

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 28 234
UBA-FB 000394



**Ermittlung der Quellen für die
prioritären Stoffe nach Artikel
16 der Wasserrahmenrichtlinie
und Abschätzung ihrer
Eintragsmengen in die Gewässer
in Deutschland**

von

**Eberhard Böhm
Thomas Hillenbrand
Frank Marscheider-Weidemann**

unter Mitarbeit von

**Bodo Müller
Jan Wiederhold**

Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung,
Karlsruhe

**Monika Herrchen
Michael Klein**

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Oekologie

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von 10,00 €
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

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

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 3.2
Dr. Joachim Heidemeier

Berlin, Dezember 2002

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 000394	2.	3. Wasserwirtschaft
4. Titel des Berichts Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmenge in die Gewässer in Deutschland		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Böhm, Eberhard; Hillenbrand, Thomas; Dr. Marscheider-Weidemann, Frank; Dr. Herrchen, Monika; Dr. Klein, Michael	8. Abschlussdatum 30. September 2002	9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Breslauer Str. 48, 76139 Karlsruhe Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg-Grafschaft	10. UFOPLAN-Nr. 200 28 234	11. Seitenzahl 433
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin	12. Literaturangaben 357	13. Tabellen und Diagramme 148
	14. Abbildungen 38	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Mit der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) wurde ein neues Instrument geschaffen, das u. a. die Überwachung und Reduktion der Einleitung gefährlicher Stoffe aus Punktquellen und diffusen Quellen entsprechend der Richtlinie 76/464/EWG ersetzt, harmonisiert und weiterentwickelt. In Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie sind "Strategien gegen die Wasserverschmutzung" festgelegt, die spezifische Maßnahmen gegen die Gewässerverschmutzung durch einzelne Schadstoffe und Schadstoffgruppen verlangen, die ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt und durch die aquatische Umwelt (z. B. durch Trinkwasserentnahme) darstellen. Für diese prioritären Stoffe sind gemeinschaftsweite Qualitätsnormen und Emissionskontrollen festzulegen. Entsprechend der Vorgabe in Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie wurde in der Entscheidung des Europäischen Parlaments und des Rates vom November 2001 eine Liste von 33 prioritären Stoffen festgelegt. Sie unterscheidet in 11 prioritäre gefährliche Stoffe, 14 Stoffe zur Überprüfung der Identifizierung als "prioritäre gefährliche Stoffe" und 8 prioritäre Stoffe. Für die zu überprüfenden Stoffe hat die Kommission der EU spätestens 12 Monate nach Verabschiedung der Liste einen Vorschlag zur endgültigen Einstufung (prioritär gefährlich oder prioritär) zu unterbreiten. Für die prioritär gefährlichen Stoffe sollen die geplanten Maßnahmen auf die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten in die Gewässer innerhalb von 20 Jahren, bei den prioritären Stoffen auf eine schrittweise Reduzierung der Einträge abzielen. In diesem Vorhaben wurden für die 33 Stoffe bzw. Stoffgruppen die verfügbaren Daten für die Bundesrepublik Deutschland aufgearbeitet und nach einem einheitlichen Raster in diesem Bericht dargestellt. Das Raster umfasst folgende Punkte: Nomenklatur und Stoffeigenschaften, Monitoring-Ergebnisse, Produktion und Verwendung dieser Stoffe, stoffspezifische Regelungen, Emissionspfade und Handlungsmöglichkeiten zur Minderung der Einträge in die Gewässer. Basisjahr für die Darstellung ist das Jahr 2000, sofern hierfür entsprechende Informationen vorlagen. Teilweise musste auch auf ältere Daten zurückgegriffen werden.		
17. Schlagwörter Wasserrahmenrichtlinie, Strategien gegen die Wasserverschmutzung, Minderungsmaßnahmen, Beendigung der Einträge, Liste prioritärer Stoffe, prioritäre gefährliche Stoffe, Bestandsaufnahme für Deutschland, Regelungen, Produktion und Verwendung, Emissionen		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 000394	2.	3. Water Recources Management
4. Report Title Identification of Sources of Priority Substances set out in Article 16 of the Water Framework Directive and Estimation of their Discharges into the German Aquatic Environment		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Dr. Böhm, Eberhard; Hillenbrand, Thomas; Dr. Marscheider-Weidemann, Frank; Dr. Herrchen, Monika; Dr. Klein, Michael		8. Report Date 30 th September 2002
6. Performing Organisation (Name, Address) Fraunhofer-Institute Systems and Innovation Research Breslauer Str. 48, 76139 Karlsruhe Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg-Grafschaft		9. Publication Date 10. UFOPLAN-Ref. No. 200 28 234
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin		11. No. of Pages 433
		12. No. of References 357
		13. No. of Tables, Diagrams 148
		14. No. of Figures 38
15. Supplementary Notes		
16. Abstract <p>The Water Framework Directive (2000/60/EC) is a new instrument, that inter alia has replaced, harmonized and further developed the control and reduction of point and diffuse discharges of dangerous substances according to Council Directive 76/464/EEC. Article 16 of the Water Framework Directive set out a "Strategie against pollution of water" which demands specific measures against pollution of water by individual pollutants or groups of pollutants presenting a significant risk to or via the aquatic environment (e. g. by drinking water consumed). For these priority substances community-wide water quality standards and emission controls have to be established.</p> <p>On the basis of Article 16 of Directive 2000/60/EC a list of 33 priority substances has been adopted by the decision of the European Parliament and of the Council of November 2001. This list identifies 11 priority hazardous substances, 14 substances subject to a review for identification as possible priority hazardous substance and 8 priority substances. The Commission will make a proposal for the final classification of the "substances subject to a review" (priority hazardous or priority substances) not later than 12 months after adoption of this list. The planned measures aim at the cessation or phasing out of discharges, emissions and losses to the aquatic environment within 20 years for the priority hazardous substances and at the progressive reduction for the priority substances.</p> <p>In this project the available data for these 33 substances resp. groups of substances for the Federal Republic of Germany were put forward and described in a standardized pattern. This pattern includes the following items: nomenclature and properties of the substances, monitoring data, production and fields of application of these substances, existing regulations in Germany, releases to environment and possibilities to reduce discharges to the aquatic environment. The basis of the data is the year 2000 as far as suitable informations were available. In some cases older data are taken as a basis.</p>		
17. Keywords Water Framework Directive, strategies against pollution of water, reduction measures, cessation of discharges, list of priority substances, priority hazardous substances, actual situation for Germany, regulations, production and application, emissions		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

1 Hintergrund der Studie.....	1
2 Stoffkapitel	7
2.1 Blei	7
2.1.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	7
2.1.2 Monitoring-Ergebnisse	10
2.1.3 Produktion und Verwendung.....	13
2.1.4 Stoffspezifische Regelungen	19
2.1.5 Emissionspfade.....	22
2.1.6 Handlungsmöglichkeiten.....	26
2.2 Cadmium.....	29
2.2.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	29
2.2.2 Monitoring-Ergebnisse	31
2.2.3 Produktion und Verwendung.....	33
2.2.4 Stoffspezifische Regelungen	40
2.2.5 Emissionspfade.....	43
2.2.6 Handlungsmöglichkeiten.....	47
2.3 Nickel.....	51
2.3.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	51
2.3.2 Monitoring-Ergebnisse	53
2.3.3 Produktion und Verwendung.....	55
2.3.4 Stoffspezifische Regelungen	62
2.3.5 Emissionspfade.....	64
2.3.6 Handlungsmöglichkeiten.....	68
2.4 Quecksilber	70
2.4.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	70
2.4.2 Monitoring-Ergebnisse	73
2.4.3 Produktion und Verwendung.....	75
2.4.4 Stoffspezifische Regelungen	82
2.4.5 Emissionspfade.....	85
2.4.6 Handlungsmöglichkeiten.....	88

2.5 Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	91
2.5.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	91
2.5.2 Monitoring-Ergebnisse	94
2.5.3 Produktion und Verwendung.....	98
2.5.4 Stoffspezifische Regelungen	99
2.5.5 Emissionspfade.....	100
2.5.6 Handlungsmöglichkeiten.....	103
2.6 Anthracen	106
2.6.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	106
2.6.2 Monitoring-Ergebnisse	108
2.6.3 Produktion und Verwendung.....	109
2.6.4 Stoffspezifische Regelungen	111
2.6.5 Emissionspfade.....	111
2.6.6 Handlungsmöglichkeiten.....	113
2.7 Fluoranthen	114
2.7.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	114
2.7.2 Monitoring-Ergebnisse	116
2.7.3 Produktion und Verwendung.....	116
2.7.4 Stoffspezifische Regelungen	117
2.7.5 Emissionspfade.....	117
2.7.6 Handlungsmöglichkeiten.....	117
2.8 Naphthalin	118
2.8.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	118
2.8.2 Monitoring-Ergebnisse	119
2.8.3 Produktion und Verwendung.....	120
2.8.4 Stoffspezifische Regelungen	121
2.8.5 Emissionspfade.....	122
2.8.6 Handlungsmöglichkeiten.....	123
2.9 1,2-Dichlorethan.....	125
2.9.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	125
2.9.2 Monitoring-Ergebnisse	127
2.9.3 Produktion und Verwendung.....	127

III

2.9.4	Stoffspezifische Regelungen	129
2.9.5	Emissionspfade.....	132
2.9.6	Handlungsmöglichkeiten.....	133
2.10	Dichlormethan.....	134
2.10.1	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	134
2.10.2	Monitoring-Ergebnisse	136
2.10.3	Produktion und Verwendung	137
2.10.4	Stoffspezifische Regelungen.....	140
2.10.5	Emissionspfade	141
2.10.6	Handlungsmöglichkeiten	143
2.11	Trichlormethan (Chloroform)	145
2.11.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	145
2.11.2	Monitoring-Ergebnisse	146
2.11.3	Produktion und Verwendung	147
2.11.4	Stoffspezifische Regelungen.....	148
2.11.5	Emissionspfade	150
2.11.6	Handlungsmöglichkeiten	151
2.12	Hexachlorbenzol.....	153
2.12.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	153
2.12.2	Monitoring-Ergebnisse	155
2.12.3	Produktion und Verwendung	157
2.12.4	Stoffspezifische Regelungen.....	158
2.12.5	Emissionspfade	160
2.12.6	Handlungsmöglichkeiten	161
2.13	Hexachlorbutadien.....	163
2.13.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	163
2.13.2	Monitoring-Ergebnisse	165
2.13.3	Produktion und Verwendung	165
2.13.4	Stoffspezifische Regelungen.....	166
2.13.5	Emissionspfade	167
2.13.6	Handlungsmöglichkeiten	168

2.14 Pentachlorbenzol.....	170
2.14.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	170
2.14.2 Monitoring-Ergebnisse	172
2.14.3 Produktion und Verwendung	172
2.14.4 Stoffspezifische Regelungen.....	174
2.14.5 Emissionspfade	174
2.14.6 Handlungsmöglichkeiten	175
2.15 Trichlorbenzole (1,2,4-Trichlorbenzol).....	176
2.15.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	176
2.15.2 Monitoring-Ergebnisse	178
2.15.3 Produktion und Verwendung	179
2.15.4 Stoffspezifische Regelungen.....	183
2.15.5 Emissionspfade	184
2.15.6 Handlungsmöglichkeiten	187
2.16 Alachlor.....	189
2.16.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	189
2.16.2 Monitoring-Ergebnisse	190
2.16.3 Produktion und Verwendung	191
2.16.4 Stoffspezifische Regelungen.....	192
2.16.5 Emissionspfade	193
2.16.6 Handlungsmöglichkeiten	193
2.17 Atrazin.....	194
2.17.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	194
2.17.2 Monitoring-Ergebnisse	196
2.17.3 Produktion und Verwendung	197
2.17.4 Stoffspezifische Regelungen.....	198
2.17.5 Emissionspfade	199
2.17.6 Handlungsmöglichkeiten	200
2.18 Chlорfenvinphos.....	201
2.18.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	201
2.18.2 Monitoring-Ergebnisse	203
2.18.3 Produktion und Verwendung	203

2.18.4	Stoffspezifische Regelungen.....	204
2.18.5	Emissionspfade	205
2.18.6	Handlungsmöglichkeiten	205
2.19	Chlorpyrifos.....	206
2.19.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	206
2.19.2	Monitoring-Ergebnisse	207
2.19.3	Produktion und Verwendung	208
2.19.4	Stoffspezifische Regelungen.....	209
2.19.5	Emissionspfade	210
2.19.6	Handlungsmöglichkeiten	210
2.20	Diuron	211
2.20.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	211
2.20.2	Monitoring-Ergebnisse	212
2.20.3	Produktion und Verwendung	213
2.20.4	Stoffspezifische Regelungen.....	214
2.20.5	Emissionspfade	215
2.20.6	Handlungsmöglichkeiten	217
2.21	Endosulfan	218
2.21.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	218
2.21.2	Monitoring-Ergebnisse	220
2.21.3	Produktion und Verwendung	220
2.21.4	Stoffspezifische Regelungen.....	221
2.21.5	Emissionspfade	222
2.21.6	Handlungsmöglichkeiten	222
2.22	Isoproturon	223
2.22.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	223
2.22.2	Monitoring-Ergebnisse	224
2.22.3	Produktion und Verwendung	225
2.22.4	Stoffspezifische Regelungen.....	226
2.22.5	Emissionspfade	227
2.22.6	Handlungsmöglichkeiten	228

2.23 Lindan	229
2.23.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	229
2.23.2 Monitoring-Ergebnisse	231
2.23.3 Produktion und Verwendung	233
2.23.4 Stoffspezifische Regelungen.....	234
2.23.5 Emissionspfade	235
2.23.6 Handlungsmöglichkeiten	236
2.24 Simazin	237
2.24.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	237
2.24.2 Monitoring-Ergebnisse	238
2.24.3 Produktion und Verwendung	240
2.24.4 Stoffspezifische Regelungen.....	240
2.24.5 Emissionspfade	241
2.24.6 Handlungsmöglichkeiten	242
2.25 Trifluralin	243
2.25.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	243
2.25.2 Monitoring-Ergebnisse	244
2.25.3 Produktion und Verwendung	245
2.25.4 Stoffspezifische Regelungen.....	246
2.25.5 Emissionspfade	247
2.25.6 Handlungsmöglichkeiten	247
2.26 Benzol	249
2.26.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	249
2.26.2 Monitoring-Ergebnisse	250
2.26.3 Produktion und Verwendung	251
2.26.4 Stoffspezifische Regelungen.....	253
2.26.5 Emissionspfade	255
2.26.6 Handlungsmöglichkeiten	258
2.27 Bromierte Diphenylether - Pentabromdiphenylether (PBDE)	260
2.27.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften	260
2.27.2 Monitoring-Ergebnisse	262
2.27.3 Produktion und Verwendung	264

2.27.4	Stoffspezifische Regelungen.....	265
2.27.5	Emissionspfade	267
2.27.6	Handlungsmöglichkeiten	267
2.28	C₁₀₋₁₃-Chloralkane (kurzkettige Chlorparaffine).....	269
2.28.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	269
2.28.2	Monitoring-Ergebnisse	272
2.28.3	Produktion und Verwendung	273
2.28.4	Stoffspezifische Regelungen.....	277
2.28.5	Emissionspfade	279
2.28.5.1	Emissionen bei der Herstellung und Weiterverarbeitung	279
2.28.5.2	Emissionen aus der Nutzung und Entsorgung von Produkten	279
2.28.6	Handlungsmöglichkeiten	282
2.29	Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP).....	283
2.29.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	283
2.29.2	Monitoring-Ergebnisse	286
2.29.3	Produktion und Verwendung	289
2.29.4	Stoffspezifische Regelungen.....	292
2.29.5	Emissionspfade	293
2.29.5.1	Emissionen bei der Herstellung und Weiterverarbeitung	293
2.29.5.2	Emissionen in der Nutzungs- und Nachnutzungsphase	294
2.29.6	Handlungsmöglichkeiten	301
2.30	Nonylphenole / Octylphenole	304
2.30.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	304
2.30.2	Monitoring-Ergebnisse	308
2.30.3	Produktion und Verwendung	311
2.30.4	Stoffspezifische Regelungen.....	319
2.30.5	Emissionspfade	321
2.30.5.1	Emissionen bei Herstellung und Weiterverarbeitung von Nonylphenol/ Nonylphenolethoxylaten bzw. Octylphenol/ Octylphenolethoxylaten	321
2.30.5.2	Emissionen aus der Nutzung und Entsorgung von Produkten	323
2.30.5.2.1	Nonyl- und Octylphenol	323
2.30.5.2.2	Nonyl- und Octylphenolethoxylate	324
2.30.5.2.3	Alkylphenolethoxylat-Derivate.....	332
2.30.5.2.4	Abwasser- und Abfallentsorgung	332

2.30.5.3	Zusammenfassung der Emissionsdaten	335
2.30.6	Handlungsmöglichkeiten	340
2.31	Pentachlorphenol (PCP)	343
2.31.1	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	343
2.31.2	Monitoring-Ergebnisse	345
2.31.3	Produktion und Verwendung	346
2.31.4	Stoffspezifische Regelungen.....	347
2.31.5	Emissionspfade	347
2.31.6	Handlungsmöglichkeiten	348
2.32	Tributylzinnverbindungen	350
2.32.1.	Nomenklatur und Stoffeigenschaften	350
2.32.2	Monitoring-Ergebnisse	353
2.32.3	Produktion und Verwendung	357
2.32.4	Stoffspezifische Regelungen.....	363
2.32.5	Emissionspfade	366
2.32.5.1	Emissionen bei der Herstellung und Verarbeitung	366
2.32.5.2	Emissionen aus der Nutzung und Entsorgung von Produkten	368
2.32.5.3	Zusammenfassung der Emissionsdaten	370
2.32.6	Handlungsmöglichkeiten	374
3	Zusammenfassende Auswertungen.....	378
4	Literaturverzeichnis	400
Literatur zu Kapitel 2.1.....	400	
Literatur zu Kapitel 2.2.....	402	
Literatur zu Kapitel 2.3.....	406	
Literatur zu Kapitel 2.4.....	408	
Literatur zu Kapitel 2.5.....	412	
Literatur zu Kapitel 2.6.....	414	
Literatur zu Kapitel 2.7.....	415	
Literatur zu Kapitel 2.8.....	415	
Literatur zu Kapitel 2.9 bis 2.25	416	
Literatur zu Kapitel 2.26.....	418	
Literatur zu Kapitel 2.27.....	420	
Literatur zu Kapitel 2.28.....	422	

IX

Literatur zu Kapitel 2.29.....	424
Literatur zu Kapitel 2.30.....	426
Literatur zu Kapitel 2.31.....	429
Literatur zu Kapitel 2.32.....	430
Literatur zu Kapitel 3.....	434

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1-1:	Blei in Klärschlammassen der Kläranlage Stuttgart zwischen 1972 und 1992	12
Abbildung 2.1-2:	Bleiproduktion und –verwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen	23
Abbildung 2.1-3:	Blei-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden.....	24
Abbildung 2.2-1:	Cadmiumproduktion und –verwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen	44
Abbildung 2.2-2:	Cadmium-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden.....	45
Abbildung 2.3-1:	Nickelverwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen	65
Abbildung 2.3-2:	Nickel-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden.....	66
Abbildung 2.4-1:	Quecksilberverwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen	86
Abbildung 2.4-2:	Quecksilber-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden	87
Abbildung 2.5-1:	PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Ems-, Weser- und Elbe-Mündungsbereiche	96
Abbildung 2.6-1:	Entwicklung der Produktion von Anthracen in Europa.....	110
Abbildung 2.6-2:	Stofffluss von Anthracen in Deutschland.....	113
Abbildung 2.8-1:	Stofffluss von Naphthalin in Deutschland.....	124
Abbildung 2.10-1:	Dichlormethan-Lösemittel-Markt (Frischware) in Deutschland (bis 1990 alte Bundesländer) in kt	140
Abbildung 2.12-1:	HCB-Konzentrationen in Brassen (Elbe und Saar, Umwelprobenbank)	156
Abbildung 2.12-2:	HCB-Konzentrationen in Aalen (Wattenmeer, Umwelprobenbank)	156

Abbildung 2.15-1:	1,2,4-Trichlorbenzol-Frachten in der Elbe	179
Abbildung 2.17-1:	Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg, Jahresmittelwerte.....	197
Abbildung 2.23-1:	Lindankonzentrationen in Aalen (Wattenmeer, Umweltpolenbank)	232
Abbildung 2.23-2:	Lindankonzentrationen in Muscheln (Wattenmeer, Umeltpolenbank)	232
Abbildung 2.26-1:	Stofffluss von Benzol in Deutschland	259
Abbildung 2.27-1:	Bromierte Flammschutzmittel-Konzentrationen in Sedimenten der Ems-, Weser- und Elbe-Mündungsbereiche	263
Abbildung 2.28-1:	Strukturformel kurzkettiger Chlorparaffine (SCCP)	269
Abbildung 2.28-2:	Stoffstrom für Chlorparaffine in Deutschland in 1994	275
Abbildung 2.29-1:	Strukturformel von DEHP	283
Abbildung 2.29-2:	Stoffflussschema für DEHP in Deutschland einschließlich der abgeschätzten Gewässeremissionen	301
Abbildung 2.30-1:	Summen- und Strukturformeln von 4-Nonylphenol und 4-Octylphenol sowie 4-Nonylphenolpolyethoxylat	305
Abbildung 2.30-2:	Stoffstromdaten für Nonylphenol in der EU für 1997	314
Abbildung 2.30-3:	Massenfluss von p-Nonylphenol in Deutschland in 2000	315
Abbildung 2.30-4:	Massenfluss von p-tert.-Octylphenol in Deutschland in 2000	316
Abbildung 2.30-5:	Massenfluss von Nonylphenolethoxylate (NPEO) in Deutschland in 1997 (UBA, 1999) und in 1999	317
Abbildung 2.30-6:	Schema zum biologischen Abbau von Nonylphenolethoxylat (NP_nEO) zu Nonylphenol (NP)	334
Abbildung 2.30-7:	Stoffflüsse für die NP- und NPEO-Verwendung und daraus resultierende Nonylphenol-Emissionen für Deutschland	339
Abbildung 2.32-1:	Strukturformel von Tributylzinnoxid (TBTO)	351
Abbildung 2.32-2:	Bereiche von TBT-Konzentrationen in verschiedenen Umeltpolen	354
Abbildung 2.32-3:	Verteilung von Organozinnverbindungen an ausgewählten Stellen an den Flüssen Elbe und Mulde.....	355
Abbildung 2.32-4:	Stoffflüsse für die TBT-Produktion und -Verwendung und daraus resultierende Emissionen für Deutschland.....	373

Abbildung 3-1: Anteil industrieller Direkteinleitungen an den Gesamtemissionen verschiedener Schwermetalle in den Jahren 1985, 1995 und 2000	381
--	-----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpoltik	3
Tabelle 1-2:	Unterteilung der prioritären Stoffe nach Stoffgruppen und innerhalb dieser Stoffgruppen nach den Kategorien: prioritär gefährlich (A), zur Überprüfung als prioritär gefährlich (B), prioritär (C)	4
Tabelle 2.1-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Blei und Bleioxid.....	7
Tabelle 2.1-2:	Stoffeigenschaften von Blei und Bleioxid	10
Tabelle 2.1-3:	Zeitliche Entwicklung der Bleibelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse)	11
Tabelle 2.1-4:	Mittlere Konzentrationen an Blei in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse).....	12
Tabelle 2.1-5:	Bleiverbrauch und Bleiverwendung in Deutschland für die Jahre 1994 und 2000 (Angaben in t)	14
Tabelle 2.2-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Cadmium und Cadmiumoxid.....	29
Tabelle 2.2-2:	Stoffeigenschaften von Cadmium und Cadmiumoxid	31
Tabelle 2.2-3:	Zeitliche Entwicklung der Cadmiumbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse)	32
Tabelle 2.2-4:	Mittlere Konzentrationen an Cadmium in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse).....	33
Tabelle 2.2-5:	Cadmium-Verwendung in Deutschland nach Einsatzgebieten in t für die Jahre 1994 und 1999.....	35
Tabelle 2.3-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Nickel und Nickeloxid.....	51
Tabelle 2.3-2:	Stoffeigenschaften von Nickel und Nickeloxid	53
Tabelle 2.3-3:	Zeitliche Entwicklung der Nickelbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse)	54
Tabelle 2.3-4:	Mittlere Konzentrationen an Nickel in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse).....	55
Tabelle 2.3-5:	Nickelverbrauch in Deutschland nach Verwendungsbereichen in t für die Jahre 1994 und 2000	56

Tabelle 2.4-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Quecksilber und Quecksilberoxid	70
Tabelle 2.4-2:	Stoffeigenschaften von Quecksilber und Quecksilberoxid	73
Tabelle 2.4-3:	Zeitliche Entwicklung der Quecksilberbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse)	74
Tabelle 2.4-4:	Mittlere Konzentrationen an Quecksilber in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse)	75
Tabelle 2.4-5:	Quecksilber-Verwendung in Deutschland nach Einsatzgebieten in t für das Jahr 1993 (Rauhut, 1996) und 2000.....	77
Tabelle 2.5-1:	Übersicht der 16 PAK-Einzelstoffe der US-EPA-Liste	91
Tabelle 2.5-2:	Stoffeigenschaften von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.....	94
Tabelle 2.5-3:	Abschätzung der PAK-Emissionen für 1994 in Deutschland	102
Tabelle 2.6-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	106
Tabelle 2.6-2:	Stoffeigenschaften von Anthracen	108
Tabelle 2.6-3:	Emissionsfaktoren für Anthracen.....	112
Tabelle 2.7-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	114
Tabelle 2.7-2:	Stoffeigenschaften von Fluoranthen	115
Tabelle 2.8-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	118
Tabelle 2.8-2:	Stoffeigenschaften von Naphthalin	119
Tabelle 2.9-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	125
Tabelle 2.9-2:	Stoffeigenschaften von 1,2-Dichlorethan.....	126
Tabelle 2.9-3:	Hersteller von 1,2-Dichlorethan (Stand 1987)	128
Tabelle 2.10-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	134
Tabelle 2.10-2:	Stoffeigenschaften von Dichlormethan.....	135
Tabelle 2.10-3:	Direktverkäufe von DCM für 1994 und 1999	138
Tabelle 2.10-4:	Geschlossene Anwendungen von DCM in 1994 und 1999.....	139
Tabelle 2.10-5:	Einsatzmengen und Emissionen von DCM für 1994 und 1996 für verschiedene Anwendungsbereiche.....	142

Tabelle 2.11-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	145
Tabelle 2.11-2:	Stoffeigenschaften von Trichlormethan.....	146
Tabelle 2.12-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	153
Tabelle 2.12-2:	Stoffeigenschaften von Hexachlorbenzol.....	155
Tabelle 2.13-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	163
Tabelle 2.13-2:	Stoffeigenschaften von Hexachlorbutadien	164
Tabelle 2.14-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	170
Tabelle 2.14-2:	Stoffeigenschaften von Pentachlorbenzol	171
Tabelle 2.15-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	176
Tabelle 2.15-2:	Stoffeigenschaften der Trichlorbenzole	178
Tabelle 2.15-3:	Produktion und Nutzung von Trichlorbenzol in West-Europa 1983, 1988, 1993 und 1995 in t.....	181
Tabelle 2.15-4:	Geschätzte Anwendungsbereiche und –mengen für 1,2,4- TCB	182
Tabelle 2.15-5:	Verteilung von Trichlorbenzol in der Umwelt nach Mackay Level I	185
Tabelle 2.15-6:	Abgeschätzte EU-weite Einträge in die Umwelt für verschiedene Anwendungen.....	186
Tabelle 2.16-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	189
Tabelle 2.16-2:	Stoffeigenschaften von Alachlor (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a, Perkow, 1999)	190
Tabelle 2.17-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	194
Tabelle 2.17-2:	Stoffeigenschaften von Atrazin.....	195
Tabelle 2.17-3:	Atrazin-Konzentrationen in Oberflächengewässern in Deutschland.....	196
Tabelle 2.17-4:	Atrazin-Konzentrationen im Grundwasser in Deutschland	196
Tabelle 2.18-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	201
Tabelle 2.18-2:	Stoffeigenschaften von Chlorgenvinphos	202
Tabelle 2.19-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	206
Tabelle 2.19-2:	Stoffeigenschaften von Chlorpyrifos	207
Tabelle 2.20-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	211

Tabelle 2.20-2:	Physiko-chemische Stoffeigenschaften.....	212
Tabelle 2.20-3:	Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Diuron in Oberflächengewässer in kg	216
Tabelle 2.20-4:	Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten in Flussgebieten (1994) in kg	216
Tabelle 2.21-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	218
Tabelle 2.21-2:	Stoffeigenschaften von Endosulfan.....	219
Tabelle 2.22-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	223
Tabelle 2.22-2:	Stoffeigenschaften von Isoproturon	224
Tabelle 2.22-3:	Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Isoproturon in Oberflächengewässer in kg	227
Tabelle 2.22-4:	Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten in Flussgebieten (1994) in kg	228
Tabelle 2.23-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	229
Tabelle 2.23-2:	Stoffeigenschaften von Lindan	230
Tabelle 2.23-3:	Lindan-Konzentrationen in Oberflächengewässern in Deutschland.....	231
Tabelle 2.23-4:	Geschätzte Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands für das Jahr 2000	236
Tabelle 2.24-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	237
Tabelle 2.24-2:	Stoffeigenschaften von Simazin.....	238
Tabelle 2.24-3:	Grundwasserdatenbank “Wasserversorgung” Baden- Württemberg (1999).....	240
Tabelle 2.24-4:	Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Simazin in Oberflächengewässer in kg	241
Tabelle 2.24-5:	Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten in Flussgebieten (1994) in kg	242
Tabelle 2.25-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	243
Tabelle 2.25-2:	Stoffeigenschaften von Trifluralin	244
Tabelle 2.25-4:	Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Trifluralin in Oberflächengewässer in kg	247
Tabelle 2.26-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	249

Tabelle 2.26-2:	Stoffeigenschaften von Benzol	250
Tabelle 2.26-3:	Produktionstruktur von Benzol in der BRD 1996.....	252
Tabelle 2.26-4:	Verwendungsstruktur von Benzol in Europa und Deutschland.....	252
Tabelle 2.26-5:	Schätzungen der Benzol-Emissionen in Deutschland 1985 bis 2010 in t/a.....	255
Tabelle 2.26-6:	Schätzung der Benzol-Emissionen in Deutschland 1985 – 2010 in t/a.....	256
Tabelle 2.26-7:	Trends bei den Benzol-Emissionen in Deutschland.....	257
Tabelle 2.27-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	260
Tabelle 2.27-2:	Stoffeigenschaften von Pentabromodiphenylether (pentaBDE)	262
Tabelle 2.27-3:	Übersicht über den Markt der wichtigsten bromhaltigen Flammschutzmittel: geschätzter Verbrauch für 1999 (in t)	265
Tabelle 2.27-4:	Maßnahmen zum Ausstieg aus der Verwendung von PBDE.....	268
Tabelle 2.28-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	269
Tabelle 2.28-2:	Stoffeigenschaften kurzkettiger Chlorparaffine	271
Tabelle 2.28-3:	Entwicklung der Chlorparaffin-Produktion in Deutschland	273
Tabelle 2.28-4:	Verwendung der Chlorparaffin-Produktion der Hoechst AG in 1994 in t	276
Tabelle 2.28-5:	Verwendung kurzkettiger Chlorparaffine in Westeuropa in 1994 und 1998.....	277
Tabelle 2.28-6:	Vergleich der Regelungen für kurzkettige Chlorparaffine durch OSPAR und EU	279
Tabelle 2.28-7:	Abschätzung der Emissionen kurzkettiger Chlorparaffine in der EU	281
Tabelle 2.28-8:	Zusammenfassung der Einschätzung zur Emissionssituation für kurzkettige Chlorparaffine in Deutschland.....	281
Tabelle 2.29-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	283
Tabelle 2.29-2:	Stoffeigenschaften von DEHP	286
Tabelle 2.29-3:	Produktion von DEHP und Phthalsäureestern in Deutschland in t (Angaben des VKE).....	290

Tabelle 2.29-4:	Produktion, Im- und Export sowie Verbrauch von DEHP in Deutschland in 1994 in t	290
Tabelle 2.29-5:	Anwendungsgebiete für DEHP	291
Tabelle 2.29-6:	DEHP-Verbrauch in der EU.....	292
Tabelle 2.29-7:	Phthalatemissionen in 1990 für Westeuropa und Deutschland (alte Bundesländer) in t	295
Tabelle 2.29-8:	(Vorläufige) Ergebnisse der Emissionsabschätzungen im Rahmen des EU-Risk Assessment in t/a	297
Tabelle 2.29-9:	Emissionsfaktoren für DEHP, bezogen auf die produzierte bzw. verarbeitete DEHP-Menge (berechnet anhand der (vorläufigen) Ergebnisse des EU-Risk Assessment) in Prozent	298
Tabelle 2.29-10:	DEHP-Emissionen in Deutschland, berechnet über spezifische Emissionsfaktoren (nach den (vorläufigen) Ergebnissen des EU-Risk Assessment) in t/a.....	298
Tabelle 2.29-11:	Zusammenfassung der Emissionsdaten für DEHP in Deutschland.....	300
Tabelle 2.30-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	304
Tabelle 2.30-2:	Stoffeigenschaften von Nonyl- und Octylphenol.....	307
Tabelle 2.30-3:	Lokale Monitoringdaten der CONDEA Chemie GmbH für den Standort Marl für 1997	310
Tabelle 2.30-4:	Nonylphenol (NP) und weitere Abbauprodukte von Nonylphenolpolyethoxylaten (NP_nEO) in Abwässern und Oberflächengewässern	310
Tabelle 2.30-5:	Konzentrationen von NP/EO in Schweizer Gewässern	311
Tabelle 2.30-6:	Verarbeitungsmengen der Alkylphenole und deren Derivate in Deutschland.....	312
Tabelle 2.30-7:	Nonylphenol-Produzenten und Kapazitäten in Westeuropa 1995/1996.....	313
Tabelle 2.30-8:	Nonylphenolethoxylate: Verbleib in Deutschland bereinigt durch Im- und Exportmengen der Fertigprodukte für die Jahre 1997	319
Tabelle 2.30-9:	Abschätzung der Freisetzung von NP und NPEO-Abbauprodukten in die aquatische Umwelt am Produktionsstandort Marl.....	322

Tabelle 2.30-10:	Exposition von Nonyl- und Octylphenol in der Nutzungsphase	324
Tabelle 2.30-11:	Angaben zur Verwendung von APEO in wässrigen Polymerdispersionen.....	326
Tabelle 2.30-12:	Abwasserrelevante APEO-Verwendung in Textil- und Lederhilfsmitteln in 1997.....	326
Tabelle 2.30-13:	Verwendung von APEO in Textilhilfsmitteln (THM) in 1997	327
Tabelle 2.30-14:	Verwendung von APEO in Lederhilfsmitteln (LHM) in 1997	327
Tabelle 2.30-15:	Übersicht über NPEO-Mengen (Stand 1999) und Expositionsbedingungen in den verschiedenen Anwendungsbereichen.....	331
Tabelle 2.30-16:	Schätzwerte der identifizierbaren Alkyl-/Nonylphenol-Emissionen für 1995	336
Tabelle 2.30-17:	Übersicht über die EU-weiten Nonylphenolemissionen	337
Tabelle 2.30-18:	Zusammenfassung der Emissions-Abschätzungen für Deutschland.....	338
Tabelle 2.30-19:	Emissionsminderungsmaßnahmen für Nonylphenol im Maßnahmenplan Klärschlamm	341
Tabelle 2.31-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	343
Tabelle 2.31-2:	Stoffeigenschaften von Pentachlorphenol.....	345
Tabelle 2.31-3	Emissionsminderungsmaßnahmen von PCP im Vergleich:	349
Tabelle 2.32-1:	Nomenklatur und Stoffidentifizierung	350
Tabelle 2.32-2:	Stoffeigenschaften von TBTO	353
Tabelle 2.32-3:	Europäische Marktstatistik für Produktion, Import und Export von TBTO in 1996 in t.....	358
Tabelle 2.32-4:	Einsatzspektrum der Tributylzinnverbindungen in Deutschland.....	359
Tabelle 2.32-5:	Übersicht über Beschränkungen für die Verwendung TBT-haltiger Farben	366
Tabelle 2.32-6:	Relevanz der TBT-Anwendungsbereiche für Gewässerbelastungen	371
Tabelle 2.32-7:	Zusammenfassung der Emissionsabschätzungen für TBT für Deutschland.....	372

Tabelle 2.32-8:	Übersicht zu Preisen und Standzeiten gängiger Antifoulingprodukte.....	377
Tabelle 3-1:	Überblick über Produktion, Verwendung und Emissionsmengen der Prioritären Stoffe in Deutschland.....	383
Tabelle 3-2:	Übersicht über die Emissionssituation der Prioritären Stoffe in Deutschland.....	392

Abkürzungsverzeichnis

ADI	Acceptable daily intake
BCF	Biokonzentrationsfaktor
CAS	Chemical Abstracts Service
COMMPS	Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting Scheme
CP	Chlorparaffine
DBP	Dibutylphthalat
DCM	Dichlormethan
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DIBP	Diisobutylphthalat
DINP	Diisononylphthalat
DT ₅₀ /DT ₉₀	„Disappearance time“: Zeit, die benötigt wird, bis 50 % bzw. 90 % der Substanz nicht mehr nachweisbar ist
ECPI	European Council for Plasticizers and Intermediates
EINECS	European Inventory of Existing Chemical Substances
EPA	Environmental Protection Agency
EQS	Environmental quality standard
FAP	Free Association Paints
FSM	Flammschutzmittel
HCBD	Hexachlorbutadien
HxBB	Hexabromcyclodecan
IARC	International Agency for Research on Cancer
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
K _{oc} -Wert	Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff/Wasser
K _{ow} -Wert (bzw. P _{ow})	Verteilungskoeffizient n-Octanol/ Wasser
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MEHP	Mono (2-ethylhexyl)phthalat
NP	Nonylphenole
NPEC	Nonylphenolethercarboxylat
NPEO	Nonylphenolethoxylat
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PBDE	Polybromierte Diphenylether
pentaBDE	Pentabromodiphenylether
PEC	Predicted Environmental Concentration
POP	persistent organic pollutant
PNEC	Predicted No-Effect Concentration
PSA	Phthalsäureanhydrid
SCCP	Short Chained Chlorinated Paraffins (kurzkettige Chlorparaffine)
SPC	Self Polishing Copolymer
TBT	Tributylzinnverbindungen
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TeBDE	Tetrabromdiphenylether
TG	Trockengewicht
TGD	Technical Guidance Document
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
TVO	Trinkwasserverordnung

Glossar: R- und S-Sätze

R 10 :	Entzündlich
R 11	Leichtentzündlich
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 26/27/28:	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 33:	Gefahr kumulativer Wirkungen
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
R 38:	Reizt die Haut
R 40:	Irreversibler Schaden möglich
R 42/43:	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
R 43:	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 45:	Kann Krebs erzeugen
R 48/20/22:	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
S 1	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 2 :	Unter Verschluß aufbewahren
S 13 :	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S 20/21 :	Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen
S 22	Staub nicht einatmen
S 23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung[en] vom Hersteller anzugeben)
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S 26:	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S 28 :	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen
S 39:	Bei der Arbeit geeignete Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
S 46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
S 50	Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
S 53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
S 60	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen

1 Hintergrund der Studie

Die Belastung der Gewässer durch gefährliche Stoffe stellt nach wie vor eines der dringendsten Probleme im Gewässerschutz dar. Für die Überwachung und Reduktion der Einleitung gefährlicher Stoffe aus Punktquellen und aus diffusen Quellen wurde am 04.05.1976 als zentrales Instrument der Europäischen Union die "**Richtlinie 76/464/EWG**" betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft" erlassen, die in der Folgezeit durch eine Reihe von Einzelrichtlinien ergänzt wurde. In Verbindung damit wurde zudem eine Liste von 132 gefährlichen Stoffen erarbeitet, deren Einleitung in die Gewässer eingestellt werden sollte. Die Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG ist jedoch hinter den ursprünglichen Erwartungen zurückgeblieben. In einem Zeitraum von mehr als 20 Jahren wurden nur für 17 Stoffe konkrete Anforderungen festgelegt. Viele der restlichen Stoffe sind inzwischen nur als bedingt gewässerrelevant erkannt worden, für andere zeichnete sich aufgrund neuerer wissenschaftlicher Ergebnisse dringender Handlungsbedarf ab.

Mit der Verabschiedung der "**Richtlinie 2000/60/EG**" des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23.10.2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik" (**Wasserrahmenrichtlinie**) wurde ein neues Instrument geschaffen, das die Kontrollen der Gemeinschaft im Rahmen der Richtlinie 76/464/EWG ersetzt, harmonisiert und weiterentwickelt. Einen besonderen Schwerpunkt im Hinblick auf das Erreichen eines "guten chemischen Zustands" von Oberflächengewässern setzt die Wasserrahmenrichtlinie mit den in **Artikel 16** festgelegten "Strategien gegen die Wasserverschmutzung". Diese verlangen **spezifische Maßnahmen gegen die Gewässerverschmutzung** durch einzelne Schadstoffe oder Schadstoffgruppen, die ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt und durch die aquatische Umwelt (ggf. für den Menschen) darstellen. Dies schließt auch entsprechende Risiken für Gewässer ein, die zur Trinkwasserentnahme genutzt werden. Für diese **prioritären Stoffe** sind gemeinschaftsweite **Qualitätsnormen und Emissionskontrollen** festzulegen. Je nach Gefährlichkeit dieser Stoffe ziehen die Maßnahmen auf eine schrittweise Reduzierung der Einträge ab oder aber auf die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten innerhalb von 20 Jahren nach Verabschiedung der genannten Maßnahmen auf Gemeinschaftsebene. Für die besonders gefährlichen Stoffe soll damit erreicht werden, dass ihre Konzentrationen in der Meeresumwelt nahe Null liegen, sofern es anthropogene synthetische Stoffe sind, bzw. in der Nähe der Hintergrundwerte, sofern diese Stoffe natürlichen Ursprungs sein können.

Zur Festlegung der Minderungsmaßnahmen ist es erforderlich, **Listen der betroffenen Stoffe** zu erstellen und hierbei Prioritäten zu setzen. Hierzu bietet Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie den rechtlichen Rahmen und fordert von der Kommission,

eine Liste prioritärer Stoffe zu erstellen. Parallel zum Abstimmungsprozess der Richtlinie entwickelte das Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (heute Fh-IME) im Auftrag der Kommission und des Umweltbundesamtes in den Jahren 1998 und 1999 **ein Verfahren zur Priorisierung von Stoffen** und legte im April 1999 eine revidierte Liste von 36 Stoffen vor. Das "Combined Monitoring-based and Modelling-based Priority Setting-Scheme" (COMMPS-Verfahren) verbindet im Prinzip zwei Ansätze der Risikobewertung: Im Monitoring-Verfahren wurden gemessene Schadstoffkonzentrationen in den Gewässern der EU (Oberflächengewässer- und Sedimentbelastung) ausgewertet, beim Modellierungsverfahren wurden entsprechend dem Vorgehen bei der Altstoffbewertung Expositionswerte anhand von Verwendungsmengen, Emissionen und Ausbreitung/Abbau in Gewässer berechnet. Zusammen mit Effektdaten wurden für die einbezogenen Stoffe Ranglisten erstellt. Die Entwicklung des COMMPS-Verfahrens und das Erstellen von Stofflisten auf Basis unterschiedlicher Ranglisten wurde in drei internationalen Expertengesprächen abgestimmt. Unter Berücksichtigung weiterer Expertenmeinungen wurde von der Kommission am 16.01.2001 als Ergebnis eine **Liste von 32 prioritären Stoffen und Stoffgruppen vorgeschlagen**. Diese Liste unterschied in:

- 11 prioritäre gefährliche Stoffe,
- 11 Stoffe zur Überprüfung der Identifizierung als prioritäre gefährliche Stoffe,
- 10 prioritäre Stoffe.

Zu den Stoffen "zur Überprüfung als prioritäre gefährliche Stoffe" hat die Kommission spätestens 12 Monate nach Verabschiedung der Liste einen Vorschlag zur endgültigen Einstufung (prioritär gefährlich oder prioritär) zu unterbreiten. Die gesamte Liste der prioritären Stoffe ist von der Kommission, unter Berücksichtigung der Empfehlung beteiligter Kreise, regelmäßig nach spätestens vier Jahren zu überprüfen. Bei der Identifizierung der prioritären gefährlichen Stoffe ist die Auswahl bedenklicher Stoffe zu berücksichtigen, die in den einschlägigen Gemeinschaftsvorschriften bezüglich gefährlicher Stoffe oder in einschlägigen internationalen Übereinkommen getroffen wird. Gefährliche Stoffe sind in der Richtlinie 2000/60/EG, Artikel 2 definiert als "Stoffe oder Gruppe von Stoffen, die toxisch, persistent und bioakkumulierbar sind, und sonstige Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die in ähnlichem Maße Anlass zu Besorgnis geben".

Unter Berücksichtigung der Änderungsanträge des Europäischen Parlaments einigte sich die Ratstagung der EU am 07./08.06.2001 auf eine **Liste von 33 Stoffen**, mit der nachfolgenden Liste von 11 prioritären gefährlichen Stoffen, 14 Stoffen zur Überprüfung als prioritäre gefährliche Stoffe und 8 prioritären Stoffen (Fluoranthen wurde als 33. Stoff in die Kategorie der prioritären Stoffe als Indikator für andere gefährlichere polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aufgenommen). Diese Liste ist Bestandteil der Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20.11.2001.

Tabelle 1-1: Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

(A) Prioritäre gefährliche Stoffe
Bromierte Diphenylether (nur pentaBDE)
Cadmium und Cadmiumverbindungen
Chloralkane, C ₁₀₋₁₃ (kurzkettige Chlorparaffine)
Hexachlorbenzol
Hexachlorbutadien
Hexachlorcyclohexan (γ -Isomer, Lindan)
Quecksilber und Quecksilerverbindungen
Nonylphenole
Pentachlorbenzol
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
– typische Vertreter: Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1, 2, 3-cd)pyren
Tributylzinnverbindungen
(B) Stoffe zur Überprüfung als prioritäre gefährliche Stoffe
Anthracen
Atrazin
Chlorpyrifos
Diethylhexylphthalat (DEHP)
Diuron
Endosulfan
Isoproturon
Blei und Bleiverbindungen
Naphthalin
Octylphenole
Pentachlorphenol
Simazin
Trichlorbenzole (1,2,4-Trichlorbenzol)
Trifluralin
(C) Prioritäre Stoffe
Alachlor
Benzol
Chlорfenvinphos
1,2-Dichlorethan (Ethylendichlorid)
Dichlormethan
Fluoranthen
Nickel und Nickelverbindungen
Trichlormethan (Chloroform)

Die in Tabelle 1-1 aufgeführten Stoffe sind in der Art ihrer Verwendung und Entstehung, den Freisetzungspfaden, dem Anteil des Gewässereintrages sowie in der Qualität und dem Umfang der vorliegenden Informationen sehr verschieden. Deshalb bietet sich im Hinblick auf die Übereinstimmung einiger der genannten Aspekte (z. B. gemeinsames Anwendungsgebiet bzw. Herkunft, ähnliche Verwendung/Eintragspfade, gemeinsame Datenquellen, vergleichbare Minderungsmöglichkeiten), für die Aufarbeitung und Darstellung der Ergebnisse eine Aufteilung in mehrere Gruppen an (Tabelle 1-2). In den einzelstoffbezogenen Teilen von Kapitel 2 sind die 33 Stoffe in dieser Gliederung in Stoffgruppen und innerhalb der Stoffgruppen in alphabetischer Reihenfolge behandelt.

Tabelle 1-2: Unterteilung der prioritären Stoffe nach Stoffgruppen und innerhalb dieser Stoffgruppen nach den Kategorien: prioritär gefährlich (A), zur Überprüfung als prioritär gefährlich (B), prioritär (C)

Schwermetalle und deren Verbindungen
(A): Cadmium, Quecksilber
(B): Blei
(C): Nickel
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
(A): PAK (Hunderte von Einzelstoffen), mit 5 typischen Vertretern
(B): Anthracen, Naphthalin
(C): Fluoranthen
Chlorierte Verbindungen – Lösemittel
(C) 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Trichlormethan (Chloroform)
Chlorierte Verbindungen – vorwiegend Zwischenprodukte
(A): Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien , Pentachlorbenzol
(B): Trichlorbenzole (1, 2, 4-Trichlorbenzol)
Pestizide
(A): Hexachlorcyclohexan (γ -Isomer, Lindan)
(B): Atrazin, Chlorpyrifos, Diuron, Endosulfan, Isoproturon, Simazin, Trifluralin
(C): Alachlor, Chlorgenvinphos
Einzelverbindungen mit besonderer Bedeutung
(A): Bromierte Diphenylether (pentaBDE), C ₁₀₋₁₃ -Chloralkane, Nonylphenole, Tributylzinnverbindungen
(B): Diethylhexylphthalat (DEHP), Octylphenole, Pentachlorphenol
(C): Benzol

Für die 33 Stoffe werden im folgenden Kapitel 2 die verfügbaren Daten nach einem einheitlichen Raster dargestellt, das folgende Punkte umfasst:

- (1) Nomenklatur und Stoffeigenschaften,
- (2) Monitoring-Ergebnisse,
- (3) Produktion und Verwendung,
- (4) Stoffspezifische Regelungen,
- (5) Emissionspfade,
- (6) Handlungsmöglichkeiten,
- (7) Literatur.

Unter (1) werden die wesentlichen umweltrelevanten Eigenschaften wie Abbaubarkeit, Bioakkumulation, Ökotoxizität und Toxizität dargestellt. In (2) werden im Wesentlichen, soweit verfügbar, aktuelle Monitoring-Ergebnisse aus Deutschland beschrieben. Die Daten, die im Rahmen des COMMPS-Verfahrens für Deutschland erfasst wurden (siehe www.ime.fraunhofer.de/download/commps/), sind dabei mit einbezogen. Die Daten zur Produktion und Verwendung der einzelnen Stoffe stammen teilweise aus der Literatur, teilweise konnten zusätzlich sehr aktuelle Angaben von Herstellern oder Verbänden ausgewertet werden. Schwerpunkt unter (4) sind die in Deutschland für die Belastung der Gewässer relevanten Regelungen. Da allerdings auch andere Emissionsbereiche für die Belastungen der Gewässer zumindest indirekt eine Rolle spielen können, wurden auch besonders emissionsrelevante Regelungen aus dem Chemikalien-, Abfall- und Luftbereich mit aufgeführt. EU-Vorschriften oder sonstige internationale Vorgaben, die eine Bedeutung für die Emissionssituation in Deutschland besitzen, sind ebenfalls mit genannt. In diesem Abschnitt sind auch die in Deutschland gültigen Qualitätsziele bzw. Zielvorgaben aufgelistet, deren rechtlicher Status je nach zugrunde liegender Regelung unterschiedlich zu bewerten ist: Die von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) erarbeiteten Zielvorgaben für die Stoffgruppen Industriechemikalien, Schwermetalle und Pestizide sind Orientierungswerte, die keinen rechtlich verbindlichen Charakter besitzen. Zusätzlich wurden zur Umsetzung des Artikels 7 der EG-Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EWG für 99 Stoffe bzw. Stoffgruppen Qualitätsziele erarbeitet, die von den Bundesländern im Rahmen von Verordnungen erlassen wurden. Außerdem wurden von den Flussgebietskommisionen IKSR und IKSE Zielvorgaben für das jeweilige Flussgebiet vereinbart.

Aufbauend auf den erarbeiteten Daten und Informationen werden im Abschnitt (5) die Emissionen abgeschätzt. In geringem Umfang konnte dabei auf bereits vorliegende Abschätzungen zurückgegriffen werden. Teilweise konnten Abschätzungen im Rahmen der auf EU-Ebene erarbeiteten Risikobewertungen (Risk Assessments) verwendet

und auf Deutschland übertragen werden. Abschließend werden in Abschnitt (6) die Belastungsdaten den bestehenden oder diskutierten Qualitätszielen gegenübergestellt und darauf aufbauend die Handlungsmöglichkeiten beschrieben (z. B. mögliche Emissionsminderungsmaßnahmen). Bestehender Forschungsbedarf (z. B. auch bzgl. der Grundlagen der Emissionsabschätzungen) wurde ebenfalls identifiziert. Die berücksichtigte Literatur ist in Kapitel 4 am Ende des Berichts zusammengestellt, wobei die jeweils betroffenen Kapitel des Hauptteils durch die Unterteilung des Verzeichnisses deutlich gemacht werden.

2 Stoffkapitel

2.1 Blei

2.1.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.1-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Blei und Bleioxid (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001)

Hauptname:	Blei (Pb)	Blei(II)oxid (PbO)
CAS-Nummer:	7439-92-1	1317-36-8
IUPAC-Name:	Lead	Lead monoxide
EINECS-Nummer:	231-100-4	215-267-0
Atomgewicht:	207,18 g/mol	
Molekulargewicht:		223,19 g/mol

Das Schwermetall Blei ist verglichen mit seiner technischen Bedeutung nur in relativ geringen Mengen in der Erdkruste enthalten (im Mittel 16 g/t; Ullmann, 1990). Blei wird überwiegend aus sulfidischen Bleikonzentraten gewonnen, daneben sind auch Rückstände aus Kupfer- und Zinkerzen (NE-Metallerzeugung) von Bedeutung für die Bleigewinnung. Die gängigen Minerale in Bleierzen sind Bleiglanz (PbS), Zerussit ($PbCO_3$) und Anglesit ($PbSO_4$). In Deutschland übersteigt die Produktion aus sekundären Vorstoffen (Bleirecycling) die Erzeugung aus primären Vorstoffen. Blei kommt in der Umwelt und in biologischem Material in den Oxidationsstufen 0, + 2 und + 4 vor, meist in anorganischer Form.

Metallisches Blei hat, häufig auch in Form von Legierungen, technische Bedeutung im Strahlen- und Schallschutz, für Kabelmäntel und Lötmaterial, im Apparatebau, in Gewichten, Jagdschrot etc. Hierbei werden vor allem seine Korrosionsbeständigkeit, die leichte Verformbarkeit und die hohe Dichte genutzt. Wichtigstes Einsatzgebiet sind Akkumulatoren in Kraftfahrzeugen und stationären Anlagen. Darüber hinaus werden erhebliche Bleimengen zur Herstellung von Bleiglas und TV-Bildröhren, von Pigmenten, Glasuren und PVC-Stabilisatoren eingesetzt. Die Verwendung organischer Bleiverbindungen als Antiklopfmittel (Bleitetraethyl, -methyl) spielt heute in der Bundesrepublik keine Rolle mehr. Nachfolgend wird der Begriff Blei für die Summe von metallischem Blei und den Bleianteilen in Bleiverbindungen verwendet. In den Tabellen dieses Abschnitts wird (wie bei allen Schwermetallen) neben dem Metall nur eine Verbindung (Blei(II)oxid) gesondert aufgeführt.

Neben der gezielten Verwendung von Blei und der NE-Metallerzeugung sind die Bleigehalte von Brennstoffen, von Eisenerzen und von Kalkstein weitere Quellen für die Bleibelastungen der Umwelt.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Toxizität

Blei ist ein nichtessenzielles Metall; das bedeutet, dass im Gegensatz zu den lebenswichtigen Spurenelementen keine physiologischen Funktionen bekannt sind, die durch das Fehlen von Blei beeinträchtigt würden. Blei ist ein systemisch wirkendes Zellgift, das je nach Dosis und Zeit der Einwirkung verschiedenartige Schadwirkungen in vielen Organen und Organsystemen hervorruft (Winneke, 1985). Blei wirkt chronisch toxisch, da es sich in unterschiedlichen Körperorganen anreichert: In der Regel ist nicht die Einzeldosis gefährlich, sondern erst die über lange Zeit angehäufte Menge. Aufgrund seiner Immobilität reichert sich Blei in der Umwelt an. Im Vordergrund stehen chronisch toxische Wirkungen auf Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen. Toxische Wirkungen auf Mikroorganismen werden schon bei Bleikonzentrationen von etwa 1 mg/l beobachtet. Während Blei in Fischen keine signifikanten Biokonzentrationswerte zu erreichen scheint, ist dies bei einigen Weichtieren wie beispielsweise Miesmuscheln der Fall.

Beim Menschen werden folgende Gesundheitseffekte bei erhöhten Blutbleiwerten nach chronischer Exposition gefunden (Wörner/Hintz, 1996):

- Schädigungen des zentralen Nervensystems, die sich je nach Höhe der Belastung und Empfindlichkeit des Organismus unter anderem in folgenden Symptomen äußern können: Appetitlosigkeit, Müdigkeit, Nervosität, kolikartige Magen-Darm-Symptome; bei Kindern auch Übererregbarkeit, Intelligenzdefizite, Abnahme der Gedächtnis- und Konzentrationsleistungen, sowie der Koordinationsfähigkeit.
- Störungen im Vitamin-D-Stoffwechsel, was u.a. das Wachstum kleiner Kinder beeinflussen kann
- Nachteilige Auswirkungen auf die Bildung des roten Blutfarbstoffes
- Blutdruckerhöhungen
- Fruchtschädigungen
- Blei kann auch das periphere Nervensystem des Menschen schädigen. Ferner wurden Auswirkungen auf das Hormonsystem beobachtet. Blei kann sich darüber hinaus insbesondere schädlich auf den Blutkreislauf und die Nieren auswirken. Außerdem lieferten Tierversuche Hinweise für die Annahme, dass Blei beim Menschen Krebs verursacht (EU, 2000a).
- Für Bleiverbindungen gilt allgemein: wegen der schlechten Resorbierbarkeit über die Magen-Darm-Schleimhaut führen erst sehr hohe Dosen zu akuten Vergiftungs-

fällen. Nach einer Latenzzeit von mehreren Stunden treten Metallgeschmack, Übelkeit, Erbrechen, Koliken auf, häufig gefolgt von Schock. Die chronische Aufnahme der Substanz verursacht periphere Muskelschwäche („Fallhand“), Anämie und zentralnervöse Störungen (Merck, 2001).

- Bei chronischer Belastung mit Blei wurde festgestellt, dass die kindliche Intelligenzsentwicklung negativ beeinträchtigt werden kann. Besonders empfindlich auf Blei reagiert das sich entwickelnde kindliche Nervensystem. (AfG, 2001).

Abbaubarkeit und Bioakkumulation

Blei kann als chemisches Element grundsätzlich nicht abgebaut werden. In wässrigen Systemen überwiegt unter anaeroben Bedingungen die Bildung von unlöslichem Bleisulfid, unter aeroben Bedingungen bestimmt die oxidative Bildung von Bleisulfat den Bleigehalt der wässrigen Phase. Bleiacetat und Bleinitrat sind infolge ihrer guten Löslichkeit besonders wassergefährdend. Bleihalogenide sind im kalten Wasser bis zu etwa 1 g/l löslich. Die Wasserhärte, die Salzkonzentration und die Anwesenheit organischer Komplexbildner bestimmen ebenfalls die Konzentration an gelöstem Blei, da schwerlösliche Verbindungen gebildet werden können (z. B. Bleisulfat und Bleicarbonat). Die Freisetzung von Blei aus organischen Komplexen (z. B. im Boden oder im Sediment) ist abhängig vom pH-Wert.

Blei verhält sich im Körper ähnlich dem Calcium. In den Knochen wird Blei überwiegend als tertiäres Bleiphosphat anstelle von Calciumphosphat eingebaut bzw. an Apatit angelagert. Vom Menschen wird Blei hauptsächlich durch Speisen und Getränke über den Magen-Darm-Trakt aufgenommen (80 – 85 Prozent). Erwachsene nehmen davon nur etwa 10 Prozent über den Blutkreislauf in den Körper auf, der Rest wird ausgeschieden. Ungeborene und Kinder stellen besonders empfindliche Gruppen dar (OECD, 1993). Dies erklärt sich aus der oben beschriebenen Wirkung, aber auch daraus, dass das Kind im Verhältnis zu seinem Körpergewicht mehr Flüssigkeit zu sich nimmt als dies bei Erwachsenen der Fall ist. Bei kleinen Kindern gelangen resorptiv ca. 50 Prozent des Bleis in den Blutkreislauf. Ist Blei erst einmal in den Blutkreislauf gelangt, bindet es sich an und in den roten Blutkörperchen (90 – 95 Prozent des resorbierteren Bleis); bei kleinen Kindern bleibt es dort sehr lange. Mit dem Blut kann Blei aber auch zu den einzelnen Organen wandern, insbesondere zum Gehirn, in die Knochen, in Leber und Niere, bei Schwangeren in das ungeborene Kind. Die biologische Halbwertszeit von Blei im Körper (vor allem in den Knochen) beträgt bis zu 20 Jahre.

Tabelle 2.1-2: Stoffeigenschaften von Blei und Bleioxid (Merck, 2001; Winneke, 1985; LfU, 1994; Frimmel et al., 2002; Ullmann, 1990)

	Blei (Metall)	Blei(II)oxid
Aggregatzustand:	fest, gut verformbar	fest (Pulver)
Farbe:	silbergrau	gelb
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften		
Wasserlöslichkeit:	praktisch unlöslich	17 mg/l (20°C)
Dichte:	11,336 g/cm ³ (20°C)	9,53 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck:	133 Pa (980°C)	133 Pa (944°C)
Schmelzpunkt:	327,5 °C	890 °C
Siedepunkt:	1741 °C	1470 °C
Biotischer und abiotischer Abbau	nicht abbaubar	nicht abbaubar
Sorptionsverhalten		
K _D -Wert:	Schwebstoffe: 524.000 bzw. 882.000 l/kg	
Bioakkumulation	In Wasser gelöste Bleiverbindungen reichern sich in unterschiedlichen Wasserorganismen stark an, eine Ausnahme bilden Fische, bei denen die Anreicherung geringer ausfällt.	

2.1.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Grundsätzlich werden im wässrigen Medium nicht einzelne Bleiverbindungen, sondern nur das Kation analytisch bestimmt. Die Abwasserverordnung (AbwV, 1999) gibt entsprechend DIN 38406-6 die Atom-Absorptionsspektrometrie (AAS) als Bestimmungsverfahren vor. Mit der ICP-MS lässt sich Blei bis zu einer Konzentration von 1 µg/l bestimmen (Frimmel et al., 2002).

Gewässer/Sediment

Die natürliche Bleikonzentration in anthropogen und geogen unbelasteten Fließgewässern liegt etwa im Bereich von 0,4 – 1,7 µg/l. Ein wichtiger Teil der Blei-Gesamtgehalte im Süßwasser ist an Schwebstoffe adsorbiert. Der Hintergrundwert für die Bleigehalte in feinkörnigen Sedimenten (Fraktion < 20 µm) wird für Deutschland mit 25 mg/kg angegeben. Regelmäßige Messungen werden schon seit 1986 durchgeführt; die gemessenen Konzentrationen liegen typischerweise zwischen 40 und 160 mg/kg (siehe Tabelle 2.1-3).

Tabelle 2.1-3: Zeitliche Entwicklung der Bleibelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 1999)

	1988	1990	1992	1994	1996	1999
Donau	213	110	38	37	33	40
Rhein		110	105	71	83	63
Weser	130	200	220	97	120	150
Elbe	153	215	164	178	156	160
Oder					149	123

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Dabei ist zu berücksichtigen, dass seit 1992 an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt werden (1992:31; 2000:71). Es wurden dabei vorrangig Messstellen an größeren und mittleren Gewässern mit zu erwartender erhöhter Belastung ausgewählt, so dass für die weitgehend unbelasteten Messstellen keine Daten vorliegen. Die jeweils strengste Zielvorgabe für die Schutzgüter „Aquatische Lebensgemeinschaften“ und „Schwebstoffe/Sedimente“ wurde 1998 für Blei an 73 Prozent der 70 untersuchten LAWA-Messstellen eingehalten (Zielvorgabe für Blei im Schutzbereich „Aquatische Lebensgemeinschaften“ sowie Schwebstoffe/Sedimente im Schwebstoff: 100 mg/kg). Die Güteklassifikation für Blei zeigte im Beobachtungszeitraum 1994 bis 1998 eine leicht abnehmende Belastungssituation (UBA, 2001a). Die Gütekasse II und besser wurde im Jahre 2000 für Blei an 73 Prozent der 71 LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen erfolgten, erreicht (UBA, 2001b), d. h., der Anteil ist vergleichsweise hoch, hat sich aber seit 1998 nicht weiter erhöht. Wegen der bestehenden Zielvorgaben gibt es für alle relevanten Schwermetalle eine große Zahl von Monitoring-Daten und eine sehr detaillierte Auswertung. Daher werden nicht wie bei anderen prioritären Stoffen COMMPS-Daten (EU-Kommission, 1999) bei der Bewertung berücksichtigt, zumal die LAWA-Auswertungen aktueller als die COMMPS-Daten sind.

Abwasser/Klärschlamm

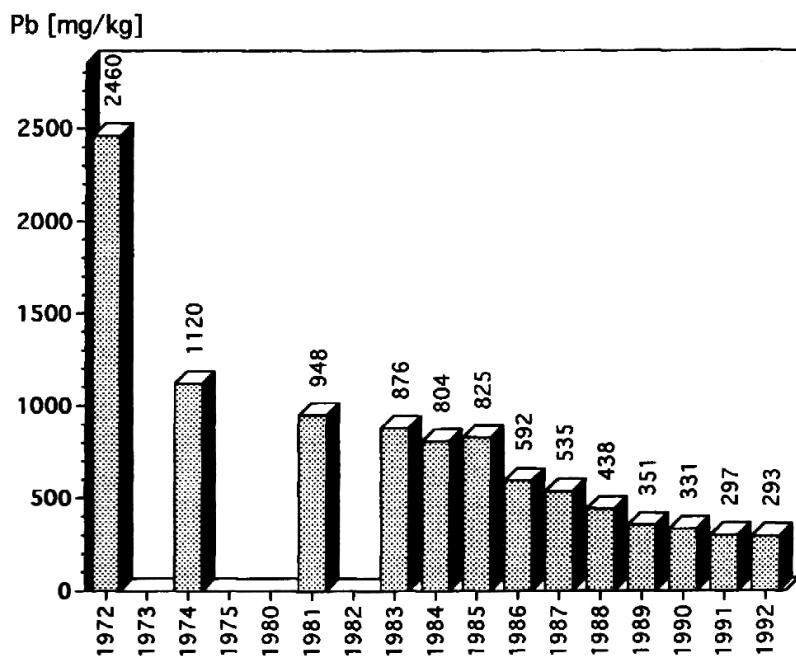
Bei den Klärschlämmen finden regelmäßige Kontrollen statt, da für die landwirtschaftliche Verwertung Grenzwerte für mehrere Schwermetalle festgelegt sind. Diese sind zur Zeit in Überarbeitung, es sind deutlich niedrigere Grenzwerte zu erwarten. Die mittleren Konzentrationen an Blei in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen zeigt Tabelle 2.1-4:

Tabelle 2.1-4: Mittlere Konzentrationen an Blei in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001)

1977	1982	1994	2000	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
220	190	84	60	-73	900

Der Bleigehalt in Klärschlämmen der Kläranlage Stuttgart (1972-1992) wird in Abbildung 2.1-1 dargestellt. Man erkennt, dass der stärkste Rückgang (Halbierung) zwischen den Jahren 1972 und 1974 stattfand. Im Januar 1972 wurde die Bleikonzentration im Benzin von 0,63 auf 0,4 g/l reduziert. 1976 wurde der Bleigehalt weiter auf 0,15 g/l gesenkt. Die gezeigten Werte stammen hauptsächlich aus den Bleiemissionen des Verkehrs, da es in Stuttgart keine typische bleiverarbeitende Industrie gibt (Helmers et al., 1994).

Abbildung 2.1-1: Blei in Klärschlammassen der Kläranlage Stuttgart zwischen 1972 und 1992 (Helmers et al., 1994).



2.1.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Blei wird aus unterschiedlichen Bleierzen und aus Rückständen der Erzeugung anderer NE-Metalle (Kupfer, Zink) gewonnen. Es überwiegt die Bleigewinnung aus sulfidischen Bleikonzentraten. Noch größer ist die Bedeutung von Recyclingmaterial aus Batterien, Batteriepaste und Bleiformteilen für die Bleiproduktion (sekundäre Vorstoffe). Die Bleiproduktion in der Bundesrepublik lag zwischen 1980 und 2000 in der Regel bei 310.000 – 390.000 t/a, ohne eindeutige Tendenz (Metallstatistik, verschiedene Jahrgänge). Die Produktion aus sekundären Vorstoffen (Sekundärproduktion) betrug zwischen 1980 und 1990 etwa 135.000 – 185.000 t/a, zwischen 1990 und 2000 etwa 160.000 - 205.000 t/a bei insgesamt leicht ansteigender Tendenz. Während von 1980 – 1990 die Produktion aus primären Vorstoffen (Primärproduktion) bei 160.000 – 215.000 t/a in der Regel noch über der Sekundärproduktion lag, reduzierte sie sich zwischen 1990 und 2000 auf Werte zwischen 150.000 und 185.000 t/a und lag damit meist deutlich unter der Sekundärproduktion. Über den gesamten Zeitraum ergab sich damit für die Bundesrepublik eine leicht abnehmende Tendenz der Primärproduktion und eine leicht ansteigende Tendenz bei der Sekundärproduktion.

In Westeuropa waren laut Metallstatistik in dem betrachteten Zeitraum insgesamt leicht ansteigende Produktionszahlen zu beobachten, bei Mengen zwischen 1.500.000 und 1.650.000 t/a. Auch hier war die Tendenz bei der Sekundärproduktion im gesamten Zeitraum ansteigend, die Primärproduktion stieg bis 1990 leicht an und ging danach etwas zurück. Damit hatte in den letzten 10 Jahren auch in Westeuropa insgesamt die Sekundärproduktion von Blei eine größere Bedeutung als die Primärerzeugung. Die Bundesrepublik und Großbritannien sind mit etwa vergleichbaren Mengen die wichtigsten Bleiproduzenten Westeuropas, gefolgt von Frankreich und Italien.

Verwendung

Sowohl in Westeuropa als auch in der Bundesrepublik liegt der Bleiverbrauch regelmäßig über der produzierten Menge. Er zeigt jeweils bis 1990 eine steigende Tendenz und ist danach bei einigen Schwankungen etwa gleich geblieben (Metallstatistik, verschiedene Jahrgänge). In der Bundesrepublik lag der Bleiverbrauch in den letzten zehn Jahren regelmäßig bei 350.000 – 400.000 t/a, zeitweise sogar über 410.000 t/a. Die Statistik schlüsselt auch die wichtigsten Verbrauchsbereiche nach Akkumulatoren, Chemischen Erzeugnissen, Halbzeugprodukten, Legierungen, Kabelmänteln, Formguss und sonstigen Verwendungen auf. Daraus wird deutlich, dass sich nur bei einem Teil der Verbrauchsbereiche in den letzten Jahren deutliche Veränderungen ergeben haben: bei den Akkumulatoren stieg der Verbrauch von etwa 150.000 t/a auf über 200.000 t/a, bei Kabelmänteln ging der Einsatz von über 25.000 t/a auf etwa 4.000 t/a zurück, und die Verwendung von organischen Bleiverbindungen als Antiklopfmittel wurde eingestellt. Auch andere, kleinere Verbrauchsbereiche haben heute

nur noch geringe Bedeutung (Kosmetika, Flaschenkapseln, Tuben, Wasserrohre, Letternmetall), überwiegend aufgrund von Verwendungsverboten oder der Verdrängung durch neue technische Lösungen.

Die Verwendung von Blei in Produkten der einzelnen Verwendungsbereiche ist schwierig abzuschätzen, da Akkumulatoren, Halbzeug und Legierungen sowie Bleiverbindungen und daraus hergestellte Zubereitungen in großem Umfang international gehandelt werden. Balzer (1996) ermittelte diese Daten für den Zeitraum 1990 bis 1994 durch Befragung der Unternehmen der ersten Verarbeitungsstufe. Diese Daten sind in Tabelle 2.1-5 den Verbrauchsangaben der offiziellen Statistik gegenübergestellt. Für das Jahr 2000 wurde die Verwendung von Blei in Produkten abgeschätzt, indem die von Balzer ermittelten Anteile am Gesamtverbrauch für die unterschiedlichen Einsatzgebiete nach 2000 extrapoliert wurden (d. h., es wurde ein unveränderter Verwendungsanteil in Produkten am Gesamtverbrauch für die einzelnen Kategorien unterstellt). Da sich beim Außenhandel von Akkumulatoren, Halbzeug und Bleiverbindungen erhebliche Verschiebungen ergeben können, ist diese Abschätzung mit Unsicherheiten behaftet. Die Verwendung ist in Tabelle 2.1-5 nicht so detailliert wie bei Balzer und in der Verbrauchsstatistik aufgeschlüsselt, da in beiden Fällen unterschiedliche Abgrenzungen verwendet wurden. Nicht zu ermitteln sind die Bleimengen, die als Bestandteile in Endprodukten (insbesondere Konsumgütern) importiert oder exportiert werden. Damit ist die in Deutschland verbleibende Bleimenge in Endprodukten nicht quantifizierbar und eine Verknüpfung der Umweltbelastungen durch Blei mit den einzelnen Verwendungsbereichen nicht möglich.

Tabelle 2.1-5: Bleiverbrauch und Bleiverwendung in Deutschland für die Jahre 1994 und 2000 (Angaben in t)

	Verbrauch		Verwendung für Produkte	
	1994 ¹⁾	2000 ²⁾	1994 ³⁾	2000 ⁴⁾
Akkumulatoren	215.730	214.900	182.400	181.700
Halbzeug, Legierungen, Formguss	66.300	71.260	63.700	68.470
Kabelmäntel	7.580	4.320	7.600	4.330
Verbindungen (Glas, Pigmente, Stabilisatoren, Sonstiges)	87.990	88.250	56.800	56.970
Summe	377.600	378.730	310.500	311.470

¹⁾ Metallstatistik (2000)
²⁾ Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA,2001)
³⁾ Balzer (1996) – ermittelt als Verbleib im Inland, erste Verarbeitungsstufen
⁴⁾ abgeschätzt mit dem Quotienten aus ³⁾ und ¹⁾ und dem Verbrauch für 2000 (d. h. unveränderter Verwendungsanteil des Verbrauchs unterstellt)

Batterien/Akkumulatoren

Blei-Säure-Batterien sind noch immer das wichtigste Akkumulatorsystem und mit 55 – 60 Prozent in Deutschland und Westeuropa auch der mit Abstand wichtigste Verwendungsbereich für Blei. Sie werden vor allem als Starterbatterien in Kraftfahrzeugen eingesetzt und finden auch als Antriebsbatterien von Elektrofahrzeugen sowie als ortsfeste Akkumulatoren für die Notstromversorgung und als Solarstromspeicher eine vielfältige Verwendung. Mit dem Anwachsen des Kraftfahrzeugbestandes ist auch der Bleiverbrauch für Akkumulatoren beständig angestiegen. Wegen des großen Produktionsvolumens besteht seit langem ein gut ausgebautes Recyclingsystem, das aufgrund der neuen Batterieverordnung (Umsetzung der Richtlinie 98/101/EG; EU, 1998a) noch dadurch gestützt wird, dass für die Abgabe von Starterbatterien an Endverbraucher eine Pfandpflicht eingeführt wurde.

Für Bleibatterien gibt es eine große Vielfalt an Ausführungs- und Anwendungsmöglichkeiten. Herkömmliche 14V-Akkumulatoren zeichnen sich durch einen vergleichsweise niedrigen Preis, durch Robustheit, geringen Wartungsaufwand (hohe Verfügbarkeit) und relativ niedrige Selbstentladung (antimonfreie Bauart) aus (Köhler et al., 2001). Ihre Lebensdauer ist kürzer, die Zahl der erreichbaren Zyklen geringer als bei vergleichbaren Nickel/Cadmium-Akkumulatoren. Die Lade-/Entladeraten sind niedriger und müssen durch eine größere Dimensionierung kompensiert werden. Wegen des günstigen Preises wird dies häufig in Kauf genommen. Bleiakkumulatoren haben ein relativ schlechtes Tieftemperaturverhalten und dürfen nicht zu lange entladen stehen. Ein weiterer Nachteil ist ihr relativ hohes Leistungsgewicht, weshalb der Einsatz als Antriebsbatterien begrenzt ist (vor allem Flurförderer, Kleinfahrzeuge). Bauformen mit festgelegten Elektrolyten (Kieselsäure) erlauben einen lageunabhängigen, platzsparenden Einbau. Durch technische Modifikationen lassen sich mit neu entwickelten Bleibatterien das Leistungsverhalten und die Zykluslebensdauer erheblich verbessern (Köhler et al., 2001); diese neuen Batterietypen sind jedoch etwa doppelt so teuer wie die herkömmlichen Systeme. Zu den Einzelheiten des Aufbaus und Chemismus' siehe z. B. Trueb/Rüetschi (1998).

Halbzeug, Legierungen, Formguss

Die wichtigsten **Halbzeugarten** sind Bleche, Bänder, Platten, Drähte, Rohre, Sonderprofile und spezielle Gussteile für die Kerntechnik sowie Jagdschrot. Hauptanwendungen sind Dachdeckungen und Dachabdichtungen, der Apparatebau für korrosive Medien, der Strahlenschutz in der Kerntechnik und der Medizintechnik sowie Schallschutzanwendungen mit Schichtverbundwerkstoffen, bei denen Blei und dessen Legierungen in dicken Schichten aufgetropft werden. Bei den genannten Anwendungen nutzt man die Korrosionsbeständigkeit, die leichte Verformbarkeit und die hohe Dichte des Bleis. Dem Halbzeug sind auch Bleirohre, Tuben und Flaschenkapseln zuzurechnen, deren Bedeutung heute gering ist.

Bei den **Legierungen** handelt es sich vor allem um Weichlote für Buntmetalle und elektrische Anwendungen, Lagermetalle für Gleitlager, Blei-Druckguss-Legierungen und Bleilegierungen für das grafische Gewerbe. Blei wird dabei überwiegend als Zusatzmaterial eingesetzt um spezielle Werkstoffeigenschaften zu erzielen.

Unter den Begriff **Formguss** fallen überwiegend Anwendungen, in denen das hohe Gewicht des metallischen Bleis oder von Bleilegierungen genutzt wird: Auswuchtgewichte, Gardinenblei, Angelgewichte, Bootskiele sowie Devotionalien und Andenken.

Kabelmäntel

Wenn der Bleiverbrauch für diesen Bereich auch deutlich zurückgegangen ist, wird Blei auch weiterhin für die Ummantelung von Starkstromkabeln und von Nachrichtenkabeln eingesetzt.

Stabilisatoren

Ohne Stabilisatoren wäre eine Verarbeitung von PVC bei Temperaturen von 160 – 200 °C nicht möglich, da sich dieser Kunststoff in diesem Temperaturbereich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Gelb- bis Dunkelbraunfärbung schnell zersetzt. Ist PVC starken Wettereinflüssen ausgesetzt, findet eine langsame Zersetzung schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt. Dem PVC werden daher vor der Verarbeitung Stabilisatoren zugesetzt, um eine gute Thermostabilität bei der Verarbeitung und eine gute Langzeitstabilität (Licht- und Wetterechtheit) zu erzielen. Je nach den Anforderungen an einzelne PVC-Produkte und deren Verarbeitung, wurden unterschiedliche Stabilisierungssysteme (Basis-Stabilisator und Co-Stabilisator(en)) entwickelt, die auch mit den anderen PVC-Additiven gut verträglich sein müssen.

Zur Stabilisierung von PVC sind Bleiverbindungen die mengenmäßig mit Abstand bedeutendsten Stabilisierungssysteme mit langer Tradition für Hart- und Weich-PVC-Produkte. Es werden unterschiedliche Bleiverbindungen wie Sulfate, Phosphite, Phthalate, Stearate und Bleicarbonat eingesetzt. Sie verleihen den Produkten hohe Licht- und Wetterechtheit, eine gute Langzeitstabilität und wirken antioxidativ. Sie werden deshalb besonders für PVC-Profile in der Außenanwendung eingesetzt (Rohre, Dachrinnen, Fenster). Bleistabilisatoren ergeben gute Verarbeitungseigenschaften und ermöglichen hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten, auch bei komplizierten Profilgeometrien. Durch geschickte Kombinationen der unterschiedlichen Verbindungen kann das Eigenschaftsspektrum für eine Reihe von Parametern gezielt ausgewählt werden. Hierzu gehören auch hervorragende und dauerhafte elektrische Isoliereigenschaften, weshalb sie in großem Umfang für Kabelisolierungen mit PVC ausgewählt werden. Schließlich sind Blei-Stabilisatoren preisgünstig.

Alle diese Eigenschaften haben dazu geführt, dass Blei-Stabilisatoren in den letzten Jahren einen ungebrochenen Anstieg der Verwendung zu verzeichnen hatten, zumal

sie häufig als Substitut für Cadmium-Stabilisatoren (z. B. Fenster) dienten. In 2000 lag in Westeuropa der Verbrauch bei 120.400 t Blei-Stabilisatoren (ESPA, 2002). Mit anderen Alternativen für die PVC-Stabilisierung (Calcium/Zink, organische Stabilisierungssysteme) lagen zu Beginn der Cadmium-Substitution noch keine Langzeiterfahrungen im Außeneinsatz vor. Im Oktober 2001 haben die europäischen PVC-Hersteller einen vollständigen Verzicht auf bleihaltige Stabilisatoren bis 2015 erklärt ("Vinyl 2010"). In den skandinavischen Ländern und den Niederlanden sind (zumindest für bestimmte Produkte) wesentlich frühere Termine für den Verzicht auf Pb-Stabilisatoren geplant.

Da mit Calcium/Zink und organischen Stabilisatoren zunehmend Langzeiterfahrungen vorliegen werden (Schiller/Fischer, 2002), ist davon auszugehen, dass die Bedeutung von Blei-Stabilisatoren auch in Deutschland Schritt für Schritt zurückgehen wird und ein weitgehender Verzicht auch vor dem geplanten Termin erreicht werden dürfte. Denn Blei-Stabilisatoren haben durchaus auch nachteilige Eigenschaften: Sie erfordern wesentlich höhere Metallmengen, um die gleichen Anforderungen an die Produkte zu erfüllen (verglichen mit Cadmium etwa die zehnfache Menge, wobei die 1,3-fache Dichte von Blei zu berücksichtigen ist); die Anfangsfarbe ist teilweise unzureichend (graustichig); es lassen sich keine transparenten Produkte damit herstellen. Die Eignung eines Stabilisators (in Verbindung mit geeigneten Co-Stabilisatoren) als Substitut von Blei-Stabilisatoren muss, abgestimmt auf andere PVC-Additive, für jedes Anwendungsfeld gesondert entschieden werden. Gegebenenfalls müssen die Verarbeitungsbedingungen und die Maschinentechnik an die neuen Stabilisatoren angepasst werden. Hierbei ist eine intensive Zusammenarbeit zwischen dem PVC-Verarbeiter und dem Stabilisatorhersteller erforderlich.

Pigmente

Pigmente sind aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanzen. Die anorganischen Buntpigmente haben in Kunststoffen und Lacken eine weitaus größere Bedeutung als die organischen Pigmente. Bei den Weißpigmenten dominiert Titandioxid, die Verwendung von Bleiweiß ist verboten. Auch Bleimennige spielt heute als Rostschutzanzrich keine Rolle mehr. Bei den Buntpigmenten haben Bleiverbindungen, die Bleichromate jedoch noch eine große Bedeutung. Es handelt sich dabei um Mischkristalle aus Bleichromat und Bleisulfat (Chromgelb) oder Mischkristalle aus Bleichromat, Bleisulfat und Bleimolybdat (Molybdatrot). Im Durchschnitt liegt der Bleigehalt bei etwa 60 Prozent (Endriß, 1997). Der Farbtonbereich dieser Pigmente reicht vom hellen, grünstichigen Gelb über Orange bis zum blaustrichigen Rot. Sie werden auch als Kombinationspigmente, d. h. in Mischungen mit anderen Pigmenten verwendet (z. B. Chromgrün-Pigmente als Mischung von Chromgelb und Eisenblau). Bleichromat-Pigmente haben sehr gute koloristische Eigenschaften, d. h., sie sind hochdeckend, farbstark und haben ein gutes Glanzverhalten. Die Verarbeitungseigenschaften sind gut, d. h., sie sind relativ temperaturbeständig und sehr gut dispergierbar. Zudem haben sie einen niedrigen Bindemittelbe-

darf (Lacke) und für die Einfärbung langlebiger Gebrauchsgüter aus Kunststoff sind die gute Lichtechnik und die hohe Witterungsbeständigkeit von großem Vorteil. Die Echtheiten werden durch eine besondere Behandlung der Mischkristalle erreicht (Stabilisierung mit Antimon und Silikat). Mit zunehmender Stabilisierung sinkt der säurelösliche Bleianteil. Bleichromate weisen ein sehr günstiges Preis-Leistungs-Verhältnis auf (Endriß, 1997).

Bleichromat-Pigmente gehen noch zu einem erheblichen Teil in Anstrichstoffe, obwohl bei dieser Verwendung schon große Substitutionserfolge erreicht wurden. Ende der 80er Jahre waren alle Automobilrastlackierungen in Deutschland und Skandinavien bleifrei und Italien folgte bald danach. Auch der überwiegende Teil der Bautenlacke ist heute bleifrei und in Druckfarben wurden die Bleichromat-Pigmente weitgehend substituiert (durch hochwertige organische Pigmente). Schwieriger ist der Verzicht bei Autoreparatlacken und vor allem bei Industrielacken. Insbesondere bei höheren Temperaturbelastungen bei der Applikation (Pulver- und Einbrennlacke) oder beim Gebrauch bieten Bleichromat-Pigmente Vorteile. Für ihren Einsatz sind neben technischen auch wirtschaftliche Gründe ausschlaggebend.

Bleichromat-Pigmente eignen sich sehr gut zur Einfärbung von Hart- und Weich-PVC für viele Anwendungen wie Kalanderfolien, Kunstleder, Bodenbeläge, Hartprofile, Rohre, Platten und Kabel (Endriß, 1997). Hier werden sie auch heute noch in größerem Umfang eingesetzt. Zum Einfärben von Polyethylen und Polystyrol eignen sich hochstabilisierte Typen bis zu Verarbeitungstemperaturen von 240 bis 260 °C. Besonders stabilisierte Typen sind bis 300 °C temperaturbeständig, so dass damit auch Polypropylen, Styrolcopolymeren und teilweise auch andere technische Kunststoffe eingefärbt werden können. Mengenmäßig spielen diese Anwendungen aber keine besondere Rolle.

Trotz ihres günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses werden Bleichromat-Pigmente in vielen Industrieländern mehr und mehr durch Kombinationen bleifreier Pigmente substituiert. Es gibt technisch gleichwertige Alternativen, meist Kombinationen von deckenden anorganischen Pigmenten (z. B. Nickel-, Chromtitan- oder Wismutvanadat-Pigmente) mit farbstarken organischen Pigmenten. Qualitätseinbußen sind bei fachgerechter Rezeptur nicht zu befürchten, jedoch sind die Alternativen meist mit höheren Kosten verbunden. Es empfiehlt sich, die Alternativen sorgfältig auf den Anwendungsfall abzustimmen (Zusammenarbeit zwischen Pigmenthersteller und Kunststoffverarbeiter).

Sonstige Verwendungen von Bleiverbindungen

Zur Herstellung von **Blei-Kristallglas** wird Bleioxid in Mengen zwischen 20 und 30 Gewichtsprozent der Glasschmelze zugesetzt. Balzer (1996) weist in seinen Blei-Bilanzen 1990 – 1994 eine rückläufige Tendenz bei den in Deutschland verbleibenden Bleimengen für diese Verwendung aus. Für 1994 gibt er hierfür 2.300 t Pb an. Aktu-

ellere Zahlen liegen nicht vor, die Tendenz dürfte weiterhin leicht rückläufig geblieben sein.

Bleioxid wird bei der Herstellung von **TV-Bildröhren** für den trichterförmigen hinteren Teil verwendet (der Bildschirm enthält keine Bleiverbindungen). Balzer (1996) gibt für diese Verwendung für 1994 eine Menge von 5.400 t Pb an, die in Deutschland verblieb. Die leicht rückläufige Tendenz zwischen 1990 und 1994 dürfte sich aufgrund technischer Änderungen in den Folgejahren verstärkt haben und auch weiter anhalten.

In **optischen Gläsern** wird Bleioxid oder Bleisilikat zugesetzt, um eine hohe Lichtbrechung der Gläser und eine hohe Adsorption für ionisierende Strahlung zu erzielen. Balzer (1996) gibt für 1994 einen geschätzten Bleieinsatz von 8.000 t für diese technischen Gläser an, die außer in der optischen Industrie auch in der Elektrik und Elektronik eingesetzt werden. Ihre Verwendung dürfte in den letzten Jahren tendenziell angestiegen sein.

Bleioxid und – silikat werden auch in Glasuren und Fritten in der **keramischen Industrie und Emailindustrie** eingesetzt. Dabei dienen die Bleiverbindungen heute in der Regel nur noch als Zusätze mit Anteilen von meist unter 5 Prozent. Balzer (1996) schätzte für 1994 den Bleieinsatz hierfür auf 2.000 t, die Tendenz dürfte seither fallend sein.

2.1.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

- Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a **Wasserhaushaltsgesetz** (WHG, 1996) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Zahl unterschiedlicher Industriebranchen spezifiziert sind. Soweit in der jeweiligen Branche relevant, wurden u.a. für die Schwermetalle spezifische Grenzwerte sowie ggf. ergänzende Regelungen nach dem Stand der Technik in die Anforderungen aufgenommen. Die branchenspezifischen Abwassergrenzwerte nach der Abwasserverordnung (AbwV, 1999) liegen für Blei im Allgemeinen bei 0,5 mg/l bzw. niedriger. Teilweise wurden auch produktionsspezifische Grenzwerte festgelegt (z. B. für die Nichteisenmetallherstellung, Eisen- und Stahlerzeugung/-gießerei, Herstellung anorganischer Pigmente).
- Nach dem **Abwasserabgabengesetz** (AbwAG, 1994) ist das direkte Einleiten von Abwasser in ein Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. U. a. sind die Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber abwasserabgaberelevante Parameter.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Blei sind dies:

Gebiet	Status	Schutzzugut	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	100 mg/kg (3,4 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	S	100 mg/kg (3,4 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	T, B	50 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	F	5 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
Rhein	QO		100 mg/kg			IKSR, 2000
DEU		A	3,4 µg/l		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 ZV = Zielvorgabe (kursiv: Gesamtkonzentration aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet)
 A / S / T / F = aquatische Lebensgemeinschaft / Schwebstoffe/Sedimente / Trinkwasserversorgung / Berufs- und Sportfischerei
 QO = Qualitätsziel (quality objective)
 BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft:** Die TA Luft (2002) begrenzt allgemein die Emissionen der Schadstoffe der Klasse II Nr. 5.2.2 (Pb, Co, Ni, Se, Te) auf zusammen 2,5 g/h oder 0,5 mg/m³. Abweichend hiervon dürfen bei Anlagen zur Herstellung von Nichteisenrohmetallen, ausgenommen Aluminium und Ferrolegierungen die Emissionen gemäß Nr. 5.2.2 Klasse II 1 mg/m³, in Bleihütten 2 mg/m³ nicht überschreiten, und bei Eisenerzsinteranlagen dürfen die Emissionen an Blei 1 mg/m³, bei bestehenden Anlagen 2 mg/m³ nicht überschreiten.
- **17. BImSchV:** Müllverbrennungsanlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass der Mittelwert der Emissionen über die Probenahmezeit (0,5 – 2 Stunden) den Grenzwert von 0,5 mg/m³ Blei nicht überschreitet. Die **EU-Richtlinie 2000/76/EG** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,5 mg/m³ für die Summe der Schwermetalle Pb, Ni, Sb, As, Cr, Co, Cu, Mn, V fest. Die abwasserspezifischen Anforderungen dieser Richtlinie werden über Anpassung des Anhangs 47 der AbwV nach WHG geregelt.
- **Benzin-Blei-Gesetz** von 1976 zur Begrenzung des Bleigehalts im Benzin (0,15 g/l). Durch die **EU-Richtlinie 98/70/EG** ist verbleites Benzin seit dem 1.1.2000 verboten.

Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung** (AbfKlärV, 1992): Verbot der Ausbringung von Klärschlamm bei Bleikonzentrationen im Klärschlamm von über 900 mg Pb/kg TS. Die Gehalte im Boden dürfen 100 mg Pb/kg TS Boden nicht übersteigen.
- **Bioabfallverordnung** (BioAbfV, 1998): Der Höchstwert für Blei in Bioabfällen und in den aus Bioabfällen hergestellten Produkten liegt bei 150 mg Pb/kg TS (bei einer Maximalmenge von 20 t Bioabfall TM je Hektar) bzw. 100 mg Pb/kg TS (bei einer Maximalmenge von 30 t Bioabfall TM je Hektar innerhalb von drei Jahren).
- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung** (PanV, 1992): Vollständiges Anwendungsverbot für Bleiverbindungen.
- **Düngemittelverordnung** (DüngeV, 1996): Begrenzung des Bleigehalts in verschiedenen Düngerarten (z. B. 0,3 Prozent Blei in Kobaltdüngern/Kupferkobaldüngern).

Bezogen auf Emissionen aus Gebrauchsgegenständen

- **Batterieverordnung** (BattV, 1998): Die Verbraucher müssen alte Batterien und Akkumulatoren an den Handel oder an bestehende Rückgabestellen der kommunalen Abfallentsorger wie Recyclinghöfe oder Schadstoffmobile zurückgeben. Der Handel muss alte Batterien kostenlos zurücknehmen. Außerdem sind die Hersteller verpflichtet, die zurückgenommenen Batterien zu verwerten und nicht verwertbare Batterien zu entsorgen. Zur Umsetzung der **Richtlinie 98/101/EG** wurde die Batterieverordnung in 2001 geändert. U. a. wurde verboten, Geräte mit fest eingebauten schadstoffhaltigen Batterien in Verkehr zu bringen. Zudem dürfen keine Geräte in Verkehr gebracht werden, die nicht so gestaltet sind, dass nach Ende der Lebensdauer der Batterie eine mühelose Entnahme der Batterie durch den Verbraucher gewährleistet ist. Bezuglich Pb ist besonders relevant, dass eine Pfandpflicht für die Abgabe von Starterbatterien an Endverbraucher (7,50 Euro) eingeführt wurde.
- **Gesetz über die Entsorgung von Altfahrzeugen** (05.12.2001) zur Umsetzung der **Richtlinie 2000/53/EG**: Letzthalter von Altfahrzeugen haben grundsätzlich die Möglichkeit, diese unentgeltlich an den Hersteller zurückzugeben. Die Hersteller sind zur unentgeltlichen Rücknahme verpflichtet und haben die ordnungsgemäße Entsorgung sicherzustellen. Ab dem 01.07.2003 ist es grundsätzlich verboten, Fahrzeuge und Bauteile in Verkehr zu bringen, die die Schwermetalle Cadmium, Quecksilber, Blei und sechswertiges Chrom enthalten. Von dieser Regelung sind beim Blei neben einer Reihe weiterer, meist zeitlich befristeter, Ausnahmen auch Starterbatterien ausgenommen (ohne Befristung).
- **Verpackungsverordnung** (VerpackV, 1998 - Umsetzung der **Richtlinie 94/62/EG**): Verpackungen oder Verpackungsteile dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn die Konzentration von Blei, Cadmium, Quecksilber und Chrom VI kumulativ folgende Werte nicht überschreitet: 600 ppm nach dem 30. Juni 1998,

250 ppm nach dem 30. Juni 1999, 100 ppm nach dem 30. Juni 2001. Für Verpackungen, die vollständig aus Bleiglas hergestellt sind, gelten die kumulativen Grenzwerte nicht.

Einstufung und Kennzeichnung

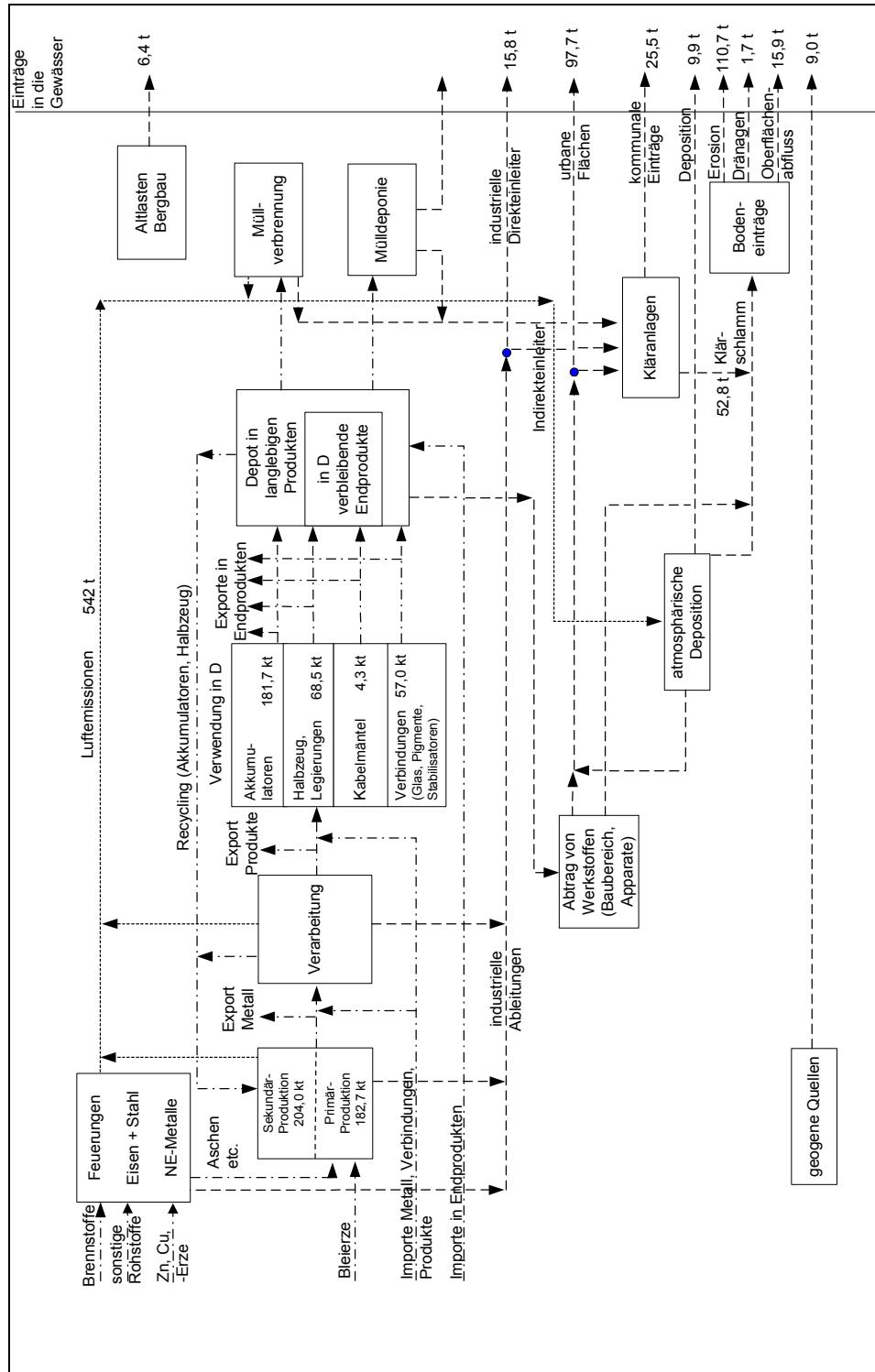
	Blei (Metall)	Bleiverbindungen
Wassergefährdungsklasse	nwg (nicht wassergefährdend)	3 (z. B. Bleinitrat)
MAK-Wert	0,1 (E) mg/m ³	0,1 (E) mg/m ³
R + S-Sätze	keine	R 20/22-33-50/53-61/62 S 45-53-60-61

2.1.5 Emissionspfade

Bei einem mittleren Gehalt von 16 g/t ist der Bleianteil der Erdkruste gemessen an den Verbrauchsmengen relativ gering, dennoch spielen die geogenen Einträge über das Grundwasser (9,0 t Blei in 2000) und insbesondere die Gehalte in natürlichen Böden über den Erosionspfad (Abtrag von Oberboden) mit 110,7 t für die Gewässerbelastung in Deutschland eine große Rolle (Fuchs et al., 2002).

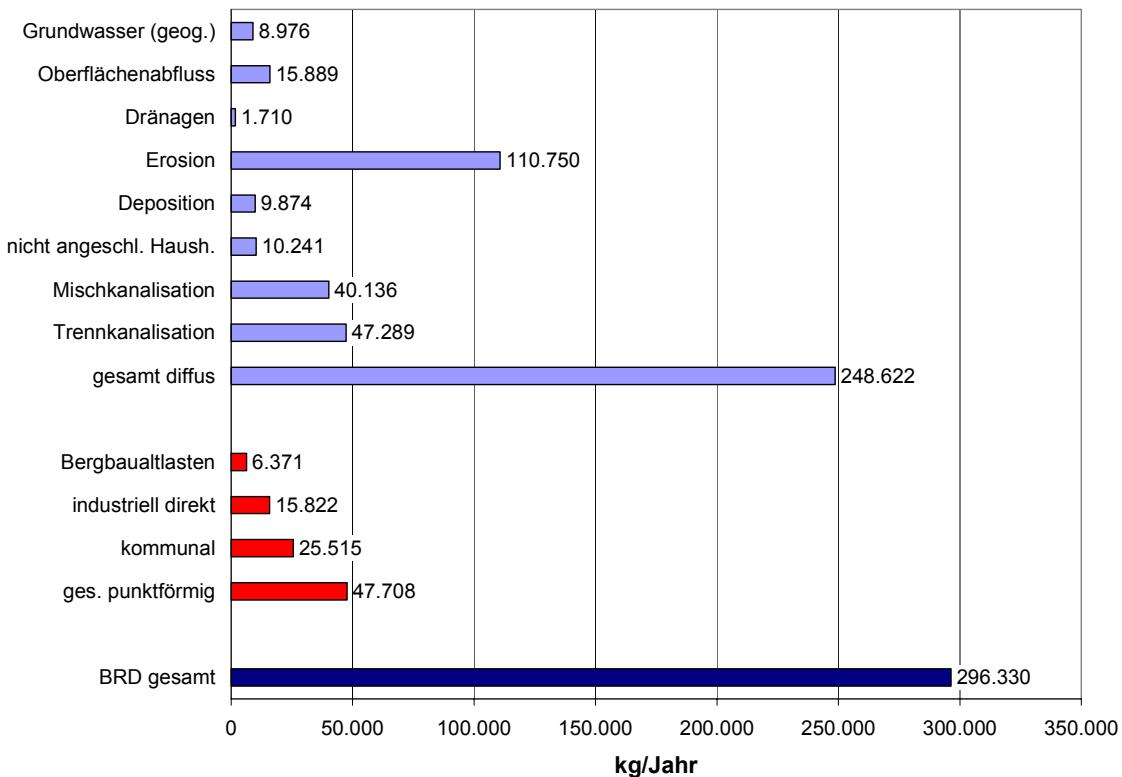
Aufgrund seiner technischen Bedeutung und wegen des Vorkommens von Blei in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, übersteigen jedoch die anthropogenen Quellen aus der Verarbeitung und Verwendung die Einträge in die Gewässer, die durch die durchschnittlichen Gehalte in Böden bedingt sind. Die mit der Verwendung und Verarbeitung dieser Rohstoffe verbundenen Stoffströme sind über die Abwasser-, Abgas-, Abfall- und Produktpfade auf vielfältige Weise miteinander verknüpft, so dass es nicht möglich ist, den einzelnen Verwendungsbereichen die unterschiedlichen Gewässerbelastungen mit Blei zuzuordnen. In Abbildung 2.1-2 sind die wichtigsten Verknüpfungen dieser Stoffströme dargestellt. Soweit verfügbar, wurden bei den einzelnen Stufen dieser Stoffströme die damit verbundenen Bleimengen für das Jahr 2000 angegeben. Dies betrifft auch die von Fuchs et al. (2002) ermittelten Einträge in die Gewässer (Angaben am rechten Bildrand), die in Abbildung 2.1-3 in ihren Anteilen am Gesamteintrag gesondert dargestellt sind.

Abbildung 2.1-2: Bleiproduktion und –verwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen



Natürgemäß spielen die Blei-Emissionen aus der Produktion und Verarbeitung dieses Schwermetalls eine Rolle. Diese Abluft- und Abwasseremissionen wurden in der Blei-Bilanz von Balzer (1996) jedoch nicht ermittelt. Sie wurden aufgrund von überwiegend branchenspezifischen gesetzlichen Vorgaben in den zurückliegenden 30 Jahren erheblich reduziert. Dies gelang durch Umstellungen bei den Produktionsverfahren sowie durch nachgeschaltete Techniken. Die Abluftemissionen wurden durch Schließung und Absaugung offener Systeme und durch Verbesserung der Filtertechniken (bei der Produktion des Metalls beziehungsweise dessen Verbindungen) vermindert sowie durch staubarme Applikationen, geschlossene Transportsysteme und entsprechende Abluftfilter bei der Verarbeitung bleihaltiger Verbindungen. Aktuelle Angaben zu den Luftemissionen an Blei liegen nicht vor. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurde für Deutschland für 1999 ein Wert von 542 t abgeschätzt (EMEP, 2001), der als Vergleichswert in Abbildung 2.1-2 aufgenommen wurde. Auf der Abwasserseite hat sich die separate Erfassung und verbesserte Behandlung der belasteten Produktionsabwässer aller Verarbeitungsstufen durchgesetzt und zu entsprechenden Minderungen der Einträge geführt.

Abbildung 2.1-3: Blei-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden (Fuchs et al., 2002)



Die Blei-Produktion ist der NE-Metallindustrie, die Herstellung und Weiterverarbeitung von Bleiverbindungen zum größeren Teil der Chemischen Industrie, aber auch der Metallverarbeitung, der Glasindustrie und der Herstellung keramischer Erzeugnisse zuzuordnen. Die Batterieherstellung wird der elektrotechnischen Industrie zugerechnet. Die NE-Metallerzeugung und die Chemische Industrie (incl. Sodaerstellung) liefern die höchsten Beiträge zu den industriellen Direkteinleitungen, die mit 15,8 t Blei aus allen relevanten Branchen zusammen in 2000 nicht mehr als 5,3 Prozent der gesamten Gewässerbelastungen durch Blei ausmachten (Fuchs et al., 2002). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass ein großer Teil der Abwasseremissionen aus der Verarbeitung von Blei und Bleiverbindungen nicht bei den Direkteinleitungen erfasst ist, da viele der weiterverarbeitenden Betriebe Indirekteinleiter sind, deren Abwässer in Kläranlagen eingeleitet werden und somit neben den Abwässern aus Haushalten zu den kommunalen Einträgen in die Gewässer beitragen. Für die kommunalen Einträge wurde für das Jahr 2000 eine Bleimenge von 25,5 t ermittelt (vgl. Abb. 2.1-3). Als weiterer Beitrag zu den punktuellen Gewässerbelastungen durch Blei sind die Altlasten aus zurückliegenden Bergbauaktivitäten zu nennen, die von Fuchs et al. (2002) mit 6,4 t Blei für das Jahr 2000 abgeschätzt wurden. Industrielle Direkteinleitungen, kommunale Einträge und Bergbaualtlasten bilden die punktförmigen Belastungen, die in 2000 zusammen 16,1 Prozent der gesamten Bleibelastungen der Gewässer ergaben.

Daraus wird deutlich, dass die diffusen Einträge heute den überwiegenden Anteil der Bleibelastungen der Gewässer aus der Produktion und Verwendung von Blei verursachen. Zu den diffusen Einträgen tragen auch die industriellen Einträge in die Luft bei, insbesondere aus Branchen, die große Mengen an Rohstoffen mit Blei als Begleitelement umsetzen und große Abluftmengen erzeugen (Eisen und Stahl, Gießereien, Feuerungen, Steine und Erden). Sie führen einerseits zu atmosphärischen Depositionen direkt in die Gewässer (9,9 t Blei in 2000). Andererseits liefern die industriellen Depositionen dieser Branchen Beiträge zum niederschlagsbedingten Oberflächenabfluss von unversiegelten Flächen sowie zu den Bleieinträgen von urbanen Flächen (über Trennkanalisation, Mischkanalisationüberläufe und nicht an Kläranlagen angeschlossene Haushalte). Zu den Einträgen aus urbanen Flächen, die in 2000 bei 97,7 t Blei lagen, liefern Abträge von bleihaltigen Werkstoffen (z. B. Dachabdeckungen, Apparatebau, Auswuchtgewichte, Außenanstriche) einen wesentlichen Beitrag, der sich jedoch nicht quantifizieren lässt. Von großer Bedeutung war hierfür früher die Verwendung von Bleiverbindungen als Antiklopfmittel in Kraftfahrzeugen, deren Rückgang seit der Einschränkung der Verwendung sich gut nachvollziehen lässt (vgl. Abschnitt 2.1.2, Abbildung 2.1-1). In Produkten anderer wichtiger Verwendungsbereiche von Blei (Akkumulatoren, Bildröhren, Kristallglas, Stabilisatoren und Pigmente in Kunststoffen) sind die Bleiverbindungen während der Nutzungsphase für einen Abtrag kaum zugänglich und damit für diesen Eintragspfad nicht relevant.

Die Bleieinträge aus niederschlagsbedingtem Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen wurden von Fuchs et al. (2002) für das Jahr 2000 mit 15,5 t abgeschätzt. Auch bei diesem Pfad hatten früher die bleihaltigen Kraftstoffe einen großen Anteil. Heute überwiegen die sonstigen atmosphärischen Depositionen und die Abträge aus bleihaltigen Materialien (die direkt oder über die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen zu Bodeneinträgen führen) diesen Eintragspfad in die Oberflächengewässer. Ein Teil dieser auf landwirtschaftlichen Flächen aufgebrachten Bleimengen dürfte sich in geringem Umfang im Dränageabfluss oder – gebunden an Bodenpartikel – im Erosionsabfluss wiederfinden. Dem Oberflächenabfluss sind in Abbildung 2.1-3 auch noch die Einträge aus der Landwirtschaft durch Hofabläufe und Abdrift (0,4 t) zugeschlagen, die aus der Anwendung von Mineral- und Wirtschaftsdünger stammen. Damit summiert sich der Oberflächenabfluss auf 15,9 t im Jahr 2002.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass beim Blei die Belastungen der Gewässer durch die Produktion und Verwendung größer sind als die Belastungen aufgrund der natürlichen Gehalte der Böden. Wegen seiner großen technischen Bedeutung gibt es eine große Zahl sehr unterschiedlicher, insbesondere diffuser Einträge, die aufgrund von Messwerten für einzelne Eintragspfade in der Summe abgeschätzt werden können, ohne jedoch die Beiträge einzelner Einträge zu diesen Eintragspfaden quantifizieren zu können. Die gezielte Produktion und Verwendung von Blei und Bleiverbindungen verursachen heute bei den industriellen Direkteinleitungen wegen bereits realisierter Reduktionen nur noch vergleichsweise geringe Gewässerbelastungen. Obwohl durch die Einstellung der Verwendung von Bleiverbindungen als Kraftstoffzusatz die diffusen Einträge spürbar verminder werden konnten, liegt heute ihr Anteil bei etwa 84 Prozent der gesamten Belastungen der Gewässer mit Blei.

2.1.6 Handlungsmöglichkeiten

Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, werden zur Bewertung der Schwermetallbelastungen der Gewässer die LAWA-Zielvorgaben und deren Überprüfung an 70 Messstellen herangezogen, die so ausgewählt wurden, dass man an diesen Stellen mit erhöhten Belastungen rechnen kann. Zwar ist das Überwachungs- und Auswertungsverfahren und damit auch die Festlegung der Zielwerte bei allen Schwermetallen relativ schwierig, andererseits gibt es eine Vielzahl von Messdaten über längere Zeiträume sowie sehr neue Daten. Die aktuelle Ableitung eines Qualitätsziels für Blei und Bleiverbindungen stimmt mit der bisherigen Zielvorgabe überein (vgl. hierzu die Ausführungen in Abschnitt 2.1.4). Die jüngste Überprüfung der Zielvorgabe für Blei (UBA, 2001b) ergab, dass der Anteil der Messstellen, an denen die Gütekategorie II oder besser eingehalten wird, mit 73 Prozent vergleichsweise hoch ist. Dennoch kann insbesondere in einigen Flussgebieten Handlungsbedarf zur Verringerung der Bleibelastungen bestehen.

Belastungen, die durch die Verarbeitung und Verwendung von Blei und Bleiverbindungen verursacht werden, tragen, wie Abschnitt 2.1.5 verdeutlicht, zu einem merklichen Teil zu den Bleibelastungen in Deutschland bei. Hier sind insbesondere die Einträge aus urbanen Flächen und aus kommunalen Kläranlagen zu nennen (vgl. Abbildung 2.1-3). Durch die schrittweise Reduktion der Bleigehalte in Kraftstoffen und das EU-weite Verbot von verbleitem Benzin seit dem 01.01.2000 sowie durch den erforderlichen Austausch von Trinkwasserrohren aus Blei (Einhaltung des Grenzwertes der EU-Trinkwasserrichtlinie) wurden bereits wichtige Schritte zur Reduktion dieser Einträge unternommen.

Für die mit Abstand wichtigste Verwendung von Blei, die Akkumulatoren, ist ein gut ausgebautes Sammel- und Aufarbeitungssystem seit vielen Jahren etabliert, das jetzt durch die Pfandpflicht für Kraftfahrzeughäute noch zusätzlich gefördert wird. Zwar erwächst den Blei-Akkumulatoren für das Feld leistungsstärkerer 42 Volt-Bordnetze mit dem NiMH-Akkumulator eine technische Konkurrenz, jedoch bieten sich für Blei-Akkumulatoren kostengünstige technische Verbesserungsmöglichkeiten, um diesen Anforderungen genügen zu können (Köhler et al., 2001). Die Notwendigkeit der Substitution aus ökologischen Gründen wird nicht gesehen, denn während der Nutzung ist das in Akkumulatoren enthaltene Blei keinem Abtrag unterworfen und damit für die Gewässerbelastungen nicht relevant.

Dies gilt im Wesentlichen auch für andere Verwendungsbereiche von Blei, die Stabilisatoren und Pigmente in Kunststoffen, sowie als Bestandteil von Glas (Bildröhren, Kristallglas). Nachdem die Verwendung von Blei für Tuben, Flaschenkapseln etc. stark reduziert wurde, sind heute mit Blei stabilisiertes und eingefärbtes PVC sowie andere mit Bleichromaten eingefärbte Kunststoffe und Anstrichstoffe die wesentlichste Quelle für den Bleieintrag in Müllverbrennungsanlagen. In Kapitel 2.1.3 ist die große Bedeutung von Bleiverbindungen insbesondere für PVC-Produkte näher erläutert. Dabei stehen Bauprodukte wie z. B. Fenster- und sonstige Außenprofile sowie Rohre deutlich an der Spitze, aber es gibt eine Vielzahl weiterer Kunststoffprodukte mit kürzeren Nutzungszeiten, die regelmäßig mit dem Hausmüll entsorgt werden und Bleiverbindungen enthalten können (z. B. Kabelmäntel, Kunstleder, Fußbodenmaterial). Von der eingetragenen Bleimenge gelangen über 30 Prozent, vorwiegend als Chlorid oder Oxid, in den Flugstaub von Müllverbrennungsanlagen. Die zulässigen Emissionen sind durch die 17. BImSchV festgelegt. In Kapitel 2.3.1 ist erläutert, dass sowohl für bleihaltige PVC-Stabilisatoren als auch für Bleichromat-Pigmente technisch geeignete Substitute existieren. Die europäischen PVC-Hersteller haben einen vollständigen Verzicht auf bleihaltige Stabilisatoren bis 2015 erklärt ("Vinyl, 2010") und für viele Anwendungen ist ein früherer Verzicht zu erwarten. Entsprechendes ist, orientiert am Verzicht auf bleihaltige Stabilisatoren, auch für Bleichromat-Pigmente zu erwarten, auch wenn die Substitute mit höheren Kosten verbunden sind. In unterschiedlichen Bauprodukten mit langer Lebensdauer sind jedoch noch große Bleimengen in der Nutzung "gespeichert". Das bedeutet, dass hierfür möglichst gut funktionierende Sammelsysteme

establiert werden sollten, um diese Materialien weitgehend sortenrein einer Wiederverwendung zuzuführen. Dabei ist auf einen möglichst hohen Recyclinganteil zu achten, um eine Verschleppung der Bleigehalte in andere Produktbereiche zu vermeiden.

Als weitere Handlungsoption bietet sich die Analyse der Verwendung von metallischem Blei und möglicher Alternativen in einer Reihe von Produkten an, die potenziell mit dem Hausmüll entsorgt werden können und so zum Bleieintrag in Müllverbrennungsanlagen beitragen können: Dachabdichtungen (in der Regel Entsorgung/Recycling über den Bauschutt), Lötmaterial, Gardinenblei, Geschenkartikel sowie ggf. Angelgewichte und Jagdschrot. Mögliche Substitute für diese Bleiverwendungen sind auf ihre technische Eignung und die ökologischen Wirkungen zu überprüfen, um geeignete Ersatzmaterialien oder andere technische Lösungen zu ermitteln.

2.2 Cadmium

2.2.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.2-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Cadmium und Cadmiumoxid (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001)

Hauptname:	Cadmium (Cd)	Cadmiumoxid (CdO)
CAS-Nummer:	7440-43-9	1306-19-0
IUPAC-Name:	Cadmium	Cadmiumoxide
EINECS-Nummer:	231-152-8	215-146-2
Atomgewicht:	112,41 g/mol	
Molekulargewicht:		128,41 g/mol

Das Schwermetall Cadmium kommt nicht in eigenen abbauwürdigen Lagerstätten vor, es ist jedoch häufiger Begleiter unterschiedlichster Nichteisen (NE)-Metallerze. Bei deren Verhüttung wird es in Zwischenprodukten soweit angereichert, dass es daraus in hoher Reinheit hergestellt werden kann. Überwiegend wird Cadmium aus Zinkerzen gewonnen, die Erzeugung ist eng mit der Metallurgie des Zinks verknüpft. Cadmium weist ähnliche chemische Eigenschaften wie Zink auf.

Metallisches Cadmium hat als Legierungsbestandteil und als metallische Korrosionsschutzschicht technische Bedeutung erlangt. Ganz überwiegend wird das Metall jedoch zu den unterschiedlichsten Verbindungen weiterverarbeitet, die in Batterien, Pigmenten, PVC-Stabilisatoren und für die galvanische Beschichtung verwendet werden. Nachfolgend wird der Begriff Cadmium häufig für die Summe der Cadmiumanteile dieser Cadmiumverbindungen verwendet. In den Tabellen dieses Abschnitts wird (wie bei allen Schwermetallen) neben dem Metall nur eine Verbindung (Cadmiumoxid) gesondert aufgeführt.

Neben der gezielten Verwendung von Cadmium und der NE-Metallerzeugung sind die Cadmiumgehalte von Brennstoffen, von Eisenerzen, von Phosphaterzen (Dünngemittel) und von Rohstoffen der Steine- und Erdenindustrie weitere Quellen für Cadmiumbelastungen der Umwelt.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Toxizität

Verschiedene Cadmiumverbindungen (Cadmumoxid, Cadmiumchlorid, Cadmiumsulfat) sind aufgrund von Inhalationstests an Ratten als toxisch eingestuft. Zudem wird Cadmium als karzinogensuspekt betrachtet (Frimmel et al., 2002). Aufgrund seiner Ähnlichkeit mit dem für alle Biota essenziellen Calcium-Ion und auch dem Zink-Ion, wird das freie Cadmium-Kation schnell von Organismen aufgenommen. Die Gefährlichkeit steigt mit der aufgenommenen Menge, der Komplexität und der Lebenserwartung des Organismus. Dies hängt mit der fehlenden Abbaubarkeit und dem Bioakkumulationsvermögen von Cadmium zusammen (UBA, 2000). Bei Wirbeltieren kommt es zu chronischen Schädigungen von Niere, Leber, Knochenmark und des Herz-Kreislaufsystems (Frimmel et al., 2002). Außerdem wird vermutet, dass Cadmium Leber-, Lungen- und Prostatakrebs verursacht. Die "International Agency for Research on Cancer" (IARC) stufte Cadmium als krebserzeugend für den Menschen ein. Die WHO setzte für Cadmium einen vorläufigen, tolerierbaren wöchentlichen Einnahmewert von 7 µg/kg Körpergewicht fest (OECD, 1994).

Die Pflanzenverfügbarkeit von Cadmium ist deutlich höher als bei den meisten anderen Schwermetallen. Daher werden immer wieder relativ hohe Konzentrationen in verschiedenen Gemüsen und Speisepilzen gefunden. Neben den Innereien von Schlachttieren ist bei Rauchern Tabak eine weitere bedeutende Quelle für die Cadmiumaufnahme (EU, 2000b).

Als Bodenqualitätskriterium zum Schutz terrestrischer Lebensgemeinschaften wird vom Umweltbundesamt ein Wert von 0,4 mg Cd/kg Boden TS vorgeschlagen. Dieser Wert entspricht dem Vorsorgewert nach § 8 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für sandige Böden, in denen die Mobilität von Cadmium und damit die Bioverfügbarkeit (sowie Toxizität) tendenziell höher ist als in schluffigen/tonigeren Böden (UBA, 2000). Im aquatischen Bereich liegt die Wirkungsschwelle für die empfindlichsten Organismen, wie z. B. Kleinkrebse, bereits im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration der Oberflächengewässer von 0,009 bis 0,036 µg/l. Zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften wurde daher eine Zielvorgabe für Schwebstoffe von 1,2 mg Cd/kg TS festgelegt, die sich an der Hintergrundbelastung für Schwebstoffe orientiert (LAWA, 1998).

Abbaubarkeit und Bioakkumulation

Cadmium kann als chemisches Element grundsätzlich nicht abgebaut werden. Entscheidend für die Bioverfügbarkeit von Cadmium ist der pH-Wert des umgebenden Mediums, mit zunehmender Versauerung geht schlecht wasserlösliches CdO und CdS in wasserlösliche Cd-Ionen über. Dies kann durch Komplexbildner oder Chloride beschleunigt werden, wobei die Mobilisierung und damit die Bioverfügbarkeit des Cadmiums deutlich höher ist als bei anderen Schwermetallen (UBA, 2000).

Cadmium wird vorzugsweise in der Leber und Niere akkumuliert. Eine teilweise Exkretion findet über den Urin statt. Die biologische Halbwertszeit des Elements beträgt 13 – 47 Jahre (Frimmel et al., 2002). Die Konzentrationen nehmen daher in der Regel mit steigendem Lebensalter zu, was zu chronischen Cadmiumvergiftungen führen kann.

Tabelle 2.2-2: Stoffeigenschaften von Cadmium und Cadmiumoxid (Frimmel et al., 2002; EU, 2000b)

	Cadmium (Metall)	Cadmiumoxid
Aggregatzustand:	fest, verformbar	fest (Pulver)
Farbe:	silberweiß	grün gelb bis dunkelbraun
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften		
Wasserlöslichkeit:	praktisch unlöslich (0,05 mg/l bei pH 10,5)	praktisch unlöslich ($3,75 \cdot 10^{-5}$ mol/l)
Dichte:	8,64 g/cm ³	8,15 g/cm ³ (kub.kristallin) 6,95 g/cm ³ (amorph)
Dampfdruck:	133 Pa (394° C)	133 Pa (1.000° C)
Schmelzpunkt:	320,9 °C	Zersetzung bei 900 – 1.000 °C
Siedepunkt:	765 °C	Sublimation bei 1559 °C
Biotischer und abiotischer Abbau	nicht abbaubar	nicht abbaubar
Sorptionsverhalten		
K _D -Wert:	Schwebstoffe: > 100.000 l/kg	
Bioakkumulation	Cadmiumchlorid und –sulfat reichern sich in unterschiedlichen Organismen und menschlichen Organen an	

2.2.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Grundsätzlich werden im wässrigen Medium nicht einzelne Cadmiumverbindungen, sondern nur das Kation analytisch bestimmt. Die Abwasserverordnung (AbwV, 1999) gibt entsprechend DIN EN ISO 59 61 die Atom-Absorptionsspektrometrie (AAS) als Bestimmungsverfahren vor. Mit ihr lässt sich Cadmium bis zu einer Konzentration von 0,3 µg/l bestimmen (CEN, 1995). Nach BLMP (1999) liegt die Bestimmungsgrenze der Atom-Emissionsspektrometrie bei 0,035 – 0,07 µg Cd/l.

Gewässer/Sediment

Als natürliche Hintergrundbelastung der Flüsse wird ein geschätzter Wert von 0,009 bis 0,036 µg/l Cadmium zugrunde gelegt. Hohe Werte an gelösten Anteilen werden in sauren Gewässern gefunden (EU, 2000b). Ein wichtiger Teil der Cd-Gesamtgehalte im Süßwasser ist an Schwebstoffe adsorbiert. Der Hintergrundwert für die Cadmiumgehalte in feinkörnigen Sedimenten (Fraktion < 20 µm) wird für Deutschland mit 0,3 mg/kg angegeben. Regelmäßige Messungen werden schon seit 1986 durchgeführt, die gemessenen Konzentrationen liegen zwischen 1 und 10 mg/kg (siehe Tabelle 2.2-3).

Tabelle 2.2-3: Zeitliche Entwicklung der Cadmiumbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 1999)

	1988	1990	1992	1994	1996	1999
Donau	0,4	0,7	0,6	0,4	0,3	0,5
Rhein		1,8	1,7	1,2	1,3	0,8
Weser	11	9,6	25	3,6	2,1	4,9
Elbe	9,7	11,5	14,7	13	8,5	9,2
Oder					7,7	6,7

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Dabei ist zu berücksichtigen, dass seit 1992 an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt werden (1992:31; 2000:71). Es wurden dabei vorrangig Messstellen an größeren und mittleren Gewässern mit zu erwartender erhöhter Belastung ausgewählt, so dass für die weitgehend unbelasteten Messstellen keine Daten vorliegen. Die jeweils strengste Zielvorgabe für die Schutzwerte „Aquatische Lebensgemeinschaften“ und „Schwebstoffe/Sedimente“ wurde 1998 für Cadmium an 41 Prozent der 70 untersuchten LAWA-Messstellen eingehalten (Zielvorgabe für Cadmium im Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“ im Schwebstoff: 1,2 mg/kg). Bei der Güteklassifikation für Cadmium stellte sich zwischen 1994 bis 1998 eine etwa gleichbleibende Belastungssituation heraus (UBA, 2001a). Die Gütekasse II (<1,2 mg/kg Schwebstoff nach der strengsten Zielvorgabe über alle Schutzwerte) und besser wurde im Jahre 2000 für Cadmium an 46 Prozent der 71 LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen erfolgten, erreicht (UBA, 2001b), d. h. der Anteil hat sich seit 1998 etwas erhöht, erreicht aber nach wie vor nicht die Größenordnung anderer Schwermetalle. Wegen der bestehenden Zielvorgaben gibt es für alle relevanten Schwermetalle eine große Zahl von Monitoring-Daten und eine sehr detaillierte Auswertung. Daher werden nicht wie bei anderen prioritären Stoffen

COMMPS-Daten (EU-Kommission, 1999) bei der Bewertung berücksichtigt, zumal die LAWA-Auswertungen aktueller als die COMMPS-Daten sind.

Abwasser/Klärschlamm

Bei den Klärschlämmen finden regelmäßige Kontrollen statt, da für die landwirtschaftliche Verwertung Grenzwerte für mehrere Schwermetalle festgelegt sind. Diese sind zur Zeit in Überarbeitung, es sind deutlich niedrigere Grenzwerte zu erwarten. Die mittleren Konzentrationen an Cadmium in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen zeigt Tabelle 2.2-4:

Tabelle 2.2-4: Mittlere Konzentrationen an Cadmium in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001)

1977	1982	1994	2000	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
21	4,1	1,8	1,3	-94	10

2.2.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Ausgangsmaterialien für die Cadmiumgewinnung sind Rückstände der Zink-, Blei- und Kupfergewinnung aus den entsprechenden Erzen. Dabei dominieren die Zinkerze, deren Konzentrate üblicherweise zwischen 0,1 und 0,5 Prozent Cadmium enthalten. Je Tonne Zink können im Mittel 3 kg Cadmium gewonnen werden, bei den in der Bundesrepublik eingesetzten Gewinnungsverfahren liegt die Ausbringung über 3 kg Cd/t Zn. Die verfügbare Primärproduktion an Cadmium ist überwiegend an die Zinkproduktion gekoppelt, traditionell erzeugen einige Zinkhütten metallisches Cadmium gewissermaßen als Nebenprodukt (Ullmann, 1999). Cadmiumhaltige Rückstände aus der Erzeugung anderer NE-Metalle werden in diesem Prozess mitverarbeitet, ebenso Rückstände aus der Produktion und Verarbeitung von Cadmium. Über unterschiedliche Zwischenschritte wird das Cadmium in den Rückständen aufkonzentriert und schließlich elektrolytisch oder über Vakuumdestillation hochreines metallisches Cadmium gewonnen.

Aufgrund der geringen Cadmiumgehalte in den meisten Endprodukten kommen als Basis für eine Sekundärproduktion ausschließlich verbrauchte Batterien in Betracht. Für deren Aufarbeitung stehen in Europa geeignete Anlagen mit ausreichenden Kapazitäten zur Aufarbeitung von Akkumulatoren aus der industriellen Verwendung und dem Konsumbereich zur Verfügung. Während in Industrie und Gewerbe gute Recyclingquoten erzielt werden, werden bei Konsumgütern nur vergleichsweise niedrige Sammelraten der cadmiumhaltigen Batterien erreicht.

Mit der wachsenden Nachfrage und einem Anstieg der Zink-Hüttenproduktion stieg die Cadmium-Produktion in der Bundesrepublik ab den 50er Jahren beständig an und erreichte Ende der 70er Jahre mit einer jährlichen Produktion von über 1.300 t die höchsten Werte (Metallstatistik, versch. Jahrgänge). Ab 1980 setzte ein Rückgang der Produktion ein, und bis 2000 pendelte sich die Erzeugung in Deutschland auf etwa 1.100 t jährlich ein. Die aktuelle Produktion dürfte nur noch halb so groß sein. Ähnlich war die Entwicklung in Westeuropa, wenn auch zeitlich verzögert. Die Produktion von 3.800 t/a in 1970 stieg auf über 6.000 t/a in 1989 und lag in 2000 bei unter 5.000 t/a (Metallstatistik). Vergleichbar verlief die Entwicklung bei der Zinkproduktion in Deutschland. Sie erreichte 1987 ihr Maximum mit etwa 400.000 t/a (incl. DDR) und liegt seit 1998 bei etwa 360.000 t/a. Hingegen stieg die Zink-Hüttenproduktion in Westeuropa seit 1970 beständig an und lag in 2000 mit etwa 2,26 Mio. t um etwa 70 Prozent über dem Wert von 1970. Traditionell war Deutschland der wichtigste Zinkproduzent in Westeuropa, heute übersteigt die Produktion in Spanien die deutschen Werte und Frankreich liegt etwa gleichauf mit Deutschland. Beim Cadmium ist Belgien schon lange der bedeutendste Produzent Westeuropas, gefolgt von Deutschland.

Verwendung

Der Cadmiumverbrauch in Deutschland erreichte in den 70er Jahren Werte von über 2.100 t/a und lag damit deutlich über der Produktionsmenge. Aufgrund der Diskussion der toxischen Wirkungen von Cadmium und der schwedischen Cadmiumgesetzgebung erfolgte in Deutschland 1980 und 1981 eine rasche Verminderung des Cadmiumverbrauchs, bedingt durch Erfolge bei der Substitution dieses Metalls. Nach einer Stagnation des Verbrauchs setzte sich der Rückgang Ende der 80er Jahre fort, so dass in der Metallstatistik in den letzten Jahren für Deutschland nur noch ein konstanter Verbrauch von 750 t/a ausgewiesen wird, der auch für 2000 nicht aktualisiert wurde. Der Verbrauchsrückgang wurde durch einen kontinuierlichen Rückgang der Cadmiumverwendung in den früheren Haupteinsatzgebieten Pigmente, Stabilisatoren und galvanische Beschichtungen erreicht, während der Verbrauch für Batterien beständig angewachsen ist. Noch wesentlich deutlicher verlief diese Entwicklung in Belgien und Frankreich, die zwischen 1980 und 2000 erhebliche Steigerungen beim Cadmiumverbrauch zu verzeichnen hatten, obwohl auch in diesen Ländern andere Verwendungen rückläufig waren. Wegen der stark gestiegenen Verwendung für Batterien ist insgesamt in Westeuropa in dem betrachteten Zeitraum keine wesentliche Verringerung des Cadmiumverbrauchs zu beobachten. In 1998 und 1999 wurden mit über 6.800 t nach einem leichten Rückgang Mitte der 90er Jahre wieder etwa die Verbrauchswerte Ende der 70er Jahre erreicht. Für 2000 wird ein Verbrauch von 6.550 t für Westeuropa angegeben (Metallstatistik, 2001).

Metallisches Cadmium ist Ausgangsprodukt für die Herstellung verschiedenster Cadmiumverbindungen für die einzelnen Verwendungsbereiche. Neben dem Metall werden auch diese Verbindungen sowie daraus hergestellte Zubereitungen international gehandelt. Es ist daher sehr schwierig und aufwändig, die Cadmium-Verwen-

dung für die einzelnen Einsatzbereiche abzuschätzen. Balzer (1996) ermittelte diese Daten für den Zeitraum 1990 bis 1994 durch Befragung der Firmen der ersten Verarbeitungsstufen. Ausgehend von diesen Daten und ergänzt durch Angaben in Rentz et al. (2001) wurden vom Umweltbundesamt (2000) die verwendeten Mengen für die einzelnen Einsatzgebiete für das Jahr 1999 abgeschätzt (siehe Tabelle 2.2-5). Für das Jahr 2000 gibt das Umweltbundesamt für die Verwendung von Gerätebatterien einen Wert von 643 t an (UBA, 2001c). Laut Auskunft von Herstellern werden seit 2002 in Deutschland keine Ni/Cd-Gerätebatterien mehr produziert, sondern nur noch Batterien für industrielle Anwendungen. Nicht zu erfassen sind die Cadmiummengen, die in Zwischenprodukten oder als Bestandteile in Endprodukten (insbesondere Konsumgütern) importiert oder exportiert werden. Wie das Beispiel Gerätebatterien zeigt, kann dies ganz erhebliche Mengen betreffen. Damit ist die in Deutschland verbleibende Cadmiummenge in Endprodukten nicht quantifizierbar und eine Verknüpfung der Umweltbelastungen durch Cadmium mit den einzelnen Verwendungsbereichen nicht möglich.

Tabelle 2.2-5: Cadmium-Verwendung in Deutschland nach Einsatzgebieten in t für die Jahre 1994 (Balzer, 1996) und 1999 (UBA, 2000)

	1994	1999
Pigmente	104,3	70
Stabilisatoren	91,0	47
Batterien	611,2	> 605
Galvanotechnik	2,4	keine Angaben
Legierungen und Lote	3,2	marginal
Glasindustrie	14,5	< 14
Sonstige Produkte	6,7	< 7
Summe	833,3	ca. 748

Pigmente

Anorganische Pigmente waren lange Zeit die wichtigste Verwendung von Cadmium. Diese Pigmente bestehen aus Cadmiumsulfid oder es sind Mischkristalle aus Cadmiumsulfid und Cadmiumselenid, teilweise ist das Cadmium dieser Mischkristalle durch Zink ersetzt. Durch Veränderung der Selen- und Zinkanteile lässt sich eine breite Palette leuchtender Gelb-, Orange- und Rottöne einstellen, vom grünstichigen Gelb bis zu Tiefrot. Cadmiumpigmente haben neben hervorragenden koloristischen Eigenschaften (Brillanz, Deckvermögen, Farbstärke) auch sehr gute Verarbeitungseigenschaften (thermische Stabilität, Dispergierbarkeit, Resistenz gegen aggressive Medien). Für die Einfärbung langlebiger Gebrauchsgüter sind die hohe Lichtechtheit, die gute Witterungs- und Migrationsbeständigkeit sowie die Schutz-

funktion gegen UV-Strahlung von besonderer Bedeutung. Wegen des relativ hohen Preises im Vergleich zu mengenmäßig immer wesentlich bedeutenderen anorganischen Pigmenten, wurden Cadmiumpigmente dann eingesetzt, wenn mehrere der besonderen Eigenschaften dieser Pigmente gefordert wurden.

Nach Beginn der Substitutionsbemühungen wurden Cadmiumpigmente im Lacksektor zügig ersetzt, es blieben nur Spezialanstriche für hohe Temperaturbelastungen bei der Applikation oder beim Gebrauch. Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Substitution bei der Kunststoffeinfärbung, die über lange Zeit mehr als 90 Prozent der Verwendung von Cadmiumpigmenten ausmachte. Polyolefine, Styrolcopolymer, Polyamide und verschiedene Spezialkunststoffe waren wegen der hohen Verarbeitungstemperaturen und der teilweise aggressiven Kunststoffschmelzen die wichtigen Anwendungsfelder für Cadmiumpigmente (Endriß, 1997). Anwendungsbeschränkungen in einigen europäischen Ländern und die Suche der Pigmenthersteller nach geeigneten Alternativen führten zur Entwicklung unterschiedlichster organischer und anorganischer Pigmente und deren Kombinationen für die verschiedensten Anwendungen. Diese Alternativen sind jedoch meist mit höheren Kosten verbunden. Die Substitutionsbemühungen spiegeln sich in der "EU-Cadmiumverbotsrichtlinie" (EU, 1991a) wider, die ab bestimmten Stichtagen die Einfärbung der überwiegenden Menge der Kunststoffe verbietet. Die Verwendung von Cadmiumpigmenten in Anstrichstoffen wurde ebenfalls verboten. Inzwischen wurden die Entwicklungen weiter vorangetrieben und auch Langzeiterfahrungen mit den Substituten gesammelt, so dass sich die Einfärbung mit Cadmiumpigmenten auf wenige technische Kunststoffe beschränkt und der Cadmiumverbrauch hierfür in der Bundesrepublik und in vielen EU-Ländern mengenmäßig nur noch von geringer Bedeutung ist.

Beim Einfärben von keramischen Glasuren und Email sind die Pigmente besonders hohen Temperaturen ausgesetzt. Dies schließt den Einsatz organischer Pigmente aus und reduziert auch die Zahl der einsetzbaren anorganischen Pigmente. Bei Gelbtönen gibt es einige Alternativen, im Rotbereich sind Cadmiumverbindungen die einzigen brillanten Rotpigmente (Endriß, 1997). Als Alternative bleibt nur der Verzicht auf gewisse Farbtöne. Auch zum Einfärben von Glas werden hochtemperaturbeständige Pigmente benötigt. Wenn keine besonderen Anforderungen an die Transmission der Gläser gestellt werden, sind gangbare Alternativen verfügbar (Böhm/Tötsch, 1989). Bei Gläsern für Signalanlagen wird jedoch eine nahezu vollständige Durchlässigkeit im gelben und roten Farbbereich verlangt. Hierfür sind keine Alternativpigmente verfügbar. Heute kann diese Aufgabe durch entsprechende Innenlackierungen der Gläser gelöst werden.

Stabilisatoren

Ohne Stabilisatoren wäre eine Verarbeitung von PVC bei Temperaturen von 160 – 200°C nicht möglich, da sich dieser Kunststoff in diesem Temperaturbereich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Gelb- bis Dunkelbraunfärbung schnell zerstellt. Ist PVC starken Wettereinflüssen ausgesetzt, findet eine langsame Zersetzung schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt. Dem PVC werden daher vor der Verarbeitung Stabilisatoren zugesetzt, um eine gute Thermostabilität bei der Verarbeitung und eine gute Langzeitstabilität (Licht- und Wetterechtheit) zu erzielen. Je nach den Anforderungen an einzelne PVC-Produkte und deren Verarbeitung, wurden unterschiedliche Stabilisierungssysteme (Basis-Stabilisator und Co-Stabilisator(en)) entwickelt, die auch mit den anderen PVC-Additiven gut verträglich sein müssen.

Ein wichtiges Stabilisatorsystem sind Kombinationen der Carboxylate des Barium und Calcium mit Carboxylaten des Cadmium und Zink. Barium/Cadmium- Stabilisatoren verleihen den PVC-Produkten vor allem gute Langzeitstabilität bei hoher Licht- und Wetterechtheit und guter Anfangsfarbe. Es lassen sich sowohl glasklare Produkte als auch kompliziert geformte Profile herstellen. Zudem verfügen Ba/Cd-Stabilisatoren über ein günstiges Preis-/Leistungsverhältnis. Aufgrund dieser Eigenschaften waren sie bevorzugte Stabilisatorsysteme für Fensterprofile und andere PVC-Profile für die Außenanwendung sowie für Dachfolien etc. (Böhm/Tötsch, 1989), wofür auch ausreichende Langzeiterfahrungen vorlagen. Je nach Einsatzgebiet enthalten Ba/Cd-Stabilisatoren 1 – 15 Prozent Cadmium, bei einem Anteil von 0,5 – 2,5 Prozent am PVC-Endprodukt.

Anwendungsbeschränkungen in einigen europäischen Ländern sowie die "EU-Cadmiumverbotsrichtlinie" (EU, 1991a) haben zu einer zügigen Substitution von Ba/Cd-Stabilisatoren geführt, für die um 1980 für die Bundesrepublik noch ein Cadmiumverbrauch von etwa 500 t (fast 30 Prozent des Gesamtverbrauchs) angegeben wurden (Balzer/Rauhut, 1991). Zu Beginn wurden Ba/Cd-Stabilisatoren bei Innenanwendungen und kurzlebigen Produkten ersetzt, dann begann die Substitution bei Fenster- und Bauprofilen durch Blei-Stabilisatoren, da mit ihnen ausreichende Erfahrungen hinsichtlich Verarbeitungseigenschaften und Langzeiteignung vorlagen. Allerdings wurde diese Substitution durch einen wesentlich höheren Bleieinsatz erkauft (verglichen mit Cadmium etwa die zehnfache Bleimenge je Einheit PVC, wobei die 1,3-fache Dichte von Blei zu berücksichtigen ist). Inzwischen liegen auch gute Erfahrungen mit Ca/Zn- und organischen Stabilisatorsystemen vor, die ihrerseits die Blei-Stabilisatoren ersetzen können (vgl. Kapitel 2.1.3). Die Verwendung von Ba/Cd-Stabilisatoren war in Westeuropa im Jahre 2001 praktisch beendet (ESPA, 2002), aufgrund der langen Lebensdauer dieser Produkte sind jedoch noch größere Mengen in der Nutzung.

Batterien/Akkumulatoren

Batterien haben als netzunabhängige Quellen elektrischer Energie eine lange Tradition in typischen Einsatzfeldern der Notstromversorgung (Krankenhäuser, Rechneranlagen, Telefonzentralen, Signaltechnik, Alarmanlagen), als Starterbatterien für Automobile und Flugzeuge sowie für mobile Anwendungen (Taschenlampen, Spielzeug, Hörgeräte, Militär etc.). Außerdem haben sie eine schnelle Verbreitung in relativ neuen Märkten wie der mobilen Unterhaltungs-, Kommunikations- und Informationstechnik sowie bei mobilen Werkzeugen und in der Medizin gefunden. Man unterscheidet zwischen nicht wiederaufladbaren Primärbatterien (Primärzellen) und wiederaufladbaren Sekundärbatterien (Sekundärzellen, Akkumulatoren) in denen die chemische Reaktion, die die Stromquelle bildet, durch Anlegen einer äußeren Spannung umgekehrt, d. h. die Batterie wieder aufgeladen werden kann.

Nickel/Cadmium-Batterien haben sich nach den Bleibatterien zum zweitwichtigsten wiederaufladbaren Batteriesystem entwickelt. Da sie grundsätzlich wiederaufladbar sind, wird häufig wie beim Bleiakkumulator auch von Nickel/Cadmium-Akkumulatoren gesprochen. Sie erlauben eine hohe Zyklenzahl und Lebensdauer, sind elektrisch und mechanisch sehr robust, sind in einem größeren Temperaturbereich einsetzbar, ermöglichen ein schnelles Be- und Entladen, sie haben keine hohe Selbstentladung und sind unempfindlich gegen Tiefentladung. Nachteilig ist, dass sich die Kapazität der Batterie bei häufiger Teilentladung der entnommenen Ladung anpasst (Memoryeffekt). Ni/Cd-Akkumulatoren werden in offener und gasdichter Ausführung hergestellt. Beide Ni/Cd-Systeme haben einen alkalischen Elektrolyten; das Zellgefäß ist meist aus Stahl, teilweise auch aus Kunststoff. Geschlossene Systeme sind völlig wartungsfrei, sie werden deshalb auch an Stelle von Primärbatterien eingesetzt (Spielzeug, Taschenlampen, Unterhaltungselektronik, Messgeräte). Sie werden entsprechend in sehr unterschiedlichen Typen, Bauformen und Größen angeboten (EU, 2000a). Auch bei offenen Systemen gibt es eine große Zahl verschiedener Typen und Größen. Zu Einzelheiten des Aufbaus und des Chemismus' siehe z. B. Trueb/Rüetschi (1998) oder EU (2000b).

In Verbindung mit der rasanten Entwicklung in den Feldern der mobilen Kommunikations- und Informationstechnik wurden auch Sekundärbatterien entwickelt, die für diese Anwendungen noch besser angepasst sind als Ni/Cd-Akkumulatoren. Dies betrifft vor allem die Forderung nach geringerem Gewicht und Platzbedarf, aber auch mögliche Abstriche bei den vielfältigen Vorteilen der Ni/Cd-Akkumulatoren (mechanische Robustheit, Energiedichte). Für derartige Anwendungen haben sich inzwischen die Nickelmetallhydrid-(NiMH) und die Lithium-Ionen-Batterie für eine breite Anwendung bewährt die bereits mehr als 50 Prozent der Verwendung von Sekundärbatterien im Gerätебereich ausmachen (Rentz et al., 2001). Dieser hohe Marktanteil bedeutet aber nicht, dass sich die Absolutzahlen der Ni/Cd-Akkumulatoren bzw. der hierfür erforderlichen Cadmium-Verwendung reduziert hätten. Sie sind tendenziell sogar noch gestiegen. Insgesamt hat sich jedoch der Unterhaltungs-, Kommunikations- und Informationsmarkt für mobile Geräte sehr stark ausgeweitet

und gleichzeitig wurden Ni/Cd-Batterien aus diesen Feldern zunehmend verdrängt. Parallel hierzu hat sich jedoch der Markt für schnurlose Elektrowerkzeuge und elektrisches Spielzeug erweitert und diese Substitutionen kompensiert. Insbesondere bei den Elektrowerkzeugen haben Ni/Cd-Akkumulatoren eine starke Stellung, wegen der hohen verfügbaren Stromstärken, der mechanischen Robustheit, der Unempfindlichkeit gegen Tiefentladung, der schnellen Ladbarkeit, der Temperatur-Unempfindlichkeit und des günstigeren Preises. Aufgrund des technischen Potenzials alternativer Systeme, der Problematik der Cadmium-Verwendung, wegen des hohen Marktpotenzials und der Dynamik des Marktes liefern und laufen jedoch intensive Anstrengungen zur Verbesserung und Weiterentwicklung alternativer Gerätebatterien, die künftig zu einem Rückgang bei den Ni/Cd-Akkumulatoren führen dürften (Dreher/Ripp, 1998). Dies wird insbesondere zugunsten von NiMH-Batterien gehen, die weltweit als das technisch ausgereifteste der neuen Batteriesysteme angesehen werden (Köhler et al., 2001). In Deutschland werden inzwischen kaum mehr Ni/Cd-Gerätebatterien produziert; die deutschen Hersteller setzen überwiegend auf die neuen Batteriesysteme. Auf den Einsatz in Endprodukten dürfte sich dies allerdings bislang noch nicht gravierend ausgewirkt haben, da die oben genannten Tendenzen im Wesentlichen anhielten, und die NiMH-Batterien 20 – 30 Prozent teurer als Ni/Cd-Batterien sind (bei einer 40 Prozent längeren Leistung).

Galvanische Beschichtungen

Der Cadmium-Verbrauch in der Galvanotechnik erreichte 1976 mit etwa 420 t in der Bundesrepublik einen Höhepunkt (Balzer/Rauhut, 1991). Hauptabnehmer war die Automobilindustrie. Cadmium-Beschichtungen waren immer speziellen Anwendungen vorbehalten, bei denen neben dem Korrosionsschutz noch weitere vorteilhafte Eigenschaften wie Beständigkeit gegen Chloridionen (Seeklima, Streusalz), dauerhaft niedrige Reibwerte (Beweglichkeit auch bei seltener Nutzung), gute elektrische Leitfähigkeit, gute Löt- und Klebbarkeit, wenig voluminöse Korrosionsprodukte und dauerhaft gutes Aussehen genutzt wurden. Wenn mehrere dieser Eigenschaften gefordert waren, wussten die Anwendungstechniker, dass mit Cadmiumbeschichtungen hochwertige Lösungen zu erzielen waren. Dies war insbesondere für sicherheitsrelevante Teile in Kraftfahrzeugen und Flugzeugen von hoher Bedeutung.

Unter dem Eindruck der schwedischen Cadmium-Beschränkung gab es insbesondere in der Automobilindustrie und bei deren Zulieferern starke Anstrengungen zur Substitution. Bis 1983 hatte sich dadurch der Verbrauch in Deutschland auf etwa 200 t Cadmium verringert. Auch weiterhin gab es intensive Anstrengungen und Langzeituntersuchungen mit alternativen Beschichtungsmaterialien (bzw. -systemen), konstruktiven Änderungen, neuen Beschichtungstechniken und Abstrichen bei den Anforderungen an einzelne Bauteile (Böhm/Tötsch, 1989). Entscheidend für weitere Substitutionserfolge war, dass angepasst für den jeweiligen Anwendungsfall spezifische Substitutionslösungen untersucht und gefunden wurden. Etwa

ab 1990 wurden in neuen Kfz-Modellen in Deutschland nahezu keine Cadmiumbeschichtungen mehr eingesetzt und die Erfahrungen der Automobilindustrie wurden auf andere Branchen übertragen (Bätcher/Böhm, 1992). Heute spielt Cadmium bei galvanischen Beschichtungen in vielen westeuropäischen Ländern praktisch keine Rolle mehr.

Sonstige Verwendungen

Cadmium-Legierungen wurden in nennenswertem Umfang in Loten mit niedrigem Schmelzpunkt (Senkung des Silberanteils) und andererseits zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Hauptmetalls eingesetzt (geringerer Abrieb bei Stromleitern aus Kupfer; höhere Härte von Blei). Diese Anwendungen haben heute keine mengenmäßige Bedeutung mehr. Auch in Kontrollstäben für Kernreaktoren spielt der Cadmium-Verbrauch für entsprechende Speziallegierungen keine nennenswerte Rolle.

Die Bedeutung von Cadmium-Pigmenten für die **Glasindustrie** und beim Einfärben von **keramischen Glasuren und Email** wurde bereits unter den Pigmenten behandelt. Zu erwähnen ist schließlich die Verwendung von Cadmium-Verbindungen in **Solarzellen** (CdTe und CdS) und als **Katalysatoren**, die aber mengenmäßig nicht gesondert erfasst werden.

2.2.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

- Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a **Wasserhaushaltsgesetz** (WHG, 1996) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Zahl unterschiedlicher Industriebranchen spezifiziert sind. Soweit in der jeweiligen Branche relevant, wurden u.a. für die Schwermetalle spezifische Grenzwerte sowie ggf. ergänzende Regelungen nach dem Stand der Technik in die Anforderungen aufgenommen. Die branchenspezifischen Abwassergrenzwerte nach der Abwasserverordnung (AbwV, 1999) liegen für Cadmium im Allgemeinen bei 0,2 mg/l bzw. niedriger. Teilweise wurden auch produktionsspezifische Grenzwerte festgelegt (z. B. für die Nichteisenmetallherstellung, Eisen- und Stahlerzeugung/-gießerei, Herstellung anorganischer Pigmente).
- Nach dem **Abwasserabgabengesetz** (AbwAG, 1994) ist das direkte Einleiten von Abwasser in ein Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. U.a. sind die Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber abwasserabgaberelevante Parameter.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Cadmium sind dies:

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	1,2 mg/kg (0,07 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	S	1,5 mg/kg (0,09 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	T, F	1 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	B	5 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
Rhein	QO		1,0 mg/kg			IKSР, 2000
DEU		A	0,07 µg/l		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 ZV = Zielvorgabe (kursiv: Gesamtkonzentration aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet)
 A / S / T / F = aquatische Lebensgemeinschaft / Schwebstoffe/Sedimente / Trinkwasserversorgung / Berufs- und Sportfischerei
 QO = Qualitätsziel (quality objective)
 BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
 IKSР, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft:** Die TA Luft (2002) begrenzt allgemein die Emissionen der krebserzeugenden Schadstoffe der Klasse I Nr. 5.2.7.1.1 (As, Benzo(a)pyren, Cd, Co wasserlöslich, Cr (VI)) auf zusammen 0,15 g/h oder 0,05 mg/m³. Zusätzlich gilt für krebserzeugende Stoffe das generelle Emissionsminimierungsgebot.
- **17. BImSchV:** Müllverbrennungsanlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass der Mittelwert der Emissionen über die Probenahmezeit (0,5 – 2 Stunden) den Grenzwert von 0,05 mg/m³ Cadmium nicht überschreitet. Die **EU-Richtlinie 2000/76/EG** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert für Cadmium und Thallium von zusammen 0,05 mg/m³ fest. Die abwasserspezifischen Anforderungen dieser Richtlinie werden über Anpassung des Anhangs 47 der AbwV nach WHG geregelt.

Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Freiwillige Beschränkung** der deutschen Düngemittelhersteller, eine Konzentration von 40 g Cd/t P₂O₅ in ihren Produkten nicht zu überschreiten.
- **Klärschlammverordnung** (AbfKlärV, 1992): Verbot der Ausbringung von Klärschlamm bei Cadmiumkonzentrationen im Klärschlamm von über 10 mg Cd/kg TS Schlammrückstand. Für leichte Böden mit Tongehalt < 5% oder pH-

Wert 5-6 gilt für Cadmium 5 mg/kg TS. Liegen die Bodengehalte für Cadmium über 1,5 mg Cd/kg, darf Klärschlamm nicht aufgebracht werden.

- **Bioabfallverordnung** (BioAbfV, 1998): Der Höchstwert für Cadmium in Bioabfällen und in den aus Bioabfällen hergestellten Produkten liegt bei 1,5 mg Cd/kg TS (bei einer Maximalmenge von 20 t Bioabfall TM je Hektar) bzw. 1 mg Cd/kg TS (bei einer Maximalmenge von 30 t Bioabfall TM je Hektar innerhalb von drei Jahren).
- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung** (PanV, 1992): Vollständiges Anwendungsverbot für Cadmiumverbindungen.

Bezogen auf Emissionen aus Gebrauchsgegenständen

- **Batterieverordnung** (BattV, 1998): Die Verbraucher müssen alte Batterien und Akkumulatoren an den Handel oder an bestehende Rückgabestellen der kommunalen Abfallentsorger wie Recyclinghöfe oder Schadstoffmobile zurückgeben. Der Handel muss alte Batterien kostenlos zurücknehmen. Außerdem sind die Hersteller verpflichtet, die zurückgenommenen Batterien zu verwerten und nicht verwertbare Batterien zu entsorgen. Zur Umsetzung der **Richtlinie 98/101/EG** wurde die Batterieverordnung in 2001 geändert. U.a. wurde verboten, Geräte mit fest eingebauten schadstoffhaltigen Batterien in Verkehr zu bringen. Zudem dürfen keine Geräte in Verkehr gebracht werden, die nicht so gestaltet sind, dass nach Ende der Lebensdauer der Batterie eine mühelose Entnahme der Batterie durch den Verbraucher gewährleistet ist. Batterien, die mehr als 0,025 Gewichtsprozent Cadmium enthalten, sind als schadstoffhaltige Batterien zu bezeichnen.
- **Gesetz über die Entsorgung von Altfahrzeugen** (05.12.2001) zur Umsetzung der **Richtlinie 2000/53/EG**: Letzthalter von Altfahrzeugen haben grundsätzlich die Möglichkeit, diese unentgeltlich an den Hersteller zurückzugeben. Die Hersteller sind zur unentgeltlichen Rücknahme verpflichtet und haben die ordnungsgemäße Entsorgung sicherzustellen. Ab dem 01.07.2003 ist es grundsätzlich verboten, Fahrzeuge und Bauteile in Verkehr zu bringen, die die Schwermetalle Cadmium, Quecksilber, Blei und sechswertiges Chrom enthalten. Befristete Ausnahmen beim Cadmium sind Dickschichtpasten und Batterien für Elektrofahrzeuge.
- **Verpackungsverordnung** (VerpackV, 1998 - Umsetzung der **Richtlinie 94/62/EG**): Verpackungen oder Verpackungsteile dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn die Konzentration von Blei, Cadmium, Quecksilber und Chrom VI kumulativ folgende Werte nicht überschreitet: 600 ppm nach dem 30. Juni 1998, 250 ppm nach dem 30. Juni 1999, 100 ppm nach dem 30. Juni 2001.
- **Keramik-Bedarfsgegenständeverordnung**: Grenzwerte für Durchsickerungsverluste entsprechend **Richtlinie 84/500/EG**: 0,07 mg/dm² (bei nichtfüllbaren Gegenständen), 0,3 mg/l (Füllhöhe >25 mm), 0,1 mg/l (Füllvolumen >3 l).

Einstufung und Kennzeichnung

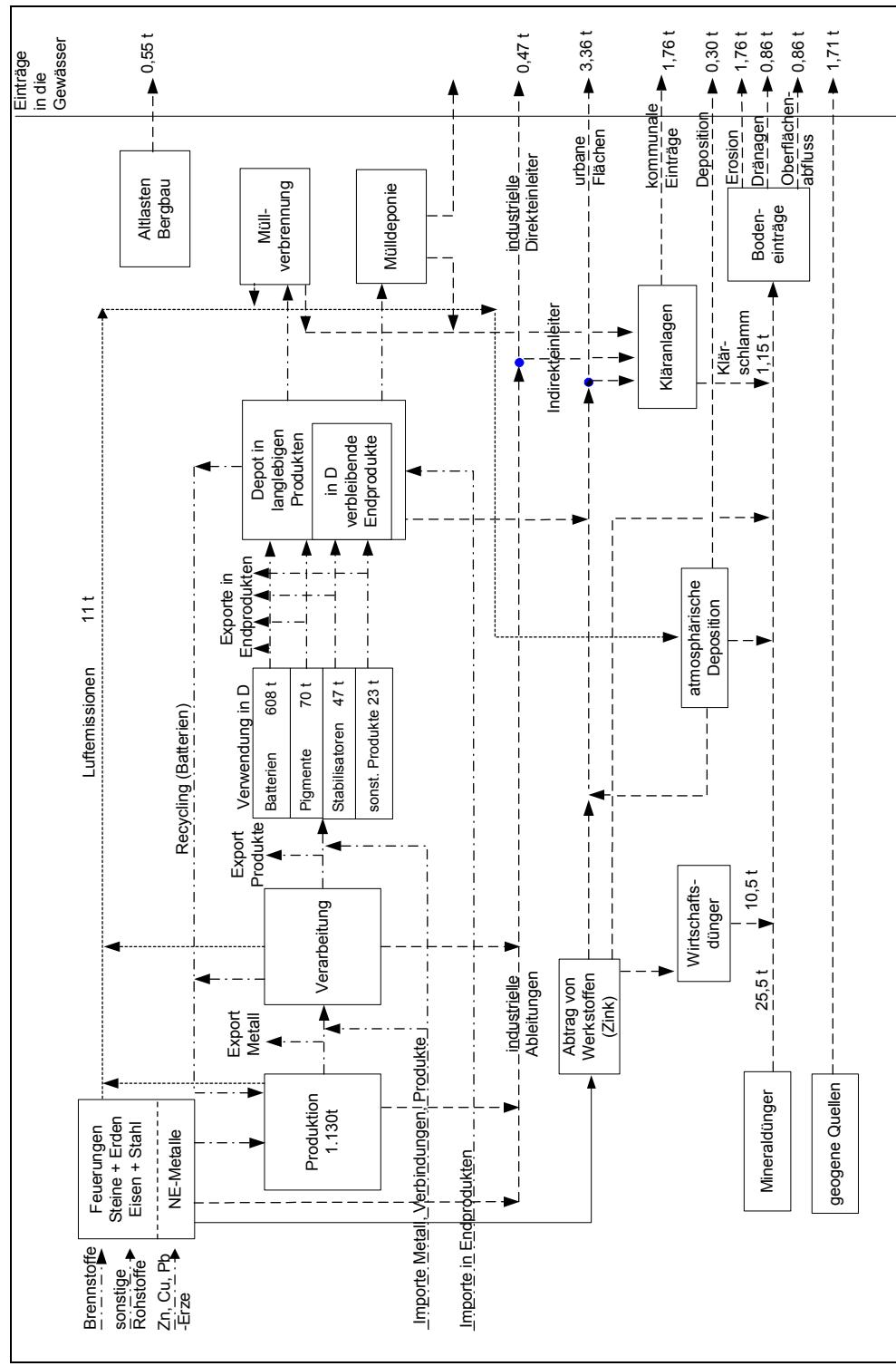
	Cadmium (Metall)	Cadmiumverbindungen
Wassergefährdungs-klasse	keine Einstufung	3
TRK-Wert	0,03 (E) mg/m ³ (Batterieherst.) 0,015 (E) mg/m ³ (übrige)	0,03 (E) mg/m ³ (Batterieherst.) 0,015 (E) mg/m ³ (übrige)
R + S-Sätze		R 22/23-25-48/49 S 45-53

2.2.5 Emissionspfade

Die Angaben über die Durchschnittsgehalte von Cadmium in der Erdkruste variieren zwischen 0,08 und 0,5 g/t (Ullmann, 1999). Es ist damit ein relativ seltenes Metall. Dennoch spielen die geogenen Einträge über das Grundwasser (1,71 t Cd in 2000) und die Gehalte in natürlichen Böden über den Erosionspfad (Abtrag von Oberboden) und auch die Dränagen (mit 1,76 t beziehungsweise 0,86 t Cadmium im Jahre 2000) für die Gewässerbelastung in Deutschland eine wesentliche Rolle (Fuchs et al., 2002).

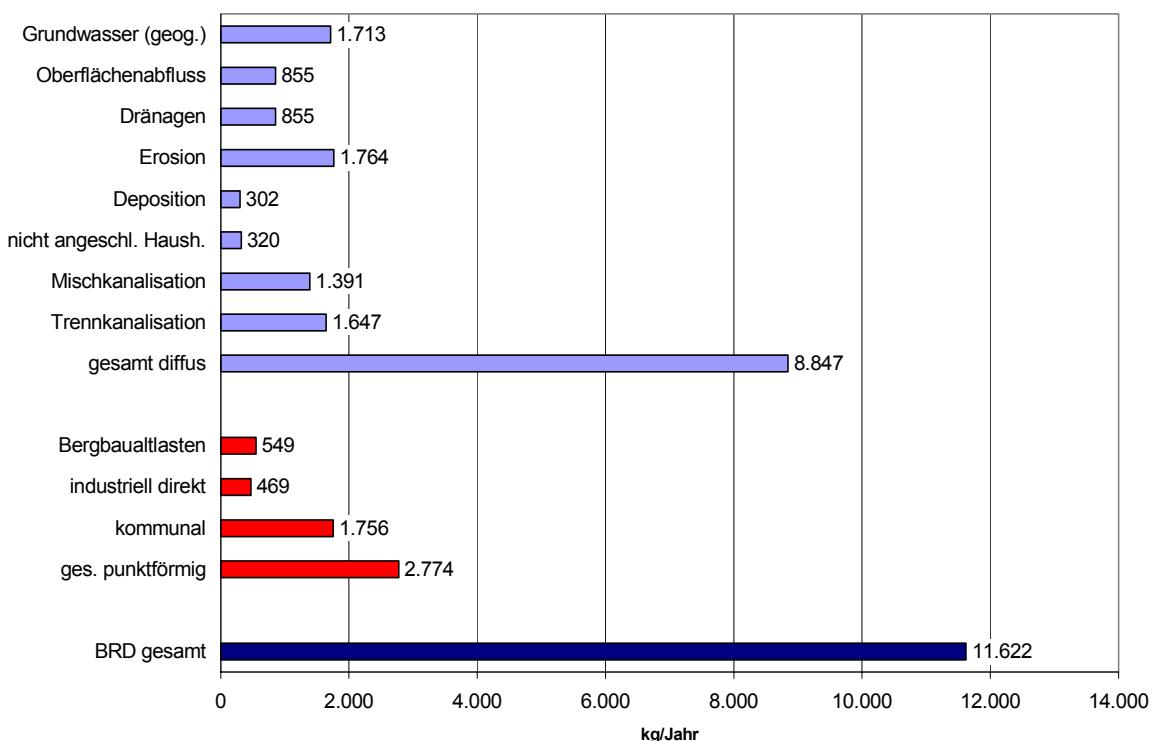
Aufgrund des Vorkommens von Cadmium als Begleitelement in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, übersteigen die anthropogenen Quellen die natürlichen Einträge in die Gewässer um ein Vielfaches. Die mit der Verwendung und Verarbeitung dieser Rohstoffe verbundenen Stoffströme sind über die Abwasser-, Abgas-, Abfall- und Produktpfade auf vielfältige Weise miteinander verknüpft, so dass es nicht möglich ist, den einzelnen Verwendungsbereichen die unterschiedlichen Gewässerbelastungen mit Cadmium zuzuordnen. In Abbildung 2.2-1 sind die wichtigsten Verknüpfungen dieser Stoffströme dargestellt. Soweit verfügbar wurden bei den einzelnen Stufen dieser Stoffströme die damit verbundenen Cadmiummengen angegeben. Überwiegend gelten diese Werte für das Jahr 2000, wenn nicht wurden die letzten davor verfügbaren Abschätzungen als quantitative Angaben berücksichtigt (z. B. für die gezielte Verwendung von Cadmium in unterschiedlichen Produktbereichen die Angaben aus Tabelle 2.2-5 für das Jahr 1999). Die am rechten Bildrand angegebenen Einträge in die Gewässer sind von Fuchs et al. (2002) übernommen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 2.2-2 aufgeschlüsselt nach den Anteilen der Einzelbeiträge am Gesamteintrag gesondert dargestellt.

Abbildung 2.2-1: Cadmiumproduktion und –verwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen



Natürgemäß spielen die Cadmium-Emissionen aus der Produktion und Verarbeitung dieses Schwermetalls eine Rolle. Balzer (1996) ermittelte für das Jahr 1994 für Deutschland insgesamt 0,2 t Cd-Emissionen mit dem Abwasser und 0,9 t an Emissionen in die Luft. Verglichen mit den 70er und 80er Jahren wurden die Emissionen aufgrund von überwiegend branchenspezifischen gesetzlichen Vorgaben erheblich gesenkt. Die Abluftemissionen wurden durch Schließung und Absaugung offener Systeme und durch Verbesserung der Filtertechniken (bei der Produktion des Metalls beziehungsweise dessen Verbindungen) vermindert sowie durch staubarme Applikationen, geschlossene Transportsysteme und entsprechende Abluftfilter bei der Verarbeitung cadmiumhaltiger Verbindungen. Aktuelle Angaben zu den Luftermissionen an Cadmium liegen nicht vor. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurde für Deutschland für 1999 ein Wert von 11 t abgeschätzt (EMEP, 2001), der als Vergleichswert in Abbildung 2.2-1 aufgenommen wurde. Auf der Abwasserveite hat sich die separate Erfassung und verbesserte Behandlung der belasteten Produktionsabwässer aller Verarbeitungsstufen durchgesetzt und zu entsprechenden Minderungen der Einträge geführt.

Abbildung 2.2-2: Cadmium-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden (Fuchs et al., 2002)



Die Cadmium-Produktion ist der NE-Metallindustrie, die Herstellung und Weiterverarbeitung von Cadmiumverbindungen überwiegend der Chemischen Industrie zuzuordnen. Diese beiden Branchen liefern die höchsten Beiträge zu den industriellen Direkteinleitungen, die mit 0,47 t Cadmium aus allen relevanten Branchen zusammen in 2000 nicht mehr als 4,0 Prozent der gesamten Gewässerbelastungen durch Cadmium ausmachten (Fuchs et al., 2002). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass ein Teil der von Balzer ermittelten Abwasseremissionen nicht bei den Direkteinleitungen erfasst sind, da insbesondere die weiterverarbeitenden Betriebe Indirekteinleiter sind, deren Abwässer in Kläranlagen eingeleitet werden und somit zu den kommunalen Einträgen in die Gewässer beitragen. Für die kommunalen Einträge wurde für das Jahr 2000 eine Cadmiummenge von 1,76 t ermittelt (vgl. Abb. 2.2-2). Als weiterer Beitrag zu den punktuellen Gewässerbelastungen durch Cadmium sind die Altlasten der unterschiedlichsten zurückliegenden Bergbauaktivitäten zu nennen, die von Fuchs et al. (2002) mit 0,55 t Cd für das Jahr 2000 abgeschätzt wurden. Industrielle Direkteinleitungen, kommunale Einträge und Bergbaualtlasten bilden die punktförmigen Belastungen, die in 2000 zusammen 23,9 Prozent der gesamten Cadmiumbelastungen der Gewässer ergaben.

Daraus wird deutlich, dass die diffusen Einträge heute den größeren Anteil der anthropogenen Cadmiumbelastungen der Gewässer verursachen. Zu den diffusen Einträgen tragen auch die industriellen Einträge in die Luft bei, insbesondere aus Branchen, die große Mengen an Rohstoffen mit Cadmium als Begleitelement umsetzen und große Abluftmengen erzeugen (Eisen und Stahl, Feuerungen, Steine und Erden). Sie führen einerseits zu atmosphärischen Depositionen direkt in die Gewässer (0,3 t Cd in 2000). Andererseits liefern die industriellen Depositionen dieser Branchen Beiträge zum niederschlagsbedingten Oberflächenabfluss von unversiegelten Flächen sowie zu den Cadmiumeinträgen von urbanen Flächen (über Trennkanalisation, Mischkanalisationenüberläufe und nicht an Kläranlagen angeschlossene Haushalte). Zu den Einträgen aus urbanen Flächen, die in 2000 bei 3,36 t Cd lagen, liefern Abträge von Materialien, die Cadmium als Begleitelement enthalten (insbesondere Produkte aus Zink und Zinklegierungen im Verkehrs- und Baubereich) einen wesentlichen Beitrag, der sich jedoch nicht quantifizieren lässt. Wegen der gestiegenen Qualitätsnormen für Zink nimmt dieser Beitrag sukzessive ab. Der Anteil aus dem Abtrag von Produkten in denen Cadmium gezielt eingesetzt wird ist heute relativ gering, da der Oberflächenschutz mit Cadmium und Cadmiumlegierungen schon seit einigen Jahren (Größenordnung der Lebensdauer dieser Produkte) nur noch geringe Bedeutung haben und in den übrigen Produkten die Cadmiumverbindungen während der Nutzung für einen Abtrag kaum zugänglich sind.

Für die Cadmiumeinträge aus niederschlagsbedingtem Oberflächenabfluss spielen Belastungen landwirtschaftlicher Flächen durch Mineraldünger, Wirtschaftsdünger und Klärschlamm eine große Rolle, die in 1991 zusammen bei über 30 t Cadmium lagen. Davon betrug der Anteil des Mineraldüngers 20,4 t, der Anteil des Wirtschaftsdüngers 8,4 t und der Anteil im Klärschlamm und Kompost 2,4 t (OECD,

1994). Für das Jahr 1999 wird ein Gesamtwert von 39 t angegeben (UBA, 2000), der sich entsprechend den obigen Verhältnissen folgendermaßen aufteilen dürfte: Mineraldünger 25,5 t, Wirtschaftsdünger 10,5 t sowie Klärschlamm und Kompost 2,4 t. Aus Angaben zu den mittleren Gehalten im Klärschlamm für das Jahr 2000 (BMU, 2001) errechnet sich für die ausgebrachte Klärschlammengen eine Cadmiumfracht von 1,15 t. Die Cadmiumbelastungen durch Düngemittel werden je nach den pH-Werten der Böden dort primär festgelegt, von Nutzpflanzen aufgenommen oder über den Regenabfluss abgetragen (abgeschätzt mit 0,84 t/a). Ein Teil der eingetragenen Mengen dürfte sich auch im Dränageabfluss oder – gebunden an Bodenpartikel – im Erosionsabfluss wiederfinden. Weitere Einträge aus der Anwendung von Mineral- und Wirtschaftsdünger entstehen durch Hofabläufe und Abdrift (0,02 t/a). Sie sind in Abbildung 2.2-2 dem Oberflächenabfluss zugeschlagen, der sich damit auf 0,86 t im Jahr 2000 summiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass beim Cadmium die anthropogenen Belastungen der Gewässer wesentlich größer als die natürlichen Belastungen sind. Es gibt eine große Zahl sehr unterschiedlicher, insbesondere diffuser Einträge, die aufgrund von Messwerten für einzelne Eintragspfade in der Summe abgeschätzt werden können, ohne jedoch die Beiträge einzelner Einträge zu diesen Eintragspfaden quantifizieren zu können. Die gezielte Produktion von Cadmium und Cadmiumverbindungen sowie deren Verwendung in Produkten liefern aufgrund des starken Rückgangs des Verbrauchs in vielen Verwendungsbereichen heute nur einen relativ kleinen Beitrag zur Gesamtbelastung der Gewässer mit Cadmium. Hinzu kamen die Erfolge bei der Reduktion der Emissionen bei der Produktion und Verarbeitung dieses Schwermetalls. Wegen der weitgestreuten Verteilung cadmiumhaltiger Produkte (heute insbesondere Batterien) und der in der Regel langen Lebensdauer (Speicherung von Cadmium in der Technosphäre), ist auf längere Sicht der geordneten Entsorgung oder dem Recycling dieser Produkte besonderes Augenmerk zu schenken, um weitere Einträge von Cadmium in die Umwelt zu minimieren.

2.2.6 Handlungsmöglichkeiten

Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert, werden zur Bewertung der Schwermetallbelastungen der Gewässer die LAWA-Zielvorgaben und deren Überprüfung an 70 Messstellen herangezogen, die so ausgewählt wurden, dass man an diesen Stellen mit erhöhten Belastungen rechnen kann. Zwar ist das Überwachungs- und Auswertungsverfahren und damit auch die Festlegung der Zielwerte bei allen Schwermetallen relativ schwierig, andererseits gibt es eine Vielzahl von Messdaten über längere Zeiträume sowie sehr neue Daten. Die aktuelle Ableitung eines Qualitätszieles für Cadmium und Cadmiumverbindungen stimmt mit der bisherigen Zielvorgabe überein (vgl. hierzu die Ausführungen in Abschnitt 2.2.4). Die jüngste Überprüfung der Zielvorgabe für Cadmium (UBA, 2001b) ergab, dass der Anteil der Messstellen, an denen die Gütekasse II oder besser eingehalten wird, in 2000 bei 46 Prozent lag.

Damit ist bei Cadmium grundsätzlich noch Handlungsbedarf angezeigt, der jedoch regional unterschiedlich sein kann.

Wenn auch die Verwendung von Cadmium in früher wichtigen Einsatzbereichen heute kaum noch eine Rolle spielt, tragen doch die Belastungen aus der gezielten Verwendung noch mit einem merklichen Teil zu den Cadmiumbelastungen in Deutschland bei (vgl. Abschnitt 2.2.5). Hier sind insbesondere die Einträge aus urbanen Flächen, aber auch die aus kommunalen Kläranlagen zu nennen (vgl. Abbildung 2.2-2). Cadmium-Verbindungen, die früher in größerem Umfang zur Stabilisierung von PVC und zur Einfärbung höherwertiger Kunststoffe eingesetzt wurden, sind während der Nutzung nur in geringem Umfang einem mechanischen Abtrag unterworfen und ansonsten stabil in der Kunststoffmatrix festgelegt. Sie sind daher für die direkten Gewässerbelastungen kaum relevant. Gelangen diese Kunststoffe jedoch in Müllverbrennungsanlagen, so wird der Kunststoff zerstört, und Cadmium gelangt zu über 80 Prozent vorwiegend als Chlorid, in den Flugstaub. Die zulässigen Emissionen sind durch die 17. BImSchV festgelegt. In Kapitel 2.2.3 ist erläutert, dass sowohl Cadmium-Stabilisatoren als auch Cadmium-Pigmente heute keine bzw. kaum mehr eine Rolle spielen, da sie durch geeignete Substitute ersetzt wurden. In unterschiedlichen Produkten mit langer Lebensdauer (insbesondere Bauprodukte wie Fenster, sonstige Außenprofile, Dachfolien sowie Flaschenkästen und verschiedene technische Kunststoffprodukte) sind jedoch noch große Cadmiummengen in der Nutzung "gespeichert". Das bedeutet, dass diese Produkte nicht in Müllverbrennungsanlagen entsorgt werden, sondern hierfür möglichst gut funktionierende Sammelsysteme etabliert werden sollten, um diese Materialien weitgehend sortenrein einer Wiederverwendung zuzuführen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Recyclinganteil der Neuware möglichst hoch ist und eine Verschleppung der Cadmiumgehalte in andere Produktbereiche vermieden wird.

Nickel/Cadmium-Batterien sind heute das mit weitem Abstand wichtigste Einsatzgebiet von Cadmium und damit der wichtigste Eintrag in den Konsumkreislauf. Auch hierbei ist das Cadmium während der Nutzung keinem Abtrag unterworfen und damit für direkte Gewässerbelastungen nicht relevant. Allerdings ist kein den Blei-Akkumulatoren vergleichbares Recyclingsystem etabliert. Zwar existieren ausreichende Kapazitäten zur Aufarbeitung von Ni/Cd-Batterien (vgl. Rentz et al., 2001), jedoch konnte trotz Batterierichtlinie (EU, 1991b: Kennzeichnungspflicht und Ausbaubarkeit von Gerätebatterien; Gebot, Batterien und Akkumulatoren gesondert einzusammeln) über mehrere Jahre eine Rücklaufquote von deutlich mehr als 30 Prozent nicht erreicht werden. Ein Großteil dieser Batterien wird damit über den Hausmüll entsorgt (UBA, 2002). Angesichts eines möglichen Verbots von Ni/Cd-Akkus über die Begrenzung zulässiger Cadmiumgehalte, entsprechend der Situation bei quecksilberhaltigen Batterien (EU, 1991b; EU, 1998), wurde von den Batterieherstellern ein Monitoring für Ni/Cd-Akkumulatoren (Industrie- und Gerätebatterien) initiiert. Mit dieser Aktivität "CollectNiCd" (GRS, 2001) soll nachgewiesen werden, dass durch ausreichende Rücklaufraten für Ni/Cd-Batterien eine

freiwillige Selbstverpflichtung der Industrie möglich ist, mit der der unkontrollierte Eintrag von Cadmium in die Umwelt Schritt für Schritt verringert werden kann. Aufgrund des sehr vielfältigen Einsatzspektrums von Gerätebatterien und ihrer geringen Größe ("Mülltonnengängigkeit") wird jedoch bezweifelt, dass die in Diskussion befindlichen Rücklaufquoten von 75 Prozent für Gerätebatterien (und 95 Prozent für Starterbatterien) zu erreichen sein werden (Rentz et al., 2001). Es wird daher von den Autoren vorgeschlagen, im Rahmen der geplanten neuen EU-Richtlinie den Einsatz von Ni/Cd-Batterien mit einer Übergangsfrist bis etwa 2008 zu verbieten (unter Berücksichtigung von Ausnahmeregelungen), da NiMH-Batterien, abgesehen vom Einsatz bei besonders extremen Temperaturen (z. B. Flugzeuge), eine gute Alternative sind. Eine entsprechende Formulierung im Entwurf der neuen EU-Batterierichtlinie wurde zurückgezogen, ein neuer Entwurf der Richtlinie ist noch in Bearbeitung. Das Umweltbundesamt hat in einer Pressemitteilung (UBA, 2002) eine Beschränkung des Cadmiumgehaltes von Batterien als letzte Möglichkeit gesehen, weitere Cadmiumeinträge in die Umwelt zu vermeiden. Aufgrund der Batterieverordnung ist in Deutschland auch für NiMH-Batterien eine Rücknahme- und Verwertungspflicht festgelegt. Diese Batterien lassen sich relativ problemlos bei der Herstellung von Edelstahl verwerten. Um künftige Nickeleinträge in die Umwelt zu minimieren, ist daher eine entsprechende Regelung auf EU-Ebene angezeigt (schrittweise Reduzierung der Einträge prioritärer Stoffe).

Eine weitgehende Verringerung des Cadmiumverbrauchs für Batterien, gleichgültig ob durch Verbot oder aufgrund hoher Recyclingquoten, bedeutet, dass in der Zinkindustrie entsprechende Mengen cadmiumhaltiger Rückstände anfallen, die gezielt aus der Zinkerzeugung ausgeschleust und als Sonderabfall deponiert werden müssen. Dies wird in Deutschland bereits von Zinkerzeugern praktiziert, die ihre Cadmiumerzeugung wegen fehlender Wirtschaftlichkeit bereits reduziert oder eingestellt haben (vgl. hierzu die Angaben zur Produktion von Cadmium und Zink in Abschnitt 2.2.3). Von Rentz et al. (2001) wird als flankierende Maßnahme die Möglichkeit der Bereitstellung kostengünstiger Untertagekapazitäten (Subventionierung) für die Entsorgung dieser Rückstände diskutiert, um Wettbewerbsnachteile gegenüber Konkurrenten zu vermeiden, die kostengünstigere Entsorgungsmöglichkeiten haben.

Neben der gezielten Verwendung von Cadmium und Cadmiumverbindungen können auch ungewollte Einträge zu spürbaren Gewässerbelastungen führen (vgl. hierzu Abschnitt 2.2.5). Wegen der vielfältigen und mengenmäßig bedeutenden Verwendung von Zink sind hier die Restgehalte an Cadmium in diesen Produkten zu nennen, die mit dem Zink in die Umwelt gelangen können. Für viele Zinkanwendungen werden heute hohe Qualitätsanforderungen an das eingesetzte Zink gestellt, die mit erhöhten Cadmiumgehalten nicht eingehalten werden können. Dies gilt sowohl für Zinkhalbzeug als auch für den Oberflächenschutz durch galvanische oder thermische Verzinkung. Entsprechend weisen die in der EU gültigen Qualitätsnormen für Zink Höchstgehalte für Cadmium auf, die von den Zinkerzeugern

eingehalten werden. Ein offener Punkt ist die Verwendung von Recycling-Zink aus nicht EU-Ländern, das von manchen Verarbeitern (insbesondere Feuerverzinkung) eingesetzt wird und dessen Qualität nicht genügend kontrolliert werden kann.

Weitere Handlungsmöglichkeiten bieten sich bei den Gewässereinträgen durch die Landwirtschaft über Düngemittel und Klärschlämme. Die Verringerung der Belastung von Wirtschaftsdüngern und Klärschlämmen wird sich aufgrund der oben genannten Anstrengungen zur Verminderung des Einsatzes von Cadmium weiter fortsetzen. Die Verringerung dieser Einträge ist auch Gegenstand einer Überarbeitung bestehender Grenzwerte. Ein stark zu beachtender Eintragspfad sind Mineraldünger, d. h. vor allem Phosphatdünger, da Cadmium ein Begleitelement von Rohphosphaten ist. Je nach Herkunft schwanken die Cadmiumgehalte von Rohphosphaten in einem weiten Bereich (Bätcher/Böhm, 1992). Deutsche Hersteller begrenzen aktuell die Cadmiumgehalte ihrer Phosphatdünger (freiwillige Vereinbarung), indem sie Rohphosphate bzw. Phosphorsäure mit dem erforderlichen niedrigen Cadmiumgehalt einsetzen. Wegen der beschränkten Verfügbarkeit dieser Rohphosphate ist diese Strategie jedoch nicht unbegrenzt durchzuhalten. Unterschiedliche Verfahren zur Abtrennung von Cadmium auf dem Weg vom Rohphosphat zum Phosphatdünger sind prinzipiell verfügbar, aber aufgrund der aktuellen Preise für Rohphosphat unterschiedlicher Qualitäten nicht wirtschaftlich. Eine Arbeitsgruppe der Agrar- und Umweltministerkonferenz "Cadmiumanreicherung in Böden/einheitliche Bewertung von Düngemitteln" hat Vorschläge zur Begrenzung der Schadstofffracht in Böden durch Düngemittel entwickelt und sie im August 2000 vorgestellt (UBA, 2000). Alternativ wird ein frachtbezogener und ein düngemittelbezogener Ansatz diskutiert. Eine abschließende Bewertung steht noch aus. Das Europäische Parlament hat 1998 einen ersten Vorstoß zur Harmonisierung der Cadmiumgrenzwerte in mineralischen Düngemitteln unternommen, um insbesondere die sehr unterschiedliche rechtliche Situation in einzelnen EU-Ländern zu vereinheitlichen, die von sehr niedrigen zulässigen Cadmiumgehalten bis zum Fehlen jeglicher Vorgaben reicht. Diese Vereinheitlichung erscheint notwendig, da beispielsweise in Deutschland der importierte Anteil an Phosphatdüngern wesentlich höher als der eigenproduzierte Anteil ist.

Zu den Cadmium-Einträgen aus der Landwirtschaft tragen nicht nur die Bodenbelastungen durch Düngemittel, sondern auch die natürlichen Cadmiumgehalte der Böden bei, die durch Erosion in die Gewässer gelangen. An besonders erosionsgefährdeten Standorten können entweder eine verstärkte Beratung der Landwirte oder entsprechende Bewirtschaftungsauflagen (vgl. Böhm et al., 2002) dazu beitragen, dass durch geeignete Bodennutzung und –bearbeitung die Bodenerosion deutlich verringert wird. In beiden Fällen wäre eine Reduktion aller Schwermetalleinträge und zudem auch eine Reduktion der Nährstoffeinträge (insbesondere Phosphat) zu erreichen.

2.3 Nickel

2.3.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.3-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Nickel und Nickeloxid
(Frimmel et al., 2002; Merck, 2001)

Hauptname:	Nickel (Ni)	Nickel(II)oxid (NiO)
CAS-Nummer:	7440-02-0	1313-99-1
IUPAC-Name:	Nickel	Nickel(II) oxide
EINECS-Nummer:	231-111-4	215-215-7
Atomgewicht:	58,70 g/mol	
Molekulargewicht:		74,71 g/mol

Der Anteil von Nickel in der Erdkruste wird auf 0,008 Prozent geschätzt. Damit steht Nickel in der Häufigkeitsliste der Elemente an 24. Stelle hinter Chrom, aber mit einer höheren Häufigkeit als Zink, Kupfer oder Blei (Ullmann, 1991). Nickel kommt fast immer vergesellschaftet mit Schwefel, Kieselsäure, Arsen oder Antimon vor, meist mit Kobalt chemisch gebunden. Wichtige Minerale sind: Rotnickelkies (NiAs) und Weißnickelkies ($\text{Ni,Co,Fe}\text{As}_3$). Für die Gewinnung bedeutender sind sulfidische Nickelerze (z. B. Magnetkies (Fe,Cu,NiS), Garnierit ($\text{Ni,Mg}_6(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und andere Nickelsilikate.

Reines, massives Nickel ist sehr widerstandsfähig gegen Luft, Wasser, nichtoxidierende Säuren, Alkalien und viele organische Stoffe. Es ist leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, wird jedoch von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen (Passivierung). Bei pH-Werten oberhalb von 6,7 liegt Nickel immobil im Boden bzw. Sediment als Ni(OH)_2 vor, unterhalb pH = 6,7 wird es wieder löslich. Saurer Regen trägt daher zur Ni-Mobilität bei. Die Wertigkeiten von Nickel sind +2, (+3), (+4). In den Tabellen dieses Abschnitts wird (wie bei allen Schwermetallen) neben dem Metall nur eine Verbindung (Nickel(II)oxid) gesondert aufgeführt.

Nickel ist ein silberglänzendes Metall, das sich ähnlich wie Eisen polieren, schmieden, schweißen, zu Blech walzen und zu Draht ziehen lässt. Die herausragende Bedeutung von Nickel liegt darin, dass es als Legierungsbestandteil die Festigkeit, Härte und Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe über einen weiten Temperaturbereich erhöht. Nickel ist daher vor allem ein wesentlicher Bestandteil rostfreier, säure- und hitzebeständiger Stähle, von Bau- und Werkzeugstählen, Lagermetallen und Gusslegierungen. Es dient als Überzugsmetall sowie als Legierungsbestandteil von Münzen und Modeschmuck. Weitere Verwendungen von

Nickel und Nickelverbindungen sind Batterien, Pigmente und Katalysatoren. Neben der gezielten Verwendung von Nickel sind Brennstoffe (Erdöl, Kohle) weitere Quellen für Nickelbelastungen der Umwelt.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Toxizität

Nickel zeigt gegenüber allen Organismengruppen annähernd die gleiche Toxizität (Frimmel et al., 2002). Es liegen längerfristige Untersuchungen zu NOEC-Werten für die Organismengruppen Algen, Kleinkrebse und Fische vor.

Nickel, Nickellegierungen und nickelhaltige Lösungen wirken als Hautallergen, das bei sensibilisierten Personen Dermatitis auslösen kann. In Europa und den USA gelten 10 Prozent der Frauen und 1 Prozent der Männer als sensibilisiert gegen Nickel (EU, 1998b). Dies ist vor allem von Bedeutung bei intensivem Hautkontakt wie er bei nickelhaltigem Schmuck auftritt.

Für metallisches Nickel und einige Nickelverbildungen (insbesondere Nickelsulfid) wurden in höheren Konzentrationen im Tierversuch kanzerogene und keimschädigende Wirkungen auf Säugetiere nachgewiesen (Frimmel et al., 2002). Die MAK-Komission hat zudem Nickel ("in Form atembarer Stäube/Aerosole von Nickelmetall, Nickelsulfid, Nickeloxid und Nickelcarbonat, wie sie bei Herstellung und Weiterverarbeitung auftreten können") als III A1-Stoffe eingestuft, d. h. als für den Menschen krebserzeugende Stoffe (Endriß, 1997). Nickeltetracarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), eine wichtige Zwischenstufe bei der Nickel-Reinstherstellung, gehört zu den sehr starken Inhalationsgiften (Frimmel et al., 2002).

Abbaubarkeit und Bioakkumulation

Nickel kann als chemisches Element grundsätzlich nicht abgebaut werden. Nickel und die meisten Nickelverbindungen sind nicht wasserlöslich. Wasserlösliche und damit besonders wassergefährdende Nickelverbindungen sind Nickelsulfat, Nickelchlorid und Nickelnitrat. Das Sulfat und Chlorid haben technische Bedeutung in der Galvanotechnik und das Nitrat für die Herstellung von Nickelhydroxid zur Verwendung in Batterien.

Nickel zählt zu den Spurenelementen. Die tägliche Ni-Aufnahme, vor allem durch die Nahrung, schwankt zwischen ca. 0,1 - 0,6 mg pro Tag. Hiervon werden nur ca. 5 Prozent vom Körper resorbiert und über den Urin innerhalb von Tagen weitgehend ausgeschieden (Normalwerte: 2 µg/l Ni im Urin).

Nickel reichert sich in unterschiedlichem Maße auch in Wassertieren (Frimmel et al., 2002) und besonders auch in verschiedenen Pflanzen an. An Standorten mit hohen Nickelgehalten im Boden wurden hohe Konzentrationen in Pflanzen gefunden (Ullmann, 1991).

Tabelle 2.3-2: Stoffeigenschaften von Nickel und Nickeloxid (Merck, 2001; Frimmel et al., 2002; Ullmann, 1991)

	Nickel (Metall)	Nickel(II)oxid
Aggregatzustand:	fest	fest (Pulver)
Farbe:	silberweiß	grüngrau oder schwarz
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften		
Wasserlöslichkeit:	unlöslich (20 °C)	1,1 mg/l (20 °C)
Dichte:	8,9 g/cm ³	6,67 g/cm ³
Dampfdruck:	133 Pa (1810 °C)	
Schmelzpunkt :	1455°C	1990 °C
Siedepunkt :	2732°C	
Biotischer und abiotischer Abbau	nicht abbaubar	nicht abbaubar
Sorptionsverhalten		
K _D -Wert:	Schwebstoffe: 10.000-80.000 l/kg	
Bioakkumulation	Nickelsulfat, -chlorid und -nitrat reichern sich in Wasser-tieren und stärker in verschiedenen Pflanzen an	

2.3.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Grundsätzlich werden im wässrigen Medium nicht einzelne Nickelverbindungen, sondern nur das Kation analytisch bestimmt. Die Abwasserverordnung (AbwV, 1999) gibt entsprechend DIN EN ISO 11885 die induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie als Bestimmungsverfahren vor. Mit ihr lässt sich Nickel bis zu einer Konzentration von 0,2 – 0,5 µg/l nachweisen (BLMP, 1999).

Gewässer/Sediment

Die natürliche Nickel-Konzentration in anthropogen und geogen unbelasteten Fließgewässern liegt im Bereich von 0,6 – 2,2 µg/l. Ein wichtiger Teil der Ni-Gesamtgehalte im Süßwasser ist an Schwebstoffe adsorbiert. Regelmäßige Messungen werden schon seit 1986 durchgeführt, die Konzentrationen liegen hier typischer-

weise zwischen 30 und 80 mg/kg (siehe Tabelle 2.3-3). Hohe Werte an gelösten Anteilen werden in sauren Gewässern gefunden.

Tabelle 2.3-3: Zeitliche Entwicklung der Nickelbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 1999)

	1988	1990	1992	1994	1996	1999
Donau	41,0	33,3	38,0	46,0	41,0	35,0
Rhein			47,5	43,0	46,5	41,0
Weser	49,0	66,0	83,0	30,0	43,0	48,5
Elbe	67,8	103	64,7	81,1	66,8	66,0
Oder					65	50,8

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Dabei ist zu berücksichtigen, dass seit 1992 an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt werden (1992:31; 2000:71). Es wurden dabei vorrangig Messstellen an größeren und mittleren Gewässern mit zu erwartender erhöhter Belastung ausgewählt, so dass für die weitgehend unbelasteten Messstellen keine Daten vorliegen. Die jeweils strengste Zielvorgabe für die Schutzgüter „Aquatische Lebensgemeinschaften“ und „Schwebstoffe/Sedimente“ wurde 1998 für Nickel an 59 Prozent der 70 untersuchten LAWA-Messstellen eingehalten (Zielvorgabe für Nickel im Schutzgut „Schwebstoff/Sedimente“ im Schwebstoff: 50 mg/kg) (UBA, 2001a). Die Gütekasse II (< 50 mg/kg) und besser wurde im Jahre 2000 für Nickel an 55 Prozent der 71 LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen erfolgten, erreicht (UBA, 2001b), d. h. der Anteil mit Gütekasse II hat sich gegenüber 1998 etwas verringert und liegt damit niedriger als bei Quecksilber oder Blei. Wegen der bestehenden Zielvorgaben gibt es für alle relevanten Schwermetalle eine große Zahl von Monitoring-Daten und eine sehr detaillierte Auswertung. Daher werden nicht wie bei anderen prioritären Stoffen COMMPS-Daten (EU-Kommission, 1999) bei der Bewertung berücksichtigt, zumal die LAWA-Auswertungen aktueller als die COMMPS-Daten sind.

Abwasser/Klärschlamm

Bei den Klärschlämmen finden regelmäßige Kontrollen statt, da für die landwirtschaftliche Verwertung Grenzwerte für mehrere Schwermetalle festgelegt sind. Diese sind zur Zeit in Überarbeitung, es sind deutlich niedrigere Grenzwerte zu erwarten. Die mittleren Konzentrationen an Nickel in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen zeigt Tabelle 2.3-4:

Tabelle 2.3-4: Mittlere Konzentrationen an Nickel in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001)

1977	1982	1994	2000	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
131	48	32	28	-79	200

2.3.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Wirtschaftliche Bedeutung für die Nickel-Gewinnung haben einerseits sulfidische Nickelerze und andererseits Nickeloxide oder -silikate. Abhängig vom eingesetzten Erz und den verwendeten Produktionsverfahren, werden bei der Nickel-Gewinnung noch eine Reihe weiterer Metalle als Nebenprodukte gewonnen (Kobalt, Kupfer, Platinmetalle etc.) Ein Großteil des erzeugten Nickels wird als Stahlveredler und für sonstige Legierungen eingesetzt, wobei ein bestimmter Restgehalt an Begleitelementen (insbesondere Co, Cu) zulässig ist. Daher wird nur ein relativ geringer Anteil als Reinstnickel benötigt und einem separaten Raffinationsprozess unterworfen (im Gegensatz zum überwiegenden Anteil des benötigten Kupfers).

In Deutschland findet keine Primärproduktion von Nickel statt, jedoch werden erhebliche Mengen an Nickel mit dem Recycling von Edelstahlschrott und nickelhaltigen Legierungen wiederverwendet. Weltweit wichtigster Nickelproduzent ist Russland, gefolgt von Kanada und Japan (Metallstatistik, 2000). Die wichtigsten europäischen Nickelproduzenten sind Norwegen, Finnland und Großbritannien (überwiegend Verarbeitung importierter Nickel-Matte). Die Nickel-Produktion hat seit 1950 in Europa und weltweit kontinuierlich zugenommen (zwischen 1970 und 1990 jeweils etwa Verdoppelung der produzierten Mengen).

Verwendung

Entsprechend der Produktion ist naturgemäß auch die Nickel-Verwendung in Deutschland, Europa und weltweit über einen längeren Zeitraum, abgesehen von konjunkturellen Schwankungen, kontinuierlich angestiegen. Dieser Anstieg betraf alle wichtigen Verwendungsbereiche. Detaillierte Angaben zum Nickel-Verbrauch in Deutschland für die einzelnen Verwendungsbereiche werden jährlich von der Fa. Alloy Metals and Steel in Xanten für das Nickel Development Institute in Toronto ermittelt (Pariser, 2002). Da Edelstähle sowie Nickel-Basis-Legierungen in erheblichem Umfang international gehandelt werden, unterscheidet diese Auswertung zwischen "First Use" und "End Use". Deutschland erzielt bei Edelstählen und Nickel-Basis-Legierungen größere Ausfuhrüberschüsse, so dass beispielsweise für 2000

der "First Use" bei 106.600 t und der "End Use" bei 77.100 t lag. Dieser Endverbrauch für die unterschiedlichen Verwendungsbereiche ist in Tabelle 2.3-5 für die Jahre 1994 und 2000 aufgeschlüsselt. Nicht zu ermitteln sind die Nickelmengen, die in Zwischenprodukten und vor allem als Bestandteile in Endprodukten (Fahrzeuge, Apparate-technik, Medizintechnik, Bauprodukte, Küchentechnik) importiert oder exportiert werden. Hierbei muss von einem erheblichen Exportüberschuss ausgegangen werden, jedoch ist die in Deutschland verbleibende Nickelmenge in Endprodukten nicht quantifizierbar. Damit ist auch eine Verknüpfung der Nickelemissionen mit den einzelnen Verwendungsbereichen dieses Metalls nicht möglich.

Tabelle 2.3-5: Nickelverbrauch in Deutschland nach Verwendungsbereichen in t für die Jahre 1994 und 2000 nach Pariser (2002)

	1994	2000
Edelstähle (RSH)	44.200	34.700
Edelstahlguss	3.400	3.700
hochfeste Legierungsstähle	8.400	14.300
Nickel-Basislegierungen	10.000	11.500
Kupfer-Basislegierungen	1.000	3.700
Nickel-Beschichtungen	3.700	4.000
Akkumulatoren	700	1.860
Sonstiges (Pigmente, Katalysatoren)	1.200	3.340
Summe	72.600	77.100

Rostfreie, säurebeständige und hitzebeständige Stähle (RSH-Stähle)

RSH-Stähle und entsprechende Edelstahlgussteile waren mit zusammen 38.400 t Nickel-Verbrauch in 2000, d. h. einem Anteil von 50 Prozent, der weitaus wichtigste Verwendungsbereich von Nickel in Deutschland. Dies betraf ein weit gefächertes Einsatzfeld in unterschiedlichsten Produkten, von denen Straßenfahrzeuge, sonstige Fahrzeuge, Schiffs- und Containerbau, weiße Ware und Küchentechnik, sowie der Apparatebau für die Nahrungs- und Genussmittelindustrie, Chemische Industrie, Papierindustrie und Energietechnik die mengenmäßig bedeutendsten waren. Weitere Einsatzgebiete sind die unterschiedlichsten Bauprodukte, Bestecke und andere Küchenwaren, Befestigungselemente, Edelstahlrohre und -behälter, Unterhaltungselektronik, Medizintechnik, Möbel und vieles andere.

RSH-Stähle werden als Walz- und Schmiedestähle sowie als Stahlguss gefertigt. Durch Variation der Nickel- und Eisenanteile sowie der Anteile der anderen mögli-

chen Legierungsbestandteile wie insbesondere Chrom, aber auch Molybdän, Kobalt, Kupfer, Niob, Titan, Vanadium, Aluminium und Kohlenstoff, können die Eigenschaften der Edelstähle (Sammelbegriff "Edelstahl Rostfrei") in weiten Bereichen variiert und an die spezifischen Bedingungen angepasst werden. Es gibt eine sehr große Anzahl genormter Edelstahlsorten für verschiedenste Anforderungen, die durch Kurznamen und Werkstoff-Nummern gekennzeichnet sind. Durch die Korrosionsfestigkeit, Säurebeständigkeit und Verschleißfestigkeit verleihen diese Werkstoffe den Produkten Langlebigkeit und Wertbeständigkeit, hohe Gebrauchstauglichkeit und Zuverlässigkeit und ein dauerhaft gutes optisches Aussehen. Hierzu ist eine geeignete Oberflächenausführung erforderlich, die durch Beizen oder Feinschleifen und Polieren erreicht wird. Hierdurch erübrigt sich in der Regel der sonstige zusätzliche Schutz von Stahloberflächen, wie metallische Beschichtungen oder Lackierungen. Die Verarbeitung der unterschiedlichen Stahlsorten muss auf die Zusammensetzung und die Kristallstruktur abgestimmt sein, um die gewünschten Eigenschaften der Produkte zu gewährleisten.

Hochfeste Stähle, Nickel-Legierungen

Im Gegensatz zu den Edelstählen Rostfrei wird bei **hochfesten Stahlsorten** besonderer Wert auf hohe mechanische Festigkeit (auch bei höheren Temperaturen), Zähigkeit und große Verschleißfestigkeit gelegt. Hierfür eignen sich nickelhaltige Stähle in Kombination mit anderen Legierungsbestandteilen sehr gut. Zu dieser Gruppe von Edelstählen zählen Edelbaustahl, Sonderbaustahl, Wälzlagerstahl, Schnellarbeitsstahl und Werkzeugstahl mit jeweils spezifischen Gebrauchseigenschaften. Auch diese Stähle werden durch Kurznamen und Werkstoff-Nummern gekennzeichnet und den entsprechenden Einsatzbereichen zugeordnet. Der Nickel-Verbrauch für hochfeste Stähle wird für Deutschland in 2000 mit 14.300 t angegeben (Pariser, 2002).

Nickel-Basislegierungen haben ein besonders wichtiges Einsatzfeld in der Chemie und Petrochemie, dem Öl- und Gassektor, der Meerestechnik, der Energie- und Umwelttechnik sowie im Ofenbau. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen nasskorrosionsbeständigen Nickel-Legierungen und warmfesten, gleichzeitig gegenüber aggressiven Gasatmosphären beständigen Nickel-Basislegierungen. Bei den Legierungen für den Einsatz unter Nasskorrosionsbedingungen (Säuren, Laugen, Salzlösungen, organische Medien) bestimmen neben Nickel die Legierungselemente Chrom und insbesondere Molybdän die hohe Beständigkeit. Bei den Hochtemperaturwerkstoffen gewährleisten Nickel sowie weitere Legierungselemente wie Chrom, Molybdän, Niob, Wolfram, Kobalt und Kohlenstoff die Warmfestigkeit. Die Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturkorrosion liefert grundsätzlich das Chrom, daneben auch Zusätze an Aluminium und Silizium (Herda/Rockel, 1997). Weitere wichtige Einsatzfelder von Nickel-Basisbelegierungen sind der Flugzeugbau, der Kraftfahrzeugbau, die Bereiche Datenverarbeitung und Konsumelektronik sowie Modeschmuck. Für Nickel-Basislegierungen wird für 2000 in Deutschland ein Verbrauch von 10.500 t Nickel angegeben (Pariser, 2002).

Für **Kupfer-Basislegierungen** lag im selben Jahr der Verbrauch bei 3.700 t Nickel. Diese Legierungen enthalten etwa 75 - 90 Prozent Kupfer und 10 - 25 Prozent Nickel, daneben Eisen, Mangan, Aluminium, Silizium und Kohlenstoff. Sie werden verwendet, wenn hohe Festigkeiten des Werkstoffs bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit (Alkalien, Seewasser, Salze) verlangt werden. Einsatzbereiche sind der Schiff-, Kraftfahrzeug- und Flugzeugbau, Hotelgeschirr, Spielzeug, Musikinstrumente, Beschläge und Münzen.

Nickel-Beschichtungen

Grundsätzlich sind drei Anwendungsfälle von Nickel-Beschichtungen zu unterscheiden: Die konventionelle galvanische Abscheidung von Nickel und Nickel-Legierungen, die chemische (stromlose) Abscheidung von Nickelschichten sowie die Elektroformung, d. h., die galvanische Abscheidung dicker Nickelschichten, um eine vorgegebene Endform zu erreichen. Für 2000 wird für Deutschland ein Nickelverbrauch von 4.000 t für Beschichtungen angegeben. Nickel ist nach Zink das am häufigsten galvanisch abgeschiedene Metall. Die Schichten sind gut korrosionsbeständig gegen Sauerstoff, nicht oxidierende Säuren und Alkalien. Empfindlich sind Nickelschichten gegen Cl_2 , NO_2 , SO_2 und andere Schwefelverbindungen. Nickel ist langanhaltend dekorativ (dünne Passivschicht), bietet aber keinen kathodischen Schutz für Stahl. Nickelschichten sind gut verschleißbeständig, neigen jedoch zur Sprödigkeit. Zudem besteht die Gefahr der Wasserstoffversprödung für das Substrat. Überwiegend wird Nickel aus sauren Watt'schen Bädern abgeschieden. Auch Nickel-Legierungen ergeben Beschichtungen, die sich durch Härte und Verschleißbeständigkeit auszeichnen, ggf. aber Nachteile reiner Nickelschichten vermeiden können. Zu erwähnen sind Nickel/Eisen-Legierungen (20 – 50 Prozent Fe) und Zink/Nickel-Legierungen (10 – 15 Prozent Ni). Letztere haben als Substitut für Cadmium-Beschichtungen Bedeutung erlangt. Diese Schichten müssen wie Zink-Beschichtungen chromatiert werden, um einen optimalen Korrosionsschutz zu erhalten.

Bei den außenstromlos abgeschiedenen "chemischen" Nickelbeschichtungen handelt es sich in der Regel um Nickel/Phosphor-Legierungen mit Phosphoranteilen von bis zu 12 Prozent (entsprechend auch Nickel/Bor-Legierungen). Phosphorhaltige Nickelschichten bieten einen besseren Korrosionsschutz als die reinen galvanischen Nickel-Beschichtungen. Sie sind ebenso hart und verschleißbeständig, teilweise aber auch spröde. Vorteilhaft ist die sehr gleichmäßige Schichtdicke, auch bei schwierig zu beschichtenden Werkstückoberflächen. Verunreinigte Oberflächen führen beim Beschichten zu Fehlstellen.

Alle Verfahren zur Abscheidung von Nickel und Nickel-Legierungen, auch die Elektroformung, sind relativ empfindlich gegen Verunreinigungen und Abweichungen bei den Prozessparametern, weshalb sie sorgfältig überwacht und gepflegt werden müssen. Daher sind Nickel-Beschichtungen relativ teuer und werden nur dann eingesetzt, wenn besondere Anforderungen zu erfüllen sind.

Batterien/Akkumulatoren

Batterien haben als netzunabhängige Quellen elektrischer Energie eine lange Tradition in typischen Einsatzfeldern der Notstromversorgung (Krankenhäuser, Rechneranlagen, Telefonzentralen, Signaltechnik, Alarmanlagen), als Starterbatterien für Automobile und Flugzeuge sowie für mobile Anwendungen (Taschenlampen, Spielzeug, Hörgeräte, Militär etc.). Außerdem haben sie eine schnelle Verbreitung in relativ neuen Märkten wie der mobilen Unterhaltungs-, Kommunikations- und Informationstechnik sowie bei mobilen Werkzeugen und in der Medizin gefunden. Man unterscheidet zwischen nicht wiederaufladbaren Primärbatterien (Primärzellen) und wiederaufladbaren Sekundärbatterien (Sekundärzellen, Akkumulatoren) in denen die chemische Reaktion, die die Stromquelle bildet, durch Anlegen einer äußeren Spannung umgekehrt, d. h. die Batterie wieder aufgeladen werden kann.

Nickel/Cadmium-Batterien haben sich nach den Bleibatterien für lange Zeit zum zweitwichtigsten wiederaufladbaren Batteriesystem entwickelt. Da sie grundsätzlich wiederaufladbar sind, wird häufig wie beim Bleiakkumulator auch von Nickel/Cadmium-Akkumulatoren gesprochen. Sie erlauben eine hohe Zyklenzahl und Lebensdauer, sind elektrisch und mechanisch sehr robust, sind in einem größeren Temperaturbereich einsetzbar, ermöglichen ein schnelles Be- und Entladen, sie haben keine hohe Selbstentladung und sind unempfindlich gegen Tiefentladung. Nachteilig ist, dass sich die Kapazität der Batterie bei häufiger Teilentladung der entnommenen Ladung anpasst (Memoryeffekt). Ni/Cd-Akkumulatoren werden in offener und gasdichter Ausführung hergestellt. Beide Ni/Cd-Systeme haben einen alkalischen Elektrolyten; das Zellgefäß ist meist aus Stahl, teilweise auch aus Kunststoff. Geschlossene Systeme sind völlig wartungsfrei, sie werden deshalb auch an Stelle von Primärbatterien eingesetzt (Spielzeug, Taschenlampen, Unterhaltungselektronik, Messgeräte). Sie werden entsprechend in sehr unterschiedlichen Typen, Bauformen und Größen angeboten (EU, 2000a). Auch bei offenen Systemen gibt es eine große Zahl verschiedener Typen und Größen. Zu Einzelheiten des Aufbaus und des Chemismus' siehe z. B. Trueb/Rüetschi (1998) oder EU (2000a).

In Verbindung mit der rasanten Entwicklung in den Feldern der mobilen Kommunikations- und Informationstechnik wurden auch Sekundärbatterien entwickelt, die für diese Anwendungen noch besser angepasst sind als Ni/Cd-Akkumulatoren. Dies betrifft vor allem die Forderung nach geringerem Gewicht und Platzbedarf, aber auch mögliche Abstriche bei den vielfältigen Vorteilen der Ni/Cd-Akkumulatoren (mechanische Robustheit, Energiedichte). Für derartige Anwendungen haben sich inzwischen die Nickelmetallhydrid-(NiMH) und die Lithium-Ionen-Batterie für eine breite Anwendung bewährt, die bereits mehr als 50 Prozent der Verwendung von Sekundärbatterien im Gerätbereich ausmachen (Rentz et al., 2001). Dieser hohe Marktanteil bedeutet aber nicht, dass sich die Absolutzahlen der Ni/Cd-Akkumulatoren bzw. der hierfür erforderlichen Cadmium-Verwendung reduziert hätten. Sie sind tendenziell sogar noch gestiegen. Insgesamt hat sich jedoch der Unterhaltungs-, Kommunikations- und Informationsmarkt für mobile Geräte sehr stark ausgeweitet

und gleichzeitig wurden Ni/Cd-Batterien aus diesen Feldern zunehmend verdrängt. Andererseits wurde diese Substitution durch die Ausweitung des Marktes für schnurlose Elektrowerkzeuge kompensiert, da Ni/Cd-Akkumulatoren hierfür eine Reihe von Vorteilen bieten: hohe Stromstärken, mechanische Robustheit, Temperatur-Unempfindlichkeit, schnelle Ladbarkeit, Unempfindlichkeit gegen Tiefentladung, günstiger Preis. Aufgrund der Problematik der Cadmium-Verwendung ist zu erwarten, dass sich mittelfristig die Verwendung von Ni/Cd-Akkumulatoren rückläufig entwickeln wird (Dreher/Ripp, 1998). Andererseits wird die Nickelmetallhydrid-(NiMH)-Batterie - aufgrund ihres technischen Potenzials und weil sie das technisch ausgereifteste neue Batteriesystem ist - bei der Substitution die entscheidende Rolle spielen (Köhler et al., 2001). In Deutschland werden heute kaum mehr Ni/Cd-Gerätebatterien produziert; die deutschen Hersteller setzen überwiegend auf die neuen Batteriesysteme. Die importierten Mengen sind jedoch nach wie vor beträchtlich. In Summe ist künftig eher mit einer Ausweitung als einem Rückgang des Nickel-Verbrauchs für Batterien von 1.860 t in 2000 zu rechnen, da auch der Kraftfahrzeugbereich zunehmend Einsatzmöglichkeiten für das neue Batteriesystem bietet (Hybridfahrzeuge, leistungsstärkere Bordnetze) (Köhler et al., 2001).

Sonstige Nickelverbindungen

Nickel, Nickel-Legierungen und Nickelverbindungen dienen als **Katalysatoren** für die unterschiedlichsten chemischen Reaktionen. Feinverteiltes Nickel kann besonders bei höheren Temperaturen beträchtliche Mengen Wasserstoff adsorbieren, weshalb es als Hydrierungskatalysator (Raney-Nickel) eine wichtige Rolle spielt (Römpf, 2002). Eine traditionelle Anwendung ist die Hydrierung von pflanzlichen Ölen (Fetthärtung). Auch in der präparativen Chemie wird Raney-Nickel für Hydrierungen eingesetzt. Katalytische Anwendungen von Nickel sind auch die Raffination von Schweröl (Steam Reforming, Hydrocracking). Einige komplexe Nickel-organische Verbindungen haben Bedeutung als Katalysatoren für die homogene Katalyse, wie z. B. bei der Dimerisierung und der Cyclooligomerisierung von Alkenen und Schiffsschen Basen. Wegen der großen Bindungsfähigkeit von CO wird Nickeltetracarbonyl als CO-übertragender Katalysator bei der Synthese von Säuren eingesetzt. Substituierte Ni-Carbonylkomplexe katalysieren Polymerisations- und Cyclisierungsreaktionen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Polymerisation von Butadien) (Ullmann, 1991; Römpf, 2002). Für das Jahr 2000 wird für Katalysatoren ein Nickelverbrauch von 1.200 t angegeben (Pariser, 2002).

Nickel ist Bestandteil von zwei komplexen anorganischen **Buntpigmenten**. Das mengenmäßig wesentlich bedeutendere ist **Nickeltitangelb**, ein zitronengelbes Pigment, das zur Gruppe der Rutil-Pigmente gehört. Bei diesen nimmt das Rutil-Gitter Titandioxid ein anderes Metalloxid als fargebende Komponente auf (in diesem Fall Nickel (II)-oxid), sowie Antimon (V)-oxid zum Wertigkeitsausgleich, so dass die mittlere Wertigkeit IV von Titan erreicht wird (Endriß, 1997). Beim Nickeltitangelb enthält das Titandioxid-Gitter neben 81 Prozent Titandioxid 3 bis 4

Prozent Nickel (II) und 10 bis 15 Prozent Antimon (V). Die Bedeutung der Rutil-Pigmente liegt in ihrer hervorragenden Lichtechnik und ihrer Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen, Chemikalien und Witterungseinflüssen. Nickeltitangelb ist nicht wasserlöslich und verändert sich wegen seiner Stabilität bis 1.200°C auch nicht bei der Müllverbrennung.

Wegen ihrer Stabilität sind Rutil-Pigmente sowohl für alle Arten von Beschichtungen (Einbrennlacke, Pulverlacke für Automobile, lösemittelhaltige Lacke) als auch zur Einfärbung von Kunststoffen, Keramik und Baumaterialien geeignet (Endriß, 1997). 50 Prozent der Rutil-Pigmente gehen in den Kunststoffbereich, 35 Prozent in Beschichtungen, 10 Prozent in Email und Keramik, 5 Prozent in Baustoffe. Rutil-Pigmente ergeben reine Farbtöne; Farbstärke und Deckvermögen sind gut. In Kombination mit hochwertigen organischen Gelb- und Rotpigmenten kann aus diesen Produkten eine breite Skala von Farbtönen realisiert werden. Diese Kombinationen erlauben hoch gesättigte Farbtöne sowie ausgezeichnete Glanz- und Farbtonstabilität. Aufgrund der geschilderten Eigenschaften profitieren die Rutil-Pigmente vom Rückgang der Verwendung von Cadmium- und Bleichromat-Pigmenten. Dies wird noch dadurch unterstützt, dass sie bei der Kunststoffeinfärbung absolut migrationssicher sind, keine Verzugserscheinungen bei Polyolefinen bewirken und auch bei langjähriger Bewitterung die Festigkeitseigenschaften von Polyethylen nicht beeinträchtigt werden. Wegen der hohen Hitzebeständigkeit werden sie auch zum Einfärben von Styrolpolymeren und technischen Spezialkunststoffen verwendet.

Nickeltitangelb eignet sich zum Einfärben von Lebensmittelverpackungen und Lebensmittelbedarfsgegenständen. In diesem Fall ist darauf zu achten, dass das zur Herstellung benötigte Antimontrioxid nur geringe Mengen an Blei und Arsen als Verunreinigungen enthält, so dass im Endprodukt der Bleigehalt unter 100 ppm, der Arsengehalt unter 50 ppm liegt.

Eine gewisse technische Bedeutung hat auch das Spinell-Pigment **Kobaltgrün**, bei dem Kobalt und Nickel in die beiden inversen Titanatspinelle Mg_2TiO_4 und Zn_2TiO_4 eingebaut sind. Die Pigmente enthalten je 10 bis 15 Prozent Zink und Kobalt, sowie 20 bis 25 Prozent Nickel (Endriß, 1997). Wie die Rutil-Pigmente sind die Spinell-Pigmente sehr lichtecht sowie beständig gegenüber hohen Temperaturen, Chemikalien und Witterungseinflüssen. Wie diese sind sie nicht wasserlöslich und verändern sich nicht bei der Müllverbrennung.

Auch die Spinell-Pigmente eignen sich für alle Arten von Beschichtungen, zum Einfärben von Kunststoffen, Keramik und Emails. 20 Prozent der Spinell-Pigmente werden zum Einfärben von Kunststoffen, 75 Prozent für Email und Keramik und nur 3 Prozent für Beschichtungen verwendet. Der Grund hierfür liegt im vergleichsweise hohen Preis, der trotz hervorragender koloristischer und Verarbeitungseigenschaften die Verwendung in Massenprodukten mit geringerem Anforderungsprofil einschränkt.

2.3.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

- Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a **Wasserhaushaltsgesetz** (WHG, 1996) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Zahl unterschiedlicher Industriebranchen spezifiziert sind. Soweit in der jeweiligen Branche relevant, wurden u.a. für die Schwermetalle spezifische Grenzwerte sowie ggf. ergänzende Regelungen nach dem Stand der Technik in die Anforderungen aufgenommen. Die branchenspezifischen Abwassergrenzwerte nach der Abwasserverordnung (AbwV, 1999) liegen für Nickel im Allgemeinen bei 0,5 mg/l. Teilweise wurden auch produktionspezifische Grenzwerte festgelegt (z. B. für die Nichteisenmetallherstellung, Eisen- und Stahlerzeugung/-gießerei).
- Nach dem **Abwasserabgabengesetz** (AbwAG, 1994) ist das direkte Einleiten von Abwasser in ein Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. U.a. sind die Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber abwasserabgaberelevante Parameter.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Nickel sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	120 mg/kg (4,4 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	S	50 mg/kg (1,8 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	T, B	50 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
Rhein	QO		50 mg/kg			IKSR, 2000
DEU		A	4,4 µg/l		Vorschlag	Frimmel, 2002

- DEU = Deutschland
 ZV = Zielvorgabe (kursiv: Gesamtkonzentration aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet)
 A / S / T / F = aquatische Lebensgemeinschaft / Schwebstoffe/Sedimente / Trinkwasserversorgung / Berufs- und Sportfischerei
 QO = Qualitätsziel (quality objective)
 BMU, 2001 = Wasserrichtlinie in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft:** Die TA Luft (2002) begrenzt allgemein die Emissionen der Schadstoffe der Klasse II Nr. 5.2.2 (Pb, Co, Ni, Se, Te) auf zusammen 2,5 g/h oder 0,5 mg/m³. Nickel und Nickelverbindungen, die als krebserzeugend eingestuft sind, sind gemäß der Klasse II Nr. 5.2.7.1.1 TA Luft auf 1,5 g/h oder 0,5 mg/m³ zu begrenzen. Zusätzlich gilt für krebserzeugende Stoffe das generelle Emissionsminimierungsgebot.
- **17. BImSchV:** Müllverbrennungsanlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass der Mittelwert der Emissionen über die Probenahmezeit (0,5 – 2 Stunden) den Grenzwert von 0,5 mg/m³ Nickel nicht überschreitet. Die **EU-Richtlinie 2000/76/EG** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,5 mg /m³ für die Summe der Schwermetalle Pb, Ni, Sb, Ars, Cr, Co, Cu, Mn, V fest. Die abwasserspezifischen Anforderungen dieser Richtlinie werden über Anpassung des Anhangs 47 der AbwV nach WHG geregelt.

Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung** (AbfKlärV, 1992): Der Grenzwert für den Nickel-Gehalt von Klärschlämmen liegt bei 200 mg Ni/kg TS. Im Boden darf ein Wert von 50 mg Ni / kg TS nicht überschritten werden.
- **Bioabfallverordnung** (BioAbfV, 1998): Der Höchstwert für Nickel in Bioabfällen und in den aus Bioabfällen hergestellten Produkten liegt bei 50 mg Ni/kg TS (bei einer Maximalmenge von 20 t Bioabfall TM je Hektar) bzw. 35 mg Ni/kg TS (bei einer Maximalmenge von 30 t Bioabfall TM je Hektar innerhalb von drei Jahren).

Bezogen auf Emissionen aus Gebrauchsgegenständen

- **Batterieverordnung** (BattV, 1998): Die Verbraucher müssen alte Batterien und Akkumulatoren an den Handel oder an bestehende Rückgabestellen der kommunalen Abfallentsorger wie Recyclinghöfe oder Schadstoffmobile zurückgeben. Der Handel muss alte Batterien kostenlos zurücknehmen. Außerdem sind die Hersteller verpflichtet, die zurückgenommenen Batterien zu verwerten und nicht verwertbare Batterien zu entsorgen. Zur Umsetzung der **Richtlinie 98/101/EG** wurde die Batterieverordnung in 2001 geändert. U.a. wurde verboten, Geräte mit fest eingebauten schadstoffhaltigen Batterien in Verkehr zu bringen. Zudem dürfen keine Geräte in Verkehr gebracht werden, die nicht so gestaltet sind, dass nach Ende der Lebensdauer der Batterie eine mühelose Entnahme der Batterie durch den Verbraucher gewährleistet ist.
- Über die **Bedarfsgegenständeverordnung** sind die Nickelgehalte bzw. die maximalen Freisetzungsmengen für nickelhaltige Gegenstände, die unmittelbar und längere Zeit mit dem Körper in Berührung kommen (Ohrstecker, Ohrringe,

Armbändern, etc.) begrenzt (Umsetzung der EU-Richtlinie 94/27/EG bzw. der 12. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG).

Einstufung und Kennzeichnung

	Nickel (Metall)	Nickelverbindungen
Wassergefährdungsklasse	nwg (nicht wassergefährdend)	z. Zt.: 2 <i>KBwS-Vorschlag¹⁾: 3</i>
MAK-Wert	0,5 (E) mg/m ³	
TRK-Wert		0,5 (E) mg/m ³
R + S-Sätze	R 40-43 S (2)-22-36	R 43-49-53 S 45-53-61

¹⁾ Nach aktueller Vorschlagsliste der Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe (KBwS) für einige Nickelverbindungen; Einstufungsprozess noch nicht abgeschlossen.

2.3.5 Emissionspfade

Nickel ist mit einem mittleren Gehalt in der Erdkruste von 80 g/t häufiger anzutreffen als die Schwermetalle Zink, Kupfer oder Blei. Daher spielen insbesondere die geogenen Einträge über das Grundwasser (289,8 t Nickel in 2000) und auch die Gehalte in natürlichen Böden über den Erosionspfad (Abtrag von Oberboden) sowie die Dränagen (mit 98,4 t bzw. 54,4 t im Jahre 2000) für die Gewässerbelastung in Deutschland die herausragende Rolle. Vernachlässigt man bei den Nickel-Einträgen über Erosion und Dränagen die vergleichsweise geringen, jedoch nicht quantifizierbaren Anteile aus der atmosphärischen Deposition und den Düngemitteln, so liefern die Einträge in die Gewässer, die von den durchschnittlichen Gehalten in den Böden abhängen, 72 Prozent der Gesamtbelaestungen der Gewässer mit Nickel.

Verglichen mit den übrigen Schwermetallen ist damit der Anteil der Einträge, der durch die Verwendung von Nickel beziehungsweise nickelhaltiger Produkte bedingt ist, relativ gering. Die mit der Verwendung verbundenen Einträge sind über die Abwasser-, Abgas-, Abfall- und Produktpfade auf vielfältige Weise miteinander verknüpft, so dass es nicht möglich ist, den einzelnen Verwendungsbereichen die unterschiedlichen Gewässerbelastungen mit Nickel zuzuordnen. In Abbildung 2.3-1 sind die wichtigsten Verknüpfungen dieser Stoffströme dargestellt. Soweit verfügbar, wurden bei den einzelnen Stufen dieser Stoffströme die damit verbundenen Nickelmengen für das Jahr 2000 angegeben. Die am rechten Bildrand aufgeführten Einträge in die Gewässer sind von Fuchs et al. (2002) übernommen. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 2.3-2, aufgeschlüsselt nach den Anteilen der Einzelbeiträge am Gesamteintrag, gesondert dargestellt.

Abbildung 2.3-1: Nickelverwendung und qualitative Stoffströme im Verbundung mit Gewässereinträgen

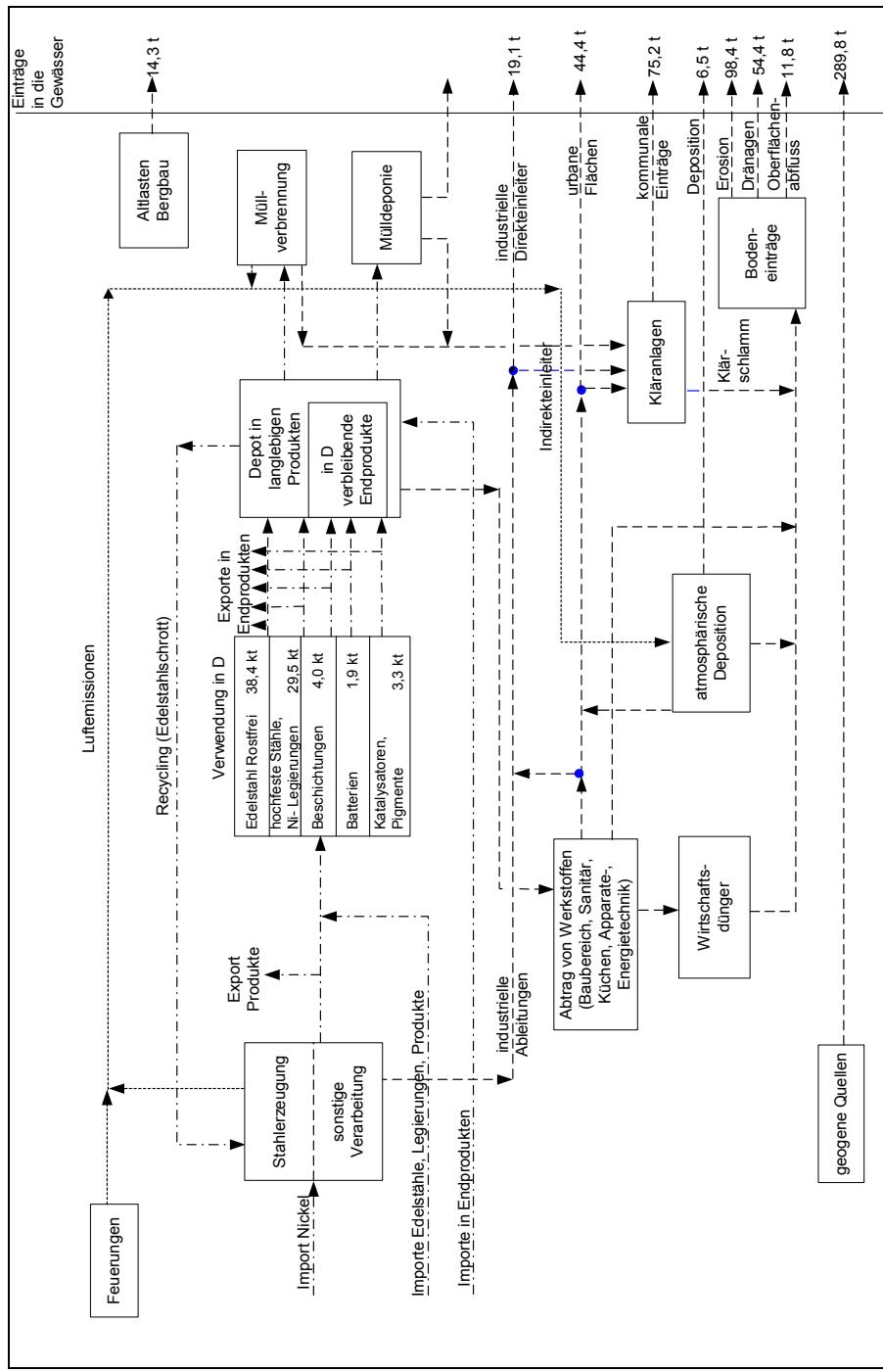
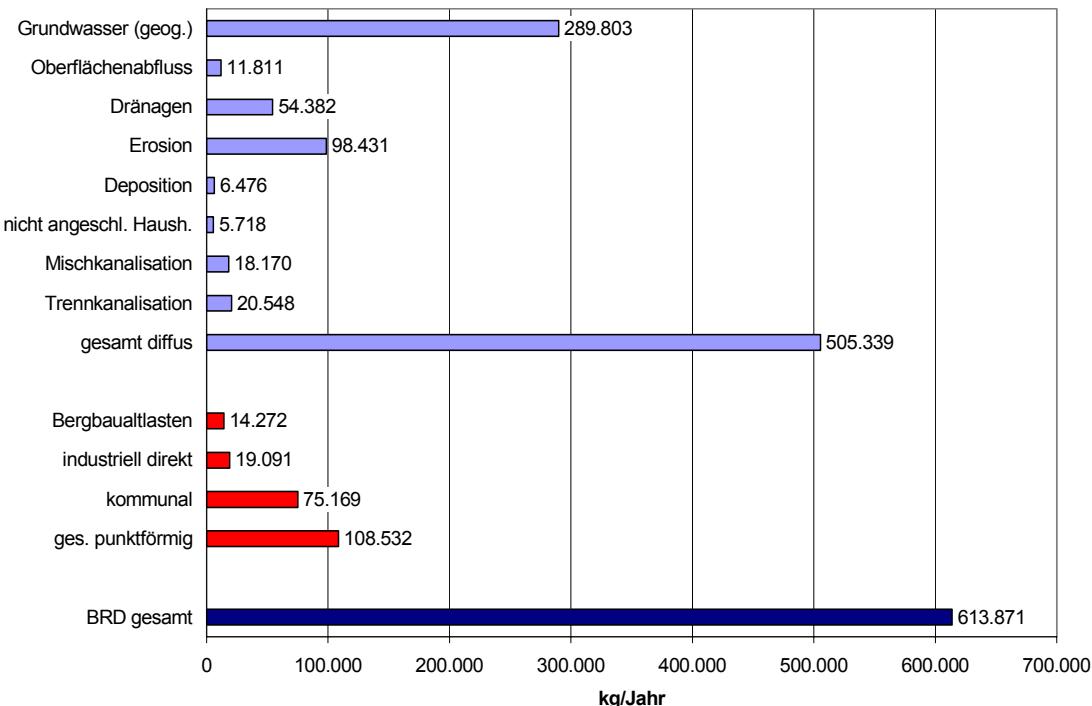


Abbildung 2.3-2: Nickel-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden (Fuchs et al., 2002)



Wegen des dominierenden Anteils der Verwendung von Nickel für die Stahlerzeugung und die Herstellung anderer Nickel-Legierungen spielt deren Verwendung bei den anthropogenen Einträgen in die Gewässer die zentrale Rolle. Bei den industriellen Quellen wurden die Emissionen, verglichen mit den 70er und 80er Jahren, mit Hilfe von überwiegend branchenspezifischen gesetzlichen Vorgaben, deutlich gesenkt. Dies betraf die direkten Abwasserbelastungen (verbesserte Behandlung z. B. in Galvaniken oder bei der Herstellung und Verarbeitung von Nickelverbindungen) als auch die Abluftemissionen (verbesserte Filtertechniken). Die industriellen Direkteinleitungen aller relevanten Branchen lieferten in 2000 nur noch einen Beitrag von 19,1 t Nickel (3,1 Prozent) zu den gesamten Gewässerbelastungen durch Nickel (Fuchs et al., 2002). Diese Direkteinleitungen betreffen die Chemische Industrie mit 60 Prozent, die Papiererzeugung mit 10 Prozent, die Eisen- und Stahlindustrie, die Metallverarbeitung und die Sodaherstellung mit je ca. 6 Prozent. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass ein Teil der Abwasseremissionen aus der Verarbeitung von Nickel und Nickelverbindungen nicht bei den Direkteinleitungen erfasst ist, da viele der weiterverarbeitenden Betriebe Indirekteinleiter sind, die ihre Abwässer in Kläranlagen einleiten und somit neben den Abwässern aus Haushalten zu den kommunalen Einträgen in die Gewässer beitragen. Für die kommunalen Einträge wurde für das Jahr 2000 eine Nickelmenge von 75,2 t ermittelt (vgl. Abbildung 2.3-1). Als weiterer Beitrag zu den punktuellen Gewäs-

serbelastungen durch Nickel sind die Altlasten zurückliegender Bergbauaktivitäten zu nennen, die von Fuchs et al. (2002) mit 14,3 t Nickel für das Jahr 2000 abgeschätzt wurden. Die punktförmigen Belastungen, die in 2000 zusammen 17,7 Prozent der gesamten Nickelbelastungen der Gewässer ergaben.

Daraus wird deutlich, dass die diffusen Einträge heute den weit überwiegenden Anteil der Nickelbelastungen der Gewässer verursachen. Zu den diffusen Einträgen tragen in geringem Umfang auch die industriellen Ablutemissionen bei, die aus der Stahlindustrie sowie aus industriellen Feuerungen stammen, da Nickel mit relevanten Anteilen in Erdöl und Kohle enthalten ist. Diese Ablutemissionen führen einerseits zu atmosphärischen Depositionen direkt in die Gewässer (6,5 t Nickel in 2000). Andererseits liefern die industriellen Depositionen der Luftbelastungen Beiträge zum niederschlagsbedingten Oberflächenabfluss von unversiegelten Flächen sowie zu den Nickeleinträgen aus urbanen Flächen (über Trennkanalisation, Mischkanalisationüberläufe und nicht an Kläranlagen angeschlossene Haushalte). Zu den Einträgen aus urbanen Flächen, die in 2000 bei 44,4 t Nickel lagen liefern Abträge von nickelhaltigen Edelstahlwerkstoffen und Nickelbeschichtungen aus dem Verkehrs-, Bau- und Haushaltbereich den vermutlich größten Beitrag, der sich jedoch nicht quantifizieren lässt. In Batterien und Pigmenten sind die Nickelverbindungen während der Nutzungsphase für einen Abtrag nicht zugänglich und damit für diesen Eintragspfad nicht relevant.

Die Nickeleinträge aus niederschlagsbedingtem Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen wurden von Fuchs et al. (2002) für das Jahr 2000 mit 11,8 t abgeschätzt. Sie werden verursacht durch atmosphärische Depositionen und Abträge aus nickelhaltigen Materialien, die direkt oder über das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen zu Bodeneinträgen führen. Ein Teil dieser auf landwirtschaftlichen Flächen aufgebrachten Nickelmengen findet sich in geringem Umfang im Dränageabfluss und (gebunden an Bodenpartikel) im Erosionsabfluss. Dieser Anteil ist jedoch, wie oben bereits angesprochen, nicht zu quantifizieren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei Nickel die Belastungen, die durch die natürlichen Gehalte im Boden entstehen, über 70 Prozent der Gesamtbelastungen verursachen. Die punktförmigen Einträge liegen bei knapp 18 Prozent. Die diffusen Einträge werden stärker von den durchschnittlichen Nickelgehalten im Boden als von der gezielten Verwendung von Nickel und nickelhaltigen Produkten bestimmt. Obwohl Edelstähle und Nickel-Legierungen sehr korrosionsbeständig sind, können sie spürbare Gewässerbelastungen verursachen, wenn diese Materialien mit sehr großen Wassermengen in Kontakt sind. Dies zeigt sich am Anteil der Papierindustrie an den Emissionen der industriellen Direkteinleiter, der überwiegend auf die Verwendung nickelhaltiger Werkstoffe und die großen Wassermengen in Kontakt mit diesen Werkstoffen zurückgeführt werden muss. Entsprechendes gilt im industriellen Bereich für Edelstahlapparate und -rohrleitungen in der Chemi-

schen Industrie, der Nahrungsmittelindustrie und der Energietechnik sowie für den Bereich Haushalte und Dienstleistungen für Baumaterialien und Küchentechnik.

2.3.6 Handlungsmöglichkeiten

Wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert, werden zur Bewertung der Schwermetallbelastungen der Gewässer die LAWA-Zielvorgaben und deren Überprüfung an 70 Messstellen herangezogen, die so ausgewählt wurden, dass man an diesen Stellen mit erhöhten Belastungen rechnen kann. Zwar ist das Überwachungs- und Auswertungsverfahren und damit auch die Festlegung der Zielwerte bei allen Schwermetallen relativ schwierig, andererseits gibt es eine Vielzahl von Messdaten über längere Zeiträume sowie sehr neue Daten. Die aktuelle Ableitung eines Qualitätszieles für Nickel und Nickelverbindungen schlägt einen Zielwert für "Aquatische Lebensgemeinschaften" von 4,4 µg/l bzw. 120 mg/kg vor (Qualitätsnorm-Vorschlag nach Frimmel et al., 2002), der deutlich über der bisherigen Zielvorgabe von 1,8 µg/l bzw. 50 mg/kg liegt, die sich am Schutzgut "Schwebstoffe/Sedimente" orientierte. Nickel ist das einzige Schwermetall aus der Liste prioritärer Stoffe, bei dem der Konzentrationswert zwischen der Gütekasse I und der Gütekasse II nach LAWA (1998) sich nicht um den Faktor 4, sondern um den Faktor 1,67 unterscheidet. Vor diesem Hintergrund ist die Tatsache zu sehen, dass nach der jüngsten Überprüfung der Zielvorgabe für Nickel (UBA, 2001b) der Anteil der Messstellen, an denen die Gütekasse II oder besser eingehalten wird, in 2000 bei 55 Prozent lag. Daraus lässt sich prinzipiell ein Handlungsbedarf zur Verringerung der Nickelbelastungen der Gewässer ableiten.

Wie in Abschnitt 2.3.5 dargestellt, ist der Anteil, der durch die Verwendung von Nickel beziehungsweise nickelhaltiger Produkte bedingt ist, gemessen an den gesamten Gewässerbelastungen relativ gering. Zudem ergeben sich für die einzelnen Einsatzgebiete kaum Handlungsmöglichkeiten. In den wichtigsten Verwendungsbe reichen rostfreie und säurebeständige Edelstähle, hochfeste Stähle und Nickel-Legierungen bewirkt der Nickelgehalt die ausschlaggebenden Werkstoffeigenschaften und verleiht damit den Produkten Langlebigkeit und Wertbeständigkeit, hohe Gebrauchstauglichkeit, Verschleißfähigkeit und Zuverlässigkeit (vgl. Abschnitt 2.3.3). Der Einsatz von Nickel ist für diese Anwendungen unerlässlich, er ist nicht substituierbar. Künftig ist eher noch mit einer weiteren Steigerung als einem Rückgang der Verwendung dieser Werkstoffe zu rechnen.

Auch in den anderen in Abschnitt 2.3.3 erläuterten Verwendungsbereichen von Nickel werden kaum Substitutionsmöglichkeiten gesehen. Nickel-Beschichtungen sind wie in Abschnitt 2.3.3 erläutert vergleichsweise teuer und damit in aller Regel auf Fälle beschränkt, in denen besonders hohe Anforderungen an einen metallischen Korrosionsschutz des Grundwerkstoffs gestellt werden. Aus diesem Grunde haben Nickel-Legierungen auch eine wichtige Rolle bei der Substitution von Cadmium im Oberflächenschutz gespielt. Entsprechend sind nickelhaltige Buntpigmente (insbe-

sondere Nickeltitangelb) für bestimmte Anwendungen geeignete, ebenfalls teuere Alternativen zur Verwendung von cadmium- oder bleihaltigen Pigmenten. Nickel-Pigmente sind zudem temperaturstabil und bleiben auch bei der Müllverbrennung unverändert, d. h., unter diesem Aspekt ist eine Substitution nicht erforderlich.

Die technisch ausgereifteste Alternative zu Ni/Cd sind heute NiMH-Batterien, so dass sich auch auf diesem Gebiet vorerst keine Reduktion der Verwendung von Nickel abzeichnet. Die absehbar zu erwartenden Mengen an verbrauchten NiMH-Batterien lassen sich relativ problemlos als Einsatzmaterial bei der Erzeugung von Edelstahl einsetzen. Für große Mengen ist auch ein spezielles Aufarbeitungsverfahren möglich (Rentz et al., 2001). In jedem Fall ist auch für NiMH-Batterien ein funktionierendes Einsammelsystem erforderlich. Auch in einem weiteren wichtigen Einsatzgebiet von Nickel, der Verwendung als Katalysatoren, zeichnen sich derzeit keine technischen Alternativen ab. Die verbrauchten Nickel-Katalysatoren der Chemischen Industrie werden in der Regel als Sonderabfall entsorgt. Sie werden regelmäßig ausgetauscht, wenn sie stark verunreinigt sind. Eine Aufarbeitung ist in der Regel wirtschaftlich nicht rentabel.

Wie in Abschnitt 2.3.5 erläutert, spielt der Erosionspfad, d. h. der mit dem Abtrag von Oberboden verbundene Nickeleintrag in die Gewässer in Deutschland im Mittel eine sehr große Rolle. Er war mit 98,4 t im Jahr 2000 der bedeutendste Eintragspfad überhaupt (vgl. Abbildung 2.3-2). Das bedeutet, dass in Flussgebieten, in denen aufgrund zu hoher Nickelgehalte des Gewässers Handlungsbedarf besteht, sorgfältig zu prüfen ist, ob die Nickelgehalte in den natürlichen Böden bzw. besondere Erosionsgefahr in dem Gebiet hierzu einen besonders hohen Beitrag liefern. Handlungsmöglichkeiten bestehen, wie auch beim Cadmium erläutert, in der Landwirtschaft (Böhm et al., 2002). Einerseits gibt es die Möglichkeit einer verstärkten Beratung der Landwirte, um durch eine geeignete Bodennutzung und -bearbeitung die Bodenerosion an erosionsgefährdeten Standorten deutlich zu verringern. Alternativ wären Bewirtschaftungsauflagen für erosionsgefährdete Standorte denkbar, um dieses Ziel zu erreichen. In beiden Fällen wäre mit der Verringerung der Nickeleinträge auch eine Reduktion der Cadmium- und Bleieinträge sowie der Nährstoffeinträge (insbesondere Phosphat) verbunden.

2.4 Quecksilber

2.4.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.4-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung von Quecksilber und Quecksilberoxid (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001)

Hauptname:	Quecksilber (Hg)	Quecksilber(II)oxid
CAS-Nummer:	7439-97-6	21908-53-2
IUPAC-Name:	Mercury	Mercury(II) oxide
EINECS-Nummer:	231-106-7	244-654-7
Atomgewicht:	200,59 g/mol	
Molekulargewicht:		216,59 g/mol

Alle bekannten Quecksilbervorkommen sind Erze mit geringen Quecksilbergehalten von selten über 1 Prozent. Das wichtigste Mineral für die Metallgewinnung ist Zinnober (HgS), der häufig als Zersetzungprodukt metallisches Quecksilber enthält. Das Schwermetall Quecksilber tritt in der Umwelt hauptsächlich elementar und in anorganischen Verbindungen (Chloride, Oxide und Sulfide) auf. Viele Quecksilbersalze sind in Wasser leicht löslich. Von der zweiwertigen Form (Hg^{2+}) gibt es eine größere Zahl von Verbindungen als von der einwertigen (Hg^{1+}). Metallisches Quecksilber kann in der Umwelt leicht zu Quecksilberionen oxidiert werden, die eine hohe Affinität zu Sedimenten haben. Eine wichtige Gruppe stellen die organometallischen Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers dar. Einige Metalle wie Gold, Silber, Zink, Zinn lösen sich leicht in Quecksilber und bilden Amalgame. Die Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung ist chemisch sehr stabil, was nicht mit der eigentlichen Bindungsstärke, sondern eher mit der sehr geringen Affinität des Quecksilbers gegenüber Sauerstoff zusammenhängt. Eine Methylierung von anorganischem Quecksilber erfolgt durch die Umsetzung des Carbanion CH_3^- mit dem Hg^{2+} -Ion, sie kommt in der Natur sowohl durch biotische als auch abiotische Prozesse zustande. In den Tabellen dieses Abschnitts wird (wie bei allen Schwermetallen) neben dem Metall nur eine Verbindung (Quecksilber (II)oxid) gesondert aufgeführt.

In Deutschland kommt Quecksilber zum Einsatz in der Chloralkalielektrolyse, in elektrotechnischen Bauteilen (Schaltelemente), in Leuchstoffröhren, in Batterien, Messinstrumenten und in der Zahnmedizin (Quecksilberamalgam). Bis Anfang der 90er Jahre wurde Quecksilber als Katalysator in verschiedenen chemischen Prozessen verwendet, bis 1983 setzte man es aufgrund seiner fungiziden Wirkung in

Schutzanstrichen ein. Auch in Schädlingsbekämpfungsmitteln (Saatgutbeizmittel) kamen in der Vergangenheit Quecksilberverbindungen zur Anwendung (Rauhut, 1996).

Neben der gezielten Verwendung von Quecksilber sind die NE-Metallerzeugung, Eisenerze, Rohstoffe der Steine- und Erdenindustrie und insbesondere auch Brennstoffe weitere Quellen für die Quecksilberbelastungen der Umwelt.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Toxizität

Zur Beurteilung von Toxizität und Umweltgefährdung müssen metallisches Quecksilber, anorganische Quecksilberverbindungen und organische Quecksilberverbindungen unterschieden werden.

Das Verschlucken von metallischem Quecksilber ist relativ ungefährlich, da Quecksilber aus dem Magen-Darm-Trakt nur zu etwa 0,01 Prozent resorbiert wird (Streit, 1991). Wesentlich gefährlicher ist der entstehende Quecksilberdampf (gute Fettlöslichkeit, hohe Diffusionsfähigkeit), der beim Einatmen zu ca. 80 Prozent resorbiert wird. Quecksilberdampf schädigt akut die Lungen und chronisch das Zentralnervensystem. Chronische Vergiftungen sind ab 0,1-1 mg/m³ zu erwarten (akute Vergiftungssymptome: Metallgeschmack im Mund, Übelkeit, Erbrechen, Bauchschmerzen, blutige Durchfälle, chronische Vergiftungssymptome: Zahnschmerzen, schwarzer Quecksilbersaum an den Zähnen). Am bedeutsamsten ist die Gefährdung durch inhalative Aufnahme von Quecksilberdämpfen am Arbeitsplatz (z. B. Zahnarztpraxen mit durchschnittlich 50 mg/kg und Spitzenbelastungswerten von 10 g Quecksilber/kg Hausstaub) (Katalyse e.V., 1993). Die WHO setzte für Quecksilber einen tolerierbaren wöchentlichen Einnahmewert von 5 µg/kg Körpergewicht fest (Bahadir et al., 2000).

Anorganische Quecksilberverbindungen: Da Quecksilbersalze kaum flüchtig sind, besteht nur bei der Aufnahme über die Nahrung oder über das Trinkwasser sowie über die Haut Vergiftungsgefahr. Anorganische Quecksilber(I)-verbindungen sind bei oraler Aufnahme wegen ihrer Schwerlöslichkeit weniger giftig als die löslicheren Quecksilber(II)-verbindungen. Bei längerer Verweilzeit im Magen-Darm-Trakt ist eine Oxidation zur zweiwertigen Form möglich. Quecksilbersalze wirken auf Haut und Schleimhäute, besonders im Magen-Darm-Trakt, ätzend (Merck, 1999). Die Einnahme führt zu Rachenentzündungen, Schluckbeschwerden, Benommenheit, Erbrechen, Bauchschmerzen, Kreislaufkollaps und Schock. Hg-Ionen reagieren leicht mit freien Thiol-Gruppen von Proteinen und sind daher starke Enzym-Inhibitoren. Die tödliche Dosis liegt zwischen 0,2 g und 1 g. Quecksilbervergiftungen äußern sich anfänglich durch Entzündungen der Mundschleimhaut, leichte Erregbarkeit und feines Zittern der Hände und führen zu Gedächtnisschwäche oder sogar zu Verblödung und Tod durch Geweberkrankungen (Katalyse e.V., 1993).

Organische Quecksilberverbindungen weisen eine gute Fettlöslichkeit auf. Methylquecksilber ist die bei weitem giftigste Quecksilberverbindung. Es wird über Lunge und Verdauungstrakt zu 80 Prozent resorbiert. Organische Quecksilberverbindungen reichern sich besonders im Zentralen Nervensystem an – nennenswerte Konzentrationen finden sich auch in Haaren, Leber und Niere (OSPAR, 2000). Sie können die Plazentaschranke überwinden und wirken nachgewiesenermaßen fruchtschädigend (teratogen), der Fetus reagiert 3-4 mal empfindlicher auf Methylquecksilber als die Schwangere. Vergiftungssymptome treten ab 200 mg aufgenommener Menge auf, machen sich aber anders als bei metallischem Quecksilber erst nach Wochen bemerkbar. Beim Erwachsenen können Mengen von 350 mg Methylquecksilber tödlich wirken (Katalyse e.V., 1993).

Abbaubarkeit und Bioakkumulation

Die Kinetik der Quecksilberausscheidung im Warmblüterkörper wird zum größten Teil durch die Art der Hg-Verbindung bestimmt. Methylquecksilber scheint einem einfachen Kompartimentmodell mit einer Eliminationskinetik 1. Ordnung zu folgen. Bei Mäusen werden Halbwertszeiten von 7-8 Tagen gefunden, bei Primaten (einschließlich dem Menschen) von 70 Tagen. Organische Quecksilberverbindungen werden hauptsächlich über die Galle, geringere Mengen auch über Urin und (noch wichtiger) mit den Faeces ausgeschieden (Streit, 1991). Organoquecksilberverbindungen werden in Wasserorganismen (z. B. Fischen) angereichert und gelangen so in die menschliche Nahrung. Methylquecksilber reichert sich in Organismen, die am Ende der Nahrungskette stehen (hohe Trophiestufe), besonders stark an (OECD, 1995). Metallisches Quecksilber ist ein Zell- und Protoplasmagift, das u.a. in Leber, Nieren und Gehirn gespeichert und nur langsam über die Nieren (normale Ausscheidungsrate 10-20 mg/d) ausgeschieden wird.

Im Gewässerschlamm können Bakterien Hg methylieren. In dieser organischen Bindung wird es – neben anorganischem Hg – von Wasserorganismen aufgenommen und angereichert. In Fischen können sich Akkumulationsfaktoren von Methylquecksilber zwischen 1.000 und 10.000 einstellen, wobei die Aufnahme v.a. direkt über die Kiemen erfolgt. Im Phytoplankton finden sich etwa 0,1 bis 0,2 ppm, was einem Biokonzentrationsfaktor gegenüber dem Meerwasser von ca 10^4 entspricht. Die Hg-Akkumulationsfaktoren für Wasserpflanzen werden mit 2.000 bis 20.000 angegeben. Die Halbwertszeiten für Fische und Krebs liegen bei 2-3 Jahren (Streit, 1991).

Tabelle 2.4-2: Stoffeigenschaften von Quecksilber und Quecksilberoxid (Merck, 2001; Frimmel et al., 2002; Ullmann, 1990)

	Quecksilber (Metall)	Quecksilber(II)oxid
Aggregatzustand:	flüssig	fest
Farbe:	silberweiß	rot und gelb (abhängig von der Größe der Kristalle)
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften		
Wasserlöslichkeit:	0,056 mg/l (20°C) steigt mit der Temperatur stark an	unlöslich
Dichte:	13,595 g/cm ³ (25°C)	11,140 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck:	0,266 Pa (20 °C)	
Schmelzpunkt:	–38,8°C	500 °C (Zersetzung)
Siedepunkt:	357,3°C	
Henry-Konstante:	0,32 (25 °C)	
Biotischer und abiotischer Abbau	Aerober Abbau (primär) und anaerober Abbau: Biomethylierung unter bestimmten Bedingungen	
Sorptionsverhalten		
K _D -Wert:	Schwebstoffe: 124.000 bzw. 164.000 l/kg	
Bioakkumulation	Hoch für organische Quecksilberverbindungen und für HgCl ₂	
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	0,26 (HgCl ₂)	

2.4.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Grundsätzlich werden im wässrigen Medium nicht einzelne Quecksilberverbindungen, sondern nur das Kation analytisch bestimmt. Die Abwasserverordnung (AbwV, 1999) gibt entsprechend DIN EN 1483 die Kaltdampf-AAS als Bestimmungsverfahren vor. Mit der Atom-Emissionsspektrometrie lässt sich Quecksilber bis zu einer Bestimmungsgrenze von 0,0025 – 0,04 µg/l nachweisen (BLMP, 1999).

Gewässer/Sediment

Hohe Quecksilber-Konzentrationen finden sich in den verschiedenen Umweltsphären rings um Punktquellen und in den Sedimenten und Organismen der Flussmündungen (OECD, 1995). Die natürliche Quecksilberkonzentration in anthropogen und geogen unbelasteten Fließgewässern liegt etwa im Bereich von 0,005 bis 0,02 µg/l. Ein wichtiger Teil der Hg-Gesamtgehalte im Süßwasser ist an Schwebstoffe adsorbiert. Der Hintergrundwert für die Quecksilbergehalte in feinkörnigen Sedimenten (Fraktion < 20 µm) wird für Deutschland mit 0,2 mg/kg angegeben. Regelmäßige Messungen werden schon seit 1986 durchgeführt, die gemessenen Konzentrationen liegen zwischen 0,1 und 4 mg/kg (siehe Tabelle 2.4-3).

Tabelle 2.4-3: Zeitliche Entwicklung der Quecksilberbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 1999)

	1988	1990	1992	1994	1996	1999
Donau	0,56	0,40	0,80	0,50	0,20	0,13
Rhein		0,60	0,72	0,39	0,58	0,47
Weser	0,58	0,58	0,58	0,28	10,29	0,25
Elbe	16,3	21,1	11,9	17,5	4,1	3,6
Oder					2,5	1,2

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser(LAWA, 1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Dabei ist zu berücksichtigen, dass seit 1992 an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt werden (1992:31; 2000:71). Es wurden dabei vorrangig Messstellen mit erhöhter Belastung ausgewählt, so dass für die weitgehend unbelasteten Messstellen keine Daten vorliegen. Die jeweils strengste Zielvorgabe für die Schutzgüter „Aquatische Lebensgemeinschaften“ und „Schwebstoffe/Sedimente“ wurde 1998 für Quecksilber an 77 Prozent der 70 untersuchten LAWA-Messstellen eingehalten (Zielvorgabe für Quecksilber im Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“ im Schwebstoff: 0,8 mg/kg). Bei der Güteklassifikation für Quecksilber zeigte sich im Beobachtungszeitraum 1994 bis 1998 eine abnehmende Belastungssituation. (LAWA, 1998; UBA, 2001a). Die Gütekasse II (< 0,8 mg/kg) und besser wurde im Jahre 2000 für Quecksilber an 73 Prozent der 71 LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen erfolgten, erreicht, d.h. der Anteil ist vergleichsweise hoch, hat sich aber seit 1998 etwas verringert (UBA, 2001b). Wegen der bestehenden Zielvorgaben gibt es für alle relevanten Schwermetalle eine große Zahl von Monitoring-Daten und eine sehr detaillierte Auswertung. Daher werden nicht wie bei anderen prioritären Stoffen COMMPS-Daten (EU-Kommission, 1999) bei der Bewertung berücksichtigt, zumal die LAWA-Auswertungen aktueller als die COMMPS-Daten sind.

Abwasser/Klärschlamm

Bei den Klärschlämmen finden regelmäßige Kontrollen statt, da für die landwirtschaftliche Verwertung Grenzwerte für mehrere Schwermetalle festgelegt sind. Diese sind zur Zeit in Überarbeitung, es sind deutlich niedrigere Grenzwerte zu erwarten. Die mittleren Konzentrationen an Quecksilber in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen zeigt Tabelle 2.4-4:

Tabelle 2.4-4: Mittlere Konzentrationen an Quecksilber in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001)

1977	1982	1994	2000	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
4,8	2,3	1,6	0,9	-81	8

2.4.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Hauptbasis der Quecksilbererzeugung sind sulfidische Erze, die in relativ geringen Gehalten Zinnober (HgS) enthalten. Dadurch sind weite Transporte der Erze unwirtschaftlich und die Anreicherung und Metallgewinnung erfolgt meist in der Nähe der Gruben. Teilweise wird Quecksilber in Verbindung mit der Schwefelsäureproduktion, durch die Entfernung aus Erdgas oder durch die Veraschung von Kohle gewonnen. Einen wesentlichen Beitrag zur Quecksilbererzeugung liefert die Aufarbeitung von verunreinigtem Quecksilber aus unterschiedlichsten Verwendungen. In Deutschland gibt es keine Primärproduktion von Quecksilber, jedoch hat die Aufarbeitung quecksilberhaltiger Abfälle eine größere Bedeutung. 1993, im letzten bilanzierten Jahr, machte sie 25 Prozent der im Inland verbliebenen Menge bzw. 15 Prozent der in Deutschland verarbeiteten Menge aus (Rauhut, 1996). Diese Anteile dürften sich aufgrund der in Produkten gespeicherten Mengen und angesichts des Verbrauchsrückgangs noch deutlich erhöht haben. Weltweit wichtigste Quecksilberproduzenten sind Spanien und Russland. Algerien und China liegen bei weniger als 20 Prozent, Finnland bei ca. 7 Prozent der jeweiligen Menge der beiden großen Erzeuger. Die Produktion in Europa und weltweit ist starken Schwankungen unterworfen, in der Tendenz aber seit Jahren deutlich rückläufig (Metallstatistik, verschiedene Jahrgänge). Die Welt-Primärproduktion lag zwischen 1995 und 2000 bei 3.000 – 4.000 t/Jahr, für das Jahr 2001 wird eine Produktion von 1.800 t angegeben (UNEP, 2002).

Verwendung

Die Metallstatistik enthält keinerlei Angaben zur Höhe des Quecksilberverbrauchs in einzelnen Ländern. Infolge starker Preisschwankungen haben die Quecksilberverarbeiter und der -handel in der Vergangenheit in stark wechselndem Umfang

spekulative Lagerhaltung betrieben (Rauhut, 1996), die zu den starken Schwankungen des weltweiten Produktionsvolumens geführt hat. Naturgemäß hat der Verbrauch wie die Produktion weltweit eine rückläufige Tendenz. Hierfür waren praktisch in allen Einsatzgebieten Verwendungsbeschränkungen, Emissionsauflagen und Substitutionserfolge durch neue technische Lösungen ausschlaggebend.

Insbesondere metallisches Quecksilber, aber auch eine Reihe von Quecksilerverbindungen werden in einer breiten Palette von Produkten und Zubereitungen eingesetzt. Diese werden in großem Umfang international gehandelt, da wegen der vergleichsweise geringen Volumina Spezialisierungen angezeigt sind. Deutschland ist traditionell ein starker Nettoexporteur von quecksilberhaltigen Produkten (Rauhut, 1996). Es ist daher sehr schwierig und aufwändig, die Quecksilber-Verwendung für die einzelnen Einsatzbereiche abzuschätzen. Rauhut ermittelte diese Daten für den Zeitraum 1986 bis 1993 durch Befragungen von Wirtschaftsverbänden, Berufsverbänden, Händlern und insbesondere von Verarbeitern. Neben dem damit erfassten direkten Import und Export von Quecksilber und quecksilberhaltigen Produkten gibt es noch einen indirekten Außenhandel von quecksilberhaltigen Produkten, die in komplexen Fertigprodukten ein- und ausgeführt werden (z. B. Knopfzellen in Hörgeräten; Bauteile in komplexen Mess- und Regelgeräten). Damit ist die in Deutschland tatsächlich in einem Jahr verbleibende Quecksilbermenge nicht quantifizierbar und eine Verknüpfung der Umweltbelastungen durch Quecksilber mit den einzelnen Verwendungsbereichen nicht möglich. Hierbei spielen zudem Belastungen aus der Entsorgung von Produkten aus der Vergangenheit eine wesentliche Rolle.

Die von Rauhut (1996) ermittelte Verwendungsbilanz für das Jahr 1993 ist in Tabelle 2.4-5 aufgeschlüsselt nach den einzelnen Einsatzgebieten dargestellt. Dem sind eigene Schätzungen für das Jahr 2000 gegenübergestellt, die allerdings nur als überschlägig und vorläufig gelten können, da im Rahmen dieses Vorhabens keine gesonderte Erhebung durchgeführt werden konnte. Basis für die Abschätzung für das Jahr 2000 sind Informationen zu technischen und rechtlichen Entwicklungen für die einzelnen Verwendungsbereiche, die nachfolgend näher erläutert werden.

Tabelle 2.4-5: Quecksilber-Verwendung in Deutschland nach Einsatzgebieten in t für das Jahr 1993 (Rauhut, 1996) und 2000 (eigene Schätzung)

	1993	2000
Chloralkalielektrolyse	26,2	< 17
Elektrotechnische Industrie	18,6	< 7
Messtechnik, Gerätebau	4,9	< 2
Medizin	29,2	< 12
Chemikalien und Reagenzien	3,1	< 2
Sonstiges	10,0	< 8
Summe	92,0	< 48

Chloralkalielektrolyse

Chlor und Natronlauge werden vor allem durch drei Verfahren großtechnisch gewonnen: das Amalgam-Verfahren, das Diaphragma-Verfahren und das Membranverfahren. Es gibt es noch eine Reihe von Anlagen in denen Chlor nach anderen Verfahren gewonnen wird (IPPC, 2000). Während ursprünglich neben diesen sonstigen Verfahren das Amalgam- und das Diaphragma-Verfahren nebeneinander verwendet wurden, hat sich aus ökologischen Gründen und wegen der erzielten Kostensenkungen bei neuen Anlagen das Membranverfahren durchgesetzt. In Deutschland, aber auch in anderen europäischen Ländern werden heute noch in großem Umfang Amalgam-Anlagen betrieben. In Deutschland waren das im Juni 2000 an 13 Standorten Kapazitäten von insgesamt 1,762 Mio. t Chlor. Für die anderen Verfahren bestanden folgende Kapazitäten: Diaphragma-Verfahren 1,446 Mio. t, Membranverfahren 0,844 Mio. t, sonstige Verfahren 0,230 Mio. t (IPPC, 2000). Diese Zahlen spiegeln wider, dass die Amalgam-Kapazitäten seit 1995 um 0,53 Mio. t zurückgingen während die Membran-Kapazitäten um über 0,84 Mio. t zunahmen. Die deutschen Produzenten, die in Europa über die mit Abstand größte Chlor-Kapazität verfügen, planten bis 2010 die Amalgam-Kapazitäten um weitere 0,78 Mio. t zu verringern und dabei durch Stilllegung von Anlagen und weitere Emissionsminderungsmaßnahmen für die verbleibende Amalgam-Kapazität von knapp 1 Mio. t Cl₂ die Gesamtemission weiter zu senken. Da das Membranverfahren noch erhebliche Optimierungsmöglichkeiten bietet (Chemische Rundschau, 2001), kann man davon ausgehen, dass die Substitution von Amalgam-Anlagen zügiger und in größerem Umfang realisiert wird als noch vor wenigen Jahren geplant. Laut Chemischer Rundschau ist das Amalgam-Verfahren ein "Auslaufmodell", die letzte Anlage soll bis spätestens 2020 stillgelegt sein. Nach einer Empfehlung der PARCOM beziehungsweise der 3. Nordseeschutzkonferenz zu dieser Thematik soll bis zum Jahre 2010 vollständig auf das Amalgam-Verfahren verzichtet werden. Die Empfehlung ist jedoch nicht als Entscheidung formuliert; in

den einzelnen EU-Ländern laufen derzeit Abstimmungen, wie der Ausstieg aus dem Amalgam-Verfahren zeitlich umgesetzt werden soll. In Deutschland ist die Umstellung von 7 Anlagen noch offen. Zum Teil werden in diesen Anlagen Spezialitäten wie Alkoholate im Verbund mit KOH produziert (VCI, 2001 a). Nach der neuen TA-Luft (2002) dürfen Anlagen zur Herstellung von Chlor nicht mehr nach dem Amalgam-Verfahren errichtet werden.

In den Zellen des Amalgam-Verfahrens dient Quecksilber als flüssige Kathode am Zellenboden. Über dieser Schicht durchfließt eine Kochsalzsole die Elektrolyse, und in diese Sole sind die Titananoden eingetaucht. Durch Anlegen einer Spannung wird ein Teil der Sole elektrolytisch in Chlor und Natrium aufgespalten. Die abfließende Sole wird außerhalb der Zelle wieder aufgesättigt, gereinigt und zurückgeführt. Das Natrium bildet im Quecksilber-Natriumamalgam, das sich in der Kathode nicht anreichern darf, damit die Elektrode flüssig bleibt. Daher wird das Quecksilber kontinuierlich abgezogen und in einem Zersetzer durch Zugabe von Wasser das Natriumamalgam unter Bildung von Natronlauge und Wasserstoff zerstellt (Ullmann, 1986). Das Quecksilber wird in die Zelle zurückgeführt, d. h. es wird während des Elektrolyseprozesses nicht verbraucht.

Allerdings entstehen bei diesem Verfahren Quecksilerverluste, da die dem Prozess entnommenen Produktströme Quecksilber enthalten, das in Teilschritten des Verfahrens weitestgehend abgeschieden werden muss. Die dem Zersetzer entnommene Natronlauge wird vom Wasserstoff getrennt und anschließend filtriert. Die Filterrückstände werden zusätzlich behandelt, um den Quecksilbergehalt weiter zu senken und das Quecksilber zurückzugewinnen. Der verbleibende Rückstand wird als Sonderabfall entsorgt. Die entstehenden Gase Chlor und Wasserstoff müssen niedrige Restgehalte an Quecksilber aufweisen, um Produktspezifikationen für die nachfolgenden Verwendungen einhalten zu können. Mit Hilfe verbesserter Filtrations-, Kondensations- und Aufbereitungstechniken konnten die Quecksilerverluste mit der Abluft, dem Abfall, dem Abwasser und den Produkten in den letzten 30 Jahren erheblich abgesenkt und damit die Quecksilerverbräuche in diesem Einsatzgebiet insgesamt deutlich reduziert werden (Rauhut, 1996). In 1997 lagen nach Angaben des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI, 1998) die durchschnittlichen Emissionen der deutschen Anlagen bei 1,14 g Hg/t Cl₂ im Luftpfad, 0,02 g Hg/t Cl₂ im Abwasser, 0,07 g Hg/t Cl₂ in Produkten und 10,20 g Hg/t Cl₂ im deponierten Sonderabfall. Zusätzlich wird eine nicht erfasste Menge von 3,92 g Hg/t Cl₂ angegeben (an Anlagenteilen abgelagerte Menge, die in den gemessenen Verlusten nicht enthalten ist (vgl. sonstiger Hg-Verbrauch)).

Abluftemissionen entstehen durch Absaugung der Raumluft des Zellensaales. Sie wird belastet durch Quecksilberemissionen bei Reparaturen und Arbeiten an den Zellen. Auch beim Entfernen von Ablagerungen aus den Rohrleitungen, die quecksilberhaltige Produkte von den Zellen wegleiten, können Abluftemissionen entstehen. Die Verringerung dieser Quecksilberemissionen in der Umgebungsluft der

Zellen hat in der Vergangenheit erheblich zur Verringerung der Quecksilberemissionen der Amalgam-Anlagen beigetragen. Abwasseremissionen entstehen bei der Reinigung der Salzlauge, durch Wasser aus der Aufbereitung des Chlors und der Trocknung des Wasserstoffs, durch Leckagen der Salzsole und Ionenaustauscher-Eluate. Zudem führt das Waschwasser bei der Reinigung von Anlagenteilen zu Abwasserbelastungen (Ullmann, 1986). Bei den Abwasseremissionen wurden in den letzten 30 Jahren ebenfalls ganz erhebliche Reduktionen erreicht (Rauhut, 1996). Dies gilt auch für die Quecksilerverluste mit den Produktströmen.

Rauhut (1996) bilanzierte für 1993 insgesamt Verluste – und damit Quecksilberverbräuche – für dieses Einsatzgebiet von 26,2 t. Für das Jahr 2000 wurde dieser Wert mit Hilfe der vom VCI (1998) angegebenen mittleren spezifischen Verluste der deutschen Anlagen abgeschätzt. Die Amalgam-Kapazität wurde dem IPCC-Dokument zur Chloralkalielektrolyse (2000) entnommen, die Auslastung von 83 Prozent aus dem Quotienten der Chlorproduktion in Deutschland im Jahr 2000 (VCI, 2001 b) und der gesamten verfügbaren Anlagenkapazität zur Chlorproduktion errechnet. Damit wird eine gleichmäßige Auslastung aller Chloralkalielektrolyse-Anlagen in Deutschland unterstellt. Mit diesen Daten errechnet sich für 2000 ein Verbrauchswert von 16,7 t Hg für die deutschen Amalgam-Anlagen. In diesem Wert ist die Menge von 5,7 t für den nicht erfassten Verbrauch nicht berücksichtigt, da sie in der Rauhut-Bilanz ebenfalls nicht separat auftaucht. (Es wird davon ausgegangen, dass diese Mengen bei Rauhut im Posten "Sonstiger Hg-Verbrauch" erfasst sind – vgl. hierzu die Ausführungen am Ende dieses Kapitels. Entsprechend wird bei der Abschätzung für das Jahr 2000 vorgegangen). In Tabelle 2.4-5 ist daher ein abgeschätzter Verbrauch von unter 17 t Hg angegeben.

Elektrotechnische Industrie

In der elektrotechnischen Industrie sind im Wesentlichen nur noch zwei im Umfang erheblich reduzierte Verwendungen geblieben: Batterien und Entladungslampen. Bei den Primärbatterien (Leclanché-, Alkali/Mangan-Zellen) wird heute auf die Zugabe von Quecksilber verzichtet. Sie werden bereits seit 1994 von den großen Batterieanbietern in Europa (sie decken ca. 95 Prozent des Marktes ab) nur noch quecksilberfrei angeboten. Durch EU-Richtlinie (1998) ist der Hg-Gehalt in Primärbatterien auf 0,0005 Gewichtsprozent begrenzt und damit sind praktisch nur noch quecksilberfreie Batterien zugelassen. Als weiteren wichtigen Beitrag zur Quecksilberreduzierung haben die europäischen Batteriehersteller entschieden, bereits im Laufe des Jahres 1999 auf den Verkauf von Quecksilberoxid-Knopfzellen, die vor allem in Hörgeräten verwendet werden, zu verzichten. Diese Knopfzellen enthielten bis zu 25 Gewichtsprozent Quecksilber. Als Alternative dafür werden heute quecksilberarme Zink/Luft-Batterien (mit unter 1 Gewichtsprozent Hg) verwendet. Zu Einzelheiten der Batterietechnik siehe Trueb/Rüetschi (1998). Die EU-Batterierichtlinie (1998) nimmt Knopfzellen mit einem Hg-Gehalt von bis zu 2 Prozent aus der Begrenzung aus. Die Weiterentwicklung der Hörgeräte und der Batterietechnik machen es möglich, dass diese Batterien auch in leistungsstarken Hörge-

räten verwendet werden können (Fricke/Knudsen, 2001). Rauhut (1996) ermittelte für 1993 für Deutschland einen Verbleib in Batterien von 14,2 t Hg. Das Umweltbundesamt (2001 c) gibt für 2000 für in Deutschland verkaufte Batterien (incl. in Geräte eingebaute Batterien) eine Quecksilbermenge von 3,1 t an.

Bei der Verwendung von Quecksilber in Lampen liegen die meisten verfügbaren Informationen zu den Quecksilbergehalten in Leuchtstofflampen (20 mg Hg/Lampe) vor, obwohl Quecksilber auch in drei weiteren Typen von Entladungslampen eingesetzt wird: Quecksilberdampflampen (20 mg Hg/Lampe), Metall-dampflampen (45 mg Hg/Lampe), Nieder- und Hochdruck-Natriumlampen (9 mg Hg/Lampe) (PRAM, 1997). Bei Rauhut (1996) wurde für diese Verwendung für 1993 eine Menge von 4,4 t Hg ermittelt. Diese Menge liegt heute bei unter 3 t Hg/Jahr (Osram, 2002). Einerseits hat die Verwendung von Energiesparlampen erheblich zugenommen und auch der Einsatz von Leuchtstoffröhren ist gestiegen, andererseits wurde die benötigte Quecksilbermenge pro Lampe merklich reduziert und die Verwendung der übrigen Lampentypen ging zurück.

Ein weiteres Verwendungsgebiet von Quecksilber in der elektrotechnischen Industrie war früher die Verwendung von Quecksilberschaltröhren. Bereits 1993 spielten diese Bauteile kaum noch eine Rolle (Rauhut, 1996). In gewissem Umfang können sie jedoch noch in Altgeräten enthalten sein und mit diesen verschrottet werden. Insgesamt wird für das Jahr 2000 von einer Verwendungsmenge in der elektrotechnischen Industrie von unter 7 t Hg ausgegangen.

Messtechnik und Gerätebau

Der Bereich Messtechnik umfasst Thermometer, Manometer und Barometer, in denen metallisches Quecksilber früher in sehr großem Umfang eingesetzt wurde. Allein in Fieberthermometern waren es durchschnittlich 1,5 g je Stück. Diese Thermometer wurden ebenso wie Laborthermometer, Manometer und Barometer weitgehend durch neue Messtechniken ersetzt, die kein Quecksilber benötigen. Es ist jedoch anzunehmen, dass insbesondere in privaten Haushalten noch erhebliche Mengen Quecksilber in alten Messinstrumenten "gespeichert" sind.

Traditionelles Verwendungsgebiet von Quecksilber war in der Vergangenheit der Geräte- bzw. Apparatebau: Blutdruckmessgeräte, Diffusionspumpen, Durchflussmesser, Ringwaagen, Gasanalysatoren, Kreiselkompassen etc. Wie bei den oben genannten Messgeräten hatte sich die Verwendung schon bis 1993 auch in diesen Einsatzfeldern erheblich reduziert. Rauhut (1996) gibt für Thermometer, Manometer und Barometer eine Menge von 4,1 t Hg an, für die übrigen Anwendungen in 1993 eine Menge von 0,8 t Hg. Bis zum Jahr 2000 dürfte sich diese Menge mehr als halbiert haben, so dass insgesamt eine Verwendungsmenge unter 2 t Hg abgeschätzt wird.

Medizinische Verwendung

Quecksilber wurde und wird in erheblichem Umfang als Amalgam zusammen mit Silber, Zinn, Kupfer und Zink für Zahnfüllungen verwendet. Entsprechende Präparate werden in größeren Mengen auch von deutschen Herstellern exportiert. Rauhut (1996) ermittelte für das Jahr 1993 einen inländischen Verbleib von 29,2 t Hg. Seit 1990 sind in den Zahnarztpraxen alle Spülbecken der Behandlungseinheiten mit Amalgamabscheidern auszurüsten und die anfallenden Mengen ebenso wie die Rückstände aus der Vorbereitung der Füllungen als Sonderabfall zu entsorgen. Diese Rückstände gehen heute in Deutschland zu einem erheblichen Teil in die Aufarbeitung quecksilberhaltiger Abfälle. Aus Kostengründen haben sich hochwertige Kunststoff-, Gold- und Spezialkeramikfüllungen nicht in dem Umfang durchgesetzt, wie zeitweise erwartet. Es wird von einer Reduktion der Amalgamfüllungen auf 40 Prozent der Menge von 1993 ausgegangen, so dass der Verbleib hierfür im Jahr 2000 auf höchstens 12 t Hg geschätzt wird. Die Verwendung von Quecksilber in Arzneimitteln für die Human- und Tiermedizin spielte schon 1993 mengenmäßig kaum mehr eine Rolle (Rauhut, 1996).

Chemikalien und Reagenzien

Quecksilber und Quecksilberverbindungen haben noch immer eine gewisse Bedeutung als Nachweismittel und Reagenzien im Laboratorium. Hierfür und für andere Verwendungen werden in Deutschland unterschiedlichste Quecksilberverbindungen hergestellt, die jedoch überwiegend exportiert werden. Rauhut (1996) ermittelte für das Jahr 1993 eine inländische Verwendung von Quecksilberverbindungen von 3,0 t, für Pigmente eine Menge von 0,1 t, die in Tabelle 2.4-5 dem Posten Chemikalien und Reagenzien zugeschlagen ist. Die Verwendung von Quecksilberverbindungen als Fungizid (Schutzfarben, Holzschutzmittel), zur Imprägnierung von industriellen Textilanwendungen sowie als Saatbeizmittel spielten schon 1993 praktisch keine Rolle mehr (Rauhut, 1996). Ihr Einsatz ist nach Gefahrstoffverordnung (1993) und Pflanzenschutzanwendungsverordnung (1992) heute verboten. Für das Jahr 2000 wird für Chemikalien und Reagenzien eine Verwendungsmenge in Deutschland von deutlich unter 2 t Hg abgeschätzt.

Sonstiges

In der Vergangenheit wurden Quecksilber und Quecksilberverbindungen für verschiedene organische Synthesen als Katalysator eingesetzt (Herstellung von Acetaldehyd, Vinylchlorid, Phthalsäure, Farbstoffen). Schon 1993 lag die hierfür in Deutschland benötigte Menge bei unter 0,1 t Quecksilber.

In der Quecksilberbilanz von Rauhut (1996) ist ein zusätzlicher Posten "Sonstiger Hg-Verbrauch" enthalten, den er für 1993 mit 10 t Hg beziffert. Dieser Posten umfasst Kleinmengen, die beispielsweise über den Laborhandel an die Abnehmer gelangen, Ungenauigkeiten bei den Firmenangaben und bei den gelagerten Mengen, sowie mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die nicht erfasste Menge der Amalgam-Anlagen, beispielsweise durch Ablagerungen in den Rohrleitungen (vgl. die dort

angegebene Menge für den nicht erfassten Verbrauch von 5,7 t Hg). Wegen des insgesamt gesunkenen Volumens der Verwendung (etwa 50 Prozent Verringerung im Zeitraum 1993 – 2000; vgl. Tabelle 2.4-5) wird die Menge für sonstige Verwendungen für 2000 auf unter 8 t Hg geschätzt.

2.4.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

- Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a **Wasserhaushaltsgesetz** (WHG, 1996) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Zahl unterschiedlicher Industriebranchen spezifiziert sind. Soweit in der jeweiligen Branche relevant, wurden u.a. für die Schwermetalle spezifische Grenzwerte sowie ggf. ergänzende Regelungen nach dem Stand der Technik in die Anforderungen aufgenommen. Die branchenspezifischen Abwassergrenzwerte nach der Abwasserverordnung (AbwV, 1999) liegen für Quecksilber im Allgemeinen bei 0,05 mg/l. Teilweise wurden auch produktionsspezifische Grenzwerte festgelegt (z. B. für die Nichteisenmetallherstellung, Alkalichloridelektrolyse). Seit 1990 sind in **Zahnarztpraxen** die Spülbecken jeder Behandlungseinheit mit Amalgamabscheidern (Abtrennungskapazität von mindestens 95 Prozent) auszurüsten. Das anfallende Amalgam ist als Sondermüll zu entsorgen oder zu verwerten.
- Nach dem **Abwasserabgabengesetz** (AbwAG, 1994) ist das direkte Einleiten von Abwasser in ein Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. U.a. sind die Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber abwasserabgaberelevante Parameter.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Quecksilber sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	0,8 mg/kg (0,04 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	S	1 mg/kg (0,05 µg/l)	Schwebstoff, 50-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	T	0,5 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	F	0,1 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	B	1 µg/l	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
Rhein	QO		0,5 mg/kg			IKSР, 2000
DEU		A	0,04 µg/l		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 ZV = Zielvorgabe (kursiv: Gesamtkonzentration aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet)
 A / S / T / F = aquatische Lebensgemeinschaft / Schwebstoffe/Sedimente / Trinkwasserversorgung / Berufs- und Sportfischerei
 QO = Qualitätsziel (quality objective)
 BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
 IKSР, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft:** Die TA Luft (2002) begrenzt allgemein die Emissionen an Hg gemäß der Klasse I Nr. 5.2.2 auf 0,25 g/h oder 0,05 mg/m³.
- **17. BImSchV:** Müllverbrennungsanlagen sind so zu errichten und zu betreiben, dass kein Tagesmittelwert den Grenzwert von 0,03 mg/m³ Hg und kein Halbstundenwert den Grenzwert von 0,05 mg/m³ überschreitet. Die **EU-Richtlinie 2000/76/EG** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,05 mg/m³ Hg fest. Die abwasserspezifischen Anforderungen dieser Richtlinie werden über Anpassung des Anhangs 47 der AbwV nach WHG geregelt.

Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung** (AbfKlärV, 1992): Der Hg-Gehalt in landwirtschaftlich zu verwertenden Klärschlämmen ist auf 8 mg/kg TS begrenzt. Für den Boden liegt der Grenzwert bei 1 mg/kg TS.
- **Bioabfallverordnung** (BioAbfV, 1998): Der Höchstwert für Quecksilber in Bioabfällen und in den aus Bioabfällen hergestellten Produkten liegt bei 1 mg Hg/kg TS (bei einer Maximalmenge von 20 t Bioabfall TM je Hektar) bzw. 0,7 mg Hg/kg TS (bei einer Maximalmenge von 30 t Bioabfall TM je Hektar innerhalb von drei Jahren).
- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung** (PanV, 1992): Vollständiges Anwendungsverbot für Quecksilberverbindungen.

Bezogen auf Emissionen aus Gebrauchsgegenständen

- **Batterieverordnung** (BattV, 1998): Die Verbraucher müssen alte Batterien und Akkumulatoren an den Handel oder an bestehende Rückgabestellen der kommunalen Abfallentsorger wie Recyclinghöfe oder Schadstoffmobile zurückgeben. Der Handel muss alte Batterien kostenlos zurücknehmen. Außerdem sind die Hersteller verpflichtet, die zurückgenommenen Batterien zu verwerten und nicht verwertbare Batterien zu entsorgen. Zur Umsetzung der **Richtlinie 98/101/EG** wurde die Batterieverordnung in 2001 geändert. U. a. wurde verboten, Geräte mit fest eingebauten schadstoffhaltigen Batterien in Verkehr zu bringen. Zudem dürfen keine Geräte in Verkehr gebracht werden, die nicht so gestaltet sind, dass nach Ende der Lebensdauer der Batterie eine mühelose Entnahme der Batterie durch den Verbraucher gewährleistet ist. Batterien, die mehr als 0,0005 Gewichtsprozent Hg enthalten, dürfen nicht mehr in den Verkehr gebracht werden. Ausgenommen sind Knopfzellen, die bis zu 2 Gewichtsprozent Hg enthalten dürfen.
- **Verpackungsverordnung** (VerpackV, 1998 - Umsetzung der **Richtlinie 94/62/EG**): Verpackungen oder Verpackungsteile dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn die Konzentration von Blei, Cadmium, Quecksilber und Chrom VI kumulativ folgende Werte nicht überschreitet: 600 ppm nach dem 30. Juni 1998, 250 ppm nach dem 30. Juni 1999, 100 ppm nach dem 30. Juni 2001.

Sonstiges

- Die **Gefahrstoffverordnung** (GefStoffV, 1993) verbietet das Inverkehrbringen von Quecksilerverbindungen in Antifoulingfarben, zum Holzschutz, zur Imprägnierung schwerer industrieller Textilien und zur Wasseraufbereitung.
- In Deutschland legt die auf EG-Recht basierende **Schadstoff-Höchstmengenverordnung** (SHmV, 1988) Hg-Gesamtwerte für Fische fest (1 bzw. 0,5 mg Hg/kg Frischgewicht).

Einstufung und Kennzeichnung

	Quecksilber (Metall)	Quecksilerverbindungen
Wassergefährdungsklasse	3	3
MAK-Wert	0,1 (E) mg/m ³	0,01 (E) mg/m ³
R + S-Sätze	R 23–33–50/53 S (1/2)-7–45–60/61	R 26/27/28–33–50/53 S (1/2)–13–28–36–45–60–61

2.4.5 Emissionspfade

Quecksilber ist in der Erdkruste ein selten vorkommendes Schwermetall (Ullmann, 1990), dennoch spielen die geogenen Einträge über das Grundwasser (411 kg Hg in 2000) und die Gehalte in natürlichen Böden über den Erosionspfad (Abtrag von Oberboden) und auch die Dränagen (mit 681 kg beziehungsweise 327 kg Quecksilber im Jahre 2000) für die Gewässerbelastung in Deutschland eine Rolle (Fuchs et al., 2002).

Aufgrund seiner (früheren) technischen Bedeutung und wegen des Vorkommens von Quecksilber in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, übersteigen die anthropogenen Quellen naturgemäß die Einträge in die Gewässer, die durch die durchschnittlichen Gehalte in Böden bedingt sind. Die mit der Verarbeitung und Verwendung von Quecksilber und diesen Rohstoffen verbundenen Stoffströme sind über die Abwasser-, Abgas-, Abfall- Produktpfade auf vielfältige Weise miteinander verknüpft, so dass es nicht möglich ist, den einzelnen Verwendungsbereichen die unterschiedlichen Gewässerbelastungen mit Quecksilber zuzuordnen. Eine Ausnahme bilden die Emissionen aus den Amalgam-Anlagen, die in Abschnitt 2.4.3 erläutert sind. In Abbildung 2.4-1 sind die wichtigsten Verknüpfungen dieser Stoffströme dargestellt. Soweit verfügbar, wurden bei den einzelnen Stufen dieser Stoffströme die damit verbundenen Quecksilbermengen für das Jahr 2000 angegeben. Dies betrifft auch die von Fuchs et. al. (2002) ermittelten Einträge in die Gewässer (Angaben am rechten Bildrand), die in Abbildung 2.4-2 in ihren Anteilen am Gesamteintrag gesondert dargestellt sind.

Naturgemäß spielen die Quecksilber-Emissionen aus der Verarbeitung dieses Schwermetalls eine wichtige Rolle. Sie wurden aufgrund von überwiegend branchenspezifischen gesetzlichen Vorgaben in den zurückliegenden 30 Jahren erheblich reduziert, was am Beispiel des Amalgam-Verfahrens bei Rauhut (1996) deutlich wird. Die Reduktionen wurden bei den unterschiedlichen Verwendungen von Quecksilber erreicht durch Umstellungen bei den Produktionsverfahren sowie durch nachgeschaltete Techniken. Die Abluftemissionen wurden durch Schließung und Absaugung offener Systeme und durch Verbesserung der Filtertechniken (bei der Produktion des Metalls beziehungsweise dessen Verbindungen) vermindert sowie durch geschlossene Transportsysteme und entsprechende Abluftfilter bei der Verarbeitung quecksilberhaltiger Verbindungen. Aktuelle Angaben zu den Luftemissionen an Quecksilber liegen nicht vor. Mit Hilfe von Modellrechnungen wurde für Deutschland für 1999 ein Wert von 31 t abgeschätzt (EMEP, 2001), der als Vergleichswert in Abbildung 2.4-1 aufgenommen wurde. Auf der Abwasserseite hat sich die separate Erfassung und verbesserte Behandlung der belasteten Produktionsabwässer aller Verarbeitungsstufen durchgesetzt und zu entsprechenden Minderungen der Einträge geführt.

Abbildung 2.4-1: Quecksilberverwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen

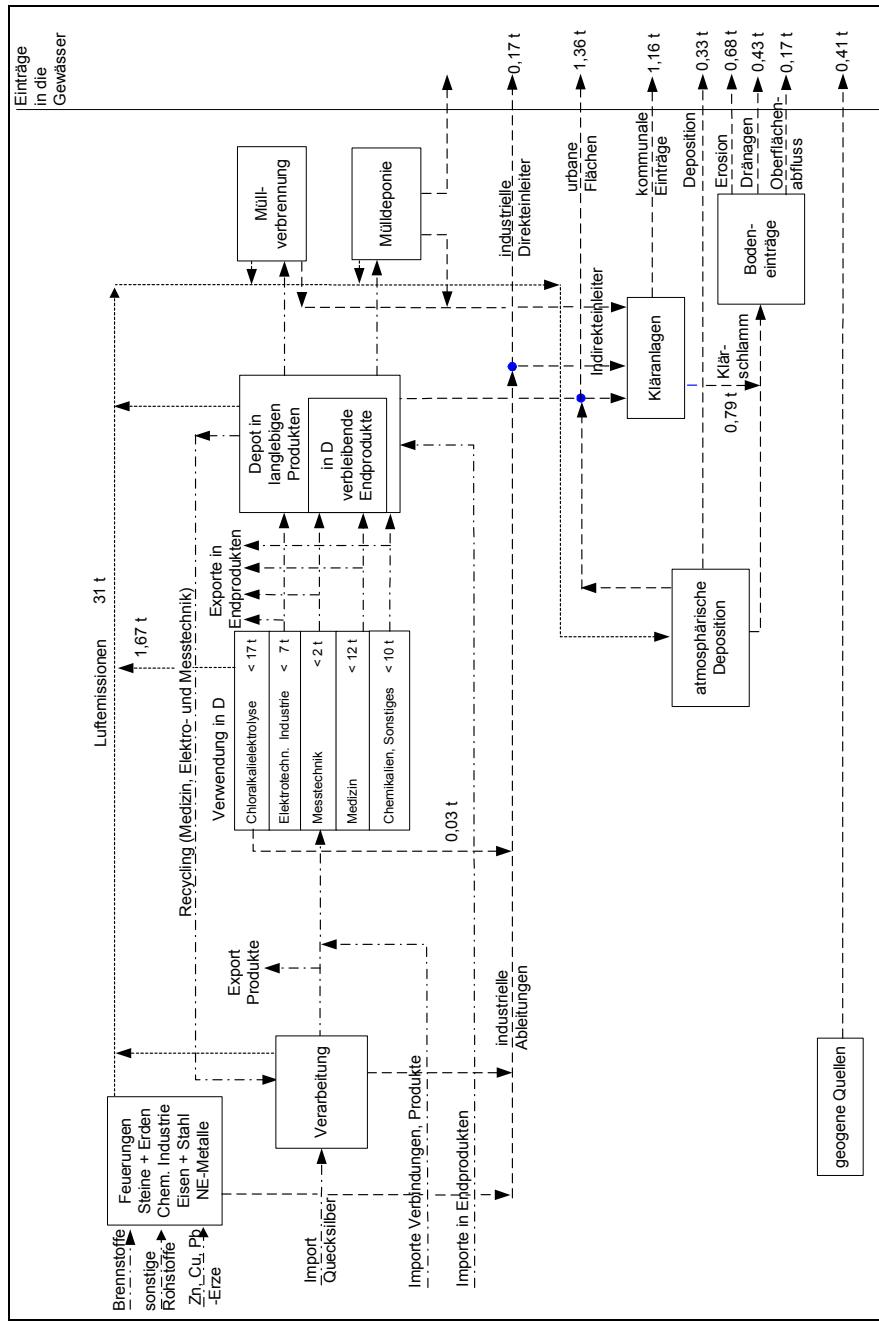
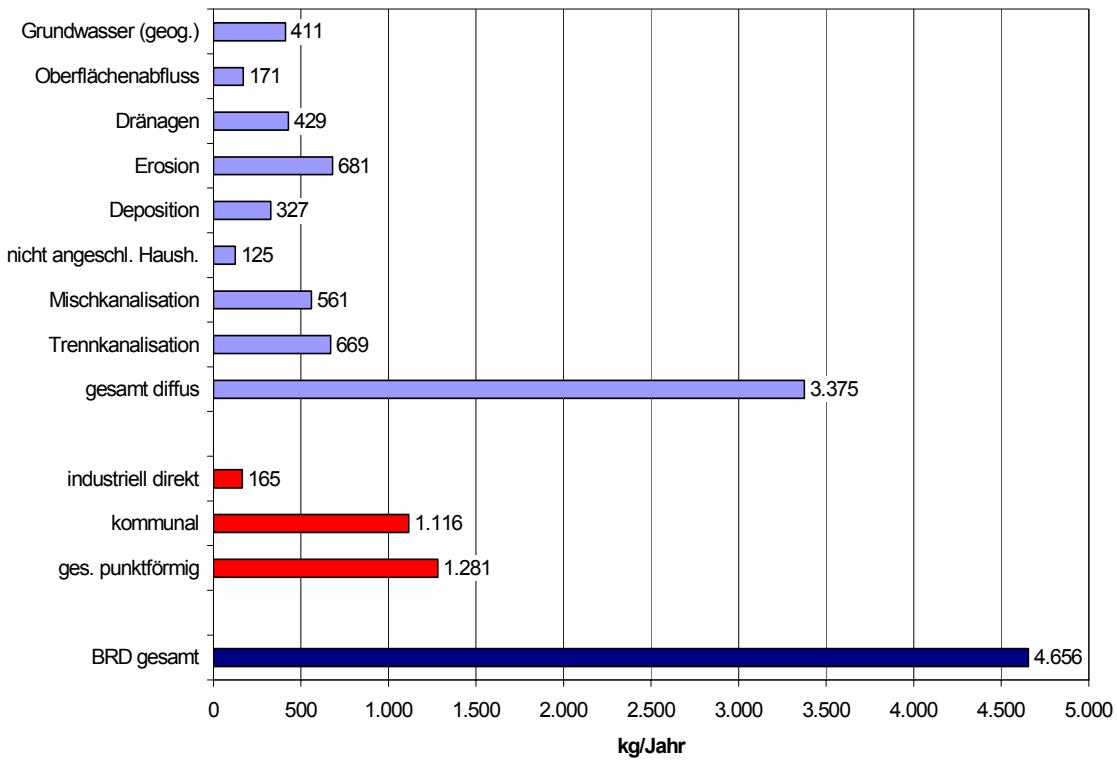


Abbildung 2.4-2: Quecksilber-Einträge in die deutschen Gewässer in kg/Jahr für 2000, unterteilt nach den unterschiedlichen punktuellen und diffusen Eintragspfaden (Fuchs et al., 2002)



Die Chemische Industrie (incl. Sodaherstellung) ist mit Abstand der größte industrielle Direkteinleiter, danach sind die Rauchgaswäschen, die Verwender gefährlicher Stoffe nach Anhang 48 der AbwV nach WHG und die Papierindustrie zu nennen. Die Direkteinleitungen aller relevanter Branchen machten im Jahr 2000 mit 165 kg Quecksilber jedoch nicht mehr als 3,5 Prozent der gesamten Gewässerbelastungen durch Quecksilber aus (Fuchs et al., 2002). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass ein Teil der Abwasseremissionen aus der Verarbeitung von Quecksilber und Quecksilerverbindungen nicht bei den Direkteinleitungen erfasst sind, da die weiterverarbeitenden Betriebe überwiegend Indirekteinleiter sind, deren Abwässer in Kläranlagen eingeleitet werden und somit neben den Abwässern aus Haushalten zu den kommunalen Einträgen in die Gewässer beitragen. Für die kommunalen Einträge wurde für das Jahr 2000 eine Quecksilbermenge von 1.116 kg ermittelt (vgl. Abb. 2.1-3). Industrielle Direkteinleitungen und kommunale Einträge bilden die punktförmigen Belastungen, die in 2000 zusammen 27,5 Prozent der gesamten Quecksilberbelastungen der Gewässer ergaben.

Daraus wird deutlich, dass die diffusen Einträge heute den größeren Anteil der Quecksilberbelastungen der Gewässer durch die Verwendung von Quecksilber verursachen. Zu den diffusen Einträgen tragen auch die industriellen Einträge in die Luft bei, insbesondere aus Branchen, die große Mengen an Rohstoffen mit Quecksilber als Begleitelement umsetzen und große Abluftmengen erzeugen (Feuerungen, Eisen und Stahl, Chemische Industrie, Steine und Erden). Sie führen einerseits zu atmosphärischen Depositionen direkt in die Gewässer (327 kg Quecksilber in 2000). Andererseits liefern die industriellen Depositionen dieser Branchen Beiträge zum niederschlagsbedingten Oberflächenabfluss von unversiegelten Flächen sowie zu den Quecksilbereinträgen von urbanen Flächen (über Trennkanalisation, Mischkanalisationsüberläufe und nicht an Kläranlagen angeschlossene Haushalte). Die Einträge aus urbanen Flächen, die in 2000 bei 1.355 kg Quecksilber lagen, werden zweifellos zu einem wesentlichen Teil durch die Entsorgung von Quecksilberverlusten über die Kanalisation verursacht, die sich jedoch nicht quantifizieren lässt. Von großer Bedeutung war hierfür vor Einführung der Abscheider die Verwendung von Quecksilberamalgam in der Zahnmedizin. Die Quecksilbergehalte in Batterien spielen hierfür kaum eine Rolle, da sie während der Nutzungsphase für einen Abtrag kaum zugänglich sind.

Die Quecksilbereinträge aus niederschlagsbedingtem Oberflächenabfluss von unbefestigten Flächen wurden von Fuchs et al. (2002) für das Jahr 2000 mit 171 kg abgeschätzt. Hierfür sind die atmosphärischen Depositionen (u. a. aus verdampftem Quecksilber) und die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen verantwortlich. Ein Teil der auf landwirtschaftlichen Flächen aufgebrachten Quecksilbermengen dürfte sich auch im Dränageabfluss oder – gebunden an Bodenpartikel – im Erosionsabfluss wiederfinden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass beim Quecksilber die Belastungen der Gewässer durch die Verarbeitung und Verwendung wesentlich größer sind als die Belastungen aufgrund der natürlichen Gehalte der Böden. Wegen der (früheren) Bedeutung von Quecksilber gibt es noch heute eine Reihe unterschiedlicher, insbesondere diffuser Einträge, die aufgrund von Messwerten für einzelne Eintragspfade in der Summe abgeschätzt werden können, ohne jedoch die Beiträge einzelner Einträge zu diesen Eintragspfaden quantifizieren zu können. Die gezielte Verwendung von Quecksilber verursacht heute bei den industriellen Direkteinleitungen aufgrund bereits realisierter Reduktionen nur noch vergleichsweise geringe Gewässerbelastungen, aber bei den diffusen Belastungen sind die Verwendungen von Quecksilber in unterschiedlichsten Produkten von entscheidender Bedeutung.

2.4.6 Handlungsmöglichkeiten

Wie in Abschnitt 2.4.2 erläutert, werden zur Bewertung der Schwermetallbelastungen der Gewässer die LAWA-Zielvorgaben und deren Überprüfung an 70 Messstellen herangezogen, die so ausgewählt wurden, dass man an diesen Stellen mit

erhöhten Belastungen rechnen kann. Zwar ist das Überwachungs- und Auswertungsverfahren und damit auch die Festlegung der Zielwerte bei allen Schwermetallen relativ schwierig, andererseits gibt es eine Vielzahl von Messdaten über längere Zeiträume sowie sehr neue Daten. Die aktuelle Ableitung eines Qualitätszieles für Quecksilber und Quecksilberverbindungen stimmt mit der bisherigen Zielvorgabe überein (vgl. hierzu die Ausführungen in Abschnitt 2.4.4). Die jüngste Überprüfung der Zielvorgabe für Quecksilber (UBA, 2001b) ergab, dass der Anteil der Messstellen, an denen die Gütekasse II oder besser eingehalten wird, mit 73 Prozent vergleichsweise hoch ist, sich gegenüber 1998 jedoch etwas verringert hat. In Anbetracht der Gefährlichkeit von Quecksilber ist daher grundsätzlich noch Handlungsbedarf angezeigt, obwohl es in vielen Anwendungen substituiert wurde und die Emissionen bei der Verarbeitung erheblich reduziert wurden.

In Abschnitt 2.4.5 wurde erläutert, dass die anthropogenen Belastungen der Gewässer heute überwiegend durch diffuse Einträge verursacht werden. Die Substitution von Quecksilber in vielen Einsatzbereichen, bereits bestehende Verbote zur Verwendung von Quecksilber in verschiedenen Produkten, die zu erwartenden Verringerungen der Luftemissionen aus unterschiedlichsten Prozessen (Feuerungen, Eisen-, Stahl- und NE-Metallerzeugung, Steine- und Erdenindustrie, Müllverbrennungsanlagen) durch Verschärfung der Grenzwerte in der neuen TA-Luft und der 17. BImSchV, sowie die Einführung der Amalgamabscheider in Zahnarztpraxen waren bzw. sind Ursachen dafür, dass sich unterschiedliche Quellen diffuser Gewässereinträge weiter verringern werden. Damit rücken die Quecksilbergehalte aus Produkten früherer Einsatzgebiete und deren mögliche ungeordnete Entsorgung (z. B. durch Haushalte, Kliniken, Labors) immer stärker in den Blickpunkt. Zum Umfang der in Produkten "gespeicherten" Quecksilbermenge existieren jedoch nur unzureichende Informationen, so dass das Potenzial für mögliche Umwelteinträge nicht gut genug abgeschätzt werden kann.

Eine verlässliche Datenbasis zur Abschätzung des Eintragspotenzials wäre nur mit Hilfe einer detaillierten Untersuchung der aktuellen und früheren Verwendung von Quecksilber zu gewinnen, wie sie von Rauhut (1996) bis zum Jahre 1993 erarbeitet wurde. In einigen wichtigen Einsatzgebieten wären hierzu allerdings wesentlich detailliertere und weitergehendere Aufschlüsselungen erforderlich, um neben Abschätzungen zu Verbrauchszahlen beispielsweise die Verfügbarkeit von technischen Alternativen, unterschiedliche Lebensdauern von Produkten, unterschiedliche Abnehmerkreise und die Bedeutung von Importen und Exporten dieser Produkte (auch als Bestandteil von komplexeren Endprodukten) berücksichtigen zu können. Nur so könnten Muster zum Verbleib von quecksilberhaltigen Produkten in Deutschland, zu deren Nutzungsdauer bei den Kunden sowie zu möglichen Entsorgungswegen ermittelt und das aktuelle Eintragspotenzial und dessen mögliche zeitliche Entwicklung abgeschätzt werden.

Auf dieser Basis könnten dann vom Umweltbundesamt gezielte Strategien zur Entsorgung des in Produkten "gespeicherten" Quecksilbers aus früherer Herstellung, aber auch aus heute noch aktuellen Verwendungen (z. B. Energiesparlampen) entwickelt und diskutiert werden. Neben speziellen Informationskampagnen wären auch finanzielle Anreize (Prämien für Endkunden, Demontagebetriebe oder den Handel; Rückgabevergütungen beim Kauf von neuen, quecksilberfreien Produkten mit vergleichbarer Nutzung) zu prüfen. Falls solche Strategien nicht zumindest EU-weit umzusetzen sind (anknüpfend an Aktivitäten in den skandinavischen Ländern und den Niederlanden) müssten Kontrollmechanismen zum Missbrauch dieser Anreizsysteme (Rückgabe von zu entsorgenden Produkten aus dem Ausland) diskutiert werden.

Die bestehenden Handlungsmöglichkeiten bei der Substitution von Amalgam-Anlagen wurden bereits in Abschnitt 2.4.3 erläutert. Mit dem Membranverfahren steht eine technisch ausgereifte und wirtschaftliche Alternative zur Verfügung, die Basis für einen zügigeren Ausstieg aus dem Amalgam-Verfahren sein kann, als dies bislang geplant ist.

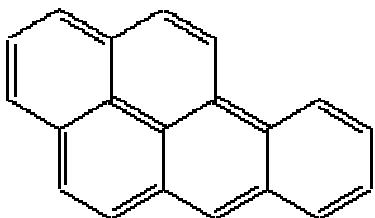
2.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

2.5.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Die Stoffgruppe der PAK umfasst mehrere Hundert Einzelverbindungen, die durch das Vorhandensein von zwei oder mehr kondensierten Benzolringen gekennzeichnet sind und nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen. Nach einem Vorschlag der amerikanischen Umweltbehörde EPA werden häufig 16 Einzelstoffe betrachtet, vergl. Tabelle 2.5-1. Synonyme zu PAK sind PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) und PAC (polycyclic aromatic compounds).

Tabelle 2.5-1: Übersicht der 16 PAK-Einzelstoffe der US-EPA-Liste (NAEI, 1998; LfU, 1997)

Als Leitsubstanz wird häufig Benzo[a]pyren (B[a]p) aufgeführt:



Die Gruppe der PAK hat, bedingt durch die unterschiedlichen Molekülmassen und -strukturen, eine breite Spannbreite von Stoffeigenschaften. Teilweise werden sogar Verbindungen mit funktionellen Gruppen und Heterocyclen (N-PAK, O-PAK, S-PAK) zur Gruppe der PAK gezählt (LfU, 1997). Trotzdem lassen sich einige Eigenschaften festhalten, die allen PAK gemeinsam sind (vergleiche Tabelle 2.5-2).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Toxizität

Die umweltchemische Bedeutung der PAK liegt im krebserzeugenden (kanzerogenen), krebsauslösenden (karzinogenen), Missbildungen verursachenden (teratogenen), hormonell wirksamen und gentoxischen (mutagenen) Potenzial einiger Einzelsubstanzen (LfU, 1997). Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zu den Steroiden sind einige PAK Östrogen wirksam; bezogen auf die östrogene Wirkung konnten hydroxylierte Abkömmlinge von Chrysen und Dibenzanthracen als aktivste Verbindungen identifiziert werden (Kuch/Ballschmiter, 1999).

- Einige PAK erzeugen Tumore am Einwirkungsort bereits ab resultierenden Gesamtdosen im $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich. Diese eindeutig kanzerogenen Eigenschaften machen die Angabe eines toxikologischen Schwellenwertes derzeit unmöglich (Kollotzek et al., 1998).
- Benzo[a]pyren hat ein sehr hohes kanzerogenes Potenzial. Es gibt abweichende Berechnungen, bis zu welchen Konzentrationen Benzo[a]pyren in der Luft tolerierbar ist. Der Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) setzt einen Jahresmittelwert von $1,3 \text{ ng}/\text{m}^3$ an. Dies entspricht einem extrapolierten Krebsrisiko von 1:8.500. Nach einer Risikoabschätzung der WHO ist eine Luftkonzentration von $11 \text{ pg}/\text{m}^3$ mit einem zumutbaren Lebenszeitrisiko (einer Krebserkrankung) von 10^{-6} verbunden. Dies entspricht einer täglichen Dosis von ca. 4 pg je kg Körpergewicht und Tag (LfU, 1999).

Abbaubarkeit

- PAK sind durch niedrige Abbauraten gekennzeichnet (Kollotzek et al, 1998). In untersuchten Modellbodensystemen wurden die eingesetzten zwei- bis fünf-kernigen PAK während des Untersuchungszeitraums teilweise oder vollständig

abgebaut. Dabei zeigte sich die biologische Abbaubarkeit als Funktion der Anzahl kondensierter Ringe: Mit steigender Ringanzahl verringerte sich die Abbaugeschwindigkeit der PAK.

- Innerhalb der dreikernigen PAK waren sphärische (Acenaphthen) und angulare Verbindungen (Fluoren, Phenanthren) leichter abbaubar als lineare PAK (Anthracen), unter den vierkernigen PAK wurden die sphärischen Verbindungen Fluoranthren und Pyren schneller abgebaut als das angulare Benz[a]anthracen. Diese Abbaureihenfolge steht der thermodynamischen Stabilität von PAK entgegen, wonach angulare PAK die höchste und lineare PAK die geringste Stabilität aufweisen (Blumer, 1976). Bereits Bossert und Bartha (1986) erklärten jedoch die bessere Abbaubarkeit von Phenanthren gegenüber Anthracen durch die höhere Wasserlöslichkeit des Phenanthren (1,29 mg/l; Anthracen: 0,07 mg/l) und dadurch bedingte bessere Bioverfügbarkeit.
- Auch die Abbaurate in der Kläranlage ist strukturabhängig und wird erheblich von der Zusammensetzung der Mikroorganismen und der Nährstoff- und Sauerstoffversorgung beeinflusst. Die Abbaugeschwindigkeit steht dabei im umgekehrten Verhältnis zur Molekülgröße. Für Moleküle mit wenigen aromatischen Ringen (Naphthalin, Anthracen, Phenantren) ist ein merklicher Abbau nachgewiesen. Benzo[a]pyren weist in der Reihe der PAK die geringsten Abbauraten auf (Kollotzek et al., 1998).
- Unter anaeroben Bedingungen wurde ein PAK-Abbau bisher nicht nachgewiesen. Über eine potenzielle Bildung von PAK aus entsprechenden Vorstufen unter anaeroben Bedingungen der Klärschlammfaulung finden sich widersprüchliche Angaben in der Literatur (Kollotzek et al., 1998).
- Die Rate photochemischer Abbauprozesse hängt wesentlich von der Partikelmatrix ab, an die die PAK sorbiert sind. Der Einfluss der Umgebungstemperatur ist dabei eher gering (LfU, 1999).

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

Aufgrund der hohen Lipophilie akkumulieren PAK im Fettgewebe, in der Leber und im Gehirn von Fischen und Säugetieren. Für Benzo[a]pyren wurden Biokonzentrationsfaktoren bis 2.700 in Fischen ermittelt. Höhere Faktoren werden innerhalb der Nahrungskette durch den relativ raschen Metabolismus nicht erreicht (Kuch/Ballschmiter, 1999).

- Detailliertere Informationen zu den Stoffeigenschaften der einzelnen PAK (chemisch, physikalisch, Umweltverhalten, Toxizität) finden sich in der Literatur, beispielsweise in einer Monographie zu PAK der LfU in Baden-Württemberg (LfU, 1997).

Im Rahmen der Bewertung zur Klärschlammrelevanz wurden die PAK (als Vertreter wurde die Einzelsubstanz B[a]p gewählt) in die Gruppe mit vorrangiger Relevanz aufgenommen (UMK-AG, 2000). Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur

Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurden die PAK als Stoffgruppe insgesamt ausgewählt, da sie gegenüber anderen untersuchten Stoffen aufgrund des Monitoring-basierten Rankingverfahrens sehr hohe Expositions- und Effektindices aufweisen.

Tabelle 2.5-2: Stoffeigenschaften von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Aggregatzustand:	fest
Farbe:	farblos
Geruch:	aromatisch
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	gering (B[a]p: $4,5 \times 10^{-3}$ mg/l) Allgemein sinkt die Wasserlöslichkeit mit der Anzahl der Benzolringe im Molekül, während die Lipophilie steigt (Kuch/Ballschmiter, 1999).
Dichte:	1,28 g/cm ³ (B[a]p)
Dampfdruck:	niedrig $0,7 \times 10^{-6}$ Pa (B[a]p)
Schmelzpunkt:	179°C (B[a]p)
Siedepunkt:	496 °C (B[a]p)
Henry-Konstante:	
Biotischer und abiotischer Abbau	DT ₅₀ (Süßwasser): > 58 Tage (B[a]p)
Sorptionsverhalten	hohes Adsorptionsvermögen an Schwebstoffen
K _{OC} -Wert:	Sediment: 4.500.000 l/kg (B[a]p)
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktoren > 1.000)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{OW} -Wert):	Die Koeffizienten der 16 EPA-PAKs sind zwischen 3 (Naphthalin) und 8 (Indeno[1,2,3-cd]pyren). B[a]p = 6,15
Als Beispiel sind Daten des polyzyklischen Kohlenwasserstoffs B[a]p (Benzo[a]pyren) wiedergegeben.	

2.5.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

PAK lassen sich durch Festphasenextraktion und anschließende GC/MS, UV- oder HPLC/Fluoreszenz-Analytik bestimmen. Die Nachweisgrenzen sind unterschiedlich, bei Benzo[a]pyren (HPLC/Fluoreszenz-Analytik) liegt die Nachweisgrenze beispielsweise bei 5 ng/l.

Bisher ist noch kein internationaler Standard zur Messung von PAK etabliert. Daher ist der Vergleich von Monitoring-Ergebnissen schwierig, da häufig verschiedene Verfahren verwendet werden (OSPAR, 2000a).

Wasser/Trinkwasser

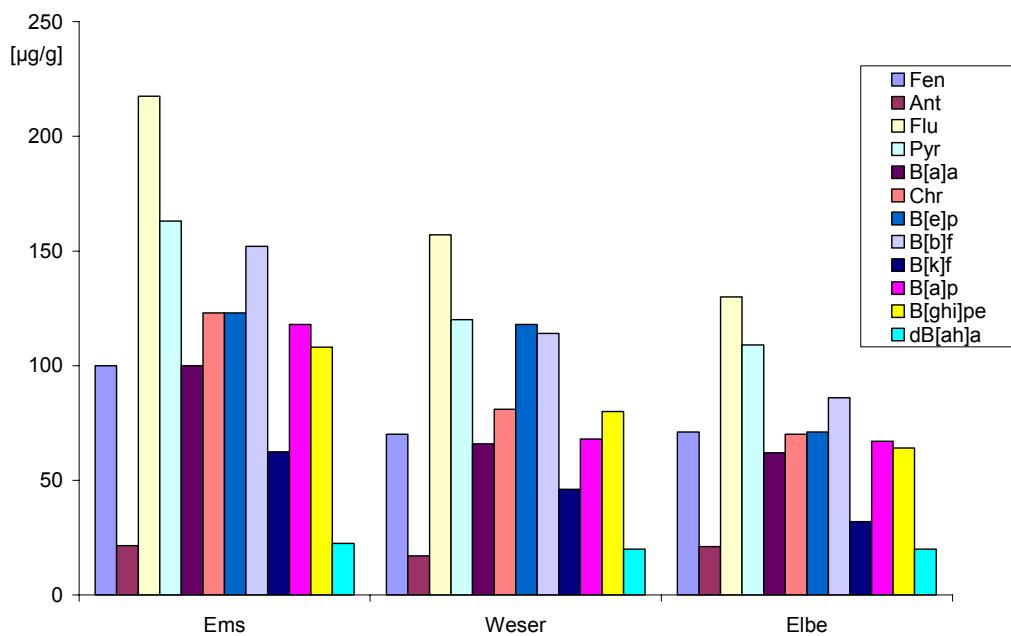
- Für die Summe der PAK werden durchschnittlich folgende Werte gefunden: Grundwasser 1-10 ng/l, stark belastetes Oberflächenwasser 100-1.000 ng/l, Böden 50-500 mg/kg, Klärschlamm 3-15 mg/kg, Abwässer (auch häusliche) oft >50 mg/l (Römpf, 2002).
- Die PAK-Messungen im marinen Bereich beziehen sich auf unterschiedliche Vertreter, weshalb die Daten der Studien nicht vergleichbar sind. Generell hat sich nach den Daten zur Umwelt die Situation im Wasser nicht geändert; beispielsweise werden in der Deutschen Bucht zwischen 2 – 90 ng/l gefunden (Daten zur Umwelt, 2001).
- Die mittlere Gesamtkonzentration der 16 US-EPA-PAK in der Elbe beträgt ca. 200 ng/l. In den Schwebstoffen der Binnenelbe werden im Mittel 8-10 mg/kg gefunden (Heininger et al., 2000).
- In der Elbe bei Hamburg wurden 1993 Einzelkonzentrationen an Benzo[a]pyren von 4-16 ng/l, an Benzo[a]anthracen von 2-15 ng/l gefunden. Die Gesamtkonzentration der TVO-PAK betrug bis zu 128 ng/l, die der EPA-PAK maximal 238 ng/l (Kuch/Ballschmiter, 1999). Eine aktuelle Bestandsauftnahme für die 132 Stoffe der Richtlinie 76/464/EWG in Hamburger Gewässern zeigt, dass insbesondere beim Benzo[a]pyren die gemessenen Werte von 0,008 und 0,0064 µg/l nicht weit von den Werten von 1993 und unter dem Qualitätsziel 0,01 µg/l liegen (Umweltbehörde, 2001).
- Benzo[a]pyren wurde u. a. 1993 im Nordseewasser gefunden, für Nordsee-sedimente ergaben sich Werte von 0,0006-0,24 mg/kg (OSPAR, 2000).
- Im Oberflächenabfluss bundesdeutscher Straßen wurden PAK-Konzentrationen zwischen 0,24 und 3,0 µg/l gemessen (LfU, 1999).
- In einer Studie in deutschen Wasserwerken (1988/89) war die PAK-Konzentration der sechs Borneff PAK in 88 Prozent der Proben unter der Nachweisgrenze von 5 ng/l. In 10 Prozent der Proben fanden sich bis zu 40 ng/l und 0,08 Prozent der Proben (=5) hatten Konzentrationen über 200 ng/l. Die Quelle der PAK im Trinkwasser ist vermutlich nicht das Rohwasser, sondern das Innenwandmaterial der Rohrleitungen (Kielhorn/Boehnke, 2000). So sind beispielsweise im Versorgungsgebiet der Gelsenwasser AG rund 16 Prozent des Leitungsnetzes mit Teer beschichtet. Da die Rohrinnenflächen jedoch durch Deckschichten mit Kalk und Rost versehen sind, findet in der Regel kein Kontakt mit dem Trinkwasser statt (EUWID Wasser Abwasser, 2000).
- Öffentliche Aufmerksamkeit erregte im September 2000 die unterschiedliche Interpretation einer Studie des DVGW über den PAK-Gehalt von Trinkwasser

in Deutschland. Nach einem Fernsehbericht des ARD-Magazins „Plusminus“ wurden in der Studie hohe PAK-Konzentrationen gefunden, wobei der Grenzwert der Trinkwasserverordnung ($0,2 \mu\text{g/l}$) bis um das 500fache überschritten worden sein soll. Bei täglicher Aufnahme über längere Zeit müsste man mit bis zu 50 zusätzlichen Krebsfällen auf 100.000 Einwohner rechnen. Der DVGW widersprach diesen Meldungen und stellte fest, dass keine akute Gesundheitsgefährdung vorliegt. Die Ergebnisse einer Vorstudie seien falsch interpretiert worden (EUWID Wasser Abwasser, 2000; Rupp, 2000).

Sedimente

- Im Wattenmeer wurden PAK- Konzentrationen von $0,2 \text{ mg/kg}$ gefunden. Dies entspricht an einigen Stellen einer Erhöhung von 40 Prozent. Konzentrationen einzelner PAK wurden in einer Monitoring Studie im Mündungsbereich der Weser, Elbe und Ems gemessen (siehe Abbildung 2.5-1). Für einzelne PAK-Verbindungen hält die OSPAR-Kommission maximale Belastungskonzentrationen von $0,1 \text{ mg/kg}$ noch für zulässig, diese werden derzeit drastisch überschritten (Daten zur Umwelt, 2001).

Abbildung 2.5-1: PAK-Konzentrationen in Sedimenten der Ems-, Weser- und Elbe-Mündungsbereiche



Fen: Phenanthren, Ant: Anthracen, Flu: Fluoranthen, Pyr: Pyren, B[a]a: Benzo[a]anthracen, Chr: Chrysene, B[e]p: Benzo[e]pyren, B[b]f: Benzo[b]fluoranthen; B[k]f: Benzo[k]fluoranthen, B[a]p: Benzo[a]pyren, B[ghi]pe: Benzo[ghi]perylene, dB[ah]a: Dibenz[a,h]anthracene

- 1994 und 1995 wurden Schwebstoffe aus dem Rhein, der Mosel und der Saar analysiert. Die Belastung der Mosel und Saar war an TVO-PAK mit 2,4 bis

5,4 mg/kg TS höher als die des Rheins mit 1,3 bis 2,2 mg/kg (Kuch/Ballschmiter, 1999).

- Von 12 LAWA-Messstellen in Hessen, Nordrhein-Westfalen und dem Saarland wurden 1994 Gehalte im Schwebstoff gemessen. Benzo[a]pyren und Benzo[a]anthracen waren immer in Bereichen von 105-1.260 µg/kg bzw. 144-1.431 µg/kg Trockensubstanz vorhanden (Kuch/Ballschmiter, 1999).
- Bei der Analyse von Sedimenten baden-württembergischer und hessischer Flüsse konnten 1991 bis 1994 die TVO-PAK Gesamtkonzentrationen in Main, Neckar, Rodau, Lahn, Dill im Bereich von 0,6 bis 10,6 mg/kg TS gefunden werden (Kuch/Ballschmiter, 1999).
- In Hamburg wurden die Sedimente der Elbe und weiterer innerstädtischer Gewässer 1995 analysiert. Während die Elbe Konzentrationen an EPA-PAK von 0,4-2,0 mg/kg TS aufwies, waren Hafengewässer mit Spitzenwerten von 600 mg/kg TS deutlich höher belastet (Kuch/Ballschmiter, 1999).
- Die Sedimente der Weser und weiterer Kleingewässer im Bremer Raum waren Ziel einer Probenreihe, die 1994 durchgeführt wurde. Meist lag die Gesamtbelastung an EPA-PAK bei 0,3-6,0 mg/kg, wovon der Anteil an Benzo[a]pyren bzw. Benzo[a]anthracen zwischen 25 und 850 µg/kg TS lag (Kuch/Ballschmiter, 1999).
- Die PAK-Belastung der Rheinschwebstoffe ist heutzutage vergleichsweise gering. Dagegen sind die Schwebstoffe in Neckar und Donau höher mit PAK belastet: Der Orientierungswert für Benzo[a]pyren (180 µg/kg) wird im Neckar in rund 60 Prozent und in der Donau in 25 Prozent der Untersuchungen, der Orientierungswert für Fluoranthen (250 µg/kg) sogar überwiegend (Neckar ca. 85 Prozent, Donau 60 Prozent) überschritten (LfU, 2000).

Klärschlamm

- Bei einer Untersuchung von Klärschlamm aus der Bundesrepublik sind PAK in allen Proben nachgewiesen worden. Dabei schwankt die Belastung von kommunalen Klärschlamm mit der PAK-Leitkomponente Benzo[a]pyren zwischen 0,1 und 2 mg/kg TS (Kollotzek et al., 1998).
- Nach aktuellen Messungen und Abschätzungen aus den Niederlanden beträgt die Minderung der PAK-Konzentration (Borneff-Liste) in Kläranlagen (Vergleich Zulauf/Ablauf) ~90 Prozent. Die Minderung an Benzo[a]pyren erfolgt nach Expertenmeinung nur zu ~87 Prozent und beträgt bei Fluoranthen sogar nur 80 Prozent (N.N., 2001).
- Die hohen Eliminationsraten (>90 Prozent) aus dem Abwasser sind in erster Linie auf eine Anreicherung im Klärschlamm zurückzuführen (Kollotzek et al., 1998).
- Klärschlämme aus großstädtischen Kläranlagen sind nicht signifikant höher belastet als Klärschlämme aus vorwiegend ländlich strukturierten Regionen,

wobei die Werte allerdings von Anlage zu Anlage stark schwanken. Industrieschlämme weisen nicht generell höhere Werte auf als Schlämme aus kommunalen Kläranlagen. Dies bestätigt die Beobachtung, dass PAK überwiegend in die Luft emittiert werden und durch Niederschläge in das Abwasser gelangen (Kollotzek et al., 1998).

Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps) ergaben mittlere Konzentrationen für die einzelnen Messstellen, die zwischen 0,001 und 0,015 µg/l lagen (Minimum der Einzelmessungen: 0,001 µg/l, Maximum: 0,037 µg/l). Für die Sedimentbelastung lagen wesentlich mehr Daten vor (siehe Tabelle A 2.5-8 für Benzo[a]pyren). Die Mittelwerte schwankten hier zwischen 64 und 10.102 µg/kg (Minimum der Einzelmessungen: 6 µg/kg, Maximum: 10.102 µg/kg).

2.5.3 Produktion und Verwendung

Von den 16 EPA-PAKs der Tabelle 2.5-1 werden nur Naphthalin (vergl. Kapitel 2.8) und Anthracen (vergl. Kapitel 2.6) im industriellen Maßstab produziert. Dabei werden sie überwiegend durch Destillation aus Steinkohlenteer isoliert, in welchem einzelne PAK bis in den Prozentbereich vorkommen (Kollotzek et al., 1998).

PAK sind der „biozide“ Bestandteil von Teer, Kreosot und ähnlichen Produkten, die zur Konservierung von verschiedenen Holz und anderen Materialien eingesetzt werden (OSPAR, 2000). Kreosot besteht aus bis zu 85 Prozent PAK. Die 16 PAK der US-EPA-Liste machen etwa 20 – 40 Gewichtsprozent eines typischen Kreosot-Gemisches aus (Kohler et al., 2000). Nach Mitteilung der Bundesrepublik Deutschland an die EU wurden 1990 150.000 m³ Holz mit Kreosot behandelt (1999/833/EG). Derzeit importiert Deutschland einen erheblichen Anteil des gesamten für den Inlandsverbrauch bestimmten Kreosots (etwa 6.000 t), davon mehr als die Hälfte aus Dänemark (in welchem die Anwendung von Kreosot verboten ist). Andererseits wird fast die gesamte Produktion des einzigen deutschen Kreosotherstellers exportiert (30.000 t). Der Großteil des in der EU Kreosot-imprägnierten Holzes wird in Länder außerhalb der EU exportiert (1999/834/EG). Da aber der Handel mit Kreosot bzw. imprägnierten Hölzern auf allen Verarbeitungsstufen erfolgt, ist eine genauere Verfolgung des Marktes sehr schwierig. Nach älteren Angaben werden in Deutschland etwa 45 Prozent des Kreosot-Verbrauchs zur Imprägnierung von Eisenbahn-Schwellen, etwa 33 Prozent zur Behandlung von Masten und der Rest für sonstigen Gebrauch verwendet (nach BUA, 1991).

2.5.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung

Im Anhang 46 zur Steinkohleverkokung der Abwasserverordnung sind Grenzwerte für Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe als produktionsspezifische Frachtwerte in g pro Tonne festgelegt.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Für PAK sind dies:

Gebiet	Status	Schutzbereich	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	QO	A, M	i.d.R. 0,1	ges., Mittelwert	„99-Stoffe“-Richtlinie	BMU, 2001
Rhein	QZ	T	0,1	Σ 4 ausgewählter PAK		IKSR, 2000
Rhein	QZ	T	0,01	B[a]p		IKSR, 2000
DEU		A	0,01	B[a]p	Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland

A / M / T = aquatische Lebensgemeinschaft / menschliche Gesundheit / Trinkwasser

QO = Qualitätsziel (quality objective)

BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.

Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung

Als zulässige Höchstkonzentration für PAKs (Summe 6 PAK) ist ein Wert von 0,2 $\mu\text{g/l}$ festgelegt.

Bezogen auf Emissionen in die Luft

Über die **Rahmenrichtlinie Luftqualität 96/62/EG** und deren Tochterrichtlinien werden EG-weit neue Immissionswerte eingeführt, die deutlich anspruchsvoller sind. Die europäischen Luftqualitätsrichtlinien werden durch die TA Luft (2002) in Verbindung mit der novellierten 22. BImSchV in deutsches Recht umgesetzt.

In der TA Luft (2002) ist für Benzo[a]pyren eine maximale Emissionsmassenkonzentration von 0,05 mg/m³ bzw. ein Massenstrom von 0,15 g/h festgelegt, die bei genehmigungsbedürftigen industriellen und gewerblichen Anlagen nicht überschritten werden dürfen. Bei Anlagen zur Behandlung von Gegenständen mit Teer dürfen die organischen Stoffe im Abgas die Massenkonzentrationen von 20 mg/m³, angegeben als Gesamtkohlenstoff, nicht überschreiten.

Sonstiges

Chemikalien-Verbotsverordnung / Gefahrstoffverordnung

Durch die Einschränkung der Anwendung von Teerölen (Destillate aus Rohteer) bzw. von Kreosot (Holzbehandlungsmittel aus Steinkohlenteer) werden indirekt

auch die Emissionen an PAKs eingeschränkt. Die deutsche Teerölverordnung, die die nationalen Bestimmungen über Kreosot enthält, trat 1991 in Kraft. Im Rahmen der allgemeinen Neuordnung der Rechtsvorschriften hinsichtlich des Herstellens, Inverkehrbringens und Verwendens von Chemikalien wurden die Bestimmungen der Teerölverordnung am 1. November 1993 ohne inhaltliche Änderung in die Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) und die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) überführt. Durch die Änderung der Gefahrstoffverordnung in 1999 wurde die Herstellung und Verwendung von Kreosot als Holzschutzmittel in Deutschland verboten. Es bestehen jedoch Ausnahmegenehmigungen für den Bereich Holzschutzmittel, die strenger als die europäische Richtlinie von 1994 waren, und zu einer Überprüfung der deutschen Rechtsposition durch die EU geführt haben (1999/833/EG). Die bei dieser sowie einer Überprüfung holländischer Regelungen (2001/599/EG) übermittelten Informationen haben zur Verabschiedung der strengeren Richtlinie 2001/90/EG der Kommission geführt, so dass die noch bestehenden deutschen Verordnungen novelliert werden mussten. In der am 31.7.2002 vom Bundestag beschlossenen vierten Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen wurde die bisher geltende maximal zulässige Konzentration des Benzo[a]pyren im Kreosot von 500 ppm ausnahmslos auf 50 ppm abgesenkt (BMU, 2002). Das Herstellen und das Verwenden von Kreosoten muss in geschlossenen Anlagen erfolgen, und der Massengehalt an wasserlöslichen Phenolen darf höchstens 3 Prozent betragen. Weiterhin ist das Inverkehrbringen und Verwenden von mit Teerölen behandeltem Holz nur noch für industrielle und gewerbliche Zwecke zulässig.

Bundesbodenschutzgesetz (BbodSchG)

Nach dem Bundesbodenschutzgesetz bzw. der Bundesbodenschutzverordnung sind Prüf- und Belastungswerte festgelegt.

2.5.5 Emissionspfade

PAK sind ubiquitär in der Umwelt verbreitet. Sie entstehen in erster Linie bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe, die in der Regel bereits PAK enthalten; aber auch natürliche Vorgänge wie Waldbrände oder Vulkaneruptionen sorgen für einen permanenten geogenen Hintergrund. PAK sind auch in Abgasen aus Verbrennungsmotoren oder Kohlekraftwerken, in Altöl, im Zigarettenrauch, in Teer oder Teeröl sowie in Bitumen und Asphalt enthalten (Kuch/Ballschmiter, 1999).

Punktförmige Emissionen

Mit Ausnahme der Herstellung von Kreosot werden PAK nicht industriell erzeugt, so dass die Emissionen bei der Produktion und Anwendung von PAK nur in geringem Maße für ihre ubiquitäre Verteilung in der Umwelt verantwortlich sind. Der Eintrag in die Umwelt findet vielmehr überwiegend durch diffuse Einträge aus verschiedenen Prozessen statt (Kollotzek et al. 1998).

Besonders hohe PAK-Emissionen findet man in **Kokereiabwässern**, die in Einzelfällen als Punktquellen hohe Konzentrationen in Klärschlämmen (bis zu 10 mg/kg) verursachen (Kollotzek et al., 1998).

Diffuse Emissionen

In kommunalem Abwasser werden PAK hauptsächlich indirekt aus der Luft über Abschwemmungen von befestigten Flächen eingetragen. In einer Abschätzung wird für Deutschland eine Fracht von 30 t für PAK in Klärschlämmen angegeben (UBA, 2000).

Für 1994 wurden die PAK Emissionen für Deutschland aus verschiedenen Herkunftsgebieten abgeschätzt, vergl. Tabelle 2.5-3 (UBA, 2000). Während die Hausfeuerung im Sektor der Haushalte mit ca. 42 Prozent der Gesamtemissionen die größte Emissionsquelle darstellt, ist es im industriellen Bereich die Holzimprägnierung mit ca. 24 Prozent.

Norwegen erarbeitet seit 1994 im Auftrag von OSPAR Informationen über die nationalen PAK-Emissionen in den einzelnen OSPAR-Staaten. In vielen Fällen liegen nur Abschätzungen vor, da die Bedeutung der verschiedenen Quellen in den einzelnen Ländern sehr schwer zu erfassen ist (OSPAR, 2000). Eine ausführliche Übersicht über PAK-Emissionsfaktoren von verschiedenen Quellen findet sich im Anhang 1 von OSPAR (2000b). Als Hauptquellen für PAK Emissionen werden genannt:

- **Primäre Aluminium-Industrie:** Die PAK-Emissionen sind v. a. ein Problem des Söderberg-Verfahrens. Bei der alternativen „prebaked“-Technik entstehen PAK-Emissionen hauptsächlich während der Herstellung der Kohlenstoff-Anoden (näheres siehe OSPAR/PARCOM-Empfehlungen für die Aluminium Industrie: 92/1, 94/1, 96/1, 98/2).
- **Eisen- und Stahl-Industrie:** PAK-Emissionen entstehen hauptsächlich bei thermischen Prozessen mit Kohle oder Koks (Sinteranlagen, Koksanlagen und Öfen). Die PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung. Die Emissionen von Sinteranlagen können sehr beträchtlich sein (~100-800 mg/t Sinter, gemessen wurden die 16 EPA-PAKs).
- **Energieerzeugung:** Kraftwerke, die mit fossilen Brennstoffen betrieben werden, emittieren PAK, jedoch sind die Emissionen wegen der besseren Prozessbedingungen und Minderungsmaßnahmen wesentlich geringer als bei der Verbrennung in kleinen Kohle-, Koks- oder Holzöfen.
- **Hausbrand (Holzöfen, Kohleverbrennung):** Die Verbrennung von festen Brennstoffen, besonders Holz und anderer Biomasse, erzeugt in kleinen und mittleren Verbrennungsanlagen wegen der schlechten Prozessbedingungen relativ hohe PAK-Emissionen. Dies kann, besonders in der kalten Jahreszeit, zu lokalen Problemen führen.

Tabelle 2.5-3: Abschätzung der PAK-Emissionen für 1994 in Deutschland (nach UBA, 2000)

Produktionsbereich	PAK- Emissionen in t/a (in Klammern Werte für Benzo[a]pyren)
Anlagen der Eisen- und Stahlproduktion sowie Gießereien	140 (1,38)
Kokereien	109 (1,1)
Sinteranlagen	5 (0,05)
Anlagen zur Produktion von Graphitelektroden in Elektrolichtbogenöfen	23 (0,2)
Elektrostahlwerke	3 (0,03)
Anlagen der Buntmetall- und Aluminiumproduktion	258 (2,58)
Produktion von Anoden	200 (2,0)
Primäraluminiumerzeugung	58 (0,58)
Feuerungsanlagen	3,2 (0,036)
Kraftwerksfeuerungen	0,6 (0,006)
Industrielle Feuerungen	2,6 (0,03)
Holzimprägnierung	529 (0,1)
Zwischensumme für die Produktion	930 (4,096)
Entsorgung	0,031
Müllverbrennungsanlagen	0,023
Deponiegas-Verbrennung	0,008
Emissionen aus Hausfeuerungen (Kohle, Briketts, Holz)	932 (9,32)
Emissionen aus Kreosot behandeltem Holz	213 (0.06)
Verkehr	146 (7,02)
Verbrennung von Treibstoffen (Diesel, Benzin)	140 (7)
Reifenabrieb	6 (0,018)
Gesamtemissionen	2.221

- **Verkehr:** Der Straßenverkehr, sowie jede Art von Verkehr mit Motoren mit fossilen Brennstoffen, ist eine wichtige PAK-Emissionsquelle. Die Menge an emittierten PAK hängt u. a. vom Motorentyp, dem Alter des Fahrzeugs, den Fahrgewohnheiten (Gelände und Straßenqualität) und der Außentemperatur ab. Die Emission von bereits im Kraftstoff vorhandenem und nicht verbranntem Benzo[a]pyren ist bei Dieselkraftstoffen bedeutsam. Zahlen für Benzo[a]pyren zeigen, dass bei Dieselkraftstoffen nur etwa 20 Prozent der emittierten Menge während der Verbrennung entstehen. Bei Benzinmotoren entsteht jedoch über die Hälfte der Emissionen erst während der Verbrennung (Howsam/Jones, 1998; LfU, 1999).
- **Kreosot-behandeltes Holz:** Unter temperierten und warmen Klimabedingungen können die PAK-Emissionen von kreosot- und teerbehandeltem Holz

signifikant sein. Nach Untersuchungen der EMPA verlieren kreosotbehandelte Eisenbahnschwellen über eine mittlere Einsatzdauer von 26 Jahren rund ein Drittel an die Umwelt (Kohler et al., 2000). Die Emissionen in den Boden erfolgen bis auf eine Tiefe von einigen Zentimetern unter den Schwellen.

- **Hochsee-Anlagen („Offshore“):** Prozesswasser von Hochsee-anlagen enthält PAK. Die norwegischen „offshore“-Emissionen wurden für 1998 auf 26 t geschätzt, wobei es sich zu über 90 Prozent um das weniger gefährliche Naphthalin handelte.

2.5.6 Handlungsmöglichkeiten

Durch eine weitgehende Umsetzung des Standes der Technik bei den wichtigsten Emissionsquellen Hausfeuerung, Verkehr, Aluminiumproduktion und Kokerei können die PAK-Emissionsfrachten in Deutschland noch deutlich verringert werden (UBA, 2000). Darüber hinaus gibt es ein erhebliches Minderungspotential bei der größten Emissionsquelle, dem Hausbrand. Hier kann eine deutliche Reduzierung der Emission durch Umstellung der Festbrennstoffe auf Erdgas und Modernisierung der Brennertechniken erreicht werden. Aufgrund der zahlreichen Eintragspfade findet sich in der Literatur ein Bündel von Maßnahmen zur Reduktion der PAK-Emissionen:

- Beim Holzschutz wurden in der Vergangenheit bereits erhebliche Anstrengungen unternommen, den Benzo[a]pyren-Gehalt in Kreosot zu senken. Einzelne Firmen haben darin bereits ca. 2 Millionen Euro investiert. Es ist möglich, die Konzentrationen zu senken, wenn auch nicht bis auf Null (RPI, 2000). Hierzu wird der Siedeschnitt des Holzschutzteeröls so gewählt, dass nur noch ein Destillat bis 355°C abgenommen wird¹. Der Kreosot-Markt hat ein Volumen von 21,9 Millionen Euro mit Exporten von etwa 7 Millionen Euro. Der Markt für Bahnschwellen ist von einem Höchstwert von 200.000 Schwellen pro Jahr in den fünfziger Jahren auf etwa 30.000 Schwellen im Jahre 1995 zurückgegangen. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass für moderne Eisenbahnlinien, die von Hochgeschwindigkeitszügen befahren werden, verstärkt schwerere Schwellen benötigt werden und folglich an Stelle von Holz Beton verwendet wird. Der Markt für mit Kreosot behandelte Leitungsmasten ist ebenfalls rückläufig, da in allen Anwendungsbereichen (Stromübertragung, Telekommunikation, Landwirtschaft) verstärkt auf Druckimprägnierung mit Salz zurückgegriffen wird, ihr Anteil am gesamten Holzbehandlungsmarkt liegt bei 70 - 90 Prozent. Die gän-

¹ Aufgrund der Europäische Teerörlrichtlinie 2001/90/EG ist der BaP- Gehalt auf max. 50 ppm begrenzt. Öle mit einem Gehalt über 50 ppm sind in der Europäischen Union spätestens ab 1.7.2003 (in Deutschland schon ab 1.9.2002) verboten. Nach der Richtlinie prEN 13991 durften Kreosote des Typ A bis 500 ppm Benzo[a]pyren enthalten und die Typen B und C maximal 50 ppm. Bei Typ C erfolgt zusätzlich ein Siedeschnitt bei den Niedrigsiedern, um die leichtflüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten unter 235°C zu entfernen (IBN, 2002).

gigsten Ersatzstoffe im Bereich der industriellen Schutzbehandlung sind CCA-Verbindungen (Mischungen auf Wasserbasis, die gewöhnlich Kupfer-, Chrom- und Arsen-Verbindungen enthalten). Da diese umweltschädlich sind, gibt es in einigen Ländern Bestrebungen, die Metallsalze durch Kreosote zu substituieren. Nach Abschätzungen soll ein Verbot von Kreosot alleine durch das häufigere Austauschen von Telefonmasten zu einem Kostenanstieg von 220 Millionen Euro führen, da die Ersatzstoffe weniger wirksam sind (RPI, 2000).

- **Hausbrand:** Reduzierung der Emission durch Substitution der Festbrennstoffe durch Erdgas und Modernisierung der Brennertechniken.
- Beim **Kfz-Verkehr** hat der verstärkte Einsatz von Drei-Wege-Katalysatoren zu einem Rückgang der PAK-Emissionen aus dem Straßenverkehr geführt. Weitere Reduktionen können durch eine weitere Begrenzung des PAK-Gehalts in Dieselaufkraftstoffen (nach der EU-Richtlinie 98/70/EG ist derzeit bei Diesel ein maximaler Gehalt an Polyaromaten von 11 Vol.-Prozent erlaubt) und durch Rußfilter erreicht werden (OSPAR, 2000).
- Durch das Umsetzen des Standes der Technik bei der **Anodenproduktion** für die Aluminiumgewinnung ist eine **Halbierung der Emissionsfrachten** in diesem Bereich möglich.
- Im Bereich der **Kokereien** können erhebliche **Emissionsminderungen auf ca. 14 Prozent des derzeitigen Niveaus** realisiert werden, wenn der Stand der Technik in allen Kokereien vollständig umgesetzt wird. Im Bereich der **Kokereien** kann man folgende Maßnahmen zur Emissionsminderung treffen: das Absaugen der Verdrängungsgase beim Beschicken der Öfen, die Abdichtung der Füllöffnungen nach dem Beschicken mit Ton, Wasserabtauchungen an den Steigrohren, elastische Dichtungen an den Türen zur Koksentsnahme, das Absaugen der Emissionen an den Türen zur Koksentsnahme, Luftkühlung statt Quenche und die Minimierung der Anzahl der Öffnungen durch größere Öfen (Detzel et al., 1998).
- Bei den **Eisen- und Stahlgießereien sowie den Anlagen zur Buntmetall und Aluminiumproduktion** wird bereits das Abgas mit Gewebefiltern oder durch thermische Nachverbrennung gereinigt. Die PAK-belasteten Stäube werden somit herausgefiltert (Detzel et al., 1998).
- Bei **Kraftwerksfeuerungen und industriellen Feuerungen** können partikelgebundene PAK-Emissionen im Schornstein mittels Elektro- und/oder Gewebefiltern reduziert werden. Außerdem liegt ein wesentliches Minderungspotenzial im Ersatz der Festbrennstoff durch Heizöl oder Erdgas (Detzel et al., 1998).

Im Arbeitsfeld der OSPAR-Kommission sollen zur Reduktion von PAK-Emissionen OSPAR-Entscheidungen bzw. Empfehlungen zur „besten verfügbaren Technik“ oder „besten umweltgerechten Praxis“ für die Bereiche kreosot-behandeltes Holz

und häusliche Verbrennung von festen Brennstoffen erarbeitet werden (OSPAR, 2000).

Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass die unter 2.5.4 genannten Qualitätsziele für Einzelstoffe und Summenparameter der PAK in Deutschland flächen-deckend eingehalten werden können.

2.6 Anthracen

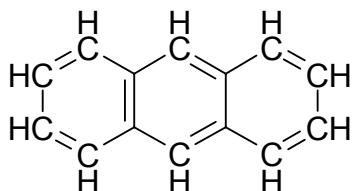
2.6.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Anthracen wurde 1832 im Steinkohlenteer als ein Bestandteil des Anthracenöls entdeckt und leitet sich vom griechischen „Anthrax“ (die Kohle) ab. Anthracen wird aus Steinkohlenteer isoliert, Ausgangsstoff ist dafür die Anthracen-Fraktion („Anthracen-Öl“), die mit einem Siedebereich von 300-400°C ca. 6 Prozent Anthracen enthält.

Tabelle 2.6-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Anthracen
CAS-Nummer:	120-12-7
IUPAC-Name:	Anthracene
EINECS-Nummer:	204-371-1
Synonyme:	
Summenformel:	C ₁₄ H ₁₀
Molmasse:	178 g/mol

Strukturformel von Anthracen



Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Toxizität

Anthracen ist im Tierversuch akut toxisch (Rippen, 2000; EU, 2000): LD₅₀ (Ratte): 3200 mg/kg; LD₅₀ (Amsel, 18 h): 111 mg/kg, NOEC (Fisch, Amerikanischer Sonnenbarsch): 1,2-13,5 µg/l und LC₅₀ (Wasserfloh): 0,020 bzw. 0,036 mg/l. Es existieren keine Daten über die akute Toxizität von Anthracen für den Menschen (EU, 2000).

Anthracen ist nicht karzinogen: Nach IRIS (1998) gibt es keine Anzeichen für krebserregende Wirkungen bei Menschen. Der Ames Test ist negativ, und es wurden keine mutagenen Wirkung an Hefen festgestellt (Rippen, 2000). Die Interna-

tional Agency for Research on Cancer (IARC) hat Anthracen in die Gruppe 3 als nicht krebserregend für Menschen eingestuft² (IARC, 1987).

Abbaubarkeit

Anthracen ist unter Umweltbedingungen stabil gegen Hydrolyse (Rippen, 2000), in Versuchen wurde nur 1,9 % in zwei Wochen biologisch abgebaut (EU, 2000). Zum Verhalten in Kläranlagen finden sich bei Rippen (2000) unterschiedliche Angaben: so soll die Eliminierung in Kläranlagen 80 Prozent betragen (50 Prozent Sorption an Klärschlamm, 30 Prozent Bioabbau, 0 Prozent Verflüchtigung) aber auch eine Entfernung aus Kläranlagen durch Verflüchtigung zu ca. 25 Prozent stattfinden.

Auch Versuche zum mikrobiellen Abbau von Anthracen unter aeroben und anaeroben Bedingungen ergaben unterschiedliche Ergebnisse: beispielsweise keine Mineralisation in mit Mineralöl belastetem Meerwasser oder 85 %ige Transformation in 56 Tagen durch einen Lignin-abbauenden Pilz (Rippen, 2000). Der mikrobielle Abbau von Anthracen ist abhängig von der Temperatur, dem Sauerstoffangebot und der Akklimatisierung der Mikroorganismen (EU, 2000). Anthracen unterliegt unter geeigneten Bedingungen einer schnellen photochemischen Transformation: geschätzte Halbwertszeit in Wasser (40°nördliche Länge, Mittag, Sommer) von 0,75 h, in der Troposphäre sogar nur 1,2 Minuten (Rippen, 2000).

Bioakkumulation

Die Bioakkumulationsfaktoren sind hoch und betragen bei Grünalgen (Chlorella) 7.770, bei Mikroorganismen 4.700, bei Fischen 2.300-2.700 und bei Muscheln 430-2.500, weitere Daten siehe Rippen (2000) und EU (2000).

Zusammenfassend scheint Anthracen eine hohe Toxizität sowie eine hohe Bioakkumulation und Persistenz zu besitzen, die Einstufung wird derzeit beim European Chemicals Bureau (ECB) diskutiert, vergl. u. a. CONCAWE (2002).

Im Rahmen der Bewertung zur Klärschlammrelevanz wurde die Stoffgruppe der Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, zu denen Anthracen gehört (vergleiche Kap. 2.5), in die Gruppe mit vorrangiger Relevanz aufgenommen (UMK-AG, 2000). Die Stoffeigenschaften sind in Tabelle 2.6-1 zusammengefasst. Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurde Anthracen als zur Stoffgruppe der PAK gehörend als Einzelstoff in die Liste prioritärer Stoffe aufgenommen. Aufgrund eines relativ hohen Expositionsindex¹ nimmt Anthracen Rang 24 der Monitoring-basierten Liste für die aquatische Phase ein.

² Group 3: The agent (mixture or exposure circumstance) is not classifiable as to its carcinogenicity to humans.

Tabelle 2.6-2: Stoffeigenschaften von Anthracen (Frimmel et al., 2002; Rippen, 2000)

Aggregatzustand:	fest
Farbe:	farblos
Geruch:	Schwacher aromatischer Geruch
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	$3,74 \times 10^{-4}$ mmol/l
Dichte:	1,25 g/cm ³
Molare Masse:	178,24 g/mol
Dampfdruck:	$2,6 \cdot 10^{-2}$ Pa bei 20°C
Schmelzpunkt:	218 °C
Siedepunkt:	340°C
Henry-Konstante:	$2,2 \cdot 10^{-3}$ ($c_{\text{Luft}}/c_{\text{Wasser}}$ bei 25°C)
Biotischer und abiotischer Abbau	
Sorptionsverhalten	
K _{OC} -Wert :	510.000 (Aquifer) 14.000 (Sediment)
Bioakkumulation	
	7.770 (Grünalge Chlorella) 779 (Forelle)
Verteilungskoeffizient n- Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	4,45

2.6.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Anthracen lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließende GC/MS-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/l bestimmen.

Gewässer

- Da Anthracen durch Verbrennungsvorgänge „in-situ“ gebildet wird, wurde es früher in Oberflächengewässern in hohen Konzentrationen nachgewiesen: Rhein: 10–40 ng/l (1981-86); Emscher: 1.730 ng/l (1986); Regenwasser (Frankfurt, 1981, Monatsmittelwert): 100 ng/l (Rippen, 2000). In einer aktuellen Messkampagne im Mai 2001 wurde in Elbe und Alster in Hamburg kein Anthracen nachgewiesen (Werte < 2 ng/l) (Umweltbehörde, 2001). Im Rheinsediment wurden Werte von 0,38-1,8 mg/kg TS gefunden (Rippen, 2000).
- Die Gehalte in industriellen Abwässern lagen teilweise deutlich über den Werten der Oberflächengewässer, z. B. lag die Konzentration im Sickerwas-

ser einer Mülldeponie bei 5,7 µg/l (Georgswerder, Hamburg, 1981/82; Rippen, 2000)

- Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Monitoringdaten für Schwebstoffe und Sedimente (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps) ergaben für die einzelnen Messstellen mittlere Konzentrationen, die zwischen 60 und 1.200 µg/l lagen (Minimum der Einzelmessung: 3 µg/kg, Maximum: 1.600 µg/kg).

Klärschlamm

- Die Messung der Anthracen-Konzentration in Klärschlämmen (Deutschland, 1994/95) ergab Werte zwischen 0,06 und 1,1 mg/kg TS (Mittelwert: 0,31 mg/kg) in 50 positiven von 53 Proben (Kollotzek et al., 1998).

2.6.3 Produktion und Verwendung

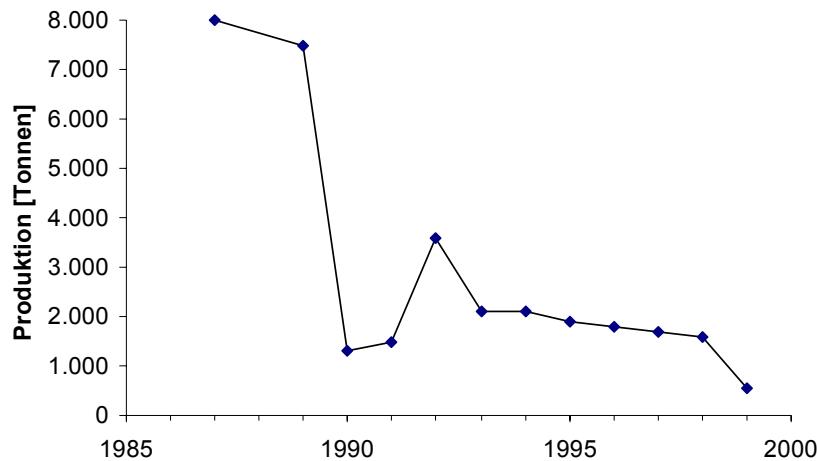
In der EU produziert nur die RÜTGERS Chemicals AG in Deutschland reines Anthracen³. Das technische Endprodukt enthält ca. 97 Prozent Anthracen (EU, 2000). Zwischen 1987 und 1998 sank die Anthracenproduktion von 8.000 t auf 1.600 t, vergleiche Abbildung 2.6-1. Im Jahr 1999 erfolgte ein weiterer starker Rückgang der Jahresproduktion auf 550 t, hervorgerufen durch die europaweite Einstellung der Anthrachinon-Produktion. Von den 550 t Anthracen wurden etwa 99 Prozent in Länder außerhalb der EU exportiert, nur eine Restmenge von etwa 7 t Anthracen verblieb zur Verwendung innerhalb der EU. Hiervon gingen 1999 ca. 6,8 t in die Synthese von Anthracen-9-aldehyd außerhalb Deutschlands. Ein Import von Anthracen in die EU fand nicht statt (EU, 2000).

Anthracen wird aus Steinkohlenhochtemperaturteer isoliert. Eine wirtschaftliche Gewinnung aus Pyrolyseprodukten ist im Gegensatz zu Naphthalin nicht möglich. Ausgangsstoff für die Anthracengewinnung aus Steinkohlenteer ist die Anthracen-Fraktion („Anthracen-Öl“), die mit einem Siedebereich von 300-400°C ca. 6 Prozent Anthracen enthält. Eine Synthese von Anthracen hatte nie eine technische Bedeutung, da weltweit dem Rohstoffangebot von ca. 150.000 t/a nur ein Verbrauch von ca. 20.000 t/a gegenübersteht (Franck/Stadelhofer, 1987).

Die Hauptverwendung von Anthracen war in Deutschland bis 1998 die Herstellung von Anthrachinon. Anthrachinon wird für die Herstellung von Farbstoffen, als Zusatzmittel (Redox-Katalysator) beim Holzaufschluss und als Wasserstoffüberträger bei der H₂O₂-Herstellung genutzt (Franck/ Stadelhofer, 1987).

³ In Europa wird noch von der DEZA in Tschechien Anthracen produziert.

Abbildung 2.6-1: Entwicklung der Produktion von Anthracen in Europa (RPI, 2000)



Eine weitere nicht mehr existierende Emissionsquelle stellt die Verwendung von Anthracen-Öl und Steinkohlenteer in kosmetischen Produkten (Seifen, Lotionen, Öle, Shampoos und Gele) dar. Durch die EU Richtlinien 76/768/EC (Anthracen-Öl) und 97/45/EC (Steinkohlenteer) wurden diese Anwendungen verboten (EU, 2000). 90 Prozent des Anthracens werden derzeit als Rußrohstoff verwendet.

Die Verwendung von Kreosot als Holzbehandlungsmittel stellt die wichtigste Anwendung eines anthracenhaltigen Produkts dar. Der Großteil des in der EU mit Kreosot imprägnierten Holzes wird in Länder außerhalb der EU exportiert (EU, 2000). Nach Mitteilung der Bundesrepublik an die EU wurden im Jahr 1990 150.000 m³ Holz mit Kreosot behandelt (1999/833/EG). Derzeit importiert Deutschland einen erheblichen Anteil des gesamten für den Inlandsverbrauch bestimmten Kreosots (etwa 6.000 t). Andererseits wird fast die gesamte Produktion des einzigen deutschen Kreosotherstellers exportiert (30.000 t). Unter der Annahme eines mittleren Anthracengehaltes von ca. 0,5 Prozent im Kreosot⁴ ergibt sich somit in Deutschland eine Anthracenmenge von etwa 30 t/a. Nach älteren Angaben werden etwa 45 Prozent des verbrauchten Kreosots zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen, etwa 33 Prozent zur Behandlung von Masten und der Rest für sonstige Produkte eingesetzt (nach BUA, 1991). Sonstige Produkte haben heutzutage einen Anteil von unter 10 Prozent, das Verhältnis Schwellen zu Masten beträgt etwa 55 zu 35 Prozent (Rütgers, 2002).

In geringen Mengen wird Anthracen auch für spezielle Anwendungen benötigt (beispielsweise für wasserfeste Membranen, in der Kunststoffherstellung, in der

⁴ Die mittleren Anthracengehalte liegen in den Kreosot Typen B bei 0,45 Prozent und bei Typ C bei unter 0,4 Prozent (IBN, 2002; Rütgers, 2002). Anthracen ist als Inhaltsstoff von Kreosoten unerwünscht, da es durch Kristallisation die Verarbeitung behindert.

Feuerwerkstechnik oder als Forschungsschemikalie in der organischen Halbleiterforschung; EU, 2000).

2.6.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Anthracen sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	QO	A, M	0,01	ges., Mittelwert	„99-Stoffe“-Richtlinie	BMU, 2001
DEU		A	0,0063		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
A / M = aquatische Lebensgemeinschaft / menschliche Gesundheit
QO = Qualitätsziel (quality objective)
BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Sonstiges

Chemikalien-Verbotsverordnung / Gefahrstoffverordnung

siehe Kap. 2.5.4 (PAKs)

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	-
R + S-Sätze	-

2.6.5 Emissionspfade

Punktförmige Emissionen

Die Produktion von Anthracen-Öl aus Steinkohlenteer und die Isolierung von Anthracen aus Anthracenöl sind die ersten Verfahrensschritte, an denen eine Freisetzung in die Umwelt erfolgen kann. Beide Prozesse finden in geschlossenen Kreisläufen statt. Durch den Rückgang der Produktion und die Einführung von Emissionsschutzmaßnahmen (Abluftverbrennung und „on-site“ biologische Abwasserreinigung) wurden diese Einträge bei RÜTGERS Chemicals AG auf ca. 25 kg/a (in der Abluft; EU, 2000) und 75 g/a (im Abwasser; Rütgers, 2002) gesenkt. Die mengenmäßig bedeutendste weitere Umsetzung von Anthracen erfolgt zu Anthracen-9-aldehyd. Sie findet außerhalb Deutschlands statt (Rütgers, 2002).

Diffuse Emissionen

Die **Verwendung** von Anthracen und von anthracenhaltigen Produkten stellt eine weitere Quelle für die Freisetzung in die Umwelt dar. (EU, 2000). Besonders die Verwendung von **Kreosot** mit ca. 0,5 Prozent Anthracengehalt zur Holzimprägnierung kann zu signifikanten Freisetzungen führen (eingesetzte Menge ca. 30 t/a Anthracen, siehe oben), wobei aber nach einer Studie der EMPA an Bahnschwellen ca. 2/3 des Kreosots in den Schwellen verbleiben und die Verteilung des Kreosots in der Umwelt gering ist (Kohler et al., 2000). Auch die Verwendung von anthracenhaltigen Spezialprodukten (z. B. wasserfeste Produkte) kann zu Gewässer-Emissionen führen (EU, 2000).

Die **unvollständige Verbrennung** von Kohle und anderen Brennstoffen ist eine weitere wichtige Quelle der Anthracen-Emissionen in die Umwelt, vergl. Tabelle 2.6-3. Berechnet man anhand der dargestellten Emissionsfaktoren die Emissionen von Anthracen, ergeben sich ca. 8 t aus dem Abgas von Ottomotoren⁵, 1 t aus Dieselmotoren⁶ und ca. 0,3 t aus Zigarettenkonsum⁷.

Tabelle 2.6-3: Emissionsfaktoren für Anthracen (EU, 2000; Rippen, 2000)

Kokerei-Emissionen	18,61 µg/m ³ in der Abluft
Konzentration in Ottokraftstoffen	1,55 mg/l
Konzentration im Benzin (hohe Oktanzahl)	2,6 mg/l
Abgas von Benzinmotoren	0,53-0,64 mg/l Benzinverbrauch
Emission Diesel-LKW (Schweden, 1989)	3,3 µg/km (an Partikeln, n=6), 10 µg/km (semivolatiler Anteil, n=2)
Wasser-Sprühnebel von heißen Asphaltmischprozessen	1.600 ng/m ³
Zigarettenrauch	2,3-24 µg/ 100 Zigaretten (27µg ohne Filter, 13 µg mit Filter); 31 µg/100g
Pfeifenrauch	110 µg/100g
Zigarrenrauch	12 µg/100g
Holzrauchkondensat	31-47 µg/kg

⁵ 200 µg/l verbrannter Kraftstoff, ca. 30 Mio. Tonnen Verbrauch von Ottokraftstoffen, Dichte = 0,75 kg/l (MWV, 2000)

⁶ Dieselfahrzeuge 1999: 76,3 Mio. km (Daten zur Umwelt, 2001)

⁷ Zigarettenkonsum in Deutschland: ca. 140 Mrd. Stück pro Jahr

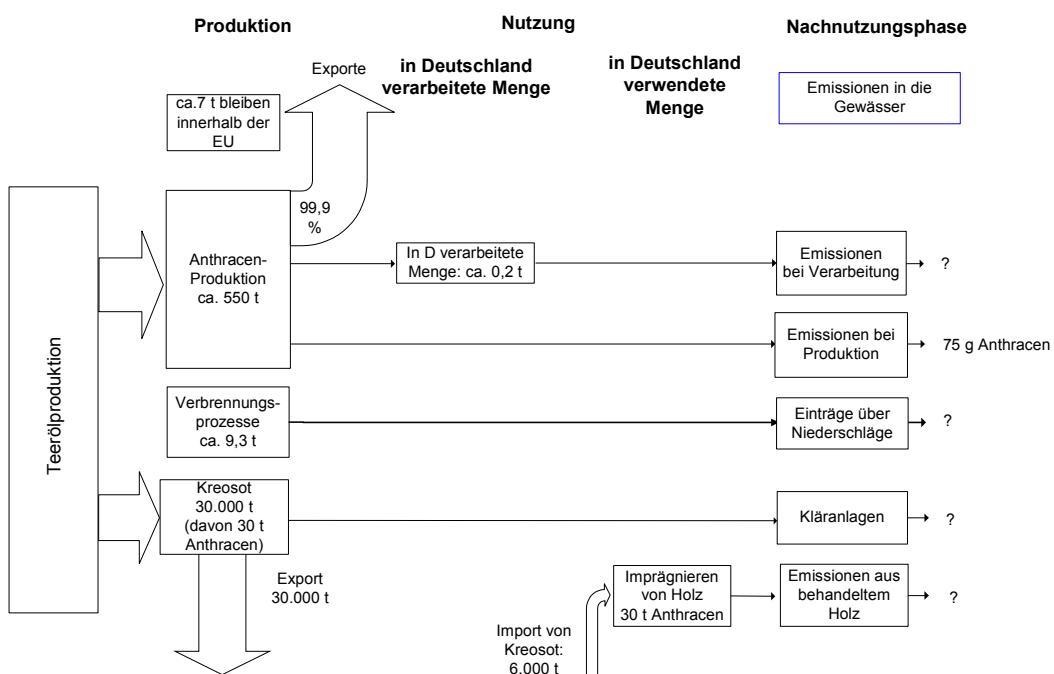
2.6.6 Handlungsmöglichkeiten

Die größte Menge an Anthracen, welches potenziell in Gewässer gelangen kann, findet sich im Kreosot. Mögliche Maßnahmen, um Emissionen aus dem behandelten Holz zu vermeiden, sind:

Weitere Einschränkung der Anwendungsbereiche von kreosotbehandeltem Holz, die Nutzung alternativer Materialien (vor allem dann, wenn die Bauwerke mit Oberflächenwasser oder Grundwasser in Berührung kommen) und der Einsatz von geringer belasteten Kreosot vom Typ C. Es gibt Ersatzstoffe für Kreosot zur Behandlung von Holz, die aber ökologisch auch bedenklich sind, wie etwa die Druckimpregnierung mit Schwermetallsalzen, vergl. Kapitel 2.5.

Forschungsbedarf besteht zum Analyseverfahren, da die Bestimmungsgrenze derzeit über dem diskutierten Qualitätsziel liegt.

Abbildung 2.6-2: Stofffluss von Anthracen in Deutschland



2.7 Fluoranthen

2.7.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Fluoranthen wurde 1878 erstmals aus Steinkohlenteer isoliert. Fluoranthen gehört zu den 16 ausgewählten Leitsubstanzen der EPA für PAK, vergl. Kapitel 2.5. Fluoranthen ist ein vierkerniger PAK:

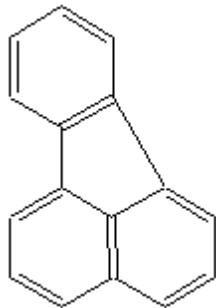


Tabelle 2.7-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Fluoranthen
CAS-Nummer:	56-35-9
IUPAC-Name:	Fluoranthene
EINECS –Nummer:	251-084-2
Synonyme:	1,2-Benzoacenaphthen, Idryl
Summenformel:	C ₁₆ H ₁₀
Molmasse:	202,26 g/mol

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Toxizität

Fluoranthen zeigt besonders gegenüber Kleinkrebsen, Fischen und Insekten eine hohe Toxizität.

Abbaubarkeit

Das unter Umweltbedingungen stabile Fluoranthen ist schwer abbaubar. Meyer fand in ihrer Dissertation einen Abbau im Boden in der Reihenfolge Naphthalin > Acenaphthen ~ Fluoren ~ Phenanthren > Anthracen > Fluoranthen ~ Pyren > Benz[a]anthracen > Benzo[a]pyren (Meyer, 1999).

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

Bioakkumulationswerte von 1.700 bei Fischen bis hin zu 10.000 bei Schnecken zeigen das starke Anreicherungspotenzial in Lebewesen. Der hohe K_{OC} -Wert von 38.000 weist auf eine starke Anreicherung im Sediment hin.

Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurde Fluoranthen als zur Stoffgruppe der PAK als Einzelstoff gehörend in die Liste prioritärer Stoffe aufgenommen. Aufgrund mittlerer Expositions- und Effektindices belegt Fluoranthen Rang 37 der Monitoring-basierten Liste für die aquatische Phase. Fluoranthen ist auf der Liste als Indikator für andere gefährlichere Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aufgeführt.

Tabelle 2.7-2: Stoffeigenschaften von Fluoranthen

Aggregatzustand:	fest
Farbe:	farblose Nadeln oder Tafeln mit hellblauer Fluoreszenz
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	260 µg/l
Dichte:	1,236 g/cm ³
Molare Masse:	202,24 g/mol
Dampfdruck:	0,013 mbar (20°C)
Schmelzpunkt:	110 °C
Siedepunkt:	384°C
Henry-Konstante:	
Biotischer und abiotischer Abbau (Boden)	44 – 182 d
Sorptionsverhalten	
K_{OC}-Wert (Sediment):	38.000 l/kg
Bioakkumulation (BCF Fisch)	1.700
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ($\log K_{POW}$-Wert):	5,33

2.7.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Fluoranthen lässt sich nach Festphasenanreicherung und anschließender HPLC/Fluoreszenz-Analytik bis zu einer Nachweigrenze von 5 ng/l bestimmen.

Gewässer/Sedimente

- Fluoranthen wurde 1999 bei der Analyse der Schwebstoffphase im Rhein gefunden, der Median der Messungen lag bei 0,715 mg/kg (BMU, 2002).
- Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten (verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps) ergaben mittlere Konzentrationen für die einzelnen Messstellen, die i. Allg. zwischen 0,005 und 0,048 µg/l lagen (Minimum der Einzelmessungen: 0,002 µg/l, Maximum: 0,77 µg/l). Für die Sedimentbelastung lagen Daten zu einer größeren Zahl von Messstellen vor, zum Teil wurde an diesen Stellen aber nur eine Probe gemessen. Die Werte schwankten hier zwischen 157 und 38.476 µg/kg.

Klärschlamm

- Die Messung der Fluoranthen-Konzentration in Klärschlammern ergab Werte zwischen 0,11 und 20,3 mg/kg TS. In einer Untersuchung von 53 Klärschlammproben waren alle 53 positiv (Kollotzek et al., 1998).

2.7.3 Produktion und Verwendung

Fluoranthen ist im Durchschnitt zu 3 Prozent in Steinkohlenteer enthalten. Die Gewinnung erfolgt durch Destillation von hochsiedenden Anthracenöl-Faktionen oder aus Pechdestillaten. Die Reinheit des technischen Produkts liegt bei ca. 95 Prozent. Fluoranthen findet insbesondere Verwendung als Zwischenprodukt für Farbstoffe und Arzneimittel (Spasmolytika) (Franck, Stadelhofer, 1987). Die Produktion bei RÜTTERS Chemicals AG als einzigem deutschen Hersteller beträgt nur wenige Tonnen pro Jahr (Rüters, 2001).

Eine wichtige potenzielle Emissionsquelle für Fluoranthen ist das Kreosot, vergl. Kapitel 2.5.3. In den 6.000 in Deutschland jährlich verwendeten Tonnen dieses Holzschutzmittels beträgt die mittlere Konzentration ca. 7 Prozent, so dass insgesamt ca. 420 t Fluoranthen im Kreosot vorhanden sind.

2.7.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für PAK einschließlich Fluoranthen sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	QO	A, M	i.d.R. 0,1	ges., Mittelwert	„99-Stoffe“-Richtlinie	BMU, 2001
DEU		A	0,032		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland

A / M = aquatische Lebensgemeinschaft / menschliche Gesundheit

QO = Qualitätsziel (quality objective)

BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.

Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Sonstiges

Chemikalien-Verbotsverordnung / Gefahrstoffverordnung

siehe Kap. 2.5.4 (PAKs)

2.7.5 Emissionspfade

Da die Produktion von Fluoranthen kaum technische Bedeutung hat, ist über Emissionen bei der Produktion nichts bekannt. Wichtigste Emissionsquelle für Fluoranthen ist Kreosot, in dem Fluoranthen mit anderen PAK zusammen vorkommt. Wichtige diffuse Emissionen erfolgen bei Verbrennungsprozessen; z. B. erfolgt eine Freisetzung aus Abgasen von Verbrennungsmotoren und Heizanlagen (BgVV, 2000), vergl. auch das Kapitel zu den PAK (2.5.5).

2.7.6 Handlungsmöglichkeiten

Zu den Handlungsmöglichkeiten bezüglich der Eintrittspfade vgl. Kapitel 2.5.6 zu den PAK.

Nach den derzeit verfügbaren Monitoring-Daten für Oberflächengewässer wird die von Frimmel et al (2002) vorgeschlagene Qualitätsnorm von 32 ng/l in Deutschland regional überschritten. Dringend erforderlich sind hier allerdings detailliertere Untersuchungen zur aktuellen Belastungssituation.

2.8 Naphthalin

2.8.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Naphthalin wurde 1819 von Garden entdeckt u. 1820 von Kidd nach Naphtha benannt (babylonisch naptu = Erdöl). Naphthalin gehört zu den 16 ausgewählten Leit-substanzen der EPA für PAK, vergl. Kapitel 2.5. Unter den Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist es die bekannteste Verbindung, da es bis heute noch als Wirkstoff in Mottenkugeln eingesetzt wird.

Tabelle 2.8-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Naphthalin
CAS-Nummer:	91-20-3
IUPAC-Name:	Naphthalene
EINECS –Nummer:	202-049-5
Synonyme:	
Summenformel:	C ₁₀ H ₈
Molmasse:	128 g/mol

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Toxizität

- Aufgrund der vorliegenden Daten zur akuten oralen Toxizität bewegt sich Naphthalin im Grenzbereich zwischen mindergiftig und keiner Einstufung. (BUA, 1989). Es sind jedoch mehrere Fälle von akuter Vergiftung mit Naphthalin bekannt (häufig Kontakt Kleinkinder mit Mottenkugeln). Naphthalin gilt als Verdachtsstoff für krebserzeugende Wirkung, jedoch finden sich dazu in der Literatur widersprüchliche Angaben (FoBiG, 2000). Es ist weiterhin beabsichtigt, Naphthalin in der EU in die Kategorie 3 (Verdachtsstoff für krebserzeugende Wirkung) einzustufen (ATP, 2002).
- Naphthalin zeigt besonders gegenüber den Kleinkrebsen und Fischen eine erhöhte Toxizität, Mortalität und toxische Effekte werden bei Wirbellosen schon für Konzentrationen von wenigen µg/l genannt (BUA, 1998).

Abbaubarkeit

- Naphthalin wird als abbaubar eingestuft (Kollotzek et al., 1998). Es kann von adaptierten Mikroorganismen abgebaut werden (Abbauraten von über 95 Prozent innerhalb von 4 Wochen). Für den photochemischen Abbau in der Atmosphäre

werden Halbwertszeiten von 7 bis 24 h angegeben. Die Halbwertszeit von Naphthalin in Wasser beträgt zwischen 25 und 550 Stunden (EU, 2001).

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

- Bei verschiedenen Arten wurden Biokonzentrationsfaktoren von log BCF 0,61 – 4,1 gefunden, damit gilt Naphthalin als „nicht oder schwach akkumulierender Stoff“ (MITI-Liste) (BUA, 1998).

Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurde Naphthalin als zur Stoffgruppe der PAK gehörend in die Liste priorisierter Stoffe als Einzelstoff aufgenommen. Aufgrund des hohen Expositionsindex' von 7,46 und eines Effektindex' von 4,59 belegt Naphthalin Rang 23 der Monitoring-basierten Liste für die aquatische Phase (EU-Kommission, 1999).

Tabelle 2.8-2: Stoffeigenschaften von Naphthalin

Aggregatzustand:	fest
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	22-33,5 mg/l
Dichte:	1,02-1,18 g/cm ³
Molare Masse:	128,2 g/mol
Dampfdruck:	10,4-11,6 Pa (25 °C)
Schmelzpunkt:	80 °C
Siedepunkt:	218 °C
Henry-Konstante:	4.5 x 10 ⁻³ Atm.m ³ / mol
Biotischer und abiotischer Abbau (Boden)	
Sorptionsverhalten	DT ₅₀ (aerob): ca. 14 h
K_{OC}-Wert (Sediment):	400 – 1.200 l/kg
Bioakkumulation (BCF Fisch)	
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K_{POW}-Wert):	3,35

2.8.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Naphthalin lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,1 µg/l nachweisen.

Gewässer

- Konzentrationen im Rhein (mehrmonatiges Messprogramm 1987): <0,01 – 0,03 µg/l, 1982-1987: <0,01 – 2,6 µg/l (Mittelwerte <0,01 – 0,5 µg/l), im Bereich eines Bodenseehafens wurden im Sommer 1984 tageszeitenabhängig Werte zwischen 0,002-0,276 µg/l gemessen (BUA, 1998).
- Konzentrationen im Abwasser nach der Aufarbeitung von Steinkohlenteer und Pyrolyserückstandsölen und vor Aufbereitung der Abwässer durchschnittlich 50 mg/l (bis maximal 120 mg/l) Naphthalin (BUA, 1998). Die Konzentration liegt nach der biologischen Abwasserreinigung bei der Fa. RÜTGERS Chemicals AG in Castrop-Rauxel bei 5 µg/l (Rütgers, 2002).

Klärschlamm

- Die Messung der Naphthalin-Konzentration in 44 positiven von insgesamt 53 Klärschlammproben (Deutschland 1994/95) ergab Werte zwischen < 0,1 bis 1,2 mg/kg TS (Mittelwert: 0,16 mg/kg) (Kollotzek et al., 1998).

Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps) ergaben mittlere Konzentrationen, die i. Allg. zwischen 1 und 30 µg/l lagen (Minimum der Einzelwerte: 0,33 µg/l, Maximum: 97,8 µg/l). Für die Sedimentbelastung lagen wesentlich weniger Daten vor (siehe Tabelle 2.29-2). Die Werte schwankten hier zwischen 0,2 und 3,4 mg/kg.

2.8.3 Produktion und Verwendung

Naphthalin wird überwiegend aus **Steinkohlenteer** gewonnen, in dem es zu etwa 10 Prozent enthalten ist. Zu einem geringeren Teil werden auch petrostämmige Rohstoffe wie Pyrolyseöle (mit Gehalten von bis zu 18 Prozent Naphthalin) für die Naphthalinproduktion genutzt (BUA, 1989). Die Reinheit des technischen Produkts variiert, liegt aber generell über 95 Prozent. Mögliche Verunreinigungen sind Benzo[b]thiophene, Indan, Indene und Methylnaphthaline (EU, 2001).

In Deutschland gibt es nur einen Hersteller von Naphthalin, die RÜTGERS Chemicals AG, Castrop-Rauxel. Die Produktion von Naphthalin in Deutschland wird nach einer Quelle von 1990 mit ca. 69.000 t/a angegeben (UBA, 2000).

Der Import von Naphthalin nach Deutschland lag im Jahr 2000 bei ca. 3.900 t, der Export bei ca. 28.500 t (StaBu, 2001). Die Hauptverwendungszwecke von Naphthalin sind in Deutschland (BUA, 1998) die Weiterverarbeitung zu:

- Azofarbstoffen (18.500 t/a)
- Phthalsäureanhydrid (16.700 t/a)
- Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (3.250 t/a)
- Alkylderivate und Lösungsmittelbestandteile (5.280 t/a)

Neben der Produktion von reinem Naphthalin ist eine weitere wichtige Naphthalinquelle für die Umwelt das Kreosot, vergl. Kapitel 2.5.3. In Deutschland werden jährlich ca. 6.000 Tonnen dieses Holzschutzmittels verwendet. Die mittlere Konzentration beträgt ca. 5 Prozent⁸, so dass insgesamt ca. 300 t Naphthalin im Kreosot vorhanden sind. Der mittlere Gehalt an Naphthalin wird zukünftig sinken, da sich der Anteil an Kreosot von Typ C erhöht.

Daneben weist der Entwurf der Risikobewertung (engl. risk assessment) für Naphthalin im Rahmen der EU Altstoffverordnung (EWG) Nr.793/93 auf eine Reihe von Spezialprodukten wie Mottenkugeln, pyrotechnische Erzeugnisse (für schwarzen Rauch) und Schleifscheiben hin (EU, 2001). In Deutschland wird in Mottenkugeln kein Naphthalin mehr verwendet (FoBiG, 2000).

2.8.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Naphthalin sind dies:

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	QO	A, M	1	ges., Mittelwert	„99-Stoffe“-Richtlinie	BMU, 2001
DEU		A	0,8		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
A / M = aquatische Lebensgemeinschaft / menschliche Gesundheit
QO = Qualitätsziel (quality objective)
BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Sonstiges

Chemikalien-Verbotsverordnung / Gefahrstoffverordnung

siehe Kap. 2.5.4 (PAKs)

Bundes-Immissionsschutzgesetz

In der TA Luft ist als Konzentrations- und Frachtbegrenzung für Naphthalin 50 mg Ges - C/m³ bei einem Massenstrom > 0,5 kg/h festgelegt.

Kennzeichnung

Der Ausschuss für Gefahrstoffe in Deutschland wertete Naphthalin aufgrund einer Vorlage des Beraterkreises Toxikologie von 1996 als Verdachtsstoff für krebser-

⁸ Die mittleren Naphthalingehalte liegt im Kreosot Typ A bei 10 Prozent, bei Typ B bei 5 Prozent und bei Typ C bei 0,5 Prozent (Rüters, 1998 und 2002). Die Konzentration nimmt zum Typ C hin ab, da der Siedeschwund von A nach C immer enger wird und Naphthalin als VOC aus dem Kreosot entfernt wird.

zeugende Wirkung (Kategorie 3) (TRGS 905, 1997). Der MAK-Wert lag in Deutschland bis 1994 bei 50 mg/m³ (danach von der MAK-Kommission ausgesetzt) und wird auch im Jahr 2002 in der TRGS 900 noch in dieser Höhe aufgelistet. Die Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe des Umweltbundesamtes enthalten für Naphthalin einen tolerierbaren täglichen Aufnahmewert von 30 µg/kg Tag (oral) und 56 µg/m³ (inhalativ).

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	2
MAK-Wert	50 mg/m ³ bzw. 10 ml/m ³
R + S-Sätze	R 22, R 50, R 53; S 2, S 36, S 37, S 46, S 60, S 61

2.8.5 Emissionspfade

Schätzungen des in die Umwelt gelangenden Anteils liegen zwischen < 1 Prozent bis zu 3,1 Prozent der Produktionsmenge (Rippen, 2000). Der Eintrag von Naphthalin in die Umwelt erfolgt zum großen Teil in die Atmosphäre. Nur einen kleinen Anteil nehmen die Einträge in Wasser und Boden ein (EU, 2001).

Punktförmige Emissionen

- Nach Berechnungen des Beratergremiums für Altstoffe (BUA) erfolgen Naphthalinemissionen auch bei der Herstellung und Verarbeitung des Steinkohle-treers. Die Einträge wurden für 1996 noch mit 170,1 t/a abgeschätzt (BUA, 1998). Dieser Wert hat sich inzwischen drastisch verringert, da durch die neue biologische Kläranlage bei RÜTGERS Chemicals AG die Teerölbestandteile zu über 90 Prozent abgebaut werden können.
- Für 85 Prozent der Produktionsstätten von Naphthalin in der EU liegen spezifische Informationen vor, die im „Confidential Annexe“ der Risikobewertung (engl. risk assessment) der EU Altstoffverordnung (EWG Nr.793/93) enthalten sind. Danach liegt der Emissionsfaktor für Gewässer nach der Abwasserreinigungsanlage bei 0,001-0,026 kg/t. Für die deutsche Produktion von 69.000 t/a ergäbe sich somit ein Eintrag von minimal 69 kg Naphthalin (EU, 2001). Nach Angaben der RÜTGERS Chemicals AG liegt die tatsächliche Fracht nach der Abwasserreinigung bei derzeit 3,75 kg Naphthalin pro Jahr (Rütgers, 2002), vergl. Abbildung 2.8-1.
- Auch bei der Weiterverarbeitung des Zwischenprodukts Naphthalin zu Azo-farbstoffen, Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und Alkylderivaten/ Lösemittelbestandteilen kommt es zu Abwasseremissionen. Obwohl die genannten Prozesse ohne Prozesswasser auskommen und als trockene Verfahren gelten können, ergab die Auswertung von anlagenspezifischen Daten im RAR, dass doch ein kleiner Teil des Zwischenprodukts Naphthalin ins Abwasser gelangt. Die Einträge in Gewässer werden in

der Risikoabschätzung mit einem Emissionsfaktor von 0,0045 kg/t abgeschätzt (EU, 2001). Es ergibt sich damit für die unter Kapitel 2.8.3 genannten Bereiche eine Emission von ca. 197 kg.

- Bei der Verwendung von Kreosot zum Zwecke des Holzschutzes in speziellen Imprägnieranlagen entstehen Gewässeremissionen von 0,005 Prozent des eingesetzten Naphthalins (EU, 2001). Bei 6.000 t verwendetem Kreosot in Deutschland und 5 Prozent Naphthalingeinhalt ergeben sich ein Einsatz von 300 t und eine gewässerrelevante Emission von 15 kg/a.
- Die vom BUA abgeschätzten gewässerrelevanten Naphthalinemissionen aus der inländischen Rohölförderung lagen 1996 bei 330 kg. Der Wert für 1999 liegt mit 320 kg in einer ähnlichen Größenordnung. Wenn die Erdölförderung an Land und nicht Off-shore stattfindet, kann ein Teil der Emissionen in den Boden gelangen. Für die Rohöldestillationsanlagen werden vom BUA Naphthalineinträge von 34 t (1996) in die Atmosphäre angegeben (BUA, 1998)

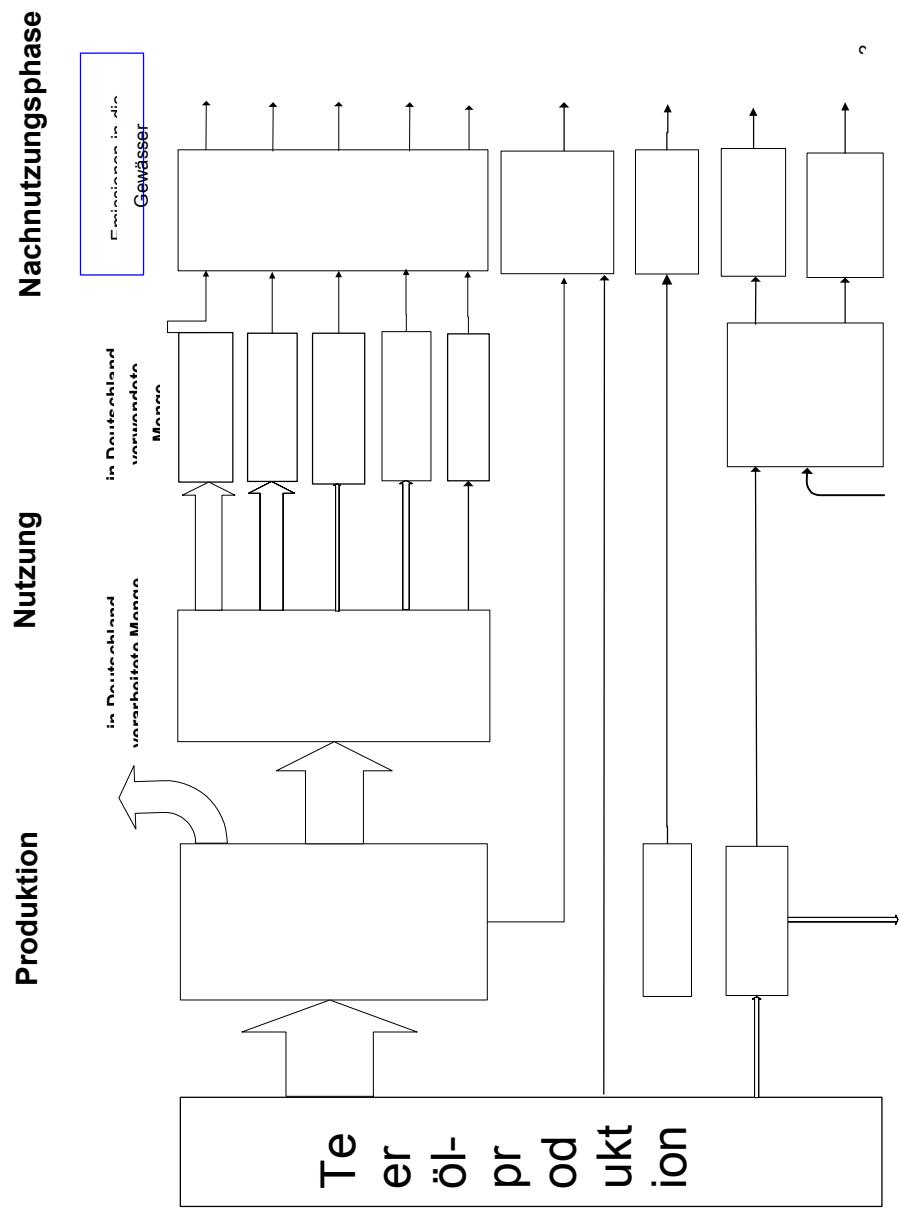
Diffuse Emissionen

- Die Hauptquelle für den Eintrag von Naphthalin in die Umwelt sind Verbrennungsprozesse, insbesondere aus dem Kraftverkehr (1996: 434,3 t). Weitere Eintragsquellen von Naphthalin in die Atmosphäre sind Emissionen aus der Holzverbrennung (1996: 585 t), die chemischen Industrie (v. a. Phthalsäureanhydrid, Azofarbstoffe), die Aluminium-Produktion (Verdampfung aus den Elektroden), Emissionen aus behandeltem Holz und Mottenkugeln (vergl EU, 2001 und BUA, 1998).
- BUA schätzt die indirekten Einträge von Naphthalin über Niederschläge auf Basis schweizerischer Konzentrationsmessungen auf ca. 12 t/a (BUA, 1998).

2.8.6 Handlungsmöglichkeiten

Zu den Handlungsmöglichkeiten bzgl. der Eintrittspfade vergl. Kapitel 2.5.6 zu den PAK. Nach den derzeit verfügbaren Monitoring-Daten für Oberflächengewässer wird die von Frimmel et al (2002) vorgeschlagene Qualitätsnorm von 0,8 µg/l in Deutschland regional überschritten. Dringend erforderlich sind hier allerdings detailliertere Untersuchungen zur aktuellen Belastungssituation.

Abbildung 2.8-1: Stofffluss von Naphthalin in Deutschland



2.9 1,2-Dichlorethan

2.9.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.9-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; HSDB, 1999; EUROCHLOR, 2000)

Hauptname:	1,2-Dichlorethan
CAS-Nr.:	107-06-2
EINECS-Nr.:	203-458-1
Synonyme:	Chlorethylen; Ethylendichlorid; Freon 150; Holländisches Öl
Summenformel:	C ₂ H ₄ Cl ₂
Molmasse:	98,9596 g/mol

1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) ist eine chlorierte Verbindung. Sie wird zu mehr als 95 Prozent als Zwischenprodukt für Vinylchlorid eingesetzt; außerdem werden Arzneimittel, Lebensmittel/Bedarfsgegenstände, Düngemittel, Landwirtschaft, Farben/Lacke, technische Hilfsstoffe bis hin zu Körperpflege als weitere Einsatzbereiche angegeben. Als mögliche Emissionsquellen kommen Abströme aus der Produktion und Weiterverarbeitung, aber auch die verschiedensten Nutzungspfade in Betracht.

Die in der Tabelle 2.9.2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine sehr gute Wasserlöslichkeit und einen niedrigen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. 1,2-DCE ist mobil, jedoch in Wasser sehr persistent. In der Luft kann ein geringer Photoabbau auftreten. Aufgrund dieser Eigenschaften und des breiten Anwendungsspektrums ist 1,2-DCE ubiquitär verteilt und wird auch in Oberflächengewässern nachgewiesen. Im Sediment ist die Substanz nicht nachweisbar, was auf die gute Wasserlöslichkeit und niedrige Sorptionskonstante zurückzuführen ist. Die Präsens in Oberflächengewässern, d. h. ein relativ hohes Expositionsscore im COMMPS-Verfahren, ist Grund für die Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Aquatische Ökotoxizität

1,2-DCE zeigt keine extrem hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen. Der auf der Basis eines NOEC-Wertes (Fisch) abgeleitete PNEC-Wert beträgt: PNEC_{Aquatische Organismen} = 20 µg/l (EU-Kommission, 1999).

Ein entsprechender Wert für Sedimentbewohner wurde nicht ermittelt, da die Substanz im Sediment nicht nachgewiesen ist.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen hydrolytisch nicht abbaubar; es werden an einer Reihe von Messstellen in Deutschland in der Wasserphase Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Bioakkumulation

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei 1,2-DCE um eine gut wasserlösliche und schlecht sorbierende Substanz. Aufgrund dieser Stoffeigenschaften ist nicht mit einer Bioakkumulation und einer Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen. In Fischen (*Lepomis macrochirus*) wurde ein BCF-Wert von 2 experimentell bestimmt, was die vernachlässigbare Akkumulationsneigung dokumentiert.

Tabelle 2.9-2: Stoffeigenschaften von 1,2-Dichlorethan (Ullmann, 1986; Ullmann, 1975; HSDB, 1999; BgVV, 1999; EU-Kommission, 2000)

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver
Farbe:	gelb bis orange
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	-35,70 °C
Siedepunkt:	83,50 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	8,7 kPa bei 20,0 °C
Wasserlöslichkeit:	8.000 mg/l bei 20,0 °C
Verteilungskoeffizient log pow:	1,45
relative Dichte:	1,253
K _{oc} -Wert (Boden):	11 – 71 l/kg
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	Hydrolyse: einige Wochen -> 20 a; unter Umweltbedingungen stabil Photolyse: keine Angaben in Grundwasser: in Laboranlage vollständige Elimination; in Grundwasseraufbereitungsanlage (aerob) vollständige Transformation innerhalb 5 Jahre
im Boden und Sediment:	kein Abbau in unadaptierten Böden in Teichsediment (aerob) vollständige Mineralisation
in der Luft:	DT50: 12 - 121 d (indirekte Photolyse)

2.9.2 Monitoring-Ergebnisse

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist – wie bereits weiter oben erwähnt – nicht von einer Anreicherung in Böden und Sedimenten sowie in der Nahrungskette auszugehen.

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung (Anonymus, 2002) wird 1,2-Dichlorethan in der Originalprobe nach DIN EN ISO 10301 (Ausgabe August 1997) analysiert mit der Maßgabe einer Durchführung nach dem Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren.

Mit Hilfe eines Purge&Trap-Injektionssystems und GC/MS-Analytik lässt sich eine Nachweisgrenze von 0,06 µg/l erreichen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Aktuelle Zeitrends lassen sich auf Basis dieser Auswertung leider nicht abschätzen. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland kann im Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/ eingesehen werden. Es wird deutlich, dass – abgesehen von den Messstellen Zollenspieker, Seemannshöft (beide Elbe bei Hamburg) und Lobith (Rhein an der niederländischen Grenze) – nur vereinzelt Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Im Sinne einer realistischen Auswertung werden hier keine singulär gemessenen Maximalwerte betrachtet, vielmehr werden in Kapitel 2.9.6 (Handlungsmöglichkeiten) die Mittelwerte für die Messstellen berücksichtigt, an denen 1,2-DCE häufig oberhalb der Bestimmungsgrenze auftrat, da hier von lokalen und auch kontinuierlichen Belastungen auszugehen ist. Als Konzentration in Oberflächengewässern wird ein Wert von 0,2 µg/l (0,18 µg/l, 0,16µg/l und 0,11 µg/l; siehe o.g. www-Adresse) herangezogen.

2.9.3 Produktion und Verwendung

Produktion

1,2-Dichlorethan kann großtechnisch durch zwei Verfahren hergestellt werden:

- Direktchlorierung von Ethen,
- Oxichlorierung von Ethen,

wobei eine Verbundproduktion aus den beiden Verfahren sehr weit verbreitet ist. Als wichtigstes Einzelverfahren wird die Oxichlorierung im folgenden beschrieben: Vorgewärmtes HCL und C₂H₄ reagieren bei der Oxichlorierung mit Luft oder Sauerstoff im Reaktor stark exotherm (Wärmeabfuhr ist nötig) bei Temperaturen von 200-300 °C und Drücken zwischen 3 und 10 bar zu 1,2 Dichlorethan. Die Oxichlo-

rierung kann sowohl in der Gasphase (wie beschrieben) als auch in der Flüssigphase durchgeführt werden. Interessant ist der Einsatz von reinem Sauerstoff anstelle von Luft. Dadurch wird die Gasstrommasse (die Anlage kann kleiner ausfallen) und die Emissionsfaktoren verringert.

Die Produktion von 1,2-DCE ging in Deutschland zwischen 1987 und 1992 um etwa 11 Prozent auf 1.711 kt zurück. Aufgrund gestiegener Importe und gesunkener Exporte sank die im Inland verbrauchte Menge an 1,2-DCE um 8 Prozent. In 1999 lag die Produktion in Deutschland bei etwa 2.800 kt, wovon 450 kt zum Verkauf bestimmt waren. Der Import lag geschätzt bei etwa 330 kt, der Export aus Deutschland etwa bei 160 kt.

Nach Angabe des VCI lag 1999 die Produktion zur Vinylchlorid-Herstellung bei 1,7 kt, zur PVC-Herstellung bei 1,68 kt (Nader, pers. Mitteilung, 2001). Nach Einschätzung des VCI ist hinsichtlich einer zukünftigen Entwicklung zu erwarten, dass sich die Produktionsmengen von 1,2-DCE an die jeweilige Entwicklung der wirtschaftlichen Lage anpasst (PVC-Verbrauch), so dass keine weitere Prognose gemacht werden kann (Nader, pers. Mitteilung, 2001). Diese Aussage erschwert jedoch Einschätzungen und Schlussfolgerungen hinsichtlich eines weiteren Handlungsbedarfs.

Seit Ende der 70er Jahre ist in den Produktionsstatistiken eine Diskrepanz zwischen den hergestellten Mengen der Stoffe 1,2-DCE und VC zu erkennen. Regelmäßig liegt die aufgeführte VC-Menge um bis zu 30 Prozent über der jener Produktionsmenge, die sich der verfügbaren DCE-Menge errechnen lässt. Weiterhin muss auch beachtet werden, dass DCE nicht nur für die VC-Herstellung, sondern auch für andere Zwecke produziert wird. Als Erklärungsansatz bietet sich an, dass DCE-Mengen, bedingt durch die direkt nachfolgende VC-Gewinnung, nicht vollständig erfaßt wird. Es wird empfohlen, die Angaben des VCI als Basis für eine Abschätzung der Emissionen zu nutzen. Die Produktionsstätten sind in Tabelle 2.9-3 aufgeführt (Stand 1987), wobei eine Gesamtkapazität von 2,28 Millionen t/a installiert war.

Tabelle 2.9-3: Hersteller von 1,2-Dichlorethan (Stand 1987)

Hersteller	Standort	Kapazität in t/a
BASF	Ludwigshafen	165.000
Dow Chemical	Stade	310.000
Dynamit Nobel ¹⁾	Lülsdorf	180.000
Hoechst	Knapsack	130.000
	Gendorf	267.000
Hüls	Marl	240.000
ICI	Wilhelmshaven	250.000
Solvay	Rheinberg	350.000
Wacker	Burghausen	390.000
Bayer	Leverkusen	k.A.

¹⁾ wurde 1989 von der Hüls AG übernommen

Die Angaben beziehen sich auf 1987; neuere Angaben liegen nicht vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass durch Fusionen, Umschichtungen etc. Änderungen aufgetreten sind.

Verwendung

Die Basischemikalie 1,2-Dichlorethan wird zu mehr als 95 Prozent als Zwischenprodukt zur Vinylchlorid-Synthese genutzt. Daneben existiert ein weites Spektrum an kleineren offenen und geschlossenen Anwendungsbereichen, zum Beispiel als:

- Additiv in Treibstoff und Ölen
- Zwischenprodukt
- Technischer Hilfsstoff
- Lösungsmittel.

Betroffene Produkte sind:

- Arzneimittel
- Lebensmittel und Bedarfsgegenstände
- Düngemittel und Pflanzenschutzmittel
- Desinfektionsmittel
- Körperpflegemittel
- Farben und Lacke.

2.9.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung (AbwV)

Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Anzahl von Branchen bzw. Produktionsprozessen spezifiziert sind. Für 1,2-Dichlorethan wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe; Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktions-spezifische Anforderungen festgelegt:

- | | |
|---------|--|
| 2,5 g/t | Herstellung von 1,2-Dichlorethan) |
| 5 g/t | (Herstellung von 1,2-EDC sowie Weiterverarbeitung und Verwendung,
ausschließlich der Herstellung von Ionenaustauschern) |
| 2,5 g/t | (Verarbeitung von 1,2-EDC zu anderen Stoffen als Vinylchlorid). |

Gemäß Richtlinie 90/415/EWG (Änderung von Anhang II der Richtlinie 86/280/EWG betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe im Sinne der Liste I des Anhangs zur Richtlinie 76/464/EWG können Mitgliedsstaaten bis zum Erlass der allgemeinen Richtlinie über Lösemittel die EDC-Konzentration im Verhältnis zu der Menge AOX, EOX oder VOX

bestimmen, sofern gegenüber der Kommission zuvor nachgewiesen wird, dass diese Methode zu gleichwertigen Ergebnissen führt.

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen)

In einer Reihe von Regelwerken werden halogenhaltige organische Verbindungen unter dem Summenparameter AOX aufgeführt. Der Summenparameter ist aufgrund einer analytischen Methode definiert und erlaubt einen schnellen Nachweis der Gesamtheit chlororganischer und anderer halogenhaltiger organischer Verbindungen.

- **Abwasserverordnung (AbwV) nach §7a WHG**

Für AOX wurden in den Anhängen 22, 24, 25, 36, 37, 39, 40, 42, 43, 45 und 51 produktionspezifische Anforderungen festgelegt.

- **Abwasserabgabengesetz**

Nach dem Abwasserabgabengesetz ist das direkte Einleiten von Abwasser in Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. AOX ist ein abwasserabgabenrelevanter Parameter.

Indirekteinleiterverordnungen der Bundesländer (VGS)

Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. 1,2-Dichlorethan gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Bezeichnung	Schutzwert	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	2,0	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
DEU	ZV	F	3,5	ges., 90-Perzentil	Kanzerogenes Risiko (10^{-5} Risikoniveau)	Texte 44/94, 1994
DEU	ZV	T	1,0	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
IKSR	QZ	Rhein	1,0		T	IKSR, 2000
DEU		Trinkwasser-versorgung	3,0			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 A = aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
 T = Oberflächenwasser zur Verwendung als Trinkwasser
 F = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser und Fischerei
 ZV = Zielvorgabe
 QZ = Qualitätsziel
 Texte 44/94 = Gottschalk, Ch.: Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt, Texte 44/94, 1994
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

In der Trinkwasserverordnung werden chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht, aufgeführt. Der entsprechende Grenzwert für 1,2-Dichlorethan beträgt 0,003 mg/l.

Bezogen auf Emissionen in die Luft

Bundesimmissionsschutzgesetz / TA Luft

Die TA Luft (2002) begrenzt die Emission der Klasse III Nr. 5.2.7.1.1 (krebszeugende Stoffe) auf 1 mg/m³ bei einem Massenstrom von 2,5 g/h. Zusätzlich gilt für krebszeugende Stoffe das generelle Emissionsminimierungsgebot.

Bezogen auf Emissionen in Böden

• Klärschlammverordnung

Klärschlamm darf zum Aufbringen auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden nur abgegeben oder dort aufgebracht werden, wenn sowohl der Klärschlamm als auch der landwirtschaftlich genutzte Boden bestimmten Qualitätsanforderungen entsprechen. Ein zu untersuchender Parameter ist AOX. Dabei dürfen Klärschlämme nur dann auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte Böden aufgebracht werden, wenn der AOX-Gehalt in der Klärschlamm-trockenmasse den Wert von 500 mg AOX/kg TG nicht überschreitet.

- **TA Abfall und TA Siedlungsabfall**

Der Summenparameter AOX wird neben einer Vielzahl anderer Parameter zur Deklarations- und Identifikationsanalyse zur Bestimmung der Zuordnungswerte eingesetzt.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	20 mg/m ³ bzw. 5 ml/m ³
R + S-Sätze	R 45, R 11, R 22, R 36, R 37, R 38, S 53, S 45

2.9.5 Emissionspfade

1,2-Dichlorethan kann über Prozesswässer und Abwässer bei der Produktion sowie der Produktion von Folgeprodukten (insbesondere VC und PVC) und deren Nutzung in die Umwelt gelangen. Neben dem Einsatz in geschlossenen Systemen findet von daher ein nicht-dispersiver sowie ein weit verbreiteter Nutzen und damit punktquellenförmiger und diffuser Eintrag in die Umwelt statt.

Bei einer Ermittlung von jährlichen Emissionen von 1,2-DCE in die Umwelt können folgende Emissionsfaktoren in Abhängigkeit vom angewandten Verfahren als Grundlage dienen (Nolte, 1991):

Oxichlorierung mit Luft:	2,26 kg/t 1,2-DCE
Oxichlorierung mit O ₂ :	1,23 kg/t 1,2-DCE
Oxichlorierung mit O ₂ und Abgasverbrennung:	0,23 kg/t 1,2-DCE

Seitens des VCI werden für 1995 für die **Herstellung** folgende Emissionen angegeben, wobei nicht zwischen den verschiedenen Emissionsquellen differenziert wird (Nader, pers. Mitteilung, 2001):

Emissionen in die Luft:	68,3 t
Emissionen in Wasser:	3,33 t

Für die Elbe wurden Einleitungen durch industrielle Direkteinleiter (chemische und pharmazeutische Industrie) in Höhe von 0,707 t (1999) bzw. 0,857 t (2000) erhoben.

Zu den Emissionen bei **Anwendung** (Additiv in Treibstoff und Ölen, Zwischenprodukt, Technischer Hilfsstoff, Lösungsmittel) liegen dem VCI keine Informationen vor, da die Stoffströme dem Verband nicht im Einzelnen bekannt sind. Es dürfte jedoch davon auszugehen sein, dass nur ein geringer Prozentsatz – bezogen auf die Emission bei Herstellung – in die Umwelt emittiert wird, da der Hauptteil des hergestellten 1,2-DCE als Zwischenprodukt zur Vinylchloridsynthese eingesetzt wird (Nader, pers. Mitteilung, 2001).

2.9.6 Handlungsmöglichkeiten

1,2-Dichlorethan ist eine Basischemikalie, die zu mehr als 95 Prozent zur Vinylchlorid-Synthese eingesetzt wird. Daneben finden vielfache Anwendungen statt, was zu punktquellenförmigen und diffusen Einträgen in die Umwelt führt. In Hinblick auf **punktförmige** Einträge spielen neben der genannten Haupt-Nutzung bei der VC-Synthese die Anwendung als Zwischenprodukt, als technischer Hilfsstoff und – zum großen Teil – die Anwendung als Lösungsmittel eine Rolle. Diffuse Einträge in die Umwelt finden – neben eventuellen offenen Anwendungen als Lösungsmittel – insbesondere durch die Nutzung als Additiv in Treibstoffen und Ölen statt.

Eine Regelung der genannten **punktförmigen** 1,2-DCE-Emissionen, die den bei weitem überwiegenden Anteil (etwa 95 Prozent der Einträge) ausmachen, erfolgt bereits durch vorliegende Regelwerke: Die Abwasserverordnung legt für 1,2-DCE für einzelne Industriezweige Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls fest, die Indirekteinleiterverordnung der Länder stellt die Genehmigungspflicht entsprechender Abwässer sicher. Zur weiteren Minderung der punktförmigen Einträge können technische Maßnahmen wie die Kreislaufführung des Abwassers oder aber Abwasserverbrennung herangezogen werden.

Eine Analyse der Effizienz solcher Maßnahmen kann durch Vergleich von gemessenen Stoffkonzentrationen in Oberflächengewässern mit den zur Zeit existierenden Qualitätsstandards durchgeführt werden. Mittlere Konzentrationen an den Messstellen, an denen 1,2-DCE häufig in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurde, liegen im Bereich von 0,2 µg/l. Die Qualitätsstandards liegen, je nach betrachtetem Schutzgut, zwischen 1 – 3,5 µg/l. Dieser Vergleich zeigt, dass selbst an Orten mit – relativ gesehen – höchster Belastung in Deutschland im Mittelwert die Qualitätsziele eingehalten werden. Es sollte jedoch unter Vorsorgeaspekten eine Überprüfung stattfinden, ob die gemessenen Konzentrationen in Oberflächengewässern in der Elbe bei Hamburg und im Rhein (Lobith) auf 1,2-DCE-Produzenten in Leverkusen und Stade zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann – unter der realistischen Annahme etwa konstanter Produktions-, Verwendungs- und Emissionsmengen – die Schlussfolgerung gezogen werden, dass für Deutschland eventuell an Produktionsstätten der Chlorchemie mit einer Überschreitung der festzulegenden Qualitätsziele gerechnet werden kann. Trotz bereits vollzogener Emissionsminderungsmaßnahmen sollten weitere Minderungsmöglichkeiten überprüft werden.

2.10 Dichlormethan

2.10.1 Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Tabelle 2.10-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; HSDB, 1999; EUROCHLOR, 2000)

Hauptname:	Dichlormethan
CAS-Nr.:	75-09-2
EINECS-Nr.:	200-838-9
Synonyme:	Chlormethylchlorid ; Chlormethylen ; DCM ; Freon 30 ;; Methandichlorid
Summenformel:	C H ₂ Cl ₂
Molmasse:	84,9328 g/mol

Dichlormethan (DCM) ist eine chlorierte Verbindung. Es handelt sich um eine Basischemikalie, die vielfältig eingesetzt wird, insbesondere als bedeutendes industrielles Lösungsmittel. Daneben erfolgt ein Einsatz als technischer Hilfsstoff (Aerosoltreibmittel, zur Kaltreinigung und zur Oberflächenbehandlung) und Additiv, beispielsweise im Bereich der Pflanzenschutzmittel, der Biozide und der Körperpflegemittel.

Die in der Tabelle 2.10-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine sehr gute Wasserlöslichkeit und einen niedrigen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. DCM ist mobil, jedoch in Wasser persistent. In der Luft kann ein geringer Photoabbau (indirekte Photolyse) auftreten. Aufgrund dieser Eigenschaften und des breiten Anwendungsspektrums ist DCM ubiquitär verteilt und wird auch in Oberflächengewässern nachgewiesen. Im Sediment ist die Substanz nicht oder kaum nachweisbar, was auf die gute Wasserlöslichkeit und niedrige Sorptionskonstante zurückzuführen ist. Die Präsenz in Oberflächengewässern, d. h. ein relativ hohes Expositionsscore im Ranking im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) ist Grund für die erfolgte Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Aquatische Ökotoxizität

DCM zeigt Toxizität gegenüber aquatischen Organismen. Der auf der Basis eines NOEC-Wertes (Fisch) abgeleitete PNEC-Wert beträgt:

PNEC_{aquatische Organismen} = 11 µg/l.

Ein entsprechender Wert für Sedimentbewohner wurde nicht ermittelt, da die Substanz im Sediment nicht nachgewiesen ist.

Tabelle 2.10-2: Stoffeigenschaften von Dichlormethan (BgVV, 1999; HSDB, 1999; EUROCHLOR, 2000)

Erscheinungsbild:	leichtflüchtige Flüssigkeit		
Farbe:	farblos		
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften			
Schmelzpunkt:	- 95,10 °C		
Siedepunkt:	39,75 °C bei 101,3 kPa		
Dampfdruck:	47,4 kPa bei 20,0 °C		
Wasserlöslichkeit:	20.000 mg/l bei 20,00 °C		
Verteilungskoeffizient log pow:	1,250		
Koc-Wert	Sediment	8,8 L/kg	
	(berechnet aus log pow)	7,8 L/kg	
	Belebtschlamm	390 L/kg	
	Faulschlamm	157 L/kg	
relative Dichte:	1,3266		
Biotischer und abiotischer Abbau			
im Wasser und Wasser/Sediment-System:	Hydrolyse: DT50 > 18 Monate DT50 >> 100 a (umweltrelevante Bedingungen) DT50 (Oberflächenwasser) 700 a, (25°C, pH 7, extrapoliert) aerober Abbau (primär): DT50 (Grundwasser) 1,5 a (geschätzt) anaerober Abbau: DT50 (anaerobes Wasser/Schlamm-System) 11 d		
im Boden:	DT50: 7,2 – 107 d		
in der Luft:	DT50: 250 d (experimentell, indirekte Photolyse) DT50: 88 d – 110 d (berechnet, indirekte Photolyse)		

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen hydrolytisch sehr schwer abbaubar. Lediglich im anaeroben Wasser/Schlamm-System wird ein DT₅₀-Wert von 11 d bestimmt. Es werden an einer Reihe von Messstellen in Deutschland in der Wasserphase Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Bioakkumulation

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei DCM um eine gut wasserlösliche und schlecht sorbierende Substanz. Aufgrund dieser Stoffeigenschaften ist nicht mit einer Bioakkumulation und einer Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen. In Mikroorganismen wurde ein BCF-Wert von 6 experimentell bestimmt, was die vernachlässigbare Akkumulationsneigung dokumentiert.

2.10.2 Monitoring-Ergebnisse

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist – wie bereits weiter oben erwähnt – nicht von einer Anreicherung in Böden und Sedimenten sowie in der Nahrungskette auszugehen.

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung (Anonymus, 2002) wird Dichlormethan in der Originalprobe nach DIN EN ISO 10301 (Ausgabe August 1997) analysiert mit der Maßgabe einer Durchführung nach dem Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren.

Dichlormethan lässt sich auch mittels einer Purge&Trap-Anreicherung mit anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,03 µg/l nachweisen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Aktuelle Zeittrends lassen sich auf Basis dieser Auswertung leider nicht abschätzen. Eine Auswertung der Datenbank für DCM in Gewässern der Bundesrepublik Deutschland kann im Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/ eingesehen werden. Es wird deutlich, dass – abgesehen von den Messstellen Village-Neuf und Weil am Rhein – nur vereinzelt Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Im Sinne einer realistischen Auswertung werden hier keine singulär gemessenen Maximalwerte (Einzelereignisse) betrachtet, vielmehr werden in Kapitel 2.10.6 (Handlungsmöglichkeiten) die Mittelwerte für die genannten Messstellen berücksichtigt, an denen DCM häufig oberhalb der Bestimmungsgrenze auftrat. Auf diese Weise werden lokale und gleichzeitig kontinuierliche Belastungen dargestellt. Als Konzentration in Oberflächengewässern wird ein Wert von 0,06 µg/l herangezogen.

2.10.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Die Herstellung von CH₂Cl₂ erfolgt technisch ausschließlich durch die Chlorierung von Methan und/oder Methylchlorid. Im Rahmen eines erwünschten HCl-Verbundes verwendet man heute meist Methylchlorid aus der Methanol-Hydrochlorierung.

Im Reaktor läuft die Chlorierung bei Temperaturen zwischen 400 und 450 °C stark exotherm ab. Steigt die Temperatur zu hoch an, entstehen unerwünschte höher chlorierte Nebenprodukte.

Ein aus dem Gesichtspunkt der HCl-Verwertung sehr interessantes alternatives Verfahren zur Herstellung von Dichlormethan stellt die Methan-Oxichlorierung dar, bei der nur HCl als Rohstoff für den Chloreintrag verwendet wird. Weitere Vorteile dieser Alternative sind einstufige Prozessführung und Rückführung aller Nebenprodukte innerhalb des Verfahrens. Dieses Verfahren findet in Deutschland jedoch keine Anwendung.

Die Produktion von DCM ist zwischen 1987 und 1992 in Deutschland um 56 Prozent auf 68 kt gesunken. Wichtigste Ursache dafür ist der fast vollständige Rückgang des Einsatzes als Oberflächenbehandlungsmittel, in Aerosolen und zur Extraktion. In größerem Umfang wird DCM weiterhin lediglich als Syntheselösungsmittel und Extraktionsmittel in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt.

Neben der Produktion von DCM als Frischware kommt in Deutschland auch zu Regenerat aufgearbeitetes Methylenchlorid auf den Markt. Primärerhebungen zu folge gehen diese Regenerate vor allem in den Export, geringere Mengen dienen in der Oberflächenbehandlung als Kaltreiniger und werden zur Kaltentlackung verwendet. Im Bereich „Sonstiges“ sind außerdem Abbeizmittel betroffen.

In 1998 lag nach Informationen des VCI die Produktionsmenge in Deutschland bei ca. 82 kt. Für die kurzfristige Prognose ist ein langsamer Rückgang der Produktion und des Verbrauchs zu erwarten. Letzterer wird für das Jahr 2005 auf ca. 10 kt geschätzt (Nader, pers. Mitteilung, 2001).

Eine andere Schätzung (Statistisches Bundesamt, 1999) ergibt für 1999:

Produktionsmenge:	80.000 t
Import:	11.000 t
Export:	70.000 t

Folgende Übersichten geben detailliertere Daten:

Gesamtbilanz im Bereich Lösungsmittel 1999 :

VCI-Mitgliedsfirmen ⁹⁾ :	12.500 t
Importe:	676 t
Verkauf über den Handel:	5.722 t
Verkauf direkt:	6.801 t

Verwendung

Die Basischemikalie DCM wird vielfältig eingesetzt als bedeutendes industrielles Lösungsmittel, das sowohl geschlossen als auch offen zur Anwendung kommt. Aufgrund von Regelwerken respektive freiwilligen Selbstverpflichtungen der Chemischen Industrie sind eine Reihe früherer Einsatzgebiete stark zurückgegangen oder ganz verschwunden. Zum Beispiel ließ die freiwillige Selbstvereinbarung den Einsatz als Lösemittel in Aerosolen weitgehend verschwinden; ein Einsatz erfolgt nur noch in ganz speziellen technischen Anwendungen. In der Lebensmittelextraktion ist DCM durch überkritisches CO₂ ersetzt worden. Der Einsatz als Produktkomponente in Klebstoffen, Abbeizmitteln u. a. wurde ebenfalls stark eingeschränkt. In größeren Mengen wird DCM nur noch für die Produktion von Abbeizmitteln eingesetzt. Dies ist bei etwa 90 Prozent aller Baustellen der Fall, wobei dann allerdings auch mit extrem hohen AOX-Werten zu rechnen ist (Heidebrede, 2002).

Verbleibende Einsatzbereiche sind insbesondere Extraktionsmittel und Synthesemittel, wobei zwischen offener und geschlossener Anwendung unterschieden wird.

Der Direktverkauf in offenen Anwendungen ist in Tabelle 2.10-3 aufgeschlüsselt.

Tabelle 2.10-3: Direktverkäufe von DCM für 1994 und 1999

Anwendung:	Direktverkauf in t	
	1994 (Theloke et al., 2000)	1999 (Nader, pers. Mitteilung, 2001)
Kleber	675	43
Lacke	20	148
Abbeizer, Entlackungsmittel	1.831	1.024
Metallreinigung	k.A.	92
Antidröhnmasse	100	k.A
Technische Aerosole	90	k.A
Sonstige	172	k.A.
<i>Gesamt</i>	2.888	1.307

k.A. = keine Angaben

⁹⁾ Akzo, Atochem, Dow, Enimont, ICI, LII Europe, Solvay

Aus der Aufstellung geht hervor, dass die verkauften Mengen im betrachteten Zeitraum für die meisten offenen Anwendungen stark zurückgegangen sind. Eine Ausnahme bildet die Anwendung im Bereich der Lacke, wo die verkauften Mengen von 20 auf 148 t angestiegen sind.

Daneben findet ein Einsatz als Lösungsmittel in geschlossenen Anwendungen (2./4. BImSchG und Lösemittel in chem. Industrie) statt. Diese betragen in 1994 respektive in 1999 [Angabe in Tonnen, Referenzen wie oben]:

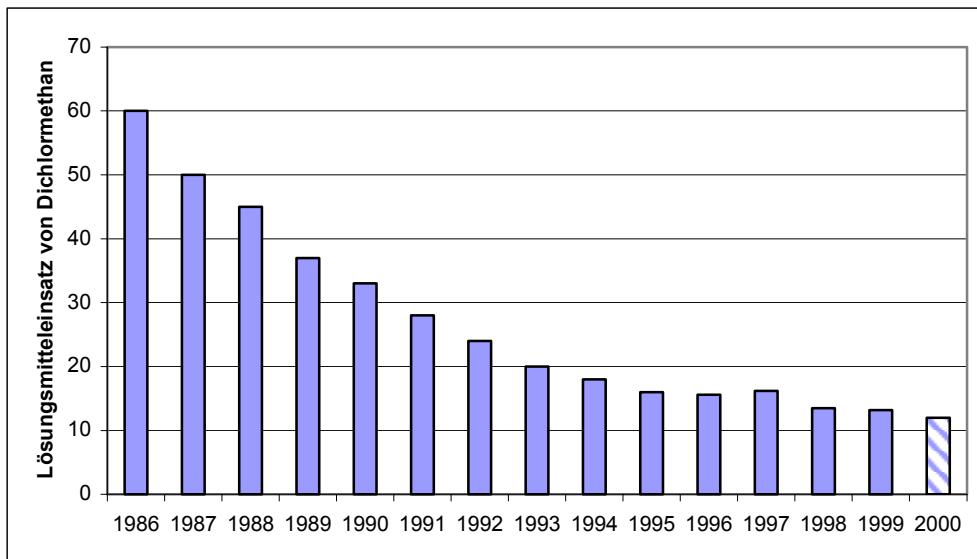
Tabelle 2.10-4: Geschlossene Anwendungen von DCM in 1994 und 1999

Anwendung	Menge in 1994 [in t]	Menge in 1999 [in t]
Metallentfettung	78	152
Klebstoff-Kunststoff-Verarbeitung	499	424
Extraktion	434	2.950
Lösungsmittel für chemische Prozesse	2.213	1.211
Sonstige	525	527
<i>Gesamt</i>	<i>3.746</i>	<i>5.350</i>

Diese Gegenüberstellung zeigt einen deutlichen Anstieg der geschlossenen Anwendungen, der insbesondere auf die Anwendung im Bereich der Extraktion und – allerdings in deutlich geringerem Umfang – im Bereich der Metallentfettung zurückzuführen ist. Die anderen genannten Anwendungen stagnieren oder sind rückläufig, zum Beispiel die Anwendung als Lösemittel für chemische Prozesse.

Ein Rückgang der Nutzung von DCM als Lösungsmittel wird in der folgenden Abbildung deutlich (Nader, pers. Mitteilung, 2001):

Abbildung 2.10-1: Dichlormethan-Lösemittel-Markt (Frischware) in Deutschland
(bis 1990 alte Bundesländer) in kt



2.10.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung (AbwV)

Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Anzahl von Branchen bzw. Produktionsprozessen spezifiziert sind. Für Dichlormethan wurden branchen-spezifisch festgelegt:

Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung; Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls:

<= 0,1 mg/l (Summe aus Trichlorethan, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan gerechnet als Chlor in der Stichprobe)

Herstellung von Halbleiterbauelementen; Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls:

<= 0,1 mg/l (Summe aus Trichlorethan, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan gerechnet als Chlor in der Stichprobe).

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen): siehe Anmerkungen in Kapitel 2.9.4.

Indirekteinleiterverordnungen der Bundesländer (VGS)

Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. Dichlormethan gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	10	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
DEU	ZV	F	37,36	ges., 90-Perzentil	Kanzerogenes Risiko (10^{-5} Risikoniveau)	BMU, 2001
DEU	ZV	T	1	ges., 90-Perzentil		BMU, 2001
DEU	QZ	A, M	10	ges., Mittelwert	„99-Stoffe“-Richtlinie	BMU, 2001
DEU		A	8,2			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 A = aquatische Lebensgemeinschaft
 T = Oberflächenwasser zur Verwendung als Trinkwasser
 F = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser und Fischerei
 M = menschliche Gesundheit
 ZV = Zielvorgabe
 QZ = Qualitätsziel
 BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in die Luft

Bundesimmissionsschutzgesetz / TA Luft

In der TA Luft (2002) ist in 5.2.5 (Organische Stoffe) ein maximaler Emissionsgrenzwert von 20 mg/m^3 bei einem Massenstrom von $0,1 \text{ kg/h}$ festgelegt.

Bezogen auf Emissionen in Böden

Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG)

Nach dem Bundesbodenschutzgesetz bzw. der Bundesbodenschutzverordnung sind Prüfwerte festgelegt, oberhalb derer eine Fall-zu-Fall Überprüfung hinsichtlich möglicher aktueller Einschränkungen der Bodenfunktionen durchzuführen ist.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	2
MAK-Wert	360 mg/m^3 bzw. 100 ml/m^3
R + S-Sätze	R 40, S 2, S 23, S 24, S 25, S 36, S 37, S 46

2.10.5 Emissionspfade

Dichlormethan wird bei seinem industriellen Einsatz praktisch nicht weiterverarbeitet, sondern überwiegend bei der Anwendung als Hilfsstoff emittiert. Neben seinem Einsatz in der geschlossenen Anwendung (zum Beispiel Extraktion und Lösemittel für chemische Prozesse) finden offene Anwendungen statt (zum Beispiel Abbeizer, Entlackungsmittel). DCM kann sowohl über Prozesswässer und Abwässer bei der Produktion sowie bei der offenen Anwendung in die Umwelt gelangen.

Seitens des VCI werden für 1995 für die **Herstellung** folgende Emissionen angegeben, wobei nicht zwischen den verschiedenen Emissionsquellen differenziert wird (Nader, pers. Mitteilung, 2001):

Emissionen in die Luft:	77,4 t
Emissionen über das Abwasser:	4,55 t.

Daneben sind die Emissionen bei der **Anwendung** zu berücksichtigen, wobei zwischen geschlossenen und offenen Anwendungen unterschieden wird. In Theloke et al., (2000) werden getrennt nach verschiedenen Anwendungsbereichen die bekannten Emissionen für 1994 sowie geschätzte Emissionen für 1996 angegeben (vgl. Tabelle 2.10-5). Auf diese Weise lassen sich vorläufige Trends angeben.

Vergleicht man die Angaben zu Emissionen bei der Produktion von DCM mit denen in den vielfältigen Anwendungsbereichen, so wird deutlich, dass insbesondere die Nutzung als Lösungsmittel (Entfernung von Farben und Lacken) in der offenen Anwendung zur DCM-Emission beiträgt. Das Anwendungsfeld „Entparaffinierung von Fahrzeugen“ (ca. 30 Prozent an Emission im Vergleich zur Nutzung als Lösungsmittel), aber auch „Nutzung in Aerosolen“ und „Metallentfettung“ (jeweils etwa 15 Prozent an Emission bezogen auf die Nutzung als Lösungsmittel) tragen zum Gesamtbild der DCM-Emission aus überwiegend offener Anwendung bei.

Tabelle 2.10-5: Einsatzmengen und Emissionen von DCM für 1994 und 1996 für verschiedene Anwendungsbereiche

Anwendungsbereich	Einsatzmenge in t		Emission in t	
	1994	1996	1994	1996
Metallentfettung		1.743		349
„Sonstiges Reinigungsmittel“ bei der Polyesterverarbeitung		23		
Aufschäummittel für PUR Hartschäume			125	136
Entparaffinierung von Fahrzeugen			700	600
Entwachsen von Fahrzeugen			70	60
Entfernung von Farben und Lacken (Anwendung als LM)	2.495 ²⁾		2.495 ¹⁾	2.205
Aerosole	454		300	
<i>Gesamt (geschätzt, ohne „sonstiges Reinigungsmittel“)</i>			<i>3.340</i>	<i>3.650</i>

1) Annahme des vollständigen Verdampfens

2) 1831 t durch Direktverkauf in die offene Anwendung und 664 t Verkauf über den Handel

3) LM = Lösemittel

Folgende Trends sind zu erwarten:

Bei der Metallentfettung ist kein signifikantes Minderungspotenzial zu erwarten. Diese Aussage wird als sicher eingeschätzt. In dem sehr wichtigen Bereich des Einsatzes als Lösungsmittel ist mit Minderungen zu rechnen, da aufgrund der Umsetzung der VOC-Richtlinie erwartet wird, dass in Anlagen zur Oberflächenreinigung ab 2004 bzw. 2007 nur noch 15 Prozent der eingesetzten Lösemittel diffus emittiert werden, wenn der Lösemitteleinsatz 1 – 5 t/a beträgt. Bei einem Lösemitteleinsatz von > 5 t/a dürfen nur noch 10 Prozent der eingesetzten Menge emittiert werden.

Grundsätzlich werden durch die Umsetzung der VOC-Richtlinie vermehrte Einsätze in geschlossenen Anwendungen erwartet, die die Emissionen reduzieren sollten.

Hinsichtlich eines Minderungspotenzials beim Entwachsen von Fahrzeugen dürfte mit einem gegenläufigen Trend zu rechnen sein: Zum Teil wird auf das Wachsen zum Konservieren verzichtet, jedoch werden auf der anderen Seite immer mehr Neuwagen produziert. Jedoch sind Substitutionsmöglichkeiten im Gespräch, so dass trotz des geschilderten gegenläufigen Trends Minderungen zu erwarten sind.

2.10.6 Handlungsmöglichkeiten

Dichlormethan wird bei seinem industriellen Einsatz praktisch nicht weiterverarbeitet, sondern überwiegend bei der Anwendung als Hilfsstoff emittiert. Neben seinem Einsatz in der geschlossenen Anwendung (zum Beispiel Extraktion und Lösemittel für chemische Prozesse) finden offenen Anwendungen (zum Beispiel Abbeizer, Entlackungsmittel) statt.

Vergleicht man die Angaben zu Emissionen bei der Produktion von DCM mit denen in den vielfältigen Anwendungsbereichen, so wird deutlich, dass insbesondere die Nutzung als Lösungsmittel (Entfernung von Farben und Lacken) in der offenen Anwendung zur DCM-Emission beiträgt. Beispielsweise werden bei 90 Prozent der Baustellen, an denen Farben entfernt werden, dichlormethanhaltige Abbeizer eingesetzt. Die Anwendungsfelder „Entparaffinierung von Fahrzeugen“, aber auch „Nutzung in Aerosolen“ und „Metallentfettung“ tragen mit etwa 30 Prozent bzw. 15 Prozent bezogen auf den Bereich „Entlackung“ zu den DCM-Emission aus überwiegend offener Anwendung bei. Den rund 80 t DCM, die jährlich bei der Produktion in Luft und Gewässer emittiert werden, stehen mehr als 3.500 t DCM-Gesamtemissionen aus den verschiedenen Anwendungsbereichen gegenüber, wobei hier insbesondere die **diffusen** Einträge charakteristisch sind. Die HOV-Studie (Ballschmiter et al., 1987) gibt an, dass etwa 5 Prozent der Gesamtemissionen, berechnet also zu etwa 175 t DCM, als diffuse Einträge in Gewässer emittiert werden.

Bei dem alle anderen Quellen dominierenden Anwendungsbereich, dem Einsatz als Lösemittel, kann ein Minderungspotenzial identifiziert werden. Aufgrund der Um-

setzung der VOC-Richtlinie wird erwartet, dass in Anlagen zur Oberflächenreinigung ab 2004 bzw. 2007 nur 15 Prozent bzw. 10 Prozent der eingesetzten Lösemittel (je nach Gesamtmenge eingesetztes Lösemittel) diffus emittiert werden.

Eine Berücksichtigung von DCM-Emissionen erfolgt bereits durch vorliegende Regelwerke, die auch den Bereich Abwasser / Oberflächenwasser umfassen: Die Abwasserverordnung legt für DCM für einzelne Industriezweige Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls fest, die Indirekteinleiterverordnung der Länder stellt die Genehmigungspflicht entsprechender Abwässer sicher. Auf diese Weise dürften die **punktförmigen** Emissionen in das Abwasser bei der Herstellung und der industriellen Weiterverarbeitung auf ein mögliches Minimum reduziert sein.

Eine mögliche Notwendigkeit zur weiteren Emissionsminderung kann aus einer Analyse des Umweltzustandes von Oberflächengewässern durch Vergleich von gemessenen Stoffkonzentrationen mit den zur Zeit existierenden Qualitätsstandards abgeleitet werden. Mittlere Konzentrationen an den Messstellen, an denen DCM häufig in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurde, liegen im Bereich von 0,06 µg/l. Die Qualitätsstandards liegen, je nach betrachtetem Schutzgut, zwischen 1 – 36,4 µg/l. Dieser Vergleich zeigt, dass selbst an Orten mit – relativ gesehen – höchster Belastung im Mittelwert die Qualitätsziele eingehalten werden. Selbst bei Einzelereignissen gemessene Maximalwerte (15 µg/l) liegen im Bereich der Zielvorgaben.

Zusammenfassend kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass für Deutschland wegen bereits vollzogener Maßnahmen nur noch wenige Handlungsoptionen für eine weitere Verminderung von DCM-Emissionen in Gewässer existieren. Vorliegende Regelwerke sowie technische Emissionsminderungsansätze stellen einen sachgemäßen Umgang sicher und haben bereits dazu geführt, dass die Produktion und die Anwendung dieser Chemikalie in den vergangenen 20 Jahren sehr stark zurückgegangen ist. Unter Berücksichtigung der noch anstehenden Emissionsminderungen (Umsetzung der VOC-Richtlinie - zum Beispiel werden Anlagen zur Oberflächenreinigung ab 2007 nur noch 10 Prozent der eingesetzten Lösungsmittel diffus emittieren -) sind von den existierenden Anwendungsbereichen, auch von punktförmigen Einträgen, keine nachteilige Auswirkungen, sondern eine Einhaltung künftiger Qualitätsziele zu erwarten.

2.11 Trichlormethan (Chloroform)

2.11.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.11-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Trichlormethan
CAS-Nr.:	67-66-3
EINECS-Nr.:	200-663-8
Synonyme:	Chloroform, Formylchlorid, Formyltrichlorid, Freon 20, Methylenchlorid
Summenformel:	C H Cl ₃
Molmasse:	119,3779 g/mol

Chloroform ist eine chlorierte Verbindung, die jedoch weniger bedeutsam ist als die anderen Chlormethane, und wird überwiegend als Zwischenprodukt verwendet. Ein Teil der importierten bzw. im Inland produzierten Menge wird zu einem hochreinen Lösungsmittel weiterverarbeitet und z. B. zu pharmazeutischen Zwecken verwendet. Der Gesamtverbrauch (für Europa) ist – im Zeitraum 1997 bis 2000 – kontinuierlich ansteigend. Als mögliche Emissionsquelle kommt insbesondere die gewerbliche Verwendung als Lösungsmittel in Betracht; aber auch Abströme aus der Produktion können auftreten.

Die in der Tabelle 2.11-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine sehr gute Wasserlöslichkeit und einen niedrigen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Chloroform ist mobil, jedoch in Wasser persistent. In der Luft kann ein geringer Photoabbau (indirekte Photolyse) auftreten. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Chloroform auch in Oberflächengewässern nachgewiesen. Im Sediment ist die Substanz nicht oder kaum nachweisbar, was auf die gute Wasserlöslichkeit und niedrige Sorptionskonstante zurückzuführen ist. Die Präsenz in Oberflächengewässern, d. h. ein relativ hoher Expositionsscore im COMMPS-Verfahren (EU-Kommission, 1999), ist wesentlicher Grund für die erfolgte Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Aquatische Ökotoxizität

Chloroform zeigt Toxizität gegenüber aquatischen Organismen. Der auf der Basis eines NOEC-Wertes (Fisch) abgeleitete PNEC-Wert beträgt:

PNEC_{aquatische Organismen} = 146 µg/l (gemäß EU-Risk Assessment Report; ESR Report, Draft Juli 2002).

Ein entsprechender Wert für Sedimentbewohner wurde nicht ermittelt, da die Substanz im Sediment nicht nachgewiesen ist.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen hydrolytisch schwer abbaubar. Es werden an einer Reihe von Messstellen in Deutschland in der Wasserphase Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Bioakkumulation

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei Chloroform um eine gut wasserlösliche und schlecht sorbierende Substanz. Aufgrund dieser Stoffeigenschaften ist nicht mit einer Bioakkumulation und einer Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen.

Tabelle 2.11-2: Stoffeigenschaften von Trichlormethan

Erscheinungsbild:	leichtflüchtige Flüssigkeit
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	-63,5 °C
Siedepunkt:	61,7 °C bei 101,3 kPa
relative Dichte (D20/4):	1,4832
Dampfdruck:	21,3 kPa bei 20 °C
Wasserlöslichkeit:	8.000 mg/l bei 20 °C, 5 ml/l bei 25.00 °C
Verteilungskoeffizient log pow:	1,9
Dampfdichte (Luft = 1):	4,12
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	DT50: 15 m bei 25 °C; maximal 3500 Jahre
in der Luft (indirekte Photolyse):	DT50: 70-79 d

2.11.2 Monitoring-Ergebnisse

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist – wie bereits weiter oben erwähnt – nicht von einer Anreicherung in Böden und Sedimenten sowie in der Nahrungskette auszugehen. Aktuell wird Chloroform in Oberflächengewässern nachgewiesen; im Sediment konnte Chloroform in Deutschland nicht nachgewiesen werden.

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung (Anonymus, 2002) wird Chloroform in der Originalprobe nach DIN EN ISO 10301 (Ausgabe August 1997) analysiert mit der Maßgabe einer Durchführung nach dem Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Aktuelle Zeitrends lassen sich auf Basis dieser Auswertung nicht abschätzen. Eine Auswertung der Datenbank für Chloroform-Konzentrationen in Flüssen der Bundesrepublik Deutschland kann im Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps eingesehen werden. Es wird deutlich, dass insbesondere in der Elbe (abgesehen vom Unterlauf) eine Vielzahl von Messwerten oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Zu nennen sind beispielsweise die Messstationen Schmilka, Magdeburg, Zehren und Dessau, an denen mittlere Konzentrationen im Bereich von ca. 0,5 – 1 µg/l auftraten. Im Rhein werden in der Regel deutlich niedrigere Konzentrationen nachgewiesen, wenn auch lokal (beispielsweise Messstation Mainz) mittlere Konzentrationen von 0,3 µg/l nachgewiesen wurden. Im Sinne einer realistischen Auswertung werden keine singulär gemessenen Maximalwerte (Einzelereignisse) betrachtet, vielmehr werden in Kapitel 2.11.6 (Handlungsmöglichkeiten) die Mittelwerte für die genannten Messstellen berücksichtigt, an denen Chloroform häufig oberhalb der Bestimmungsgrenze auftrat. Auf diese Weise werden lokale und gleichzeitig kontinuierliche Belastungen dargestellt. Als mittlere Konzentration in Oberflächengewässern, die in Kapitel 2.11.6 mit Qualitätszielen verglichen wird, wird der Wert von 1 µg/l (Magdeburg) herangezogen.

2.11.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Früher wurde Chloroform aus Aceton und Bleichpulver unter Addition von Schwefliger Säure synthetisiert. Zur Zeit ist die Chlorierung von Methan die übliche Methode der Chloroformsynthese.

Die Produktion von Chloroform lag in Deutschland 1998 nach Angaben des VCI (Nader, pers. Mitteilung, 2001) bei 56.000 t. Für die zukünftige Entwicklung ist zu erwarten, dass sich die Produktionsmengen an die jeweilige Entwicklung der wirtschaftlichen Lage anpassen. Aus den Angaben des VCI geht nicht hervor, inwieweit die ab 2000 gültige FCKW-Halon-Verbotsverordnung (Nutzung von Chloroform als Zwischenprodukt für die Herstellung von Chlordifluormethan) auf die Produktionsmengen Einfluss nimmt; es wird vermutet, dass dieser nur gering ist. Der Exportanteil an der Produktion betrug in 1992 etwa 60 Prozent.

Gemäß Angaben des Statistischen Bundesamtes (Statistisches Bundesamt, 1999) betrugen in 1999 die Produktion sowie der Im- und Export:

Produktion:	67.000 t
Einfuhr:	ca. 30.000 t
Ausfuhr:	ca. 48.300 t

Wichtige Produzenten in Deutschland waren (1997 bis 2000; gemäß EU-Risk Assessment Bericht, ESR Draft Juli 2002):

Dow Europe S.A., (Schweiz, jedoch Produktion in Deutschland),
LII Europe GmbH.

Verwendung

Laut Angaben des VCI (Stand 1998) (Nader, pers. Mitteilung, 2001) wird Chloroform als Zwischenprodukt für R22 (Chlordifluormethan) verwendet, das als Kältemittel sowie als Zwischenprodukt zur Herstellung von Polytetrafluorethylen eingesetzt wird. Aufgrund des Montrealer Abkommens zur Reduzierung von Gasen mit Ozonzerstörungspotenzial wird bis 2008 eine Verminderung der Produktion von R22 (Chlordifluormethan) um 65 Prozent bezogen auf die 1997 produzierte Menge sowie eine völlige Einstellung der Produktion ab 2025 angestrebt, was ebenfalls eine Verringerung der Verwendung von Chloroform bedeutet. Des Weiteren wird Chloroform als Lösemittel bei einer Reihe von chemischen Prozessen genutzt. Ein Teil der importierten bzw. im Inland produzierten Menge wird zu einem hochreinen Lösungsmittel weiterverarbeitet und z.B. zu pharmazeutischen Zwecken verwendet.

Entsprechende Industriezweige sind:

- Chemische Industrie: Basischemikalie und Verwendung zur Synthese,
- Hersteller für Farben und Lacke,
- Andere: Pharmazeutische Industrie, Pflanzenschutzmittel-Industrie.

Nutzungskategorien sind:

- Zwischenprodukt,
- Laborchemikalien,
- Pharmazeutika,
- Lösungsmittel,
- Sonstige: Extraktionsmittel, Farbabziehmittel–Additiv (Abbeizmittel), Lackverdünner.

2.11.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung (AbwV)

Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Anzahl von Branchen bzw. Produktionsprozessen spezifiziert sind. Für Chloroform wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktionspezifische Anforderungen festgelegt:

7,5 g/t (Herstellung von Chlormethan durch Methanchlorierung und Methanveresterung).

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen): siehe Anmerkungen Kapitel 2.9.4.

Indirekteinleiterverordnungen der Bundesländer (VGS)

Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. Chloroform gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.

Trinkwasserverordnung (TVO)

In der Trinkwasserverordnung werden chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht, aufgeführt, wobei entsprechende Grenzwerte angegeben werden. Dieser beträgt für Trihalogenmethane 0,05 mg/l.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkung	Referenz
IKSR	QZ	Rhein	0,6			IKSR, 2000
DEU		A	0,02			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 QZ = Qualitätsziel
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in Böden

Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG)

Nach dem Bundesbodenschutzgesetz bzw. der Bundesbodenschutzverordnung sind Prüfwerte festgelegt, oberhalb derer eine Fall-zu-Fall Überprüfung hinsichtlich möglicher aktueller Einschränkungen der Bodenfunktionen durchzuführen ist. Für Chloroform liegen Prüfwerte für den Direktpfad Boden-Mensch vor.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	50 mg/m ³ bzw. 10 ml/m ³
R + S-Sätze	R 52 - 53

2.11.5 Emissionspfade

Als mögliche Emissionsquellen kommen Abströme aus der Produktion und Verwendung als Zwischenprodukt in Betracht. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass Chloroform im Gewässer durch Chlorierung organischer Materie entstehen kann. Bei der Chlorbleiche von Cellulose bei der Papierherstellung entsteht u.a. Chloroform; dieses Verfahren ist jedoch in Deutschland seit über 10 Jahren eingestellt.

1995 betragen die Chloroform-Emissionen in Deutschland an den 19 Standorten der Chlorchemie für die **Produktion** (Nader, pers. Mitteilung, 2001):

Emissionen in die Luft:	1,95 t/a
Emissionen über das Abwasser:	0,433 t/a

Diese Angaben beziehen sich auf die 19 Standorte der Chlorchemie und gelten für das Jahr 1995. Angaben zu Emissionen an den Standorten der Chloroform-Produzenten / Importeure in Deutschland, die für den Zeitraum 1997 – 2000 im Draft EU-Risk Assessment Bericht aufgeführt sind, liegen nicht vor. Dahingegen liegen in diesem Bericht Informationen zu Chloroform-Emissionen aus der R22-Produktion (Chlordifluormethan) in Deutschland für 2000 vor:

Emissionen in die Luft:	150 kg/a (Emissionen hauptsächlich aus der Lagerung)
Emissionen über das Abwasser:	170 kg/a.

Für die Elbe wurden Einleitungen durch industrielle Direkteinleiter (chemische und pharmazeutische Industrie) in Höhe von 2,0214 t (1999) bzw. 2,8700 t (2000) erhoben.

Daneben sind die Emissionen bei der **Anwendung** zu berücksichtigen, wobei zwischen geschlossenen und offenen Anwendungen unterschieden werden muss. Für die anwendungsbezogenen Emissionen spielen vornehmlich Punktquellen eine Rolle, da eine Hauptanwendung die als gewerbliches Lösungsmittel ist. Detaillierte Informationen zu den pro Anwendungsfeld emittierten Mengen waren nicht erhältlich. Es kann jedoch vermutet werden, dass insbesondere bei den Anwendungen als Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Farbabziehmittel–Additiv (Abbeizmittel) und als Lackverdünner Einträge in die Umwelt stattfinden. Bei Anwendung im pharmazeutischen Bereich sowie im Laborbereich (zum Beispiel Hochschulen als Emissionsquellen) ist zu erwarten, dass die emittierten Mengen verhältnismäßig gering sind. Weitere Einträge sind auf die Sekundärbildung bei der Anwendung chlorabspaltender Desinfektions- und Bleichmittel in Haushalt und Gewerbe zurückzuführen. Eine Beurteilung der Entwicklung der letztgenannten Quelle ist, ebenso wie bei den oben genannten, schwierig.

Über Zeittrends von Belastungen respektive von Emissionsquellen lagen kaum quantifizierbare und belastbare Aussagen vor. Inwieweit beispielsweise die ab 2000 gültige FCKW-Halon-Verbotsverordnung (Nutzung von Chloroform für Chlordifluormethan) auf die in die Umwelt emittierte und durch Deposition in Oberflächengewässer gelangende Menge an Chloroform Einfluss nimmt, kann mit der vorhandenen Informationsbasis nicht abgeschätzt werden.

2.11.6 Handlungsmöglichkeiten

Chloroform wird vornehmlich in der chemischen Industrie, aber auch in einigen „sonstigen Anwendungsfeldern“ eingesetzt. Neben seinem Einsatz in der geschlossenen Anwendung (zum Beispiel als Extraktions- und Lösemittel für chemische Prozesse) finden offenen Anwendungen statt (zum Beispiel als Abbeizer und Lackverdünner). Chloroform kann sowohl über Prozesswässer und Abwässer bei der Produktion als bei der offenen Anwendung (zum Beispiel gewerbliche Nutzung als Lösungsmittel) in die Umwelt gelangen, wobei es bei letztgenannten um eine beträchtliche Anzahl von – zum Teil kleineren – Punktquellen handelt.

Detaillierte und belastbare Informationen zu den pro Anwendungsfeld und Emissionspfad emittierten Mengen waren jedoch nicht erhältlich. Dasselbe gilt für Zeittrends von Belastungen respektive von Emissionsquellen, für die ebenfalls keine quantifizierbaren und belastbaren Aussagen vorlagen. Hier besteht FuE-Bedarf.

Eine Berücksichtigung von punktförmigen Chloroform-Emissionen erfolgt bereits durch vorliegende Regelwerke: Die Abwasserverordnung stellt Anforderungen an halogenorganische Verbindungen, die Indirekteinleiterverordnung der Länder stellt die Genehmigungspflicht entsprechender Abwässer sicher und auch die Trinkwaserverordnung legt Grenzwerte für Trihalogenmethane fest. Dennoch könnte es zu lokal erhöhten Konzentrationen kommen, zum Beispiel für den Fall, dass verschiedene Produktionen, bei denen Chloroform eingesetzt wird, an einer Produktionsstätte stattfinden. Der EU-Risk Assessment Bericht konnte einige Stätten identifizieren, für die $PEC/PNEC > 1$ ist, zum Beispiel: Farbstoffe und Pflanzenschutzmittel werden an einer Produktionsstätte hergestellt (→ Wasserbelastung), Anwendung als Lösungsmittel (→ Wasserbelastung), Chloroform-Produktion (→ Sedimentbelastung), gleichzeitige Produktion von Chloroform und R22 (→ Sedimentbelastung). Für diese (anonymisierten) Fälle sollte überprüft werden, inwieweit sie in Deutschland liegen.

Eine aussagekräftige Analyse des Zustandes von Oberflächengewässern kann durch Vergleich von gemessenen Stoffkonzentrationen mit den zur Zeit existierenden Qualitätsstandards durchgeführt werden. Ergeben sich Anhaltspunkte für lokal zu hohe Belastungen, sollten entsprechende Maßnahmen eingeleitet werden: mittlere Konzentrationen an den Messstellen, an denen Chloroform häufig in Konzentratio-

nen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurde, liegen in der Elbe im Bereich von $0,5 - 1 \mu\text{g/l}$ und bei $0,3 \mu\text{g/l}$ an Rhein-Messstellen mit lokal hoher Belastung. Ein aktueller Qualitätsstandard liegt bei $0,6 \mu\text{g/l}$. Dieser Vergleich zeigt, dass an den Orten mit – relativ gesehen – hohen Belastungen (im Mittel) die Qualitätsziele nicht eingehalten werden können.

Hier ergibt sich Handlungsbedarf dahingehend, dass zunächst die Verursacher für die lokal hohen Konzentrationen identifiziert werden sollten, wie bereits im vorletzten Abschnitt dargelegt. Im Anschluss daran sind geeignete (technische) Maßnahmen zur Emissionsminderung vorzuschlagen wie beispielsweise Verfahrensumstellung, Kreislaufführung von Abwasser oder aber Abwasserverbrennung.

2.12 Hexachlorbenzol

2.12.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.12-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; HSDB, 1999, EUROCHLOR, 2000)

Hauptname:	Hexachlorbenzol
CAS-Nr.:	118-74-1
EINECS-Nr.:	204-273-9
Synonyme:	Hexachlorbenzol; Amatin; HCB; Perchlorbenzol
Summenformel:	C ₆ Cl ₆
Molmasse:	284,784 g/mol

Hexachlorbenzol (HCB) ist eine chlorierte aromatische Verbindung. Sie wurde intensiv als Fungizid (Saatbeizmittel) verwendet, jedoch ist die Anwendung in den meisten Ländern seit Ende der 1970er Jahre eingeschränkt oder verboten. HCB wurde in Deutschland, der einzigen bekannten Produktionsstätte in Europa, bis 1993 hergestellt. Trotz des Anwendungsverbotes kann HCB jedoch weiterhin in kleinen Mengen in die Umwelt gelangen. Quellen sind beispielsweise die Nutzung anderer chlorierter Pflanzenschutzmittel, der Einsatz im Holzschutz, die unvollständige Verbrennung von kohlenstoff- und chlorhaltigen Substanzen, Altlasten sowie Abfälle aus der Produktion und Verarbeitung von chlorierten Lösungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln und Aromaten.

Die in der Tabelle 2.12-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine geringe Wasserlöslichkeit und einen hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. HCB ist relativ mobil und persistent, obwohl geringer Photoabbau in der Luft sowie langsamer Bioabbau im Boden auftreten kann. Aufgrund dieser Eigenschaften tritt HCB ubiquitär auf. Die Verbindung kann luftgetragen über weite Entferungen transportiert werden und wird aus der Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition entfernt. Es tritt signifikante Biomagnifikation in der Nahrungskette auf; die Substanz wurde in tierischen und menschlichen Organen – insbesondere im Fettgewebe von Organismen auf höheren Trophieebenen – in einiger Entfernung zu Punktquellen gefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich aus der niedrigen Wasserlöslichkeit, dem hohen Akkumulationspotenzial und dem mäßigen Dampfdruck eine Gleichgewichtsverteilung von Hexachlorbenzol in der Umwelt mit den mengenmäßig größten Anteilen in Luft und Boden und den höchsten Konzentrationen in Boden, Sediment/Schwebstoff und Lebewesen ergibt.

Hexachlorbenzol ist aufgrund seiner Wirkeigenschaften, die zu einem relativ hohen Effekt-Score im Rahmen der COMMPS-Studie führten, als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft. Die Belastung in der Wasserphase ist relativ niedrig, wohingegen Sedimentbelastungen erwartungsgemäß zum Teil ziemlich ausgeprägt sind.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Hexachlorbenzol zeigt besonders gegenüber Kleinkrebsen und Fischen eine hohe Toxizität. Der auf der Basis von NOEC-Werten abgeleitete PNEC-Wert beträgt:

PNEC_{aquatische Organismen}: 0,00001 mg/l.

Der entsprechende Wert für Sedimentbewohner liegt bei:

PNEC_{Sedimentbewohner}: 0,0051 mg/kg.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist biologisch nicht abbaubar. Es kann jedoch unter geeigneten Bedingungen ein Primärbau stattfinden. In Böden und Sedimenten werden von daher historisch bedingte Mengen gefunden. Unter Umweltbedingungen findet keine Hydrolyse statt. HCB reagiert in der Atmosphäre mit Hydroxylradikalen, wobei die Halbwertszeit jedoch relativ hoch ist (direkte Photolyse: 80 Tage für Kalifornien; Reaktion mit Hydroxylradikalen: mehr als 125 Tage). In Näherung einer Abbaureaktion erster Ordnung und unter Vernachlässigung der noch stattfindenden Umwelteinträge ergibt sich eine Abnahme der HCB-Belastung der Umwelt mit einer Halbwertszeit von etwa 5 Jahren.

Bioakkumulation

Wie bereits weiter oben erwähnt, handelt es sich bei HCB um eine stark sorbierende und in der Nahrungskette akkumulierende Substanz. Entsprechend liegen die BCF-Werte sehr hoch, was bei Betrachtung der Verbraucherexposition zu berücksichtigen ist.

Tabelle 2.12-2: Stoffeigenschaften von Hexachlorbenzol (BgVV, 1999; HSDB, 1999; EUROCHLOR, 2000)

Erscheinungsbild:	Kristalle (Nadeln), Pulver; brennbar, sublimierbar
Farbe:	weiß bis gelb grau
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	229,0 °C
Siedepunkt:	309,0 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	0,00002 kPa bei 25,0 °C
Wasserlöslichkeit:	0,010 mg/l bei 20,0 °C
Verteilungskoeffizient log pow:	5,310
relative Dichte:	1,5691
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	Abbau unbedeutend
im Boden:	nicht abbaubar; unter geeigneten Bedingungen Primäraabbau
in der Luft:	DT50: 40.8 – 785 d (direkte Photolyse, berechnet) DT50: 88 d – 110 d (indirekte Photolyse, berechnet)

2.12.2 Monitoring-Ergebnisse

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist – wie bereits weiter oben erwähnt – von einer Anreicherung in Böden und Sedimenten sowie in der Nahrungskette auszugehen. Aktuell können historisch bedingte Belastungen in den genannten Kompartimenten nachgewiesen werden. Da Einträge aufgrund von Verbotsmaßnahmen respektive eingeschränkten Anwendungen in den vergangenen zwei Jahrzehnten drastisch zurückgegangen sind, sind auch in den Senken zum Teil Belastungsrückgänge dokumentiert.

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung (Anonymous, 2002) wird Hexachlorbenzol in der Originalprobe nach DIN 38407-F 2 (Ausgabe Februar 1993) nachgewiesen.

Hexachlorbenzol lässt sich im Wasser nach Festphasenextraktion und anschließender GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen (EPA 525).

Konzentrationen im Oberflächenwasser und Organismen

Es ist zu beachten, dass HCB in Gewässern überwiegend am Schwebstoff adsorbiert vorliegt. Nicht aus allen Publikationen geht jedoch hervor, ob diese Tatsache berücksichtigt wurde. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen den Rückgang der HCB-Belastung in aquatischen Organismen. Wie die Konzentrationen im Aal zei-

gen, ist der Trend allerdings nicht immer eindeutig. Die Graphiken beruhen auf Messungen im Rahmen der Umweltdatenbank des Bundes, deren Umweltdaten am Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg, gelagert werden.

Abbildung 2.12-1: HCB-Konzentrationen in Brassen (Elbe und Saar, Umweltdatenbank)

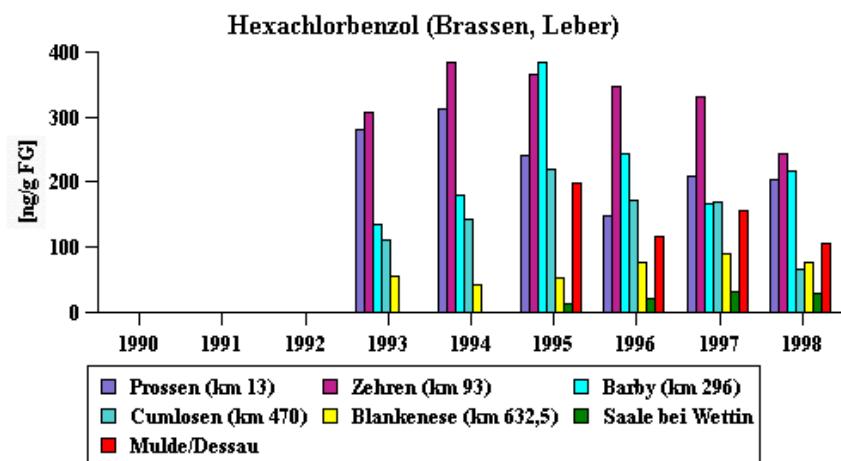
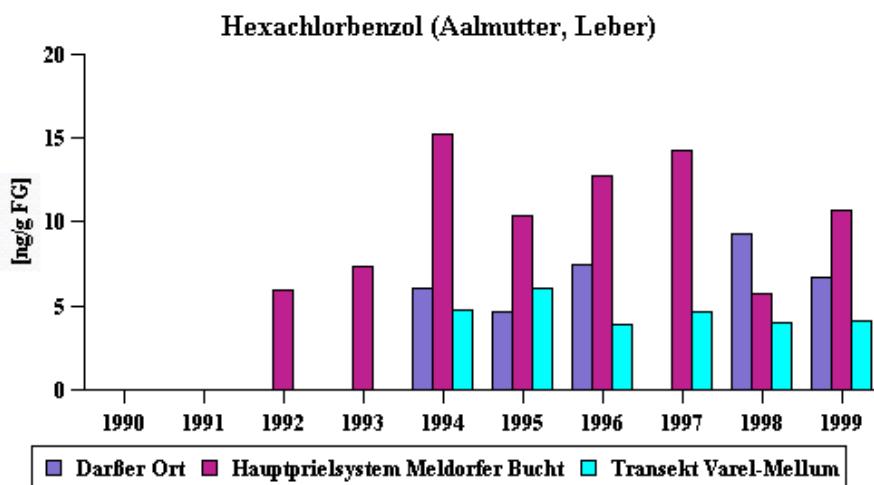


Abbildung 2.12-2: HCB-Konzentrationen in Aalen (Wattenmeer, Umweltdatenbank)



Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Aktuelle Zeittrends lassen sich auf Basis dieser Auswertung nicht abschätzen. Eine Auswertung der Datenbank für Hexachlorbenzol-Konzentrationen in Flüssen und Flusssedimenten der Bundesrepublik Deutschland kann im Internet unter

www.ime.fraunhofer.de/download/commps/ eingesehen werden. Es wird deutlich, dass insbesondere in der Elbe eine Vielzahl von Messwerten oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Zu nennen seien beispielsweise die Messstationen Torgau, Wittenberg und Zollenspieker, an denen in der Wasserphase mittlere Konzentrationen im Bereich von ca. 0,007 – 0,02 µg/l auftraten. In der Sedimentphase lagen die mittleren Hexachlorbenzol-Konzentrationen in der Elbe etwa im Bereich 110 – 655 µg/kg. Im Rhein werden in der Regel deutlich niedrigere Konzentrationen nachgewiesen, mittlere Konzentrationen im Sediment lagen bei 10 – 40 µg/kg. Im Sinne einer realistischen Auswertung werden keine singulär gemessenen Maximalwerte (Einzelereignisse) betrachtet, vielmehr werden in Kapitel 2.12.6 (Handlungsmöglichkeiten) die Mittelwerte für die genannten Messstellen berücksichtigt, an denen Hexachlorbenzol häufig oberhalb der Bestimmungsgrenze auftrat. Auf diese Weise werden lokale und gleichzeitig kontinuierliche Belastungen dargestellt. Als mittlere Konzentration in Oberflächengewässern, die in Kapitel 2.12.4 mit Qualitätszielen verglichen wird, werden die soeben genannten Spannbreiten diskutiert.

2.12.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Hexachlorbenzol wurde durch Aufchlorierung der als Nebenprodukte anfallenden höher chlorierten Benzole aus der 1,2,4-Trichlorbenzolherstellung gewonnen. Darauf hinaus fiel Hexachlorbenzol bei einer Reihe von Chlorierungsprozessen als nicht vermeidbarer Rückstand an. Hierzu zählen insbesondere Chlorolyseanlagen zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen sowie die VC-Herstellung.

In Deutschland ansässige Produktionsfirmen waren: Bayer AG, DOW Deutschland Inc., Werk Stade und Wacker-Chemie GmbH. Weder in Deutschland noch in anderen EU-Ländern wird heute HCB gezielt hergestellt. Die Herstellung in Deutschland wurde 1993 eingestellt.

Verwendung

Die Verbindung taucht als Verunreinigung bei der Herstellung einiger Chlorkohlenwasserstoffe (z. B. Pflanzenschutzmittel, Perchlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff) durch Perchlorierung sowie bei der Nichteisenmetallherstellung auf.

Als unerwünschtes Produkt entsteht HCB weiterhin bei thermischen Reaktionen, wie der Chlorolyse sowie bei Verbrennungsprozessen organischer Substanzen in Gegenwart von Chlorverbindungen. Von daher kann die Chemikalie auch heute noch – auch wenn sie nicht mehr gezielt hergestellt wird – in geringen Mengen über verschiedene Emissionswege in die Umwelt gelangen. Bis 1993 war HCB Zwischenprodukt bei der Produktion von Pentachlorthiophen und Pentachlorphenol. In

der industriellen Anwendung wurde Hexachlorbenzol als Weichmacher und flammenhemmender Zusatz zu Kunststoffen und Schmiermitteln verwendet.

2.12.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung (AbwV)

Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Anzahl von Branchen bzw. Produktionsprozessen spezifiziert sind. Für Hexachlorbenzol wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe, Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktions-spezifische Anforderungen festgelegt:

1,5 g/t (Herstellung von PER und CCl₄ durch Perchloration)

10 g/t (Herstellung und Weiterverarbeitung von HCB).

In Anhang 39 der Abwasserverordnung (Nichteisenmetallherstellung) wird in Teil E festgelegt, dass Abwasser aus der Abluftbehandlung der Chlorraffination von Aluminium nur dann eingeleitet werden darf, wenn der Einsatz von Chlor und chlorabspaltenden Verbindungen so gering wie möglich gehalten wird, wobei die Anforderung von 0,003 mg HCB/l Abwasser am Ort des Anfalls einzuhalten ist. Des Weiteren ist für HCB ein produktionsspezifischer Frachtwert von 0,3 mg je Tonne chlorierend behandeltes Aluminium (Legierung) einzuhalten.

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen): siehe Anmerkungen in Kapitel 2.9.4.

Indirekteinleiterverordnungen der Bundesländer (VGS)

Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. Hexachlorbenzol gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Schutz-gut	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	A	0.01	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
DEU	F	0.0008	ges., 90-Perzentil	Kanzerogenes Risiko (10^{-5} Risikoniveau)	Texte 44/94, 1994
DEU	T	0,1	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
DEU	FISCH-VERBR	0,001	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
IKSR	Rhein, Schutz-gut Fische-rei	0,001	ges., 90-Perzentil	Fischverbr.	IKSR, 2000
DEU	Fisch-konsum	0,001			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 A = aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
 T = Oberflächenwasser zur Verwendung als Trinkwasser
 F = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser und Fischerei
 FISCH-VERBR = Schutzgut Fischerei
 ZV = Zielvorgabe
 Texte 44/94 = Gottschalk, Ch.: Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt, Texte 44/94, 1994
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in Böden

Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG)

Nach dem Bundesbodenschutzgesetz bzw. der Bundesbodenschutzverordnung sind Prüfwerte festgelegt, oberhalb derer eine Fall-zu-Fall Überprüfung hinsichtlich möglicher aktueller Einschränkungen der Bodenfunktionen durchzuführen ist. Für Hexachlorbenzol liegen Prüfwerte für den Direktpfad (Boden-Mensch) vor.

Sonstiges

Anwendungsbeschränkungen, Verbotsverordnungen

Als Nebenprodukt in Pflanzenschutzmitteln ist HCB nur bis zu einer Höchstgrenze von 100 mg/kg zugelassen (Zulassungsverfahren Teil I, 3-4 „Verbraucherschutz u. a. – Liste der Auflagen zum Schutz des Verbrauchers und sonstige Auflagen für den Vertreiber bzw. Hersteller von Pflanzenschutzmitteln“).

UN-POP Konvention

Zur UN-POP Konvention siehe Kapitel 2.12.6.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	1
MAK-Wert	150 µg/l (Biologischer Arbeitsplatz-Toleranz-Wert)
R + S-Sätze	R 45 – 48/25

2.12.5 Emissionspfade

Trotz des Anwendungsverbotes kann HCB weiterhin in kleinen Mengen in die Umwelt gelangen. Quellen sind beispielsweise die Nutzung anderer chlorierter Pflanzenschutzmittel, der Einsatz im Holzschutz, die unvollständige Verbrennung von Kohlenstoff- und Chlor-haltigen Substanzen, Altlasten sowie Abfälle aus der Produktion und Verarbeitung von chlorierten Lösungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln und Aromaten.

Die Pfade der Umwelt- und Verbrauchsexposition sind über die Luft (mit anschließender trockener und nasser Deposition), über Abwasser- und Kläranlagensysteme sowie über den Boden (alte Deponien, Böden unter ehemaliger Pflanzenschutzmittelapplikation, Anwendung von HCB-Verunreinigungen enthaltenden Pflanzenschutzmitteln). Neben einer direkten Aufnahme über die Inhalation von kontaminierte Luft (etwa 7 Prozent der menschlichen Aufnahme) sowie einer oralen Aufnahme von Boden (nur für Kinder relevant) ist der Hauptexpositions pfad, der auf etwa 92 Prozent der gesamten Verbraucherexposition geschätzt wird, über kontaminierte Nahrung. Generell kann jedoch von einer Verminderung der Umwelt- und Verbraucherexposition aufgrund verringriger Nutzung respektive Anwendung einschränkungen und –verboten ausgegangen werden.

Von besonderer Bedeutung im Rahmen dieser Studie sind die Emissionen bei der Produktion von chlorierten Verbindungen, bei denen HCB als (unerwünschtes) Nebenprodukt durch Abluft und Abwässer in die Umwelt gelangen kann. Die Emissionen in Deutschland lagen in 1995 nach Angaben einer Befragung aller 19 Chlorproduktionsstätten durch den VCI bei:

Emissionen in die Luft: < 10 kg/a

Emissionen ins Wasser: < 48 kg/a

Ein semiquantitativer oder quantitativer Vergleich der verschiedenen Emissionsquellen ist nicht möglich, da außer den genannten Emissionsdaten keine harmonisierten, quellenbezogene Emissionsregister für Deutschland vorliegen.

Einige Ausnahme bildet die Elbe, für die Einleitungen durch industrielle Direkt-einleiter (chemische und pharmazeutische Industrie) in Höhe von 0,0009 t (1999) bzw. 0,0001 t (2000) erhoben wurden.

2.12.6 Handlungsmöglichkeiten

Hexachlorbenzol wird in Deutschland seit 1993 nicht mehr gezielt hergestellt. Allerdings taucht die Verbindung als Verunreinigung bei der Herstellung einiger Chlorkohlenwasserstoffe (z. B. Pflanzenschutzmittel, Perchlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff) durch Perchlorierung sowie bei der Nichteisenmethallherstellung (Chlorraffination von Aluminium) auf. Des Weiteren wurde Hexachlorbenzol in der industriellen Anwendung als Weichmacher und Flammhemmstoff (in Kunststoffen und Schmiermitteln) verwendet.

Als unerwünschtes Produkt entsteht HCB weiterhin bei thermischen Reaktionen wie der Chlorolyse sowie bei Verbrennungsprozessen organischer Substanzen in Gegenwart von Chlorverbindungen. Von daher kann die Chemikalie auch heute noch – selbst wenn sie nicht mehr gezielt hergestellt wird – in geringen Mengen über verschiedene Emissionswege in die Umwelt gelangen. Die gegenüber früheren Zeitpunkten sehr stark reduzierten Emissionen in die Umwelt spiegeln sich bei Untersuchungen von Umwelt- und Humanproben in - von Ausnahmen abgesehen - deutlich abnehmenden HCB-Belastungen wider.

Bei der Diskussion von Handlungsmöglichkeiten ist neben der technischen Machbarkeit zur Emissionsminderung insbesondere die Notwendigkeit zum Handeln zu beachten. Eine Berücksichtigung bezüglich Verwendung und Produktion (jedoch nicht bezüglich weiterer bestehender Emissionspfade) erfolgt bereits durch vorliegende Regelwerke, die auch den Bereich Abwasser / Oberflächenwasser umfassen: Die Abwasserverordnung legt für HCB für einzelne Industriezweige Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls fest, die Indirekteinleiterverordnungen der Länder stellen die Genehmigungspflicht entsprechender Abwässer sicher.

Hexachlorbenzol wurde im Rahmen von Artikel 16 Nr. 3 WRRL als prioritär gefährlicher Stoff identifiziert. Für diese Stoffe gilt in Hinblick auf Maßnahmen (§ 16, Nr. 6 WRRL): „Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten der gemäß Absatz 3 bestimmten Stoffe, einschließlich eines entsprechenden Zeitplans. Der Zeitplan darf 20 Jahre ab dem Zeitpunkt, zu dem diese Vorschläge ... angenommen werden, nicht überschreiten“. Im Hinblick auf **Punktquellen** in Gewässer (Emission von HCB als unerwünschtes Nebenprodukt) sind Maßnahmen zum einen in einer generellen Verbesserung der Abwassereinspeisetechnologie zu sehen. Die zu erreichende Null-Emission kann jedoch nicht ausschließlich auf diese Weise erzielt werden; weitere Maßnahmen wie Kreislauf-führung oder Abwasserverbrennung sind notwendig. Als mögliche Branchen für

Punktquellen sind dabei insbesondere die Herstellung einiger Chlorkohlenwasserstoffe (z. B. Pflanzenschutzmittel, Perchlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff) und die Nichteisenmethallherstellung (Chlorraffination von Aluminium), in deren Abwasser Hexachlorbenzol enthalten ist, zu nennen.

In Bezug auf mögliche Maßnahmen hinsichtlich **diffuser Einträge** ist auf die UN POP-Konvention und das Protokoll der UNECE Luftreinhaltekongvention zu verweisen, die im Mai 2002 durch die Bundesrepublik Deutschland ratifiziert wurde. Für Hexachlorbenzol als Verbrennungs- und Nebenprodukt schreiben Konvention und POP-Protokoll die Einführung technischer Maßnahmen nach dem Stand der Technik vor, um die Emissionen, die insbesondere bei der Verbrennung von Haushalts- und Industrieabfällen entstehen, so weit wie möglich zu reduzieren.

Im Hinblick auf eine Sanierung von HCB-Altlasten in Sedimenten können diese durch Ausbaggern aus dem Gewässerbett entfernt und als Sonderabfall auf einer Deponie entsorgt werden. Als Alternative bietet sich die mechanische Abtrennung des feinkörnigen Materials an, an das der Schadstoff vornehmlich gebunden ist.

2.13 Hexachlorbutadien

2.13.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.13-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	1,1,2,3,4,4-Hexachlor-1,3-butadien
CAS-Nr.:	87-68-3
EINECS-Nr.:	201-765-5
Synonyme:	1,1,2,3,4,4-Hexachlor-1,3-butadien, HCBD, HCDB, Perchlorbutadien, Tripen
Summenformel:	C ₄ Cl ₆
Molmasse:	359,57296 g/mol

Hexachlorbutadien (HCBD) ist eine chlorierte Verbindung, die in Deutschland nicht produziert und eingesetzt wird. Grundsätzlich kam die Chemikalie in einer Vielzahl von Bereichen zum Einsatz, zum Beispiel als Zwischenprodukt, als Lösemittel, als Kühlmittel und Hydraulikflüssigkeit, als Adsorptionsmittel, aber auch als Biozid und Pflanzenschutzmittel. Aktuell entsteht Hexachlorbutadien als Nebenprodukt bei der Synthese organischer Halogenverbindungen wie Tetrachlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorkohlenstoff. Bei den entsprechenden Produktionsprozessen könnte sie über Abströme und eventuell auch als Verunreinigung in die Umwelt gelangen.

Die in der Tabelle 2.13-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine sehr gute Wasserlöslichkeit und einen relativ hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Hexachlorbutadien ist mobil und hat in der Hydrosphäre eine verhältnismäßig große Halbwertszeit. Von daher wird die Substanz sowohl in Oberflächengewässern als auch – vornehmlich – im Sediment nachgewiesen. Diese Präsenz in der Hydrosphäre ist Grund für die Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie, wobei die positiven Befunde im Sediment die Priorisierung bestimmten.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

HCBD zeigt eine hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen. Der auf der Basis eines NOEC-Wertes (Fisch) abgeleitete PNEC-Wert beträgt (EU-Kommission, 1999):

PNEC_{aquatische Organismen}: 0,5 µg/l.

Ein entsprechend umgerechneter Wert für Sedimentbewohner liegt bei:

PNEC_{Sediment}: 0,06 mg/kg.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen hydrolytisch nicht abbaubar. Jedoch wird von einer Verweildauer in der Hydrosphäre von 3 bis maximal 300 Tagen ausgegangen. Es werden an einer Reihe von Messstellen in Deutschland in der Wasserphase und im Sediment Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Bioakkumulation

Die Substanz hat einen relativ hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Aufgrund dieser Stoffeigenschaften ist mit einer Bioakkumulation und einer Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen. In aquatischen Organismen wurden BCF-Werte im Bereich von 1 – 19.000 experimentell bestimmt.

Tabelle 2.13-2: Stoffeigenschaften von Hexachlorbutadien

Erscheinungsbild:	viskose Flüssigkeit
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	- 21,0 °C
Siedepunkt:	215 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	0,05000 kPa bei 20,0 °C
Wasserlöslichkeit:	500 mg/l bei 20,0 °C
Verteilungskoeffizient log pow:	3,740 – 4,9
Koc-Wert:	Sediment: 25.100 – 1.260.000 l/kg Boden (berechnet): 2.400 l/kg
relative Dichte:	1,682
Biotischer und abiotischer Abbau	
in Wasser und Wasser/Sediment:	Hydrolyse: hydrolytisch nicht abbaubar; geschätzte Halbwertzeit für die Verweildauer in der Hydrosphäre (einschließlich Volatilisie- rung und Adsorption): Flüsse: 3 – 30 d Seen: 30 – 300 d

2.13.2 Monitoring-Ergebnisse

Hexachlorbutadien wird in Oberflächengewässern und Sedimenten in Deutschland nachgewiesen.

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung (Anonymus, 2002) wird Hexachlorbutadien in der Originalprobe nach DIN EN ISO 10301 (Ausgabe August 1997) analysiert mit der Maßgabe einer Durchführung nach dem Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren.

Hexachlorbutadien lässt sich mittels Purge&Trap-Anreicherung und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,11 µg/l nachweisen.

Oberflächenwasser

HCBD wird in Oberflächengewässern regelmäßig überwacht. Bei Auswertung der Monitoringergebnisse wird deutlich, dass die Substanz nur in Ausnahmefällen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auftritt: nur an etwa 25 Prozent der Messstationen tritt HCBD in mehr als 10 Prozent der Messungen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auf, wobei die Messstationen an Rhein, Elbe und Weser liegen. Diese Verteilung deutet weniger auf punktförmige, kontinuierliche Einträge als vielmehr auf diskontinuierliche Einträge hin, wobei darüber hinaus vermutlich diffuse Einträge und punktförmige Einträge überlagert sind, so dass keine eindeutige Quellenidentifizierung möglich ist. Betrachtet man die Konzentrationsmittelwerte – d.h. schließt man singuläre Ereignisse aus –, so ergeben sich Konzentrationen im Bereich von 0,0002 – 0,003 µg/l (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/). Eine angenommene HCBD-Konzentration von 0,001 µg/l im Rhein würde einer Fracht von etwa 70 kg/a entsprechen.

Sediment

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist mit einer Sorption HCBD an Sediment und Schwebstoffen zu rechnen. Die Monitoring-Ergebnisse repräsentativer Messstellen, an denen HCBD kontinuierlich gemessen wird und gleichzeitig die Substanz in mehr als 10 Prozent der Messungen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auftritt, zeigen Mittelwerte zwischen 1 – 2 µg/kg Sediment (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/). Singuläre Messungen und Emissionsereignisse wie beispielsweise an der Messstelle Main/Okriftel (Einzelmessung mit hoher Sedimentbelastung) werden hier nicht bewertet.

2.13.3 Produktion und Verwendung

Hexachlorbutadien wird weder in Deutschland noch innerhalb der EU hergestellt. Die Verbindung entsteht allerdings als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Synthese organischer Halogenverbindungen wie Tetrachlorethylen, Trichlorethylen,

Tetrachlorkohlenstoff. Eine Quantifizierung dieser Mengen sowie der resultierenden Emissionen ist jedoch nicht möglich.

Die Chemikalie wird in Deutschland nicht mehr eingesetzt. Frühere Anwendungen waren: Zwischenprodukt für fluorhaltige Schmiermittel und Gummiverbindungen, Lösemittel für Elastomere, hitzeübertragende Flüssigkeit, Kühlmittel in Transformatoren, Hydraulikflüssigkeit, Flüssigkeit für Gyroskope (Kreiselvorrichtung), Adsorptionsmittel für Gasverunreinigungen, Biozid zur Vermeidung der Algenbildung (Industriewasserreservoir und Kühlwassersysteme); Pflanzenschutzmittel (Weinbau, in einigen EU-Ländern).

2.13.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung (AbwV)

Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a **Wasserhaushaltsgesetz** (WHG) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur **Abwasser-verordnung** für eine große Anzahl von Branchen bzw. Produktionsprozessen spezifiziert sind. Für Hexachlorbutadien wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe; Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktions-spezifische Anforderungen festgelegt:

1,5 g/t (Herstellung von PER und CCl₄ durch Perchloration).

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen): siehe Anmerkungen in Kapitel 2.9.4

Indireketeinleiterverordnungen der Bundesländer (VGS)

Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. Hexachlorbutadien gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	0,5	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
DEU	ZV	F	1,75	ges., 90-Perzentil	Kanzerogenes Risiko (10-5 Risikoniveau)	Texte 44/94, 1994
DEU	ZV	T	1	ges., 90-Perzentil		Texte 44/94, 1994
IKSR	QZ	RIVER	0,5	ges., 90-Perzentil	AQL	IKSR, 2000
DEU		Aquatische Lebensgemeinschaft	0,05			Frimmel, 2002

DEU	=	Deutschland
IKSR	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
A	=	aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
T	=	Oberflächenwasser zur Verwendung als Trinkwasser
F	=	Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser und Fischerei
RIVER	=	Konzentration im genannten Gewässer
ZV	=	Zielvorgabe
QZ	=	Qualitätsziel
Texte 44/94	=	Gottschalk, Ch.: Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt, Texte 44/94, 1994
IKSR, 2000	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
Frimmel, 2002	=	Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	Keine Einstufung

2.13.5 Emissionspfade

Hexachlorbutadien wird nicht gezielt hergestellt oder verwendet. Es entsteht lediglich als unerwünschtes Nebenprodukte in der Chlorchemie, wobei die Verbindung über Abströme in die Umwelt gelangen kann.

Seitens des VCI werden für die **Produktionen** in der Chlorchemie für 1995 folgende Emissionen angegeben (Nader, pers. Mitteilung, 2001):

Emissionen in die Luft: < 10 kg

Emissionen über das Abwasser: < 14 kg

Trendaussagen zu Emissionen ab 1995 liegen nicht vor; es wird jedoch vermutet, dass die angegebenen Mengen nahezu konstant sind, da die Produkte, bei deren Synthese HCBD als Nebenprodukt entstehen kann, noch hergestellt werden.

Wird aus einer angenommenen HCBD-Konzentration von 0,001 $\mu\text{g/l}$ (Messwerte in deutschen Oberflächengewässern liegen zwischen 0,0002 – 0,003 $\mu\text{g/l}$) für den

Rhein eine Fracht abgeschätzt, so erhält man einen Wert von 70 kg/a. Die Differenz zur oben angegebenen produktionsbedingten Emission von 14 kg/a kann erklärt werden durch die Verwendung von realistischen worst-case Annahmen bei der obigen Abschätzung (die Messstellen liegen nicht ausnahmslos am Rhein mit seiner sehr hohen Wasserfracht; der Konzentrationsmittelwert liegt nicht bei 0,001 µg/l) sowie auch durch das Vorliegen weiterer Emissionsquellen. Da HCBD in Deutschland jedoch nicht mehr verwendet wird, sollten keine **nutzungsbedingten** Emissionen stattfinden. Eine Ausnahme bilden **Entsorgungen** von (alten) HCBD-haltigen Produkten wie beispielsweise Hydraulikflüssigkeiten, Kühlmittel und Adsorptionsmittel. Es wird vermutet, dass diese Emissionen mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle spielen, d. h. die Emissionen insgesamt niedrig sind. Inwieweit die entsorgungsbedingten Emissionen tatsächlich die wesentliche Erklärung für gemessene Einzelemissionen sind (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/) kann nicht abgeschätzt werden.

2.13.6 Handlungsmöglichkeiten

Da Hexachlorbutadien nicht gezielt hergestellt oder verwendet wird, sondern lediglich als unerwünschtes Nebenprodukte in der Chlorchemie entsteht, sind die Emissionen in Wasser und Abwasser zwar bereits sehr niedrig, jedoch ist, da es sich um einen prioritär gefährlichen Stoff handelt, eine Nullemission zu erreichen.

Eine Berücksichtigung von produktionsbedingten, punktförmigen HCBD-Emissionen erfolgt bereits durch vorliegende Regelwerke, die auch den Bereich Abwasser / Oberflächenwasser umfassen: Die Abwasserverordnung legt für Organohalogenverbindungen, die auch für HCBD gelten, Anforderungen an das Abwasser fest, die Indirekteinleiterverordnungen der Länder stellen die Genehmigungspflicht entsprechender Abwässer sicher.

Eine Analyse des aktuellen Zustandes der Oberflächengewässer einschließlich Sediment kann durch Vergleich der gemessenen mittleren HCBD-Konzentrationen mit zur Zeit gültigen Qualitätsstandards, die jedoch nur für die Wasserphase vorliegen, erfolgen. Qualitätsstandards liegen je nach Schutzziel zwischen 0,05 – 1,75 µg/l und damit weit oberhalb der gemessenen mittleren Konzentrationen im Bereich von 0,0002 – 0,003 µg/l.

Für die Sedimentphase wurden keine Qualitätsziele abgeleitet. Nutzt man jedoch den für die Wasserphase bestimmten PNEC-Wert als Ausgangsbasis für einen PNEC-Wert für Sedimentbewohner, so erhält man PNEC Sedimentbewohner = 60 µg/kg (vgl. Kapitel 2.13.1). Mittlere Belastungswerte für das Sediment liegen zwischen 1 – 2 µg/kg, so dass auch hier ein Schutz der Sedimentbewohner sicher gestellt sein sollte. Bei Betrachtung des Einzelereignisses am Main/Oberkriftel erhält man als Risikoquotienten Einzelkonzentration/PNEC = 1,1. Eine Gefährdung von Sedimentbewohnern kann hier nicht völlig ausgeschlossen werden.

Hexachlorbutadien wurde im Rahmen von Artikel 16 Nr. 3 WRRL als prioritär gefährlicher Stoff identifiziert. Für diese Stoffe gilt in Hinblick auf Maßnahmen (§ 16, Nr. 6 WRRL): „Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten der gemäß Absatz 3 bestimmten Stoffe, einschließlich eines entsprechenden Zeitplans. Der Zeitplan darf 20 Jahre ab dem Zeitpunkt, zu dem diese Vorschläge ... angenommen werden, nicht überschreiten“. Im Hinblick auf Punktquellen in Gewässer (produktionsbedingte Emissionen) sind Maßnahmen zum einen in einer generellen Verbesserung der Abwassereinigungstechnologie zu sehen. Die zu erreichende Null-Emission kann jedoch nicht ausschließlich auf diese Weise erzielt werden; weitere Maßnahmen wie Kreislaufführung oder Abwasserverbrennung sind notwendig.

In Hinblick auf eine Quellenidentifizierung bei nutzungs- respektive entsorgungsbedingen Emissionen besteht jedoch noch Forschungsbedarf. Es ist zu erwarten, dass bei der Entsorgung von noch vorhandenen HCBD-haltigen Produkten wie beispielsweise Hydraulikflüssigkeiten, Kühlmitteln und Adsorptionsmitteln Emissionen in das Wasser / Abwasser stattfinden. Jedoch können entsprechende Mengen weder qualitativ noch quantitativ beschrieben werden. Dies ist jedoch zwingend notwendig, damit die zu erreichende Null-Emission auch erzielt werden kann.

2.14 Pentachlorbenzol

2.14.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.14-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Pentachlorbenzol
CAS-Nr.:	608-93-5
EINECS-Nr.:	210-172-0
Synonyme:	Pentachlorbenzol, ZVB, Quintochlorbenzol
Summenformel:	C ₆ HCl ₅
Molmasse:	250,28

Pentachlorbenzol ist eine chlorierte Verbindung, die in Deutschland nicht produziert und verwendet wird. Pentachlorbenzol wird ausschließlich als Ausgangsprodukt bei der Herstellung des Fungizids Pentachlornitrobenzol (Quintozene) eingesetzt. Die Anwendung des Pflanzenschutzmittels ist in Deutschland seit 1992 vollständig verboten. Bei der Produktion von Quintozene (zum Export) könnte die Verbindung über Abströme in die Umwelt gelangen.

Die in der Tabelle 2.14-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung in Wasser unlöslich ist sowie einen hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten besitzt. Pentachlorbenzol ist immobil und sorbiert an Boden und Sediment. In adaptiertem Sediment ist Pentachlorbenzol biologisch abbaubar; dennoch ist die Verbindung in Deutschland sowohl in der Wasserphase als auch – vornehmlich – im Sediment nachweisbar. Insbesondere bei letzterem dürfte es sich hauptsächlich um historische Einträge handeln. Diese Präsenz in der Hydrosphäre ist Grund für die Aufnahme in die Liste prioritärer Stoffe, wobei Pentachlorbenzol als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft wurde. Die Chemikalie nimmt bei der Priorisierung für die Wasserphase einen niedrigen Rang, bei der Priorisierung für die Sedimentphase einen hohen Rang ein.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Pentachlorbenzol zeigt eine hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen. Der auf der Basis eines NOEC-Wertes (Fisch) abgeleitete PNEC-Wert beträgt:

PNEC_{aquatische Organismen}: 0,2 µg/l.

Ein entsprechend umgerechneter Wert für Sedimentbewohner liegt bei:

PNEC_{Sediment}: 0,004 mg/kg.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen hydrolytisch nicht abbaubar. Während der aerobe Abbau im Gewässer als unbedeutend eingestuft wird, wird von einer Halbwertszeit im adaptierten Sediment von 17 Tagen ausgegangen. Es werden in Deutschland in der Wasserphase und im Sediment Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Bioakkumulation

Die Substanz hat einen relativ hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Aufgrund dieser Stoffeigenschaften ist mit einer Anreicherung in der Nahrungs-kette zu rechnen. In aquatischen Organismen wurden BCF-Werte im Bereich von 1.100 – 20.000 experimentell bestimmt.

Tabelle 2.14-2: Stoffeigenschaften von Pentachlorbenzol

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver
Farbe:	weiß
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	86,0 °C
Siedepunkt:	277,0 °C (bei 101,3 kPa)
Relative Dichte (D20/4):	1,8342 (Wasser = 1)
Dampfdruck:	0,00220 kPa (20,0 °C)
Wasserlöslichkeit:	unlöslich
Verteilungskoeffizient log pow:	4,88 – 5,18
Dampfdichte (Luft = 1):	8,60
Koc-Wert:	58700 l/kg
Biotischer und abiotischer Abbau	
in Wasser, Wasser/Sediment und Boden:	<p>Hydrolyse: vermutlich kein bedeutender Abbauweg</p> <p>aerober Abbau: Vermutlich nicht bedeutend DT50 (Boden): 194 – 345 d</p> <p>anaerober Abbau: DT50 (adaptiertes Sediment) 17 d</p> <p>Metaboliten: 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Monochlorbenzol</p>

2.14.2 Monitoring-Ergebnisse

Pentachlorbenzol ist in deutschen Monitoringprogrammen für Oberflächengewässer und Sedimente enthalten und wird in geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung (Anonymus, 2002) werden Benzol und Derivate in der Originalprobe nach Nummer 504 der Anlage der Abwasserverordnung und mit folgender Maßgabe analysiert: Statt Kaliumcarbonat sind 2 bis 3 g Natriumsulfat pro 5 ml Probe zu verwenden. In Abschnitt 3.8.3 (der Abwasserverordnung) gilt nach dem 5. Anstrich anstelle des Wertes "8,78 mg/l" der Wert "878 mg/l".

Pentachlorbenzol lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließende GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen.

Oberflächenwasser

Pentachlorbenzol wird in Oberflächengewässern Deutschlands nur an wenigen Messstellen überwacht. Die Substanz wurde im Zeitraum von 1994-97 (EU-Kommission, 1999) lediglich an zwei Messstellen in der Elbe (Schnakenburg und Graureort) häufig in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, wobei die sehr niedrigen Konzentrationen im Bereich von 0,0001 – 0,002 µg/l liegen (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/).

Sediment

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist mit einer Sorption von Pentachlorbenzol an Sediment und Schwebstoffen zu rechnen. Die Monitoring-Ergebnisse repräsentativer Messstellen, an denen Pentachlorbenzol kontinuierlich gemessen wird und gleichzeitig die Substanz in mehr als 10 Prozent der Messungen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auftritt, zeigen Mittelwerte zwischen 2,5 – 78 µg/kg Sediment (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/). Singuläre Messungen werden hier nicht bewertet.

2.14.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Die Umsetzung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlor kann grundsätzlich nach drei Reaktionsmechanismen verlaufen:

- Aktivierung durch Licht in der Kälte,
- Aktivierung durch Licht bei höherer Temperatur und
- unter Verwendung von Katalysatoren ohne Licht.

In der Großtechnik wird vorwiegend die Kernchlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Substitutionsprodukte ohne Licht in Gegenwart von Katalysatoren mit gasförmigem Chlor in flüssiger Phase durchgeführt.

Von geringer technischer Bedeutung ist die Chlorierung mit flüssigem Chlor bei tiefen Temperaturen oder bei Normaltemperatur unter Druck in Gegenwart der üblichen Katalysatoren.

Weitere Möglichkeiten der Herstellung sind:

- Chlorierung in der Dampfphase,
- Oxychlorierung mit Chlorwasserstoff und Luft,
- Chlorierung mit Sulfurychlorid,
- Elektrolyse von Benzol und Salzsäure.

Die Herstellung reinen Pentachlorbenzols ist aufgrund der parallelen Entstehung verschieden stark chlorierter Produkte nicht möglich. Es wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Tetrachlorbenzol gewonnen und kann aus den Ablaugen durch anschließende Destillation und Kristallisation gewonnen werden.

Verwendung

Pentachlorbenzol wird ausschließlich als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Pentachlornitrobenzol (Quintozene), einem Fungizid, verwendet. Die ökonomische Bedeutung von Pentachlorbenzol als Vorstufe zu Pentachlornitrobenzol ist allerdings abnehmend, seit in einigen Ländern Beschränkungen für Quintozene umgesetzt wurden. In Deutschland wurde für Pentachlornitrobenzol bereits 1992 ein vollständiges Anwendungsverbot ausgesprochen. Auch in Finnland, Schweden, Dänemark, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg, Österreich, Portugal und Italien besteht ein vollständiges Anwendungsverbot. In den USA sowie in Irland, Großbritannien, Frankreich, Spanien und Griechenland kommt Quintozene noch zum Einsatz.

Aufgrund der Entscheidung der EU, Quintozene nicht in den Anhang 1 von 91/414/EC aufzunehmen, lief die Zulassung in der EU in 06/2002 aus.

Wie bereits oben erläutert, entsteht bei der Chlorierung von Benzol stets ein Gemisch verschiedener Stoffe. Daher sind im technischen Pentachlornitrobenzol auch stets geringe Anteile von Pentachlorbenzol (0,1 Prozent) enthalten.

Technisches Hexachlorbenzol, das ebenfalls als Pestizid in der Landwirtschaft verwendet wurde, enthält ebenfalls Verunreinigungen durch Pentachlorbenzol (1,8 Prozent).

2.14.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU		Aquatische Lebensgemeinschaft	1			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland

Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

In Deutschland bestehen für diesen Stoff keine weiteren Regelungen, abgesehen von den **Anforderungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen)** – siehe Anmerkungen in Kapitel 2.9.4.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	Keine Einstufung

2.14.5 Emissionspfade

Pentachlorbenzol wird in Deutschland nicht produziert, jedoch als Ausgangsprodukt für die Quintozene-Herstellung genutzt. Das bedeutet, dass die dazu notwendigen Mengen importiert werden müssen, wobei Kenntnisse über die entsprechenden Mengen nicht vorliegen. Pentachlorbenzol könnte bei seiner **Nutzung** als Ausgangsprodukt für die Quintozene-Herstellung sowie als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Chlorierung von Benzol über Abströme in die Umwelt gelangen. Eintragsmengen sind nach Auskunft des VCI (Nader, pers. Mitteilung, 2001) jedoch unbekannt.

Ein weiterer grundsätzlich möglicher nutzungsbedingter Eintragspfad ist die landwirtschaftliche Anwendung von Hexachlorbenzol und Pentachlornitrobenzol, die Spuren von Pentachlorbenzol als Verunreinigung enthalten. Da jedoch die beiden letztgenannten Pflanzenschutzmittel in Deutschland nicht mehr zugelassen sind, ist hier nicht mit einem aktuellen Eintrag zu rechnen; vielmehr dürfte es sich bei den positiven Befunden in Sedimenten um historisch bedingte Einträge (Altlasten) handeln.

Es wird geschätzt, dass die Nutzung von Pentachlorbenzol als Ausgangsprodukt bei der Quintozene-Herstellung zurückgeht, da die europaweite Zulassung im Juni 2002 auslief. Lediglich Exporte in die USA, wo Quintozen noch zugelassen ist, könnten eventuell weiterhin eine Rolle spielen. Eine abschließende Aussage darüber ist jedoch zur Zeit nicht erhältlich, da der einzige Produzent in Deutschland, BAYER Crop Science, aufgrund seines Zusammengehens mit Aventis Produktspektren und Portfolios neu definiert.

2.14.6 Handlungsmöglichkeiten

Da Pentachlorbenzol nicht gezielt hergestellt, sondern lediglich als Ausgangsprodukt bei der Herstellung von Quintozen eingesetzt wird sowie als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Chlorierung von Benzol entsteht, dürften die aktuellen Emissionen in Wasser / Abwasser sehr niedrig sein. Allerdings liegen keine verlässlichen Informationen darüber vor. Es ist damit zu rechnen, dass Pentachlorbenzol-Emissionen aufgrund des Auslaufens der Zulassung von Quintozen in der gesamten EU in 2002 noch weiter zurückgehen werden. Im Vergleich zur Wasserphase sind die Konzentrationen im Sediment verhältnismäßig hoch, was auf frühere Einträge und geringe Abbaubarkeit hinweist.

Pentachlorbenzol wurde im Rahmen von Artikel 16 Nr. 3 WRRL als prioritär gefährlicher Stoff identifiziert. Für diese Stoffe gilt in Hinblick auf Maßnahmen (§ 16, Nr. 6 WRRL): „Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten der gemäß Absatz 3 bestimmten Stoffe, einschließlich eines entsprechenden Zeitplans. Der Zeitplan darf 20 Jahre ab dem Zeitpunkt, zu dem diese Vorschläge ... angenommen werden, nicht überschreiten“. Um diese Anforderung umsetzen zu können, müsste zunächst überprüft werden, ob und über welche Emissionsquellen – abgesehen von der Quintozene-Herstellung und aus Altlasten in der Landwirtschaft – Pentachlorbenzol in die Umwelt gelangen kann. In Frage kommen hier insbesondere die genannten Chlorierungsprozesse von Benzol, zum Beispiel zur Herstellung von Trichlorbenzolen. Existieren diese Emissionsquellen in Deutschland, dann sind zur Erreichung einer Nullemission Maßnahmen zur Kreislaufführung des Abwassers oder zur Abwasserverbrennung zu ergreifen.

2.15 Trichlorbenzole (1,2,4-Trichlorbenzol)

2.15.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.15-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	1,2,4-Trichlorbenzol
CAS-Nr.:	120-82-1
EINECS-Nr.:	204-428-0
Synonyme:	1,2,4-Trichlorbenzol, Trichlorbenzol A
Summenformel:	C ₆ H ₃ Cl ₃
Molmasse:	181,4487 g/mol

1,2,4-Trichlorbenzol ist eines der Trichlorbenzol-Isomere, die alle vergleichbare Eigenschaften besitzen. Kommerzielles Trichlorbenzol ist grundsätzlich eine Mischung der 1,2,3- und 1,2,4-Isomeren. Dabei ist 1,2,4-Trichlorbenzol mit 80 Prozent bis nahezu 100 Prozent Hauptbestandteil. Die Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten. Im folgenden wird – wenn nicht anders erwähnt – 1,2,4-Trichlorbenzol als Repräsentant für die Gruppe der Trichlorbenzole dargestellt.

Die in der Tabelle 2.15-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine verhältnismäßig hohe Volatilität. Die Verbindungen können durch adaptierte Bakterien unter aeroben Bedingungen abgebaut werden. Hydrolyse findet nicht statt, jedoch können die Trichlorbenzole in der Atmosphäre durch Reaktionen mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen abgebaut werden.

Nach dem MACKAY-Verteilungsmodell liegt der Hauptanteil der Trichlorbenzole zu 77 – 90 Prozent in der Atmosphäre und zu 4 – 20 Prozent im Boden. Die Differenz zu 100 Prozent ist gleichmäßig über die anderen Kompartimente verteilt. Auch wenn keine ubiquitäre Verteilung in Böden angenommen werden kann, kann es lokal jedoch an Altlastenstandorten (alte Deponien) zu hohen Konzentrationen kommen. Obwohl die Verbindung in der Atmosphäre abgebaut wird, werden – in Bestätigung der berechneten Verteilung – dort regelmäßig geringere Mengen nachgewiesen. Die Trichlorbenzole werden häufig, wenn auch in geringen und in abnehmenden Konzentrationen, in Oberflächengewässern und Sediment nachgewiesen, und sie tendieren aufgrund ihrer Stoffeigenschaften zur Akkumulation in aquatischen Organismen und Sedimentbewohnern. Im Rahmen der COMMPS-Studie wurden die Verbindungen insbesondere im Sediment, aber auch in der wässrigen Phase nachgewiesen, was zur Priorisierung der Stoffgruppe führte.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Die Daten für aquatische Organismen umfassen Tests mit Fisch, Daphnien und Algen sowie weiteren aquatischen Organismen. Valide chronische Studien liegen für Fische und Daphnien vor; ein NOEC-Wert für Algen existiert ebenfalls. Ein nach Technical Guidance Documents der EU abgeleiteter PNEC-Wert kann mit

PNEC_{aquatische Organismen}: 4 µg/l

angegeben werden, während der auf Basis des Verteilungskoeffizienten abgeschätzte PNEC-Wert für Sedimentbewohner bei:

PNEC_{Sedimentbewohner}: 0,1 mg/kg

liegt.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist biologisch nicht leicht abbaubar, jedoch kann durch adaptierte Bakterien im aeroben Milieu ein Abbau stattfinden. In Böden und Sedimenten können von daher historisch bedingte Mengen gefunden werden (Altlasten). Unter Umweltbedingungen findet keine Hydrolyse statt. Trichlorbenzole reagieren in der Atmosphäre mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen (Halbwertszeit etwa 30-50 Tage).

Bioakkumulation

Wie bereits weiter oben erwähnt, handelt es sich bei den Trichlorbenzolen um eine gut sorbierende und in der Nahrungskette akkumulierende Substanzen. Entsprechend liegen die BCF-Werte hoch, was bei Betrachtung der Verbraucherexposition zu berücksichtigen ist.

Tabelle 2.15-2: Stoffeigenschaften der Trichlorbenzole

Erscheinungsbild	Kristalle oder Flüssigkeit
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	16,05 – 17,0 °C
Siedepunkt:	213,50 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	0,03000 kPa bei 20,0 °C
Wasserlöslichkeit:	36 – 100 mg/l bei 20°C
Verteilungskoeffizient log Kow:	3,93 – 4,2
Koc-Wert:	Böden: 780 – 48.000 l/kg Sediment: 500 – 40.700 l/kg
Kd-Wert:	300 – 760 l/kg
relative Dichte:	1,4542
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	Hydrolyse: DT50: 3,4 Jahre Abbau im Flusswasser: 2,1 – 28 d Photolyse: DT50: 450 a
im Boden:	DT50: 8 Monate
in der Luft:	DT50: 30- 50 d

2.15.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Gemäß Abwasserverordnung wird Trichlorbenzol als Summe aller Isomere in der Originalprobe nach DIN 38407-F 2 (Ausgabe Februar 1993) nach Maßgabe der Nummer 504 der Anlage der AbwVO analysiert.

Nach Festphasenanreicherung und anschließender GC/MS-Analytik lässt sich 1,2,4-Trichlorbenzol bis zu einer Grenze von 0,1 µg/l nachweisen.

Oberflächengewässer

In den deutschen Vorgängerstudien zur COMMPS-Studie wurden für die Zeiträume 1988 – 1994 abnehmende Konzentrationen für 1,2,4-Trichlorbenzol angegeben. Die COMMPS-Studie selbst (EU-Kommission, 1999) gibt an, dass nur maximal 15 Prozent der europaweit gemessenen Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l liegen.

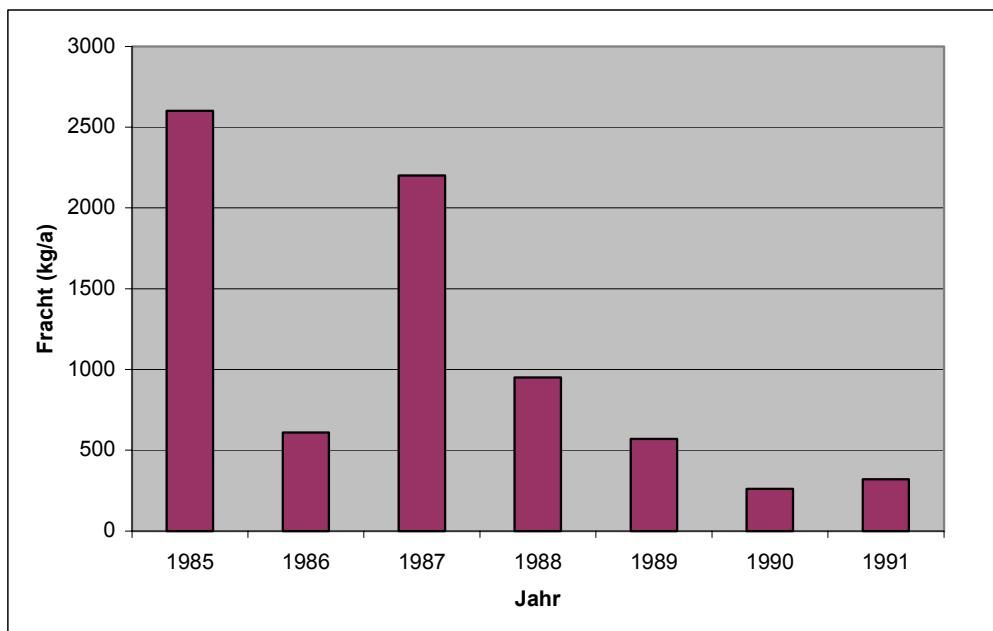
In Deutschland werden die Trichlorbenzole an einer Reihe von Messstellen überwacht. Legt man die Ergebnisse zugrunde, bei denen mindestens 10 Prozent der Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, so erhält man mittlere Konzentrationen im Bereich von 0,01 – 0,04 µg/l (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/).

Sediment

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist mit einer Sorption von Trichlorbenzolen an Sediment und Schwebstoffen zu rechnen. Die Monitoring-Ergebnisse repräsentativer Messstellen, an denen 1,2,4-Trichlorbenzol kontinuierlich gemessen wird und gleichzeitig die Substanz in mehr als 10 Prozent der Messungen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auftritt, zeigen Mittelwerte zwischen 9 – 197 µg/kg Sediment (vgl. Internet unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps/). Singuläre Messungen werden hier nicht bewertet.

Die Konzentrationen von Trichlorbenzolen in der Umwelt sind tendenziell rückläufig. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Frachten in der Elbe in den 80er Jahren betrachtet.

Abbildung 2.15-1: 1,2,4-Trichlorbenzol-Frachten in der Elbe

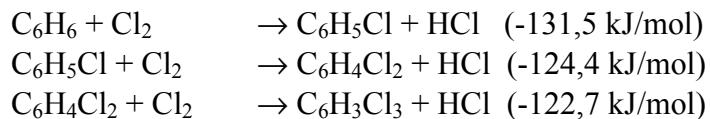


2.15.3 Produktion und Verwendung

Produktion

1,2,4-TCB wird durch Chlorierung von Benzol und weitere Chlorierung der Mono- und Dichlorobenzole in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren (z. B. subli-

miertes Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Zinnchlorid, Eisen oder Aluminium) gewonnen. Die Reaktion ist exotherm. Salzsäure entsteht als Nebenprodukt (Ullmann, 1986):



Nachdem ein Chloratom in den Benzolring eingefügt ist, finden die weiteren Substitutionen im Prinzip in ortho- und para-Stellung statt. Alle drei Dichlorbenzole führen bei weiterer Chlorierung zu 1,2,4-Trichlorbenzol. Der Prozess ergibt eine Mischung von verschiedenen Chlorierungsstufen und Isomeren, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden können. Das Hauptprodukt ist 1,2,4-Trichlorbenzol mit einem Anteil von etwa 15 Prozent 1,2,3-Trichlorbenzol (BUA, 1987). Die Verunreinigungen in ungereinigtem Trichlorbenzol bestehen hauptsächlich aus Isomeren und Homologen. Um höhere Reinheitsgrade zu erzielen, sind weitere Reinigungen oder Destillationen notwendig.

Ein direkterer Weg zur Synthese von 1,2,4-TCB ist möglich, wenn als Ausgangsprodukt reines 1,4-Dichlorbenzol verwendet wird (Ullmann, 1986). Aufgrund des direkten Einflusses der Chlorsubstituenten werden ausschließlich 1,2,4-TCB und höhere Chlorbenzole gebildet.

Eine andere Produktionsmethode basiert auf der Dehydrohalogenierung von 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (Mischung aus Stereoisomeren), das ein Nebenprodukt der Lindanherstellung ist. In der Gegenwart von Katalysatoren und bei 90 – 250 °C wird HCH hauptsächlich zu den Trichlorbenzolen umgesetzt. Die Ausbeute liegt bei 80 - 99 Prozent, wobei die Produktmischung zu 70 - 85 Prozent aus 1,2,4-TCB und zu 13 - 30 Prozent aus 1,2,3-TCB besteht.

Zur Zeit wird allerdings Trichlorbenzol meist durch Cracking von Hexachlorcyclohexan (Isomerengemisch) hergestellt. Es fällt als Nebenprodukt bei der Lindanherstellung an.

EU-Produktionsfirmen sind Atochem, Bayer AG und ESAR S.A.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf das Gebiet der EU und sind aus dem Draft des EU Risk Assessment Berichtes zitiert. Laut Schreiben des VCI vom 21.9.2001 an den Forschungsnehmer (Nader, pers. Mitteilung, 2001) werden TCBs „in der EG von einem deutschen (Bayer AG) und einem französischen (Rhône-Poulenc) Hersteller produziert, so dass eine Angabe für Deutschland nicht möglich ist. Über die Anwendungen der beiden Stoffe haben wir keine Erkenntnisse“.

In der EU wurden 1988 insgesamt 14.000 Tonnen 1,2,4-TCB hergestellt. Etwa 50 Prozent wurden exportiert, die weiteren 50 Prozent wurden zur Weiterverarbei-

tung verwendet. Die Produktionsmengen gingen bis 1994/95 auf etwa 7.000 t zurück, wobei die beiden Hersteller Informationen zur Verfügung stellten, wonach Produktionsmenge und Vermarktung weiter leicht rückläufig waren. Von daher wird eine EU-weite Produktionsmenge in 1995 von 6.000 t und ein Verbrauch von 1.800 t abgeschätzt.

Die Produktion von 1,2,4-TCB in Deutschland wurde für 1993 auf 1.000 – 5.000 Tonnen geschätzt (IUCLID 1995). Geht man – entsprechend Tabelle 2.12-3 und Herstellerangaben – von einer Abnahme der Produktion seit 1993 aus, so kann unter Nutzung der Informationen für 1995 von einer geschätzten aktuellen **jährlichen Produktionsmenge** in Deutschland von **700 – 3.400 Tonnen** ausgegangen werden. Geht man auch hier davon aus, dass nur etwa 30 Prozent der produzierten Menge verbraucht werden, so ist mit einem aktuellen **Verbrauch in Deutschland** von maximal **1.000 t/a** zu rechnen.

Tabelle 2.15-3: Produktion und Nutzung von Trichlorbenzol in West-Europa 1983, 1988, 1993 und 1995 in t (EU-Risk Assessment Report)

	1983	1988	1993	1995
Produktion	17.000	14.000	9.000	6.000
Import	500	-	-	-
Export	7.000	7.000	5.000	3.500
Verbrauch	9.500	7.000	3.700	1.800
differenziert nach:				
dielektrische Flüssigkeiten	1.500	1.200	500	-
Lösungsmittel	3.300	3.500	1.400	-
Herstellung von Tetrachlorbenzolen	3.000	-	-	-
- Dichlorphenolen	400	-	-	-
- Aclonifen	-	1.000	1.500	1.500
- Trichloranilin	200	250	300	300

Verwendung

Nach dem EU Risk Assessment wird 1,2,4-TCB hauptsächlich als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln sowie als Prozesslösungsmittel in geschlossenen Systemen eingesetzt. Daneben gibt es verschiedene, weniger bedeutende Anwendungen wie zum Beispiel als Prozessregulator, Additiv, Farbstoffzwischenprodukt, Korrosionsinhibitor und Lösemittel für Polyesterfasern. Beachtliche Mengen sollten zur Zeit noch in elektrischen Systemen vorhanden sein. Nach Angaben der Haupthersteller sind die früheren weit verbreiteten Nutzungstypen von 1,2,4-TCB stark zurückgegangen.

Die Gesamtmenge an 1,2,4-TCB, die noch als Wärmeübertragungsmittel in Gebrauch ist, dürfte nach Schätzungen aus Deutschland auf EU-Ebene bei etwa 5.000 Tonnen liegen.

1,2,3-Trichlorbenzol wird als Zwischenprodukt für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln über das 2,3,4-Trichlornitrobenzol sowie – wie das 1,2,4-Isomere – als Lösungsmittel (Farben, Lacke) eingesetzt.

Im Einzelnen wurden im EU-Risk Assessment folgende Nutzungskategorien (Bezug 1994-95) angegeben:

- | | |
|--------------------------|--|
| Hauptkategorie: | in kontinuierlichen Produktionsprozessen hergestellt |
| Industrielle Kategorien: | Chemische Industrie: zur Synthese genutzt
Chemische Industrie: Grundchemikalie
Textilindustrie |
| Anwendungskategorien: | Zwischenprodukt
Farbstoffträger in der Textilindustrie
Additiv (einschließlich Additiv für dielektrische Flüssigkeiten)
Prozesslösungsmittel
Korrosionsinhibitor und weitere geringfügigere Nutzungen. |

Der EU-Risk Assessment Bericht fasst die Anwendungen entsprechend der Haupt-Herstellerangaben folgendermaßen zusammen:

Tabelle 2.15-4: Geschätzte Anwendungsbereiche und –mengen für 1,2,4-TCB

Nutzungskategorie	% Anteil	EU	Deutschland (% Anteile identisch zur EU angenommen)
Zwischenprodukte	79	1.420 t/a	790 t/a
Lösungsmittel	14	252 t/a	140 t/a
Prozessregulatoren etc.	7	126 t/a	70 t/a
Farbstoffträger	0,1	2 t/a	1 t/a
Gesamt		1.800 t/a ²⁾	1.000 t/a ¹⁾

- 1) geschätzt, siehe oben
- 2) in Tabelle 2.15-3 wird der Verbrauch für 1995 ohne die Nutzungskategorie „Zwischenprodukte“ mit 1.800 t/a angegeben. Hier ergibt sich eine Diskrepanz, die geklärt werden kann.

2.15.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung (AbwV)

Für die Einleitung von Abwässern gelten nach § 7a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) bundesweite Mindestanforderungen, die in den Anhängen zur Abwasserverordnung für eine große Anzahl von Branchen bzw. Produktionsprozessen spezifiziert sind. Für 1,2,4-Trichlorbenzol wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe; Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktionsspezifische Anforderungen festgelegt:

- 10 g/t (Herstellung von TCB durch Dehydrochlorierung von HCH und/oder Verarbeitung von TCB),
- 0,5 g/t (Herstellung und/oder Verarbeitung von Chlorbenzolen durch Chlorierung von Benzol).

Gemäß Richtlinie 90/415/EWG (Änderung von Anhang II der Richtlinie 86/280/EWG betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe im Sinne der Liste I des Anhangs zur Richtlinie 76/464/EWG) können Mitgliedsstaaten bis zum Erlass der allgemeinen Richtlinie über Lösemittel die EDC-Konzentration im Verhältnis zu der Menge AOX oder EOX bestimmen, sofern gegenüber der Kommission zuvor nachgewiesen wird, dass diese Methode zu gleichwertigen Ergebnissen führt.

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen): siehe Anmerkungen in Kapitel 2.9.4.

Indirekeinleiterverordnungen der Bundesländer

Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. 1,2,4-Trichlorbenzol gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für 1,2,4-Trichlorbenzol sind dies:

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU		A	4	ges., 90. Perzentile		Texte 44/94, 1994
DEU		T	1	ges., 90. Perzentile		Texte 44/94, 1994
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Lebensgemeinschaft	0,1	ges., 90-Perzentil	Gilt pro Trichlorbenzol	IKSR, 2000
DEU		Aquatische Lebensgemeinschaft	10			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 A = aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
 T = Oberflächenwasser zur Verwendung als Trinkwasser
 F = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser und Fischerei
 QZ = Qualitätsziel
 Texte 44/94 = Gottschalk, Ch.: Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt, Texte 44/94, 1994
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in Böden

Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG)

Nach dem Bundesbodenschutzgesetz bzw. der Bundesbodenschutzverordnung sind Prüfwerte festgelegt, oberhalb derer eine Fall-zu-Fall Überprüfung hinsichtlich möglicher aktueller Einschränkungen der Bodenfunktionen durchzuführen ist. Für 1,2,4-Trichlorbenzol liegen Prüfwerte für den Direktpfad (Boden-Mensch) vor.

Pflanzenschutzanwendungsverordnung

Pflanzenschutzmittel, die den Wirkstoff 1,2,4-Trichlorbenzol enthalten, sind in Deutschland nicht zugelassen und dürfen nicht angewandt werden.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	Keine Einstufung
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 22, R 38, R 50, R 53

2.15.5 Emissionspfade

1,2,4-TCB kann bei der Herstellung, Nutzung und Entsorgung in die Umwelt gelangen. Die Verbindung wird in die meisten Umweltkompartimente emittiert und dort auch nachgewiesen. Es wird geschätzt, dass – aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes der Substanz – in einigen Anwendungsfeldern (z. B. als Lösungsmittel) die Atmosphäre das Primärkompartiment ist, in das hinein emittiert wird,

während in anderen Anwendungsfeldern (z.B. als Zwischenprodukt) dies das aquatische Kompartiment ist.

Auf Basis der Stoffeigenschaften kann unter Nutzung des Verteilungsmodells nach MACKAY eine Stoffverteilung im Gleichgewicht abgeschätzt werden, wobei die Abschätzung selbstverständlich von den genutzten Eingabeparametern abhängig ist. Wendet man das EZV-Model an (entwickelt durch Di Guardo nach Mackay et al., 1996), indem die im EU-Risk Assessment-Bericht angegebenen physiko-chemischen Stoffdaten (bezogen auf 20° C) eingesetzt werden, so erhält man eine Verteilung auf die Kompartimente von: 76,9 Prozent in der Luft, 2,1 Prozent im Wasser, 20,5 Prozent im Boden, 0,5 Prozent im Sediment, 0,014 Prozent im suspendierten Sediment und 0,002 Prozent in aquatischen Biota (Fisch). Eine etwas modifizierte Mackay Level I Berechnung, die geringfügig andere Eingabedaten nutzt (Mackay, 1991; Bayer, 1996) kommt zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 2.15-5: Verteilung von Trichlorbenzol in der Umwelt nach Mackay Level I

	Input-Daten				Mackay Level I Verteilung			
	Wasserlöslichkeit	log Kow	Dampfdruck	H [Pa m ³ /mol]	Luft	Wasser	Sediment	Boden
Bayer (1996)	36 mg/l	4,21	21,5 Pa	108	91,6%	2,4%	2,9%	3,1%
EZV (1996)	36 mg/l	4,05	36 Pa	181	76,9%	2,1%	0,5%	20,5%

Im EU-Risk Assessment-Bericht wird auch aufgeführt, dass 1,2,4-TCB zusammen mit anderen chlorierten Benzolen bei der Verbrennung von PVC gebildet werden kann.

Die Exposition des Bodens konnte bisher eventuell erfolgen durch Klärschlammapplikation. Allerdings sind sowohl auf EU-Ebene als auch in Deutschland die entsprechenden Verordnungen und Regelwerke in der Revision, so dass in Zukunft die Verbindung – auch wenn nicht explizit ein Grenzwert für Trichlorbenzole abgeleitet wird – über diesen Pfad kaum auf den Boden gelangen wird. Klärschlämme zur Anwendung in der Landwirtschaft dürfen voraussichtlich keine oder nur extrem geringe Belastungen an organischen Chemikalien aufweisen. Des Weiteren kann hinsichtlich eines Trends in der Klärschlammbelastung aus Monitoringdaten abgeschätzt werden, dass die Konzentrationen in Deutschland in den letzten beiden Jahrzehnten sehr stark zurückgegangen sind. Daten neueren Ursprungs aus England, Deutschland, Dänemark und Schweden zeigen, dass die 1,2,4-TCB-Konzentrationen im Bereich von <1 bis 400 µg/kg Klärschlamm liegen, wobei die Mehrheit der Daten im Bereich von 10 – 100 µg/kg liegt. Dänische Daten deuten darauf hin, dass 1,2,4-TCB möglicherweise immer noch als Farbstoffträger eingesetzt wird und über den Textilfärbeprozess in die Umwelt gelangen kann (Quelle: EU-Risk Assessment-Bericht).

Im Rahmen des EU-Risk Assessment-Berichtes wurden Emissionsszenarien abgeschätzt, die nach Angabe der Autoren unterschiedliche Verlässlichkeiten besitzen, da entsprechende Annahmen zu Randbedingungen unterschiedlich plausibel sind. Hier werden lediglich einige Abschätzungen zu Emissionen bei Weiterverarbeitung präsentiert. Dabei sind EU-weit die Emissionen im Textilbereich (Nutzung als Farbstoffträger) von vornehmlichem Interesse, da für dieses Anwendungsszenario neben dem Szenario „andere Anwendungen entlang der Wertschöpfungskette“ im EU-Risk Assessment-Bericht ein PEC/PNEC > 1 (für die Wasserphase) abgeschätzt wurde. (Bezüglich einer Bedeutung für Deutschland siehe letzter Satz des vorangehenden Abschnitts sowie das Kapitel Handlungsmöglichkeiten). Weitere bisher wichtige Anwendungsbereiche – zum Beispiel als dielektrische Flüssigkeit – sind aufgrund entsprechender Regelungen stark rückläufig bzw. dürften beispielsweise in Deutschland keine Rolle mehr spielen.

Die Abschätzungen im EU-Risk Assessment-Bericht basieren auf einer Anwendung in der EU von 1.400 t/a. Davon werden 1.100 t als Zwischenprodukt, 200 t als Prozesslösungsmittel, 100 t als Lösungsmittel und andere Anwendungen und 1,4 t (0,1 Prozent) als Farbstoffträger eingesetzt. Das in der folgenden Tabelle angegebene Szenario D4 basiert auf einer Berechnung nach Technical Guidance Documents der EU für das Anwendungsfeld „Farbstoffträger“.

Tabelle 2.15-6: Abgeschätzte EU-weite Einträge in die Umwelt für verschiedene Anwendungen

Anwendung	IC/UC	t/a	Kompartiment	Anteil	t/a*	kg/d **
Szenario D1		1.100	Luft	0,00001	0,01	0,04
	Zwischenprodukt		Abwasser	0,007	7,7	25,7
			Boden	0	0	0
Szenario D2		200	Luft	0,001	0,2	0,67
	Prozess-		Abwasser	0,02	4,0	13,33
	lösungsmittel		Boden	0,0001	0,1	0,25
Szenario D3		100	Luft	0,01	1,0	4,95
	„andere“		Abwasser	0,01	1,0	4,95
			Boden	0,005	0,5	5,0
Szenario D4		1	Luft	0,05	0,05	0,525
	Farbstoffträger		Abwasser	0,85	0,85	8,93
			Boden	0,005	0,005	0,002
Summe					15,415	

*: regionale Abschätzung

**: lokale Abschätzung für den Emissionsvorgang

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei diesen Angaben um allgemeine Abschätzungen nach TGDs. Nach Berücksichtigung der jeweils spezifischen Situationen – zum Beispiel wurde die Produktion an der Produktionsstätte X, die zu den hohen berechneten Einträgen für Szenario D1 führte, eingestellt – konnte das Szenario D4 als das kritischste identifiziert werden. Welcher Anteil hierbei an den

EU-weit abgeschätzten 0,85 t/a auf Deutschland entfallen könnte, lässt sich nicht belastbar abschätzen. Es wird jedoch vermutet, dass die Emissionen gering und rückläufig sind. Diese Vermutung kann durch Monitoringdaten gefestigt werden (siehe oben und Kapitel 2.15.6).

Für die Elbe wurden Einleitungen durch industrielle Direkteinleiter (chemische und pharmazeutische Industrie) in Höhe von 0,005 t (1999) bzw. 0,004 t (2000) erhoben; auch hier kann der Rückgang bestätigt werden.

2.15.6 Handlungsmöglichkeiten

Monitoringdaten seit 1990 zeigen für die Wasserphase einen gegenüber älteren Daten signifikanten Konzentrationsrückgang von 2 – 3 Größenordnungen. Dahingegen kann eine Anreicherung im Sediment festgestellt werden, was durch die – im Vergleich zur Wasserphase –relativ hohe Anzahl von positiven Befunden in der Sedimentphase dokumentiert ist.

Es wird geschätzt, dass für eine Reihe von Anwendungsfeldern (z. B. als Lösungsmittel) die Atmosphäre das Primärkompartiment ist, in das hinein emittiert wird, während bei der Herstellung und für andere Anwendungsfelder (z. B. als Zwischenprodukt oder Farbstoffträger in der Textilindustrie) dies das aquatische Kompartiment ist. Neben den punktquellenförmigen Einträgen in Oberflächengewässer sind diffuse Einträge über trockene oder nasse Deposition möglich.

Bei der Diskussion von Handlungsmöglichkeiten in Hinblick auf Emissionsminde rungsmaßnahmen sollte entsprechend den Erkenntnissen des EU-Risk-Assessment-Berichts insbesondere die Nutzung von TCB als Farbstoffträger betrachtet werden. Hier ist – unter Annahme von realistischen worst-case Szenarien – eine Gefährdung von Sedimentbewohnern nicht auszuschließen.

Nach Angaben der Haupthersteller von TCB wird bereits empfohlen, TCB in seiner Nutzung als Farbstoffträger zu substituieren. Als mögliche Substitute sind dabei aus technischer Sicht Biphenyl, N-Butyl-Phthalamid und o-Cresonsäureester (z. B. 2-Hydroxy-3-Methylbenzoësäuremethylester) möglich. Aufgrund seiner nachteiligen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt ist Biphenyl kein geeignetes Substitut; die Kenntnisse über die beiden anderen Stoffe reichen nicht aus, um Schlussfolgerungen hinsichtlich ihrer tatsächlichen Eignung als Substitut zu ziehen. Die Haupthersteller von TCB empfehlen Nitrobenzol als geeignetes Prozesslösungsmittel. Hier liegt Handlungsbedarf in einer vergleichenden Überprüfung der Substitutseignung von N-Butyl-Phthalamid, o-Cresonsäureestern und Nitrobenzol unter Umweltsichtspunkten.

Bei den anderen Anwendungsfeldern, zum Beispiel der Herstellung und Anwendung als Lösungsmittel ist die kontinuierliche Anpassung von Emissionsminde-

rungsmaßnahmen an den Stand der Technik zu verfolgen, so dass Emissionen weitgehend reduziert werden. Sollte die Prüfung ergeben, dass es sich bei TCB um einen prioritär gefährlichen Stoff handelt, ist eine Nullemission gefordert.

2.16 Alachlor

2.16.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.16-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	2-Chlor-N-(2,6-diethylphenyl)-N-methoxymethylacetamid
CAS-Nr.:	15972-60-8
ICSC-Nr.:	0371
Index-Nr.:	616-015-00-6
EINECS-Nr.:	240-110-8
Synonyme:	Lasso Alachlor; Alamex; Alochlor; Metachlor; Methachlor; 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide; CP 50144; Alanex; Alanox; Alazine; Crop Star; Nudor; Micro-tech; Partner; Cannon; Lariat; Lasso EC; Lasso Micro Tech; Lasso II; Micro-Tech Lasso; Lazo; Bullet; Freedom; Ala-Scept; CDMA; 2-Chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)acetamide; Methoxy-methyl-2',6'-diethylanilide chloroacetate
Summenformel:	C14 H20 Cl N O2
Molmasse:	269,8 g/mol
Wirkstoffgruppe:	Chloracetanilid

Alachlor ist ein selektives Vorlaufherbizid. Es dringt über das Hypokotyl (Spross- teil unterhalb der Keimblätter bis Wurzelansatz) ein, bei Soja und Baumwolle dagegen stärker über die Wurzeln. Alachlor ist in Deutschland nicht zugelassen.

Die in der Tabelle 2.16-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der Kombination von Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbau- barkeit ein Verlagerungspotenzial aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangen kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird.

Die Substanz zeichnet sich weder durch ein extremes Wirk- noch ein extremes Expositionspotenzial aus. Erst die Kombination von Expositions- und Wirkpotenzial führte zu einer Bewertung, die eine Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie (EU-Kommission, 1999) erforderlich machte.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Aquatische Ökotoxizität

Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Alachlor gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 0,35 µg/l), erweist sich aber auch gegenüber Fischen und Kleinkrebsen als toxisch.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen im Wasser nur schwer abbaubar. Im Boden werden unterschiedliche Abbauraten bis zu einigen Monaten beobachtet.

Bioakkumulation

Das Bioakkumulationspotenzial kann mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten abgeschätzt werden. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist auch das Akkumulationspotenzial. Bei einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (log pow) von 3,1 ist mit keiner Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen.

Tabelle 2.16-2: Stoffeigenschaften von Alachlor (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a, Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver
Farbe:	weiß, grau, gelb bis rot
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	170 mg/l (20 °C)
Dampfdruck:	2,9 mPa (25°C)
Schmelzpunkt:	40,5 – 41,5 °C
K _{OC} -Wert	33-190 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	3,1
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	Hydrolyse im stark sauren oder alkalischen Milieu
im Boden:	DT50: > 7 – 14 d, DT90: > 28 – 50 d

2.16.2 Monitoring-Ergebnisse

Monitoring-Programme zeigen, dass Alachlor in deutschen Grund- und Oberflächengewässer nicht oder nur in Ausnahmefällen in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden kann.

Analytik

Alachlor lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließende GC/ECD-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,025 µg/l bestimmen (EPA 525).

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Alachlor in oberflächenwasserdominierten Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte zu keinem Positivbefund bei insgesamt 684 Proben. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an 1 Probenahmestelle (0,040 µg/l).

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Alachlor im Grundwasser aus dem Jahr 1996 führte zu 1 Positivbefund (0,06 µg/l) bei insgesamt 807 Proben. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu keinen Positivbefunden.

2.16.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Die Herstellung von Alachlor erfolgt durch sukzessive Reaktion von 2,6-Diethylanilin mit Formaldehyd, Chloracetylchlorid und Methanolic Ammonia. Hinsichtlich des Produktionsvolumens sind keine Angaben in der Datenbank IUCLID zusammengestellt. Europäische Produzenten von Alachlor sind laut IUCLID:

- Monsanto Bruxelles
- I.Pi.Ci. S.p.A. Novate Milanese (MI)
- DIACHEM SPA ALBANO S.ALESSANDRO
- PAC S.R.L. BERGAMO

In Deutschland wird Alachlor nicht produziert.

Verwendung

Alachlor wird bevorzugt gegen Hirsearten, Gräser und Samenunkräuter besonders in Kohl, Mais und Winterraps verwendet. Außerdem wird es gegen Unkräuter im Gemüseanbau 8-14 Tage nach dem Pflanzen eingesetzt.

Neben Deutschland darf Alachlor in Finnland, Schweden, Dänemark, Großbritannien, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg und Österreich nicht angewendet werden.

2.16.4 Stoffspezifische Regelungen

- **Pflanzenschutzgesetz - PflSchG Fassung vom 14. Mai 1998 (BGBl. I 1998 S. 971, berichtigt am 18. Juni 1998, BGBl. I 1998 S. 1527 und am 27. November 1998, BGBl. I 1998 S. 3512)**

Zweck dieses Gesetzes ist es,

- Pflanzen, insbesondere Kulturpflanzen, vor Schadorganismen und nichtparasitären Beeinträchtigungen zu schützen,
- Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen zu schützen,
- Gefahren abzuwenden, die durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln oder durch andere Maßnahmen des Pflanzenschutzes, insbesondere für die Gesundheit von Mensch und Tier und für den Naturhaushalt, entstehen können,
- Rechtsakte der Europäischen Gemeinschaft im Bereich des Pflanzenschutzrechts durchzuführen.

Pflanzenschutzmittel dürfen in der Formulierung, in der die Abgabe an den Anwender vorgesehen ist, nur in den Verkehr gebracht oder eingeführt werden, wenn sie von der Biologischen Bundesanstalt zugelassen sind (§11).

- **Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (ABl. Nr. L 230 vom 19/08/1991 S. 0001 - 0032)**

Ziel der Richtlinie ist die Erstellung einer gemeinschaftlichen Liste (Anhang 1 der Richtlinie) der zulässigen Wirkstoffe in der Europäischen Union zu erstellen. Wirkstoffe, die nicht auf der Liste aufgeführt werden, sollen in der Europäischen Union nicht eingesetzt werden. Die Kriterien für die Aufnahme von Wirkstoffen in Anhang 1 werden in Anhang 6 ("Einheitliche Grundsätze") aufgeführt.

Anwendungsbeschränkungen

Alachlor besitzt in Deutschland keine Zulassung nach § 11 **Pflanzenschutzgesetz (PflSchG)**. Die Entscheidung über die Aufnahme von Alachlor in den Anhang 1 der Richtlinie von 91/414/EC steht noch aus.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
IKSR	QZ	Rhein, Trinkwasser	0,1	Wasser		IKSR, 2000
DEU		aquatische Lebensgemeinschaft	0,035			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 EU = Europa
 IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 QZ = Qualitätsziel (quality objective)
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 22, R 40, R 43, S (2)

2.16.5 Emissionspfade

Da Alachlor in Deutschland weder produziert noch angewendet wird sind keine Einträge von dieser Substanz zu erwarten. Das wird durch verschiedene Monitoring-Programme bestätigt.

2.16.6 Handlungsmöglichkeiten

Da Alachlor in Deutschland weder produziert noch angewendet wird und auch keine nennenswerten Konzentrationen in Oberflächengewässern beobachtet werden, besteht für diese Substanz zur Zeit kein Handlungsbedarf für emissionsbegrenzende Maßnahmen.

2.17 Atrazin

2.17.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.17-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	6-Chlor-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin
CAS-Nr.:	1912-24-9
ICSC-Nr.:	0099
Index-Nr.:	613-068-00-7
EINECS-Nr.:	217-617-8
Synonyme:	Atrex; Atratol; Primatol A; A 361; aatrex; aktinit; gesaprim; hungazin; Atranex; Fogard; Griffex; Mebazine; Vectal; Atrazines; Extrazine II; Lad-dock; Aatrex 4L; AAtrex 80W; Atrazine 4L; Atrazine 80W; Griffex 4L; Ortho St. Augustine Weed and Feed; Scotts Bonus Type S; Crisazina; Vectral SC; Attrax; Crisamina; Vectal SC; ATZ; 2-Chloro-4-(2-propylamino)-6-ethylamino-s-triazine; hungazin pk; triazine a 1294; zeazin; arge-zin; aktikon; aktikon pk; aktinit pk; Wonuk; oleo-gesaprim; chromozin; pitezin; actinite pk; gesa-prim 50; akticon; atrataf; zeapos; oleogesaprim 200
Summenformel:	C8 H14 Cl N5
Molmasse:	215,7 g/mol
Wirkstoffgruppe:	1,3,5-Triazin

Atrazin ist ein Vor- und Nachauflaufherbizid für selektive und allgemeine Anwendungen. Es wirkt über den Boden- und über das Blatt durch Störung der Photosynthese und anderer fermentativer Prozesse in der Pflanze. Seit 1988 besteht für Atrazin in Deutschland ein Anwendungsverbot in Wasserschutzgebieten, seit 1992 ein vollständiges Anwendungsverbot. Atrazin wird in Deutschland nicht mehr produziert. Aufgrund der mäßigen Persistenzeigenschaften können verbliebene Restmen gen vom Boden aus noch ins Grundwasser gelangen.

Die in der Tabelle 2.17-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der Kombination von Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbau barkeit ein Verlagerungspotenzial aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangt kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird.

Dies belegen verschiedene Monitoringprogramme der Wasserversorgungsunternehmen.

Die Substanz zeichnet sich weder durch ein extremes Wirk- noch ein extremes Expositions potenzial aus. Erst die Kombination von Expositions- und Wirkpotenzial führte zu einer Bewertung, die eine Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung (EU-Kommision, 1999) erforderlich machte.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Atrazin gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 3 µg/l), erweist sich aber auch gegenüber Fischen und Kleinkrebsen als toxisch.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist im Wasser unter Umweltbedingungen nur schwer abbaubar. Im Boden werden mäßige Abbauraten von einigen Monaten beobachtet.

Bioakkumulation

Aufgrund des niedrigen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ist mit keiner Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen.

Tabelle 2.17-2: Stoffeigenschaften von Atrazin (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver
Farbe:	weiß bis grau
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	175,8 °C
Wasserlöslichkeit:	33 mg/l (22 °C, pH 7)
Dampfdruck:	0,08 Pa (25°C)
K _{OC} -Wert:	90-150 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	2,59
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	DT50: 200 d (70 °C, pH 7)
im Boden:	DT50: 16 – 77 d, DT90: 52 – 256 d

2.17.2 Monitoring-Ergebnisse

Atrazin wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt und wird noch immer häufig in geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Analytik

Atrazin lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/NPD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,01 µg/l nachweisen (EPA 525).

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Tabelle 2.17-3: Atrazin-Konzentrationen in Oberflächengewässern in Deutschland (Rippen, 2000)

Probenahmestelle	Konzentration
Rhein Kleve-Bimmern, 1993	0,07 µg/l
Rhein Kleve-Bimmern, 1994	0,13 µg/l
Rhein Kleve-Bimmern, 1995	0,06 µg/l
Elbe, Schnackenburg, 1991	100 ng/l
Elbe, Schnackenburg, 1993	80 ng/l
Elbe, Schnackenburg, 1994	100 ng/l
Elbe, Schnackenburg, 1995	100 ng/l

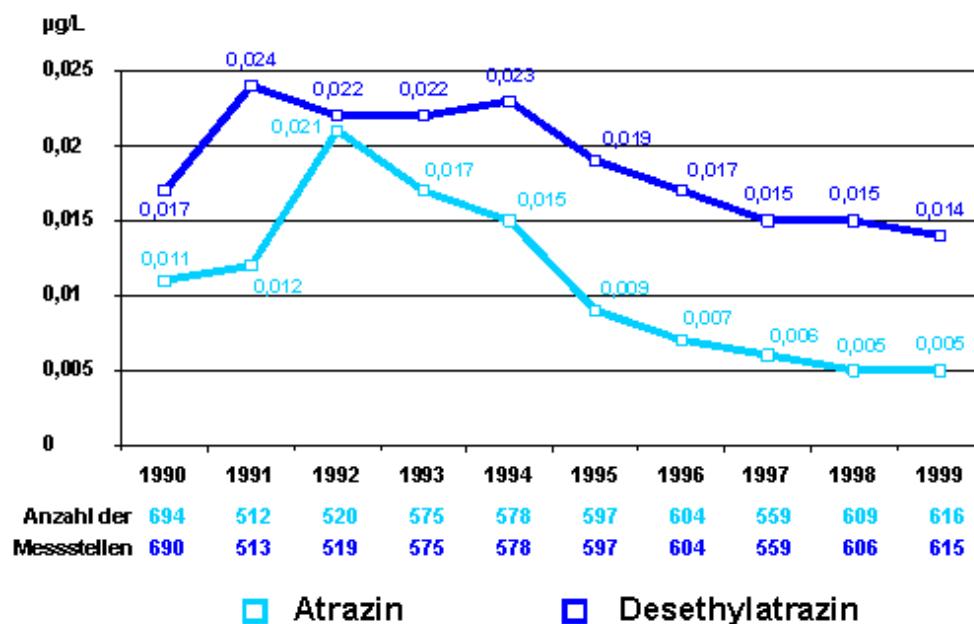
Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland ist unter <http://www.ime.fhg.de/download/commps> aufgeführt. Sowohl im Rhein, als auch in der Elbe werden an einigen Messstellen trotz des Anwendungsverbots noch immer Belastungen oberhalb des IKSР-Qualitätsziels von 0,1 µg/l gefunden.

Konzentrationen im Grundwasser

Tabelle 2.17-4: Atrazin-Konzentrationen im Grundwasser in Deutschland (Rippen, 2000)

Probenahmestelle	Konzentration
Baden Württemberg, vor 1988	<10 – 3100 ng/l
Nordrhein-Westfalen, vor 1988	19 – 500 ng/l
Niedersachsen, vor 1988	<100 – 140 ng/l
Rheinland-Pfalz, vor 1988	<100 – 410 ng/l

Abbildung 2.17-1: Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg, Jahresmittelwerte



Die Grafik der Grundwasserdaten zeigt, dass trotz des Verbots der Anwendung von Atrazin die Substanz und dessen Hauptabbauprodukt Desethylatrazin heute noch in zahlreichen Rohwässern in Baden-Württemberg nachweisbar ist. Allerdings weist die zeitliche Entwicklung der Belastung im Grundwasser eine abnehmende Tendenz auf. Dies zeigt der Vergleich der Jahresmittelwerte für Atrazin und Desethylatrazin der vergangenen 10 Beprobungsjahre: Seit 1994 werden beide Substanzen in stetig abnehmenden Konzentrationen nachgewiesen. Die abnehmende Grundwasserbelastung ist bei Atrazin deutlicher ausgeprägt als bei Desethylatrazin. Bei diesem verbessert sich erwartungsgemäß die Situation deutlich langsamer.

2.17.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Die Herstellung von Atrazin erfolgt nach 2 Verfahren:

- Reaktion von 2,6-Dichloro-4-Ethylamino-S-Triazine mit Isopropylamine
- Reaktion von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin mit einem Äquivalent Ethylamin gefolgt von einem Äquivalent Isopropylamin in Gegenwart von einem sauren verbindenden Agens.

Der über viele Jahre wichtigste Hersteller von Atrazin in Europa, Novartis/Syngenta, produziert inzwischen die Substanz ausschließlich in den USA. In Europa wird die Substanz noch von Sipcam/Oxon (Italien) produziert.

Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Atrazin mit einem Volumen von 10.000 – 50.000 Tonnen in der EU in der Datenbank IUCLID klassifiziert. Laut Angaben von Eurochlor(2000) liegt der aktuelle Verbrauch mit 2.000 Tonnen pro Jahr deutlich niedriger. Von dieser Menge stammen 1.300 Tonnen aus den USA (Produktion Novartis), 700 Tonnen werden in der EU hergestellt. In Deutschland findet keine Produktion von Atrazin mehr statt (Eurochlor, 2000).

Verwendung

Atrazin wird als Vor- und Nachlaufherbizid für selektive und allgemeine Anwendungen eingesetzt. Es wirkt über den Boden (Aufnahme über die Wurzel) als auch über das Blatt durch Störung der Photosynthese und anderer fermentativer Prozesse in der Pflanze. Es wird vor allem im Mais und Spargelkulturen gegen Unkraut und Quecken eingesetzt.

Seit 1988 besteht in Deutschland ein Anwendungsverbot in Wasserschutzgebieten, das 1992 zu einem vollständigen Anwendungsverbot erweitert wurde. Auch in Finnland, Schweden, Dänemark, den Niederlanden und Österreich ist Atrazin nicht mehr zugelassen.

2.17.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Seit 1988 besteht in Deutschland ein Anwendungsverbot in Wasserschutzgebieten, das 1992 zu einem vollständigen Anwendungsverbot erweitert wurde (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung).

Die Entscheidung über die Aufnahme von Atrazin in den Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EC steht noch aus.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Lebensgemeinschaft, Trinkwasser	0,1	Wasser		IKSR, 2000
DEU		Trinkwasserversorgung	0,1			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 EU = Europa
 IKS = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 QZ = Qualitätsziel (quality objective)
 IKS, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	2
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 20/22, R 36, R 40, R 43, S (2), S 46

2.17.5 Emissionspfade

Aufgrund der Einstellung der Produktion und des vollständigen Anwendungsverbots für Atrazin in Deutschland sind keine neuen Einträge von Atrazin in die Umwelt zu erwarten. Dies stimmt mit der Bestandsaufnahme zur Einleitung rheinrelevanter Stoffe im deutschen Rheineinzugsgebiet der IKS für das Jahr 2000 überein (IKSR, 2001), in der keine industrielle Direkteinleitungen für diesen Fluss mehr bilanziert werden konnten ("keine Einleitungen bekannt").

Aufgrund des jahrelangen großflächigen Einsatzes im Maisanbau und bedingt durch die mäßige Persistenz ist Atrazin allerdings noch in vielen Ackerböden in geringen Konzentrationen vorhanden. Noch vorhandene Belastungen in Oberflächengewässern sollten abnehmen, da Atrazin aus historischen Anwendungen inzwischen in tiefere Bodenschichten verlagert wurde und nicht mehr mit dem Oberflächenabfluss eingetragen werden kann. Die Belastung von Grundwässern ist zwar ebenfalls rückläufig, es ist aber im Vergleich mit Oberflächengewässern von einem verzögerten Rückgang auszugehen.

Ein Teil der Belastungen könnte allerdings auch auf illegale Anwendungen zurückzuführen sein, wie aktuelle Kontrolluntersuchungen durch die Landwirtschaftsverwaltung in Bayern ergeben haben.

2.17.6 Handlungsmöglichkeiten

Aufgrund der Einstellung der Produktion von Atrazin sowie des totalen Anwendungsverbots als Herbizid besteht für Deutschland kein Handlungsbedarf für weitere Regelungen zu Atrazin. Das Gewässermonitoring sollte aber fortgeführt werden, solange noch Belastungen oberhalb des Qualitätsziels nachgewiesen werden können. Ebenfalls sind durch vermehrte Kontrolluntersuchungen, insbesondere in der Ausbringzeit, illegale Anwendungen aufzuspüren.

2.18 Chlorfenvinphos

2.18.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.18-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	Chlorfenvinphos
CAS-Nr.:	470-90-6
Synonyme:	2-Chloro-1-(2,4-Dichlorophenyl)Ethenyl Phosphoric Acid, Diethyl Ester; Dermaton; CFVP; CVP; Birlane; Sapecron; Steladone; Supona; O,O-diethyl-O-1-(2',4'-dichlorophenyl)-2-chlorovinyl-phosphate; Chlorofenvinphos; Phosphoric acid 2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)ethenyl diethyl ester; Apachlor; 2-Chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)ethenyl diethyl phosphate; Compound 4072; SD 7859; Phosphoric acid, 2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl) vinyl diethyl ester; Birlane 10 G; CFV; 2-Chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate; Chlorphenvinphos; Clofenvineosum; 2,4-Dichloro-alpha-(chloromethylene)benzyl diethyl phosphate; Diethyl 1-(2,4-dichlorophenyl)-2-chlorovinyl phosphate; Diethyl 2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl phosphate; Diethyl O-(1-(2',4'-dichlorophenyl)-2-chlorovinyl) phosphate; Diethyl O-(2-chloro-1-(2',4'-dichlorophenyl)vinyl) phosphate; Enolofos; Supone; Unitox; Vinylphate;;
Summenformel:	C12H14Cl3O4P
Molmasse:	359,57296 g/mol
Wirkstoffgruppe:	Organophosphat

Chlorfenvinfos ist ein Insektizid und Akarizid mit Kontakt- und Fraßwirkung. Es wirkt auch über die Dampfphase. Es ist ein Hemmstoff der Cholinesterase.

Die in der Tabelle 2.18-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der Kombination von Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbaubarkeit ein Verlagerungspotenzial aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangen kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird.

Die Substanz zeichnet sich weder durch ein extremes Wirk- noch ein extremes Expositionspotenzial aus. Erst die Kombination von Expositions- und Wirkpotenzial führte zu einer Bewertung, die eine Priorisierung im Rahmen von

Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie (EU-Kommission, 1999) erforderlich machte.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Aquatische Ökotoxizität

Die Toxizitätsdaten zeigen, dass Chlorfenvinphos besonders gegenüber Kleinkrebsen, Fischen und Insekten toxisch wirkt. Der NOEC-Wert für Kleinkrebse beträgt 0,1 µg/l.

Abbaubarkeit

Die Substanz hydrolysiert langsam in wässriger Lösung. Im Boden werden Halbwertszeiten von mehreren Monaten beobachtet. In mehrfach behandelten Böden findet signifikant schnellerer Abbau statt.

Bioakkumulation

Der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient weist auf eine leichte Bioakkumulation hin, so dass ein sekundäres Intoxikationsrisiko nicht ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 2.18-2: Stoffeigenschaften von Chlorfenvinphos (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Flüssigkeit
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	-19 - -23 °C (2)
Siedepunkt:	167 – 170 °C bei 66 Pa
Dampfdruck:	0,53 mPa bei 20 °C
Wasserlöslichkeit:	145 mg/l bei 23.00 °C
K _{OC} -Wert	300 l/kg (berechnet aus einem KOM* von 170 l/kg)
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	2,99
relative Dichte:	1,36
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	DT50 pH >1.1: >700 Stunden DT50 pH >9.1: >400 Stunden DT50 pH >13: 1.3 Stunden
im Boden:	DT50: 83 d – 137 d (2)

(*KOM: Sorptionskonstante bezogen auf den Humusgehalt des Bodens)

2.18.2 Monitoring-Ergebnisse

Chlorfenvinphos wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt. Sowohl im Grund- als auch im Oberflächenwasser werden jedoch zur Zeit keine Belastungen festgestellt.

Analytik

Für Chlorfenvinphos lässt sich nach Festphasenanreicherung auf C18-Material eine Trennung durch Automated Multiple Development (AMD) und eine Detektion durch diffuse in-situ-Reflexionsmessung durchführen. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,05 µg/l.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Chlorfenvinphos in oberflächenwasserdominierten Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte zu keinen Befunden (18 Proben). Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte ebenfalls zu keinen Positivbefunden bei 41 Untersuchungen im Oberflächenwasser.

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Chlorfenvinphos im Grundwasser aus dem Jahr 1996 führte zu keinen Positivbefunden bei insgesamt 91 Proben. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte ebenfalls zu keinen Positivbefunden bei 673 Einzelmessungen.

2.18.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Chlorfenvinphos kann durch Reaktion von Triethylphosphit mit 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon hergestellt werden. Chlorfenvinphos wird von der Firma Cyanamid (jetzt BASF AG) vertrieben. Hinsichtlich des Produktionsvolumens gibt es keine Angaben zu dieser Substanz in der IUCLID Datenbank.

Verwendung

Chlorfenvinphos wird vor allem gegen beißende Insekten im Kartoffel-, Raps, Mais, Rüben- und Gemüseanbau eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete sind gegen Bodenschädlinge im Acker-, Gemüse und Zierpflanzenanbau.

Chlorfenvinphos ist zur Zeit in allen EU-Staaten außer Luxemburg und Finnland zugelassen.

2.18.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Chlorfenvinphos ist ein zugelassener Wirkstoff nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG). Es ist zur Zeit in allen EU-Staaten außer Luxemburg und Finnland zugelassen. Es wurde beschlossen, den Wirkstoff nicht in Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EG aufzunehmen, sondern die Anwendung im 2. Halbjahr 2003 auslaufen zu lassen.

Die deutschen Zulassungsbehörden haben die Anwendung von Chlorfenvinphos durch folgende Bestimmung eingeschränkt:

Keine Anwendung auf Flächen, von denen die Gefahr einer Abschwemmung in Gewässer - insbesondere durch Regen oder Bewässerung - gegeben ist. In jedem Fall sind folgende Mindestabstände zu Oberflächengewässern bei der Anwendung des Mittels einzuhalten:

Ackerbaukulturen: 20 Meter

Gemüsekulturen: 20 Meter

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten folgende Qualitätsziele festgelegt worden:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU		aquatische Lebensgemeinschaft	0,002			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland

EU = Europa

QZ = Qualitätsziel (quality objective)

Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 24, R 25, R 50, R 53, S (1/2), S 36, S 37, S 45, S 60, S 61

2.18.5 Emissionspfade

Diffuse Einträge von Chlorfenvinphos sind bei seinem bestimmungsgemäßen Einsatz nicht zu erwarten. Dies wird durch die vorliegenden Ergebnisse zum Gewässer-Monitoring bestätigt. Im 2. Halbjahr 2003 wird die Zulassung für diesen Wirkstoff EU-weit auslaufen.

2.18.6 Handlungsmöglichkeiten

Da die Zulassung für Chlorfenvinphos im Juli 2003 in der EU ausläuft und zur Zeit keine Gewässerbelastungen festgestellt werden können, besteht für diese Substanz zur Zeit kein Handlungsbedarf für emissionsbegrenzende Maßnahmen.

2.19 Chlorpyrifos

2.19.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.19-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlorpyrid-2-yl)thiophosphorsäureester
CAS-Nr.:	2921-88-2
ICSC-Nr.:	0851
Index-Nr.:	015-084-00-4
EINECS-Nr.:	220-864-4
Synonyme:	O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlorpyrid-2-yl)thiophosphorsäureester ; Chlorpyrifos ; Diethyl-3,5,6-trichlor-2-pyridylmonothiophosphat ; Diethyl-O-(3,5,6-trichlorpyrid-2-yl)thiophosphorsäureester, O,O- ; Diethyl-O-(3,5,6-trichlorpyrid-2-yl)thiophosphat, O,O- ; Diethyl-O-3,5,6-trichlor-2-pyridinylphosphorthioat, O,O- ; Diethyl-O-3,5,6-trichlor-2-pyridylphosphorthioat, O,O- ; Diethyl-O-3,5,6-trichlor-2-pyridylphosphorthioat ; Dursban ; Lorsban ; O,O-Diethyl-O-3,5,6-trichlor-2-pyridylphosphorthioat ; Phosphorothioic acid, O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) ester ;
Summenformel:	C9 H11 Cl3 N O3 P S
Molmasse:	350,58356 g/mol
Wirkstoffgruppe	Organophosphat

Chlorpyrifos ist ein Insektizid mit Berührungs-, Fraß und Atemwirkung. Es wird durch Blätter und Wurzeln absorbiert und wirkt als Hemmstoff der Cholinesterase. Chlorpyrifos, das in allen EU-Mitgliedsländern außer Finnland und Schweden zugelassen ist, wird vor allem im Obstbau eingesetzt.

Die in der Tabelle 2.19-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass für die Verbindung aufgrund der relativ niedrigen Wasserlöslichkeit zusammen mit dem hohen KOC-Wert bzw. des hohen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten tendenziell eine geringe Verlagerungstendenz in Böden zu erwarten ist. In Oberflächengewässern kann von Anreicherungen im Sediment/Schwebstoff und in Lebewesen ausgegangen werden.

Vor allem das hohe Wirkpotenzial von Chlorpyrifos war Grund für die Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie, die zur Einstufung als "prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung" führte (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Chlorpyrifos zeigt gegenüber Kleinkrebsen, Fischen und Insekten die höchste Toxizität und erweist sich gegenüber Algen als weniger toxisch. Der NOEC-Wert für Kleinkrebse beträgt 0,005 µg/l.

Abbaubarkeit

Chlorpyrifos hydrolysiert langsam. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse steigt mit dem pH-Wert und der Anwesenheit von Kupfer oder anderen Metallen. Im Boden werden mäßige Halbwertszeiten von bis zu 4 Monaten beobachtet.

Bioakkumulation

Ein Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient von 5 weist darauf hin, dass eine Bioakkumulation gegeben ist und ein sekundäres Intoxikationsrisiko nicht ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 2.19-2: Stoffeigenschaften von Chlorpyrifos (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle
Farbe:	weiß bis gelb
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	43,0 °C
Siedepunkt:	nicht destillierbar
Dampfdruck:	2,4 mPa bei 25 °C
Wasserlöslichkeit:	2,000 mg/l bei 20 °C
K _{OC} -Wert:	6.000-8.000 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (log pow):	4,960
relative Dichte:	1,3980
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	DT50: 7 d (pH 10)

2.19.2 Monitoring-Ergebnisse

Chlorpyrifos wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt. Gewässerbelastungen sind bisher nicht beobachtet worden.

Analytik

Chlorpyrifos lässt sich nach Festphasenextraktion bzw. Festphasenmikroextraktion und anschließender GC/NPD- bzw. GC/MS-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,001 µg/l bestimmen. Aufgrund des Kow-Wertes und der Wasserlöslichkeit sollten neben Wasser auch die Schwebstoffe und Sedimente als Analysenmedien mit berücksichtigt werden.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Chlorpyrifos in Messstellen zur Trinkwassergewinnung (Grund- und Oberflächenwasser) aus dem Jahr 1996 führte bei 1066 Einzelmessungen zu keinem Positivbefund. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte bei 665 Einzelbestimmungen im Oberflächenwasser zu keinem Positivbefund.

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Chlorpyrifos in Messstellen zur Trinkwassergewinnung (Grund- und Oberflächenwasser) aus dem Jahr 1996 führte bei 1066 Einzelmessungen zu keinem Positivbefund. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte bei 2301 Einzelbestimmungen (allerdings nur 5 in echtem Grundwasser) zu keinem Positivbefund. Bei dem überwiegenden Probestellen wurden Grundwasserstellen mit Oberflächeneinfluss beprobt (z. B. Uferfiltrat).

2.19.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Chlorpyrifos wird gewonnen durch Reaktion von 3,5,6-Trichlor-2-Pyridinol mit Diethyl-chlorthiophosphat in Gegenwart von Natriumcarbonat. Es gibt keine Angaben zu Chlorpyrifos in der IUCLID-Datenbank der EU-Kommission. EUROCHLOR gibt die Produktion von Chlorpyrifos in Europa mit 3.000 bis 4.000 Tonnen pro Jahr an. Produktionsstätten für Chlorpyrifos befinden sich in Dänemark und Großbritannien. In Deutschland wird Chlorpyrifos laut EUROCHLOR nicht produziert. Der Verbrauch innerhalb der EU sind 1.000 Tonnen. Es ergibt sich dadurch ein Export aus der EU von 2.000 bis 3.000 Tonnen pro Jahr.

Vertrieben wird Chlorpyrifos in Deutschland durch

- Bayer Vital, Leverkusen
- DowAgro Sciences, München
- GABI-Biochemie Hündersen, Bad Salzuflen
- Schacht GmbH, Braunschweig
- Scotts Celaflur GmbH, Ingelheim

Verwendung

Bevorzugte Anwendungen von Chlorpyrifos sind gegen die Blutlaus an Äpfeln und die Obstmade an Kernobst, sowie gegen beißende Insekten an Kernobst, Pflaumen und Zwetschen. Außerdem findet Chlorpyrifos Anwendung gegen Ameisen an Zierpflanzen und gegen Drahtwürmer und Moosknopfkäfer an Zuckerrüben. Weitere Anwendungen sind gegen Hausfliegen, Haushalts- und Lagerschädlinge, Kleidermotten und Parasiten an Haustieren. Schließlich wird es auch als Stallspritzmittel und in der Moskitobekämpfung angewendet.

Chlorpyrifos ist zur Zeit in allen EU-Mitgliedsländern außer Finnland und Schweden zugelassen.

2.19.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Chlorpyrifos ist ein zugelassener Wirkstoff nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG). Es ist zur Zeit in allen EU-Mitgliedsländern außer Finnland und Schweden zugelassen. Die Entscheidung über eine Aufnahme von Chlorpyrifos in den Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EG in der die in der Europäischen Union zugelassenen Pflanzenschutzmittel aufgeführt werden, ist noch nicht gefallen.

Die deutschen Zulassungsbehörden haben die Anwendung von Chlorpyrifos durch folgende Bestimmung eingeschränkt:

Chlorpyrifos darf auf Flächen, von denen die Gefahr einer Abschwemmung in Gewässer - insbesondere durch Regen oder Bewässerung - gegeben ist, nicht angewendet werden. In jedem Fall sind folgende Mindestabstände zu Oberflächengewässern bei der Anwendung des Mittels einzuhalten:

- *Zierpflanzenbau: 10 Meter*
- *Gemüsekulturen: 10 Meter*

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten folgende Qualitätsziele festgelegt worden:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU		aquatische Lebensgemeinschaft	0,0005			Frimmel, 2002

- DEU = Deutschland
EU = Europa
QZ = Qualitätsziel (quality objective)
Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 24/25, R 50/53, S (1/2), S 36/37, S 45, S 60, S 61

2.19.5 Emissionspfade

Chlorpyrifos wird in Deutschland nicht produziert, so dass mögliche produktionsbedingte Austräge für diese Substanz ausgeschlossen werden können. Aufgrund seiner Stoffeigenschaften besitzt Chlorpyrifos außerdem nur eine geringe Verlagerungstendenz in Böden, so dass unter Berücksichtigung der Anwendungsauflage nur eine relativ geringe Gefahr besteht, dass die Substanz in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird. Dies wird durch die Ergebnisse von Monitoring-Programmen bestätigt, in denen es bisher zu keinen Chlorpyrifos-Befunden gekommen ist.

2.19.6 Handlungsmöglichkeiten

Da Chlorpyrifos in Deutschland nicht produziert wird und zur Zeit auch nicht in Gewässern nachgewiesen wird, besteht momentan kein Handlungsbedarf für weitergehende Emissionsbegrenzungen, z. B. durch gezielte Anwendungsbeschränkungen.

2.20 Diuron

2.20.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.20-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	N'-3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff
Cas-Nr.:	330-54-1
ICSC-Nr.:	
Index-Nr.:	006-015-00-9
EINECS-Nr.:	206-354-4
Synonyme:	N'-(3,4-Dichlorophenyl)-N,N-Dimethylurea; DMU; DCMU; 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-Dimethylurea; Diurex; Aguron; M Velpar; 1,1-Dimethyl-3-(3,4-Dichlorophenyl)urea; Karmex; Urox D; Direx 4L; Direx 80W; Diuron 4L; Diuron 80; Karmex 80W; Karmex DL; Cekiuron; Crisuron; Dailon; Di-on; Diater; Unidron; Vonduron; Xarmex, Krovar; Drexel Diuron 4L; Dynex; 1-(3,4-Dichlorophenyl)-3,3-dimethylurea; Diuron ;
Summenformel:	C9 H10 Cl2 N2 O
Molmasse:	233,0968
Wirkstoffgruppe:	Harnstoff-Derivat

Diuron ist ein systemisches Herbizid, die Aufnahme erfolgt überwiegend über die Wurzel. Innerhalb der Pflanze erfolgt akropetaler Transport (d. h. Substanz wird im aufsteigenden Saftstrom der Pflanze geleitet), was zu einer Anreicherung im oberen Teil der Pflanze führt. Eine Aufnahme über die Blätter ist begrenzt möglich. Diuron hemmt die Photosynthese. Der Wirkungsgrad ist stark von der Bodenfeuchtigkeit abhängig.

Die in der Tabelle 2.20-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der Kombination von Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbaubarkeit ein Verlagerungspotenzial aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangt kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird. Dies belegen verschiedene Monitoringprogramme der Wasserversorgungsinstitute.

Vor allem das hohe Expositionspotenzial von Diuron war Grund für die Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie, die zur Einstufung "prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung" führte (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Diuron besonders gegenüber Algen und Wasserpflanzen eine hohe Toxizität. Der NOEC-Wert für Algen beträgt 0,46 µg/l.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in reinem Wasser sehr stabil. Im Boden werden Halbwertszeiten von mehreren Monaten beobachtet.

Bioakkumulation

Das Bioakkumulationspotenzial kann mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten abgeschätzt werden. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist auch das Akkumulationspotenzial. Bei einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (log pow) von 2,8 ist mit keiner Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen.

Tabelle 2.20-2: Physiko-chemische Stoffeigenschaften (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle
Farbe:	weiß
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	158 °C
Siedepunkt:	180,0 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	1,1 10 ⁻⁶ Pa bei 25 °C
Wasserlöslichkeit:	42,00 mg/l bei 20 °C
K _{OC} -Wert:	400 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	2,82
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	stabil (gegen Hydrolyse in reinem Wasser)
im Boden:	DT50: 3 bis 5 Monate

2.20.2 Monitoring-Ergebnisse

Diuron wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt. Im Grundwasser werden geringe Konzentrationen gefunden. Oberflächengewässer sind allerdings zum Teil relativ hoch belastet. Vergleicht man die Konzentrationsänderungen in den letzten Jahren, so scheint (noch) keine Reduzierung der Konzentrationen trotz der Anwendungsbeschränkungen einzutreten.

Analytik

Diuron lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender HPLC/DAD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,25 µg/l nachweisen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Diuron in oberflächenwasserdominierten Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte zu 120 Positivbefunden bei insgesamt 465 Proben. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an 26 Probenahmestellen. Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l wurden an 24 Probenahmestellen nachgewiesen mit einem Maximalgehalt von 2,027 µg/l.

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland ist in <http://www.ime.fhg.de/download/commmps> aufgeführt. Verglichen mit dem Qualitätsziel von 0,006 µg/l der IKS (Tabelle 2.20-4) liegen die aktuellen Konzentrationen in den großen Flüssen deutlich (d.h. etwa um einen Faktor 10) zu hoch.

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Diuron in Grundwasser aus dem Jahr 1996 führte zu 58 Positivbefunden bei insgesamt 630 Proben. Das 90. Perzentil der Konzentration lag bei 2,20 µg/l und einem Maximalwert von 5,5 µg/l. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an sieben Probenahmestellen. Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l wurden an zwei Probenahmestellen nachgewiesen mit einem Maximalgehalt von 0,21 µg/l.

2.20.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Diuron kann durch Reaktion von 3,4-Dichlorphenylisocyanat mit Dimethylamin gewonnen werden. Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Diuron mit einem Volumen von 10.000 – 50.000 Tonnen in der EU in der Datenbank IUCLID klassifiziert. Laut EUROCHLOR wurden in der EU 1995 aber nur etwa 3.000 Tonnen verkauft. Die weltweite Produktion von Diuron betrug im gleichen Jahr lediglich etwa 15.000 Tonnen.

Deutsche Produzenten von Diuron waren Aventis und BAYER. Die Höhe der Produktion ist nicht bekannt. Insgesamt werden in Deutschland jährlich 7.200 Tonnen Wirkstoffe vom Typ "Harnstoff-Derivat" produziert. Davon dürfte auf Diuron allerdings nur ein geringer Anteil entfallen. Dies wird durch Angaben des Industrieverbands Agrar bestätigt, der den Verbrauch von Diuron mit 200-500 Tonnen klassifiziert.

Verwendung

Diuron wird meist kombiniert mit anderen Herbiziden, bevorzugt als Totalherbizid auf Wegen und Plätzen, in der Regel gegen aus Samen auflaufende ein- und zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt. Es wirkt auch gut gegen Moose und Algen. Selektiv verwendet man es zur Unkrautbekämpfung in Spargel, Weinbau, Ziergehölzen und unter Kernobst. Bis zu dem freiwilligen Verzicht der Deutschen Bahn Mitte der 90er Jahre war Diuron das wichtigste Herbizid zur Vegetationskontrolle im Gleisbereich.

Diuron fand in der Vergangenheit auch Verwendung als Biozid in Farben und Lacken und Antifoulings (biozide Wirkstoffe in Schiffsfarben). In Europa wurden im Jahr 1998 25 – 42 t dieser Substanz eingesetzt (EU, 2001). Der Diuron-Gehalt in diesen Produkten beträgt 2-4% (Bayer AG, 1999). Im Baubereich wird Diuron als Herbizid (Algizid) in Fassadenanstrichen und Pflastersteinen eingesetzt.

2.20.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Diuron ist ein zugelassener Wirkstoff nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG). Es ist zur Zeit in allen EU-Ländern außer Finnland, Schweden und den Niederlanden zugelassen. Eine Entscheidung über die Aufnahme in den Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EG: ist noch nicht gefallen, da die Substanz erst in der 2. Phase (Beginn Dezember 2003) evaluiert werden soll.

Die deutschen Zulassungsbehörden haben 1999 die Anwendung von Diuron eingeschränkt. Verboten ist der Einsatz von Diuron aufgrund der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung:

- (1) auf Gleisanlagen,
- (2) auf nicht versiegelten Flächen, die mit Schlacke, Splitt, Kies und ähnlichen Materialien befestigt sind (Wege, Plätze und sonstiges Nichtkulturland), von denen die Gefahr einer unmittelbaren oder mittelbaren Abschwemmung in Gewässer oder in Kanalisation, Dränagen, Straßenabläufe sowie Regen- und Schmutzwasserkanäle möglich ist,
- (3) auf oder unmittelbar an Flächen, die mit Beton, Bitumen, Pflaster, Platten und ähnlichen Materialien versiegelt sind (Wege, Plätze und sonstiges Nichtkulturland), von denen die Gefahr einer unmittelbaren oder mittelbaren Abschwemmung in Gewässer oder in Kanalisation, Dränagen, Straßenabläufe sowie Regen- und Schmutzwasserkanäle möglich ist.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU	QZ	A	0,05			Texte 08/01, 2001
DEU	QZ	T	0,1			Texte 08/01, 2001
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Lebensgemein- schaft	0,006	Wasser		IKSR, 2000
DEU		aquatische Lebensgemein- schaft	0,046			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 EU = Europa
 A = aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
 T = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser
 IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 QZ = Qualitätsziel
 Texte 08/01 = Kussatz, C. et al.: Quality Targets for Active Ingredients of Pesticides to Protect Inland Surface Waters, Umweltbundesamt, Texte 08/01, 2001
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 22, R 40, R 48, R 22, R 50, R 53, S (2), S 22, S 23, S 37, S 46, S 60, S 61

2.20.5 Emissionspfade

Bach et al. haben 1999 die Pflanzenschutzmitteleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands bilanziert. Aufgrund der Ergebnisse (siehe Tabelle 2.20-3) muss davon ausgegangen werden, dass die Diuron-Einträge nur zu einem sehr geringen Teil über diffuse Quellen aus der Landwirtschaft in die Gewässer eingetragen werden.

Tabelle 2.20-3: Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Diuron in Oberflächengewässer in kg

Eintragspfad	Mittelwert	mögliche Spannbreite
Runoff	7	4-14
Dränagen	0	0
Abdrift	0	0
Gesamt	7	4-14

Die dominierende Bedeutung für Diuron weisen Bach et al. den Punktquellen zu. Für die Flussgebiete von Rhein, Main, Nidda und Ruhr wurde der Anteil der Punktquellen (vor allem Hofabläufe) an der Gesamtfracht der landwirtschaftlichen Wirkstoffe auf rd. 70 Prozent bis 90 Prozent geschätzt. Geschätzte Jahresfrachten sind für diese Flussgebiete in der Tabelle 2.20-4 zusammengestellt: Einträge aus Punktquellen können aber aufgrund unterschiedlicher Agrarstrukturen regional von unterschiedlicher Bedeutung sein.

Tabelle 2.20-4: Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten in Flussgebieten (1994) in kg

Eintragspfad	Mittelwert
Rhein bei Köln	2.620
Main bei Bischofsheim	720
Nidda bei Praunheim	35
Ruhr bei Westhofen	19

Seit dem Jahr 1996 hat die Deutsche Bahn freiwillig auf den Einsatz von Diuron zur Vegetationskontrolle im Gleisbereich verzichtet. Aufgrund des technischen Aufbaus der Bahnstrecken wird allgemein davon ausgegangen, dass bei Herbizidanwendungen in diesem Bereich die Gefahr des Austrags in Oberflächengewässer besonders hoch ist. Deshalb sollte durch die Entscheidung der Deutschen Bahn AG der Eintrag von Diuron in Oberflächengewässer nach 1995 signifikant reduziert worden sein.

Berücksichtigt man die Analyse von Bach et al. (1999), so sind für Diuron die durch die Herstellung bedingten Einträge gegenüber den aufgrund der Verwendung als Biozid entstehenden Belastungen (vor allem Einträge über Kläranlagen) niedrig. Dies stimmt mit der Bestandsaufnahme zur Einleitung rheinrelevanter Stoffe im deutschen Rheineinzugsgebiet der IKSР für das Jahr 2000 überein (IKSR, 2001). Bei dieser wurde eine jährliche Gesamtfracht für die industrielle Direkteinleitungen von 47 kg bilanziert (Bayer AG, Werk Dormagen).

2.20.6 Handlungsmöglichkeiten

Wie die Analyse von Bach et al. 1999 zeigt, ist die Gefahr des Auswaschung von Diuron gering, sofern es im landwirtschaftlichen Bereich ordnungsgemäß eingesetzt wird. Es ist deshalb davon auszugehn, dass die in vielen Gewässern nachweisbaren Diuron-Einträge durch nicht-landwirtschaftliche (kommunale) Anwendungen über Punkteinträge verursacht werden. Mögliche Belastungen könnten außerdem durch das Reinigen von Spritzgeräten im Hof, wie sie Bach et al. vermuten, verursacht sein. Eine wichtige Emissionsminderung erfolgte bereits 1996, nachdem die Deutsche Bahn AG 1996 freiwillig auf Diuron zur Herbizidkontrolle im Gleisbereich verzichtet hat. Da die Diuron-Einträge nach dieser Zeit dennoch nicht signifikant abnahmen, wurde 1999 im Rahmen einer Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung der Einsatz von Diuron weiter eingeschränkt.

Es wird empfohlen, durch Gewässermonitoring zu überprüfen, ob die derzeitigen Anwendungsbestimmungen zum Schutz von Oberflächengewässern ausreichen und - falls die Einträge in der nächsten Zeit nicht deutlich abnehmen - noch weitergehende Einschränkungen für diesen Wirkstoff festzulegen sind.

2.21 Endosulfan

2.21.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Endosulfan ist ein Kontakt- und Magen-Insektizid mit nicht systemischen Eigenschaften. Endosulfan wirkt neurotoxisch und steht im Verdacht, auf das endokrine System und die Reproduktionsfähigkeit zu wirken. In Deutschland besitzt es keine Zulassung. Das Versickerungspotenzial dieser Substanz im Boden ist gering. Über die Sedimentphase könnten aber Endosulfan-Austräge nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer gelangen.

Tabelle 2.21-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	Endosulfan
CAS-Nr.:	115-29-7
ICSC-Nr.:	0742
Index-Nr.:	602-052-00-5
EINECS-Nr.:	204-079-4
Synonyme:	benzo[e][1,3,2]dioxathiepin-3-oxide; Benzoepin; 1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-3-oxo-6,7,8,9,10,10-Hexachloro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin;; 6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide; 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfite;; 1,2,3,4,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]-2-heptene-5,6-bisoxymethylene sulfite; Malix; Thionex; 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol, cyclic sulfate;; alpha,beta-1,2,3,4,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]-2-heptene-5,6-bisoxymethylene sulfite; 1,2,3,4,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hepten-5,6-bisoxymethylene sulfite;; hexachlorohexahydromethano 2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide; crisulfan; devisulfan; endocel; endosol; ensure; hildan; beosit; insectophene; kop-thiodan; thifor; thimul;; thiofor; thiomul; tionel; tiovel; cyclodan; fmc 5462; bio 5,642; hoe 2,671; nia 5462; niagra 5462; oms 570;; Beta-6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-endo-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide; BIO 5462; endosulfan; Endosulfan 35EC;; 1,2,3,4,7,7-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide; 1,2,3,4,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol, cyclic sulfite;; 5-Norbornene-2,3-dimethanol, 1,4,5,6,7,7-hexachloro-, cyclic sulfite; Sulfurous acid, cyclic ester with 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol; Thiodan;; Endosulfan ;
Summenformel:	C9H6Cl6O3S
Molmasse:	406,9226
Wirkstoffgruppe:	Organochlorid oder Sulfitester eines chlorierten Diols

Die in der Tabelle 2.21-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass aufgrund der relativ niedrigen Wasserlöslichkeit und dem hohen K_{OC}-Wert zu erwarten ist, dass

bedeutende Anteile unter Gleichgewichtsbedingungen im Boden vorliegen und Anreicherungen in Sediment/Schwebstoff und Lebewesen zu erwarten sind.

Die Substanz zeichnet sich weder durch ein extremes Wirk- noch ein extremes Expositionspotenzial aus. Erst die Kombination von Expositions- und Wirkpotenzial führte zu einer Bewertung, die eine Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung erforderlich machte (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Endosulfan zeigt besonders gegenüber Fischen und Kleinkrebsen eine hohe Toxizität. Der NOEC-Wert für Fische beträgt 0,05 µg/l.

Abbaubarkeit

Endosulfan hydrolysiert langsam im sauren und basischen Milieu unter Bildung von Diolen und Schwefeldioxid. Im Boden werden Halbwertszeiten von mehreren Monaten beobachtet.

Bioakkumulation

Das Bioakkumulationspotenzial kann mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten abgeschätzt werden. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist auch das Akkumulationspotenzial. Ein Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (log pow) von 4,7 weist darauf hin, dass eine Bioakkumulation gegeben ist und ein sekundäres Intoxikationsrisiko nicht ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 2.21-2: Stoffeigenschaften von Endosulfan (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle; techn.: Lösung; leicht-entzündlich
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	80,0 °C
Siedepunkt:	166,0 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	0,03 Pa bei 50 °C 0,83 mPa bei 20 °C
Wasserlöslichkeit:	0,330 mg/l bei 20 °C
K _{OC} -Wert:	2.000-20.000 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	4,65
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Boden:	DT50 (Schluffiger Lehm, aerob): 27 d DT50 : 70 d

2.21.2 Monitoring-Ergebnisse

Endosulfan wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt. Gewässerbelastungen sind bisher nicht beobachtet worden.

Analytik

Endosulfan lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Endosulfan an Messstellen zur Trinkwassergewinnung (Grund- und Oberflächenwasser) aus dem Jahr 1996 führte bei 3098 Einzelmessungen zu keinem Positivbefund. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte bei 792 Einzelbestimmungen im Oberflächenwasser zu keinem Positivbefund (Skark/Zullei-Seibert, 1999).

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Endosulfan an Messstellen zur Trinkwassergewinnung (Grund- und Oberflächenwasser) aus dem Jahr 1996 führte bei 3098 Einzelmessungen zu keinem Positivbefund. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte bei 884 Einzelbestimmungen im Grundwasser zu keinem Positivbefund (Skark/Zullei-Seibert, 1999).

2.21.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Endosulfan kann durch Reaktion von Hexachlorcyclopentadien mit cis-Buten-1,4-diol zu dem bizyklischen Dialkohol gefolgt von einer Veresterung und Zyklisierung mit Thionylchlorid hergestellt werden. Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Endosulfan mit einem Volumen von 10.000 – 50.000 Tonnen in der EU klassifiziert (IUCLID). EUROCHLOR gibt die aktuelle durchschnittliche Produktion in der EU aber lediglich mit knapp 600 Tonnen pro Jahr an (Durchchnitt der letzten drei Jahre).

Deutsche Produzenten von Endosulfan sind laut IUCLID die HELM AG und Aventis. Die Höhe der Produktion ist nicht bekannt.

Verwendung

Endosulfan ist ein Kontakt- und Magen-Insektizid mit nicht systemischen Eigenschaften. Es wird bevorzugt gegen beißende und saugende Insekten im Obst-, Gemüse-, Hopfen-, Wein- und Ackerbau eingesetzt, im Forst gegen Käfer, z. B. Rapsglanzkäfer, Raupen, Afterraupen, Laub- und Nadelholzläuse und Lärchenblasenfuß.

Neben Deutschland besitzt Endosulfan auch in Schweden, Dänemark und den Niederlanden keine Zulassung.

2.21.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

In Deutschland besitzt Endosulfan keine Zulassung nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG). Die Entscheidung über eine Aufnahme von Endosulfan in den Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EG in der die in der Europäischen Union zugelassenen Pflanzenschutzmittel aufgeführt werden, ist noch nicht gefallen.

Abwasserverordnung (AbwV)

Laut Anhang 48 der Abwasserverordnung (AbwV) über die *Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe* gelten für Endosulfan folgende Regelungen:

- 0,23 g/t bzw. 15 µg/l (Stichprobe) für die Herstellung und Formulierung von Endosulfan im gleichen Betrieb,
- 0,03 g/t bzw. 30 µg/l (Stichprobe) für die Formulierung von Endosulfan.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU	QZ	A	0,005			Texte 08/01, 2001
DEU	QZ	T	0,1			Texte 08/01, 2001
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Le- bensgemeinschaft	0,001	Wasser		IKSR, 2000
DEU		aquatische Le- bensgemeinschaft	0,005			Frimmel, 2002

DEU	=	Deutschland
EU	=	Europa
A	=	aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
T	=	Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser
IKSR	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
QZ	=	Qualitätsziel
Texte 08/01	=	= Kussatz, C. et al.: Quality Targets for Active Ingredients of Pesticides to Protect Inland Surface Waters, Umweltbundesamt, Texte 08/01, 2001
IKSR, 2000	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
Frimmel, 2002	=	Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Kein Wert vorliegend
R + S-Sätze	R 24, R 25, R 36, R 50, R 53, S (1/2), S 36, S 37, S 45, S 60, S 61

2.21.5 Emissionspfade

Da Endosulfan in Deutschland keine Zulassung mehr besitzt, sind auch keine Punkteinträge aus der Landwirtschaft oder anderer Verbraucher zu erwarten. Gewässereinträge für Endosulfan sind allerdings bei der Produktion zu erwarten. Wird die europaweite Produktion von Endosulfan in Höhe von etwa 600 Tonnen mit dem zulässigen produktionsspezifischen Frachtwert von 0,23 g/t für die Herstellung und Formulierung im gleichen Betrieb kombiniert, so ergibt sich eine aktuell zugelassene, europaweite, produktionsbedingte Direkteinleitung von 138 g pro Jahr. Dies stimmt mit der Bestandsaufnahme zur Einleitung rheinrelevanter Stoffe im deutschen Rheineinzugsgebiet der IKSР für das Jahr 2000 überein (IKSR, 2001), die keine industrielle Direkteinleitungen für diesen Fluss mehr bilanzieren konnte, weil die Konzentrationen deutlich unter der Nachweisgrenze blieben.

2.21.6 Handlungsmöglichkeiten

Da Endosulfan zur Zeit keine Zulassung besitzt und auch keine Oberflächenwasser-Befunde in Monitoring-Programmen aufgetreten sind, besteht zur Zeit kein Handlungsbedarf für weitere Stoffregelungen. Eine andere Situation würde sich ergeben, falls Endosulfan als prioritärer gefährlicher Stoff eingestuft wird. In jenem Fall müsste durch geeignete Maßnahmen sichergestellt werden, dass keine produktionsbedingten Emissionen dieses Stoffs auftreten.

2.22 Isoproturon

2.22.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.22-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	Isoproturon
CAS-Nr.:	34123-59-6
EINECS-Nr.:	251-835-4
Synonyme:	Alon; Arelon; Belgran; Graminon; IP50; Tolkan; N,N-dimethyl-N'-(4-(1-methylethyl)phenyl)urea; DPX 6774; 3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea
Summenformel:	C12H18N2O
Molmasse:	206,287 g/mol
Wirkstoffgruppe:	Harnstoff-Derivat

Isoproturon ist ein selektives Vor- und Nachlaufherbizid. Es wirkt über den Boden und über das Blatt durch Hemmung des photosynthetischen Elektronentransports. Der Transport in der Pflanze erfolgt vornehmlich im Xylem, weniger im Phloem. Isoproturon ist in allen EU-Mitgliedsländern außer Dänemark und Finnland zugelassen. Im Februar 2002 wurde Isoproturon in den Anhang I von 91/414/EG aufgenommen, in der die in der EU zugelassenen Wirkstoffe zusammengestellt sind.

Die in der Tabelle 2.22-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der Kombination von Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbaubarkeit ein Verlagerungspotenzial aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangen kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird. Dies belegen verschiedene Monitoringprogramme.

Erst die Kombination von Expositions- und Wirkpotenzial führte zu einer Bewertung, die eine Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung erforderlich machte (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Isoproturon gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 2 µg/l), erweist sich aber auch gegenüber Fischen und Kleinkrebsen als toxisch.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser sehr stabil. Im Boden werden Halbwertszeiten unterhalb eines Monats beobachtet.

Bioakkumulation

Das Bioakkumulationspotenzial kann mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten abgeschätzt werden. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist auch das Akkumulationspotenzial. Bei einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (log pow) von 2,5 ist mit keiner Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen.

Tabelle 2.22-2: Stoffeigenschaften von Isoproturon (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Aggregatzustand:	fest
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	153 – 156 °C
Siedepunkt:	
Dampfdruck:	0,0024 mPa bei 20 °C
Wasserlöslichkeit:	ca. 65 mg/l bei 22 °
K _{OC} -Wert (Sorptionskonstante bez. auf org C):	85 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	2,5
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	sehr stabil gegenüber Licht, Säuren und Basen. Hydrolytische Spaltung in starken Basen beim Erhitzen.
im Boden:	DT50: 6 – 23 d

2.22.2 Monitoring-Ergebnisse

Isoproturon wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt und wird in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Die Ergebnisse deuten auf eine Erhöhung der Konzentrationen in den 90er Jahren hin.

Analytik

Isoproturon lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,01 µg/l nachweisen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Isoproturon in oberflächenwasserdominierten Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte zu 97 Positivbefunden bei insgesamt 683 Proben (alle unterhalb von 0,1 µg/l, dem Qualitätsziel der IKSR, siehe Tabelle 2.22-3). Eine vergleichbare Untersu-

chung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an 14 Probenahmestellen. Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l wurden an 11 Probenahmestellen nachgewiesen, mit einem Maximalgehalt von 2,8 µg/l.

Laut Bach et al. (1999) wurden im Rhein bei Köln zwischen den Jahren 1990 und 1995 mit steigender Tendenz Konzentrationen über 0,1 µg/l gemessen. In der Nidda scheint sich dagegen ein abnehmender Trend abzuzeichnen, während die Ruhr über die letzten Jahre ein weitgehend gleiches Bild der Isoproturon-Nachweise zeigt.

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland ist in <http://www.ime.fhg.de/download/commps> aufgeführt. Es wird deutlich, dass im Allgemeinen die Konzentrationen unterhalb des Qualitätsziels von 0,1 µg/l liegen. Allerdings wurden an den Rhein-Messstellen Kenzem, Kostheim, Mannheim und Niedaltdorf Mittelwerte oberhalb des Zielwerts bis zu 0,16 µg/l beobachtet.

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Isoproturon im Grundwasser aus dem Jahr 1996 führte zu 33 Positivbefunden bei insgesamt 1188 Proben. Das 90. Perzentil der Konzentration lag bei 0,028 µg/l und einem Maximalwert von 0,09 µg/l. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an 11 Probenahmestellen. Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l wurden an drei Probenahmestellen nachgewiesen, mit einem Maximalgehalt von 0,17 µg/l.

2.22.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Isoproturon mit einem Volumen von 10.000 – 50.000 Tonnen in der EU in der Datenbank IUCLID klassifiziert. Produktionsfirmen für Isoproturon in Europa sind Aventis und Novatis. Laut Angaben des Statistischen Bundesamts werden in Deutschland jährlich 7.200 Tonnen Wirkstoffe vom Typ "Harnstoff-Derivat" produziert. Der Anteil des Isoproturons dürfte aufgrund seines hohen Marktanteils erheblich sein. 1999 betrug der Export der Harnstoff-Derivate 6.800 Tonnen, der Import 3.100 Tonnen (Angaben des Statistischen Bundesamtes). Der Verbrauch von Isoproturon wird vom Industrieverband Agrar in der Klasse >1.000 Tonnen angegeben.

Verwendung

Die bevorzugten Anwendungen (jeweils Vor- und Nachlauf) sind in Winterweizen, Wintergerste, Roggen, Sommergerste und Sommerweizen gegen Unkräuter (*Alopecurus myosuroides*, *Apera spicaventi*, *Poa spp.*, sowie Kamille und Vogelmiere).

Isoproturon ist in allen EU-Mitgliedsländern außer Dänemark und Finnland zugelassen.

2.22.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Isoproturon ist ein zugelassener Wirkstoff nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG). Im Februar 2002 wurde Isoproturon in den Anhang I von 91/414/EG aufgenommen, in der die in der EU zugelassenen Wirkstoffe zusammengestellt sind.

Zum Schutz der aquatischen Umwelt sind in Deutschland eine Reihe von speziellen Anwendungsbestimmungen für den Einsatz von Isoproturon festgelegt worden:

- *Anwendungsflüssigkeiten und deren Reste, Mittel und dessen Reste, entleerte Behältnisse oder Packungen sowie Reinigungs- und Spülflüssigkeiten nicht in Gewässer gelangen lassen. Dies gilt auch für indirekte Einträge über die Kanalisation, Hof- und Straßenabläufe sowie Regen- und Abwasserkanäle.*
- *Keine Anwendung auf Böden mit einem mittleren Tongehalt größer/gleich 30 Prozent.*
- *Zwischen behandelten Flächen mit einer Hangneigung von über 2 Prozent und Oberflächengewässern - ausgenommen nur gelegentlich wasserführender, aber einschließlich periodisch wasserführender - muss ein mit einer geschlossenen Pflanzendecke bewachsener Randstreifen vorhanden sein. Dessen Schutzfunktion darf durch den Einsatz von Arbeitsgeräten nicht beeinträchtigt werden. Er muss eine Mindestbreite von 10 m haben. Dieser Randstreifen ist nicht erforderlich, wenn entweder ausreichende Auffangsysteme für das abgeschwemmte Wasser bzw. den abgeschwemmten Boden vorhanden sind, die nicht in ein Oberflächengewässer münden, bzw. mit der Kanalisation verbunden sind oder die Anwendung im Mulch- oder Direktsaatverfahren erfolgt.*
- *Keine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand mit einem C_{org}-Gehalt kleiner als 1 Prozent.*
- *Zwischen der behandelten Fläche und einem Oberflächengewässer - ausgenommen nur gelegentlich wasserführender, aber einschließlich periodisch wasserführender - muss mindestens folgender Abstand bei der Anwendung des Mittels eingehalten werden:

 - Ackerbaukulturen: 20 Meter
 - Keine Anwendung auf gegränten Flächen zwischen dem 01. Juni und dem 01. März.*

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU	QZ	A	0,3			Texte 08/01, 2001
DEU	QZ	T	0,1			Texte 08/01, 2001
IKSR	QZ	Rhein, Trinkwasser	0,1	Wasser		IKSR, 2000
DEU		Trinkwasserversorgung	0,1			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 EU = Europa
 A = aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
 T = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser
 IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 QZ = Qualitätsziel
 Texte 08/01 = Kussatz, C. et al.: Quality Targets for Active Ingredients of Pesticides to Protect Inland Surface Waters, Umweltbundesamt, Texte 08/01, 2001
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
R + S-Sätze	R 22, R 40, R 50, R 53, S 2, S 36, S 37, S 60, S 61

2.22.5 Emissionspfade

Isoproturon ist ein Pflanzenschutzmittelwirkstoff mit einem hohen Marktanteil. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die Hauptemissionen in die Umwelt aufgrund des Einsatzes dieser Substanz erfolgen. Bach et al. (1999) haben die Pflanzenschutzmitteleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands bilanziert. Die Ergebnisse sind für Isoproturon in der Tabelle 2.22-3 zusammengestellt:

Tabelle 2.22-3: Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Isoproturon in Oberflächengewässer in kg

Eintragspfad	Mittelwert	mögliche Spannbreite
Runoff	1.278	0-2.852
Dränagen	947	0-6.680
Abdrift	20	4-33
Gesamt	2.245	5-9.565

Die größere Bedeutung weisen Bach et al. (1999) allerdings weniger den diffusen als vielmehr den Punktquellen zu. Für die Flussgebiete von Rhein, Main, Nidda und Ruhr wurde der Anteil der Punktquellen (Hofabläufe) an der Gesamtfracht der landwirtschaftlichen Wirkstoffe auf rund 70 bis 90 Prozent geschätzt. Geschätzte Jahresfrachten sind für diese Flussgebiete in der Tabelle 2.22-4 zusammengestellt:

Tabelle 2.22-4: Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten in Flussgebieten (1994) in kg

Eintragspfad	Mittelwert
Rhein bei Köln	6.110
Main bei Bischofsheim	1.110
Nidda bei Praunheim	49
Ruhr bei Westhofen	42

2.22.6 Handlungsmöglichkeiten

Isoproturon ist ein Pflanzenschutzmittel mit großem Marktanteil. Trotz einer Reihe von Anwendungsbestimmungen zum Schutz vor Einträgen in die benachbarte Umwelt wird der Wirkstoff in zunehmenden Konzentrationen in Oberflächengewässern gefunden. Dies wird auch durch die Untersuchung von Bach et al. (1999) bestätigt: von den 44 Wirkstoffen in der Untersuchung wurden für Isoproturon die deutlich höchsten diffusen Einträge berechnet.

Da momentan Gewässerkonzentrationen oberhalb des Qualitätsziels beobachtet werden, wird empfohlen, die derzeitigen Anwendungsbestimmungen zu überprüfen und gegebenenfalls weitere Einschränkungen der Anwendung auszusprechen.

Da Bach et al.(1999) den Punkteinrägen über Klärwerke (z. B. über Hofabläufe bei der Spritzenreinigung) eine große Bedeutung für die Gesamtbelastung zuweisen, könnten außerdem durch verstärkte Aufklärungskampagnen beim Verursacher Emissionsminderungen erreicht werden. Falls Isoproturon als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft wird, müsste darüber hinaus durch geeignete Maßnahmen sichergestellt werden, dass keine produktionsbedingten Emissionen dieses Stoffes auftreten.

2.23 Lindan

2.23.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.23-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	Lindan
CAS-Nr.:	58-89-9
ICSC-Nr.:	0053
Index-Nr.:	602-043-00-6
EINECS-Nr.:	200-401-2
Synonyme:	Benzene hexachloride; gamma BHC; Isotox; 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane; gamma-hexachlorocyclohexane; Benhexachlor; Kwell-R; gamma-BHC Benhexachlor; BHC; Hexachlorane; 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane gamma isomer; 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (1alpha,2alpha,3beta,4alpha,5alpha,6beta); gamma-1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane; gamma-HCH; 1alpha,2alpha,3beta,4alpha,5alpha,6beta-Hexachlorocyclohexane; gamma-benzene hexachloride; gamma hexachlor; Aparasin; Aphtitria; Esoderm; Gammalin; Gamene; Gamiso; Gammexane; Gexane; Jacutin; Kwell; (1alpha,2alpha,3beta,4alpha,5alpha,6beta)-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane;
Summenformel:	C ₆ H ₆ Cl ₆
Molmasse:	290,8314
Wirkstoffgruppe:	chlorierter Kohlenwasserstoff

Lindan ist ein Insektizid mit Fraßgift-, Atemgift- und Berührungsgiftwirkung. Lindan ist in Deutschland nicht zugelassen, konnte aber prinzipiell noch bis zum Juni 2002 angewendet werden, falls eine Zulassung beantragt worden wäre. Die Verwendung dieses Wirkstoffs ist inzwischen in der europäischen Union ausgelaufen. Lindan wird in Deutschland nicht mehr produziert. Es ist im POP-Protokoll des Luftreinhalteübereinkommens der UNECE aufgeführt, das im Mai 2002 von der Bundesrepublik Deutschland ratifiziert wurde.

Die in der Tabelle 2.23-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass Lindan eine Tendenz zur Verflüchtigung hat. Selbst wenn es in den Boden eingearbeitet wird, kann es in die Atmosphäre gelangen und aufgrund seiner Langlebigkeit global verteilt werden. Lindan zeigt außerdem persistente Eigenschaften im Boden. Die Gefahr der Bioakkumulation ist ebenfalls aufgrund der Stoffeigenschaften gegeben.

Die Kombination von Expositions- und Wirkpotenzial führte zu einer Bewertung, die eine Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie als prioritär gefährlicher Stoff erforderlich machte (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Lindan zeigt besonders gegenüber Kleinkrebsen, Fischen und Insekten eine hohe Toxizität. Zur Berechnung eines Qualitätsnorm-Vorschlages liegen NOEC-Werte der Organismengruppen Algen, Kleinkrebse und Fische aus längerfristigen Untersuchungen vor. Der NOEC-Wert für Krebse beträgt 0,8 µg/l.

Abbaubarkeit

Lindan ist besonders stabil gegenüber Licht, Luft, Temperaturen bis 180°C und Säure. Unter Umweltbedingungen ist Lindan gegen Hydrolyse stabil.

Bioakkumulation

Der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten weist auf eine leichte Bioakkumulation hin, so dass ein sekundäres Intoxikationsrisiko nicht ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 2.23-2: Stoffeigenschaften von Lindan (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver, Handelsprodukt: auch Flüssigkeit
Farbe:	weiß bis gelb-braun
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	113,0 °C
Siedepunkt:	323,4 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck:	10 mPa bei 20,0 °C
Wasserlöslichkeit:	7,0 mg/l bei 20,0 °C
K _{OC} -Wert:	640-7.000 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	3,2
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	< 1 % nach 28 d (Sonnenlicht) DT50: 35 – 36 d bei 25 °C, pH: 9
im Boden:	DT50: 260d
in der Atmosphäre:	große Spannbreite: DT50: 5 Tage bis 30 Jahre

2.23.2 Monitoring-Ergebnisse

Im Allgemeinen gehen die Konzentrationen von Lindan in der Umwelt zurück. Dies wird vor allem in den Abbildungen 2.23-1 und 2.23-2 deutlich, in denen Daten der Umweltpolenbank für die 90er Jahre zusammengestellt wurden.

Analytik

Lindan lässt sich in der Wasserphase durch Festphasenextraktion und anschließender GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Tabelle 2.23-3: Lindan-Konzentrationen in Oberflächengewässern in Deutschland (Rippen, 2000)

Typ	Ort und Jahr	Konzentration	Bemerkung
Wasser	Rhein Kleve-Bimmern, 1970	140 ng/l	
	Rhein Kleve-Bimmern, 1975	60 ng/l	
	Rhein Kleve-Bimmern, 1980	17 ng/l	
	Rhein Kleve-Bimmern, 1985	10 ng/l	
	Rhein Kleve-Bimmern, 1995	3 ng/l	
Sediment	Elbe, Schnackenburg, 1987	6-36 µg/kg TS	Monatsmischproben
	Elbe, Schnackenburg, 1990	2,8-39 µg/kg TS	Monatsmischproben
	Elbe, Schnackenburg, 1991	0,1-11 µg/kg TS	Monatsmischproben
	Elbe, Schnackenburg, 1993	2,6 µg/kg TS	Mittelwert
	Elbe, Schnackenburg, 1995	4,2 µg/kg TS	Mittelwert

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland ist in <http://www.ime.fhg.de/download/commps> aufgeführt. Die Konzentrationen liegen zur Zeit bei 0,01 µg/l mit abnehmender Tendenz. Im Vergleich mit dem Qualitätsziel der IKSР von 0,002 µg/l (siehe Tabelle 2.22-4) sind die aktuellen Konzentrationen aber noch deutlich zu hoch.

Konzentrationen in Biota

Abbildung 2.23-1: Lindankonzentrationen in Aalen (Wattenmeer, Umweltprobenbank)

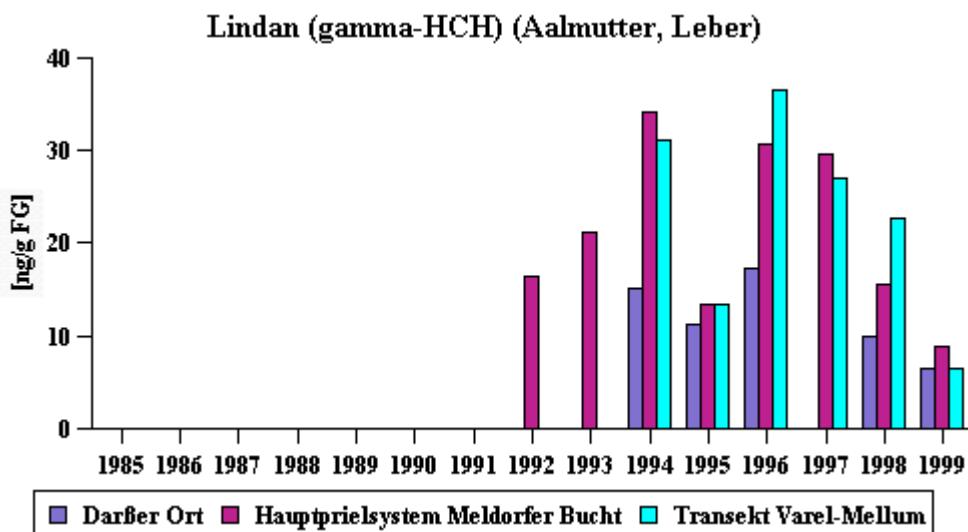
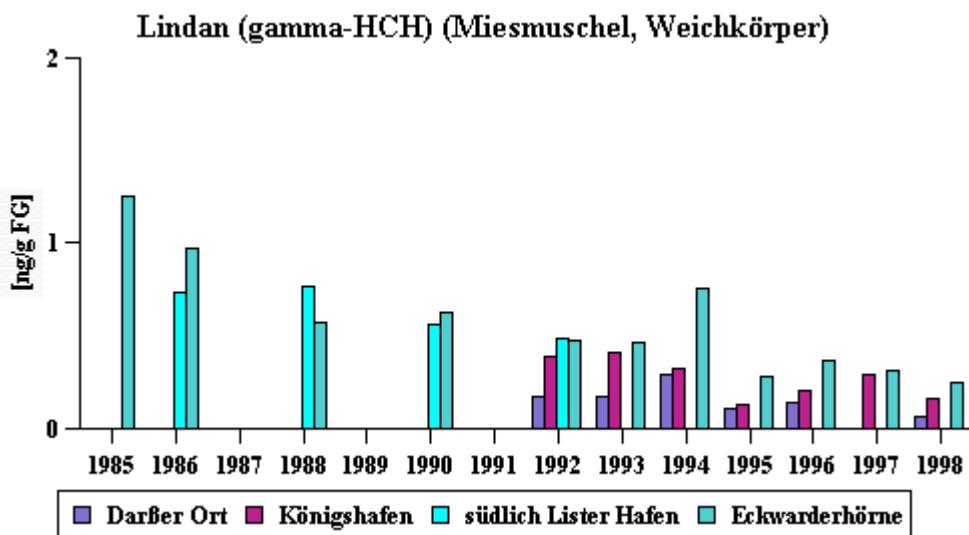


Abbildung 2.23-2: Lindankonzentrationen in Muscheln (Wattenmeer, Umweltprobenbank)



2.23.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Die Herstellung von Lindan erfolgt durch Reaktion von Chlor im Überschuss von Benzol in Gegenwart von Sonnenlicht (es entsteht ein Isomerengemisch). Anschließend wird Methanol oder Essigsäure zugegeben. Abschließend wird eine fraktionielle Kristallisation durchgeführt (US-Library of Medicine, 1999).

Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Lindan mit einem Volumen von 5.000 – 10.000 Tonnen in der EU in der Datenbank IUCLID klassifiziert. Laut Angaben von EUROCHLOR liegt die weltweite Produktion von Lindan aber (inzwischen) unterhalb von 5.000 Tonnen. Als europäische Produktionsfirmen werden in IUCLID

- AgrEvo Prode Tech F-13367 Marseille
- DIACHEM SPA ALBANO S.ALESSANDRO
- RHÔNE POULENC AGROCHIMIE Lyon

genannt. In Deutschland findet laut Angaben des VCI keine Produktion von Lindan mehr statt .

Verwendung

Lindan hatte in der Vergangenheit neben seiner Hauptverwendung als Insektizid ein breites Anwendungsspektrum als Arzneimittel, Düngemittel, Zusatzstoff zu Farben und Lacken und Desinfektionsmittel.

Als Pflanzenschutzmittel wird es gegen beißende Insekten im Acker-, Gemüse-, Obst- und Zierpflanzenanbau und im Forst (Rüsselkäfer, Borkenkäfer) eingesetzt. Verwendet wird es außerdem gegen Bodenschädlinge in Saatgutpuder für Getreide und Rüben, gegen Ameisen oder gegen Vorratsschädlinge in leeren Speichern. Nicht angewendet wird es in Getreidevorräten und in deren Verarbeitungsprodukten.

Lindan besitzt außer in Deutschland auch in Finnland, Schweden, Dänemark, Irland, den Niederlanden, Österreich, Frankreich und Spanien keine Zulassung als Pflanzenschutzmittel.

Lindan war bis Mitte der 80er Jahre in einer Konzentration von 0,5 - 2 Prozent in den meisten Holzschutzmitteln enthalten. Auch in der Veterinärmedizin hatte es zur Bekämpfung von Zecken, Läusen usw. große Verbreitung gefunden. In der Humanmedizin wurde es bei der Behandlung der Skabies (Kopfläuse) eingesetzt (Jacutin® enthielt 0,3 g Lindan in 100 g). Inzwischen wird dieses Mittel allerdings in einer lindanfreien Rezeptur vertrieben.

2.23.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Lindan ist zur Zeit in Deutschland als Pflanzenschutzmittel nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG) nicht zugelassen. Explizit verboten ist die Anwendung laut Pflanzenschutzanwendungs-Verordnung in Mühlen, in Mehlsilos, in Vorräten von Getreide und Getreideerzeugnissen.

Am 20. Dezember 2000 wurde beschlossen, Lindan nicht auf den Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EG zu setzen, sondern den Einsatz europaweit im Juni 2002 auslaufen zu lassen (Entscheidung 2000/801/EC).

Abwasserverordnung (AbwV)

Laut Anhang 48 der Abwasserverordnung (AbwV) über die *Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe* gelten für Hexachlorcyclohexan (HCH) folgende Anforderungen:

- 2 g/t (Herstellung von HCH)
- 4 g/t (Extraktion von Lindan)
- 5 g/t (Herstellung von HCH und Extraktion, gemeinsam).

Die Anforderungen gelten auch, wenn unmittelbar mit der Herstellung von HCH oder der Extraktion von Lindan eine Lindan-Formulierung durchgeführt wird. Wird nur Lindan formuliert, darf kein Abwasser anfallen.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU	QZ	A	0,3			Texte 08/01, 2001
DEU	QZ	T	0,1			Texte 08/01, 2001
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Le- bensgemeinschaft	0,002	Wasser		IKSR, 2000
DEU		aquatische Le- bensgemeinschaft	0,016			Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 EU = Europa
 A = aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
 T = Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser
 IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
 QZ = Qualitätsziel (quality objective)
 Texte 08/01 = Kussatz, C. et al.: Quality Targets for Active Ingredients of Pesticides to Protect Inland Surface Waters, Umweltbundesamt, Texte 08/01, 2001
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
R + S-Sätze	R 23, R 24, R 25, R 36, R 38, R 50, R 53, S (1/2), S 45, S 60, S 61

2.23.5 Emissionspfade

Lindan wird in Deutschland nicht mehr produziert und nicht mehr eingesetzt. Die durch den VCI für das Jahr 1995 abgeschätzten gesamten Einträge in die Gewässer beliefen sich auf unter 10 kg im Jahr. Fuchs et al. (2002) geben den Lindaneintrag über die Industrie für das Jahr 2000 mit 2 kg an. Die Gesamteinträge in die Flussgebiete werden allerdings für das Jahr 2000 von den gleichen Autoren mit 635 kg geschätzt. Die Tendenz ist abnehmend. Hauptquellen sind Einträge über Kläranlagen und über die atmosphärische Deposition (siehe die Tabelle 2.23-4). Dies stimmt mit der Bestandsaufnahme zur Einleitung relevanter Stoffe im deutschen Rheineinzugsgebiet der IKSR für das Jahr 2000 überein (IKSR, 2001), die von einer jährlichen Gesamtfracht durch industrielle Direkteinleitungen unterhalb von einem Kilogramm ausgeht. Die entsprechende Bestandsaufnahme der IKSE für die Elbe (IKSE, 2001) geht von einer Gesamtfracht von 10 kg/Jahr verur-

sacht durch den Chemiepark Bitterfeld -Wolfen GmbH aus (ebenfalls für das Jahr 2000).

Alle diese Ergebnisse werden durch die abnehmenden Lindankonzentrationen in der Umwelt, wie sie durch verschiedene Monitoring-Programme aufgezeigt werden, bestätigt.

Tabelle 2.23-4: Geschätzte Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands für das Jahr 2000 (Fuchs et al., 2002)

Eintragspfade	Lindaneintrag (kg/a)
Industrie	2
Kläranlagen	225,7
Atmosphärische Deposition	120,7
Hofabläufe und Abdrift	0,0
Oberflächenabfluss	52,4
Erosion	7,6
Dränagen	12,3
Regenwasserkanäle	62,0
Mischwasserüberläufe	51,3
Kanäle ohne Kläranlage	10,7
Haushalte ohne Anschluss	4,1
Grundwasser	85,7

2.23.6 Handlungsmöglichkeiten

Lindan wurde im Rahmen von Artikel 16 Nr. 3 WRRL als prioritärer gefährlicher Stoff identifiziert dessen Emissionen innerhalb von 20 Jahren beendet werden sollen. Die wichtigsten Voraussetzungen sind aufgrund der Einstellung der Produktion von Lindan in Deutschland sowie des totalen europaweiten Anwendungsverbots im Juni 2002 erfüllt. Durch Monitoring-Programme sollte überprüft werden, ob die Gewässerkonzentrationen weiterhin rückläufig sind. Falls sie zukünftig trotz Einstellung der Produktion und des Verbots der Anwendung oberhalb der Qualitätsziele stagnieren, sollte überprüft werden, wodurch die Lindan-Konzentrationen verursacht sind (z. B. Einträge aus historischen Verwendungen, Gewässereinträge aus Nachbarländern, atmosphärische Deposition).

2.24 Simazin

2.24.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.24-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	6-Chlor-N,N'-diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin
CAS-Nr.:	122-34-9
ICSC-Nr.:	0699
Index-Nr.:	612-088-00-3
EINECS-Nr.:	204-535-2
Synonyme:	CDT; Simadex; Simanex; 2-Chloro-4,6-Bis(Ethylamino)-1,3,5-Triazine; 1-Chloro-3,5-Bisethylamino-2,4,6-Triazine; 6-chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diyldiamine; 6-Chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine; 2,4-bis(ethylamino)-6-chloro-s-triazine; g 27692; Gesatop; Primatol S; Princep; Aquazine; Aquazine 90WDG; Princep 4G; Princep 4L; Princep 80W; Princep Caliber 90; Sim-Trol 4L; Cekusan Gesatop; Caliber 90; herbex; CAT; A 2079; aktinit s; batazina; bitemol; bitemol s 50; cekuzinas; CET; framed; geigy 27,692; gesatop 50; H 1803; herbazin; herbazin 50; herboxy; hungazin dt; permazine; printop; radocon; radokor; simazine 80w; symazine; tafazine; tafazine 50-w; taphazine; triazine a 384; W 6658; zeapur; Printrex; Simazat; Amizine; 2-Chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine; Gesapun
Summenformel:	C7H12ClN5
Molmasse:	201,6583 g/mol
Wirkstoffgruppe:	Triazinderivat

Simazin ist ein Vorauflaufherbizid für den allgemeinen und selektiven Gebrauch. Die Aufnahme erfolgt durch die Wurzeln und akropetalen Transport im Xylem mit Akkumulation in den apikalen Meristemen und Blättern. Die Wirkung erfolgt durch Hemmung der Photosynthese.

Die in der Tabelle 2.24-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der Kombination von Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbaubarkeit ein Verlagerungspotenzial aufweist. Es ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangen kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird. Dies belegen verschiedene Monitoringprogramme der Wasserversorgungsunternehmen

Vor allem die hohe Exposition von Simazin war Grund für die Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie als "prioritär gefährlich zur Prüfung" (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Simazin zeigt besonders gegenüber Algen eine hohe Toxizität (EC50-Wert: 0,04 µg/l), erweist sich aber auch gegenüber Fischen und Kleinkrebsen als toxisch.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser unter Umweltbedingungen nur schwer abbaubar. Im Boden werden mäßige Abbauraten von einigen Monaten beobachtet.

Bioakkumulation

Das Bioakkumulationspotenzial kann mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten abgeschätzt werden. Je höher dieser Wert ist, desto größer ist auch das Akkumulationspotenzial. Bei einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (log pow) von 1,96 ist mit keiner Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen.

Tabelle 2.24-2: Stoffeigenschaften von Simazin (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver
Farbe:	weiß
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	225,0 °C
Siedepunkt:	
Dampfdruck:	2,94 x 10 ⁻⁶ Pa
Wasserlöslichkeit:	5 mg/l bei 20 °C
K _{OC} -Wert:	100-150
Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	1,96
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	stabil
im Boden:	70 d

2.24.2 Monitoring-Ergebnisse

Simazin wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer berücksichtigt und wird in unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen. Insgesamt deuten die Ergebnisse auf eine leichte Verminderung der Konzentrationen in den 90er Jahren hin. Der Trend ist allerdings trotz Auslaufen der Zulas-

sung seit einigen Jahren nicht eindeutig. Von deutlicheren Abnahmen kann aber in der nächsten Zeit ausgegangen werden, wenn die Austräge aus alten Anwendungen (Oberflächenabfluss, Dränageeinträge) ihre Bedeutung verlieren.

Analytik

Simazin lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/NPD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,01 µg/l nachweisen (EPA 525).

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Simazin in oberflächenwasserdominierten Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte zu 702 Positivbefunden bei insgesamt 1303 Proben. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an 32 Probenahmestellen. Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l wurden an sechs Probenahmestellen nachgewiesen mit einem Maximalgehalt von 0,78 µg/l.

Laut Bach et al. (1999) sanken die Konzentrationen in Elbe und Nidda mit Auslaufen der Zulassung deutlich auf ein niedrigeres Niveau ab (von etwa 1 µg/l vor 1992 auf 0,2 µg/l nach 1992). Allerdings treten bis in jüngere Zeit Konzentrationsverläufe in einigen Flüssen in Erscheinung, die entweder auf einen Zusammenhang mit aktuellen (illegalen!) Anwendungen oder auf einen anhaltenden Austrag aus früher behandelten Flächen hindeuten. Insgesamt kann allerdings für Simazin eine leichte Abnahme der Belastung verzeichnet werden.

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland ist in <http://www.ime.fhg.de/download/commmps> aufgeführt. Es wird deutlich, dass – abgesehen von der Messstelle Groß-Rosenburg (Elbe) – keine Messwerte oberhalb des Qualitätsziels der IKSR von 0,06 µg/l lagen.

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Simazin in Grundwasser-Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte zu 898 Positivbefunden bei insgesamt 2246 Proben. Das 90. Perzentil der Konzentration lag bei 0,06 µg/l und einem Maximalwert von 2,2 µg/l. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte zu Positivbefunden an 67 Probenahmestellen. Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l wurden an 18 Probenahmestellen nachgewiesen mit einem Maximalgehalt von 1,75 µg/l.

Ergebnisse aus Untersuchungen aus Baden-Württemberg sind in der Tabelle 2.24-3 zusammengestellt.

Tabelle 2.24-3: Grundwasserdatenbank “Wasserversorgung” Baden-Württemberg (1999)

Parameter	Anzahl der Messstellen			Maximalwert in µg/l
	beprobt	>BG	>GW	
1996	513	21	2	0,18
1997	513	30	3	0,19
1998	561	32	0	0,08
1999	614	29	2	0,17

BG = Bestimmungsgrenze, GW= Grenzwert (0,1 µg/l)

2.24.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Simazin wird durch Reaktion von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazine mit zwei Äquivalenten Ethylamin in Gegenwart eines sauren Akzeptors hergestellt. Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Simazin mit einem Volumen von 5.000 –10.000 Tonnen in der EU in der Datenbank IUCLID klassifiziert. Laut EUROCHLOR werden allerdings nur 550 t pro Jahr in Europa produziert. Produktionsfirma für Simazin in Europa ist Sipcam/OXOM. Außerdem produziert Novartis in den USA für den europäischen Markt. In Deutschland wird Simazin nicht produziert (EUROCHLOR, 2000).

Verwendung

Die bevorzugten Anwendungen von Simazin sind auf landwirtschaftlich nicht genutzten Flächen als Totalherbizid, häufig im Gemisch mit Aminotriazol und anderen Herbiziden. Selektiv wirkt es gegen Gräser und breitblättrige Unkräuter in Mais und in tiefwurzelnden Kulturen, Spargel, Reben, Ziersträuchern und Baumschulen.

2.24.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Simazin besitzt in Deutschland keine Zulassung nach § 11 Pflanzenschutzmittelgesetz (PflSchG).

Die Entscheidung über eine Aufnahme in den Anhang 1 der Richtlinie 91/414/EG, in der alle in der EU zugelassenen Wirkstoffe zusammengestellt sind, steht noch aus. Simazin ist in allen EU-Mitgliedsländern außer Deutschland und Schweden zugelassen.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzbereich	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU	QZ	A	0,1			Texte 08/01, 2001
DEU	QZ	T	0,1			Texte 08/01, 2001
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Lebensgemeinschaft	0,06	Wasser		IKSR, 2000
DEU		aquatische Lebensgemeinschaft	0,0008			Frimmel, 2002

DEU	=	Deutschland
EU	=	Europa
A	=	aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
T	=	Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser
IKSR	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
QZ	=	Qualitätsziel
Texte 08/01	=	Kussatz, C. et al.: Quality Targets for Active Ingredients of Pesticides to Protect Inland Surface Waters, Umweltbundesamt, Texte 08/01, 2001
IKSR, 2000	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
Frimmel, 2002	=	Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	2
R + S-Sätze	R 40, S (2)

2.24.5 Emissionspfade

Die Zulassung für die Verwendung von Simazin in Deutschland ist ausgelaufen. Aus diesem Grund ist eine Abnahme der Einträge in die Oberflächengewässer zu erwarten. Bach et al. (1999) haben 1999 die Pflanzenschutzmitteleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands basierend auf den Verkaufszahlen von 1993 bilanziert. Die Ergebnisse für Simazin sind in der Tabelle 2.24-4 zusammengestellt:

Tabelle 2.24-4: Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Simazin in Oberflächengewässer in kg

Eintragspfad	Mittelwert	mögliche Spannbreite
Runoff	131	30-318
Dränagen	33	0-504
Abdrift	0	0
Gesamt	134	30-822

Die größere Bedeutung weisen Bach et al. (1999) allerdings weniger den diffusen als vielmehr den Punktquellen zu. Für die Flussgebiete von Rhein, Main, Nidda und Ruhr wurde der Anteil der Punktquellen (Hofabläufe) an der Gesamtfracht der landwirtschaftlichen Wirkstoffe auf rd. 70 Prozent bis 90 Prozent geschätzt. Geschätzte Jahresfrachten sind für diese Flussgebiete in der Tabelle 2.24-5 zusammengestellt. Einträge aus Punktquellen können aber aufgrund verschiedener Agrarstrukturen regional von unterschiedlicher Bedeutung sein.

Tabelle 2.24-5: Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten in Flussgebieten (1994) in kg

Eintragspfad	Mittelwert
Rhein bei Köln	1.810
Main bei Bischofsheim	35
Nidda bei Praunheim	0
Ruhr bei Westhofen	1

Aufgrund der Einstellung der Produktion und mangels einer Zulassung für Simazin sollten keine neuen Einträge von Simazin in die Umwelt erfolgen. Aufgrund des jahrelangen, großflächigen Einsatzes und bedingt durch die mäßige Persistenz ist Simazin allerdings noch in vielen Ackerböden in geringen Konzentrationen vorhanden. Noch vorhandene Belastungen in Oberflächengewässern sollten abnehmen, da Simazin aus früheren Anwendungen inzwischen in tiefere Bodenschichten verlagert wurde und nicht mehr mit dem Oberflächenabfluss eingetragen werden kann. Aufgrund des Konzentrationsverlaufs kann allerdings auch ein illegaler Einsatz von Simazin ausgeschlossen werden. Die Belastung von Grundwässern ist zwar ebenfalls rückläufig, es ist aber im Vergleich mit Oberflächengewässern von einem verzögerten Rückgang auszugehen.

2.24.6 Handlungsmöglichkeiten

Simazin wird in Deutschland nicht produziert und kann derzeit mangels Zulassung auch nicht angewendet werden. Die Konzentrationen in Gewässern liegen zwar im Allgemeinen unterhalb des Qualitätsziels der IKSР, dennoch sollten zukünftig vermehrte Kontrolluntersuchungen durchgeführt werden, um insbesondere in der Ausbringzeit illegale Anwendungen aufzuspüren.

2.25 Trifluralin

2.25.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.25-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Hauptname:	Trifluralin
CAS-Nr.:	1582-09-8
ICSC-Nr.:	0205
EINECS-Nr.:	216-428-8
Synonyme:	alpha,alpha,alpha-Trifluoro-2,6-Dinitro-N,N-Dipropyl-p-Toluidine; Agreflan; Elancolan; Treflam; Trim; Treflan; 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluoromethyl)benzenamine; 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-alpha,alpha,alpha-trifluoro-p-toluidine; 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluoromethyl-aniline; N,N-dipropyl-2,6-dinitro-4-trifluoromethylaniline; Commence; Scotts Stop Weeds Before They Start; Treflan 10G; Treflan 4EC; Treflan 5G; Treflan EC; Treflan MTF; Treflan TR-10; Trilin 4EC; TR-10; Benzeneamine, 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluoromethyl)-; 4-(di-n-propylamino)-3,5-dinitro-1-trifluoromethylbenzene; N,N-di-n-propyl-2,6-dinitro-4-trifluoromethylaniline; N,N-dipropyl-4-trifluoromethyl-2,6-dinitroaniline; agriflan 24; crisalin; digermin; elanocolan; L-36352; lilly 36,352; nitran; olitref; su seguro carpidor; trefanocide; treficon; treflanocide elancolan; trifurex; trikepin; 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluoromethyl)-benzamine
Summenformel:	C13H16F3N3O4
Molmasse:	335,2823
Wirkstoffgruppe:	Dinitroanilin-Derivat

Trifluralin ist ein selektives Bodenherbizid. Es wirkt als Entkoppler des Elektronentransportes aufgrund von lipophiler Membranakkumulation.

Die in der Tabelle 2.25-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und seines hohen K_{OC} -Werts nur ein geringes Verlagerungspotenzial aufweist. Wird es über die Sedimentphase nach Runoff-Ereignissen in Oberflächengewässer eingetragen, so ist zu erwarten, dass es größtenteils in die Sedimentphase verlagert wird.

Vor allem das hohe Wirkpotenzial von Trifluralin war Grund für die Priorisierung im Rahmen von Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie, die zur der Einstufung als "prioritär gefährlich zur Prüfung" führte (EU-Kommission, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Aquatische Ökotoxizität

Trifluralin zeigte gegenüber Algen, Kleinkrebsen und Fischen annähernd die gleiche Toxizität. Der NOEC-Wert für Fische beträgt von 0,3 µg/l.

Abbaubarkeit

Die Substanz ist in Wasser sehr stabil. Im Boden werden Halbwertszeiten von etwa einem halben Jahr beobachtet.

Bioakkumulation

Der hohe log Pow-Wert weist auf eine starke Bioakkumulation hin, so dass ein sekundäres Intoxikationsrisiko nicht ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 2.25-2: Stoffeigenschaften von Trifluralin (BgVV, 1999; EU Kommission, 2000a; Perkow, 1999)

Erscheinungsbild:	Kristalle, Pulver
Farbe:	gelb bis organe
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Schmelzpunkt:	49,0 °C
Siedepunkt:	139 - 140 °C bei 0,5 kPa
Dampfdruck:	0,01 Pa bei 25 °C
Wasserlöslichkeit:	0,221 mg/l bei 20° C
K _{OC} -Wert:	8.700 l/kg
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log pow:	5,07
relative Dichte:	1,294
Biotischer und abiotischer Abbau	
im Wasser:	hydrolyestabil bei pH 3, 6 und 9 (52 °C)
im Boden:	DT50: 170 d

2.25.2 Monitoring-Ergebnisse

Trifluralin wird in deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächen Gewässer berücksichtigt. Nennenswerte Gewässerbelastungen sind bisher nicht beobachtet worden.

Analytik

Trifluralin lässt sich nach Festphasenanreicherung und anschließender GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen.

Konzentrationen im Oberflächenwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Trifluralin an Messstellen zur Trinkwassergewinnung (Grund- und Oberflächenwasser) aus dem Jahr 1996 führte bei 846 Einzelmessungen im Oberflächenwasser zu drei Befunden (alle unterhalb von 0,1 µg/l). Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 (Skark/Zullei-Seibert, 1999) führte bei 936 Einzelbestimmungen im Oberflächenwasser zu einem Positivbefund (0,05 µg/l).

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt. Eine Auswertung der Datenbank für die Gewässer der Bundesrepublik Deutschland ist in <http://www.ime.fhg.de/download/commps> aufgeführt. Die Mittelwerte und die 90. Perzentile lagen unterhalb des Qualitätsziels der IKSР von 0,06 µg/l, vereinzelt wurden aber Spitzenwerte oberhalb dieses Zielwerts beobachtet.

Konzentrationen im Grundwasser

Eine deutschlandweite Erhebung über das Auftreten von Trifluralin in Messstellen zur Trinkwassergewinnung aus dem Jahr 1996 führte bei 1508 Einzelmessungen in echtem Grundwasser zu keinem Positivbefund. Eine vergleichbare Untersuchung aus dem Jahr 1999 führte bei 745 Einzelbestimmungen an 280 Probenahmestellen im Grundwasser ebenfalls zu keinem Positivbefund (Skark/Zullei-Seibert, 1999).

2.25.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Trifluralin kann durch Reaktion von 4-Trifluor-2,6-Dinitrochlorobenzol und Dipropylamin in Gegenwart von Natriumcarbonat hergestellt werden. Hinsichtlich des Produktionsvolumens wurde Trifluralin mit einem Volumen von 10.000 – 50.000 Tonnen in der EU in der Datenbank IUCLID klassifiziert. EUROCHLOR schätzt die Produktion dagegen nur auf 3.200 Tonnen pro Jahr (1999), wobei diese Zahlen die Produktion in Polen, Ungarn und Tschechien einschließen. Trifluralin wird in Deutschland nicht produziert. Der Verbrauch von Trifluralin in Deutschland wird vom Industrieverband Agrar mit 100 bis 200 Tonnen angegeben.

Verwendung

Trifluralin wird bevorzugt gegen Gräser und breitblättrige Samenunkräuter, ausgenommen Kamillearten, in Raps, Wintergerste und -weizen, Kohl, Tomaten und Sonnenblumen als Vorsaateinarbeitung angewendet.

2.25.4 Stoffspezifische Regelungen

Anwendungsbeschränkungen

Trifluralin ist ein zugelassener Wirkstoff nach § 11 Pflanzenschutzgesetz (PflSchG). Es ist zur Zeit in allen EU-Mitgliedsländern außer Schweden, den Niederlanden und Dänemark zugelassen. Über eine Aufnahme von Trifluralin in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EG, in der die in der EU zugelassenen Wirkstoffe zusammengestellt sind, wurde noch nicht entschieden, weil der Wirkstoff erst in der 2. Phase evaluiert werden wird (ab Dezember 2003).

Zum Schutz der aquatischen Umwelt sind in Deutschland folgende spezielle Anwendungsbestimmungen für den Einsatz von Trifluralin festgelegt worden:

- *Anwendung von Mitteln mit dem Wirkstoff Trifluralin nicht mehr als einmal pro Jahr auf derselben Fläche.*
- *Zwischen der behandelten Fläche und einem Oberflächengewässer - ausgenommen nur gelegentlich wasserführender, aber einschließlich periodisch wasserführender - muss mindestens folgender Abstand bei der Anwendung des Mittels eingehalten werden:*
 - Ackerbaukulturen: 20 Meter
 - Gemüsekulturen: 20 Meter

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden.

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [µg/l]	Bezug	Anmerkungen	Referenz
DEU	QZ	A	0,03			Texte 08/01, 2001
DEU	QZ	T	0,1			Texte 08/01, 2001
IKSR	QZ	Rhein, aquat. Lebensgemeinschaft	0,002	Wasser		IKSR, 2000
DEU		aquatische Lebensgemeinschaft	0,03			Frimmel, 2002

DEU	=	Deutschland
EU	=	Europa
A	=	aquatische Lebensgemeinschaft, Süßwasser
T	=	Oberflächenwasser, zur Verwendung als Trinkwasser
QZ	=	Qualitätsziel
Texte 08/01	=	Kussatz, C. et al.: Quality Targets for Active Ingredients of Pesticides to Protect Inland Surface Waters, Umweltbundesamt, Texte 08/01, 2001
IKSR, 2000	=	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
Frimmel, 2002	=	Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung (TVO)

Zum Schutz der Trinkwasserversorgung ist der nach der EG-Richtlinie 80/778 EEC festgelegte Höchstwert von 0,1 µg/l anzusetzen.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	2
R + S-Sätze	R 36, R 43, S (2), S 37

2.25.5 Emissionspfade

Industrielle Direkteinleitungen sind für diese Substanz nicht zu erwarten, da sie nicht in Deutschland produziert wird. Dies stimmt mit der Bestandsaufnahme zur Einleitung relevanter Stoffe im deutschen Rheineinzugsgebiet der IKSР für das Jahr 2000 überein (IKSR, 2001), in der keine industrielle Direkteinleitungen für diesen Fluss mehr bilanziert werden konnten.

Bach et al. (1999) haben 1999 die Pflanzenschutzmitteleinträge in die Oberflächenwässer Deutschlands bilanziert. Die Ergebnisse sind für Trifluralin in der Tabelle 2.25-3 zusammengestellt:

Tabelle 2.25-3: Geschätzte jährliche diffuse Einträge von Trifluralin in Oberflächengewässer in kg

Eintragspfad	Mittelwert	mögliche Spannbreite
Runoff	1	0.1-2
Dränagen	0	0
Abdrift	0	0
Gesamt	1	0.1-2

Aufgrund der starken Sorption dieses Wirkstoffs am Boden sind durch diffuse Einträge keine stärkeren Belastungen der Gewässer zu erwarten. Die größere Bedeutung weisen Bach et al. allerdings grundsätzlich weniger den diffusen als vielmehr den Punktquellen zu. Für die Flussegebiete von Rhein, Main, Nidda und Ruhr wurde der Anteil der Punktquellen (Hofabläufe) an der Gesamtfracht der landwirtschaftlichen Wirkstoffe auf rd. 70 bis 90 Prozent geschätzt. Allerdings können in den erwähnten Flussegebieten zur Zeit keine Trifluralin-Belastungen festgestellt werden.

2.25.6 Handlungsmöglichkeiten

Nicht zuletzt aufgrund seiner guten Sorptionseigenschaften besitzt Trifluralin nur ein geringes Mobilitätspotenzial. Dies wird durch das Datenmaterial verfügbarer Monitoring-Programme bestätigt, bei denen keine nennenswerten Trifluralin-Kon-

zentrationen oberhalb des Qualitätsziels von 0,06 µg/l der IKSР festgestellt werden konnten. Es besteht daher zur Zeit kein Handlungsbedarf, die Anwendungsbeschränkungen (Abstandsaufgaben) sollten mögliche Gewässerbelastungen verhindern.

Für Glossar:

- Relative Dichte: das Verhältnis der Dichte eines Gases zur Dichte der Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck; dimensionslose Zahl
- DT₅₀: die Zeit, die benötigt wird, bis die Hälfte der vorhandenen Substanz nicht mehr nachweisbar ist (DT = Disappearance time)
- DT₉₀: die Zeit, die benötigt wird, bis 90% der vorhandenen Substanz nicht mehr nachweisbar sind
- TGD Technical Guidance Document in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Parts I-IV. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996

Literatur:

Anonymus (2002): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, AbwV – Abwasserverordnung (Fassung vom 20. September 2001, BGBl. I Nr. 49 vom 28.09. 2001 S. 2240; 2.7.2002 S. 2497) Analysen- und Meßverfahren, Stand 7/2002, Anlage zu §4

Ballschmiter, K.; Haltrich, W., Kühn, W.; Niemitz, W. (1987): HOV -Studie, eine wissenschaftlich-technische Studie über halogenorganische Verbindungen in Wässern. Berlin, 1987

Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe als UBA-Text in Vorbereitung

2.26 Benzol

2.26.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Benzol ist der einfachste **aromatische Kohlenwasserstoff**. Der Benzolring ist das Grundgerüst aller aromatischen Verbindungen.

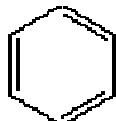


Tabelle 2.26-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Benzol
CAS-Nummer:	71-43-2
IUPAC-Name:	Benzene
EINECS –Nummer:	200-753-7
Synonyme:	Cyclohexatriene
Summenformel:	C ₆ H ₆
Molmasse:	78,1 g/mol

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär

Toxizität

Benzol ist krebserzeugend beim Menschen und schädigt die Keimzellen bei Mensch und Tier. Es besteht die Gefahr der Hautresorption (BgVV, 2001). Es gibt keine feststellbare Schwelle, unterhalb derer keine Gefahr für die menschliche Gesundheit besteht (EU, 2000b).

LC₅₀-Werte in Kurzzeitversuchen bei Fischen liegen zwischen 4,9 mg/l und 63,5 mg/l (EU, 2000a).

Abbaubarkeit

Der Abbau von Benzol in der Atmosphäre geschieht v. a. durch Reaktionen mit OH-Radikalen, Stickoxid-Radikalen oder Ozon. Die mit Abstand wichtigste Abbaureaktion von Benzol in der Troposphäre ist dabei die Reaktion mit OH-Radikalen (EU, 2000a; BUA, 1992).

Nach aktuellen Messungen und Abschätzungen aus den Niederlanden beträgt die Minderung der Benzol-Konzentration in der Kläranlage (Vergleich Zulauf/Ablauf) ~70-88 Prozent (UBA, 2001).

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

Die Bioakkumulation und die Adsorption an Schwebstoffen sind nur gering.

Tabelle 2.26-2: Stoffeigenschaften von Benzol

Aggregatzustand:	flüssig
Farbe:	farblos bis leicht gelblich
Geruch:	aromatisch
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	1.800 mg/l (25 °C)
Dichte:	0,879g/cm ³ (20 °C)
Dampfdruck:	9,97 kPa (20 °C)
Schmelzpunkt:	5,53 °C
Siedepunkt:	80,09 °C
Henry-Konstante:	557,1 Pa m ³ /mol (25 °C)
Biotischer und abiotischer Abbau	
DT50 (Oberflächenwasser): 4,8 h DT50 (Meerwasser) : 3,1 d (20-22 °C)	
Sorptionsverhalten	
K _{OC} -Wert:	18,2 - 900 l/kg (geschätzt)
Bioakkumulation	
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	niedrig (BCF = 24)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	2,13

Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurde darauf hingewiesen, dass die karzinogene Wirkung eher durch Inhalation als durch die Exposition über das Wasser entsteht. Der Wert für die Wirkungen von Benzol basiert jedoch auf dem R-Satz R45, in dem außer der Inhalation ausdrücklich auch andere Möglichkeiten der Aufnahme eingeschlossen sind. Benzol wurde im Rahmen der Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch als relevanter Parameter beschrieben, womit anerkannt wurde, dass Benzol bei der Aufnahme über das Trinkwasser signifikante Gesundheitsprobleme verursachen kann. Deshalb wurde Benzol in die Prioritätsliste aufgenommen.

2.26.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Mit einem Purge&Trap/GC/MS-System lässt sich eine Nachweisgrenze von 0,04 µg/l erreichen (Frimmel et al., 2001).

Oberflächengewässer und Sedimente

Die Benzolkonzentrationen im Süß- und Trinkwasser liegen allgemein unter 0,1-1 µg/l und im Meerwasser unter 0,02-0,2 µg/l (BUA, 1988). Gelegentlich findet man in Industriegebieten erhöhte Werte. Es wurden Konzentrationen bis zu 10 µg/l im Trinkwasser, 200 µg/l im Flusswasser, 5 µg/l in Ästuaren und 3,7 µg/l im küsten-nahen Meerwasser gemessen. Die Konzentrationen im Brunnen-, Grund- und Trinkwasser in Deutschland befinden sich im Bereich von 0,018 bis 0,045 µg/l. (BUA, 1988).

Die Landesanstalt für Umweltschutz in Baden-Württemberg gibt 1984 die Konzentrationen im Rhein, der Donau und im Neckar mit 0,01 bis 0,23 µg/l an, mit einem Mittelwert von 0,05 µg/l für alle Flüsse (BUA, 1988). Ein Vergleich der von der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. gefundenen Benzolmittelwerte im Rheinwasser zeigte von 1983 bis 1986 eine abnehmende Tendenz.

Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps) ergaben mittlere Konzentrationen für die einzelnen Messstellen, die zwischen 0,05 und 0,29 µg/l lagen (Minimum der Einzelmessungen: 0,01 µg/l, Maximum: 0,82 µg/l). Diese Werte entsprechen in etwa den in den 80er Jahren gemessenen Konzentrationen.

Klärschlamm

Für den Benzolgehalt von Klärschlamm werden unterschiedliche Werte angegeben. Nach einer Studie von 1989 fanden sich in 60-80% der Klärschlammproben städtischer Kläranlagen 0,02 – 20 mg/kg TS Benzol. In einer anderen Studie von 1995 wurde generell kein Benzol nachgewiesen (EU, 2000a).

2.26.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Benzol bildet in der industriellen organischen Chemie den bedeutendsten Ausgangsstoff für die Herstellung organischer Chemikalien. Die Herstellung erfolgt aus drei Rohstoffquellen: aus Produkten der Steinkohle-Verkokung, Reformbenzin aus der Rohbenzin-Verarbeitung und Pyrolysebenzin sowie aus der Ethylen-Propylen Erzeugung (vergleiche Tabelle 2.26-3).

In Deutschland wird Benzol an 10 Standorten hergestellt: Böhlen, Burghausen, Gelsenkirchen, Godorf, Heide, Köln-Worringen, Lingen, Ludwigshafen, Schwedt und Wesseling (IPPC, 2001).

Nach Angaben des Verbandes der Chemischen Industrie wurden in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 2000 aus der Mineralölverarbeitung und der Verko-

kung von Steinkohle 2,8 Mio. t Reinbenzol hergestellt (VCI, 2001). Die Außenhandelsbilanz mit Benzol war im Jahre 2000 nahezu ausgeglichen, es wurden netto ca. 38.000 t importiert (StaBu, 2001).

Tabelle 2.26-3: Produktionstruktur von Benzol in der BRD 1996 (Weissermel/Arpe, 1998)

Benzol-Quelle	Prozent
Kohleverkokung	10
Reformatbenzin	21
Pyrolysebenzine	59
Hydrodealkylierung von Toluol	10
Summe	100

Zusätzlich zur reinen Grundchemikalie Benzol müssen auch benzolhaltige Gemische berücksichtigt werden: So soll nach der EU-Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen der Gehalt von Benzol in Benzin ab dem 1.1.2000 maximal 1 Volumenprozent betragen. Unter der Annahme eines Verbrauchs an Ottokraftstoffen von ca. 29 Mio. t in Deutschland ergibt sich für das Jahr 2000 eine Gesamtmenge von 340.000 t Benzol in Benzin.

Tabelle 2.26-4: Verwendungsstruktur von Benzol in Europa und Deutschland (Weissermel/ Arpe, 1998)

Verwendung	Beschreibung	EU	D		
		1999	1986	1992	1996
Ethylbenzol	Verarbeitung zu Styrol und Polystyrol (Automobilindustrie, Bauindustrie, Verpackungen, Gummi)	52 %	50 %	50 %	48 %
Cumol (Isopropylbenzol)	Oxidation zu Phenol (synthetische Fasern und Harze, Furnierleim, Bremsbeläge, Farbindustrie)	20 %	20 %	20 %	24 %
Cyclohexan	Verarbeitung zu Nylon (synthetische Fasern zur Herstellung von Textilien, Reifen, Verpackungen, Thermoplast)	13 %	10 %	12 %	12 %
Nitrobenzol	Herstellung von Anilin-Farbstoffen und Polyurethan-Schaum	9 %	8 %	10 %	12 %
Alkylbenzole	Herstellung von Tensiden	3 %	3 %	3 %	1 %
Maleinsäureanhydrid u. a.	Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen, Pflanzenschutzmitteln, Schmieröladditiven und Antioxidantien für Öle und Fette	2 %	3 %	-	-
Sonstiges (z. B. Chlorbenzol, Benzolsulfonsäure)	Pflanzenschutzmittel und viele weitere chemische Produkte	1 %	6 %	4 %	3 %

Verwendung

Benzol ist die Basis zur Herstellung aromatischer Zwischenprodukte und zyklisch-aliphatischer Verbindungen. Es bildet die Grundlage zur Herstellung von Kunststoffen, Gummi, Farbstoffen, Harzen und ist Rohmaterial für Detergentien und Pflanzenschutzmittel (RPI, 2000).

Die Hauptanwendungsbereiche für reines Benzol sind die Produktion von Ethylbenzol, Cumol, Cyclohexan und Nitrobenzol, die wiederum als Ausgangsstoff zur Herstellung einer Vielzahl von anderen Produkten verwendet werden. Die Produktion dieser vier Stoffe war 1996 für 96 Prozent des Benzolverbrauchs verantwortlich (vergleiche Tabelle 2.26-3). Die Verwendung als Lösemittel ist stark zurückgegangen, da grundsätzlich gilt, dass nach einer Konvention der internationalen Arbeitsorganisation von 1972, die auch von der Bundesrepublik ratifiziert wurde, die Verwendung von Benzol untersagt ist, sofern geeignete Substitutionsprodukte zur Verfügung stehen (vgl. Gefahrstoffverordnung, § 16 Abs. 2 (Ermittlungs-pflicht)).

2.26.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung

In verschiedenen Anhängen der Abwasserverordnung (Anhang 36: Herstellung von Kohlenwasserstoffen, Anhang 43 Teil II: Verarbeitung von Kautschuk und Latizes, Herstellung und Verarbeitung Gummi, Anhang 46: Steinkohleverkokung, Anhang 48: Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe, Anhang 54: Herstellung von Halbleiterbauelementen, Anhang 56: Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen) und im Anhang 19, Teil B der Rahmen-AbwasserVwV (Herstellung von Papier und Pappe) sind Grenzwerte für Benzol als Reinstoff oder als Summenparameter (beispielsweise als BTX, Summe aus Benzol, Toluol und Xylole, in Anhang 19) festgelegt.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Benzol sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert [$\mu\text{g/l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	QO	A, M	10	ges., Mittelwert	„99-Stoffe“-Richtlinie	BMU, 2001
DEU		T	1		Vorschlag	Frimmel, 2002

- DEU = Deutschland
 A / M / T = aquatische Lebensgemeinschaft / menschliche Gesundheit / Trinkwasserversorgung
 QO = Qualitätsziel (quality objective)
 BMU, 2001 = Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer.
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Trinkwasserverordnung

In der Trinkwasserverordnung wird für Benzol ein Grenzwert von 1 µg/l genannt.

Bezogen auf Emissionen in die Luft

Bundes-Immissionsschutzgesetz

In Deutschland existiert ein Immissionsgrenzwert für Stadtluft (BImSchG §40, Absatz 2 und 23. BimSchV) von 15 µg/m³ (ab 1.7.1995) und 10 µg/m³ (ab 1.7.1998), gemessen als mittlere jährliche Konzentration.

TA-Luft

Über die **Rahmenrichtlinie Luftqualität 96/62/EG** und deren Tochterrichtlinien werden EG-weit neue Immissionswerte eingeführt, die deutlich strenger sind. Diese werden durch die **neue TA Luft** (2002) in Verbindung mit der novellierten 22.BImSchV in deutsches Recht umgesetzt. Für Benzol wird ein Immissionsgrenzwert von 5 µg Benzol/m³ festgelegt (Mittelungszeitraum 1 Jahr). Der Grenzwert der neuen TA Luft entspricht dem Grenzwert der EU-Richtlinie 2000/69/EG über Grenzwerte für Benzol und Kohlenmonoxid in der Luft. Bzgl. der Emissionsanforderungen an industrielle oder gewerbliche Anlagen darf bei einem Massenstrom von 2,5 g/h eine maximale Emissionsmassenkonzentration von 1 mg/m³ nicht überschritten werden.

Weitere gesetzliche Richtlinien, die unmittelbare Wirkung auf die Verringerung der Benzol-Luftemissionen haben, sind die 20. und 21. BimSchV (1998 und 1992). Die 20. BimSchV, die Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen und Lagern von Ottokraftstoffen, setzt Anforderungen für größere Tanklager und für das technische Umfüllen von Ottokraftstoffen, u. a. zu Gaspendelsystemen. In der 21.BimSchV (Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen) sind Anforderungen für die Errichtung, die Beschaffenheit und den Betrieb von Tankstellen enthalten, u. a. mit Regelungen zu Gasrückführungssystemen.

Sonstiges

Gefahrstoffverordnung

Benzol ist in § 15 zur Gefahrstoffverordnung als Stoff aufgeführt, für den Herstellungs- und Verwendungsverbote bestehen. Von der Gefahrstoffverordnung ist die Nutzung im Treibstoff ausgenommen.

Bundesbodenschutzgesetz

Vorbeugende Grenzwerte für BTX-Substanzen (einschließlich Benzol) zum Schutz von Boden und Grundwasser vor Verunreinigungen aus der Luft sind im Bundesbodenschutzgesetz festgelegt.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	3,2 mg/m ³ bzw. 1 ml/m ³
R + S-Sätze	R 11, R 23, R 24, R 25, R 45, R 48; S 45, S 53

2.26.5 Emissionspfade

Durch die hohe Flüchtigkeit von Benzol finden die meisten Emissionen auf dem Luftwege statt. Auch Emissionen in den Boden und in Wasser führen z. T. letztlich wieder zu Emissionen in die Luft (EU, 2000a).

In Deutschland wurden in der Vergangenheit verschiedene Abschätzungen zu Benzolemissionen durchgeführt und so Emissionsinventare für verschiedene Jahre erhalten (vergleiche Tabelle 2.26-5 und Tabelle 2.26-6). Die Hauptquellen von Benzol in der Umwelt sind Automobilabgase und Verdunstungsverluste beim Auftanken. Das Benzol im Automobilabgas ist eine Mischung aus unvollständig verbranntem Benzol aus dem Kraftstoff und durch Dealkylierung von Toluol und Xylolen im Motor neu gebildetem Benzol (EU, 2000a). Neben anthropogenen existieren auch **natürliche Quellen** für Benzol wie Vulkane oder Waldbrände (EU, 2000a).

Tabelle 2.26-5: Schätzungen der Benzol-Emissionen in Deutschland 1985 bis 2010 in t/a (EU, 2000a)

Quelle	1985	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2005	2010
Verkehr	63.570	71.531	28.862	25.770	21.743	18.031	14.225	11.936	6.927	5.374
Benzinverteilung	1.500	1.700	750	650	450	400	330	180	110	85
Verbrennung (Heizungen)	5.100	4.300	1.150	1.150	1.150	1.150	1.150	1.150	1.150	1.150
Industrielle Prozesse	2.850	1.630	1.275	1.252	1.222	1.186	1.184	1.183	1.142	1.105
Gesamt	73.020	79.161	32.037	28.822	24.568	20.767	16.889	14.449	9.329	7.714

Tabelle 2.26-6: Schätzung der Benzol-Emissionen in Deutschland 1985 – 2010 in t/a (Ifeu, 1997)

Emittenten	1985	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2005	2010
PKWs	51.295	59.861	22.293	19.622	16.074	12.961	9.740	7.935	3.735	2.582
Motorräder	3.455	3.319	1.476	1.469	1.447	1.344	1.252	1.133	883	698
LKW (< 3,5 t)	2.218	1.994	600	531	432	358	281	220	87	51
LKW (> 3,5 t)	932	1.088	1.304	1.203	1.159	1.127	1.065	1.011	774	655
Busse	175	171	133	129	123	122	117	110	87	72
Verdunstung	3.295	3.398	1.806	1.566	1.261	869	520	277	111	66
Baumaschinen, Landwirt- schaft, Militär	2.200	1.700	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250
Gesamt	63.570	71.531	28.862	25.770	21.743	18.031	14.225	11.936	6.927	5.374

Die Emissionszahlen für den **Verkehr** basieren auf dem **TREMOD-Modell** (Transport Emission Estimation Modell), das im Auftrag des Umweltbundesamtes von Institut für Energie- und Umweltforschung (Ifeu) entwickelt wurde (Ifeu, 1997). Die **verkehrsbedingten Benzol-Emissionen** lassen sich demnach noch weiter aufschlüsseln (vergleiche Tabelle 2.26-7).

Während der Berichterstatter für Benzol beispielsweise die Verkehrsemissionen aus den Tabellen 2.26-5 und 2.26-6 in das Risk Assessment übernommen hat (EU, 2001), geht er bei den Emissionen aus industriellen Prozessen von deutlich höheren Emissionen aus („realistic worst case“), so dass die Gesamtabsschätzung der Emissionen des vorliegenden Kapitels in Tabelle 2.26-7 mit ca. 36.600 t/a deutlich höher ausfällt als die nationale deutsche Abschätzung aus Tabelle 2.26-5. Der überwiegende Anteil sind atmosphärische Einträge; übernimmt man das „realistische worst-case scenario“ des Risk Assessment (EU, 2001), so errechnen sich 4.540 t Benzol, die über Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangen.

Tabelle 2.26-7: Trends bei den Benzol-Emissionen in Deutschland

Quelle	Benzol-Emissionen (t/a)	Kommentare und Trends
Straßenverkehr	10.686	abnehmend (wegen geringerem Benzolgehalt von Kraftstoffen und durch Katalysatoren; dieser Effekt kann jedoch durch die steigende Zahl von Fahrzeugen aufgehoben werden); berechnet nach TREMOD
industrielle Produktion und Verarbeitung: direkt über Kläranlagen in Gewässer	19.856 4.535	realistisches „worst-case scenario“ nach Risk Assessment
Benzinverteilung (Verdunstungsverluste)	716 ¹⁰	abnehmend (wegen Minderungsmaßnahmen wie Rückgewinnung beim Betanken); Emissionsfaktor 0,00002486 t/t
Verbrennung fossiler Brennstoffe (Heizungen)	335 ¹¹	abnehmend (wegen sinkendem Verbrauch); Emissionsfaktoren: 6,1 (Steinkohlerzeugnisse) bzw. 6,5 kg/TJ (Braunkohle)
Lösemittelverwendung	250	Benzol wird nicht länger als Lösemittel in nicht-industriellen Prozessen verwendet, jedoch wird Benzol in Forschungslabors freigesetzt
Ölraffinerien: direkt über Kläranlagen in Gewässer	244 ¹² 5	kann konstant bleiben; Emissionsfaktor 0,00000165 t/t
Kokereien	50 ¹³	abnehmend 5g/t Koks
Abfallentsorgung: Deponien	11 ¹⁴	ungefähre Schätzung, kann konstant bleiben
„stationäre“ Verbrennung von fossilen Brennstoffen zur Energieerzeugung	9	wird als vernachlässigbar gering angesehen
natürliche Quellen	-	können nicht quantifiziert werden
Tabakrauch	-	können nicht quantifiziert werden
Gesamt	36.676	

¹⁰ Produktion 2000: ca. 28,8 Mio. Tonnen Benzin¹¹ Energiebilanz 1998: Der Verbrauch in den Haushalten betrug 24.000 TJ Steinkohle und 29.000 TJ Braunkohle¹² Im Jahr 2000 ca. 148 Mio. Tonnen Raffinerieeinsatz¹³ Produktion 2000: ca. 10 Mio. Tonnen Koks¹⁴ Entspricht den Emissionen aus dem niederländischen Emissionsinventar

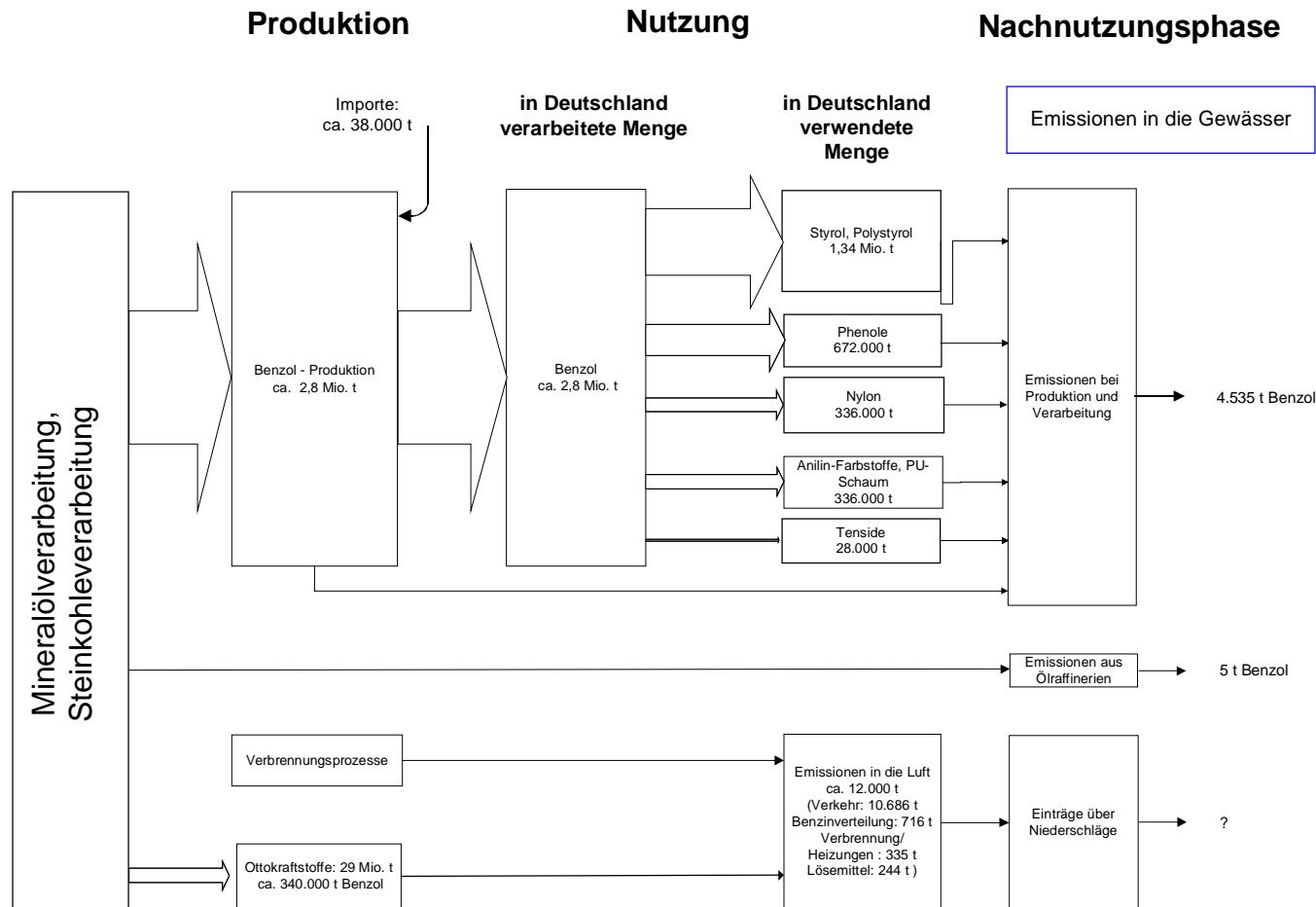
2.26.6 Handlungsmöglichkeiten

Die gemessenen Konzentrationen in die deutschen Gewässer liegen sowohl unter dem bestehenden Qualitätsziel in Deutschland ($10 \mu\text{g/l}$) als auch unter dem von Frimmel et al. (2002) vorgeschlagenen Wert von $0,1 \mu\text{g/l}$. Da die vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten des Benzols als Ausgangsprodukt für chemische Synthesen in seiner chemischen Struktur begründet sind, sind die Möglichkeiten zur Verwendung von Ersatzprodukten in der Regel beschränkt. Wo eine Substitution möglich ist, wurde Benzol bereits ersetzt, so z. B. als Lösemittel durch Toluol und Xylol, als Reinigungsmittel durch Wasser in Verbindung mit Reinigungsstoffen (UBA, 1988).

Bezüglich der Benzol-Emissionen in die Luft kann insbesondere eine Verminderung der verkehrsbedingten Benzol-Emissionen erreicht werden.

- **Technische Maßnahmen im Motorenbau** (abnehmender Kraftstoffverbrauch), dieser Effekt kann jedoch durch die steigende Motorisierung ausgeglichen werden
- **Verbesserte Abgasreinigung**
- **Reduzierung der Verdunstungsverluste:**
 - Kfz-seitig („Tankatmung“): Durch Einbau eines Aktivkohlefilters, über das alle mit der Atmosphäre verbundenen Öffnungen des Kraftstoffsystems geführt werden, ist es möglich, die Verdunstungsemissionen um mehr als 90 Prozent zu verringern. Solche Systeme werden in den USA und Japan schon seit längerem serienmäßig in Neufahrzeugen eingebaut.
 - Tankstellenseitig („Verdrängungsemission“): Durch Gaspendelung (Rückführung der bei der Betankung auftretenden Verdrängungsemissionen) lässt sich nach Angaben der US EPA eine Minderung um 85 Prozent erzielen. Die **Gasrückführungssysteme** (GRS) an deutschen Tankstellen - auch "Saugrüssel" genannt - arbeiten nicht zuverlässig. Sie sollen schädliche Kraftstoffdämpfe, in denen u. a. Benzol sowie andere zur Sommersmog-Bildung beitragende Kohlenwasserstoffe enthalten sind, absaugen und so Belastungen von Mensch und Umwelt verhindern. Bei wiederholten Kontrollen in verschiedenen Bundesländern und auch in der Schweiz wurden jedoch erhebliche Mängel offensichtlich. **Bis zu 50 Prozent der Systeme wurden beanstandet.** Besonders besorgniserregend ist der mit 30 Prozent hohe Anteil an Totalausfällen (UBA, 1999).
- **Reduzierung des Benzolgehalts:** Eine weitere Reduzierung des Benzolgehalts im Ottokraftstoff unter 1 Volumenprozent ist durch Verfahrensänderungen in der Raffinerie oder durch Extraktion des Benzols möglich und bei der Anpassung der Richtlinie 98/70/EG im Gespräch.

Abbildung 2.26-1: Stofffluss von Benzol in Deutschland



2.27 Bromierte Diphenylether - Pentabromdiphenylether (PBDE)

2.27.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.27-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Pentabromodiphenylether (pentaBDE),
CAS-Nummer:	56-35-9
IUPAC-Name:	Diphenyl ether, pentabromo derivative
EINECS –Nummer:	251-084-2
Synonyme:	Handelsnamen: DE-71, Bromkal 70, Saytex 115
Summenformel:	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O
Molmasse:	564,72 g/mol

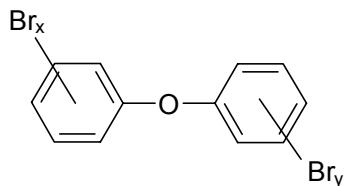
Die Stoffgruppe der polybromierten Diphenylether (PBDE) setzt sich aus einer Vielzahl von Einzelverbindungen (theoretisch 209 Kongenere) zusammen, jedoch sind nur drei Einzelstoffe wirtschaftlich bedeutsam:

- **Pentabromodiphenylether (pentaBDE)**, CAS 32534-81-9, EINECS 251-084-2
- **Octabromodiphenylether (octaBDE)**, CAS 32536-52-0, EINECS 251-087-9
- **Decabromodiphenylether (decaBDE)**, CAS 1163-19-5, EINECS 214-604-9

Weitere CAS-Nummern von Belang sind :

- **90193-67-2, polybromierte Diphenylether (Sammelbezeichnung) (KEMI, 1996)**
- **61345-53-7, Mischung decaBDE und Sb₂O₃ (OECD, 1994)**

Die Chemische Struktur der PBDE ist im Folgenden skizziert:



Beim pentaBDE beträgt die Anzahl der Bromatome 5 ($x+y=5$). Es sind dabei insgesamt 46 isomere Verbindungen denkbar. Kommerzielle Produkte enthalten Mischungen von verschiedenen bromierten Formen. Technisches pentaBDE enthält etwa 50-62 Prozent pentaBDE, 24-38 Prozent tetraBDE und 4-12 Prozent hexaBDE (EU, 2000).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Toxizität

Die Stoffgruppe der bromierten Diphenylether weist eine hohe Toxizität auf (OSPAR, 2000a). Bleibende Hirnschäden bei neugeborenen Ratten (SZ, 1998) und Störungen der Hirnentwicklung bei ungeborenen Mäusen (Environment Watch, 1999) wurden ebenso festgestellt, wie Störungen des Hormonhaushaltes und eine Verstärkung der krebsfördernden Wirkung anderer Stoffe (SZ, 1998; de Boer et al., 1998b). Niedrig bromierte technische PBDE-Verbindungen wirken sich insbesondere auf die Leber, darüber hinaus aber auch auf die Schilddrüsenhormone aus und beeinflussen das Verhalten von Versuchstieren. Die hoch bromierten Verbindungen in technischem octaBDE und decaBDE wirken sich auf die Fortpflanzung aus und können zur Bildung von Tumoren in der Leber führen. Es liegen wissenschaftliche Daten vor, die vermuten lassen, dass diese Verbindungen in niedrig bromierte Verbindungen umgewandelt werden können. Tierversuche mit pentaBDE und octaBDE zeigten, dass die höchste Expositionsrate, die nicht zu Schädigungen führt (NOAEL), für Ratten und Kaninchen bei 1-2 mg/kg pro Tag liegt (EU-Kommision, 2000).

Eine Einzelfallstudie über ein israelisches Kind, das 1982 über etwa 8 Monate nahezu vier Stunden täglich in einem schlecht belüfteten Raum extremen PBDE-Belastungen durch Emissionen aus einem Fernsehgerät ausgesetzt war, ergab schwere Gesundheitsschäden mit Spätfolgen (de Boer et al, 1998a). Heute wird Schadensersatz von dem japanischen Fernsehhersteller Sharp gefordert (Jørgensen, 1998).

Abbaubarkeit

Die Abbaubarkeit ist sehr gering. Innerhalb von 29 Tagen soll kein Abbau von PentaBDE stattfinden (Watanabe/Tatsukawa, 1990). Untersuchungen zum Photoabbau und zum Abbau in Fischen belegen das Potenzial zur Bildung niederbromierter PBDE (Kuch et al., 2001). Hydroxylierte PBDE (PBDE-OH) konnten ebenfalls in der Biota nachgewiesen werden (ASPLUND et al., 1999; HAGLUND et al., 1996). Diese Verbindungen sind wegen der Struktur analogie zum Schilddrüsenhormon Thyroxin von Bedeutung.

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

Die stärkste Bioakkumulation weisen die gering bromierten Formen (z. B. pentaBDE: BCF ~5.000-35.000; EU-Kommission, 2000) auf, während bei höher bromierten Kongeneren (z. B. decaBDE) kein erhöhtes Bioakkumulationspotenzial

nachgewiesen wurde. Möglicherweise können jedoch gering bromierte Formen durch Dehalogenierungsreaktionen entstehen.

Tabelle 2.27-2: Stoffeigenschaften von Pentabromodiphenylether (pentaBDE)

Aggregatzustand:	flüssig
Farbe:	bernsteinfarben
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	13,3 µg/l
Dichte:	2,27 g/cm ³
Dampfdruck:	4,69×10 ⁻⁵ Pa (21 °C)
Schmelzpunkt:	-7 bis -3°C
Siedepunkt:	> 200°C (Zersetzung)
Henry-Konstante:	
Biotischer und abiotischer Abbau	kein biologischer Abbau innerhalb 29 d
Sorptionsverhalten	215.080 – 556.801 l/kg
K _{OC} -Wert:	
Bioakkumulation	BCF (Fisch): 1.440 u. 17.700
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	6,46 – 6,97

Insbesondere vom KEMI (Swedish National Chemicals Inspectorate) wurden die Risiken durch den Einsatz von bromierten Flammenschutzmitteln intensiv untersucht (KEMI, 1995, 1996, 1999).

Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens wurden die PBDE aufgrund ihrer hohen Konzentrationen in Sedimenten ausgewählt.

2.27.2 Monitoring-Ergebnisse

PBDE-Verbindungen sind in der Umwelt, im menschlichen Blut und in der Muttermilch weit verbreitet. PentaBDE kommen in Sediment- und Biotaproben relativ häufig vor. Daten u. a aus der Ostsee lassen den Schluss zu, dass die Konzentration niedrig bromierter PBDE sich erhöht, je höher die Position in der Nahrungskette ist (EU-Kommission, 2000). Nach schwedischen Untersuchungen hat sich die Konzentration von **PBDE in Muttermilch** zwischen 1972 und 1997 ca. alle fünf Jahre verdoppelt, von <0,1 µg/kg auf 4 µg/kg (Schröter-Kermani, 2000). Für Deutschland ergaben Blutuntersuchungen der Umweltprobenbank des Bundes einen signifikanten Anstieg der PBDE-Gehalte im Blut. Die Konzentration bei nicht spezifisch belasteten Testpersonen stieg im Zeitraum 1985 bis 1999 von ~3,1 auf 4,7 µg/kg (Median), das Blut von Männern war dabei signifikant höher belastet als

das Blut von Frauen (Schröter-Kermani, 2000). Im **Fettgewebe von Meerestieren** (u. a. Pottwale) wurden bis zu 100 µg/kg PBDE gefunden. (SZ, 1998; Ahrens/Krautter, 1999)

Analytik

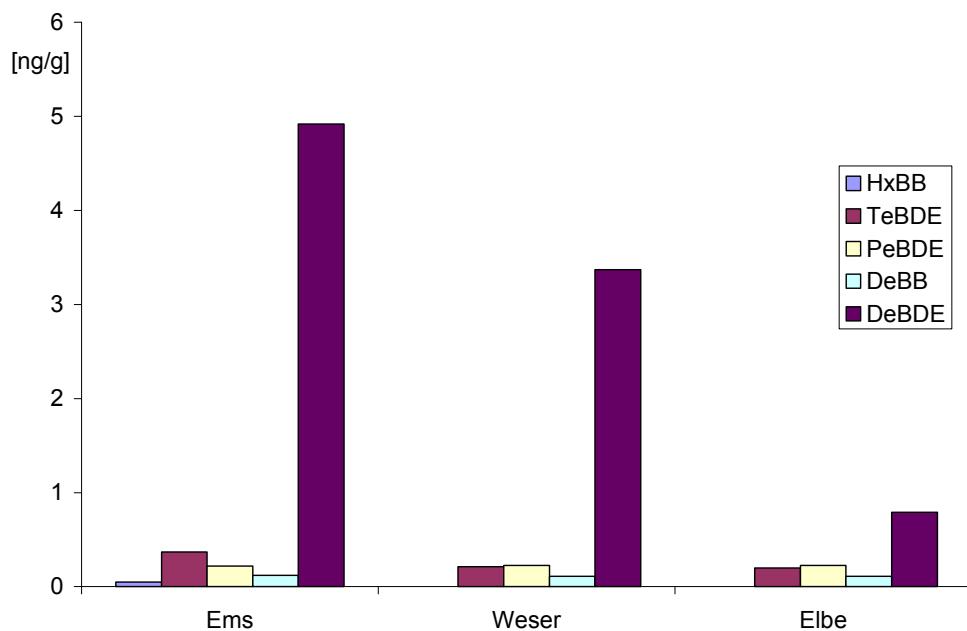
PentaBDE lässt sich durch Extraktion und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von < 0,2 ng/l nachweisen (Kuch et al., 2001).

Oberflächengewässer und Sedimente

PBDE ließen sich in einer baden-württembergischen Studie bei 11 von 14 analysierten Vorfluterproben vor den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,11 ng/l und maximal 0,59 ng/l und in 11 von 15 Vorfluterproben nach den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von 0,09 ng/l bis maximal 0,71 ng/l bestimmen (Kuch et al., 2001).

Im Rahmen des 1997 durchgeführten Sediment-Monitoring in den Mündungsbereichen der Ems, Weser und Elbe wurden aufgrund ihrer hohen Brisanz auch bromierte Flammschutzmittel untersucht (vergleiche Abbildung 2.27-1) (Daten zur Umwelt, 2001).

Abbildung 2.27-1: Bromierte Flammschutzmittel-Konzentrationen in Sedimenten der Ems-, Weser- und Elbe-Mündungsbereiche



HxBB: Hexabromcyclodecan, TeBDE: 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether, PeBDE: 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether, DeBB: Decabrombiphenyl, DeBDE: Decabromdiphenylether

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 zwei Proben zur Sedimentbelastung ausgewertet (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps). Die Werte lagen bei 0,20 bzw. 0,44 µg/kg.

Klärschlamm

In einer neueren Untersuchung zu Klärschlammbelastungen in Baden-Württemberg wurden Konzentrationen von 77 µg/kg bis 338 µg/kg für die Summe der PBDE gefunden. Die Menge an pentaBDE lag dabei zwischen bei 22 und 146 µg/kg (Kuch et al., 2001).

Zum Vergleich ergaben neuere Messungen der Gehalte an bromierten Flammenschutzmitteln in Klärschlämmen in den USA Gehalte von 1.100 – 2.290 µg/kg und waren damit etwa 40mal höher als typische Werte in Europa (Betts, 2001). Evtl. kann penta-BDE aus Polyurethanschaum in Klärschlämme gelangen. Bei einem typischen Gehalt von 10-30 Prozent penta-BDE in Polyurethanschaum könnte ein 1 kg schweres Stück Polyurethanschaum 100.000 kg Klärschlamm mit 1.000 µg/kg belasten. Selbst in Klärschlämmen höchster Qualität („EQ“), die auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht werden, wurden bromierte Flammenschutzmittel gefunden (Betts, 2001).

Ältere Untersuchungen in Deutschland zeigten sehr hohe Gehalte im Klärschlamm an PBDE von 28.000 µg/kg Trockensubstanz (Sielhaut, Gewerbegebiet) bzw. 490 µg/kg Trockensubstanz (Detzel et al., 1998).

2.27.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Seit 1986 gilt in Deutschland eine freiwillige Verzichtserklärung des Verbandes der chemischen Industrie (VCI) und des Verbandes der Kunststofferzeugenden Industrie (VKE), keine PBDE mehr zu produzieren und zu verwenden (Detzel et al., 1998; VCI, 1998). PentaBDE wird seit 1997 nicht mehr innerhalb der EU produziert (EU, 2000).

Innerhalb der EU wurde auch die Produktion von DecaBDE eingestellt; bis 1999 wurden in einem Betrieb geringe Mengen (< 1.000 t/a) hergestellt (EU, 2002). OctaBDE wird innerhalb der EU ebenfalls nicht mehr produziert. 1994 wurde octaBDE noch von zwei Produzenten in der EU hergestellt, die jedoch 1996 bzw. 1998 die Produktion einstellten (EU, 1998).

Verwendung

Trotz dieser Produktionseinstellungen geht die Verwendung jedoch weiter, sowohl als chemisches Produkt als auch in importierten Produkten (KEMI, 1999). Es wird geschätzt, dass nach 1988 über den Import flammgeschützter Kunststoffe und

Fertigprodukte pro Jahr etwa 2.660 bis 3.200 t PBDE auf den deutschen Markt gelangten (Detzel et al., 1998).

Die Tabelle 2.27-3 gibt einen Überblick über den geschätzten weltweiten Verbrauch bromierter Flammenschutzmittel. Die Menge an verwendetem PentaBDE soll nach Angaben der Industrie in der EU inzwischen < 150 t/a sein (EU, 2000).

Tabelle 2.27-3: Übersicht über den Markt der wichtigsten bromhaltigen Flammenschutzmittel (BSEF, 2000): geschätzter Verbrauch für 1999 (in t)

Produkt	Europa	Amerika	Asien	Weltweit
DecaBDE	7.500	24.300	23.000	54.800
OctaBDE	450	1.375	2.000	3.825
PentaBDE	210	8.290	--	8.500
Summe PBDE	8.160 12,2 %	33.965 50,6 %	25.000 37,2 %	67.125 100 %
TBBPA	13.800	21.600	85.900	121.300
HBCD	8.900	3.100	3.900	15.900
Summe total	30.860 15,1 %	58.665 28,7 %	114.800 56,2 %	204.325 100 %

TBBPA: Tetrabromobisphenol A; HBCD: Hexabromocyclododecane

Während decaBDE in einer Vielzahl von Kunststoffen verwandt wird, wird octaBDE zu ca. 95 Prozent für ABS-Polymer (Acrylonitrile butadiene styrene) verwendet, da der Schmelzbereich und die Farbe vergleichbar sind. OctaBDE ist mit etwa 12-18 Gewichtsprozent im fertigen Produkt enthalten (EU, 1998). Der Hauptanwendungsbereich (95 Prozent) für pentaBDE sind flexible Polyurethanschäume. Diese werden eingesetzt in:

- Automobilteilen (z. B. Nackenstützen),
- Polstermöbeln (u. a. Baumwoll-Matratzen),
- Verpackungen auf Schaumbasis.

Das flammgeschützte Produkt enthält etwa 5-30 Prozent pentaBDE (EU, 2000). Weitere Anwendungsgebiete von pentaBDE sind Förderbänder in Großbritannien und Indien, Gebäudeverschalung in Großbritannien und Fußbodenbeläge in französischen Zügen (OECD, 1994).

2.27.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Pentabromdiphenylether sind dies:

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	QO	A	0,53		aufgrund der hohen Bioakkumulation nicht ausreichender Wert. Er soll durch den PNEC-Wert für das empfindlichste Schutzwert aus der laufenden EU-Altstoffbewertung ersetzt werden	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 A / M = aquatische Lebensgemeinschaft / menschliche Gesundheit
 QO = Qualitätsziel (quality objective)
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Sonstiges

Freiwillige Vereinbarung

Seit 1986 gilt in **Deutschland** eine freiwillige Verzichtserklärung des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) und des Verbandes der Kunststofferzeugenden Industrie (VKE) keine PBDE mehr zu produzieren und zu verwenden.

Chemikalien-Verbotsverordnung / Gefahrstoffverordnung

In PBDE sind in geringen Mengen immer auch polybromierte Dibenzodioxine und -furane (PBDD/PBDF) als Verunreinigung enthalten. Dadurch bewirkte die Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung vom 15.7.1994 auch indirekt ein Verschwinden der PBDE vom deutschen Markt (Verbot des Inverkehrbringen von Materialien, deren PCDD/F-Gehalt (polychlorierte Dibenzodioxine bzw. -furane) die Summenwerte von 1 bzw. 5 ppb überschreitet, ChemVerbotsV vom 19.7.1996, Anhang, Abschnitt 4). Das Verbot gilt für Produkte, die mehr als 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ von 17 verschiedenen 2,3,7,8-PCDF/PCDD (chloriert) und mehr als 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ von acht verschiedenen PBDF/PBDD (bromiert) enthalten. Für eine Übergangszeit von fünf Jahren sind noch bis zu 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PBDF/PBDD erlaubt. Außerdem gilt eine Kennzeichnungspflicht für Antimontrioxid (Synergist) gemäß Gefahrstoffverordnung.

Umweltzeichen

Der „blaue Engel“ (RAL-Umweltzeichen 78, „umweltgerecht konstruierter Arbeitsplatz-Computer“) fordert einen Verzicht auf PBDE in Kunststoffen für Gerätegehäuse und -abdeckungen (PCs, Tastaturen und Bildschirme). Davon ausgenommen sind jedoch Kunststoffteile, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Einstufung und Kennzeichnung

MAK-Wert	7 mg/m ³ (Stoffgruppe Diphenylether)
----------	---

2.27.5 Emissionspfade

Nachdem die Produktion in Europa eingestellt wurde, sind die wesentlichen Emissionspfade für PBDE die Freisetzung aus den mit den Flammschutzmitteln behandelten Produkten. Obwohl in einem mittelfristigen Zeitrahmen nur wenig Kunststoffbestandteile ausgewaschen werden, können sie sich langfristig in dem Umfang daraus lösen, in dem die Kunststoffe sich zersetzen. Das Belastungsszenario kann daher Hunderte von Jahren betreffen (EU-Kommission, 2000).

Die Emissionen in deutsche Gewässer sind derzeit nicht abschätzbar. Im Risk Assessment wird für die EU eine Emission von 5,26 t PentaBDE in Oberflächen-gewässer als „Worst Case“ abgeschätzt (EU, 2000). Hierzu wurde vor allem die Hauptanwendung, Herstellung flexibler Polyurethanschäume, betrachtet und mittels „Default-Werten“ eine Emission berechnet.

2.27.6 Handlungsmöglichkeiten

Es liegen derzeit nur vereinzelt Konzentrationsangaben zu PBDE in Gewässern vor, so dass hier noch Forschungsbedarf in Richtung eines flächendeckenderen Monitoring besteht. Forschungsbedarf besteht auch zu den tatsächlichen Mengen an PBDE in Produkten und der Freisetzung der Flammschutzmittel in die Hydrosphäre. Zur Einhaltung des Qualitätsziels kann noch keine Aussage getroffen werden, da das Qualitätsziel den neueren Forschungsergebnissen angepasst wird.

Nachdem es möglich ist, andere halogenhaltige oder halogenfreie **Ersatzstoffe** zu verwenden, siehe Leisewitz et al. (2001), liegt das Problem im Import von PBDE-haltigen Materialien und Produkten. Abhilfe können nur Minderungsmaßnahmen auf internationaler Ebene schaffen, etwa durch die Aufnahme in die POP-Konvention. Auch die weniger gefährlichen Alternativen zu den PBDE müssen jedoch sorgfältig geprüft werden (OSPAR, 2001).

Feibicke hat 1999 die aktuellen Informationen zu der Stoffgruppe der PBDE im Rahmen eines Sachstandberichtes des Umweltbundesamtes dargestellt und die damals laufenden nationalen und internationalen Aktivitäten im Rahmen des Meereschutzes, der OECD und des EU-Altstoffprogramms sowie eine Reihe von Maßnahmen zum Ausstieg aus der Verwendung von PBDE vorgestellt (vgl. Tabelle 2.27-4).

Tabelle 2.27-4: Maßnahmen zum Aussiedelung aus der Verwendung von PBDE (Feibicke, 1999; geändert)

	Maßnahmen	Vorteil	Nachteil	Bemerkungen
Gesetzliche Regelungen	EU-AltstoffIV (Beginn der Arbeiten zum Risk Assessment ab 1995/96)	- EU-weite Regelung - z. Z. laufendes Verfahren - Datenlücken werden geschlossen	- langwieriger Prozess - Erfahrungen in der Umsetzung durch DG III liegen noch nicht vor - Regelung wird sich bis auf weiteres auf PeBDE beschränken	- bei Risikominderung sind Einzelstoffe betroffen, ein Bann ganzer Stoffgruppen wird i.d.R. nicht erfolgen
	nationale Verbotsverordnung	- umfassend für den deutschen Markt - auch Importprodukte werden erfasst	- Zustimmung durch EU notwendig - Kontrolle notwendig	- nationale Alleingänge sind vor der Kommission überaus gut zu begründen
	EU-Richtlinie über Abfälle elektr. und elektron. Geräte	- verbindlich für einen wesentlichen Anwendungsbereich	- gilt nur für Teilbereiche - „Ersatz, wenn gleichwertige Flammhemmer verfügbar“	- liegt z. Z. erst als Vorschlag vor - soll Anforderungen von der Herstellung bis zur Entsorgung enthalten
	UN-ECE- Protokoll zu POPs Stockholmer Abkommen	- für Europa und N-Amerika gültige bzw. globale Regelungen	- UN ECE-Protokoll muss noch von allen Vertragsstaaten ratifiziert werden	- längerfristig sollte eine Eingliederung von PBDE angestrebt werden; Erfüllung der Kriterien noch zu prüfen
Freiwillige Vereinbarungen	OECD (seit 1995): freiwillige Verpflichtungen der Produzenten für ausgewählte bromierte FSM	- gilt für alle OECD-Länder - Verpflichtungen: Produktreinheit, Emissionssenkung bei Produktion, Informationsverbreitung	- fast keinerlei Einschränkungen in der Produktion der PBDE (nur Japan verzichtet auf PeBDE!)	- bisher keine überzeugenden Ergebnisse von Industrie vorgelegt
	OSPAR-Diskussionen zu PBDE	- mögliche Problemfelder werden früh aufgegriffen und publik gemacht - kann wirksame stoffpolitische Maßnahmen beschleunigen	- Durchsetzung von EU-Zustimmung abhängig: PARCOM 95/1, Chlorparaffine, Entscheidung der DG III steht aus, Selbstverpflichtung von EURO CHLOR abgelehnt - keine Fremdkontrolle	- DIFF 1997 hat PRAM 1998 empfohlen, vorbehaltlich neuer Erkenntnisse, erst wieder 2001 über bromierte FSM zu beraten - D braucht Fakten, um die Diskussion wieder anzukurbeln
	freiwillige Vereinbarung mit der deutschen Industrie zum Verzicht von PBDE (existiert seit 1989)	- Machbarkeit des Verzichtes oder der Substitution bestimmter FSM wird aufgezeigt	- gilt nur für Teilbereiche der deutschen Industrie (viele mittelständische Unternehmen nicht erfasst, Importprodukte nicht erfasst) - keine Kontrolle	- Direktimporte von FSM-haltigen Produkten schwer abschätzbar
Umweltzeichen	nationale und internationale Umweltzeichen	- weiche Maßnahme, die nicht direkt in den Markt eingreift und Anreiz für Verbesserungen schafft	- UZ sind für Endverbraucher gedacht, Übertragung auf Industrie nötig	- schon über 10 UZ in Verwendung bzw. Entwicklung

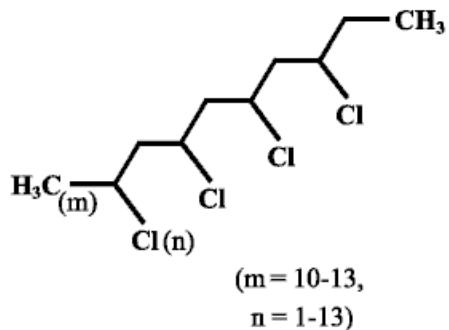
2.28 C₁₀₋₁₃-Chloralkane (kurzkettige Chlorparaffine)

2.28.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.28-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP); alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro
CAS-Nummer:	85535-84-8
IUPAC-Name:	Chloralkanes C _{10-C13}
EINECS –Nummer:	287-476-5
Summenformel:	C _x H _{2x+2-y} Cl _y

Abbildung 2.28-1: Strukturformel kurzketiger Chlorparaffine (SCCP)



Chlorparaffine sind Gemische homologer Polychlor-n-alkane mit unterschiedlichem Chlorgehalt. Die kurzkettigen Chlorparaffine (SCCP) werden durch die Kettenlänge von 10-13 Kohlenstoff-Atomen von den mittellangen (C_{14-17}) und langkettigen ($C_{>17}$) Chlorparaffinen unterschieden (BUA, 1992). SCCP weisen einen Chlorgehalt zwischen 48 und 71 Gewichts-Prozent auf (OSPAR, 2000b; Kollotzek et al., 1998). Handelsübliche Chlorparaffine sind Gemische homologer Polychlor-n-alkane mit unterschiedlicher Kettenlänge und mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad. Sie enthalten als Verunreinigung meist 50-100 ppm aromatische Bestandteile, die schon in den Ausgangsstoffen (n-Paraffinen) enthalten waren. Eine Chlorierung der Aromaten während der Produktion ist jedoch durch die Reaktionsbedingungen nicht begünstigt (EU, 1999). Insgesamt werden etwa 200 verschiedene Chlorparaffine industriell genutzt.

Kurzkettige Chlorparaffine sind bis zu einem Chlorgehalt von 65 Prozent Flüssigkeiten. Höher chlorierte Verbindungen sind bei Raumtemperatur glasig erstarrt, werden jedoch bei Temperaturen über 30°C ebenfalls flüssig (BUA, 1992). Ein höherer Chlorierungsgrad und eine längere C-Kette erhöhen außerdem Viskosität und Dichte und erniedrigen die Flüchtigkeit (OSPAR, 2000b). Chlorparaffine sind in Wasser schwer bis extrem schwer löslich, können jedoch Emulsionen bzw. Suspensionen bilden (BUA, 1992). Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und weitere chemisch-physikalische Eigenschaften weisen durch die Unterschiede in Kettenlänge und Chlorgehalt eine große Spannbreite auf (siehe Tabelle 2.28-2).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Toxizität

Kurzkettige Chlorparaffine besitzen eine hohe chronische Toxizität für aquatische Organismen (z. B. Daphnien, Algen und Fische) und sind als umweltgefährlich eingestuft. Als PNEC (geschätzte Konzentration, bei der keine Wirkung mehr festzustellen ist) wurde ein Wert von 0,5 µg/l festgelegt (EU, 1999). Eine kanzerogene Wirkung wurde für Mäuse und Ratten nachgewiesen. Kurzkettige Chlorparaffine sind als „Arbeitsstoffe mit begründetem Verdacht auf krebserregendes Potenzial“ zu kennzeichnen.

Abbaubarkeit

Kurzkettige Chlorparaffine sind chemisch persistent. Bei höheren Temperaturen (Lagerung über 60°C oder Erhitzen auf 200-300°C) wird HCl abgespalten.¹⁵ Biologisch sind sie nicht bzw. sehr schwer abbaubar. Aerob können SCCP mit Chlorgehalten bis 50 Prozent nach einer mehrwöchigen Adoptionsphase abgebaut werden. Ein anaerober Abbau ist nicht bekannt (UBA, 1999; BUA, 1992, BgVV, 1995). Eine Dechlorierung von SCCP mit hohem Chloranteil durch Bakterien ist unter bestimmten Bedingungen möglich. In Kläranlagen werden 93 Prozent bzw. 90 Prozent der SCCP an den Klärschlamm adsorbiert, der Rest verbleibt in der Wasserphase (EU, 1999; SFT, 2001; Kollotzek et al., 1998).

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

Chlorparaffine sind gut fettlöslich und adsorbieren stark an Klärschlämmen und Sedimenten. Sie weisen im Boden eine sehr geringe Mobilität auf, können jedoch durch atmosphärischen Ferntransport auch in emissionsferne Gebiete verlagert werden (SFT, 2001). Die Bioakkumulationsfaktoren sind sehr hoch (z. B. bei marinischen Muscheln: 24.800 – 40.900; bei Regenbogenforellen: 1.173 - 7.816; OSPAR, 2000b). Aufgrund des hohen log Pow-Wertes finden sich in die Umwelt emittierte kurzkettige Chlorparaffine überwiegend im Boden und in Sedimenten wieder (EU, 1999). In der Nahrungskette können sich Chlorparaffine anreichern.

¹⁵ Auf dieser Eigenschaft beruht die flammhemmende Wirkung der Chlorparaffine.

Kurzkettige Chlorparaffine besitzen eine hohe aquatische Toxizität, eine hohe Bioakkumulationsfähigkeit und sind biologisch schlecht abbaubar. Es besteht ein begründeter Verdacht auf kanzerogene Wirkung. Nach der Risikobewertung im Rahmen der EU-Altstoffbearbeitung besteht ein Risiko für aquatische Ökosysteme; für andere Bereiche (z. B. Sediment) sind noch zusätzliche Informationen für die Risikobewertung erforderlich (EU-Kommission, 1999). Innerhalb des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurden die kurzkettigen Chlorparaffine über das auf Modellierung basierende Ranking ausgewählt, da keine ausreichenden Monitoring-Daten zur Verfügung standen. Sowohl das über die Modellierung berechnete Expositionspotenzial als auch das anhand der Stoffeigenschaften abgeschätzte Effektpotenzial lagen vergleichsweise hoch.

Tabelle 2.28-2: Stoffeigenschaften kurzkettiger Chlorparaffine (Frimmel et al., 2002; Rippen, 2000)

Aggregatzustand:	flüssig (fest)
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit: (20°C)	6,4 – 2.370 µg/l (51 – 71 % Cl, C ₁₀₋₁₃) 150-470 µg/l (59% Cl, C ₁₀₋₁₃)
Dichte:	1,18 – 1,59 g/cm ³ (20°C)
Molare Masse:	320 – 500 g/mol
Dampfdruck:	0,3-1,4 x 10 ⁻⁸ Pa bei 25°C (51-71% Cl, C ₁₀₋₁₃) 0,021 Pa bei 40°C (50% Cl, C ₁₀₋₁₃)
Schmelzpunkt:	-30,5 °C (49% Cl) 20,5 °C (70% Cl)
Siedepunkt:	Zersetzung bei >200°C
Henry-Konstante:	0,68 - 648 Pa*m ³ /mol (C ₁₀ bis C ₁₂)
Biotischer und abiotischer Abbau	persistent
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktoren bis > 100.000)
Verteilungskoeffizient n- Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	4,39 – 6,93 (49 % Cl, C _{10-C₁₃}) 5,47 – 7,30 (63 % Cl, C _{10-C₁₃}) 5,37 – 8,69 (71 % Cl, C _{10-C₁₃})

2.28.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Die Bestimmung von Chlorparaffinen in Umweltproben ist äußerst schwierig. Eine Standardmethode ist bislang nicht verfügbar. Besonders problematisch ist außerdem das Fehlen geeigneter Standards (Lahaniatis, 2001; Frimmel, 2002).

Oberflächengewässer und Sedimente

Die Bandbreite der Konzentrationen in Oberflächengewässern liegt zwischen < 0,05 und 1,45 µg/l (OSPAR, 2000b). In Deutschland lagen 1994 die Konzentrationen von kurzkettigen Chlorparaffinen in Lech und Donau bei 0,06 und 0,12 µg/l (unfiltrierte Wasserproben)¹⁶. Gegenüber Messwerten aus dem Jahr 1987 von 0,5 und 1,2 µg/l ist somit ein deutlicher Rückgang zu verzeichnen (BgVV, 1995).

In Süßwassersedimenten wurden Konzentrationen kurzkettiger Chlorparaffine von 1,5-700 µg/kg TG nachgewiesen, in der Nähe von Produktionsstätten fanden sich bis zu 40.000 µg/kg TG (OSPAR, 2000b). In Deutschland lagen 1994 die Konzentrationen zwischen < 5 und 83 µg/kg TS, am Bodensee wurden Werte von 6-10 µg/kg TG gemessen. Obere Sedimentschichten wiesen deutlich höhere Konzentrationen auf als tiefere Schichten. Da nach den Messergebnissen die kurzkettigen Chlorparaffine relativ gleichmäßig in den Sedimenten bundesdeutscher Oberflächengewässer verteilt sind, dürfte das Vorkommen zu einem nicht unerheblichen Teil durch die (früher) offene Anwendung der SCCPs verursacht sein (BgVV, 1995).

Klärschlamm

Im Klärschlamm der Kläranlage Neu-Ulm wurde 1991 eine Konzentration von 65 mg/kg nachgewiesen (zum Vergleich: Klärschlamm Schweizer Industriegebiet: 30 mg/kg). Mit diesem Wert wurde ein rechnerischer Gesamteintrag in den Klärschlamm von 182 t/a für Deutschland abgeschätzt (Kollotzek et al., 1998). Für eine andere Kläranlage in Süddeutschland wurde 1993 eine Klärschlammbelastung von 47 mg/kg ermittelt, die Abwasserkonzentrationen im Zu- und Ablauf lagen zwischen 0,07 und 0,08 µg/l (Rieger/Ballschmiter, 1995). Aktuellere Daten zu Chlorparaffin-Konzentrationen liegen nicht vor.

Untersuchungen in fetthaltigen Lebensmitteln (Fische, Fischöle, Lebertrane) ergaben in 67 Prozent der untersuchten 57 Proben Rückstände von kurz- als auch mittelkettigen Chlorparaffinen. Die Konzentrationen lagen bei bis zu 650 (kurzkettige) bzw. 540 (mittelkettige) mg/kg Fett (Lahaniatis, 2001).

¹⁶ Da Chlorparaffine in Gewässern überwiegend an suspendierten Partikeln adsorbiert vorliegen, ist zu berücksichtigen, ob je nach Probennahme- und Mess-Methodik die gesamte oder nur die gelöste Fracht gemessen wurde. Teilweise fehlen jedoch entsprechende Informationen.

2.28.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Grundsätzlich werden Chlorparaffine durch Einwirken von Chlorgas auf n-Paraffine in flüssiger Phase (Radikalmechanismus) hergestellt (BUA, 1992). In Deutschland werden jedoch kurzkettige Chlorparaffine seit 1996 nicht mehr produziert. Allerdings produziert die Firma Leuna Tenside seit 1999 langkettige Chlorparaffine. Die zeitliche Entwicklung der Chlorparaffin-Produktion in Deutschland ist in Tabelle 2.28-3 dargestellt.

Tabelle 2.28-3: Entwicklung der Chlorparaffin-Produktion in Deutschland
(OSPAR, 2000b, S. 18; Detzel et al., 1998 S. 41; BUA, 1992)

1990/91	Produktion von ca. 20.000 – 30.000 t/a Chlorparaffine
1991	Einstellung der Produktion von Chlorparaffinen in den neuen Bundesländern
1994	Chlorparaffin-Produktion der Firma Hoechst AG: 19.300 t davon: 5.200 t kurzkettige CP (Verwendung: ca. 75% in der Metallverarbeitung)
1996	Hoechst AG stellt Produktion kurzkettiger CP ein
1998	Hoechst AG stellt Produktion aller Chlorparaffine ein
1999	Leuna Tenside beginnt mit der Produktion langkettiger Chlorparaffine ¹⁷

Verwendung

Für Chlorparaffine insgesamt als auch für die kurzkettigen Chlorparaffine gibt es bzw. gab es zahlreiche Anwendungsbereiche:

- Metallverarbeitung

Chlorparaffine werden in der Metallverarbeitung als Hochdruckadditive für Schmierstoffe, Bohr- und Schneidöle eingesetzt. Durch die HCl-Abspaltung und die Bildung von Metallchloridschichten in den Kontaktzonen werden die Reibung und der Verschleiß verringert und damit eine Verschweißung verhindert. Außerdem wird die Korrosions- und Hitzebeständigkeit erhöht (Kollotzek et al., 1998). Insbesondere als Hochdruckadditiv in Kühlenschmierstoffen, die bei der Verarbeitung komplexer Werkstücke mit großen Wandstärken eingesetzt werden, werden Chlorparaffine verwendet und können dort aufgrund fehlender Substitute bislang auch nicht ersetzt werden. Nach SFT (2001) enthalten Metall-Schneid-Flüssigkeiten im Durchschnitt 5 Prozent SCCP. In nicht-wassergemischten Kühlenschmierstoffen können die Konzentrationen auch deutlich höher liegen.

- Flammschutzmittel

Die flammhemmende Wirkung der Chlorparaffine beruht auf der Abspaltung von HCl bei hohen Temperaturen. HCl selbst ist nicht entflammbar und verhindert

¹⁷ Mit der gleichen Produktionstechnik ist auch die Herstellung von kurzkettigen Formen möglich.

durch Kettenabbruchreaktionen eine Ausbreitung des Feuers. Um eine Einstufung als schwer entflammbar zu erreichen, ist ein hoher Chlorgehalt notwendig. Einsatzbereiche von flammhemmenden Chlorparaffinen sind der Bautenschutz, der Fahrzeugbau, die Fördertechnik, die Textil- und die Papierindustrie (Kollotzek et al., 1998). In Gummi werden hoch chlorierte SCCP (63-71 Prozent Cl) als Flammenschutzmittel eingesetzt. Dabei werden sie in Mengen zwischen 1 und 10 Prozent zugegeben und in Verbindung mit anderen Flammhemmern (z. B. Antimontrioxid, Aluminium-hydroxid) verwendet (EU, 1999).

- Weichmacher/Bindemittel

Die mengenmäßig bedeutende Anwendung als Sekundärweichmacher in PVC neben Phthalaten betrifft überwiegend die mittellangen Chlorparaffine C₁₄₋₁₇ (Kollotzek et al., 1998). Als besonders günstig wird eine Kettenlänge von C₁₅ und ein Chlorierungsgrad von 45 bis 52 Prozent Chlor genannt. Typische Produkte sind z. B. Beschichtungen, Bodenbeläge, Kabelummantelungen, Gartenschläuche oder Schuhe. In der Farbindustrie kommen Chlorparaffine als Plastifizierungsmittel in Farben und Lacken zum Einsatz. Verbindungen mit einem mittleren Chlorgehalt (60-65 Prozent) werden in Anteilen von 1-10 Prozent zugegeben. Überwiegend werden langerkettige Formen verwendet, aber auch SCCP werden eingesetzt (z. B. in Beschichtungen auf Acrylbasis; EU, 1999, S. 13). In Dichtungsmitteln werden ebenfalls SCCP eingesetzt mit einem Chlorgehalt von etwa 56-65 Prozent (EU, 1999).

- Lederbearbeitung

Im Bereich der Lederbearbeitung werden SCCP als Fettlösemittel verwendet. Die eingesetzten Chlorparaffine haben überwiegend einen geringen Chlorgehalt (20-40 Prozent). Teilweise werden dabei auch sulfonierte Chloroparaffine eingesetzt (EU, 1999).

- Textilindustrie

In der Textilindustrie werden hoch chlorierte SCCP in verschiedenen Anwendungen als Flammhemmer, zur Abweisung von Wasser und als Anti-Fäulnismittel eingesetzt (u. a. in Segelkleidung, Industrie-Schutzkleidung und Lastwagenplanen). Traditionell wurden Chlorparaffine zur Behandlung von Militär-Zelten verwendet, jedoch findet diese Anwendung innerhalb der EU vermutlich nicht mehr statt. Die Verwendung von SCCP in der Textilindustrie der EU ging von 183 t in 1994 auf 37 t in 1995 zurück (EU, 1999).

Daneben können noch Verbraucherprodukte, die Chlorparaffine enthalten, eine Rolle spielen. Zu nennen sind hier bspw. Rostlöser, Kettenspray oder kohlefreie Durchschreibpapiere (Leukofarbstoffe in Chlorparaffinen gelöst, Freisetzung beim Schreibvorgang; Kollotzek et al., 1998).

Die Verwendung von SCCP im Bereich Flammschutz und als Plastifizierungsmittel könnte durch neue Anwendungen wieder ansteigen (EU, 1999).

Aktuelle Übersichten über die Verwendung von (kurzkettigen) Chlorparaffinen in Deutschland liegen nicht vor. Für das Jahr 1994 ist der Stoffstrom für alle Chlorparaffine in Abbildung 2.28-2 dargestellt. Danach lag der Verbrauch in diesem Jahr bei ca. 21.000 t. Für das Jahr 1991 wurde der Verbrauch noch auf etwa 15.000 t geschätzt (Kollotzek et al., 1998). Die Hauptanwendungsgebiete waren dabei die Verwendung als Flammeschutzmittel für Kunststoffe und Gummi, als Weichmacher für Kunststoffe und Lacke sowie in der Metallverarbeitung. Es ist davon auszugehen, dass insbesondere bei den kurzkettigen Chlorparaffinen die Verwendung in Deutschland zwischenzeitlich stark zurückgegangen ist, u. a. bedingt durch das Auslaufen der Produktion in Deutschland. In welchem Umfang SCCP in Deutschland importiert bzw. durch SCCP-haltige Produkte eingeführt werden, ist nicht bekannt. Die Verwendung der von Hoechst 1994 produzierten Chlorparaffine zeigt Tabelle 2.28-4.

Abbildung 2.28-2: Stoffstrom für Chlorparaffine in Deutschland in 1994 (Detzel et al., 1998)

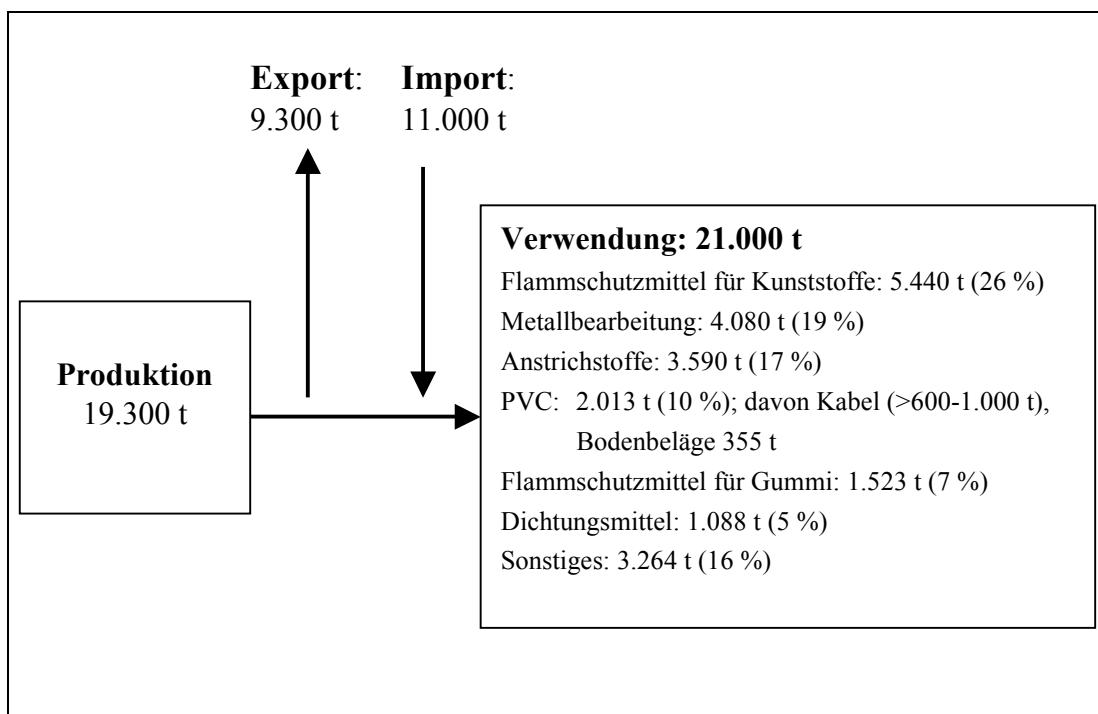


Tabelle 2.28-4: Verwendung der Chlorparaffin-Produktion der Hoechst AG in 1994 in t (Detzel et al., 1998)

Anwendung	kurzkettig	mittelkettig	langkettig	feste CP	Summe CP
Anstrich	800	600	400	1.500	3.300 (17%)
Dichtung	800	100	100	-	1.000 (5%)
FSM (Gummi)	300	100	-	1.000	1.400 (7%)
FSM (Kunst- stoff)	-	700	1.900	2.400	5.000 (26%)
PVC	100	1.500	250	-	1.850 (10%)
Metallbearbei- tung	2.800	900	50	-	3.750 (19%)
Sonstige	400	800	900	900	3.000 (16%)
Gesamt	5.200	4.700	3.600	5.800	19.300

FSM = Flammschutzmittel

Aktuellere Daten (1994 und 1998) zu den Verwendungsbereichen kurzkettiger Chlorparaffine in Westeuropa sind in Tabelle 2.28-5 dargestellt. Für das Jahr 1999 wurde ein Verkauf von ca. 2.000 t prognostiziert (OSPAR, 2000b). Die Angaben zeigen einen deutlichen Rückgang der verwendeten Mengen. Nach EU (1999) produzieren noch zwei Firmen in Europa SCCP. Der weiterhin wichtigste Verwendungsbereich ist die Metallbearbeitung. Nach einer freiwilligen Selbstbeschränkung von Euro-Chlor einschließlich der Hersteller ICI und Caffara im Juli 1995 sollte der SCCP-Verkauf in den Bereich der europäischen Metallverarbeitung um 80 Prozent bis 1.1.1997 und um 100 Prozent bis 2000 reduziert werden (Detzel et al., 1998). In welchem Umfang SCCP nach Westeuropa importiert werden bzw. über Produkte eingeführt werden, ist nicht bekannt.

An Chlorparaffinen wurden 1997/98 in Westeuropa 114.000 t durch folgende Unternehmen hergestellt: ICI (Großbritannien und Frankreich), Caffaro (Italien), Leuna Tenside (Deutschland) und Quimica del Cinca (Spanien). In Osteuropa wurden zusätzlich ca. 20-25.000 t Chlorparaffine produziert und zwar durch: Zaklady Chemiczne Oswiecim (Polen), Novácke Chemické Závody (Slowakei) und Syntez (Russland) (OSPAR, 2000b). In Westeuropa lag der Import an Chlorparaffinen bei ca. 5.000 t/a (aus Russland, Indien, Taiwan und China), der Export überwiegend nach Asien lag bei etwa 25.000 t. Die weltweite Chlorparaffin-Produktion lag 1995 bei rund 320.000 t (Detzel et al., 1998).

Tabelle 2.28-5: Verwendung kurzkettiger Chlorparaffine in Westeuropa in 1994 und 1998 (nach Angaben von Eurochlor; OSPAR, 2000a)

Anwendung	1994		1998	
	Menge (t/a)	%	Menge (t/a)	%
Metallbearbeitung	9.380	71,0	2.018	49,5
Gummi (Flammschutz)	1.310	9,9	638	15,7
Farben	1.150	8,7	713	17,5
Dichtungsmittel	695	5,3		
Leder	390	3,0	45	1,1
Textilien	183	1,4	-	-
PVC Plastifizierungsmittel	-	-	13	0,3
Sonstiges	100	0,7	648	15,9
Summe	13.208	100	4.075	100

2.28.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen): siehe Anmerkungen in Kap. 2.9.4. Im Rahmen der branchenspezifischen Regelungen der Abwassergesetzgebung (Anhänge zur Abwasserverordnung) wird für den Bereich Metallbe- und –verarbeitung (Anhang 40) zusätzlich darauf hingewiesen, dass die AOX-Anforderungen auch als eingehalten gelten, wenn u. a. nur Kühlschmierstoffe eingesetzt werden, in denen organische Halogenverbindungen nicht enthalten sind.

Qualitätsziele im Bereich Gewässerschutz

Bislang existieren in Deutschland für SCCP noch keine Zielvorgaben oder Qualitätsziele. Im Rahmen eines LAWA-Vorhabens wurde von Frimmel et al. (2002) ein Qualitätszielvorschlag von 0,05 µg/l erarbeitet.

Einstufung und Kennzeichnung

Bzgl. des Arbeitsschutzes gelten Kurzkettige Chlorparaffine als Arbeitsstoffe mit begründetem Verdacht auf krebserregendes Potenzial. Chlorparaffinhaltige Abfälle (Metallbearbeitungsöle, halogenhaltige Weichmacher, nicht ausgehärtete Anstrich- und Dichtungsmittel) gelten nach der TA Sonderabfall als besonders überwachungsbedürftig und müssen gesondert entsorgt werden. Nach der Altölverordnung dürfen außerdem chlorparaffinhaltige Metallbearbeitungsflüssigkeiten mit einem

Halogengehalt von >2 g/kg nicht als Altöl behandelt werden, sondern müssen getrennt gesammelt, befördert und entsorgt werden.

Wassergefährdungsklasse	3
-------------------------	---

Internationale Regelungen

Im Rahmen der EU-Altstoffbearbeitung wurde von Großbritannien die Risikobewertung („Risk Assessment“) und aufgrund des nachgewiesenen Risikos die Risikomindeungsstrategie („Risk Reduction Strategy“) erarbeitet. Die Ergebnisse sind in der Empfehlung der Kommission 1999/721/EG zusammengefasst, wonach Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung kurzkettiger Chlorparaffine für die Bereiche Metallbearbeitung und Lederzurichtung in Betracht zu ziehen sind (EU-Kommission, 1999). Auf dieser Grundlage wurde der Entwurf zur 20. Änderungsrichtlinie zur Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG erarbeitet (EU-Kommission, 2000) mit folgenden wesentlichen Inhalten:

- Verbot der Verwendung von SCCP in der Metallver- und bearbeitung und zum Fetten von Leder.
- Alle verbleibende Verwendungen sollen bis 2003 unter Berücksichtigung aller neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse erneut geprüft werden.

Im Abstimmungsprozess zu diesem Richtlinienentwurf wurde vom Europäischen Parlament u. a. gefordert, das vorgeschlagene Verbot auch auf die Verwendung als Plastifizierungsmittel in Farben und Lacken und als Flammenschutzmittel in Gummi, Kunststoffen und Textilien auszuweiten. Von der Kommission wurden diese Vorschläge abgelehnt (EU-Kommission, 2002). Im Juni 2002 wurde über die 20. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG das Verbot kurzkettiger Chlorparaffine in Konzentrationen über 1 Prozent im Bereich Metallver- und Metallbearbeitung sowie beim Fetten von Leder festgelegt. Zum Umsetzung müssen die Mitgliedsstaaten entsprechende Vorschriften bis zum 6.7.2003 erlassen und veröffentlichen und ab dem 6.1.2004 anwenden (Richtlinie 2002/45/EG vom 25. Juni 2002).

Kurzkettige Chlorparaffine sind außerdem auch auf EU-Ebene seit 1998 als Kategorie 3 karzinogen (R40) und umweltgefährdend (R50/53) eingestuft (EU-Richtlinie 98/98/EG zur 25. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG).

Von PARCOM wurde bereits 1995 eine Entscheidung zum „Phasing-Out“ kurzkettiger Chlorparaffine getroffen (PARCOM, 1995), dem Deutschland zugestimmt hat. Darin sind folgende Regelungen enthalten:

- Verbot der Anwendung von SCCP als Plastifizierungsmittel in Farben, Lacken und Dichtungsmitteln, Verwendung in Metallbearbeitungsölen und als Flammenschutzmittel in Gummi, Kunststoffen und Textilien ab 31.12.1999.

- Für die Verwendung von SCCP als Weichmacher in Dichtungsmaterialien für den Dammbau und als Flammenschutzmittel in Förderbändern für den Untertagebau besteht eine Ausnahmeregelung bis zum 31.12.2004. Danach sollen SCCP auch in diesem Bereich verboten werden.

Die Umsetzung dieser Vorgaben wurde in den einzelnen Staaten sehr unterschiedlich gehandhabt (gesetzliche Regelungen z. B. in den Niederlanden, freiwillige Vereinbarungen z. B. in Schweden; siehe OSPAR, 2001). In Deutschland erfolgte keine formale Umsetzung. Der Einsatz von SCCP in der Lederzurichtung wird allerdings in der PARCOM-Regelung nicht berücksichtigt (siehe Tabelle 2.28-6). Außerdem hat die Europäische Gemeinschaft den PARCOM-Beschluss nicht unterzeichnet, Großbritannien hat den PARCOM-Beschluss nicht angenommen (EU-Kommission, 2000).

Tabelle 2.28-6: Vergleich der Regelungen für kurzkettige Chlorparaffine durch OSPAR und EU (X = Verbot bzw. Reduktionsmaßnahme; OSPAR, 2000a)

Verwendung	Anteil [%] ¹⁸ (1998)	PARCOM-Decision 95/1	geplante Änderungsrichtlinie zu 76/769/EWG
Metallbearbeitung	50	X	X
Lederbearbeitung	1		X
Farben, Lacke, Dichtungsmittel	18	X	
Gummi	16	X	
Kunststoffe	<1	X	
Textilien	<1	X	
Sonstiges	16		

2.28.5 Emissionspfade

2.28.5.1 Emissionen bei der Herstellung und Weiterverarbeitung

Da kurzkettige Chlorparaffine in Deutschland nicht mehr hergestellt werden, ist dieser Eintragspfad nicht relevant.

2.28.5.2 Emissionen aus der Nutzung und Entsorgung von Produkten

Die Ergebnisse der Emissionsabschätzungen im Rahmen des EU-Risk Assessment sind in Tabelle 2.28-7 zusammengefasst. Danach sind die wichtigsten Emissions-

¹⁸ Anteil der Verwendung in Westeuropa.

quellen die Produktion und Weiterverarbeitung der SCCP, die Anwendung dieser Stoffe im Bereich der Metallbe- und –verarbeitung und bei der Lederherstellung. Dagegen sind die Emissionen aus den Bereichen Gummiverarbeitung, Farben und Lacke, Dichtungsmittel sowie Textilindustrie unbedeutend. Die Berechnungen basieren allerdings auf den Produktionszahlen von 1994. Im Rahmen einer neueren Abschätzung wurden die Berechnungen auf die Verwendungsmengen von 1998 (siehe Tabelle 2.28-5) übertragen. Die Emissionen in die Gewässer verringerten sich danach auf 362 t/a (OSPAR, 2000b). Mögliche Importe von SCCP bzw. SCCP-haltigen Produkten wurden dabei jedoch nicht berücksichtigt.

Bei der Übertragung und Aktualisierung dieser Ergebnisse auf Deutschland sind folgende Punkte zu beachten:

- Nach den Inhalten der PARCOM-Regelungen dürften kurzkettige Chlorparaffine in wichtigen Anwendungsgebieten nicht mehr eingesetzt werden (Metallbearbeitung, Flammschutzmittel, Plastifizierungsmittel). Allerdings wurden zur Umsetzung dieser Regelung in Deutschland bislang keine nationalen Vorschriften erlassen.
- Nach den Ergebnissen des EU-Risk Assessment sind die emissionsrelevanten Bereiche zum einen die Produktion und Weiterverarbeitung von SCCP, die jedoch in Deutschland bereits 1995 eingestellt wurde. Der zweite wichtige Bereich ist die Metallbearbeitung, für den jedoch entsprechend der freiwilligen Selbstverpflichtung auf europäischer Ebene die Verwendung von SCCP bis Ende 2000 eingestellt werden sollte. Allerdings werden in dem Bereich Hochdruckadditive für nicht-wassergemischte Kühlschmierstoffe auch in Deutschland weiterhin relevante Mengen an Chlorparaffinen eingesetzt. Dies dürften im wesentlichen jedoch mittelkettige sein. Der dritte relevante Sektor, die ledererzeugende Industrie, spielt in Deutschland nur noch eine sehr geringe Rolle. Die wenigen in Deutschland noch bestehenden direkteinleitenden Betriebe besitzen eine biologische Kläranlage (Hillenbrand et al., 1999). Falls SCCP in diesem Bereich in Deutschland noch eingesetzt werden, ist hier nur mit sehr geringen Emissionen zu rechnen.
- Im Rahmen des EU-Risk Assessment wurden mögliche Emissionen aus dem Anwendungsbereich „Sonstige Verwendungen“, dessen Bedeutung auf EU-Ebene nach den Zahlen für 1998 deutlich zugenommen hatte, sowie aus dem Bereich Kunststoffe und aus Endprodukten nicht bzw. kaum berücksichtigt. Untersuchungsergebnisse für Oberflächen mit SCCP-haltigen Farben zeigen jedoch, dass signifikante Emissionen auftreten können (Abschätzung für Europa: ca. 9 t/a; OSPAR, 2001). Als Weichmacher eingesetzte kurzkettige Chlorparaffine können durch Verflüchtigung in die Atmosphäre emittiert werden und anschließend durch trockene oder nasse Deposition ins Abwasser bzw. in die Gewässer gelangen; die zur Flammhemmung eingesetzten Chlorparaffine sind dagegen zu gering flüchtig (Kollotzek et al., 1998; Detzel et al., 1998). Im Bereich der Kunststofferzeugung wird allerdings die Verwendung von SCCP auch von

Verbandsseite als nicht erforderlich erachtet. Nach den dort vorliegenden Erkenntnissen könnte nur noch die Verwendung mittellanger Chlorparaffine im Kabelbereich eine geringe Rolle spielen (Baunemann, 2002).

Aus diesen Punkten ergibt sich, dass für Deutschland nur noch mit sehr geringen Emissionen an kurzkettigen Chlorparaffinen zu rechnen ist (Tabelle 2.28-8). Eine Verifizierung dieser Einschätzung bspw. über aktuelle Daten zur Abwasser- und Klärschlammbelastung kommunaler Kläranlagen oder zur Gewässerbelastung ist allerdings aufgrund fehlender Untersuchungen nicht möglich.

Tabelle 2.28-7: Abschätzung der Emissionen kurzkettiger Chlorparaffine in der EU (EU, 1999)

Anwendungsbereich	Emission (EU-Ebene) t/a	Eintragspfad
Produktion <i>(nach anlagenspezifischen Informationen)</i>	1,5 – 45 (<0,04)	Wasser
Metallbearbeitung (Verarbeitung)	23,45	Wasser
Metallbearbeitung (Anwendung)	1.688	Wasser
Leder-Verarbeitung	0,004 7,8	Luft Wasser
Leder-Verwendung	0,39 19,5	Luft Wasser
Gummi-Verarbeitung	<0,012	Luft, Boden, Wasser
Farben/Lacke, Dichtungsmittel, Textilindustrie	unbedeutend	
Summe	0,394 1.784	Luft Wasser

Tabelle 2.28-8: Zusammenfassung der Einschätzung zur Emissionssituation für kurzkettige Chlorparaffine in Deutschland

Bereich	Emissionen
Produktion und Verarbeitung	- (keine Produktion in Deutschland)
Anwendung <ul style="list-style-type: none"> • Metallbearbeitung • Leder-Industrie • Sonstige 	gering (in den emissionsrelevanten Anwendungsbereichen keine bzw. nur noch sehr geringe Verwendungsmengen)

2.28.6 Handlungsmöglichkeiten

Auf EU-Ebene sind bis 2004 von den Mitgliedsstaaten Regelungen zur Verwendungsbeschränkung für SCCP zu erlassen und umzusetzen, die aufgrund der Ergebnisse der Stoffbewertung erarbeitet wurden (s. o.). OSPAR hat das Ziel, in der marinen Umwelt bis zum Jahr 2020 SCCP-Konzentrationen von nahe Null zu erreichen. Unter Berücksichtigung der durch die geplante EU-Regelung erzielten Ergebnisse sollen deshalb ggf. entsprechende ergänzende Maßnahmen erfolgen, insbesondere auch hinsichtlich SCCP-enthaltender Produkte, da Produkte über die EU-Regelung nicht erfasst werden. Die sich aufgrund der Verwendungsdaten für 1998 abzeichnende Entwicklung einer verstärkten Verwendung im Bereich „Sonstige Nutzungen“ soll außerdem näher untersucht werden.

In den Bereichen Metallbearbeitung, Plastifizierungsmittel in Farben und Zusatzstoff zu Dichtungsmitteln werden die kurzkettigen Chlorparaffine teilweise durch mittelkettige Chlorparaffine (MCCP) ersetzt. Jedoch bestehen auch hinsichtlich der Verwendung von MCCP Bedenken. Ein Risk Assessment bezüglich dieser Stoffgruppe wird gegenwärtig von Großbritannien erarbeitet (OSPAR, 2000a). Nach OSPAR (2000b) sind alle Chlorparaffine gemeinsam zu betrachten, da sie vergleichbare Eigenschaften und Anwendungen besitzen und vergleichbare Gefährdungen darstellen.

Nach den derzeit verfügbaren Monitoring-Daten für Oberflächengewässer wird die von Frimmel et al. (2002) vorgeschlagene Qualitätsnorm von 0,05 µg/l in Deutschland überschritten. Dringend erforderlich sind hier allerdings detailliertere Untersuchungen zur aktuellen Belastungssituation und zu den möglichen Eintragspfaden (Altlasten bzw. Altbelastungen der Sedimente, kommunale Kläranlagen). Zu klären ist, ob tatsächlich die Verwendung und damit auch die Emissionen vollständig reduziert wurden und inwieweit mittel- und langfristige Chlorparaffine als Ersatzstoffe eingesetzt werden. Da die kurzkettigen Chlorparaffine als prioritär gefährliche Stoffgruppe klassifiziert wurden, sind die Emissionen nach den Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie innerhalb von 20 Jahren vollständig zu vermeiden.

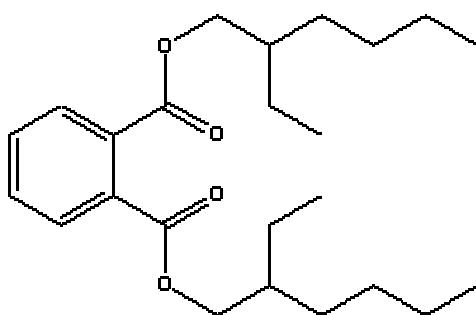
2.29 Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

2.29.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.29-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)
CAS-Nummer:	117-81-7
IUPAC-Name:	Di(2-ethylhexyl)orthophthalat
Synonyme:	Bis(2-ethylhexyl)phthalat, di-sec-octyl phthalate, DOP, Palatinol AH
EU-Nummer:	204-211-0
Summenformel:	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

Abbildung 2.29-1: Strukturformel von DEHP



Phthalate (Phthalsäureester) sind Ester der 1,2-Benzodicarbonsäure¹⁹ (= Phthalsäure). Technisch die verbreitetste Anwendung finden die mit Alkylalkoholen veresterten Phthalate. Insgesamt werden etwa 60 Phthalate industriell hergestellt und verwendet. Umweltrelevanz besitzen allerdings nur einige davon. Die mit Abstand höchsten Produktionsmengen erreicht das Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP).

Technisches DEHP ist eine klare, farblose Flüssigkeit, nahezu geruch- und geschmacklos und chemisch stabil. Die Literaturangaben zu den Stoffeigenschaften von DEHP variieren teilweise sehr stark (Schleyer/Raffius, 2000; UBA, 1999; Ahlers et al., 1996; BUA, 1993; BUA, 1986). Häufig können deshalb nur Bereiche angegeben werden.

¹⁹ Im weiteren Sinne werden darunter auch die Ester der 1,3- und 1,4-Benzodicarbonsäure verstanden.

DEHP ist in organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser nur gering löslich. In kolloidaler Form und in Abwässern mit einem erhöhten Anteil an organischen Substanzen sind auch höhere Löslichkeiten möglich. Nach UBA (1999) wurden bislang Werte zwischen 7 und 45 µg/l (20 °C, nicht kolloidal) bzw. 270 – 360 µg/l (20–25 °C, stabile kolloidale Dispersion) bestimmt. Im Draft Risk Assessment werden Literaturwerte von 3 – 1.300 µg/l zitiert, wobei Werte von 3 µg/l (nicht kolloidal) und 340 µg/l (kolloidal) verwendet werden.

DEHP hat mit 1 bis $86 \cdot 10^{-5}$ Pa (20 – 25 °C) einen niedrigen Dampfdruck. Dampfdruck und Flüchtigkeit nehmen mit zunehmender Temperatur stark zu, so dass das „Ausgasen“ aus Produkten bei erhöhten Temperaturen ebenfalls deutlich zunimmt (Kaiser et al., 1998). DEHP besitzt hohe Sorptionskoeffizienten, d. h. Boden, Sediment, Klärschlamm und Biota sind die wichtigsten Zielkompartimente für DEHP (UBA, 1999; Furtmann, 1993).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Toxizität / Ökotoxizität

Phthalate gehören zu den Chemikalien mit Verdacht auf hormonelle oder fruchtbarkeitshemmende Wirkung. In-vivo-Untersuchungen stellten für verschiedene Phthaläureester reproduktionstoxische Effekte fest, in-vitro-Untersuchungen zur Östrogenität ergaben teilweise widersprüchliche Befunde (Bruns-Weller/Pfordt, 2000). DEHP zeigt im Tierversuch endokrine Wirkungen an Ratten (Verringerung von Hoden-, Samenbläschen- und Prostatagewicht, Abnahme der Spermienzahl und morphologische Veränderungen der Samenkanäle). Die eigentlich wirksame Substanz ist der Metabolit Mono(2-ethylhexyl)phthalat (MEHP). Auch bei weiblichen Ratten traten nach DEHP-Gabe Fertilitätsstörungen auf (Pfordt/Bruns-Weller, 1999; Olsson et al., 1998). DEHP wurde sowohl für fruchtschädigende als auch für fruchtbarkeitsbeeinträchtigende Wirkungen in Kategorie 2 eingestuft. Nach den vorliegenden Untersuchungen im Tierversuch führt DEHP an Nagern (Rate, Maus) zu Lebertumoren. Der dafür verantwortliche Mechanismus wird von IARC (WHO) als nicht relevant für den Menschen eingestuft (IARC, 2000).

Hinsichtlich der Klärschlammrelevanz wurden die Eigenschaften von DEHP wie folgt zusammengefasst: DEHP besitzt eine geringe akute Säugertoxizität mit Verdacht auf östrogene Wirkung und vermutlich kanzerogener Wirkung auf Nagetiere sowie eine geringe terrestrische und eine mittlere bis hohe aquatische Ökotoxizität. Die Bioakkumulation ist hoch. Insbesondere auch aufgrund der hohen Gehalte im Klärschlamm wurde DEHP in die Gruppe I (Stoffe von vorrangiger Relevanz) eingestuft (UMK-AG, 2000). Im Rahmen der noch andauernden Arbeiten zum Risk Assessment für DEHP auf EU-Ebene konnte bislang für die Wasserphase noch kein

PNEC-Wert²⁰ festgelegt werden. Auch für den Sedimentbereich ist die Festlegung eines PNEC schwierig: Aufgrund von methodischen Unsicherheiten konnten Untersuchungen an Mikroorganismen, die Effekte bei Konzentrationen von 1 mg/kg zeigten, nicht berücksichtigt werden. Nach aktuellem Stand wird von einem PNEC von 100 mg/kg ausgegangen. Deutlich kritischer wird dagegen das Risiko für Fische über die Nahrungskette bewertet, mit PEC/PNEC-Verhältnissen teilweise deutlich >1 (PNEC: 6 mg/kg). Derzeit laufen noch verschiedene Untersuchungen, die der Verbesserung der Festlegung der PNEC-Werte dienen sollen. Innerhalb des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie musste DEHP aufgrund unzureichender Monitoring-Daten (es lagen nur Daten aus Deutschland und Dänemark vor) vom Monitoring-basierten Ranking ausgeschlossen werden. Über das auf Modellierung basierende Ranking wurde DEHP in die Liste der Prioritären Stoffe aufgenommen, da es sowohl ein vergleichsweise hohes Effektpotenzial als auch ein hohes Expositionspotenzial aufwies. Im Rahmen eines aktualisierten COMMPS-Rankings mit Monitoring-Zahlen aus dem Zeitraum 1998-2000 ergab sich für DEHP aufgrund der hohen Expositionen die höchste Priorität (Braun et al., 2001).

Abbauverhalten

Wichtigster Abbauprozess ist der photooxidative Abbau in der Atmosphäre mit Halbwertszeiten zwischen <1 d und 3 d (UBA, 1999). Allerdings gibt es Hinweise, dass sorbiertes DEHP dem photochemischen Abbau weitgehend entzogen sein kann. Ein biologischer Abbau findet unter anaeroben Bedingungen nicht bzw. nur sehr langsam statt. Die vorliegenden Untersuchungen zum aeroben Abbau zeigen dagegen ein breites Spektrum von (fast) vollständiger Mineralisation bis zu nahezu keiner Konzentrationsminderung. Auch im Grundwasser wurden Spuren von DEHP nachgewiesen (Schleyer, Raffius, 1993). Vom Umweltbundesamt wird DEHP zusammenfassend sowohl unter anaeroben als auch unter aeroben Bedingungen in Oberflächengewässern (einschließlich Sediment) und Boden als „biologisch nicht abbaubar“ eingestuft (UBA, 1999). Frimmel et al. (2001) stufen DEHP als biologisch schnell abbaubar ein.

Bioakkumulation

Phthalate besitzen eine hohe Bioakkumulationsfähigkeit. Die Biokonzentrationsfaktoren liegen spezies- und verbindungsabhängig zwischen 100 und 10.000 (Skark/Zullei-Seibert, 2001). Die K_{ow}- und K_{OC}-Werte von DEHP sind sehr hoch.

²⁰ Predicted No-Effect Concentration: Konzentration, bei der voraussichtlich noch keine biologischen Wirkungen auf Organismen oder Ökosysteme auftritt.

Tabelle 2.29-2: Stoffeigenschaften von DEHP (Frimmel et al., 2001; UBA, 1999; Stables et al., 1997; Furtmann, 1993)

Aggregatzustand:	flüssig
Farbe:	farblos
Geruch:	nahezu geruchlos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	0,003 (0,003 – 1,3) mg/l (24 °C)
Dichte:	0,9861 kg/m ³ (20 °C)
Molare Masse:	390,56 g/mol
Dampfdruck:	1 – 86 · 10 ⁻⁵ Pa (20 - 25 °C)
Biotischer und abiotischer Abbau	(z.T. sehr unterschiedliche Angaben) <u>aerob</u> aktivierter Schlamm: DT50 : 0,8 d – 17 d Boden: DT50 : 31 – 98 d Flusswasser: DT50 : 28 – 35 d <u>anaerob</u> im anaeroben Milieu (Sedimente) biologisch nicht abbaubar
Sorptionsverhalten K _{OC} -Wert:	10.000 – 510.000 l/kg
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktor teilweise > 1.000)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	4,88 - 7,6 9,64 (berechnet)

2.29.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Nach Frimmel et al. (2002) kann DEHP über Festphasenanreichung und anschließende GC/MS-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,01 µg/l bestimmt werden. Bei der Bewertung von Monitoring-Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass die DEHP-Analytik aufgrund der möglichen Kontamination durch phthalathaltige Laborgegenstände und –reagenzien sehr kompliziert ist und spezielle Vorkehrungen und Meßtechniken notwendig sind. Nach UBA (1999) kann erst seit etwa 10 Jahren einigermaßen sicher davon ausgegangen werden, dass Sekundärkontaminationen durch DEHP-Verschleppungen während der Probenahme und Analyse nicht auftreten.

Phthalate und insbesondere das DEHP sind heute in der Umwelt ubiquitär verbreitet und in nahezu jeder Umweltmatrix (Wasser, Sediment, Boden, Luft, Biota) nachzuweisen. Insbesondere im Wasserbereich konnten die Umweltkonzentrationen für DEHP in Deutschland im Vergleich zu den Konzentrationen in den 70er und 80er Jahren aufgrund unterschiedlicher Maßnahmen (verbesserte Klärtechniken, höhere Anschlussgrade, etc.) deutlich gesenkt werden. Die im Folgenden dargestellten Daten beziehen sich deshalb auf jüngere Untersuchungen nach 1990.

Gewässer/Sediment

- Detaillierte Untersuchungen zu Phthalat-Konzentrationen in Nordrhein-Westfalen ergaben für den Rhein für 1991 bis 1993 eine mittlere DEHP-Belastung von 0,52 µg/l (Median; Maximumwert: 10,3 µg/l). Die Nebenflüsse Sieg, Wupper, Erft, Ruhr und Lippe wiesen im Mittel Konzentrationen zwischen 0,29 und 0,64 µg/l auf, in der Emscher wurden 1,7 µg/l gemessen (Furtmann, 1993, S. 98). Das DEHP liegt dabei zu erheblichen Anteilen an Schwebstoffen gebunden vor. Für Schwebstoffe des Rheins ergaben sich Belastungen von 9,8 bis 92 mg/kg TS, in Rheinsedimenten von 1,8 bis 18,3 mg/kg TS.
- Die Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen wurden in den Jahren 1999 und 2000 wiederholt bzw. auf die gesamte Bundesrepublik ausgedehnt (Braun et al., 2001). Die Ergebnisse bestätigten im Wesentlichen die Werte aus den Jahren 91-93: beim DEHP ergab sich ein Medianwert von 0,45 µg/l (Maximalwert von 3,1 µg/l). Dabei zeigte es sich, dass die gemessenen Belastungen in Bayern und Baden-Württemberg vergleichsweise niedrig lagen.
- Ergänzend wurden orientierende Untersuchungen zur Sedimentbelastung in Fließgewässern bzw. in Hafensedimenten durchgeführt, die für DEHP eine mittlere Belastung von 13,5 mg/kg ergaben.
- Für niedersächsische Gewässer wurden von Steffen/Lach (2000) in 1999 Untersuchungen zu Phthalat-Belastungen durchgeführt. In 59 von 112 untersuchten Sedimentproben lagen die DEHP-Belastungen über der Bestimmungsgrenze (0,5 mg/kg TS) bei einem Maximalwert von 7,7 mg/kg TS und einem Mittelwert von 1,1 mg/kg TS. Ergänzende Untersuchungen an Schwebstoffen ergaben insgesamt höhere Werte bei einem Maximalwert von 19 mg/kg TS. Anhand der Schwebstoffuntersuchungen wurde die DEHP-Fracht, die über Weser und Aller in die Unterweser schwebstoffgebunden transportiert wurde, auf etwa 800 kg/a abgeschätzt.
- Die Ergebnisse der zusätzlichen Auswertung aktueller Literatur von Braun et al. (2001) ergeben DEHP-Belastungen in Oberflächengewässern zwischen < 0,06 und 39,6 µg/l. In den Sedimenten liegen danach die Konzentrationen zwischen 0,002 und 108 mg/kg.
- Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 1997 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten ergaben Konzentrationen, die i. Allg. zwischen 1 und 30 µg/l lagen

(Minimum: 0,33 µg/l, Maximum: 97,8 µg/l). Für die Sedimentbelastung lagen wesentlich weniger Daten vor. Die Werte schwankten hier zwischen 0,2 und 3,4 mg/kg (COMMPS-Daten verfügbar unter: www.ime.fraunhofer.de/download/commps).

Abwasser/Klärschlamm

- Im Rahmen der Untersuchungen von Braun et al. (2001) wurden auch Abwasserproben einbezogen. Die Belastung in Proben aus Kläranlagenabläufen betrug im Mittel aller untersuchten Kläranlagen 0,31 µg/l (Medianwert), in den Abläufen kommunaler Kläranlagen lagen die Werte zwischen 0,05 und 1,0 µg/l. Diese Werte lagen damit unter dem Wert der Hintergrundbelastung. Auch bei Anlagen mit sehr hohen Zulaufbelastungen wurde durch Abbau bzw. Abtrennung mit dem Klärschlamm eine nahezu vollständige Entfernung erreicht. Die Konzentrationen im Klärschlamm lagen zwischen 8,9 und 120 mg/kg. Ergebnis einer ergänzenden Literaturoauswertung von Braun et al. (2001) zu DEHP-Konzentrationen in kommunalen Abwasserproben waren Werte zwischen 0,068 und 20 µg/l, für Klärschlamm lagen die Werte zwischen 13,4 und 297 mg/kg.
- Die im Rahmen des EU Risk Assessment (EU, 2000) zusammengefassten Untersuchungen zur Abbaubarkeit von DEHP zeigen eine breite Streuung der Ergebnisse, die zum einen in methodischen Schwierigkeiten (geringe Löslichkeit der Testsubstanz) begründet sein können. Zum anderen erfolgten die Untersuchungen teilweise mit, teilweise ohne bereits adaptierte Mikroorganismen. Der überwiegende Teil der aufgeführten Untersuchungen ergab Eliminationsraten in kommunalen Kläranlagen von 90 bis 99 Prozent. Für die Berechnungen im Rahmen der Stoffbewertung wird davon ausgegangen, dass die Biozonenosen der kommunalen Kläranlagen aufgrund der weitverbreiteten Verwendung von DEHP bereits adaptiert sind und DEHP somit gut aerob abbaubar ist (Halbwertszeit 0,029 d). Im anaeroben Bereich ist es dagegen persistent. Anhand von Modellberechnungen wird abgeschätzt, dass über eine Abwasserbehandlung in einer biologischen Kläranlage unter mittleren Bedingungen 93 Prozent eliminiert werden (Abbau: 15 Prozent, Adsorption an den Schlamm: 78 Prozent, Luftemissionen < 0,02 Prozent) (EU, 2000).
- Nach Kollotzek et al. (1998) werden kurzkettige Phthalate (z. B. Dimethyl- oder Diethylphthalat) in biologischen Kläranlagen annähernd vollständig aus dem Abwasser entfernt und mineralisiert, während längerkettige nur unvollständig entfernt werden. DEHP ist danach anaerob kaum und aerob nur langsam abbaubar. Die Elimination ist dabei überwiegend auf die Anreicherung im Klärschlamm zurückzuführen. Im Rahmen eines Monitoringprogramms dänischer Kläranlagen wurden Eliminationen aus der Wasserphase zwischen 43 und 99 Prozent beobachtet mit einem Anteil des Primärabbaus an dieser Elimination zwischen 0 und 70 Prozent (DEPA, 1996 zitiert in UBA, 1999).

Zulaufkonzentrationen von 14 bis 473 µg/l standen Ablaufkonzentrationen von 0,5 bis 51 µg/l gegenüber.

- Neuere Klärschlamm-Untersuchungen für rund 50 deutsche Kläranlagen von Kollotzek et al. (1998, S.2.25+2.26) ergaben für DEHP einen Mittelwert von 45 mg/kg TS (Phthalate insgesamt: 79 mg/kg TS), der außerdem mit dem Durchschnittswert von landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen in Niedersachsen übereinstimmte. Damit ergab sich im Vergleich zu älteren Untersuchungen mit einem Mittelwert von ca. 150 mg/kg TS (Durchschnittswerte einzelner Anlagen zwischen 21 und 225 mg/kg TS) eine deutliche Reduktion der Belastungen.

In der Atmosphäre liegen die längerkettenen Phthalate ab DEHP überwiegend partikelgebunden vor und sind damit weitgehend einem photooxidativen Abbau entzogen (Schleyer/Raffius, 2000; UBA, 1999). Phthalate verteilen sich in der Atmosphäre global, bspw. wurden in Schneeproben in der Arktis 173 – 289 ng/l DEHP nachgewiesen (Ahlers et al., 1996). Phthalate können sowohl über die nasse als auch über die trockene Deposition aus der Luft wieder auf den Boden bzw. in den Wasserkreislauf gelangen, wobei die eher partikelgebundenen Phthalate wie DEHP überwiegend mechanisch mit dem Regenwasser entfernt werden (Schleyer/Raffius, 2000). Anhand von Niederschlagsmessungen an 4 Standorten in Nordrhein-Westfalen errechnete Furtmann (1993) eine Depositionsraten von 0,45 – 1,5 µg/m²·mm Niederschlag bzw. für die Bundesrepublik Deutschland (durchschnittlicher Niederschlag 700 mm/a) eine Deposition über den Niederschlag von 112 bis 380 t/a. Zum Umfang der trockenen Deposition liegen keine näheren Untersuchungen vor.

2.29.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Phthalate sind Massenprodukte der Chemischen Industrie. Sie werden bereits seit etwa 1933 hergestellt. Die Produktionsmenge stieg bis Anfang der 80er Jahre stetig an. Der Anstieg der Produktionsmengen ist unmittelbar mit der Marktentwicklung von PVC verbunden, in das die Phthalate als Weichmacher mit einem Massenanteil bis zu 50 Prozent eingesetzt werden. Die mit Abstand am häufigsten eingesetzte Verbindung ist dabei das DEHP. Die DEHP-Produktion wird weltweit auf ca. 1-4 Millionen t/a geschätzt, in West-Europa wurden 1997 etwa 595.000 t produziert, der Verbrauch lag bei 476.000 t (EU, 2000). Für das Jahr 2001 wird von ECPI (2002) eine Produktionsmenge von 427.911 t angegeben. Zusätzlich sind die DEHP-Mengen zu berücksichtigen, die über Produktimporte und -exporte in die EU ein- bzw. ausgeführt werden. Dazu liegen jedoch keine genaueren Angaben vor.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung von DEHP sind Phthalsäureanhydrid (PSA) und 2-Ethylhexanol-1. Im Allgemeinen wird die Synthese bei 140-200°C in Ge-

genwart von Katalysatoren durchgeführt. Die Reinheit des Endprodukte liegt in der Regel über 99,5 Prozent (BUA, 1986).

Für Deutschland sind die verfügbaren Produktionszahlen in Tabelle 2.29-3 zusammengefasst. Etwa 60 Prozent des in Deutschland produzierten DEHPs werden exportiert (für 1994/95 167.581 t/a; Leisewitz/Schwarz, 1997). Produzenten von DEHP in Deutschland sind die BASF AG, Celanese (ehemals Höchst AG) und Oxeno Olefinchemie (ehemals Hüls AG) (EU, 2000). Für das Jahr 2001 wird von ECPI (2002) eine in Deutschland verkaufte Menge von 62.000 t genannt.

Tabelle 2.29-3: Produktion von DEHP und Phthalsäureestern in Deutschland in t (Angaben des VKE)

	1982	1990	1991	1992	1993	1994
DEHP	217.000	222.496	214.124	202.652	259.410	251.506
Summe Phthalsäureester	339.700	373.142	360.629	353.556	408.074	413.745

Tabelle 2.29-4: Produktion, Im- und Export sowie Verbrauch von DEHP in Deutschland in 1994 in t (Leisewitz/ Schwarz, 1997)

Produktion	251.506
Import	30.043
Export	167.581
Verbrauch	113.968

Verwendung

DEHP wird ganz überwiegend als Weichmacher von PVC verwendet. Die Weichmacherwirkung basiert auf dem Lösevermögen des Phthalsäureesters für den Kunststoff und der damit verbundenen Abschwächung seiner inner- und zwischenmolekularen Kräfte. Der spröde Kunststoff PVC kann durch Zusatz von Phthalat somit im Temperaturbereich zwischen –20°C und +40°C weich, flexibel, dehnbar und elastisch gemacht werden. Es handelt sich dabei um einen äußeren Weichmacher, der keine chemische Reaktion mit den Kunststoffen eingeht. Die Einmischung von DEHP in PVC erfolgt bei 170-190°C. Die Phthalat-Gehalte in PVC-Produkten liegen zwischen 20 und 50 Gew.- Prozent, teilweise werden sogar noch höhere Werte bis zu 67 Prozent angegeben (Schleyer/Raffius, 2000; Kollotzek et al., 1998; Kaiser et al., 1998). Phthalate werden außerdem eingesetzt als Flexibilisierungsmittel und zur Erleichterung der Filmbildung bei Farben, Lacken und Klebstoffen, in Flugzeugschmierölen, in der Textilverarbeitung, in der Kosmetikindustrie oder auch als Träger von Pflanzenschutzmitteln (Schleyer/Raffius, 2000; Kollotzek et al., 1998; Kaiser et al., 1998; Ahlers et al., 1996). In Tabelle 2.29-5 sind aktuelle Anwendungsbereiche für DEHP aufgelistet. Nach Leisewitz/Schwarz (1997) wurden 1995 etwa 85 – 90 Prozent der in Deutschland verbrauchten DEHP-Menge von ca.

114.000 t als Weichmacher für PVC eingesetzt; ca. 10 bis 15 Prozent wurden im Bereich Dispersionen, Lacke, Farben, Emulgatoren u. a. verbraucht.

Im Rahmen der Arbeiten zum EU Risk Assessment wurden aktuelle Verbrauchs-zahlen für DEHP auf EU-Ebene ermittelt, die in Tabelle 2.29-6 dargestellt sind. Aufgrund der Langlebigkeit insbesondere der PVC-Produkte führt die Verwendung der Phthalate als Weichmacher zu einer Depotbildung in der Technosphäre. In einer Studie wurde geschätzt, dass dieses Depot gegen Ende der siebziger Jahre alleine für DEHP weltweit 10-20 Mio. t betrug und im Laufe von 25 Jahren auf rund 100 Mio. t ansteigen wird (Furtmann, 1993).

Tabelle 2.29-5: Anwendungsgebiete für DEHP (Oxeno, 2001; Braun et al., 2001)

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

Tabelle 2.29-6: DEHP-Verbrauch in der EU (EU, 2000)

Bereich	Menge (t/a)	Anwendungen in Gebäuden (ca. 78 %)	Anwendungen im Freien (ca. 22 %)
Polymer - Anwendungen	462.000	362.000	100.000 - Dachmaterial 1.000 - Dachanstriche (coil coating) 5.000 - Kabel 20.000 - Fasern (Coated fabric) 21.000 - Schläuche, Profile 6.000 - Kfz - Unterbodenschutz 7.000 - Schuhsohlen 40.000 *
Nicht-Polymer-Anwendungen	14.280		
Gesamt	476.000		

* Daten nicht verfügbar

2.29.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Schadstoffe in Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für DEHP sind dies:

Gebiet	Status	Schutzwert	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
Rhein	QZ	A	0,8 µg/l			IKSR, 2000
DEU		A	7,7 µg/l		Vorschlag	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland
 A = aquatische Lebensgemeinschaft
 QZ = Qualitätsziel
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Bezogen auf Emissionen in die Luft

Bundes-Immissionsschutzgesetz

In der TA Luft ist für genehmigungsbedürftige Anlagen ein Emissionsgrenzwert für DEHP von 100 mg/m³ bei einem Massenstrom > 2.000 g/h (Klasse II) enthalten.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	1
MAK-Wert	10 mg/m ³
R + S-Sätze	R 60, R 61; S 45, S 53

In 2001 wurde auf EU-Ebene entschieden (2001/59/EG), dass DEHP bezogen auf reproduktionstoxische Eigenschaften aufgrund fruchtschädigender und fruchtbarkeitsbeeinträchtigender Wirkungen in Kategorie 2 einzustufen ist. Deshalb sind DEHP und DEHP-haltige Zubereitungen mit dem Totenkopf-Piktogramm zu kennzeichnen (Übergangsfrist bis 30.7.2002; von Herstellerseite wurde die neue Kennzeichnung bereist im Oktober 2001 eingeführt).

EU-Regelungen

Innerhalb der EU gelten seit Ende 1999 Übergangsregelungen zum Verbot von Spielzeug- und Babyartikeln, die bestimmte Phthalate (u. a. DEHP) enthalten. Diese Regelung wurde bereits mehrfach verlängert. Parallel dazu soll über eine Änderung der EU-Richtlinie 76/769/EWG die Verwendung von 6 Phthalaten (darunter DEHP) in diesem Bereich verboten werden.

Im Rahmen der EU-Altstoffbearbeitung werden verschiedene Phthalate bearbeitet. Für DEHP ist Schweden Berichterstatter, ein Entwurf für den Risk Assessment Report liegt vor. Im Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie wird ein Grenzwert von DEHP im Klärschlamm von 100 mg/kg TS vorgeschlagen²¹.

2.29.5 Emissionspfade

2.29.5.1 Emissionen bei der Herstellung und Weiterverarbeitung

Nach Ahlers et al. (1996) werden bei der **Herstellung** von DEHP jeweils ca. 0,001 Prozent der Produktionsmenge (ca. 2,5 t/a) über das Abwasser in die Gewässer sowie in die Luft eingetragen. Entsprechend den Daten, die im Rahmen des EU-Risk assessment erarbeitet wurden, ergeben sich EU-weit bei der Produktion Emissionen von 682 t/a in das Abwasser (bei einer Gesamtproduktion von 595.000 t entspricht dies 0,11 Prozent)²², 2,0 t/a in die Atmosphäre (0,0003 Prozent) und 7,4 t/a (0,001 Prozent) in den Boden. Bzgl. der Abwasseremissionen wird für die Risikoabschätzung davon ausgegangen, dass 30 Prozent der Fracht in Oberflächengewässer emittiert werden (205 t/a bzw. 0,03 Prozent). Außerdem wird davon ausgegangen, dass

²¹ In **Dänemark** gilt bereits eine Begrenzung für DEHP im Klärschlamm, die zum Jahreswechsel 1999/2000 von 100 mg/kg TS auf **50 mg/kg TS** verschärft wurde.

²² Bei einer vollständigen Behandlung dieser Menge in einer biologischen Kläranlage mit einer Eliminationsrate von ca. 90 bis 99 Prozent ergibt sich ein Emissionsfaktor von 0,01 bis 0,001 Prozent, der dem o.g. Emissionsfaktor von Ahlers et al. (1996) entspricht.

über den Transport und damit verbundenen Reinigungsvorgänge zusätzlich 50 t/a DEHP ins Abwasser gelangen. Anhand dieser Emissionsfaktoren ergeben sich für Deutschland bei einer Produktion von ca. 250 kt/a Abwasseremissionen von 309 t/a. Entsprechend den Ergebnissen von Braun et al. (2001) ist bei industriellen Kläranlagen von einer hohen DEHP-Eliminationsleistung auszugehen. Bei einer Eliminationsrate von 95 bis 99 Prozent ergibt sich eine Gewässerbelastung von 3 bis 15 t/a.

Zusätzliche Emissionen entstehen bei der **Weiterverarbeitung** des DEHP bzw. bei der Verarbeitung des Weich-PVC (insbesondere bei den Beschichtungsverfahren). Beim Plastisol-Beschichtungsverfahren können je nach Abluftreinigungstechnik erhebliche DEHP-Mengen mit der Abluft in die Umwelt gelangen. Anlagen ohne Abluftreinigung emittieren bis zu 8 Gewichtsprozent. Nach älteren Angaben des Industrieverbandes Kunststoffbahnen haben 50 Prozent aller Anlagen eine Abluftreinigung, davon annähernd die Hälfte eine thermische Nachverbrennung. Die restlichen haben einen Aerosol- oder Elektrofilter. Die Emissionen von DEHP bei thermischer Nachverbrennung sind vernachlässigbar klein. Bei der Abluftreinigung durch Aerosolfilter werden ca. 0,2 Gewichtsprozent emittiert (BUA, 1986). Ahlers et al. (1996) rechnen im Mittel mit einem Verlust von 0,8 Prozent, der überwiegend in die Atmosphäre und nur zu einem geringen Anteil (< 10 Prozent) in die Hydrosphäre abgegeben wird. Die Gesamtemissionen bei der Verarbeitung wurden damit für 1988 auf 670 t/a geschätzt. Zwischenzeitlich ist der Anteil der Anlagen mit Abluftreinigung auf 90 Prozent gestiegen (AgPU et al., 1997).

Nach Angaben des EU-Risk assessment liegen die Emissionsfaktoren bei der Verarbeitung im Polymer-Bereich zwischen 0,05 Prozent (Anlagen mit Abluftreinigung) und 0,5 Prozent (Anlagen ohne Abluftreinigung), die Emissionen gelangen dabei teilweise ins Abwasser. Die Emissionen werden insgesamt mit 188 t/a (0,04 Prozent der verarbeiteten Menge von 476.000 t/a) in die Atmosphäre und 188 t/a (0,04 Prozent) in das Abwasser abgeschätzt. Für die DEHP-Verwendung im Nicht-Polymerbereich wurden die Emissionen auf 197 t/a (1,4 Prozent der verwendeten Menge von 14.280 t/a) in die Atmosphäre, 306 t/a (2,1 Prozent) in das Abwasser und 65 t/a (0,5 Prozent) in den Boden abgeschätzt. Übertragen auf Deutschland ergeben sich damit Abwasserbelastungen von 118 t/a bzw. Emissionen in die Gewässer von 1 bis 6 t/a.

2.29.5.2 Emissionen in der Nutzungs- und Nachnutzungsphase

Der Eintrag in die Umwelt erfolgt außer bei den Produktions- und Verarbeitungsprozessen hauptsächlich über die Verdunstung, Verdampfung und Auswaschung aus PVC-Produkten und anderen Kunststoffen. Eine aktuelle Studie fand bspw. in Hausstaub außergewöhnlich hohe Phthalsäureester-Konzentrationen von 300-5730 mg/kg (Hauptkomponente DEHP). Die Herkunft dieser hohen Werte konnte nicht

genau ermittelt werden, jedoch wird vermutet, dass der Luftpfad eine erhebliche Bedeutung für den Transfer von Phthalsäureestern hat (Bruns-Weller/Pfordt, 2000).

Ahlers et al. (1996) schätzen, dass bei der Verwendung und Entsorgung im Mittel ca. 1 Prozent pro Jahr der verarbeiteten Weichmachermenge emittiert werden, so dass sich für Deutschland ein Gesamteintrag in die Umwelt von 1.500 t/a ergeben würde. Leisewitz/Schwarz (1997) gehen ebenfalls davon aus, dass näherungsweise 1 Prozent des Jahresverbrauchs emittiert wird und schätzen damit die DEHP-Emissionen in Deutschland für 1995 auf 1.000 – 2.000 t/a ab.

Vom European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI) wurden unter enger Mitarbeit der Herstellerfirmen für das Jahr 1990 für Westeuropa die Phthalat-emissionen abgeschätzt (Cadogan et al., 1993). Danach gelangen jährlich ca. 0,9 Prozent der verwendeten Phthalatmenge in die Umwelt, davon ca. 80 Prozent über diffuse Emissionen aus fertigen Produkten. 70 Prozent der Emissionen werden dabei von Produkten verursacht, die im Freien eingesetzt werden wie z. B. Unterböden-schutzanstriche von Fahrzeugen, Abdeckfolien, Schuhsohlen, etc. In Innenräumen sind Reinigungsprozesse von Produkten aus Weich-PVC (z. B. Fußbodenbeläge) eine wichtige Emissionsquelle. Von Bedeutung sind danach auch die Emissionen bei der PVC-Verarbeitung, unbedeutend sind dagegen die Emissionen bei der Produktion, beim Transport und bei der Entsorgung. In Tabelle 2.29-7 sind die für Westeuropa berechneten Emissionen sowie die von Kollotzek et al. (1998) dar-aus für Deutschland (alte Bundesländer) abgeleiteten Daten dargestellt.

Tabelle 2.29-7: Phthalatemissionen in 1990 für Westeuropa und Deutschland (alte Bundesländer) in t (Cadogan et al., 1993; Kollotzek et al., 1998)

Prozess / Anwendung	Eintragspfad	Westeuropa	Deutschland (alte Bundesländer)
Produktion	punktuell: Abwasser diffus: Luft	220	51
Transport (Straße, Schiff)	diffus: v.a. Abwasser	80	18
PVC-Verarbeitung	diffus: v.a. Luft	950	226
Gebrauch in Gebäuden	diffus	640	153
Gebrauch im Freien	diffus	5.600	1.333
Entsorgung	punktuell: Abwasser diffus: Luft	250	59
Summe	Luft, Abwasser	7.740	1.840

Bezüglich der Entsorgung ist dabei davon auszugehen, dass beim heutigen Stand der Technik Phthalate in Müllverbrennungsanlagen vollständig verbrannt werden. Bei der Deponierung von kunststoffhaltigen Abfällen ist dagegen mit DEHP-

Emissionen (Ausspülungen von Weichmachern) zu rechnen (Kaiser et al., 1998). Innerhalb der Untersuchungen von Braun et al. (2001) ergaben sich für die Depo-niesickerwässer an verschiedenen Pegeln einer Deponie DEHP-Konzentrationen zwischen 0,29 und 15 µg/l.

Eine detailliertere Abschätzung der Emissionen erfolgt derzeit im Rahmen des EU-Risk Assessment für DEHP (EU, 2000). Für die einzelnen Anwendungen werden die Emissionen dabei wie folgt berechnet bzw. abgeschätzt:

- Luftemissionen aus DEHP-Innenraum-Anwendungen über einen spezifischen Emissionsfaktor von 0,05 Prozent/a (181 t/a).
- Abwasseremissionen durch Auswaschungen aus Kleidung mit PVC-Aufdrucken anhand der Ergebnisse einer dänischen Studie, wonach die DEHP-Emissionen aus diesem Bereich für Dänemark zwischen 0,27 und 2,7 t/a (Mittelwert: 1,5 t/a) liegen (auf EU-Ebene hochgerechnet: 99 t/a).
- Abwasseremissionen durch Auswaschungen und Abrieb von PVC-Bodenbelägen über spezifische Emissionsfaktoren (1.311 t/a).
- Emissionen aus Außenraumanwendungen über flächenbezogene Emissionsfaktoren und eine Abschätzung der relevanten Fläche (über verwendete Menge, Lebensdauer, durchschnittliche Stärke der PVC-Fläche).
- Da Informationen über Emissionen aus Nicht-Polymeranwendungen von DEHP in nur sehr geringem Umfang vorliegen, können die Einträge nur sehr grob anhand von Annahmen und allgemeinen Emissionsfaktoren abgeschätzt werden.
- Für den Bereich der Entsorgung wurden Luft- und Bodenemissionen aus der Kfz-Entsorgung (Schredderprozess), Luftemissionen bei der Müllverbrennung (Hochrechnung einer Abschätzung für Dänemark von 1992) und Abwasseremissionen aus Hausmülldeponien (Hochrechnung aus britischen Untersuchungen) abgeschätzt.
- Zusätzlich wurden Emissionen berücksichtigt, die durch in der Umwelt verbleibende Abfälle bzw. Produktpartikel verursacht werden wie z. B. Abriebpartikel von Anstrichen (Kfz-Unterbodenschutz, etc.), Schuhsohlen, Kabel, sonstige Plastikprodukte etc. Auch für diesen Emissionspfad lagen kaum Untersuchungen vor, so dass nur grobe Abschätzungen erfolgen konnten. Es wurde angenommen, dass der überwiegende Teil der Emissionen in den Boden gelangt (75 Prozent), etwa 25 Prozent in die Hydrosphäre und 0,1 Prozent in die Luft emittiert werden. Berücksichtigt wurden dabei nur die im Freien eingesetzten Produkte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.29-8 zusammengefasst. Sie zeigen, dass die Emissionen bei Produktion und Verarbeitung sowie bei der Entsorgung gering sind. Dagegen gelangen große Mengen während der Produktnutzung in die Umwelt sowie durch nicht entsorgte, in der Umwelt verbleibende Produkte bzw. Produktbestandteile. Innenraumanwendungen belasten dabei überwiegend das (kommunale) Ab-

wasser, die Emissionen aus Außenraumanwendungen verursachen dagegen im Allgemeinen Gewässer- und Bodenbelastungen. Es wird erwartet, dass die in Deponien abgelagerten Polymermengen zukünftig zunehmen und damit auch die DEHP-Emissionen aus Deponien ansteigen könnten. Gleiches gilt für die in die Umwelt gelangenden Produktpartikel (EU, 2000).

Tabelle 2.29-8: (Vorläufige) Ergebnisse der Emissionsabschätzungen im Rahmen des EU-Risk Assessment in t/a (EU, 2000)

Lebenszyklusabschnitt	Luft	Oberflächenge-wässer	Abwasser	Boden
Produktion und Transport	2		732	7
Weiterverarbeitung				
- Polymeranwendungen	188		188	
- Nicht-Polymeranwendungen	197		304	66
Nutzungsphase				
Polymeranwendungen				
- Innenraum	181		1.311	
- Außenraum	6	642	46	6.402
Nicht-Polymeranwendungen	18	99	207	99
Nachnutzungsphase				
- Entsorgung (Kfz, Verbrennung, Deponierung)	11,2		15	56
- Verbleib in der Umwelt	9	2.399		17.824
Gesamt	612	3.140	2.803	24.454

Bezogen auf die in der EU produzierte bzw. verarbeitete DEHP-Menge (595.000 t bzw. 476.000 t) ergeben sich die in Tabelle 2.29-9 genannten Emissionsfaktoren. Die DEHP-Verwendungsbereiche in der EU entsprechen nach Herstellerangaben in etwa der Verwendung in Deutschland. Die Emissionsfaktoren können deshalb auf Deutschland übertragen werden, so dass anhand der in Deutschland produzierten und verarbeiteten Menge (1994: 251 kt Produktion, 114 kt Verbrauch) die DEHP-Emissionen abgeschätzt werden (siehe Tabelle 2.29-10). Aus der während der Nutzungs- und Nachnutzungsphase in das Abwasser eingetragenen Fracht von 378 t/a ergibt sich bei einer Eliminationsrate von 90 bis 99 Prozent eine zusätzliche Gewässerbelastung von 4 bis 38 t/a. Bei dieser Abschätzung wird davon ausgegangen, dass das gesamte häusliche Abwasser in Kläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe behandelt wird. Tatsächlich gilt dies nur eingeschränkt, da teilweise

- Einwohner an Kläranlagen ohne biologische Reinigungsstufe angeschlossen sind (in Deutschland 1998: 1,1 Prozent der Bevölkerung; StaBu, 2001),

- Einwohner an eine Kanalisation, jedoch nicht an eine Kläranlage angeschlossen sind (2,2 Prozent),
- Einwohner weder an eine Kanalisation noch an eine Kläranlage angeschlossen sind (mit Kleinkläranlage: 4,7 Prozent, mit abflussloser Grube 1,9 Prozent) und
- bei Starkregenereignissen über Regenüberläufe, Stauraumkanäle oder Regenüberlaufbecken Abwassermengen, die über Mischkanalisationen abgeleitet werden, teilweise direkt in die Gewässer „entlastet“ werden.

Tabelle 2.29-9: Emissionsfaktoren für DEHP, bezogen auf die produzierte bzw. verarbeitete DEHP-Menge (berechnet anhand der (vorläufigen) Ergebnisse des EU-Risk Assessment) in Prozent

Lebenszyklusabschnitt	Luft	Oberflächen- gewässer	Abwasser	Boden
Produktion und Transport	0,0003		0,1	0,001
Weiterverarbeitung	0,08		0,1	0,01
Nutzungsphase	0,04	0,16	0,32	1,4
Nachnutzungsphase	0,004	0,50	0,003	3,8

Tabelle 2.29-10: DEHP-Emissionen in Deutschland, berechnet über spezifische Emissionsfaktoren (nach den (vorläufigen) Ergebnissen des EU-Risk Assessment) in t/a

Lebenszyklusabschnitt	Luft	Oberflächenge- wässer	Abwasser	Boden
Produktion und Transport	0,9		309	3
Weiterverarbeitung	92		118	16
Nutzungsphase	49	177	374	1.556
Nachnutzungsphase	5	574	4	4.281
Summe	147	752	805	5.856

Zu berücksichtigen ist dabei, inwieweit die Emissionen, die durch die Produktnutzung bzw. –verbleib im Außenbereich entstehen, durch eine gezielte Behandlung des über die Kanalisation abgeleiteten Regen- und Mischwassers reduziert werden. Aufgrund der bestehenden Schwankungsbreiten und Unsicherheiten bzgl. der Eliminationsleistungen unterschiedlicher Abwasserbehandlungsanlagen und bei der

Regenwasserbehandlung sind derzeit jedoch keine genaueren Abschätzungen möglich.

Zur Überprüfung dieser Emissionswerte können die in Deutschland gemessenen DEHP-Umweltkonzentrationen (Abwasser, Klärschlamm, Luft) herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass die in Deutschland eingesetzten DEHP-Mengen deutlich zurückgingen. Nach den neuesten Zahlen des ECPI (2002) wurden in Deutschland in 2001 62.000 t DEHP verkauft. Im Vergleich zur Zahl für 1994 (knapp 114.000 t), die den Berechnungen zugrunde gelegt wurde, entspricht dies einem Rückgang um 46 Prozent. Geht man von einem vergleichbaren Rückgang auch bei der Produktion aus, würde sich eine entsprechende Reduktion der Emissionsmengen um fast die Hälfte ergeben.

- Aus den in den kommunalen Abwasserpflanzen eingetragenen 378 t/a DEHP (ohne die Bereiche Produktion/Transport und Weiterverarbeitung), einer durchschnittlichen Eliminationsrate von 90 bis 99 Prozent und einer über die öffentliche Abwasserbeseitigung abgeleiteten Abwassermenge von 9,7 Mrd m³ (für 1998; StaBu, 2001) würde sich eine durchschnittliche Konzentration im gereinigten Abwasser von 0,4 bis 3,9 µg/l ergeben (bzw. bzgl. der Verbrauchszahlen für 2001: 0,2 – 2,1 µg/l). Die tatsächlich gemessenen Konzentrationen in deutschen kommunalen Kläranlagen lagen zwischen 0,05 und 1,0 µg/l (Medianwert aller untersuchten Kläranlagen: 0,31 µg/l; Braun et al., 2001).
- Bei einer Klärschlammmenge von ca. 2,48 Mio t TS in Deutschland (StaBu, 2001; Angabe für 1998) und einem im Klärschlamm verbleibenden Anteil von 78 Prozent ergibt sich eine durchschnittliche Klärschlammbelastung in Deutschland von 119 mg/kg TS (bzw. 64 mg/kg TS). Diese Werte liegen zwischen den aktuellen und den älteren Durchschnittskonzentrationen im Klärschlamm in Deutschland (45 bzw. 150 mg DEHP pro kg TS; Kollotzek et al., 1998).
- Die berechneten Luftemissionen von knapp 150 t/a können mit den allerdings schon etwas älteren Angaben von Furtmann (1993) zur Deposition in Deutschland verglichen werden. Aus den gemessenen nassen Depositionsraten von 0,45 – 1,5 µg/m² mm Niederschlag ergibt sich eine Deposition über den Niederschlag von 112 bis 380 t/a DEHP. Für die Berechnungen im Rahmen des EU Risk Assessment wird von einer Gesamtdepositionsrate von 1 µg/(m²·d) ausgegangen, aus der sich für Deutschland eine Deposition von 130 t/a ergibt.
- Von Braun et al. (2001) wurde eine grobe, stark vereinfachende Bilanzierung der zu- und abfließenden Phthalatfrachten in Fließgewässern in Deutschland erstellt. Für DEHP ergab sich dabei ein Gesamtzufluss von 62 t/a und ein Gesamtabfluss von 266 t/a, d. h. eine Zunahme der DEHP-Fracht um ca. 200 t/a. Im Vergleich zu den gesamten Einträgen in die Gewässer sind jedoch zusätzlich die im Sediment abgelagerten sowie die in den Gewässern abgebauten Mengen zu berücksichtigen.

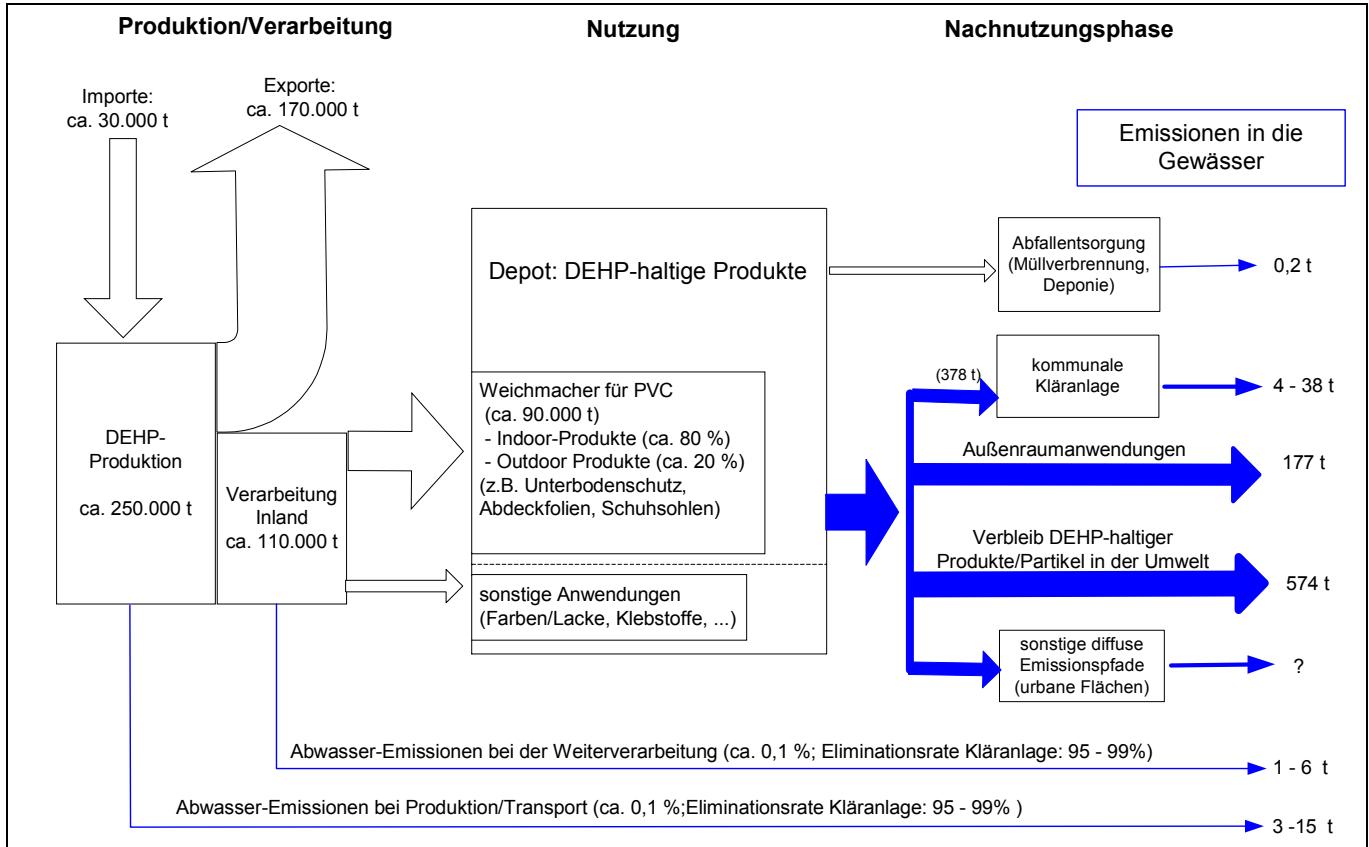
Die Vergleiche zu den gemessenen DEHP-Konzentrationen in Deutschland bestätigen zumindest für die Bereiche Abwasser, Luft und Oberflächengewässer in etwa die Ergebnisse der Emissionsabschätzung. Eine Bewertung der berechneten Bodenemissionen ist dagegen schwierig.

Die erarbeiteten Ergebnisse zur Produktion, Verwendung, Entsorgung und den daraus resultierenden Emissionen sind in Tabelle 2.29-11 sowie in Abbildung 2.29-2 als Stoffflussschema zusammengefasst.

Tabelle 2.29-11: Zusammenfassung der Emissionsdaten für DEHP in Deutschland

	Emissionen ins Abwasser	Emissionen in die Gewässer
Produktion/Transport	309	3 – 15
Weiterverarbeitung	118	1 – 6
Nutzungsphase		
- Emissionen über Kläranlagen	378	4 – 38
- Emissionen über Außenraumanwendungen		177
- sonstige diffuse Emissionen über urbane Flächen		?
Nachnutzungsphase		
- Emissionen über Deponie-Abwasser	3,4	0,2
- Emissionen über Verbleib in der Umwelt		574

Abbildung 2.29-2: Stoffflussschema für DEHP in Deutschland einschließlich der abgeschätzten Gewässeremissionen (Produktionszahlen: Stand 1994; Emissionsabschätzungen in Anlehnung an EU, 2000)



2.29.6 Handlungsmöglichkeiten

Die Monitoring-Daten zeigen einen deutlichen Rückgang der DEHP-Belastungen in den letzten Jahren sowohl in den Gewässern als auch in den Klärschlammten. Nach den aktuellsten Zahlen zu den Gewässerbelastungen wird die von Frimmel et al. (2002) vorgeschlagene Qualitätsnorm von 7,7 µg/l weitgehend eingehalten. Das Qualitätsziel der IKS-R von 0,8 µg/l wird jedoch sehr häufig überschritten. Aufgrund seiner Stoffeigenschaften (starke Tendenz zu Bio- und Geoakkumulation) wird ein großer Teil der Emissionen in den Sedimenten der Gewässer abgelagert. Der sich ergebende Handlungsbedarf in Deutschland bei der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie ist deshalb derzeit noch nicht abzuschätzen. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass DEHP innerhalb der Prioritären Stoffe-Liste der Wasserrahmenrichtlinie bislang noch zu den zu überprüfenden Stoffen zählt. Bei einer endgültigen Einstufung als Prioritär gefährlicher Stoff wäre eine vollständige Vermeidung der Emissionen innerhalb der nächsten 20 Jahre erforderlich.

Bislang sind sowohl national als auch international keine Maßnahmen zur Emissionsminderung von DEHP abzusehen. Möglicherweise werden entsprechend den Ergebnissen des EU Risk Assessment im Rahmen einer Risikominderungsstrategie auf EU-Ebene Maßnahmen eingeleitet. Es ist außerdem vorgesehen, im Rahmen der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie einen Grenzwert für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm einzuführen. Der derzeit diskutierte Wert von 100 mg/kg TS liegt in der Größenordnung der derzeitigen DEHP-Klärschlammkonzentrationen in Deutschland und würde somit zu einer Einschränkung der landwirtschaftlichen Verwertungsmöglichkeiten für Klärschlämme führen.

Zu den Eintragspfaden des DEHP in die Gewässer besteht noch erheblicher Untersuchungsbedarf. Die Emissionsabschätzungen im Rahmen des EU Risk Assessment sind z.T. mit großen Unsicherheiten verbunden. Insbesondere gilt dies bzgl. der Abschätzungen für die Nicht-PVC-Verwendungen und für die Nachnutzungsphase. Entsprechend sind auch detailliertere Untersuchungen zur Bedeutung der diffusen Emissionspfade (insbesondere Regenwasserbehandlung) notwendig.

Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Bereich der Produktion haben die in den letzten Jahren durchgeführten Maßnahmen zur Verbesserung der Abwasser- und Abluftreinigung zu einer deutlichen Reduktion der Phthalat-Emissionen beigetragen. Weitere Minderungsmaßnahmen lassen keine wesentliche Verbesserung erwarten. Bei der Weiterverarbeitung zu PVC-Produkten können grundsätzlich die Luftemissionen deutlich verringert werden, wenn Maßnahmen zur Abluftreinigung eingesetzt werden (Nachverbrennung, effektive Filtersysteme wie Aerosolfilter, geschlossene Prozesse). Der Anteil der Anlagen mit entsprechenden Systemen liegt in Deutschland inzwischen jedoch bereits bei 90 Prozent. Auch bei der Entsorgung von DEHP-haltigen Produkten werden nur geringe Emissionen verursacht.

Wichtigster Emissionspfad ist dagegen nach den vorliegenden Ergebnissen die Verwendung von DEHP-haltigen Produkten im Außenbereich (z. B. Unterbodenanstriche von Kfz, Schuhsohlen, Folien, etc.) sowie deren Verbleib in der Umwelt nach der Nutzung. Mögliche Maßnahmen in diesem Bereich könnten z. B. partielle Anwendungsbeschränkungen sein, die den Gebrauch oder Einsatz von entsprechenden Produkten mit starker Relevanz für den Wasserpfad regeln. Für die Substitution von DEHP stehen grundsätzlich verschiedene Alternativen zur Verfügung:

- Einsatz anderer Weichmacher (längerkettige Phthalate, Adipate, Zitate, Cyclohexadicarbonsäureester, Alkylsulfonsäureester, etc.),
- Einsatz anderer petrochemisch oder naturstoffbasierter Kunststoffsysteme (z. B. Naturkautschukprodukte),
- Verwendung chemischer Migrationssperren für Weichmacher (z. B. PU-Beschichtungen) und

- ggf. Einsatz anderer Werkstoffe (z. B. bei Fußböden Holz- statt Kunststoffböden).

Die Alternativen besitzen im Allgemeinen gegenüber der Verwendung von DEHP sowohl Vor- als auch Nachteile und sind deshalb für den konkreten Anwendungsfall zu prüfen²³. Bspw. werden langkettige Phthalate als mögliche Ersatzstoffe für den Unterbodenschutz von Kraftfahrzeugen genannt und dort teilweise bereits eingesetzt. Aufgrund ihres geringeren Dampfdrucks, ihrer größeren Lipophilie (hoher Octanol/Wasserkoeffizient = geringere Wasserlöslichkeit) und des damit verbundenen hohen Adsorptionsvermögens werden diese Verbindungen im Feststoff angereichert. Im Rahmen der Untersuchungen von Braun et al. (2001) wurden entsprechende langkettige Phthalate einbezogen. In der wässrigen Phase von Fließgewässerproben wurden diese Stoffe erwartungsgemäß nicht nachgewiesen. Messungen an Sedimenten aus Regenbecken ergaben dagegen teilweise sehr hohe Belastungen (> 1.000 mg/kg).²⁴

Aufgrund der neuen Kennzeichnungspflicht für DEHP (ab August 2002: Totenkopf-Piktogramm aufgrund reproduktionstoxischer Eigenschaften) wird von Herstellerseite erwartet, dass die Verwendung in Zubereitungen, die vor allem umweltoffene Anwendungen betrifft, zukünftig zurückgehen wird.

²³ Im Rahmen des Projektes „Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe“ (Projektnehmer: Ökopol, Hamburg und Fraunhofer ISI, Karlsruhe) werden derzeit im Auftrag des Umweltbundesamtes unterschiedliche Substitutionsmöglichkeiten für DEHP geprüft und bewertet.

²⁴ Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Verbindungen bislang noch in wesentlich geringeren Mengen produziert und verwendet werden als DEHP.

2.30 Nonylphenole / Octylphenole

2.30.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.30-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

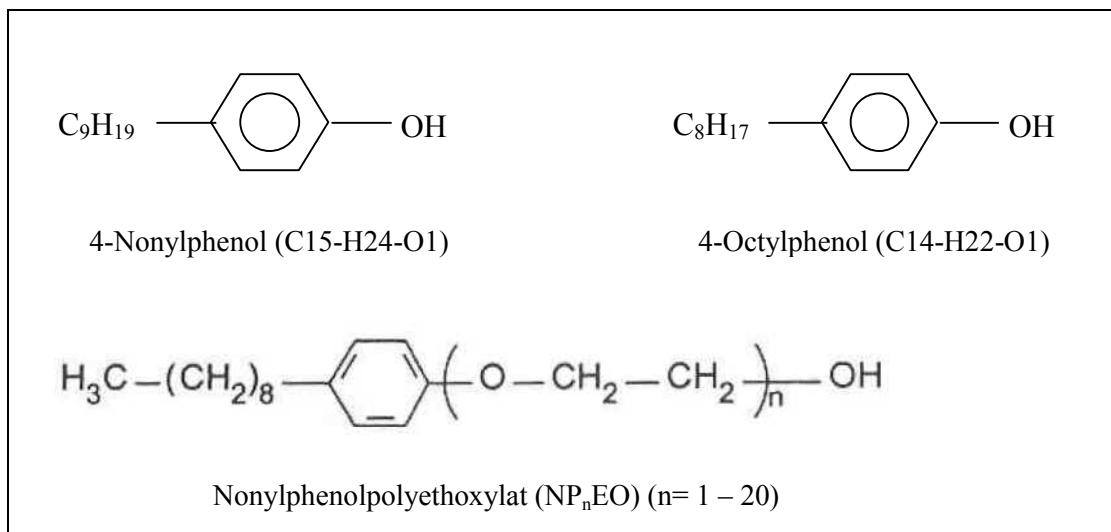
Hauptname:	Nonylphenol 4-Nonylphenol	Octylphenol 4-tert-Octylphenol
CAS-Nummer:	25154-52-3 (4-Nonylphenol: 84852-15-3)	1806-26-4 (4-tert-Octylphenol: 140-66-9)
IUPAC-Name:	Phenol, nonyl-	Phenol, octyl 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol
EU-Nummer:	246-672-0	266-717-8 (4-tert-Octylphenol: 205-426-2)
Summenformel:	C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₄ H ₂₂ O
Molmasse:	220,34 g/mol	206,33 g/mol

Nonyl- und Octylphenol gehören zu der Gruppe der Alkylphenole. Die Einsatzbereiche dieser beiden Stoffe sind ähnlich, und die Emissionen von Octylphenol sind teilweise mit den Nonylphenol-Emissionen verbunden. Die beiden Stoffe werden deshalb im Folgenden gemeinsam behandelt.

Als Alkylphenole (AP) werden Derivate der Phenole bezeichnet, bei denen am aromatischen Ring ein oder mehrere H-Atome durch gleiche oder verschiedene Alkylgruppen ersetzt sind. Nonylphenol (NP) bzw. Octylphenol (OP) sind Alkylphenole mit einem C₉- bzw. C₈-Alkyl-Rest. Alkylphenole dienen als Zwischenprodukte für die Herstellung von Phenolharzen, von antioxidativ wirkenden Additiven sowie von Ethoxylaten, die als Tenside eingesetzt werden. Ethoxyliert werden fast nur Nonyl- und Octylphenol, da ansonsten die Alkylkette zu kurz oder zu lang für eine Tensidfunktion ist. Die mit Abstand wichtigste Gruppe der Alkylphenole bzw. Alkylphenoxylate sind die Nonylphenole und die Nonylphenolethoxylate (NPEO; siehe Abbildung 2.30-1).

Technisches Nonylphenol stellt eine Mischung verschiedener Isomere und Homologe dar. Die Nonyl-Kette weist unterschiedliche Verzweigungen auf und kann am Phenol-Ring in p- oder o-Stellung stehen. Die P-O-Normalverteilung liegt im technischen Nonylphenol bei 9:1. Außerdem ist eine Verknüpfung zum Ring von mehreren Stellen der Seitenkette aus möglich. 4-Nonylphenol ist der Hauptbestandteil von technischem Nonylphenol (Leisewitz/Schwarz, 1997).

Abbildung 2.30-1: Summen- und Strukturformeln von 4-Nonylphenol und 4-Octylphenol sowie 4-Nonylphenolpolyethoxylat



Die in Tabelle 2.30-2 aufgelisteten Stoffeigenschaften von Nonylphenol zeigen eine geringe Wasserlöslichkeit und eine geringe Flüchtigkeit (niedrige Henry-Konstante). Vergleichsweise hoch ist der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (starke Tendenz zur Anreicherung in organischem Material). Aufgrund des geringen Dampfdrucks ist der Luftpfad als Verbreitungsmedium nur von geringer Bedeutung. Dagegen können die Alkylphenolethoxylate je nach Ethoxylierungsgrad eine gute Wasserlöslichkeit besitzen, Hauptverbreitungspfad dieser Verbindungen ist deshalb die wässrige Phase.

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe:

Nonylphenol: prioritär gefährlich

Octylphenol: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Toxizität

Nonylphenol ist für Fische, aquatische Wirbellose und Algen sehr toxisch (vgl. BUA, 1988; Nordic Council, 1996). Die LC₅₀- bzw. EC₅₀-Werte liegen in der Größenordnung von 0,13 bis 1,4 mg/l (Fisch), von 0,18 bis 3,0 mg/l (Wirbellose) und von 0,027 bis 1,5 mg/l (Algen). Außerdem wird das Wachstum vieler Bodenbakterien durch Nonylphenol gehemmt. Im EU-Risk Assessment wird aufgrund der ökotoxischen Daten für 4-Nonylphenol ein PNEC (predicted no effect concentration)-Wert von 0,33 µg/l vorgeschlagen, der sich aus dem EC₁₀-Wert für die Vermehrungshemmung bei Grünalgen ableitet. Octylphenol gilt als fischtoxisch und weist einen LC₅₀-Wert von 1,05 mg/l auf. Besonders problematisch ist, dass Abbauprodukte der Alkylphenolethoxylate wie auch bei anderen Ethoxylaten toxischer

sind als die Ausgangsprodukte, da die Toxizität mit abnehmender Länge der Seitenketten zunimmt.

Die endokrinen Effekte von Nonyl- und Octylphenol sind in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. Aus in-vitro- und in-vivo-Experimenten liegen eindeutige Hinweise auf eine hormonelle Wirksamkeit dieser Stoffe vor. Eine Übersicht dieser Untersuchungen finden sich in Nordic Council (1996) und Gülden et al. (1997). Beobachtet wird u. a. ein reduziertes Hodenwachstum und eine veränderte Spermienbildung bei Fischen bei Konzentrationen von 30 µg/l NP. Im Rahmen des Risk Assessment wird davon ausgegangen, dass der o.g. PNEC-Wert die Fische auch vor östrogenen Effekten schützt.

Abbaubarkeit

Unter aeroben Bedingungen kann Nonylphenol im Wasser und Boden mineralisiert werden. An der Oberfläche natürlicher Gewässer wird für NP eine Halbwertszeit von ca. 10 – 15 Std. angesetzt. Dagegen findet unter anaeroben Bedingungen offenbar kein mikrobieller Abbau statt, so dass sich NP im Klärschlamm oder auch in Sedimenten anreichert. Alkylphenolethoxylate werden in Gewässern vorwiegend mikrobiell abgebaut, dies allerdings sehr langsam (Leisewitz/Schwarz, 1997; IKAÖ, 2000). In der Atmosphäre freigesetztes NP wird rasch über Hydroxyl-Radikale abgebaut. Bei der Aufbereitung von Uferfiltrat zu Trinkwasser ist nach Ergebnissen von Zellner/Kalbfuß (1997) keine deutliche Minderung der Nonylphenol-Konzentrationen zu erwarten.

Bioakkumulation

Die Biokonzentrationsfaktoren in der Biota (incl. Algen, Pflanzen, Invertebraten und Fischen) liegen für NP für unterschiedliche Organismenklassen zwischen 0,9 bis 10.000 (Leisewitz/Schwarz, 1997; Ahel et al., 1993). Für eine Reihe aquatischer Organismen besteht somit eine hohe Bioakkumulations-Neigung. Außerdem reichern sich die Verbindungen bevorzugt in Sediment und Schwebstoffen von Gewässern an.

Zusammenfassend besitzt Nonylphenol eine hohe aquatische Ökotoxizität sowie eine mittlere Säugertoxizität mit östgener Wirkung, eine mittlere terrestrische Ökotoxizität, eine hohe Bioakkumulation und eine mittlere Persistenz. Im Rahmen der Bewertung zur Klärschlammrelevanz wurde Nonylphenol in die Gruppe mit vorrangiger Relevanz aufgenommen (UMK-AG, 2000). Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurden Nonyl- und Octylphenol insbesondere aufgrund des hohen Expositionspotenzials ausgewählt.

Nachdem Soto et al. (1991) eher zufällig die östogene Wirkung von 4-NP feststellten, wurden in der Folgezeit verstärkt Untersuchungen und Bewertungen des Nonylphenols bzw. der Alkylphenole/Alkylphenolethoxylate im allgemeinen

durchgeführt (z. B. Arbeiten der EU im Rahmen der Altstoffbearbeitung, Forschungsarbeiten des Umweltbundesamtes, etc.). Für Deutschland mündeten die Arbeiten in eine Anhörung des Umweltbundesamtes am 15. Juni 1998 („Alkylphenole, Alkylphenoletoxylate und ihre Derivate: Massenbilanz, Anwendung, Exposition und Substitutionsmöglichkeiten“), deren Ergebnisse einschließlich der nachträglich eingereichten Stellungnahmen der Industrie in einem Bericht zusammengefasst wurden (UBA, 1999). Auf EU-Ebene wurde inzwischen die Risikobewertung für 4-Nonylphenol im Rahmen der EU-Altstoffbewertung abgeschlossen. Die Ergebnisse zeigen, dass erhebliche Umweltrisiken in verschiedenen Verwendungsbereichen bestehen (EU, 2001). Die nachfolgenden Angaben beruhen u. a. diesen Arbeiten.

Tabelle 2.30-2: Stoffeigenschaften von Nonyl- und Octylphenol (Frimmel et al., 2002; BUA, 1988; Römpf, 1998; Ahel/Giger, 1993)

	Nonylphenol	Octylphenol
Aggregatzustand:	flüssig	fest
Farbe:	farblos	farblos
Geruch:	phenolisch, "medizinischer Geruch"	
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften		
Wasserlöslichkeit:	6 mg/l (20 °C)	12,6 mg/l (20,5 °C)
Dichte:	0,949 g/cm ³ (20°C)	0,9660 kg/l
Dampfdruck:	10 Pa (20°C)	
Schmelzpunkt:	290 – 300 °C	72 – 74 °C
Siedepunkt:	295-304 °C	280-283 °C
Henry-Konstante:	0,16 Pa m ³ mol ⁻¹	
Biotischer und abiotischer Abbau	DT50 (Oberflächenwasser): 2,5 d DT50 (Meerwasser) ^{4-N} : 58 d	DT50 (Flußwasser): 7 - 50 d
Sorptionsverhalten		
K _{OC} -Wert:	60.000 l/kg (geschätzt) 32.400 l/kg (geschätzt) ^{4-N}	Sediment: 3.500 – 18.500 l/kg
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktor teilweise > 1.000)	hoch
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	3,28 (pH 7) 4,48 (Schüttelmethode) 4,2	3,96

^{4-N} 4-Nonylphenol

2.30.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Nach Frimmel et al. (2002) lässt sich Nonylphenol bzw. Octylphenol durch Festphasenextraktion und LC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,92 ng/l bzw. 1 ng/l nachweisen.

Gewässer/Sediment/Klärschlamm

Alkylphenole werden hauptsächlich als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Alkylphenoletethoxylaten (APEO) eingesetzt. Mengenmäßig kommt dabei Nonylphenol (NP) und seinen Derivaten die größte Bedeutung zu. Bei dem mikrobiellen Abbau von APEO können Alkylphenole, Alkylphenolmono- und -diethoxylate und deren Carboxylsäuren freigesetzt werden. Die in Oberflächengewässern nachgewiesenen Nonylphenole (NP) bzw. deren Derivate stammen zum überwiegenden Teil aus dem biologischen Abbau von den mengenmäßig herausragenden Nonylphenolpolyethoxylaten (NP_nEO ; BUA, 1988).

Daten zur Belastungssituation in Deutschland mit APEO bzw. AP zeigen folgendes Bild:

- Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweit Gewässer-Monitoringdaten ausgewertet (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps). Danach lagen die Konzentrationen für NP im Allgemeinen zwischen 0,03 bis 0,3 µg/l, in wenigen Fällen auch darüber (Maximal-Wert: 2,72 µg/l). Die NPEO-Belastungen lagen deutlich niedriger (Maximal-Wert: 0,05 µg/l), die NP_1EO - und NP_2EO -Konzentrationen lagen im Allgemeinen zwischen 0,05 und 0,3 µg/l.
- Untersuchungen in Berlin²⁵ (Fromme et al., 1998) ergaben für Oberflächengewässer maximale Belastungen von 2,72 µg/l NP (Mittelwert: 0,23 µg/l), 0,272 OP, 3,27 µg/l NP_1EO und 0,84 µg/l NP_2EO . Im Kläranlagenablauf ergaben sich Maximalwerte von 2,1 µg/l NP (Mittelwert: 0,79 µg/l), 0,43 µg/l OP (Mittelwert: 0,12 µg/l), 2,24 µg/l NP_1EO (Mittelwert: 0,55 µg/l) und 1,38 µg/l NP_2EO . Im Sediment wurde kein OP nachgewiesen, für die anderen Verbindungen lagen die Werte bei 12,7 mg/kg TS NP (Mittelwert: 3,74 mg/kg), 1,9 mg/kg TS NP_1EO (Mittelwert: 0,75 mg/kg) und 0,48 mg/kg NP_2EO (Mittelwert: 0,2 mg/kg).
- In Baden-Württemberg ergaben 1998 durchgeführte Untersuchungen in Kläranlagenabläufen für 4-NP stets Werte über 0,3 µg/l (maximal bei 0,95 µg/l), für NP_1EO stets über 0,4 µg/l (maximal bei 2,5 µg/l). NP_2EO wurde nicht gefunden (Kuch/Ballschmiter, 1999).

²⁵ Untersucht wurden 65 Oberflächenwasserproben, 23 Sedimentproben und 12 Proben aus den Abläufen von 5 Kläranlagen.

- Untersuchungen in Bayern in 1995 ergaben in Oberflächengewässern unterhalb von Kläranlagen Konzentrationen von 0,1 bis 0,4 µg/l Nonylphenol, in unbefestigten Gewässerabschnitten Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,08 µg/l. Im Vergleich zu älteren Messungen aus den Jahren 1988 – 1991 wurde im Mittel ein Rückgang der Gewässerbelastung um etwa die Hälfte festgestellt. In den Kläranlagenabläufen lagen die Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,9 µg/l (Zellner/Kalbfuß, 1997).
- Untersuchungen von Klärschlammproben in 1995 im Auftrag des Bayerischen Landesamts für Wasserwirtschaft ergaben NP-Gehalte zwischen 90 und 1.300 mg/kg TS (Zellner/Kalbfuß, 1997). In Brandenburg ergaben sich 1993/1994 im Klärschlamm für 4-NP Mittelwerte von 52 mg/kg TS im Sommer bzw. 37 mg/kg TS im Winter (Kuch/Ballschmiter, 1999). Messungen in acht Klärschlammproben in Hessen in 1995 ergaben einen Mittelwert von 25,1 mg/kg (UMK-AG, 2000). Kollotzek et al. (1998) konnten bei aktuelleren Klärschlammuntersuchungen NP, NP1EO und NP2EO nur vereinzelt nachweisen, zumeist lagen die Werte unter der Bestimmungsgrenze von 15 mg/kg TS (Maximalwert: 217 mg Summe NPEO und NP pro kg TS). Jobst (1998) ermittelte für Klärschlämme aus Rheinland-Pfalz einen Median von 4,6 mg NP/kg TS und damit eine Reduktion gegenüber dem Zeitraum 1987 bis 1989 um den Faktor 20.
- In Hessen wurden 1995 an 22 Messstellen 4-NP in Schwebstoffen unterschiedlicher Flüsse mit Maximalwerten von 2,5 mg/kg TS gemessen. Ältere Untersuchungen in den Jahren 1989 bis 1991 für den Main zeigten einen Anstieg der 4-NP-Konzentrationen von 0,038 µg/l auf 0,12 µg/l. Die Untersuchungen des Mainsediments ergaben NP-Gehalte, die weit über den Werten des Wassers liegen (Gülden et al., 1997).
- Im Bodenseesediment wurden an 10 verschiedenen Stellen des Obersees im Juni 1991 NP nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen zwischen < 3 µg/kg TS und 150 µg/kg TS (Gülden et al., 1997).
- Analysen der Umweltprobenbank ergaben, dass der Nonylphenolgehalt von Miesmuschelpolen des niedersächsischen Wattenmeeres zwischen 1985 und 1992 bei 9,7 bzw. 3,5 µg/kg Frischgewicht (FG) lag. 1996 lag der Wert bei 5,2 µg/kg FG (Umwelt, 2000). Untersuchungen von Günther et al. (2001) ergaben dagegen einen deutlichen Rückgang der 4-Nonylphenol-Konzentrationen in Miesmuscheln aus dem deutschen Nordseegebiet von 4 µg/kg in 1985 auf 1,1 µg/kg in 1995.

Abwasseruntersuchungen bei dem größten Produzenten von Nonylphenol und Nonylphenolethoxylaten, Sasol bzw. CONDEA Chemie GmbH (vormals Hüls AG) am Standort Marl zeigen, dass die Konzentrationen von Nonylphenol sowie der verschiedenen NPEO-Abbauprodukte für den Produktionsbereich nach Produzentenangaben zwischen < 0,2 und 0,6 µg/l liegen (siehe Tabelle 2.20-3; UBA, 1999).

Tabelle 2.30-3: Lokale Monitoringdaten der CONDEA Chemie GmbH für den Standort Marl für 1997

	Flow [m ³ /h]	NP* [µg/l]	NPEC* [µg/l]	NPEO1* [µg/l]	NPEO2* [µg/l]
Lippe (oberhalb Hüls)	66.240	- (Feb.) < 0,2 (Juni) < 0,2 (Okt.)	0,3 (Juni)	< 0,2 (Juni)	< 0,2 (Juni)
Klärwerksabfluss (West)	600	- (Feb.) 0,4 (Juni) - (Okt.)	0,3 (Juni)	0,2 (Juni)	0,4 (Juni)
Klärwerksabfluss (Ost)	1.850	< 0,2 (Feb.) 0,6 (Juni) - (Okt.)	0,7 (Juni)	0,3 (Feb.) 0,3 (Juni)	0,6 (Feb.) 0,4 (Juni)
Lippe (oberhalb Hüls)	66.240	< 0,2 (Feb.) < 0,2 (Juni) < 0,2 (Okt.)	0,5 (Juni)	0,3 (Feb.) 0,3 (Juni))	0,4 (Feb.) 0,4 (Juni)

* Nachweisgrenze: 0,2 µg/l

Eine Literaturrecherche zu Messdaten der Alkylphenolbelastungen von Oberflächengewässern im europäischen Ausland kommt zu den in Tabelle 2.30-4 dargestellten Ergebnissen (Gülden et al., 1997).

Tabelle 2.30-4: Nonylphenol (NP) und weitere Abbauprodukte von Nonylphenolpolyethoxylaten (NP_nEO) in Abwässern und Oberflächengewässern (verändert nach Gülden et al., 1997)

Land	Untersuchte Substanz	Konzentration im Wasser µg/l		Literaturquelle
		Min	Max	
England Kläranlagenausläufe 1994 (n = 15; n = 5)	NP (gelöst)	0,1	5,4	Blackburn/ Waldock, 1995; SEPA, 1996
	NP (total extr.)	< 0,2	330	
England und Wales Flusswasser (stark belastet) (n = 29), 1994	NP (gelöst)	0,2	53	
	NP (total extr.)	0,2	180	
	NP ₂ EO		25	
	NP _{>3} EO		310	
Schottland Kläranlagenausläufe (n = 42), 1996	NP	< 0,7	37	Pirie et al., 1996
	NP ₂ EO	< 1,8	65	
	NP _n EO	2	1.883	
Abzugskanäle (n = 14), 1996	NP	< 1	26	
	NP ₂ EO	< 1,8	53	
	NP _n EO	4	1.434	
Österreich Fließgewässer	NP		0,3	Scharf et al., 1998
Ungeklärtes Abwasser 1) Holz-/Metall-/Textil- industrie 2) Kommunaler Bereich	NP ₁)	6,4	12,8	
	NP ₂)	0,5	1,0	

In der Schweiz wurden bereits in der Vergangenheit einige Fließgewässer (insbesondere die Glatt) hinsichtlich ihrer APEO-Gehalte intensiv untersucht, so dass eine Aussage zur zeitlichen Entwicklung möglich ist (siehe Tabelle 2.30-5). Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationen zwischen den Jahren 1984 und 1997 um bis zu einem Faktor 10 abgenommen haben. Diese Ergebnisse werden bestätigt durch die Analysen von Sedimentprofilen aus verschiedenen Schweizer Seen: Sedimentablagerungen vor 1960 zeigen keine messbaren Konzentrationen von NP und NP₁EO, danach wurden Spitzenwerte bis zu 1,9 mg/kg TS NP und 1 mg/kg TS NP₁EO erreicht und in jüngeren Sedimentschichten gingen die Werte wieder auf 0,2 bis 0,4 mg/kg TS NP und ca. 0,1 mg/kg TS NP₁EO zurück (BUWAL, 1999).

Tabelle 2.30-5: Konzentrationen von NP/EO in Schweizer Gewässern (BUWAL, 1999)

Gewässer	Jahr	Konzentrationen in µg/l	
		Min	Max
Glatt	1984	< 3,6	144
Glatt bei Zweidlen	1983 – 84	< 1,8	85
Glatt bei Glattfelden	1983 – 86	3,5	67
Sitter	1983 - 86	3,6	9
Glatt bei Zweidlen	1997	< 0,3	0,58
Thur bei Andelfingen	1997	< 0,16	0,67
Rhein bei Diepoldsau	1997	< 0,16	0,38
Rhein bei Rekingen	1997	< 0,16	0,39
Rhein bei Weil	1997	< 0,09	0,43

2.30.3 Produktion und Verwendung

Die im Folgenden aufgeführten Produktions- und Verwendungsdaten für Deutschland basieren zum einen auf den Ergebnissen der öffentlichen Anhörung in 1998, die den Stand im Jahr 1997 darstellen. Außerdem konnten aktuellere Angaben anhand von Herstellerinformationen ergänzt werden. Für den Bereich der EU lagen die Ergebnisse des EU Risk Assessment vor (EU, 2001). Grundsätzlich ist zu beachten, dass die Stoffströme (einschließlich der Emissionen) in den Bereichen Produktion, Herstellung von alkylphenolhaltigen Produkten und Herstellung von Formulierungen anhand der Angaben der Produzenten gut zu bestimmen sind. Deutlich schwieriger ist die Anwenderebene, in der häufig keine Informationen zu den Inhaltsstoffen der eingesetzten Produkte vorliegen. Die für diesen Bereich angegebenen Daten konnten deshalb teilweise nur anhand von Abschätzungen ermittelt werden (UBA, 1999).

Auf Deutschland bezogen sind folgende Alkylphenole von Marktbedeutung: p-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Nonylphenol und p-Dodecylphenol. Die wichtigsten Alkylphenolethoxylate sind: Nonylphenolethoxylate, Nonylphenolethersulfate, Octylphenolethoxylate, Octylphenolethersulfate (UBA, 1999). Die jeweiligen Bedarfsmengen in Deutschland, d. h. die Mengen, die letztlich in Deutschland verarbeitet werden, sind in Tabelle 2.30-6 dargestellt. Danach sind die wichtigsten Verbindungen NP und NPEO sowie Butylphenol, das jedoch nicht ethoxyliert wird, sowie OP und Octylphenolderivate.

Tabelle 2.30-6: Verarbeitungsmengen der Alkylphenole und deren Derivate in Deutschland (ohne Exportmengen; UBA, 1999)

	Verarbeitungsmengen in Deutschland (1997)
Alkylphenole	
p-tert.-Butylphenol	9.800 t
p-tert.-Amylphenol	< 10 t
p-tert.-Octylphenol	2.800 t
p-Nonylphenol	8.900 t
p-Dodecylphenol	200 t
Alkylphenolderivate	
Octylphenolethoxylate	1.000 t
Octylphenolethersulfate	1.400 t
Nonylphenolethoxylate	12.500 t
Nonylphenolethersulfate	500 t

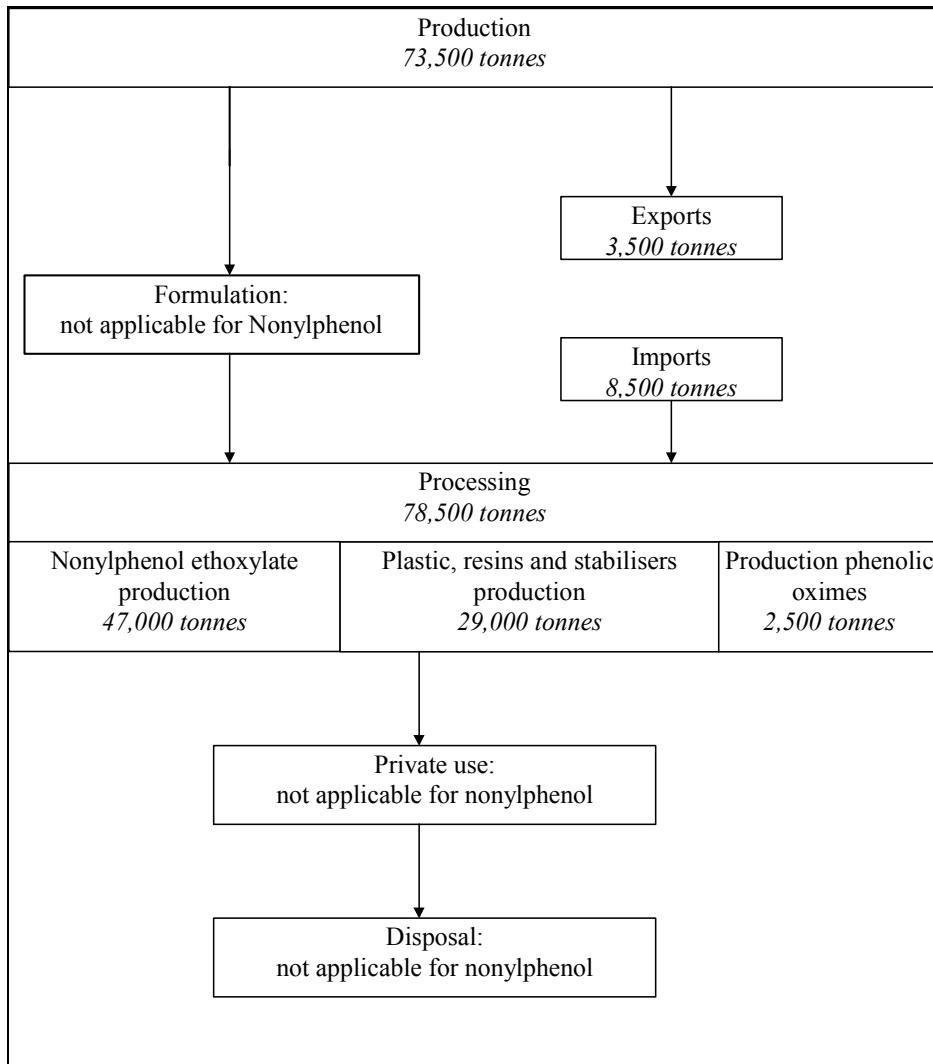
Nonylphenole werden in der Bundesrepublik Deutschland ausschließlich von der CONDEA Chemie, die seit Anfang 2001 von der südafrikanischen Sasol-Gruppe übernommen wurde (früher Hüls AG), am Standort Marl produziert. Die Octylphenol-Produktion bei der BASF AG, Ludwigshafen wurde eingestellt. Die Produktion höherer Alkylphenole wie bspw. Nonyl- oder Octylphenol erfolgt heute in katalytischen Verfahren in geschlossenen Anlagen (dem so genannten Hüls-Verfahren mit zwei Reaktionstürmen; Fliege et al., 1991). Ausgangsprodukte der Nonylphenol-Herstellung sind Tripropylethen (Isononen) und Phenol. Bei der Alkylierung an Festbettkatalysatoren entsteht ein Isomerengemisch, das in einer anschließenden mehrstufigen Destillation von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen und Beiprodukten befreit wird. Nicht umgesetzte Produkte werden dabei im Kreislauf gefahren (Hager, 1996). Die Ausbeute liegt bei etwa 98 Prozent Nonylphenol (NP). Tabelle 2.30-7 gibt eine Übersicht zur Anbieterstruktur und den Produktionskapazitäten für Nonylphenol in Westeuropa.

Tabelle 2.30-7: Nonylphenol-Produzenten und Kapazitäten in Westeuropa
1995/1996 (Hager, 2001)

Konzern	Nonylphenol-Kapazität in t/a
Hüls AG, Marl (Deutschland) heute Sasol GmbH	40.000
EniChem, Mantovia (Italien)	24.000
SISAS, Pioltello (Italien) (Produktion eingestellt)	15.000
ICI, Wilton (GB) (Produktion eingestellt Ende 1996)	20.000
Akzo-Nobel, Mölndal (Schweden) (Produktion eingestellt)	10.000
Gesamt	109.000

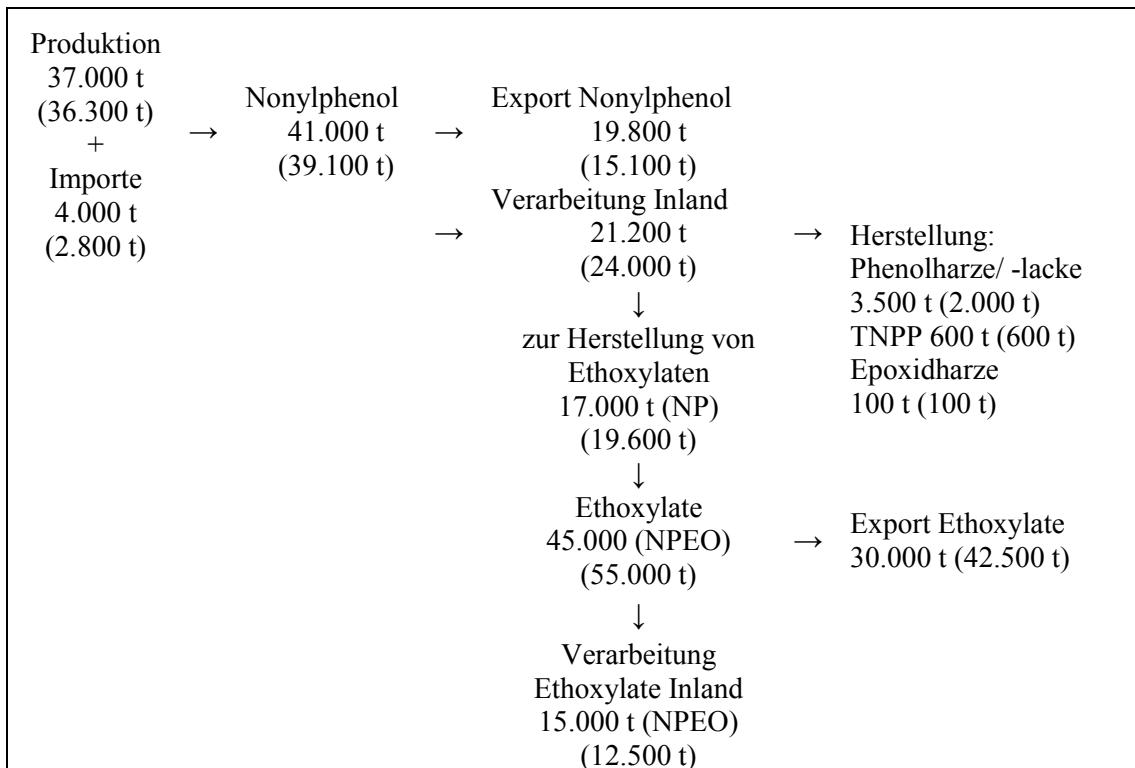
Generell ist mit einer Kapazitätsauslastung der Anlagen zwischen 60 und 70 Prozent zu rechnen. 1997 lag die EU-weite Produktion bei etwa 73.500 Tonnen. Diese Menge deckt jedoch nur einen geringen Teil des weltweiten Bedarfs an NP ab, der auf etwa 340.000 t/a geschätzt wird (Hager, 2001). Die Stoffstromdaten für NP in der EU für das Jahr 1997 sind in Abbildung 2.30-2 dargestellt.

Abbildung 2.30-2: Stoffstromdaten für Nonylphenol in der EU für 1997 (EU, 2001)



In Deutschland ist der Import von Rohware sehr gering. Dagegen wurden im Jahr 2000 fast 55 Prozent der in Deutschland produzierten Nonylphenol-Rohware exportiert. Die anschließenden Abbildungen zeigen eine detaillierte Übersicht der aktuellen Massenflüsse von Octylphenol und Nonylphenol sowie Nonylphenolethoxylate in Deutschland (Abbildung 2.30-3 – 2.30-5; UBA, 1999).

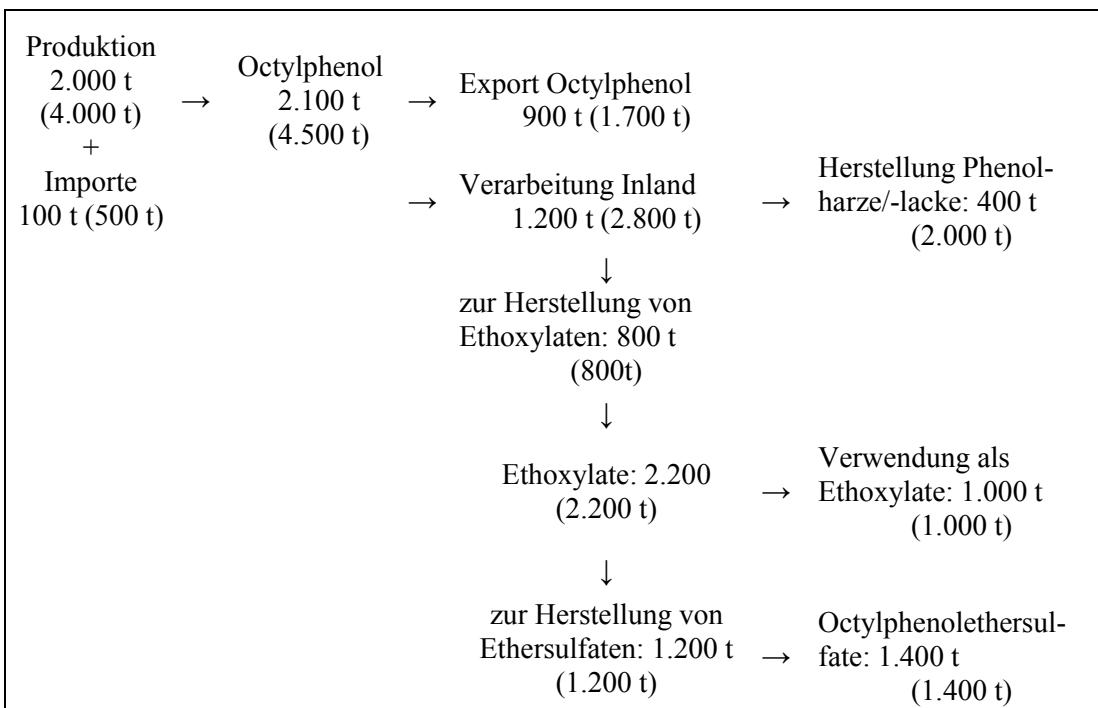
Abbildung 2.30-3: Massenfluss von p-Nonylphenol in Deutschland in 2000 (in Klammern Angaben für 1997; Hager, 2001; UBA, 1999)



Ein Teil der Nonylphenolproduktion (ca. 10 Prozent) wird zur Herstellung von Alkylphenolharzen verwendet. Alkylphenolharze haben Bedeutung für die Formulierung von Klebstoffen, als Zusatzstoffe in der Gummi- und Kautschukindustrie sowie bei der Herstellung von Lacken einschließlich Epoxidharzlacken, wo sie als Härter verwendet werden. Ein weiterer Verwendungsbereich von Nonylphenol stellt die Herstellung des kommerziell und technisch wichtigen Additivs Tris(nonylphenol)phosphit (TNPP) dar, welches für Lebensmittelkontakt zugelassen ist und als Co-Stabilisator bei PVC und anderen Kunststoffen eingesetzt wird.

In Deutschland geht die Masse der Nonylphenolverarbeitung mit mehr als 80 Prozent in die Ethoxylierung. Das bei der Umsetzung von Nonylphenol mit Ethylenoxid gewonnene Nonylphenolethoxylat ist ein Gemisch von Verbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad (unterschiedliche Zahl der EO-Gruppen).

Abbildung 2.30-4: Massenfluss von p-tert.-Octylphenol in Deutschland in 2000
 (Angaben in Klammern für 1997; Hager, 2001; UBA, 1999)²⁶



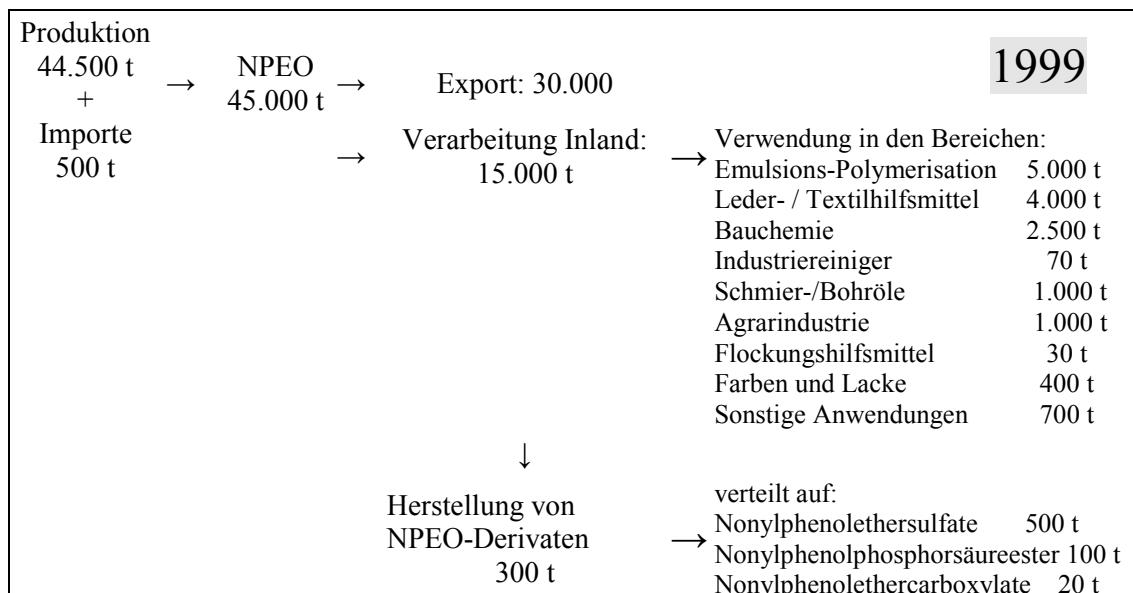
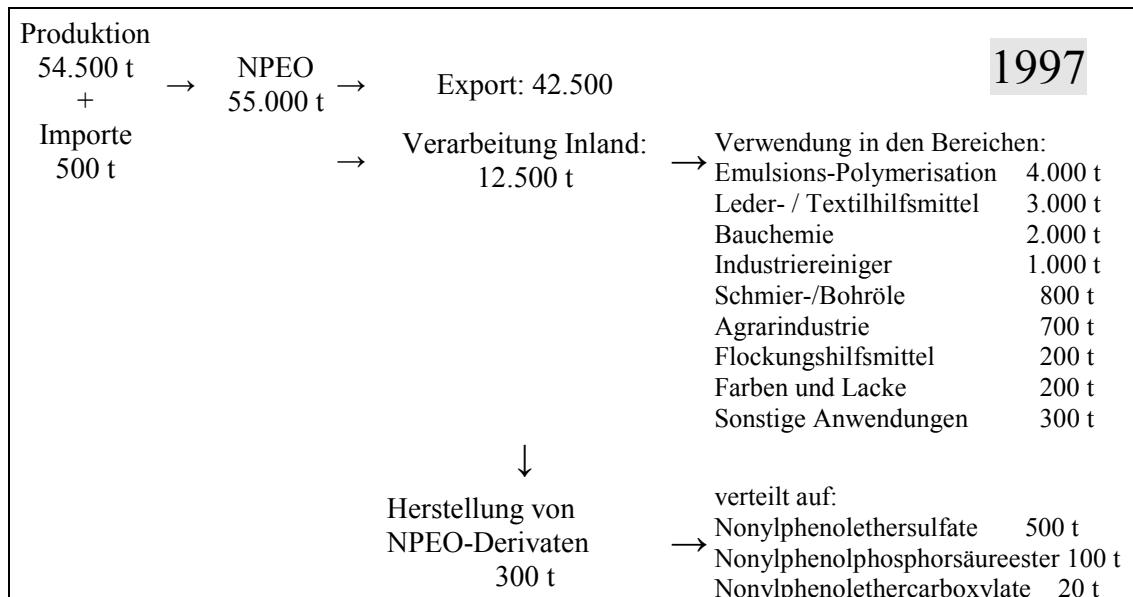
Für Octylphenol ist der europäische Markt seit Jahren stark rückläufig. Dies gilt auch für Deutschland (siehe Tabelle 2.30-8), zumal in 2001 einer der beiden Hersteller die Produktion eingestellt hat. Die in Tabelle 2.30-8 aufgeführten Verwendungen von Octylphenolethoxylaten wurden in 2001 durch Umformulierungen weitgehend beendet (Hager, 2001).

Bei den Alkylphenolethoxylaten (APEO) handelt es sich ganz überwiegend um Nonylphenolverbindungen (NP_nEO). Nonylphenol- und andere Alkylphenolethoxylate werden in Westeuropa von einer großen Zahl von Unternehmen hergestellt. Die Ethoxylierungsanlagen sind Multi-Purpose-Anlagen, die auch für die Herstellung von Fettalkoholethoxylaten u.ä. verwendet werden. In den geschlossenen Anlagen wird Nonylphenol mit Ethylenoxid umgesetzt. Die Ethoxylierungskapazität der großen deutschen Unternehmen (BASF AG, Sasol-Gruppe (früher Hüls AG), Hoechst AG) liegt bei ca. 355.000 Tonnen, die gesamte westeuropäische Kapazität bei ca. 1,3 Mio. Tonnen Ethoxylat (Hager, 1996). Eine Übersicht über den Massenfluss der Nonylphenolethoxylate in Deutschland für die Jahre 1997 und 1999 zeigt Abbildung 2.30-5: danach wurden in 1999 44,5 kt NPEO produziert, der überwiegende Teil (30 kt) wurde exportiert. Von der im Inland verarbeiteten Menge

²⁶ Die Herstellung von Octylphenolethoxylaten und –ethersulfaten sollte in 2001 aufgrund von Umformulierungen nahezu eingestellt werden.

von 15 kt wird nur ein sehr kleiner Teil (0,3 kt) zur Herstellung von NPEO-Derivaten weiterverarbeitet. Der Anteil der in Deutschland produzierten APEO-Menge am gesamten Weltbedarf, der auf etwa 600 kt/a geschätzt wird, liegt damit bei ca. 8 Prozent.

Abbildung 2.30-5: Massenfluss von Nonylphenolethoxylate (NPEO) in Deutschland in 1997 (UBA, 1999) und in 1999 (Hager, 2001)



Alkylphenolethoxylate (APEO) sind grenzflächenaktive, nichtionische Tenside, die emulgierende bzw. dispergierende Wirkung haben und somit für äußerst vielfältige Anwendungen geeignet sind. Ungefähr ein Drittel der in Deutschland verarbeiteten

APEO-Menge werden als Emulgatoren für Emulsionspolymerivate auf Basis von Styrol-Butadien, Styrol-Acrylat, reinen Acrylat- oder PVC-Systemen eingesetzt. Die Produktpalette umfasst Kunststoffbeschichtungen (bspw. Papierbeschichtung, Textilbeschichtung und Teppichrücken), Dispersionsfarben und Lacke, Klebstoffe, Dichtungsmassen u. ä. Produkte. Der Emulgatorgehalt solcher Dispersionen kann sehr unterschiedlich sein und liegt im Durchschnitt bei rd. 1,5 Prozent. Die anderen zwei Drittel der APEO-Menge verteilen sich auf ganz unterschiedliche Produktbereiche, wobei auch hier die Emulgator-Wirkung im Vordergrund steht. In Textil- und Lederhilfsmitteln werden sie als waschaktive Substanz bzw. als Hilfsstoff mit emulgierender Wirkung eingesetzt, in Pflanzenschutzmitteln dienen sie als Formulierungshilfsmittel (Spritzmittel-Konzentrate). In bauchemischen Produkten finden sie sich ebenfalls als Formulierungshilfsmittel in Betonzusätzen wie Luftporen- und Schaumbildnern sowie in Formtrennmitteln und bei Wachs- und Bitumenemulsionen. In Erzeugnissen der Mineralölindustrie sind sie als Additive, Emulgatoren und Dispergiermittel bei Kühlsmierstoffen, Schmier- und Hydraulikölen sowie bei Motorölen enthalten. Weiter sind zu nennen: Industriereiniger²⁷, Hilfsmittel für die Herstellung von Kunststoffen, Farben und Lacken, Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie, Flockungshilfsmittel für die Abwasser- und Klärschlammbehandlung, medizinische und veterinärmedizinische Produkte sowie für ethoxylierte Nonylphenolformaldehydharze die Verwendung als Offshore-Chemikalie (Hilfsmittel zu Ölförderung).

In den aufgeführten Anwendungen sind noch keine Import-/Export-Bilanzierungen der Produkte enthalten. Die Anwendungsmengen sind daher durch die Zahlenwerte für Import und Export der Fertigprodukte zu ergänzen (siehe Tabelle 2.30-8). Insgesamt wurden in 1997 ca. 45 Prozent und in 1999 über 60 Prozent der in Deutschland verarbeiteten Nonylphenolethoxylate in Fertigprodukten wieder exportiert (UBA, 1999). Der Vergleich zwischen den Jahren 1999 und 1997 zeigt außerdem, dass insgesamt in Deutschland weniger NPEO produziert wurde, die in Deutschland verarbeitete Menge jedoch angestiegen ist. Aufgrund der erhöhten Exportrate ist die in Deutschland in fertigen Produkten verbleibende NPEO-Menge zurückgegangen, vor allem bedingt durch den Rückgang im Bereich der Industriereiniger, der Textil- und Lederhilfsmittel sowie der Flockungshilfsmittel.

Bei der Beschreibung der Emissionsquellen wird auf die einzelnen Verwendungsbereiche detaillierter eingegangen.

²⁷ Die früheren Hauptanwendungsbereiche als Haushalts- und Industriereiniger sowie die Verwendung im Bereich Flockungshilfsmittel spielen inzwischen in Deutschland aufgrund stoffspezifischer Regelungen keine Rolle mehr.

Tabelle 2.30-8: Nonylphenolethoxylate: Verbleib in Deutschland bereinigt durch Im- und Exportmengen der Fertigprodukte für die Jahre 1997 (UBA, 1999) und 1999 (Hager, 2001)

NPEO-Anwendung		1997			1999	
	verwendete Menge	Im-/Export	verbleibende Menge	verwendete Menge	Im-/Export	verbleibende Menge
Emulsions-Polymerisation	4.000 t	- 50 %	2.000 t	5.000 t	- 60 %	2.000 t
Leder- / Textilhilfsmittel	3.000 t	- 70 %	900 t	4.000 t	- 92 %	320 t
Bauchemie	2.000 t	- 30 %	1.400 t	2.500 t	- 45 %	1.375 t
Industriereiniger	1.000 t	+/- 0 %	1.000 t	70 t	+/- 0 %	70 t
Schmier- / Bohrölle	800 t	- 30 %	600 t	1.000 t	- 40 %	600 t
Agrarindustrie	700 t	- 60 %	300 t	1.000 t	- 75 %	250 t
Flockungsmittel	200 t	+/- 0 %	200 t	30 t	+/- 0 %	30 t
Farben und Lacke	200 t	- 50 %	100 t	400 t	- 50 %	200 t
Sonstige Anwendungen	300 t	+/- 0 %	300 t	700 t	+/- 0 %	700 t
Summe	12.200 t		6.800 t	14.700 t		5.545 t

2.30.4 Stoffspezifische Regelungen

Die Alkylphenole (Nonyl- und Octylphenole) haben die rechtliche Stellung eines Altstoffes (vgl. EU Altstoffverordnung, EWG 793/93). Der Stoff Nonylphenol ist gemäß der EG-Verordnung Nr. 2268/95 der Kommission vom 27.09.1995 über die zweite Prioritätenliste Gegenstand einer Bewertung seiner Umweltrisiken. Unter Federführung von United Kingdom wurde der Risk Assessment Report erarbeitet (EU, 2001). Aufgrund der erkannten Risiken wurde aufbauend auf den Ergebnisse der Risikobewertung eine Risikominderungsstrategie erarbeitet (EU, 2001b). Die Ergebnisse sind in Kap. 2.30.6 näher beschrieben.

Auf **internationaler Ebene** einigten sich die PARCOM-Vertragsstaaten auf folgende Schritte zur Emissionsminderung von NPEO (PARCOM Recommendation 92/8; PARCOM, 1992):

- Untersuchungen aller Nutzungen von Nonylphenolethoxylaten (NPEO), die eventuell zu einer Emission von Nonylphenol führen könnten;

- Verzicht (Phase-out) von NPEO in häuslichen Reinigungsmitteln bis 1995;
- Verzicht (Phase-out) von NPEO in industriellen Reinigungsmitteln bis 2000 und
- Sicherstellung, dass die eingesetzten Substitutionsprodukte weniger wassergefährdend sind.

Die Umsetzung und Weiterentwicklung dieser Regelungen erfolgt inzwischen im Rahmen der OSPAR Konvention (OSPAR, 2001).

Auf der 4. Internationalen Nordseeschutzkonferenz 1995 haben sich die zuständigen Minister geeinigt, hinsichtlich der in Anlage 2 der Erklärung dargelegten Folgemaßnahmen zur Umsetzung der Strategien zur Verhütung der Verschmutzung durch gefährliche Stoffe bis zum Jahr 2000 besonders dringliche Maßnahmen für Nonylphenol durchzuführen (INK, 1995).

Freiwillige Vereinbarung

In Deutschland sind wie in anderen europäischen Staaten (bspw. Dänemark, Niederlande, Schweden) freiwillige Selbstverpflichtungen der Industrie zustande gekommen, um eine Reduktion der Emissionen ohne ordnungsrechtliche Maßnahmen zu erreichen²⁸. Der deutsche Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoffindustrie e.V. (TEGEWA), der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel (IKW) und der Industrieverband Putz- und Pflegemittel (IPP) haben 1986 eine Selbstverpflichtungserklärung abgegeben. Die Regelungen beinhalten eine stufenweise Substitution von APEO in Produkten, die dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG) von 1975 unterliegen. Die vereinbarten Ziele sollten für den Bereich der häuslichen Produkte bereits 1986, für die Desinfektionsmittel bis 1988 und für die industriellen Produkte bis 1992 erreicht werden. Die freiwillige Vereinbarung bezog sich allerdings nur auf Produkte, die unter das WRMG fallen. Mitte der 80er Jahre wurden ca. 18.000 t APEO's in Deutschland eingesetzt. Davon waren etwa 13.500 t mit abwasserrelevanter Verwendung überwiegend in Produkten, die dem WRMG unterliegen.

In einer weiteren freiwilligen Vereinbarung 1997 stand der Verzicht auf den Einsatz von Alkylphenoletoxylaten (APEO) in Polyacrylamid als Emulsionspolymere zum Zweck der Abwasser- und Klärschlammbehandlung im Mittelpunkt. Die 10 europäischen Hersteller von Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zur Abwasser- und Klärschlammbehandlung haben beschlossen, bis zum 31. Dezember 2001 die APEO in diesen Produkten zu ersetzen. Hierbei ist vorgesehen, die APEO durch ökotoxikologisch vorteilhafter zu bewertende Stoffe, wie z. B. Fettalkoholethoxylate zu ersetzen (UBA, 1998). Außerdem sollen zukünftig im Rahmen der Neuzu-

²⁸ In der Schweiz wurde der Einsatz von APEO als Tensid in Textilwaschmitteln bereits 1987 verboten.

lassung von Pflanzenschutzmitteln aufgrund der Empfehlung der EU-Kommission (EU, 2001b) APEOs in diesen Mitteln ersetzt werden.

Qualitätsziele im Bereich Gewässerschutz

Bislang existieren in Deutschland für Nonyl- und Octylphenol keine Zielvorgaben oder Qualitätsziele. Im Rahmen eines LAWA-Vorhabens wurden von Frimmel et al. (2002) Qualitätszielvorschläge von 0,33 µg/l (NP) und 0,12 µg/l (OP) erarbeitet.

Einstufung und Kennzeichnung

Mehrere nationale gesetzliche Regelungen zur Einstufung und Kennzeichnung sowie Anforderungen zu Schutzmaßnahmen finden sich in den Technischen Regelungen für Gefahrstoffe (TRGS). 1997 wurde Nonylphenol von der MAK-Kommission neu in die Liste der zu überprüfenden Stoffe mit dem Ziel der Aufstellung eines MAK-Wertes aufgenommen. Gemäß vorläufiger Selbstzuordnung nach TA Luft gilt Nonylphenol als Stoff der Klasse III/Ziffer 3.1.7.

Wassergefährdungsklasse	3 bzw. 2 (Nonyl- bzw. Octylphenol)
R + S-Sätze	R 22-34-50/53; S (1/2)-26-36/37/39-45-60-61

2.30.5 Emissionspfade

Eine Freisetzung von Alkylphenolen und Alkylethoxylaten bzw. deren Umsetzungsprodukten kann grundsätzlich auf allen Stufen des Stoffstroms (Herstellung und Verarbeitung, Verwendung, Entsorgung) erfolgen. Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten ist insbesondere die Bestimmung der Emissionen bei der Verwendung sehr komplex. Die dargestellten Emissionen sind deshalb z.T. nur als Schätzwerte zu verstehen. Problematisch ist dabei, dass die Anwender von den Zubereitern häufig keine Informationen darüber bekommen, ob AP oder APEOs in den Produkten enthalten sind. Entscheidend ist für den Anwender, ob die eingesetzten Produkte die gewünschte Qualität und die notwendigen Eigenschaften besitzen, die dafür verwendeten chemischen Stoffe sind dagegen von untergeordneter Bedeutung (UBA, 1999).

2.30.5.1 Emissionen bei Herstellung und Weiterverarbeitung von Nonylphenol/ Nonylphenolethoxylaten bzw. Octylphenol/ Octylphenolethoxylaten

Laut Hersteller- und Literaturangaben (UBA, 1999; Leisewitz/Schwarz, 1997; BUA, 1988) ist bei der Herstellung von Nonylphenol im Normalbetrieb kaum mit der Freisetzung von Nonylphenol bzw. Nonylphenolethoxylaten in Oberflächengewässer zu rechnen (siehe Abschätzung in Tabelle 2.30-9). Als „worst-case“-Abschätzung wird vom UBA (1999) eine Emission von ca. 11,8 kg NP/a bzw. etwa 25 kg NPEO-Abbauprodukten/a angegeben.

Tabelle 2.30-9: Abschätzung der Freisetzung von NP und NPEO-Abbauprodukten in die aquatische Umwelt am Produktionsstandort Marl (Sasol-Gruppe, früher CONDEA Chemie GmbH; UBA, 1999)

	Flow [m³/h]	NP [kg/a]	NPEC [kg/a]	NPEO1 [kg/a]	NPEO2 [kg/a]
Klärwerkabfluss-West	600	2,1	1,6	1,1	2,1
Klärwerkabfluss-Ost	1.850	9,7	11,3	4,9	4,9
Gesamt	2.450	11,8	12,9	6	7

Aufgrund der Vakuumdestillation ist bei der Produktion mit gasförmigen Emissionen zu rechnen, die laut BUA-Bericht (1988) im Bereich von 0,1 mg Nonylphenol pro Betriebsstunde und Tonne Kapazität liegen. Auf die Produktionsverhältnisse in Deutschland bezogen ergibt sich daraus ein jährlicher NP-Eintrag in die Umwelt im Kilogramm-Bereich.

Bei der Weiterverarbeitung von Nonylphenol zu Phenolharzen/-lacken, zu Trisnonylphenylphosphit, zu Epoxidharzen oder zu Nonylphenolethoxylaten entstehen nach Herstellerangaben keine bzw. nahezu keine Abwasseremissionen, da die entstehenden Abwässer verbrannt, als Sonderabfall entsorgt oder in eigenen Kläranlagen weitgehend behandelt werden (UBA, 1999). Einer groben Abschätzung zufolge liegen die Nonylphenolemissionen der entsprechenden Produktionen in Deutschland in der Größenordnung von 0,1 Tonnen pro Jahr (Leisewitz/Schwarz, 1997). Nach „worst-case“-Betrachtungen im Rahmen des „Maßnahmenplans Klärschlamm“ kann es bei der NPEO-Produktion zu maximalen Emissionen in die Hydrosphäre von 750 kg/a NP kommen, für 3 NP-Weiterverarbeiter sind die NP-Emissionen unklar (UMK-AG, 2000). Beim Transport und bei der Reinigung von Tank, Gebinden etc. ist aufgrund des niedrigen Dampfdrucks der Alkylphenole ebenfalls mit nur sehr geringen Emissionen zu rechnen. Insgesamt liegen diesen Angaben zufolge die Emissionen bei der Produktion und Verarbeitung von Alkylphenolen in Deutschland unter 1 Tonne pro Jahr (0,003 bis 0,005 Prozent der produzierten bzw. verarbeiteten Alkylphenol-Menge; Leisewitz/Schwarz, 1997)).

Die Emissionsabschätzungen für die europäischen NP- bzw. NPEO-Produktions- und Weiterverarbeitungsstätten im Rahmen des EU-Risk Assessment bestätigen die niedrigen Emissionen im Bereich der Herstellung und Verarbeitung (siehe Tabelle 2.30-17).

Für die Herstellung und Verarbeitung von Octylphenol ist unter Berücksichtigung der deutlich niedrigeren Produktionsmengen die Emissionssituation ähnlich einzuschätzen wie bei Nonylphenol. Bei der Herstellung von Phenolharzen und -lacken entstehen Abwässer, die überwiegend verbrannt oder als Sonderabfall entsorgt wer-

den. Bei der Octylphenolethoxylat-Herstellung wird von den Herstellern der Eintrag im Bereich von kg/a geschätzt (UBA, 1999).

2.30.5.2 Emissionen aus der Nutzung und Entsorgung von Produkten

Nutzungsbedingt treten Emissionen besonders dort auf, wo Freisetzung die Folge des bestimmungsgemäßen Gebrauchs der Substanzen bzw. ihrer Verarbeitungsprodukte ist. Die Freisetzung aus Produkten hängt also im Wesentlichen von der jeweiligen Verarbeitungs- und Anwendungsform ab und ist deshalb für die einzelnen Anwendungsgebiete getrennt zu betrachten. Bei langlebigen Produkten wie Kunststoffen ist grundsätzlich bei einer Abschätzung der Emissionen neben den Produktions- und Verarbeitungsmengen das vorhandene Depot an Produkten in der Nutzungsphase mit zu berücksichtigen.

2.30.5.2.1 Nonyl- und Octylphenol

Wichtigste direkte Anwendung von Nonyl- und Octylphenol ist die Umsetzung mit Formaldehyd zu Phenolharzen bzw. –lacken. Diese Umsetzungen führen zu Polymerketten, d. h. zu neuen chemischen Verbindungen, aus denen Alkylphenole – bis auf einen gewissen Gehalt an Restmonomeren – nicht mehr freigesetzt werden können (siehe Tabelle 2.30-10). Ähnliche Bedingungen bestehen bei der Verarbeitung von Nonylphenol zu Trisnonylphenylphosphit, einer als Stabilisator für PVC und als Verarbeitungshilfe bei Hart-PVC sowie bei Polyolefinen eingesetzten Verbindung, sowie bei der Verarbeitung zu Epoxidharzen, bei der NP als Härtungsbeschleuniger eingesetzt wird. Nonylphenol ist dabei jeweils in die Polymermatrix eingebunden. Nach Herstellerangaben ist aus diesen Bereichen keine Exposition zu erwarten. Im Nachgang zur Anhörung des UBA wurden von Herstellerseite ergänzende Daten zu den Restmonomergehalten in den Endprodukten vorgelegt. Danach liegen diese Gehalte in der Regel deutlich < 1 Prozent. Zusätzlich wurden Untersuchungen zu möglichen Emissionen bei der Altpapieraufbereitung durchgeführt, da bei der Aufbereitung direkter Kontakt mit Wasser besteht und über die Restmonomergehalte in Druckfarbenbindemittel (ca. 0,1 – 0,2 Prozent) bzw. über die als Papierhilfsmittel eingesetzten APEO-Mengen ein Eintrag möglich ist. Die Messungen im Abwasser eines Altpapieraufbereiters ergaben nur sehr geringe Belastungen (siehe Kap. 2.30.5.2.2).

Tabelle 2.30-10: Exposition von Nonyl- und Octylphenol in der Nutzungsphase
(Daten für 2000; Hager, 2001; UBA, 1999)

Verwendung		Exposition
Phenolharze/ -lacke	3.500 t NP 400 t OP	nach Herstellerangaben keine Exposition zu erwarten
Trisnonylphenylphosphit (TNPP)	600 t NP	ggf. sehr geringe Exposition durch Migration des TNPP aus dem Kunststoff; keine Informationen zu Emissionen bei einer Deponierung
Epoxidharze	100 t NP	nach Herstellerangaben keine Exposition zu erwarten

2.30.5.2.2 Nonyl- und Octylphenolethoxylate

Hauptverwendung des in Deutschland verarbeiteten Nonylphenol ist die Weiterverarbeitung zu Nonylphenolethoxylat (im Jahr 2000 über 80 Prozent). Alkylphenolethoxylate können je nach Ethoxylierungsgrad gut wasserlöslich sein, Abbauprozesse in der Umwelt führen zur Bildung von Alkylphenolen. Der Einsatz der APEOs und die damit verbundenen Emissionen sind deshalb von zentraler Bedeutung für die Umweltbelastung mit Alkylphenolen.

Je nach Anwendungsgebiet gelangen die Ethoxylate aufgrund ihres bestimmungsgemäßen Gebrauchs (z. B. bei der Verwendung in Pflanzenschutzmitteln) oder über den Abwasserpfad (z. B. beim Einsatz in Industriereinigern) in die Umwelt. Zum Verhalten der APEO's in kommunalen Kläranlagen und den daraus resultierenden Emissionen liegen unterschiedliche Untersuchungen und Abschätzungen vor (s. u.). Im Folgenden werden die wichtigsten Anwendungsgebiete der APEO hinsichtlich ihrer Gewässerrelevanz beschrieben. Dabei beziehen sich die Angaben überwiegend auf NPEO.

Auch bei Octylphenol wurde in der Vergangenheit der überwiegende Teil der im Inland verarbeiteten Menge zu Ethoxylat umgesetzt (in 2000 knapp 70 Prozent). Ein Teil des Ethoxylats wurde dann zu Octylphenolethersulfat weiterverarbeitet. Diese Produktionen sollen jedoch ab 2001 weitgehend beendet sein. Die im Inland verbliebenen Mengen (Exportrate von 60 Prozent, d. h. OPEO: ca. 400 t; Octylphenolethersulfat: 560 t in 2000) lagen wesentlich niedriger als die NPEO-Mengen (ca. 5.500 t in 1999). Eingesetzt werden bzw. wurden diese Verbindungen in der Emulsionspolymerisation und im Agrarbereich. Die OPEO-Emissionen durch die Nutzung und Entsorgung OPEO-haltiger Produkte sind im Vergleich zu den NPEO-Emissionsmengen aufgrund der wesentlich niedrigeren Verwendungsmengen und des Verwendungsspektrums deutlich geringer. Trotzdem zeigen die Monitoring-Daten, dass auch für OP/OPEO deutliche Umweltbelastungen festzustellen sind, die etwa bei 10 Prozent der NP/NPEO-Belastungen liegen. Ursache für diese Belastun-

gen sind jedoch nicht Emissionen bei der OP/OPEO-Produktion oder -Verwendung, sondern die in NPEO-Produkten enthaltenen OPEO-Verunreinigungen, die verfahrensbedingt bei etwa 10 Prozent liegen (Hager, 2001).

Verwendung in Polymerdispersionen

Die Verwendung von APEOs als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation ist mengenmäßig die wichtigste. Sie werden eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Stabilität, Verträglichkeit oder Haftung zu erreichen. Die Mengenanteile liegen bei max. 4 Prozent, im Mittel bei 1,5 Prozent APEO bezogen auf die Polymerdispersion. Nach Angaben der European Polymer Dispersion and Latex Association (EPDLA), deren Mitgliedsfirmen ca. 80 bis 90 Prozent der insgesamt in Europa produzierten Menge abdecken, lag der Inlandsverbrauch in 1997 zwischen 1.500 und 3.000 t APEO. Darin können sowohl NPEO als auch OPEO enthalten sein, den Hauptanteil machen jedoch die Nonylphenolethoxylate aus. Nach Hager (2001) lag für 1999 der Inlandsverbrauch bei ca. 2.000 t NPEO. Eingesetzt werden die APEO-enthaltenden Polymerdispersionen vor allem in den Gebieten Farben/Lacke, Papierbeschichtung, Textil-/Teppichrückenbeschichtung, Klebstoffe und Bauchemie. Im Bereich Farben/Lacke wird von Seiten der EPDLA nicht mit einem Auswaschen der APEOs aus der Polymermatrix gerechnet, ohne dass dazu allerdings genauere Untersuchungen vorgelegt werden konnten (UBA, 1999). Von Leisewitz/Schwarz (1997) wird als eine Hauptquelle für Emissionen die Entsorgung von nicht ausgehärteten Farbresten (Auswaschen der Pinsel etc., Farbreste) angesehen.

Bei der Anhörung des Umweltbundesamtes zu Alkylphenolen waren auch mögliche Emissionen durch die Verwendung von etwa 600 t APEO im Bereich Papierherstellung/-beschichtung umstritten. Nach einer aktuellen Stellungnahme der TEGEWA sind zwischenzeitlich die in Deutschland eingesetzten Papierhilfsmittel mit Ausnahme der Retentionsmittel APEO-frei, die vollständige Substitution auch im Bereich der Retentionsmittel soll noch im Jahr 2001 erfolgen (Hager, 2001). Messungen im Abwasser eines typischen Altpapieraufbereiters zeigen Nonylphenol-Konzentrationen von 0,1 µg/l; die darauf aufbauende Abschätzung der gesamten Nonylphenolemissionen bei der Altpapieraufbereitung für Deutschland ergab eine Emission von 11 kg/a. Eine Abschätzung zum APEO-Verbrauch in Polymerdispersionen und zur Gewässerrelevanz enthält Tabelle 2.30-11.

Im Rahmen des EU Risk Assessment wird für diesen Bereich davon ausgegangen, dass bei der Herstellung der Emulsionspolymere mit einer maximalen Abwasseremission von 0,1 kg/t zu rechnen ist, die in der Regel anschließend in biologischen Kläranlagen weiter reduziert wird. Für Deutschland würde sich damit bei einer verarbeiteten Menge von 5.000 t in 1999 eine Abwasserfracht von 0,5 t ergeben. Die Emissionen bei der Nutzung der Dispersionen werden dagegen im Rahmen des Risk Assessment für die verschiedenen Anwendungsbereiche getrennt berechnet. Im wichtigsten Bereich Farben/Lacke (siehe Tabelle 2.30-11) wird dabei ein Emissionsfaktor von 0,005 verwendet. Außer für den Bereich Papier, der über die o.g.

Untersuchungen abgedeckt wird, wird für die Abschätzung der Abwasseremissionen in Deutschland aus Polymerdispersionen dieser Emissionsfaktor verwendet. Einschließlich des Papierbereichs ergibt sich damit eine Gesamt-Abwasserfracht von ca. 10 t/a.

Tabelle 2.30-11: Angaben zur Verwendung von APEO in wässrigen Polymerdispersionen (UBA, 1999, EPDLA, 1998; Leisewitz/Schwarz, 1997)

Anwendungsbereich	Anteil [%]	APEO [t]	Gewässerrelevanz
Farben / Lacke	40	1.200	teilweise (Entsorgung, Außenanwendung)
Papierbeschichtungen	20	600	teilweise (Papierrecycling)
Textil/Teppichrücken	20	600	teilweise
Klebstoffe	< 10	< 300	klebstoffbelastete Industrieabwässer aus den Branchen "Papier, Verpackung, Druck" < 1,0 t
Bauchemie	< 10	< 300	ggf. über umweltoffene Anwendung bauchemischer Produkte
Sonstige	< 10	< 300	
Gesamt		3.000 t	

Verwendung in Textil- und Lederhilfsmitteln

In der Textil- und Lederindustrie wurden APEOs zum einen als waschaktive Substanzen bei allen Waschvorgängen eingesetzt, zum anderen dienen sie als Hilfsstoffe mit emulgierender bzw. dispergierender Wirkung. Der überwiegende Teil der in Deutschland produzierten, APEO-enthaltenden Textil- und Lederhilfsmittel wird exportiert. Der Verband TEGEWA hat für das Jahr 1997 bei den möglichen Verwendern von APEO unter seinen Mitgliedern eine Umfrage zum APEO-Verbrauch, -verbleib und zur Abwasserrelevanz durchgeführt (Tabelle 2.30-12 bis 2.30-14). Daraus ergibt sich insgesamt eine abwasserrelevante Menge von 37 t/a.

Tabelle 2.30-12: Abwasserrelevante APEO-Verwendung in Textil- und Lederhilfsmitteln in 1997 (korrigiert nach UBA, 1999)

Bereich	APEO-Verbrauch 1997 [t]	APEO-Verbleib in Deutschland [t]	Abwasserrelevante APEO- Menge in Deutschland [t]
Textil	2.878	276	15
Leder	850	37	22
Gesamt	3.728	313	37

Tabelle 2.30-13: Verwendung von APEO in Textilhilfsmitteln (THM) in 1997
(UBA, 1999)

	APEO-Verbrauch zur THM-Herstellung in D [t]	Export [%]	Verbleib APEO in D [t]	APEO abwasserrelevant [t]
Vorprodukte zur Produktion von THM im Ausland	1.080	100	-	-
Waschmittel / Netzmittel	105	100	-	-
Faserpräparation	406	75 – 100	18	-
Chemische Reinigung	240	55	118	¹
Polymerdispersion	170	0 – 50	100	-
Egalisierung	96	40 – 97	10	10
Beschichtungen	22	0 – 73	12	-
Klotzhilfsmittel	22	80 – 90	1,6	1,6
Ausrüstungsmittel	19	100	-	-
Entschäumer	14	80 – 90	1,6	1,6
Detachiermittel	12	100	-	-
Carrier	2	30	1,4	1,4
Reservierungsreste	1	99	-	-
Färbereihilfsmittel	< 1		-	-
weitere THM –Anwendungen	14	100	-	-
Gesamt	2.878		276	15

¹⁾ APEOs werden zur Herstellung von Reinigungsverstärkern verwendet, die im geschlossenen Kreislauf eingesetzt werden. Destillationsrückstände werden als Sonderabfall entsorgt.

Tabelle 2.30-14: Verwendung von APEO in Lederhilfsmitteln (LHM) in 1997
(UBA, 1999)

	APEO-Verbrauch zur Herstellung von LHM in D [t]	Export [%]	Verbleib APEO in D [t]	APEO abwasserrelevant [t]
Farbmittel	25	98	0,5	0,5
Fettungsmittel	529	92 – 96	32	20,5
Zurichtmittel	43	78 – 96	5	1
Entfettungsmittel	275	100	-	-
Gesamt	850		37	22

Zusätzlich zu den in Deutschland produzierten und verarbeiteten APEO-Mengen werden auch über Importtextilien (sowohl Rohtextilien als auch Fertigware) APEO-Emissionen verursacht. Messungen in bedruckter Importware aus der Türkei und aus Indien ergaben Gehalte von bis zu 2,7 g/kg Ware, bei importierter Polyester-

Rohware aus Korea und Japan wurde ein Gehalt von 765 mg/kg festgestellt (Hager, 2001). Diese auf den Textilien haftenden Mengen werden bei der Haushaltswäsche zumindest teilweise ausgewaschen und gelangen damit ins Abwasser. Nach einer allerdings sehr groben Abschätzung könnte dieser Pfad eine Abwasserbelastung von ca. 500 t APEO verursachen²⁹. Im Rahmen des EU Risk Assessment wird dieser Eintragspfad nicht berücksichtigt.

Verwendung im Bereich „Bauchemie“

APEO werden im Bereich der Bauchemie u. a. in Betonzusatzmitteln, in Formtrennmitteln und in Bitumen- und Wachsemulsionen eingesetzt (Leisewitz/Schwarz, 1997). Bspw. finden APEO's in den als Betonzusatzmittel eingesetzten Luftporenbildnern Verwendung, die für frost- und tausalzbeständige Betonbauwerke (z. B. Brücken, Fahrbahnen) benötigt werden. Formtrennmittel werden eingesetzt, um das Ablösen von Betonteilen von Verschalungen und Formen zu gewährleisten, Bitumenemulsionen dienen als Anstrich- und Abdichtmittel. Nach Einschätzung des VCI ist in diesem Bereich nicht mit einer Exposition zu rechnen (UBA, 1999). Von Leisewitz/Schwarz (1997) wird dagegen darauf hingewiesen, dass aufgrund der vielfach umweltoffenen Verwendung von bauchemischen Produkten mit nicht unbeträchtlichen Umwelteinträgen zu rechnen ist.

Für den Bereich Bauwesen wird innerhalb des EU Risk Assessment mit einem Emissionsfaktor von 0,1 gerechnet (Default-Wert des "Technical Guidance Document"; EU, 2001). Bei einer in Deutschland im Baubereich verarbeiteten NPEO-Menge von 1.375 t/a würde dies eine Abwasserfracht von 138 t/a bedeuten.

Verwendung als Industriereiniger

Der Einsatz von APEO in Industriereinigern wurde in der Vergangenheit nach der freiwilligen Verpflichtungserklärung von vier Industrieverbänden in 1986 erheblich verringert (Mitte der 80er Jahre wurden etwa 13.500 t APEO als Tensid in Produkten, die dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz unterliegen, eingesetzt). Eine vollständige Beendigung der Verwendung in diesem Bereich konnte allerdings bislang nicht erreicht werden, da zum einen über importierte Ware APEO-haltige Mittel auf den deutschen Markt gelangen und zum anderen APEO-haltige Produkte von Unternehmen hergestellt werden, die nicht Mitglied in den entsprechenden Verbänden sind und sich deshalb nicht an die Verpflichtung gebunden fühlen (EU, 2001). Nach den aktuellsten verfügbaren Zahlen für 1999 werden in Deutschland noch etwa 70 t in diesem Bereich eingesetzt. Die Anwendung der Industriereiniger bedingt im Allgemeinen einen Eintrag in das Abwasser, über das die enthaltenen Wirkstoffe anschließend in die aquatische Umwelt eingetragen werden können. Innerhalb des EU Risk Assessment wird mit einem Emissionsfaktor von 0,9 ge-

²⁹ Pro-Kopf-Verbrauch an Bekleidungstextilien: 15 kg; 80 Prozent Importrate, davon 50 Prozent Pigmentdruck, d. h. 500.000 t bedruckte Importtextilien; durchschnittlicher APEO-Gehalt: 1 g/kg Ware.

rechnet (Default-Wert des "Technical Guidance Document"), d. h. aus diesem Bereich errechnet sich eine Abwasserfracht von 63 t.

Verwendung als Schmier- und Bohrölle

In Mineralölprodukten wie Schmier-, Bohrölen oder in Kühlschmierstoffen werden APEO als Additive eingesetzt. Nach UBA (1999) werden diese in modernen Formulierungen jedoch nur noch wenig verwendet. Da die APEO jedoch billig sind und einige technisch hervorragende Eigenschaften aufweisen, sind sie noch Bestandteil vieler eingeführter Produkte. Industrieseitig wird dieser Bereich als nicht expositionsrelevant eingeschätzt, im Rahmen der 1998 stattgefundenen Anhörung war diese Einschätzung jedoch umstritten (UBA, 1999).

Für die Berechnungen im Rahmen des EU Risk Assessment (EU, 2001) wird als Emissionsfaktor aufgrund fehlender genauerer Informationen der Default-Wert des "Technical Guidance Document" verwendet (0,316) mit dem zusätzlichen Hinweis, dass in Großbetrieben, die entsprechende Mittel einsetzen, üblicherweise die Ölphase der anfallenden Abwässer bzw. Abfälle verbrannt werden. Dadurch könnte der Emissionsfaktor um 90 Prozent weiter reduziert werden, als „worst case“-Abschätzung wird jedoch mit dem Wert von 0,316 gerechnet. Für Deutschland (verwendete Menge: 600 t in 1999) ist davon auszugehen, dass die Ölphasen ganz überwiegend getrennt entsorgt werden und somit ein Emissionsfaktor von 0,03 zu verwenden ist. Damit ergibt sich eine Abwasserfracht von 18 t.

Verwendung als Flockungshilfsmittel

Flockungshilfsmittel werden zur Beschleunigung von Absetzvorgängen bei der Reinigung von industriellen und kommunalen Abwässern und der Schlammteiwäscherung, bei der Aufbereitung von Trinkwasser und der Flotation von Erzen, Kohlen oder Salzen eingesetzt. Die dafür eingesetzten Polyelektrolyte werden als Dispersion bzw. Emulsion zugegeben, als Emulgator wurden in der Vergangenheit u. a. APEO eingesetzt (mittlere APEO-Konzentration: ca. 2 Prozent). Aufgrund einer freiwilligen Vereinbarung sollen bis Ende 2001 in diesem Bereich keine APEO mehr eingesetzt werden (1999: 30 t). Nach aktuellen Informationen wurde dieses Ziel erreicht.

Sonstige Anwendungen

Die genauen Anwendungsbereiche der verbleibenden 700 t in Deutschland sind unklar. Im Rahmen des EU-Risk Assessment wird für diesen Bereich der Emissionsfaktor des auf EU-Ebene mengenmäßig wichtigsten Bereichs Industrielle Reiniger angewendet (0,9). Dieses Vorgehen ist für die deutsche Situation nicht gerechtfertigt, da aufgrund der Anstrengungen in den vergangenen Jahren zur Reduktion der APEO-Anwendung in umweltoffenen Bereichen die Verwendung in Reinigern keine Rolle mehr spielt. Wichtigste Anwendungsbereich sind dagegen die Emulsionspolymerisation, die Bauchemie sowie die Schmier- und Bohröle. Als mittlerer

Wert wird deshalb für die Emissionsabschätzung ein Emissionsfaktor von 0,05 verwendet (Abwasserfracht: 35 t/a).

Verwendung im Agrarbereich

Eine besondere Bedeutung hat die Anwendung von APEOs im Agrarbereich, da die hier eingesetzten Mengen anwendungsbedingt direkt in die Umwelt gelangen. APEOs werden für die Konfektionierung von Pflanzenschutzmitteln zu selbstemulzierenden, lagerstabilen Konzentraten für flüssige Spritzmittel verwendet. Eine Auswertung der Biologischen Bundesanstalt (Braunschweig) in 1993 ergab einen durchschnittlichen APEO-Gehalt von 1,4 Prozent, bezogen auf die in der Recherche erfasste Wirkstoffmenge. Leisewitz/Schwarz (1997) gehen davon aus, dass ca. 90 Prozent der eingesetzten APEO-Menge beim Einsatz der Spritzmittel in die Umwelt gelangen. Im Rahmen eines Forschungsprojektes des Umweltbundesamtes wurde das Verhalten von APEO in Agrarökosystemen untersucht (Diehl/Kubiak, 2000). Die Ergebnisse zeigten, dass Nonylphenolethoxylate in landwirtschaftlich genutzten Böden sehr schnell abgebaut werden. Persistente Metabolite wurden nicht gefunden. Nach Simulationsrechnungen ist auch unter ungünstigen Bedingungen kein Eintrag von NPEO ins Grundwasser zu befürchten. Monitoring-Daten von pfälzischen Zuckerrüben-Flächen zeigten jedoch bei 23 von 25 untersuchten Böden positive Befunde (10,2 – 83,4 µg NP/kg). Die Überprüfung von vier Kontrollflächen zeigte allerdings vergleichbare NP-Konzentrationen. Nicht näher untersucht wurden die möglichen Emissionen durch Restmengen, die nicht auf die Felder aufgebracht werden (z. B. bei der Reinigung der Arbeitsgeräte) sowie durch Erosion oder Abdrift.

Die im Bereich der Pflanzenschutzmittel eingesetzten APEO-Mengen wurden zwar in den letzten Jahren reduziert, sie sind jedoch immer noch in erheblichen Mengen enthalten. Zukünftig sollen jedoch nur noch APEO-freie Mittel zugelassen werden. Nach den aktuellen Zahlen für 1999 liegt die in diesem Bereich eingesetzte APEO-Menge bei 250 t. Der im EU Risk Assessment verwendete Emissionsfaktor ist der Default-Wert des "Technical Guidance Document" (0,1) und bezieht sich auf die ins Gewässer emittierte Fracht (einschließlich Hofabläufe). Für Deutschland ergibt sich damit eine Gewässeremission von 25 t NPEO. Würde diese Menge als worst case Annahme vollständig in NP umgewandelt, würde entsprechend dem Verhältnis der Molekulargewichte (219 : 528; EU, 2001) Nonylphenol-Emissionen von 10,4 t resultieren.

Eine Übersicht über APEO-Mengen in den verschiedenen Anwendungsbereichen, deren Gewässerrelevanz und den resultierenden Emissionen enthält Tabelle 2.30-15. Insgesamt ergeben sich nach diesen Abschätzungen Emissionen in den Abwasserpfad von 608 t/a NPEO. Aus dem Bereich Pflanzenschutzmittel resultieren zusätzliche Emissionen direkt in die Gewässer von etwa 25 t NPEO.

Tabelle 2.30-15: Übersicht über NPEO-Mengen (Stand 1999) und Expositionsbedingungen in den verschiedenen Anwendungsbereichen

NPEO-Anwendung	in Deutschland verwen-dete Menge (Stand 1999)	NPEO-Ab-wasser-Emissionen	Exposition
Emulsions-Polymerisation	2.000 t	9 t	geringe Emissionen bei der Dispersionsherstellung (0,1 kg/a); Emissionen in der Nutzungsphase aufgrund von Restmonomeren gehalten in den Polymeren umstritten (UBA, 1999); genauere Untersuchungen zu Emissionen aus Papierrecycling liegen vor (Gewässeremissionen von 11 kg/a); für andere Bereiche verwendeter Emissionsfaktor: 0,005
Leder-/ Textilhilfsmittel	320 t	37 t	teilweise abwasserrelevante Anwendungen
Bauchemie	1.375 t	138 t	Emissionen aufgrund z. T. umweltoffener Anwendungen umstritten (UBA, 1999; Leisewitz/Schwarz, 1997); verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment: 0,1
Industriereniger	70 t	63 t	in Deutschland nur noch geringe Bedeutung (freiwillige Vereinbarung seit 1986), innerhalb der EU noch wichtiger Bereich; verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment: 0,9
Schmier-/ Bohröle	600 t	18 t	mögliche Emissionen bei der Anwendung umstritten (UBA, 1999); verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment bei getrennter Entsorgung der Ölphasen: 0,03
Flockungshilfsmittel	30 t	30	in Deutschland keine Bedeutung mehr (freiwillige Vereinbarung: bis Ende 2001 vollständiger Verzicht); bei der Anwendung ist ein Eintrag in die aquatische Umwelt sehr wahrscheinlich
Farben und Lacke	200 t	1	mögliche Emissionen bei der Anwendung durch nicht ausgehärtete Farbrereste unklar (Auswaschen von Farbrollen und Pinseln, Farbstoffen) (UBA, 1999); verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment: 0,005
Offshore-Anwendungen	?	-	bislang keine Quantifizierung der marinen Gewässer- und Sedimenteinträge aus Offshore-Chemikalien; deutlich zurückgehende Verwendung von APEO; in Deutschland kein Verbrauch (Leisewitz/Schwarz, 1997)
Photoindustrie	ca. 25 t	?	eingesetzte Mengen in der Photoindustrie: etwa 4,6 t NPEO und -derivate sowie 20 t weitere APEO; nach Industrieanlagen wird ein Grossteil als überwachungssbedürftiger Abfall entsorgt (in der Regel Verbrennung), so dass es zu keinen nennenswerten Umweltbelastungen kommen würde; nähere Untersuchungen/Daten liegen nicht vor (UBA, 1999)
(veterinär) medizinische Produkte	10 t	?	Boden- und gewässerrelevante Einträge hauptsächlich über veterinärmedizinischer Produkte möglich; Leisewitz/Schwarz (1997) rechnen damit, dass in diesem Bereich ca. 40 % über die Gülle in den Boden eingetragen werden
sonst. Anwendungen	700 t	35	genauer Anwendungsbereiche unklar; Anwendungen (z. B. Metallentfettung) teilweise im wässrigen Milieu, verwendeter Emissionsfaktor: 0,05
Roh-/ Fertigtextilienimport	ca. 500 (?)	hohe APEO-Konzentrationen in importierten Fertigtextilien und in Rohware; sehr grobe Abschätzung, im Rahmen des EU-Risk Assessment nicht berücksichtigt	
Agrarchemie	250 t	25 t (Gewässeremissionen)	APAO gelangt als Formulierungshilfsmittel in PSM bei der Anwendung in die Umwelt (Boden, Oberflächen- und Grundwasser); aufgrund der Stoffeigenschaften überwiegender Verbleib im Boden; verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment: 0,1

2.30.5.2.3 Alkylphenolethoxylat-Derivate

Aus APEO werden teilweise auch APEO-Derivate hergestellt, die in ähnlichen Anwendungsbereichen wie die APEOs eingesetzt werden. Bei NPEO wird nur ein sehr kleiner Teil (1999: ca. 300 t, d. h. 2,4 Prozent der in Deutschland verarbeiteten NPEO-Menge) zu NPEO-Derivaten weiterverarbeitet (Hager, 2001). Hergestellt werden:

- Nonylphenolethersulfate (ca. 500 t), die vor allem in der Emulsionspolymerisation und im Agrarsektor eingesetzt werden,
- Nonylphenolphosphorsäureester (ca. 100 t), angewendet als Netzmittel in der textil- und metallverarbeitenden Industrie sowie
- Nonylphenolcarboxylate (ca. 20 t), die als Emulgator zur Herstellung von Bohr- und Schneidölen dienen.

Bei OPEO wurde im Jahr 2000 1.200 t von 2.200 t zur Herstellung von Octylphenolethersulfaten eingesetzt, die in der Emulsionspolymerisation und im Agrarsektor verwendet wurden (Exportrate: 60 Prozent). Wie erwähnt sollte die Herstellung von OPEO und von Octylphenolethersulfaten in 2001 nahezu beendet werden.

Hinsichtlich der Exposition aus diesen Bereichen gelten die unter 2.30.5.2.2 für die entsprechenden Anwendungsgebiete gemachten Angaben.

2.30.5.2.4 Abwasser- und Abfallentsorgung

Gelangen APEOs in das kommunale Abwasser, ist das Abbauverhalten in den kommunalen Kläranlagen für die resultierenden Gewässerbelastungen entscheidend. Während der aeroben Abwasserbehandlung in Belebtschlammbecken werden die Polyethoxylatketten durch hydrolytische Abspaltung von Ethoxylgruppen verkürzt. Gleichzeitig kann es zu einer Ringsspaltung am Phenolrest kommen. Bei der anaeroben Stabilisierung des Klärschlams werden NP₁EO und NP₂EO biologisch weiter zu NP abgebaut (vgl. Abbildung 2.30-6). Nach Eichhorn et al. (2000) ist auch eine Carboxylierung der Ethoxylatketten als erster Schritt möglich.

Intensive Untersuchungen zum Abbau und Verhalten von APEO in Kläranlagen wurden in der Schweiz von Ahel et al. (1994) durchgeführt. Danach sind mehr als 70 Prozent der im geklärten Abwasser nachweisbaren Nonylphenolderivate Metabolite von NP_nEO. Eine Abschätzung der Massenströme während der Abwasserbehandlung führte zu folgenden Resultaten: 60 – 65 Prozent der ins Klärwerk gelangenden Nonylphenolderivate werden in die Umwelt abgegeben (Wasser und Klärschlamm) und weniger als 40 Prozent werden weiter (Spaltung des Phenolrings) oder vollständig (CO₂ und H₂O) abgebaut. Aufgeschlüsselt nach den einzelnen De-

rivaten verlassen ca. 19 Prozent das Klärwerk als NPEC (carboxylierte Nonylphenolethoxylate), 11 Prozent als NP₁EO und NP₂EO, 25 Prozent als NP und 8 Prozent unverändert als NP_nEO. NP_nEO und NPEC gelangen dabei nahezu komplett über den Abfluss in die Gewässer; NP₁EO und NP₂EO zum größten Teil. Nonylphenolmono- und -diethoxylate werden außerdem teilweise im Klärschlamm adsorbiert und anaerob zu Nonylphenol (NP) abgebaut. Der größte Teil des Nonylphenols (> 90 Prozent) verlässt das Klärwerk gebunden an Klärschlamm.

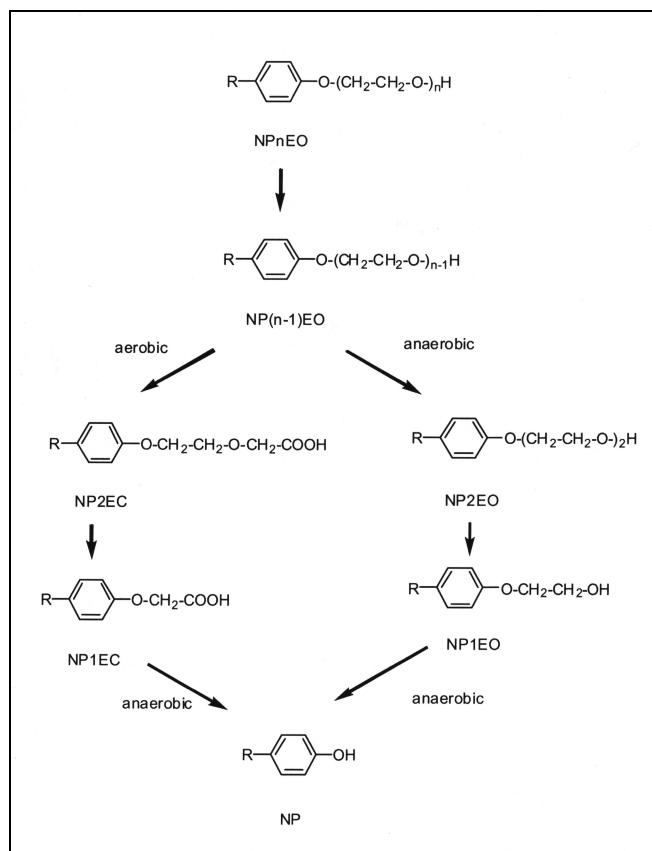
Nach schwedischen und dänischen Untersuchungen lagen die Eliminationsraten in biologischen Kläranlagen für NP und kurzkettige NPEO ebenfalls über 90 Prozent (Nordic Council, 1996). Auch die Untersuchungen von Eichhorn et al. (2000) zeigen, dass NPEO in kommunalen Kläranlagen zwar weitgehend abgebaut werden (> 80 Prozent), dass jedoch in erheblichem Umfang Nonylphenol bzw. Nonylphenolderivate gebildet und emittiert werden. Im Rahmen des EU Risk Assessment wird auf Grundlage der Untersuchungen von Ahel et al. (1994) davon ausgegangen, dass 2,5 Prozent der NPEO-Zulaufmenge als Nonylphenol ins Gewässer gelangen und 19,5 Prozent als Nonylphenol im Klärschlamm verbleiben.

Zur Kontrolle der abgeschätzten NPEO-Emissionen in Kap. 2.30.5.2.2 können die sich daraus ergebenden Abwasser- und Klärschlammkonzentrationen mit aktuellen Belastungswerten verglichen werden. Aus der in die Kläranlagen emittierten Fracht bei der Nutzung der NPEO-enthaltenden Produkte von 331 t/a zzgl. der durch Importtextilien eingetragenen Fracht (nach grober Abschätzung ca. 500 t/a) sowie den geringen Gewässeremissionen bei der Produktion und Weiterverarbeitung (< 1 t/a) ergibt sich bei einer in öffentlichen Kläranlagen behandelten Jahresabwassermenge von 9.639,6 Mio m³ (StaBu, 2001a) und einer im Verarbeitenden Gewerbe behandelten Abwassermenge von 892,1 Mio m³ (d. h. ohne Kühlwasser; StaBu, 2001b) eine NP-Konzentration im behandelten Abwasser von 0,8 µg/l zzgl. der über Importtextilien verursachten Erhöhung (bei 500 t/a: plus 1,2 µg/l)³⁰. Aufgrund der Verwendungsbereiche ist dabei davon auszugehen, dass bei Kläranlagen mit überwiegend häuslichem Abwasser die Konzentrationen niedriger liegen dürften als in industriellen bzw. durch industrielle Indirekteinleiter geprägten Anlagen. Damit ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den in Kap. 2.30.2 dargestellten aktuellen Monitoring-Daten für Kläranlagen mit Ablaufkonzentrationen von 0,3 bis 0,8 µg/l im Mittel und Maximalwerte bis 2,1 µg/l. Zum Vergleich mit den vorliegenden Klärschlammbelastungsdaten ist die im Bereich der öffentlichen Abwasserentsorgung anfallende Klärschlammmenge von 2,48 Mio. t TS und die im industriellen Bereich anfallende Menge von 1,30 Mio. t TS zu berücksichtigen. Damit ergibt sich eine NPEO-Konzentration im Klärschlamm von 19 bzw. 45 mg/kg (ohne bzw. mit Berücksichtigung der Einträge durch Importtextilien). Auch hier ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den gemessenen mittleren

³⁰ Die Berechnung bezieht sich nur auf die gebildete Nonylphenol-Mengen, die sonstigen, bei einer biologischen Behandlung sich bildenden NP-Derivate werden nicht einbezogen.

Konzentrationen, die Anfang/Mitte der 90er Jahren zwischen 25 bis 50 mg/kg TS lagen, inzwischen jedoch nochmals deutlich gesunken sind.

Abbildung 2.30-6: Schema zum biologischen Abbau von Nonylphenolethoxylat (NP_nEO) zu Nonylphenol (NP) (Environment Canada, 2000)



Bei der Abschätzung der Emissionen über den Abwasserpfad ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass nicht die gesamte in Haushalten anfallende Abwassermenge über biologische Kläranlagen gereinigt und in die Gewässer eingeleitet wird. Folgende Teilströme sind dabei zu unterscheiden:

- Einwohner, die an Kläranlagen ohne biologische Reinigungsstufe angeschlossen sind (in Deutschland 1998: 1,1 Prozent der Bevölkerung; StaBu, 2001),
- Einwohner, die an eine Kanalisation, jedoch nicht an eine Kläranlage angegeschlossen sind (2,2 Prozent),
- Einwohner, die weder an eine Kanalisation noch an eine Kläranlage angeschlossen sind (mit Kleinkläranlage: 4,7 Prozent, mit abflussloser Grube 1,9 Prozent),
- über Mischkanalisationen abgeleitete Abwassermengen, die bei Starkregenereignissen über Regenüberläufe, Stauraumkanäle oder Regenüberlaufbecken direkt in die Gewässer „entlastet“ werden.

Im Rahmen verschiedener Arbeiten zum „Emissionsinventar Wasser“ für Deutschland konnten für die Nährstoffe und für die wichtigen Schwermetalle diese Emissionspfade quantifiziert werden (Böhm et al., 2001; Böhm et al., 2000; Behrendt et al., 1999). Die Ergebnisse zeigten, dass bei den Schwermetallen über diese Pfade ein erheblicher Anteil der Emissionen verursacht wird, bei den Nährstoffen sind die Mengen dagegen eher unbedeutend. Für AP/APEO liegen keine entsprechenden aktuellen Untersuchungen vor, eine Quantifizierung ist deshalb nicht möglich. Aufgrund der hohen Eliminationsleistung in den biologischen Kläranlagen von über 95 Prozent könnten diese Pfade jedoch eine wichtige Rolle spielen.

Untersuchungsergebnisse bezüglich Emissionen aus der Abfallbehandlung liegen bislang nicht vor. Der Gesamteintrag von Alkylphenol in Deponien aus der inländischen Jahresverwendung wird für 1995 in einer Größenordnung von ca. 6.000 Tonnen geschätzt.

Im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen wurden Alkylphenole bisher nicht gefunden. Dagegen kommen sie im Sickerwasser von Mülldeponien, die mit Haus- oder Industrieabfällen beschickt wurden, im Konzentrationsbereich von 10 bis 100 µg/l vor (Nordic Council, 1996). Aufgrund der in Deutschland gültigen Abwasserverordnung ist davon auszugehen, dass die Deponiesickerwässer erst nach einer weitgehenden Reinigung (biologische bzw. chemisch-physikalische Behandlung, z.T. mit Membrananlagen; Anforderungen nach Anhang 51 der AbwV) in Gewässer eingeleitet werden dürfen. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Konzentrationen in den gereinigten Abwässern in einer ähnlichen Größenordnung wie bei kommunalen Abwässern liegen. Aufgrund der deutlich niedrigeren Wassermenge ist die Bedeutung der über diesen Pfad eingeleiteten Frachten gering, auch wenn die Gesamtemissionsmengen anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht abgeschätzt werden können.

2.30.5.3 Zusammenfassung der Emissionsdaten

In älteren Untersuchungen konnten nur sehr grobe Schätzungen für die Gesamtemissionen von AP bzw. APEO erstellt werden. Tabelle 2.30-16 zeigt die Abschätzung der Umweltbelastungen von Leisewitz/Schwarz (1997), die allerdings noch mit erheblichen Fragezeichen versehen war. Im Rahmen der Erarbeitung des Risk Assessment für Nonylphenol (EU, 2001) werden die EU-weiten Emissionen dagegen deutlich detaillierter berechnet. Die Gesamtergebnisse sind in Tabelle 2.30-17 dargestellt. Die höchsten Emissionsmengen stammen danach aus den Bereichen „Industrielle Reinigung“, „Textilindustrie“ und „Sonstige Anwendungen“.

In Tabelle 2.30-18 sind die Ergebnisse der Emissionsabschätzungen für Deutschland zusammengefasst, die auf aktuellen Produktions- und Verwendungsdaten, den Ergebnissen des Risk Assessment sowie ergänzend den Ergebnissen älterer Untersuchungen sowie der Anhörung des Umweltbundesamtes (UBA, 1999) basieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Emissionen aus dem Bereich der Produktion und Verarbeitung in Deutschland ebenfalls von untergeordneter Bedeutung sind. Bei den Emissionen aus der Nutzung liegen die Schwerpunkte jedoch in deutlich anderen Bereichen, da fast keine Mengen mehr in den umweltoffenen Anwendungen als Reiniger bzw. im Textilbereich eingesetzt werden. Insgesamt liegen die Emissionen in Deutschland in Relation zur verarbeiteten Menge (27 t/a NP zu 14.700 t/a NPEO: 0,2 Prozent) bzw. im Verhältnis zur in Produkten in Deutschland verbleibende Menge (5.545 t/a NPEO: 0,5 Prozent) deutlich niedriger als auf EU-Ebene (2.979 t/a NP zu 77.600 t/a NPEO: 3,8 Prozent).

In Abbildung 2.30-7 sind die Stoffflüsse für die NP- und NPEO-Verwendung und den daraus resultierenden gewässerrelevanten Mengen in Deutschland dargestellt.

Tabelle 2.30-16: Schätzwerte der identifizierbaren Alkyl-/Nonylphenol-Emissionen für 1995 (Leisewitz/Schwarz, 1997)

Bereich	Alkylphenol [t]	Nonylphenol [t]
Herstellung, Verarbeitung, Transport	kleiner 1,0	kleiner 0,7
Alkylphenolharze	?	?
APEO-haltige Produkte:		
- Emulsions-Polymerisate	?	?
- Pestizide	100	90
- abwassergängige APEO		60
in Gewässer	15	
in Böden (Klärschlamm)	55	
- Sonstige	70	60
Emissionen aus Abfall	unbekannt	unbekannt
Gesamt	240	210

Tabelle 2.30-17: Übersicht über die EU-weiten Nonylphenolemissionen („Continental-Szenario“; EU, 2001)

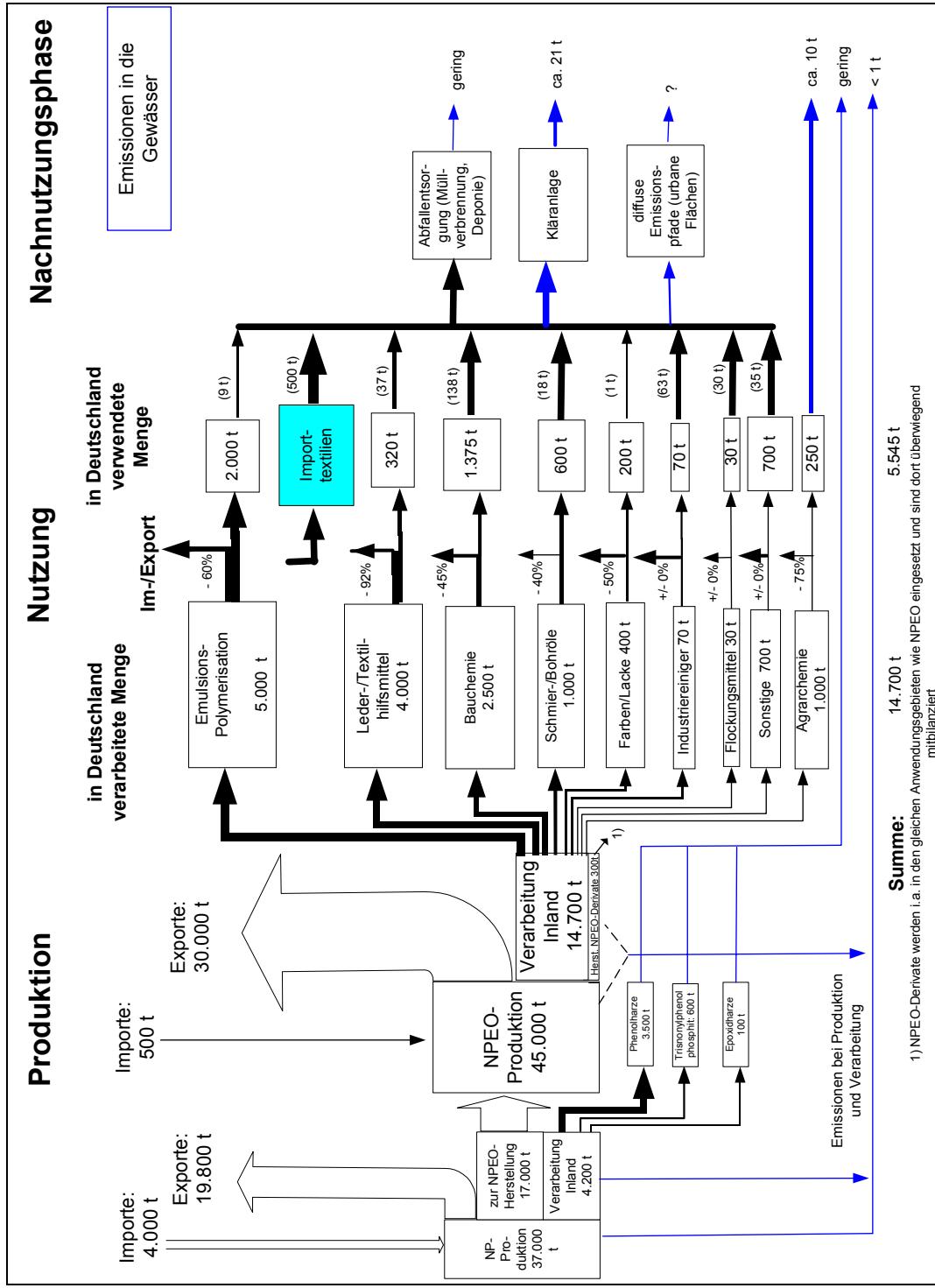
Life Cycle Stage	NP [kg/day]	NPEO [kg/day]
	Surface Water	Waste Water
Nonylphenol (NP)		
NP Production	0,1	
NPEO Production (NP release)	137,7 0,38	
Phenol/formaldehyde resins	0,2	
TNPP Production	0	
Epoxy resins	0,12	
Production other plastic stabilizers	0,43	
Phenolic oximes	0	
Sub Total	139	
Nonylphenolethoxylates (NPEO)		
NPEO Production (NPEO release)	152	526
Formulation	13,3	533
Agricultural use ³¹	30,8	1.233
Captive use by chemical industry	3	120
Elect. engineering industry	0,03	1,15
Industrial and institutional cleaning	1.276	51.041
Leather processing	174	6.962
Metal extraction	35	1.402
Mineral and fuel oil	0,25	10
Photographic industry	4,58	183
Polymer industry	0,06	2,22
Pulp, paper and board industry	49,3	1.973
Textile processing	419	16.767
Paints, lacquers and varnishes: manufacture use	1,23 4	49,3 160
Civil engineering	0,57	22,9
Other applications incl. Import	677	27.074
Sub Total	2.840	108.060
Total	2.979	

³¹ Zur Berechnung der Gewässeremissionen wurde die Emissionsfracht von 1233 kg nochmals mit dem Emissionsfaktor 0,025 (Behandlung in biologischer Kläranlage) multipliziert, obwohl sich die Emissionsfracht bereits auf die in die Gewässer emittierte Fracht bezieht.

Tabelle 2.30-18: Zusammenfassung der Emissions-Abschätzungen für Deutschland

	Abwasser-Emis- sionen (NPEO; t/a)	Emissionen in die Gewässer (NP; t/a)
Produktion und Verarbeitung		< 1
Nutzungsphase		
- Anwendungen im Nicht-Agrarbereich	331	8,3
- Import von Roh-/ Fertigtextilien	500	12,5
- Agrarchemie		10,4
- diffuse Emissionspfade		?
Entsorgung		gering

Abbildung 2.30-7: Stoffflüsse für die NP- und NPEO-Verwendung und daraus resultierende Nonylphenol-Emissionen³² für Deutschland
(Stand bzgl. der angegebenen Daten: 2000 bzw. 1999)



32 Die Emissionen von Nonylphenol-Derivaten werden nicht mitaufgeführt.

2.30.6 Handlungsmöglichkeiten

Nach den vorliegenden Monitoring-Ergebnissen liegen die Nonylphenol-Konzentrationen in deutschen Gewässern im Allgemeinen zwischen 0,03 bis 0,3 µg/l, in Einzelfällen wurden allerdings auch Belastungen deutlich über 1 µg/l festgestellt. Damit wird der PNEC-Wert von 0,33 µg/l, der auch als Qualitätsziel vorgeschlagen wurde, zwar weitgehend eingehalten, in besonders belasteten Gewässern ist jedoch mit Überschreitungen zu rechnen. Die Daten zeigen außerdem einen deutlichen Rückgang der Belastungen, seitdem Mitte der 80er Jahre begonnen wurde, über freiwillige Vereinbarungen die Verwendungsmengen in den besonders emissionsrelevanten Bereichen (Verwendung als Reiniger, als Textil- und Lederhilfsmittel) zu reduzieren. Da sich dieser Rückgang auch in den letzten Jahren weiter fortgesetzt hat, ist davon auszugehen, dass sich die Belastungssituation in den deutschen Gewässern noch weiter verbessert hat. Es ist allerdings zu beachten, dass Nonylphenol als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft wurde und damit eine vollständige Vermeidung der Emissionen in die Gewässer innerhalb der nächsten 20 Jahre zu erzielen ist. Octylphenol zählt dagegen zu den hinsichtlich ihrer Einstufung noch zu überprüfenden Stoffen. Für Octylphenol liegen keine ausreichenden Monitoring-Daten vor, um die aktuelle Belastungssituation einschätzen zu können.

Durch den Rückgang der APEO-Verwendung in den umweltoffenen Anwendungen ist die relative Bedeutung der anderen Anwendungsbereiche deutlich gestiegen. Für diese Bereiche liegen allerdings keine detaillierten Untersuchungen zu den resultierenden Emissionen vor, die Abschätzungen beruhen im Wesentlichen auf Default-Werten des "Technical Guidance Document". Hier besteht deutlicher Forschungsbedarf. Näher zu untersuchen sind die Anwendungsfelder Agrarindustrie, Bauchemie und Schmier-/Bohröle sowie der Bereich „Sonstige Anwendungen“. Besonders vordringlich erscheinen allerdings nähere Untersuchungen zu den Einträgen über Importtextilien, die nach ersten, sehr groben Abschätzungen die wichtigste Emissionsquelle für Deutschland darstellen.

Emissionsminderungsmöglichkeiten

In den vergangenen Jahren konnten die APEO-Emissionen in Deutschland bereits erheblich reduziert werden. Die wichtigsten Maßnahmen dazu waren die Reduktion der Verwendung in den Bereichen Reiniger und Leder-/Textilhilfsmittel. Zur Substitution von APEO wurden in der Vergangenheit vor allem Alkoholethoxylate eingesetzt. Nach den Ergebnissen der Anhörung des Umweltbundesamtes ist für die meisten Bereiche eine Substitution möglich (Textil- und Lederhilfsmittel, Produkte der Mineralölindustrie, Agrarchemie, Klebstoffe; UBA, 1999). Für einige Bereiche wie Bauchemie und Photoindustrie lagen keine Informationen zu Substitutionsmöglichkeiten vor. Die Alkoholethoxylate besitzen deutliche Umweltvorteile gegenüber den APEO, dagegen ist ein Ersatz von NP/NPEO durch OP/OPEO nicht sinnvoll (OSPAR, 2000).

Im Rahmen des Maßnahmenplans Klärschlamm wurden für Deutschland Vorschläge zu Emissionsminderungsmaßnahmen für Nonylphenol erarbeitet, die in Tabelle 2.30-19 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.30-19: Emissionsminderungsmaßnahmen für Nonylphenol im Maßnahmenplan Klärschlamm (UMK-AG, 2000)

Maßnahmen im organisatorischen Bereich	<ul style="list-style-type: none"> • Ersatz von APEO bspw. durch Fettalkoholethoxylate • Produktkennzeichnungspflicht für APEO-haltige Produkte • Beratungen durch Pflanzenschutzdienste und innerhalb von Geräteprüfungen • Überprüfung anwendergerechter Verpackungseinheiten für Pflanzenschutzmittel
Maßnahmen im technischen Bereich	<ul style="list-style-type: none"> • Weitestgehende Kreislaufführung für APEO-haltige Produkte und Abwässer • Einstufung von APEO-haltigen Abwässern als besonders überwachungsbedürftiger Abfall • Behandlung von APEO-haltigen Abwässern durch schadstoffzerstörende Techniken • Ausführung aller Reinigungsarbeiten an Ausbringungsgeräten von Pflanzenschutzmitteln auf den landwirtschaftlichen Flächen
Maßnahmen durch Rechtsvorschriften	<ul style="list-style-type: none"> • Prüfung eines Verbotes der Herstellung und/oder Verwendung von APEO im Rahmen des Chemikaliengesetzes (ChemikalienverbotsVO) • Prüfung des Einleitungsverbotes von APEO-haltigen Abwässern in relevanten Anhängen zur AbwasserV bzw. Rahmen-AbwVwV (Anhang 3: Milchverarbeitung; Anhang 6: Herstellung von Erfrischungsgetränken und Getränkeabfüllung; Anhang 11: Brauereien; Anhang 12: Herstellung von Alkohol und alkoholischen Getränken; Anhang 19b: Herstellung von Papier und Pappe; Anhang 22: Chemische Industrie; Anhang 25: Ledererzeugung)

Aufgrund der aktuellen Emissionssituation und der bereits erfolgten Emissionsminderungen ergeben sich für Deutschland ggf. noch folgende Ansatzpunkte für eine weitere Emissionsminderung:

- Produkt-Kennzeichnungspflicht für APEO-haltige Produkte zur besseren Information der Anwender und zur Festigung der freiwilligen Vereinbarungen,
- Reduktion der APEO-Einträge über importierte Roh- und Fertigtextilien,
- Beendigung der Verwendung im Bereich der Landwirtschaft entsprechend dem Vorgehen in Schweden und Dänemark (OSPAR, 2000) und
- ggf. Einschränkungen umweltoffener Anwendungen in den Bereichen Bauchemie und Schmier-/Bohröle.

Internationale Entwicklungen

Auf EU-Ebene wurde aufbauend auf den Ergebnissen des Risk Assessment eine Risikobegrenzungsstrategie für Nonylphenol erarbeitet, mit folgenden wichtigen Inhalten (DETR, 1999):

- Beendigung der Anwendung in den besonders emissionsrelevanten Bereichen Reiniger, Textilverarbeitung, Lederverarbeitung, Landwirtschaft, Metallindust-

rie, Zellstoff- und Papierindustrie sowie Kosmetika über die EU-Richtlinie 76/769/EEC.

- Für die verbleibenden Industrien Einführung eines Umweltqualitätsstandards (environmental quality standard: EQS) zur Vermeidung lokaler Konzentrationen oberhalb des PNEC. Umsetzung dieses EQS über die IVU-Richtlinie sowie über ergänzende Regelungen für die nicht der IVU-Richtlinie unterliegenden Betriebe.
- Aufgrund fehlender Substitutionsmöglichkeiten sind teilweise Ausnahmeregelungen notwendig.

Von der EU-Kommission wurde eine Empfehlung über die Ergebnisse der Risikobewertung und der Risikobewertungsstrategie für Nonylphenol veröffentlicht (2001/838/EG). Im Rahmen der Überarbeitung der EU-Klärschlammrichtlinie (86/278/EEC) ist außerdem die Einführung eines Grenzwertes für NP von 50 mg/kg TS für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung vorgesehen (Skark/Zullei-Seibert, 2001).³³

Die über die PARCOM Recommendation eingeleiteten Maßnahmen zur Verringerung der NP-Emissionen werden zwischenzeitlich im Rahmen der OSPAR-Konvention fortgeführt. NP bzw. NPEO wurde dazu in die Liste der gefährlichen Substanzen aufgenommen, für die bis zum Jahr 2020 bei den nicht natürlich vorkommenden Stoffen Konzentrationen nahe Null in der marinen Umwelt erreicht werden sollen. Der aktuelle Wissensstand und die einzuleitenden Maßnahmen wurden dazu in einem Papier zusammengefasst (OSPAR; 2001). Schwerpunkte sind:

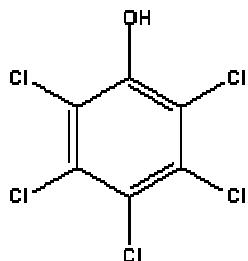
- die Unterstützung der von der EU einzuleitenden Risikominderungsmaßnahmen insbesondere im Bereich der Pflanzenschutzmittel und der Verwendung zur Emulsionspolymerisation im Textilbereich,
- die Unterstützung der Einführung eines EU-weiten Grenzwerts für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm,
- die Entwicklung von Monitoring-Strategien,
- die Vermeidung der Substitution von NP/NPEO durch andere Alkylphenolderivate mit vergleichbaren Eigenschaften,
- die Überprüfung der Notwendigkeit von Maßnahmen im Bereich der Offshore-Industrie und
- die Prüfung der Notwendigkeit ergänzender Maßnahmen für die EU-Aktivitäten im Jahr 2003.

³³ Dieser Wert würde von den in Deutschland anfallenden Klärschlämmen nach den aktuellen Monitoring-Daten überwiegend eingehalten werden.

2.31 Pentachlorphenol (PCP)

2.31.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

PCP wird in Form des Phenols oder seines Na-Salzes (PCP-Na) als Fungizid in Holzschutzmitteln sowie als Konservierungsmittel, Algizid und Desinfektionsmittel verwendet. In der BRD ist die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCP und seiner Verbindungen seit 1989 untersagt.



Das technische Produkt hat eine Reinheit von 87 Prozent (± 2 Prozent). Da die Herstellung durch Hydrolyse von Hexachlorbenzol mit Natronlauge oder durch katalytische Chlorierung von Phenol erfolgt, kann technisches PCP Verunreinigungen enthalten wie Chlorphenole, PCDF u. PCDD (Konz.: OCDD > HpCDD > HxCDD >> PeCDD >> TCDD), PCDE, Polychlorphenoxyphenole, chlorierte Cyclohexenone u. Cyclohexadienone, Hexachlorbenzol u. PCB (Römpp, 2002).

Tabelle 2.31-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Pentachlorphenol
CAS-Nummer:	87-86-5
IUPAC-Name:	Pentachlorophenol
EINECS –Nummer:	201-778-6
Synonyme:	Markennamen waren z. B. Dowicide, Pentacon und Santophen
Summenformel:	C ₆ HCl ₅ O
Molmasse:	266,3 g/mol

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: zur Überprüfung als prioritär gefährlich

Toxizität

Pentachlorphenol ist ein starkes Zellgift, das die Funktion verschiedener Enzymsysteme stört, in Konzentrationen von 10⁻⁵ mol/l die Aufnahme von anorganischem Phosphat durch die Zelle vollständig hemmt und im Tierversuch eindeutig krebser-

regend wirkt. Bei Pflanzen inhibiert Pentachlorphenol das Zellwachstum und hemmt die Photosynthese sowie die Sauerstoff-Produktion (Römpf, 2002).

- LC₅₀-Werte (96 Stunden) von Fischen liegen zwischen 0,03 und 1 mg/l (BUA, 1985). Die LC₅₀ bzw. EC₅₀ sind für Mollusken, Crustaceen und Daphnien im Allgemeinen <1 mg/l, oft sogar <0,1 mg/l.
- Die **Mutagenität** von PCP wurde bisher nur unzureichend untersucht, so dass keine gesicherte Aussage über eine gentoxische Wirkung gemacht werden kann. Testergebnisse deuten an, dass von PCP eine **embryo- bzw. fetotoxische Wirkung** ausgehen kann (BUA, 1985). Technische PCP-haltige Produkte sind wegen der Nebenprodukte im Allgemeinen toxischer als reines PCP.
- Bei Warmblütern wirkt PCP als nicht-strukturspezifischer Inhibitor grundlegender metabolischer Prozesse. PCP wird sowohl über die Haut als auch über den Verdauungs- und Atmungstrakt gut resorbiert und in den Geweben verteilt. (BUA, 1985). Auch der Mensch kann PCP auf oralem, respiratorischem oder dermalem Weg aufnehmen. Alle drei Möglichkeiten der PCP-Absorption wurden bei Vergiftungsfällen beschrieben. Von 51 beschriebenen PCP-Vergiftungen führten etwa 60 Prozent zum Tod (BUA, 1985).

Abbaubarkeit

- PCP wird in Wasser photolytisch abgebaut. Die Halbwertszeit ist abhängig vom pH-Wert und liegt im Bereich wenige bis hundert Stunden (BUA, 1985). In Sedimenten entfällt naturgemäß der photochemische Abbau und auch der mikrobielle Abbau erscheint stark verzögert. Er scheint aerob wirkungsvoller als anaerob zu sein und mit sinkendem pH < 8 abzunehmen (BUA, 1985).
- PCP kann von Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) metabolisiert werden (BUA, 1985).
- Nach aktuellen Messungen und Abschätzungen aus den Niederlanden beträgt die Minderung der Pentachlorphenol-Konzentration in Kläranlagen (Vergleich Zulauf/Ablauf) etwa 30 Prozent (N. N., 2001).

Bioakkumulation

- Die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) von PCP schwanken stark je nach Organismus und liegen z. B. bei Süßwasserfischen bei etwa 1.000. Die Neigung zur Anreicherung im Fettgewebe steigt mit sinkendem pH-Wert, gleichzeitig steigt auch die akute Toxizität, da die nichtionisierte Form leichter biologische Membranen durchdringen kann (BUA, 1985)

Zusammenfassend besitzt PCP eine hohe Toxizität, eine hohe Bioakkumulation und Persistenz. Die Stoffeigenschaften sind in Tabelle 2.31-2 zusammengefasst. Im Rahmen der Bewertung zur Klärschlammrelevanz wurde PCP in die Gruppe II der

Stoffe mit nachrangiger Relevanz aufgenommen (UMK-AG, 2000). Beim COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurde PCP aufgrund des Monitor-basierten Rankings in die Liste prioritärer Stoffe aufgenommen. Aufgrund eines hohen Expositionsindex und eines sehr hohen Effektindex belegt PCP Rang 6 der Monitoring-basierten Liste für die aquatische Phase.

Tabelle 2.31-2: Stoffeigenschaften von Pentachlorphenol (Frimmel et al., 2002; LfU, 1996)

Aggregatzustand:	fest
Farbe:	farblos
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit:	19 mg/l (Mittelwert, 20 – 25 °C)
Dichte:	1,98 g/cm ³
Molare Masse:	266,3 g/mol
Dampfdruck:	0,0051 Pa (20 °C)
Schmelzpunkt:	189 °C
Siedepunkt:	309 – 310 °C
Henry-Konstante (atm*m ³ /mol):	3.4E-6
Biotischer und abiotischer Abbau	
	DT50 (in Wasser ohne Schlamm, ohne Licht, anaerob.): 80 d
Sorptionsverhalten	
K _{OC} -Wert (Boden):	14.300 l/kg
Bioakkumulation	
BCF Fisch (Carassius auratus):	1.000
Verteilungskoeffizient n- Octanol/Wasser (log K _{POW} -Wert):	3 (pH 7)

2.31.2 Monitoring-Ergebnisse

Analytik

Nach Frimmel et al. (2002) lässt sich Pentachlorphenol nach Festphasenanreicherung und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,001 µg/l bestimmen.

Gewässer/Sedimente

- Daten sind zu PCP-Gehalten in der Nordsee, Küstengewässern und Ästuaren für Deutschland, Großbritannien und die Niederlande verfügbar. Die mittleren PCP-Konzentrationen liegen unter 1 µg/l, mit einer Spanne von „nicht nachweisbar“ bis zu 0,79 µg/l. In Ästuar-Wässern sind die mittleren PCP-Gehalte zwischen 1983 und 1997 zurückgegangen. Die PCP-Konzentrationen betrugen in den 70er und 80er Jahren in Oberflächengewässern typischerweise 0,1-1 mg/l (Römpf, 2002). Aus der Analyse aller vorhandenen Monitoring-Daten von 1983-1997 ergibt sich eine typische PCP-Konzentration in Küstengewässern und Meerwasser von 0,07 µg/l. Nur in Großbritannien wurden auch höhere Werte gefunden (OSPAR, 2001).
- Auch im Flusswasser (Rhein, Meuse) sind die PCP-Konzentrationen rückläufig. Aus den gesammelten Daten von 1990 bis 1997 ergeben sich mittlere PCP-Gehalte von 0,01-0,17 µg/l, in Großbritannien wurden vereinzelt auch höhere Werte (bis 40 µg/l) gefunden, dabei wurde die Textilindustrie als Hauptverursacher ausgemacht (OSPAR, 2001).
- Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Monitoringdaten für Schwebstoffe und Sedimente (COMMPS-Daten verfügbar unter [www.ime.fraunhofer.de/
download/commps](http://www.ime.fraunhofer.de/download/commps)) ergaben mittlere Konzentrationen, die zwischen 9 und 98 µg/kg lagen (Maximum der Einzelmessung: 118 µg/kg).

Klärschlamm

- In Klärschlammen in Deutschland werden PCP-Mittelwerte von 0,015-0,074 mg/kg TS gefunden (UBA, 2000).

2.31.3 Produktion und Verwendung

Die Produktion und Verwendung ist in Deutschland verboten.

In Europa wird nach Angaben eines PCP-Importeurs die gesamte aus den USA importierte Menge an PCP (1999: 15 t PCP, 324 t Na-PCP) nach Großbritannien verkauft und dort zu Pentachlorphenyl-Laurat (PCPL) weiterverarbeitet, welches ausschließlich zum Schutz von Industrietextilien verwendet wird (OSPAR, 2001). Die Produktion von PCPL ist gemäß der EU-Richtlinie 1999/51/EG jedoch zum 1.9.2000 eingestellt worden, da das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCP als Synthese- oder Weiterverarbeitungsmittel in industriellen Prozessen in der EU nicht mehr gestattet ist (OSPAR, 2001).

2.31.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Pentachlorphenol sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
Rhein	QO	T	0,1 µg/l			IKSR, 2000
DEU	A		0,1 µg/l		Vertraulich	Frimmel, 2002

DEU = Deutschland

A / T = aquatische Lebensgemeinschaft / Trinkwasserversorgung /

QO = Qualitätsziel (quality objective)

IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000

Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Sonstiges

Chemikalien-Verbotsverordnung / Gefahrstoffverordnung

Seit 1989 sind die Produktion, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCP durch die Chemikalien-Verbotsverordnung in Deutschland verboten. PCP, PCP-Salze und –Verbindungen, sowie Gemische mit Gehalten über 10 ppm dieser Substanzen und behandelte Produkte mit mehr als 5 ppm sind verboten. Ausnahmen von dieser Verordnung können zugelassen werden, wenn PCP bei der Synthese anderer Stoffe entsteht, die zu wissenschaftlichen Zwecken verwendet oder entsorgt werden sollen. Das Verbot gilt nicht für Holzbestandteile von Gebäuden und Möbeln sowie Textilien, die vor dem 23. Dezember 1989 mit Zubereitungen behandelt wurden, die PCP, PCP-Salze oder –Verbindungen enthielten. (ChemVV, 1989, Abschnitt 15). PCP ist nach der Gefahrstoffverordnung als sehr giftig und umweltgefährdend eingestuft.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
R + S-Sätze	R 24 R 25, R 26, R 36, R 37, R 38, R 40, R 50, R 53; S(1/2), S 22, S 36, S 37, S 45, S 52, S 60, S 61

2.31.5 Emissionspfade

Mögliche Emissionsquellen stellen die bestehenden Altlasten, insbesondere in Form von imprägniertem Holz und anderen Materialien sowie importierte, PCP-behandelte Produkte dar. Für PCP-behandeltes Fichtenholz wird eine Verdunstung von

30 - 80 Prozent der eingesetzten Menge angenommen, wobei diese Ausdünstung bis zu 20 Jahre nach der Anwendung stattfindet.

Vom Import von mit PCP behandelten Waren geht ebenfalls ein nicht unbeträchtliches Emissionspotenzial aus. Bei den Importprodukten kommen vor allem Importhölzer sowie importierte Leder- und Textilwaren in Betracht. So werden beispielsweise mehr als 90 Prozent des in der Bundesrepublik Deutschland verarbeiteten Leders importiert (im Jahr 1994: 270.000 t). Die im Ausland geltenden Grenzwerte sind zumeist deutlich höher (EU außer Österreich: 1g/kg Leder) als der deutsche Grenzwert von 5mg/kg Leder (Detzel et al., 1998).

2.31.6 Handlungsmöglichkeiten

Das Qualitätsziel von 0,1 µg/l scheint aufgrund der inzwischen erreichten Reduzierung der Konzentrationen in Oberflächengewässern gut erreichbar. So ist dieser Wert beispielsweise seit Januar 1993 im Bereich der IKSР nicht mehr überschritten worden (IKSR, 2002).

Weitergehende Minderungen sind nach den Ausführungen in Kapitel 2.31.5 nur dadurch zu erreichen, dass der Import von PCP-behandelten Waren begrenzt wird. Das Problem liegt hier darin, dass der Import von PCP-haltigen Textil und Lederwaren auf praktikablem Wege nicht durchgehend kontrollierbar ist. Hier kann nur ein Anwendungsverbot auf internationaler Ebene sichere Emissionsminderung gewährleisten (Detzel et al., 1998). PCP wird in Fachkreisen als möglicher POP - Kandidat gehandelt, eine Aufnahme in die internationalen POP (Persistent Organic Pollutants) - Übereinkommen ist in Diskussion und würde eine internationale Kontrolle ermöglichen (UNEP, 2000). Die Eliminierung bzw. eingeschränkte Anwendung von 16 POPs ist erstmals im POP – Protokoll des Luftreinhalteübereinkommens der UNECE auf globaler Ebene und für 12 Stoffe³⁴ in der Stockholmer Konvention geregelt (BMU, 2002).

Bei einer endgültigen Einstufung als prioritär gefährlich wäre eine weltweite Kontrolle nötig, um die vollständige Vermeidung der Emissionen innerhalb der nächsten 20 Jahre zu erreichen.

Im Rahmen von OSPAR wurden mögliche Emissionsminderungsmaßnahmen qualitativ verglichen (vergleiche Tabelle 2.31-3) (OSPAR, 2001).

³⁴ Die so genannten „dirty dozen“ sind Aldrin, Chlordan, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Mirex, Toxaphen, PCBs, DDT, PCDD und PCDF.

Tabelle 2.31-3 Emissionsminderungsmaßnahmen von PCP im Vergleich

Maßnahme	Effektivität	Praktikabilität	Ökonomischer „impact“	Überwachbarkeit
1. Beendigung des Verbrauchs - freiwillige Vereinbarung - Verbot	mittel hoch	mittel hoch	mittel mittel	mittel hoch
2. Biozid-Verordnung	mittel	niedrig	mittel	mittel
3. Emissionsgrenzwerte	mittel	mittel	mittel	hoch
4. Ökonomische Instrumente	mittel	niedrig	mittel	mittel
5. Importverbot (Produkte und Material)	hoch	mittel	mittel	niedrig
6. Kennzeichnung	niedrig	niedrig	niedrig	niedrig
7. Informationskampagne - Produzenten für Verbraucher - Behörden für Öffentlichkeit	niedrig niedrig	mittel niedrig	niedrig mittel	niedrig niedrig
8. Sanierung	mittel	niedrig	hoch	mittel

2.32 Tributylzinnverbindungen

2.32.1 Nomenklatur und Stoffeigenschaften

Tabelle 2.32-1: Nomenklatur und Stoffidentifizierung

Hauptname:	Tributylzinnoxid (TBTO)
CAS-Nummer:	56-35-9 TBT (Kation): 36643-28-4
IUPAC-Name:	Bis-[tri-n-butylzinn]-oxid
EINECS –Nummer:	200-268-0
Synonyme:	Hexabutyldistannoxane
Summenformel:	C ₂₄ H ₅₄ OSn ₂
Molmasse:	596,07 g/mol

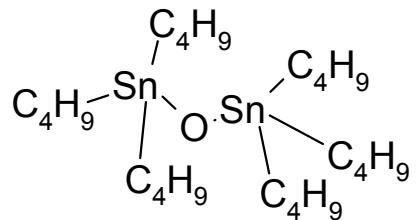
Die **Tributylzinnverbindungen** sind die ökotoxikologisch und toxikologisch relevantesten Stoffe innerhalb der Gruppe der organischen Zinnverbindungen. Darüber hinaus existieren noch weitere zinnorganische Einzelverbindungen, die ein breites Spektrum von Eigenschaften aufweisen, ebenfalls toxikologisch und ökotoxikologisch bedenklich sind, jedoch nicht zu den Prioritären Stoffen der EU-Wasserrahmenrichtlinie zählen und deshalb in diesem Bericht nicht weiter berücksichtigt werden. Dazu zählen u. a.:

- Triphenylzinnverbindungen,
- Dibutylzinnverbindungen,
- Monoalkylzinnverbindungen.

Allerdings ist zu beachten, dass in Dibutylzinnverbindungen bis zu 1 Gewichts-Prozent TBT-Verbindungen als technische Verunreinigung enthalten sein können (UBA, 2000a). Dieser Wert wurde zwischenzeitlich von Herstellerseite aus auf maximal 0,67 Prozent abgesenkt (Stangl/Becker, 2002). In Monobutylzinnverbindungen ist der Gehalt deutlich niedriger, er liegt bei maximal 0,1 Prozent. Diese Substanzen sind als mögliche Emissionsquelle für TBT zu berücksichtigen (siehe Kapitel 2.32.5).

Wichtigster Einzelstoff unter den Tributylzinnverbindungen ist das Tributylzinnoxid (TBTO; siehe Abbildung 2.32-1). Daneben besitzen noch eine gewisse Bedeutung das Tributylzinnnaphtenat (TBTN), das Tributylzinnchlorid (TBTCl) und das Tributylzinnhydrid (TBTH), die z. T. noch als Hilfsreagenzien in organischen Synthesen eingesetzt werden.

Abbildung 2.32-1: Strukturformel von Tributylzinnoxid (TBTO)



Tributylzinnoxid (TBTO) ist bei 25 °C eine farblose bis leicht gelbliche Flüssigkeit. Der Dampfdruck ist sehr gering. Die Wasserlöslichkeit ist ebenfalls niedrig, jedoch stark vom pH-Wert abhängig. Bei neutralem bis basischem pH liegt TBT als TBTOH bzw. TBTOCl vor, während unter einem pH-Wert von 6,5 das besser lösliche Kation TBT^+ vorherrscht (Krinitz/Stachel, 1999).

Einordnung in der Liste prioritärer Stoffe: prioritär gefährlich

Toxizität

Tributylzinnverbindungen besitzen eine sehr hohe Ökotoxizität. Neben ihrer Wirkung als allgemeines Stoffwechsel- und Zellgift können sie u. a. Zellmembranen schädigen sowie androgen, teratogen, neurotoxisch, kanzerogen und mutagen wirken (Nehring, 2001). Der LC₅₀-Wert von TBT liegt für Daphnien zwischen 2-36 µg/l und für Fische zwischen 6-50 µg/l (Kollotzek et al., 1998). Für Salzwasserorganismen liegen die LC₅₀-Werte nach einer Studie der US-EPA zwischen 0,61-204 µg/l (ORTEP, 1998). Auch die beim Abbau von TBT gebildeten Abbauprodukte DBT und MBT weisen eine sehr hohe Toxizität gegenüber einigen Mikroorganismen auf (Kaiser et al., 1998).

Sowohl beim Tier als auch beim Mensch wirkt TBT hochgradig reizend für Haut und Schleimhäute. Es verursacht außerdem eine Schwächung des Immunsystems und kann ungehindert die Blut-Gehirn-Schranke passieren (OSPAR, 2000a). Durch Einatmung von TBT-Verbindungen als Staubpartikel (beim Abschleifen von Bootsrümpfen) oder in Aerosolform (beim Neuauflug von Antifoulings) kann es zu Schädigungen des Zentralnervensystems, der Leber und des Immunsystems kommen (Nehring, 2001). Entsprechende Schutzausrüstung ist deshalb bspw. von Werftarbeitern zu tragen. Der niedrigste in der Literatur dokumentierte toxikologische Endpunkt von TBTO ist eine Depression des Immunsystems der Schilddrüse. Basierend auf dieser Studie wird von der WHO ein LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) von 0,25 mg/kg Körpergewicht/Tag angegeben. Bei einem Sicherheitsfaktor von 10 leitet sich daraus ein NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) von 0,025 mg/kg Körpergewicht/Tag ab (UBA, 2000a). Der ADI-Wert (Acceptable Daily Intake) für TBT, also die Menge an TBT, deren tägliche

Zufuhr über die gesamte Lebenszeit eines Menschen als unbedenklich gilt, liegt bei 1,6 µg TBT pro kg Körpermengen (Krinitz/Stachel, 1999).

Die metallorganischen Tributylzinnverbindungen sind bislang die einzigen bekannten, nicht-steroidalen Verbindungen, denen eine androgene Wirkung zugeschrieben wird (Kuch/Ballschmiter, 1999). Schon bei Konzentrationen von <1 ng/l TBT-Sn tritt bei einigen Schneckenarten (v. a. Vorderkiemerschnecken) das sogenannte Imposex-Phänomen auf. Dabei handelt es sich um eine endokrine, d. h. hormonähnliche Wirkung, die dazu führt, dass Schneckenweibchen zusätzlich zu den weiblichen Geschlechtsorganen Penishomologe und/oder Samenleiter ausbilden. Je nach Ausprägung kann das Phänomen zur Sterilität und damit zum Aussterben der Population führen (Krinitz/Stachel, 1999). Das Phänomen wurde mittlerweile für mehr als 120 marine Arten beschrieben (Nehring, 2001).

TBT wirkt auch auf das menschliche Enzymsystem, das für die Östrogenbildung verantwortlich ist. Wissenschaftler der Universität Bonn zeigten, dass im Falle der Hemmung durch TBT nur männliche Geschlechtshormone (Testosterone) gebildet werden. Ab einer TBT-Konzentration von 8 µg/l werden die menschlichen Gene bereits daran gehindert, das Enzym zu bilden, das die Geschlechtshormonproduktion aktiviert (Anonymous, 1999).

Abbaubarkeit

Der Abbau von TBT-Verbindungen findet entweder auf abiotischem oder biotischem (anaerob und aerob) Weg durch eine schrittweise Debutylierung bis hin zum anorganischen Zinn statt (TBT → DBT → MBT → anorganisches Sn-Kation). Im Wasser beträgt die Halbwertszeit von TBT einige Tage bis Monate. Im Sediment liegen die Halbwertszeiten v.a. in der anaeroben Schicht über einem Jahr (Krinitz/Stachel, 1999, ; Kuch/Ballschmiter, 1999,). In biologischen Kläranlagen findet ein Abbau von TBT unter normalen Bedingungen nur in sehr geringem Umfang statt. Es wird stattdessen überwiegend an der Klärschlamm angelagert. Untersuchungen von Fent/Müller (1991) in einer Schweizer Kläranlage zeigten, dass etwa 12 Prozent der TBT-Zulauffracht in den Ablauf der biologischen Stufe gelangen. Durch die in der untersuchten Kläranlage vorhandene Abwasserfiltrierung wurde dieser Anteil nochmals deutlich verringert. Die Eliminationsrate in anderen Schweizer Kläranlagen wird nach Fent (1996) auf 70 bis 80 Prozent geschätzt.

Bioakkumulation und Sorptionsverhalten

TBT-Verbindungen sind gut fettlöslich. Typische Bioakkumulationsfaktoren (BCF) liegen bei 8.600 bis 30.000 bei Algen, 2.300 bis 500.000 bei Muscheln und 1.200 bis 41.000 bei Fischen (Kaiser et al., 1998,). TBT adsorbiert stark an Sedimenten und organischer Substanz. Entsprechend wird es im Klärschlamm angereichert (Faktor 2000) (Rippen, 2000; Krinitz/Stachel, 1999).

Zusammenfassend besitzen Tributylzinnverbindungen eine hohe akute Säugertoxizität, eine sehr hohe aquatische Toxizität, eine hohe Bioakkumulation und Persistenz sowie eine endokrine Wirkung. Im Rahmen der Bewertung zur Klärschlammrelevanz wurden die Tributylzinnverbindungen in die Gruppe mit vorrangiger Relevanz aufgenommen (UMK-AG, 2000). Die Stoffeigenschaften sind in Tabelle 2.32-2 zusammengefasst. Im Rahmen des COMMPS-Verfahrens zur Auswahl der Prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie wurden die Tributylzinnverbindungen aufgrund von Expertenmeinungen ausgewählt, da eine Bewertung über das Monitoring- als auch über das Modellierung-basierte Rankingverfahren nicht möglich war (fehlende Repräsentativität der Monitoring-Daten; nur vertrauliche und deshalb nicht einzubehaltende Daten zu den Produktionsvolumina).

Tabelle 2.32-2: Stoffeigenschaften von TBTO (Frimmel et al., 2002; Rippen, 2000)

Aggregatzustand:	flüssig
Farbe:	farblos bis leicht gelblich
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit: (25°C)	60 mg/l (pH 2) 0,75 mg/l (pH 6) 4 mg/l (pH 7) 31 mg/l (pH 8,1)
Dichte:	1,17 g/cm ³
Dampfdruck::	1,4 x 10 ⁻⁶ Pa (20°C)
Schmelzpunkt:	< - 45°C
Henry-Konstante:	Bei 25°C und pH 7: (berechnet) 51*10 ⁻⁶
Biotischer und abiotischer Abbau	DT50 (Süßwasser): 20 – 35 Wochen
Sorptionsverhalten	
KOC-Wert:	Sediment: 1.030 – 3.750 l/kg
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktoren > 1.000)
Verteilungskoeffizient n- Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	3,2 bzw. 3,8

2.32.2 Monitoring-Ergebnisse

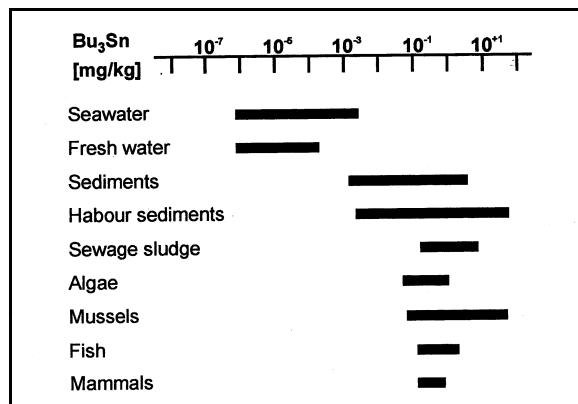
Analytik:

Tributylzinnverbindungen können mit flüssig/flüssig-Extraktion und anschließender GC/AED-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,05 µg/l nachgewiesen werden (Frimmel et al., 2002). Für die Bestimmung von Organozinnverbindungen existiert eine DIN-Methode (DIN 38407-13; 2001). Die früher eingesetzten Analyseverfahren erfassten den Monobutylzinngehalt, der i. Allg. den Hauptbestandteil

darstellt, nur unvollständig. Ältere Messergebnisse sind deshalb mit den aktuellen Werten nur eingeschränkt vergleichbar.

Belastungen mit Tributylzinnverbindungen und ihren Metaboliten konnten in teilweise sehr hohen Konzentrationen insbesondere in der aquatischen Umgebung (Gewässer, Suspensionen, Sediment und Biomasse) nachgewiesen werden. Einen Überblick über die Konzentrationsbereiche gibt Abbildung 2.32-2.

Abbildung 2.32-2: Bereiche von TBT-Konzentrationen in verschiedenen Umweltproben (Hoch, 2001)



Gewässer/Sediment

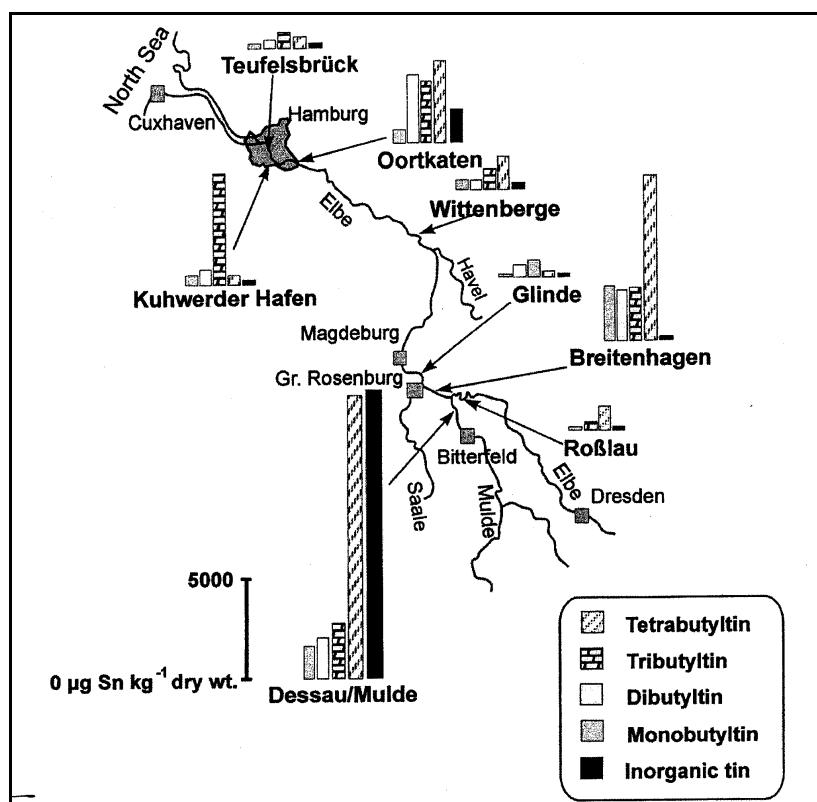
Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweit Gewässer-Monitoringdaten ausgewertet. Die einbezogenen Daten für die deutschen Gewässer (COMMPS-Daten verfügbar unter www.ime.fraunhofer.de/download/commps) stammten von Weser und Ems. Die Mittelwerte lagen bei 9 bzw. 6 ng/l, die Maximalwerte bei 42 bzw. 83 ng/l. Untersuchungen in bayerischen Flüssen (Main, Eber, Lech, Sinn) ergaben TBT-Gehalte unter 3 ng/l, in Donau, Isar, Inn und Iller konnte 1997 kein TBT über der Bestimmungsgrenze von 2 ng/l detektiert werden. Untersuchungen der Sedimente ergaben nur in wenigen Fällen TBT-Gehalte über der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TS, die Maximalkonzentration lag bei 23 µg/kg TS (Kuch/Ballschmiter, 1999).

1999 lag der 50- bzw. 90-Perzentil-Wert im Rhein (Bimmen) bei 12,1 bzw. bei 31,1 µg/kg, in der Elbe (Schnackenburg) bei 53,9 bzw. 66,1 µg/kg (BMU, 2001). Schwebstoffmessungen an Rhein, Main, Fulda, Lahn und Nidda ergaben Spitzenkonzentrationen von 10-77 µg/kg, typische Werte liegen zwischen 5 und 20 µg/kg TS. In Sedimenten liegen die Spitzenwerte noch höher, insbesondere in der Nähe von Werften und Sportboothäfen. Teilweise wurden 1.000 µg/kg TS überschritten (hessische Binnengewässer in 1998). In Sedimenten der Nord- und Ostsee werden Medianwerte für TBT von 34-1.200 ng/kg gefunden, Spitzenwerte lagen bei 84 µg/kg. Mit Konzentrationen zwischen 10 und 30 ng/l liegen die Werte im freien

Wasser von Nord- und Ostsee hundert bis tausendfach niedriger als die Werte in den Sedimenten dieser Gewässer. Dies unterstreicht die hohe Affinität der zinnorganischen Verbindungen zu organischen Matrices (UBA, 2000a). Sowohl die Sediment- als auch die Gewässerbelastungen liegen damit teilweise deutlich über den Zielvorgaben der IKSР (1 ng/l) und der LAWA (0,1 ng/l) bzw. der IKSE (25 µg/kg; siehe Kap. 2.32.4).

Untersuchungsergebnisse zu den TBT-Konzentrationen in Hafen-Sedimenten entlang der Elbe und der Mulde zeigt Abbildung 2.32-3. Verschiedene Verschmutzungsquellen verursachen die beobachtete Verteilung und Schwankungen der Konzentrationen der Organozinnverbindungen. Die hohe Konzentration des TBT in den Sedimenten aus dem Hamburger und Kuhwerder Hafen kann durch die Freisetzung von TBT insbesondere aus den früher verwendeten FAP-Antifoulinganstrichen (siehe Kap. 2.32.3) der Schiffe und der hohen Schiffahrtsdichte in diesem Gebiet erklärt werden. Obwohl die Mulde nicht schiffbar ist, sind ihre Sedimente hochgradig mit Organozinnverbindungen verschmutzt, vor allem mit TBT und mobilem anorganischem Sn (IV). Dies wird den früher unbehandelt eingeleiteten Abwässern einer chemischen Anlage in Bitterfeld zugeschrieben, weil die zwei Hauptkontaminanten Primärprodukte bei der Herstellung von Dibutylzinn sind (Kuballa et al., 1996).

Abbildung 2.32-3: Verteilung von Organozinnverbindungen an ausgewählten Stellen an den Flüssen Elbe und Mulde (Kuballa et al., 1996)



Nachdem in früheren Untersuchungen in Sedimenten deutscher Yachthäfen TBT-Gehalte von 10.000-240.000 µg/kg (Salzwasserhäfen) bzw. 460.000 µg/kg (Süßwasser) gefunden wurden, liegen die Konzentrationen nach neueren Untersuchungen bei 1.000-2.000 µg/kg TS im Hafenbereich und 5,3-54 µg/kg TS in Küsten- und anderen Bereichen (Kaiser et al., 1998). Untersuchungen in Hamburg bzw. in der Elbe zeigen jedoch, dass die Belastungen insbesondere in den Sedimenten weiterhin sehr hoch sind und die von der Umweltbehörde Hamburg verwendeten Zielvorgaben z. T. um mehrere Zehnerpotenzen überschritten werden (Hamburger Umweltbehörde, 2000).

Im Bereich des Mittelmeers ist dagegen auch neun Jahre nach dem Teilverbot TBT-haltiger Anstriche kein wesentlicher Rückgang der TBT-Gehalte im Wasser zu verzeichnen. In Großbritannien und in Japan zeigte sich hingegen bereits nach zwei Jahren ein deutlicher Rückgang. Bei oberflächennahen Sedimenten ist im Gegensatz zum Wasser z. T. noch keine Veränderung festzustellen. Austern und Muscheln zeigten bereits 1-2 Jahre nach den TBT-Teilverbots eine deutliche Erholung der Bestände und eine Rückbildung der Schalenverdickungen. Die Imposex-Erscheinung ist beim Individuum allerdings irreversibel, eine feststellbare Erholung kann somit nur langsam über die Erneuerung der Population erfolgen (Krinitz/Stachel, 1999).

Das Wasser und die Sedimente der Lippe sind durch Einleitungen des TBT-Produzenten Crompton, ehemals Witco GmbH in Bergkamen stark mit TBT belastet. Das Landesuntersuchungsamt Düsseldorf stellte fest, dass die TBT-Belastung der Lippe in Lünen von 5 auf 154 µg/kg angegeben als Zinn zunimmt und kurz vor der Rheinmündung noch bei 83 µg/kg liegt. Die beiden zur Lippe führenden Bäche Kuhbach und Seseke sind ebenfalls stark belastet (bis zu 992 µg TBT pro kg Sediment; Greenpeace, 2000a).

Abwasser/Klärschlamm

In unbehandeltem Abwasser von Schweizer Kläranlagen wurden TBT-Gehalte von 0,06 – 0,22 µg/l nachgewiesen (Fent/Müller, 1991). Bei der Abwasserbehandlung wird TBT überwiegend an Klärschlamm gebunden. Die mittleren TBT-Gehalte im Klärschlamm deutscher Anlagen lagen im Zeitraum 1994 bis 1996 zwischen 0,3-1,8 mg/kg TS (UMK-AG, 2000). Messungen der TBT-Gehalte in hessischen Kläranlagen ergaben einen abnehmenden Trend über den Zeitraum von 1995 bis 1998 (0,025-0,08 mg/kg TS; UBA, 2000a). Untersuchungen niedersächsischer Klärschlämme ergaben Werte bis zu 0,35 mg/kg TS (Kuballa et al., 1998). Klärschlamm-Messungen von Luthardt et al. (2001) ergaben einen Mittelwert von 0,156 mg/kg TS. Nach neuesten Messungen von Hartmann et al. (2002) hat sich im Vergleich zu Werten von 1998 (mittlere Konzentration von 0,51 mg/kg TBT) ein Rückgang von knapp 80 Prozent ergeben; der Medianwert liegt bei 0,065 mg/kg TBT. Der Mediangehalt in Klärschlämmen aus Nordrhein-Westfalen, die im Jahr

2000 untersucht wurden, lag je nach Größenklasse der Kläranlage zwischen 0,008 und 0,029 mg/kg TBT (Stock/Friedrich, 2002).

Gehalte in aquatischen Organismen

Im Bereich des Hamburger Hafens wurden in Dreikantmuscheln TBT-Konzentrationen von 940 µg/kg TBT gemessen. Elbeaufwärts, sowie in anderen Flüssen wie Saar und Rhein liegen die Werte bei 5-25 µg/kg. Insbesondere in der Elbe oberhalb Hamburgs sind die Konzentrationen in den letzten Jahren deutlich und kontinuierlich zurückgegangen. Heute werden in den aquatischen Organismen aus deutschen Flüssen typischerweise Konzentrationen zwischen 10 (Rhein, Saar) und 50 µg/kg Frischgewicht (Mittellauf der Elbe) gemessen (UBA, 2000a). Die Konzentrationen in marinen Spezies blieben jedoch über die letzte Dekade faktisch konstant. Dies reflektiert den fortbestehenden Eintrag über Antifoulingfarben im Bereich der Seeschifffahrt. In Endgliedern der marinen Nahrungskette, z. B. Walen aus der Nordsee findet man zwischen 20 und 300 µg/kg (Leberfrischgewicht) an Butylzinnverbindungen (Mono-, Di- und Tributylzinn; UBA, 2000a). Bei Untersuchungen der Zeitschrift Ökotest wurde in allen 16 untersuchten Fischkonserven TBT nachgewiesen. Die maximale Konzentration betrug 27 µg/kg (Ökotest, 2000). Durch den Verzehr von kontaminiertem Fisch und anderen Meerestieren aus Problemgebieten kann der TDI-Wert (tolerierbare tägliche Aufnahme) für TBT von 0,25 µg/kg KG überschritten werden (BgVV, 2000b).

2.32.3 Produktion und Verwendung

Produktion

Deutschland ist der weltweit bedeutendste Produktionsstandort für TBTO. Das Produktionsvolumen liegt bei ca. 3.000 t/a (UBA, 2000a). Über 95 Prozent der Produktion wird jedoch exportiert, der Großteil als Rohprodukt, ein kleinerer Teil als formulierte Farbe. Hauptimporteure sind die Länder Südostasiens, wo sich ein Großteil der globalen Werftkapazitäten befindet. Die Europäische Marktstatistik ist in Tabelle 2.32-3 dargestellt.

Hersteller in Deutschland ist die Crompton GmbH, vormals CK Witco GmbH bzw. Schering AG in Bergkamen. Crompton ist Weltmarktführer bei der Produktion von TBT-Verbindungen mit einem weltweiten Marktanteil von etwa 80 Prozent (Krautter et al., 2000). Die Produktionsmenge liegt bei 2.000-3.000 t/a (UBA, 1995).

Tabelle 2.32-3: Europäische Marktstatistik für Produktion, Import und Export von TBTO in 1996 in t (UBA, 2000a)

Produktion in der EU	Exporte aus der EU	Importe in die EU	Verbrauch in der EU
3.000	1.700	30	1.330

Als weltweite Hersteller von TBT werden neben Crompton (ehemals Witco, Deutschland) noch Atofina (ehemals Elf-Atochem, Frankreich und USA) und Song Woun (Korea) genannt. Nach Angaben von Greenpeace verteilen sich die weltweiten Marktanteile auf Crompton (75 Prozent), Atofina (20 Prozent) und Song Woun (5 Prozent) (Greenpeace, 2000b).

Im Vergleich zu den Produktionsmengen für TBTO liegen die Produktionsmengen für organische Zinnverbindungen wesentlich höher. Der mengenmäßig bedeutendste Einsatzbereich der organischen Zinnverbindungen ist die Verwendung als PVC-Stabilisator mit einem Verbrauch in Deutschland von ca. 5.000 t/a (1999; Verbrauch weltweit: ca. 75.000 t/a, Europa: ca. 15.000 t/a). Dabei werden jedoch keine TBT-Verbindungen, sondern nur Mono- und Dialkylzinnverbindungen eingesetzt (UBA, 2000a; UBA, 1999a). Daher wird im Weiteren auf diesen Bereich nur bzgl. der Restgehalte an TBTO eingegangen.

Verwendung

TBT wird aufgrund seiner bioziden Eigenschaften hauptsächlich in Antifouling-Farben verwendet. Daneben gibt es jedoch auch technische, nicht-biozide Anwendungen. Nach Darstellung der ORTEPA (Organotin Environmental Programm Association) und den jeweiligen Industrieverbänden im VCI wurden inzwischen mit Ausnahme von TBT im Sektor Antifoulings fast alle bioziden umweltoffenen Anwendungen der zinnorganischen Verbindungen aufgegeben (siehe Tabelle 2.32-4). Allerdings befinden sich wahrscheinlich noch Reste behandelter Materialien (Dachbahnen, Schwertextilien) auf dem Markt, auf jeden Fall noch im Gebrauch. Im Rahmen einer fachöffentlichen Anhörung zum Thema „Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland“ wurden die verschiedenen Verwendungsbereiche dargestellt und diskutiert, der dazu erstellte Bericht ist Grundlage der im Folgenden angegebenen Daten (UBA, 2000a).

Tabelle 2.32-4: Einsatzspektrum der Tributylzinnverbindungen in Deutschland

Stoff	Verwendung	Menge
Biozide Anwendungen:		
TBTO	Antifouling-Farben	< 150 t/a
TBTB (Benzoat)	mikrobielle Desinfektion	~ 0.01 t/a (weitgehend ersetzt)
TBT	Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber	0 t/a (aber: teilweise noch in Produkten „für den professionellen Verwender“ eingesetzt)
TBT	Textilausrüstung, Silikon-Dichtmassen	in D seit 1999 eingestellt
TBT	PIB-Dachbahnen	in D seit 1994 eingestellt (davor ca. 150 t/a)
TBTO	Holzschutz	in D seit 1990 eingestellt
TBT	Leder- /Papierproduktion	in D seit 1990 eingestellt
Nicht-biozide Anwendungen:		
TBT-Halogenid, TBT-Hydrid	Organisches Synthesehilfsmittel	< 200 t/a
	Polymer-Modifizierung im Bereich Synthesekautschuk	< 10 t/a (Europa)

Antifouling-Farben

Seit den 40er Jahren werden TBT-haltige Antifouling-Farben verwendet. Der Hauptanwendungsbereich der TBT-Verbindungen ist die Verwendung als biozider Wirkstoff in Antifouling-Anstrichen für Schiffe. Diese sollen verhindern, dass sich auf dem Rumpf des Schiffes unter Wasser aquatische Organismen wie Algen, Seepocken etc. festsetzen. Ein solcher Bewuchs (das sogenannte „Fouling“) führt zu einer beträchtlichen Gewichtszunahme und erhöhten Oberflächenrauhigkeit des Schiffes. Nach 6 Monaten kann dieser Bewuchs bereits ein Gewicht von bis zu 150 kg/m² angenommen haben. Dadurch nimmt der Treibstoffverbrauch erheblich zu, verbunden mit einer höheren Schadstoffbelastung der Atmosphäre und höheren Betriebskosten. Somit ist eine Bewuchshemmung grundsätzlich sowohl unter ökonomischen als auch unter ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll. Bei Antifouling-Farben können grundsätzlich zwei verschiedene Typen unterschieden werden (Krienitz/Stachel, 1999):

- Free Association Paints (FAP):

TBT-Verbindungen werden einer schlecht wasserlöslichen bzw. –unlöslichen Grundmatrix beigemischt, aus der sie im Laufe der Zeit herausgelöst werden. Die Diffusionsrate ist anfangs sehr hoch und lässt nach wenigen Wochen stark nach. Dieser Farbtyp weist einen hohen Anteil an TBT-Verbindungen auf und

muß in der Regel alle zwei Jahre erneuert werden. Reste der alten Farbe müssen für einen Neuanstrich entfernt werden. Durch die gesetzliche Festschreibung der Freisetzungsraten von Antifouling-Anstrichen auf $4 \mu\text{g TBT-Sn/cm}^2\text{d}$ sind FAP weitestgehend von SPC-Farben verdrängt worden.

- Self Polishing Copolymers (SPC):

Dieser Farbtyp ist seit Mitte der 70er Jahre im Handel und hat seitdem FAP weitestgehend abgelöst. Der Wirkstoff TBT ist hier chemisch in der Matrix gebunden. Während der Fahrt löst sich die Farbe durch Hydrolyse langsam und gleichmäßig Schicht für Schicht ab, d. h. die Abgabe von TBT findet kontrolliert und in kleinen Mengen statt. Die Haltbarkeit beträgt bis zu fünf Jahre und vor einem Neuanstrich muss die alte Farbe nicht entfernt werden.

Der Weltmarkt der TBT-Farbenherstellung verteilt sich auf sieben Firmen. Europäische Firmen haben dabei einen Marktanteil von 76 Prozent (Greenpeace, 2000b). Entsprechend einer freiwilligen Selbstverpflichtung der TBT-Hersteller werden nur Farbenhersteller beliefert, die SPC-Farben (Self-Polishing-Copolymer) produzieren (UBA, 2000a). Der größte Hersteller von Schiffsanstrichen (International Marine Coatings) will ab 2003 keine TBT-haltigen Farben mehr verkaufen.

Von den in Deutschland verkauften Antifouling-Schiffsfarben (500 t/a) entfallen 375 t auf TBT-haltige Produkte³⁵, wovon wiederum jedoch nur ein kleinerer Teil, nämlich 70 t/a auch in Deutschland hergestellt wurde. Andererseits werden in Deutschland auch etwa 350 t/a TBT-Antifoulingfarben hergestellt, von denen 80 Prozent ins Ausland exportiert werden. Damit werden weniger als 150 t TBTO innerhalb der BRD verbraucht (UBA, 2000a; Greenpeace, 2000b). Der Gesamtverbrauch an TBT-haltigen Antifouling-Farben allein bei den Hamburger Schiffswerften lag 1995 bei 445 und 1999 bei 320 t/a (Hamburger Umweltbehörde, 2001). Etwa 75 Prozent der Welthandelsflotte ist mit TBT-haltigen Anstrichen ausgerüstet. Deutschland ist vor diesem Hintergrund ein eher unbedeutender Konsumenten-Markt für TBT-haltige Schiffsfarben (UBA, 2000a). Der TBTO-Gehalt in den Antifouling-Farben liegt bei etwa 10 Prozent.

Holzschutz

In den 80er Jahren wurden ca. 500 t/a TBT weltweit im Sektor Holzschutz verwendet. Diese Menge sank auf etwa 200 t/a zwischen den Jahren 1990 und 1995. Seit 1995 liegt die weltweit verbrauchte Menge bei weniger als 100 t/a. Innerhalb der EU wird noch in Großbritannien, Niederlande, Frankreich und Spanien der Einsatz von TBT als Holzschutzmittel für spezielle Anwendungen bei Konstruktionshölzern (Doppelvakuum-Applikation) praktiziert (UBA, 2000a; Kaiser et al., 1998). Es ist nicht völlig auszuschließen, dass einzelne behandelte Fertigwaren auch nach

³⁵ Nach einem Bericht der Umweltbehörde Hamburg (zitiert in WWF, 2001) lag 1999 der Verbrauch organozinnhaltiger Antifoulingprodukte allein in Hamburger Werften bei 320 t.

Deutschland gelangen. In Deutschland selbst wurde die Belieferung des Sektors industrieller Holzschutz in 1990 eingestellt. In amtlich überprüften Holzschutzmitteln (Holzschutzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung des DIBt und Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen) wird von den Mitgliedsfirmen des Verbandes der Deutschen Bauchemie nach Verbandsangaben kein TBT verwendet (UBA, 2000a).

Leder, Papier

Nach Auskunft des Verbandes der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e. V. (TEGEWA) wurde TBT über die letzten zehn Jahre hinweg nicht in der Leder- oder Papierproduktion in Deutschland eingesetzt. In Deutschland findet kaum noch eine Lederproduktion statt. Importierte Rohhäute sind heute fast ausschließlich mit NaCl konserviert, so dass auch kein Eintrag über importierte Ware zu erwarten ist. In der deutschen Papierproduktion liefen die TBT-Applikationen etwa 1990 aus (UBA, 2000a).

Silikon-Dichtmassen

In Silikondichtmassen für den Sanitärbereich wurde TBT in Deutschland bis 1999 verwendet. Die hierfür verwendeten Mengen lagen bei < 10 t/a. Für die nächsten Jahre ist deshalb mit einer zwar geringen, aber kontinuierliche Freisetzung aus diesen verbauten Materialien zu rechnen. Nach UBA (2000a) enthalten diese Produkte heute kein TBT mehr. Untersuchungen von ÖKO-Test in 2001 wiesen jedoch TBT in 19 von 24 untersuchten Produkten nach. Nach Herstellerangaben gelangte das TBT über Verunreinigungen in die Produkte hinein (ÖKO-Haus, 2001).

Textilausrüstung

Nach Auskunft der TEGEWA und des Verbandes Gesamttextil wurde die Verwendung von TBT im Bereich der bioziden Ausrüstung von Schwertextilien (LKW-Planen, Zeltbahnen, Markisen) gegen Ende 1999 eingestellt. Die Bundeswehr strich im September 1999 organozinnhaltige Biozide von der Liste der nach ihren Technischen Lieferbedingungen zulässigen Ausrüstungsmittel. Im Bereich der textilen Bedarfsgegenstände wird kein TBT angewendet. Allerdings können im Kunststoffanteil beschichteter Textilien zinnorganische Katalysatoren und Stabilisatoren zum Einsatz kommen. Im Bereich der unbeschichteten Bekleidungstextilien werden teilweise Imprägnierungen, z. B. schmutz- und wasserabweisende Ausrüstungen von Fasern durch Fluor- oder Silikonpolymere mit Dialkylzinnverbindungen verwendet. Zinnorganische Stabilisatoren und Katalysatoren, einschließlich deren Verunreinigungen, gelangen ferner auch über PVC-Aufdrucke (Flockdruck) auf die Textilstücke (z. B. T-Shirts) (UBA, 2000a).

PIB-Dachbahnen

TBT wurde bis zum Jahr 1994 in Polyisobutylen-Dachbahnen zur Regenabdichtung von Flachdächern eingesetzt (ca. 150 t/a TBT). Aus dieser Quelle sind innerhalb der nächsten Jahr(zehnt)e kontinuierliche Elutionsverluste und Umwelteinträge zu er-

warten. Möglicherweise ist diese damals mengenmäßig bedeutsame Verwendung eine der Hauptquellen für die noch immer aktuellen Klärschlammbelastungen im kommunalen Einzugsbereich (UBA, 2000a).

Desinfektionsmittel im Hygienebereich

Verwendungen TBT-haltiger Produkte zur Flächendesinfektion in einzelnen speziellen Indikationen und zur Instrumentendesinfektion (0,75 Prozent TBTB im Produkt) wurden in Deutschland in 1995 bzw. in 1990 beendet. Das damalige Marktvolumen dieses Segments lag bei etwa 1-5 t/a TBT. Nach Auskunft des Industrieverbands Hygiene und Oberflächenschutz e.V. (IHO) gibt es in Deutschland, basierend auf einer verbandsinternen Umfrage, keine Verwendung zinnorganischer Verbindungen mehr in den Bereichen Reinigungsmittel und Oberflächendesinfektion. Allerdings ist noch ein Antiseptikum zur Fußpilz-Prophylaxe (geschätztes Marktvolumen: etwa 7.5 kg/a Tributylzinnbenzoat - TBTB) sowie ein Importprodukt zur Instrumentendesinfektion auf dem Markt (UBA, 2000a).

Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber

Zum Schutz vor Befall durch Mikroorganismen benötigen wasserbasierte Farben und Lacke eine Konservierung („in-can preservation“). Nach dem Statement der ORTEPA anlässlich der Anhörung im Jahr 2000 wird hierzu teilweise immer noch TBT eingesetzt. Nach einer Umfrage unter Mitgliedern des deutschen Verbands der Lackindustrie (VdL) enthalten die Rezepturen von „Do-it-yourself-Produkten“ keine triorganischen Zinnverbindungen mehr, jedoch wird es von einigen Herstellern noch in Produkten „für den professionellen Verwender“ zur Konservierung verwendet. Außerdem wird von einer Verwendung von TBT in Klebern von Bierflaschen-Etiketten in Bayern berichtet. In einem schriftlichen Statement des Industrieverbandes Klebstoffe e.V. wird eine Verwendung von TBT bei der Herstellung von Kleb- und Dichtstoffen verneint. Zur Herstellung von bestimmten Polyurethan-basierten Kleb- und Dichtstoffen seien jedoch verschiedene Dialkylzinnverbindungen als Katalysator (insbesondere DBTDL: Dibutylzinndilaurat) unverzichtbar (Verbrauch ca. 15–20 t/a für Deutschland) (UBA, 2000a).

Nicht-Biozid-Anwendungen (UBA, 2000a):

- Tributylzinnverbindungen (TBTH, TBTCI) werden als organische Synthesehilfsmittel für spezielle stereoselektive Reaktionen bei der Herstellung von Pharmazeutika in Mengen von < 200 t/a verwendet. Das Synthesehilfsmittel wird dabei nach der Reaktion quantitativ abgetrennt und recycelt. Restmengen werden thermisch entsorgt.
- TBTCI und DBTCI werden zur Modifizierung von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) eingesetzt mit dem Ziel, die Polymerstruktur des Kautschuks so zu verändern, dass der Rollreibungswiderstand von Reifen reduziert wird. Das TBT wird dabei chemisch verändert, ein potenzieller Umwelteintrag von TBT durch Frei-

setzung aus Partikeln des Reifenabriebs wird daher verneint. Die verwendete Menge in Europa beträgt <10 t/a.

2.32.4 Stoffspezifische Regelungen

Bezogen auf Emissionen ins Wasser und Gewässerqualität

Abwasserverordnung

Im Rahmen der Abwassergesetzgebung wurde für den Bereich Herstellung von Beschichtungsstoffen und Lackharzen (Anhang 9 der Abwasserverordnung) die Regelung aufgenommen, dass im Abwasser aus den entsprechenden Betrieben keine organischen Zinnverbindungen enthalten sein dürfen. Im Anhang 31 (Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung) ist ebenfalls festgehalten, dass im Abwasser keine aus dem Einsatz von Betriebs- und Hilfsstoffen stammenden metallorganischen Verbindungen enthalten sein dürfen. Als Nachweis dienen jeweils Herstellerangaben, dass die verwendeten Betriebs- und Hilfsstoffe diese Verbindungen nicht enthalten.

Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene **Schutzziele** und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden. Für Tributylzinnverbindungen sind dies:

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Bezug	Anmerkung	Referenz
DEU	ZV	A	0,0001 µg/l 2 µg/kg	(im Schwebstoff)		BMU, 2001
Rhein	QZ	A	0,001 µg/l			IKSR, 2000
Elbe	ZV		25 µg/kg			IKSE
D		A	0,0001 µg/l		Vorschlag	Frimmel, 2002

- DEU = Deutschland
 A = aquatische Lebensgemeinschaft
 QZ = Qualitätsziel (quality objective)
 ZV = Zielvorgabe
 IKSR, 2000 = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000
 Frimmel, 2002 = Frimmel et al. (2002) im Auftrag der LAWA

Die Arbeitsgemeinschaft zum Schutz der Elbe (ARGE ELBE) hatte außerdem zusammen mit dem Umweltbundesamt ein 7-stufiges Klassifizierungssystem für schwebstoffbürtige Sedimente erarbeitet (Klasse I: Hintergrundwert, unterhalb der Nachweigrenze; Klasse IV: Sedimente sind gänzlich von der Umlagerung ausgeschlossen). Es dient der Auswertung von Organozinn-Messdaten des Elbeflussystems. Im Hinblick auf die EU-Wasserrahmenrichtlinie wurde dieses System überarbeitet in ein Schema mit fünf Gütestufen.

Sonstiges

Gefahrstoff- und Chemikalienverbotsverordnung

Mit Regelungen innerhalb der Gefahrstoffverordnung (1990) und der Chemikalienverbotsverordnung (1993) wurde die EU-Richtlinie 89/677/EWG in nationales Recht umgesetzt. Danach besteht ein Verbot des Inverkehrbringens sowie ein Verwendungsverbot von zinnorganischen Verbindungen als Antifoulingfarbe für Schiffskörper mit einer Gesamtlänge von weniger als 25 m und zur Aufbereitung von Wasser im industriellen, gewerblichen oder kommunalen Bereich, unabhängig von seiner Verwendung. Außerdem sind zinnorganische Verbindungen als giftig und umweltgefährlich eingestuft, es gelten die R-Sätze 21, 25, 36/38-48/23/25, 50/53. Über die TRGS (Technischen Regeln für Gefahrstoffe) 516 „Antifouling-Farben“ von 1996 wurden außerdem die sicherheitstechnischen und arbeitsmedizinischen Anforderungen für diesen Bereich festgelegt. Insbesondere sind darin Hinweise zur Entfernung der Altfarbe, zum Neuanstrich, zur Abfallsorgung und zur Wasserreinigung enthalten.

Die verschärften Anforderungen nach der EU-Richtlinie 1999/51/EG wurden im Juni 2000 in die Gefahrstoff- und in die Chemikalienverbotsverordnung aufgenommen. Danach ist der Einsatz zinnorganischer Verbindungen auf Bootskörpern aller Schiffe verboten, die überwiegend auf Binnenwasserstraßen und Seen eingesetzt werden. Zusätzlich ist die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen in Antifouling-Farben verboten, deren Bestandteile nicht chemisch gebunden sind.

Weitere Regelungen

- Nach der Bodenseeschifffahrtsverordnung von 1985 sind Unterwasseranstriche, die mehr als 1 Prozent organische Zinnverbindungen enthalten, verboten. Darüber hinaus sind seit 1987 Schiffsfarben, deren biozide Zusätze ins Wasser übergehen können, als Anti-Fouling für Schiffe unzulässig.
- Die von der Bundesregierung im Jahr 2001 vorgelegte nationale TBT-Verbotsverordnung wurde von der EU-Kommission aufgrund den damit verbundenen Handelsbeschränkungen und der zum damaligen Zeitpunkt noch anstehenden endgültigen Entscheidung der Internationalen Seeschifffahrtsorganisation (IMO) abgelehnt. Mit dieser Verordnung sollte die Abgabe und Verwendung von Schiffsanstrichen, die zinnorganische Verbindungen (z. B. TBT) enthalten, vollständig verboten werden (mit Ausnahmeregelung bis Ende 2002). Darüber hinaus sollten auch der Verkauf und die Verwendung zinnorganischer Verbindungen zur bioziden Behandlung von Schwerttextilien (Zeltplanen, LKW-Planen) und von bestimmten Bedarfsgegenständen (Kleidung, Windeln) untersagt werden.

Internationale Regelungen

Innerhalb der EU wurde 1989 über die Richtlinie 89/677/EWG die Verwendung TBT-haltiger Antifouling-Anstriche bei Schiffen <25m und auf Geräten und Einrichtungen jeder Art, die in der Fisch- und Muschelzucht eingesetzt werden, verbo-

ten. Verbindungen dürfen nicht im Einzelhandel öffentlich verkauft, sondern nur in Verpackungen von >20 l an professionelle Anwender abgegeben und entsprechend gekennzeichnet werden. Die Einstufungs- und Kennzeichnungspflichten wurden über die Richtlinie 92/69/EWG erlassen. Über die Richtlinie 1999/51/EG (5. Anpassung des Anhangs I der Richtlinie 76/769/EWG) wurden die Anforderungen vor dem Hintergrund der Entwicklungen in der Internationalen Seeschifffahrtsorganisation (IMO) verschärft (s. o.). Als Übergangsmaßnahme können Österreich und Schweden strengere Vorschriften für die Verwendung von TBT beibehalten (EU, 1999).

In verschiedenen Stofflisten zu EU-Regelungen werden organische Zinnverbindungen als gefährliche Stoffe aufgeführt z. B. Liste 1 der Richtlinie 80/68/EWG (Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe) oder Liste 1 der Richtlinie 76/464/EWG (Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer).

In anderen Staaten bestehen teilweise bereits seit mehreren Jahren Beschränkungen für die Verwendung TBT-haltiger Farben. Tabelle 2.32-5 gibt eine aktuelle Übersicht. Die Internationale Seeschifffahrtsorganisation hat im Oktober 2001 ein Verbot von TBT-haltigen Schiffsanstrichen verabschiedet. Demnach dürfen ab 2003 TBT-Anstriche nicht mehr aufgetragen werden. Bereits bestrichene Schiffe dürfen bis maximal Anfang 2008 die TBT-haltigen Farben weiter benutzen. Damit das Verbot rechtlich bindend ist, müssen mindestens 25 Staaten, die zusammen 25 Prozent der Weltschiffstonnage repräsentieren, die Konvention ratifizieren. Zur Umsetzung der IMO-Konvention wurde von der Europäischen Kommission ein Richtlinien-Entwurf zur Anpassung der Richtlinie 76/769/EWG erarbeitet, der ein Verbot des Inverkehrbringens und der Anwendung von zinnorganischen Verbindungen in Antifoulings ab 2003 vorsieht. Diese Richtlinie soll bis Oktober 2002 von den Mitgliedsstaaten umgesetzt werden³⁶.

Einstufung und Kennzeichnung

Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	0,05 mg/m ³ (bezogen auf TBTO) bzw. 0,02 mg/m ³ (bezogen auf Zinn)
R+S-Sätze	R21, R25, R36/38-48/23/25, R50/53

³⁶ Für Deutschland bedeutet dies eine Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung und der Gefahrstoffverordnung.

Tabelle 2.32-5: Übersicht über Beschränkungen für die Verwendung TBT-haltiger Farben (Damodaran et al., 1998; Scharf/Sandrock, 2001; Hoch, 2001)

Land	Totalverbot	bei Schiffen <25m verboten	bei Schiffen <25m verboten, Ausnahme: Aluminiumboote	Emissionsraten von Schiffen >25m (TBT/cm ² /Tag)
Frankreich	X			
Österreich	X			<5 µg
Schweiz	X			
Schweden	X			
Japan	X			
Australien	X			
Neuseeland	X			
USA	X (bei einigen Bundesstaaten)		(X)	<4 µg (trifft nicht auf alle Bundesstaaten zu)
Kanada			X	<4 µg
Großbritannien		X		
Holland		X		
Irland		X		
Andere EU-Staaten		X		
Südafrika		X		

2.32.5 Emissionspfade

2.32.5.1 Emissionen bei der Herstellung und Verarbeitung

Im Abwasser des einzigen TBT-Herstellers in Deutschland (Crompton, ehemals Witco, Bergkamen) wurden die TBT-Konzentrationen seit Mitte der 90er Jahre durch verschiedene Maßnahmen deutlich gesenkt. Für das Jahr 2000 wird von der IKSР für die in Nordrhein-Westfalen eingeleitete Fracht an zinnorganischen Verbindungen ein Wert von 147 kg angegeben (IKSR, 2002). Nach einer älteren Quelle (1989) lag der geschätzte Eintrag bei 730-980 kg TBT-Kation pro Jahr (UMK-AG, 2000). Durch eine in 2002 in Betrieb genommene verbesserte Abwasserbehandlung (u. a. mit zusätzlicher Flockung/Fällung und Flotation) werden die

Abwasserfrachten nochmals deutlich gesenkt. Die zusätzlich zu erwartende Emissionsminderung wird auf über 90 Prozent geschätzt (Stangl/Becker, 2002).

Zusätzlich entstehen verfahrensbedingt auch bei der Produktion anderer Organo-zinnverbindungen geringe Mengen an Tributylzinnverbindungen. Dies betrifft verschiedene Firmen und Standorte in Deutschland (z. B. BNT Chemicals, Bitterfeld; AKCROS Chemicals, Greiz und Lampertheim; früher auch das inzwischen insolvente Unternehmen Organotin Chemie, Bitterfeld). Für Hessen wird von der IKSР eine Emission von 9 kg an zinnorganischen Verbindungen im Jahr 2000 angegeben. Im Rahmen der IKSE-Bestandsaufnahme wurde für die verschiedenen Standorte im Elbegebiet eine Organozinnfracht von insgesamt 717 kg für das Jahr 2000 ermittelt (IKSE, 2001). Der darin enthaltene Anteil an Tributylzinn dürfte allerdings sehr gering sein: Die aktuellen Untersuchungen in Bitterfeld ergaben bspw. bei 25 Untersuchungen nur einen Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l.

Alle drei bis fünf Jahre werden Hochseeschiffe in Werften trockengelegt, um die TBT-Anstriche zu erneuern. Vor dem Neuanstrich werden z. T. in den Docks die verbliebenen Schichten der Farbe entfernt. Dabei können große Mengen TBT-haltigen Staubes und Abwassers aus den offenen Reparaturdocks in die Hafenbecken und Flüsse gelangen. Trockendockabwässer während des Farbauftags enthalten 380-7.800 ng/l TBT. Reinigungsabwässer des Trockendocks enthalten 540-9.900 ng/l TBT (Krinitz/Stachel, 1999). Beim Aufbringen der neuen Farbe erreichen nur ein Teil den Schiffsrumpf, der Rest wird als sogenannter „Overspray“ vom Wind in die Umgebung getragen (Angaben schwanken hier zwischen 2-8 Prozent und bis zu 40 Prozent; Krinitz/Stachel, 1999; UMK-AG, 2000). Die Werften sind dadurch in Häfen wie Hamburg oder Bremerhaven für ca. 40 Prozent, der laufende Schiffsverkehr für 60 Prozent der TBT-Einträge verantwortlich (Krautter/Maack, 2000).

Eine flächendeckende Überprüfung des Einzelhandels für Bootszubehör, des Farbgroßhandels sowie der Werften in Niedersachsen im Jahr 1999 ergab, dass auf den Werften wesentliche Bestimmungen der TRGS 516 nicht eingehalten wurden. Bei fast allen größeren Werften waren keine größeren Wasserreinigungsanlagen vorhanden, so dass kontaminierte Abwässer ungehindert in die Gewässer gelangen konnten. Inzwischen wurden bei mehreren Werften Emissionsminderungsmaßnahmen umgesetzt (Niedersächsisches Umweltministerium, 2001). Auch in Hamburg wurden in den vergangenen Jahren erhebliche Anstrengungen zur Verringerung der Emissionen aus Werften unternommen. Für die Hamburger Werft Blohm + Voss wurde ein Abwassererfassungssystem einschließlich eines Brauchwasserkreislaufs für das Dockabwasser errichtet, über das 80 Prozent der TBT-Fracht zurückgehalten wird. Durch eine öffentlich geförderte, zusätzliche Behandlungsanlage soll eine über 99-prozentige Elimination erreicht werden. Die Behandlung erfolgt dabei über ein optimiertes Fällungs- und Flockungsverfahren und eine UV- Bestrahlung. Die Maßnahmen sind inzwischen umgesetzt (Hamburger Umweltbehörde, 2001).

Die Verarbeitung bzw. Verwendung von TBT als Hilfsreagenz in organischen Synthesen verläuft dagegen in geschlossenen Kreisläufen. Rückstände aus Pharmasynthesen werden in Deutschland ausnahmslos verbrannt. Ein Eintrag in die Umwelt aus diesem Bereich ist bei sachgerechter Handhabung nicht zu erwarten (UBA, 2000a).

2.32.5.2 Emissionen aus der Nutzung und Entsorgung von Produkten

Der wichtigste Eintragsweg von TBT in die Umwelt ist in der Auslaugung von Antifoulingfarben zu sehen. Die Emissionsrate von TBT aus SPC-Antifoulinganstrichen schwankt zwischen 0,1 und 2,8 µg/cm²*d (Krinitz/Stachel, 1999). In einigen Ländern ist als maximale Freisetzungsrates 4 µg/cm²*d festgeschrieben. Aufgrund seiner bestimmungsgemäßen Freisetzung ist davon auszugehen, dass das in diesem Bereich eingesetzte TBT bis auf die bei der Verarbeitung emittierten Mengen (Entfernen des Altanstrichs) vollständig in die Gewässer gelangen. Die bisherigen Beschränkungen für TBT-haltige Anstriche für Boote unter 25 m Länge hatten für den Gesamteintrag an TBT nur eine begrenzte Wirkung, da der Marktanteil der Freizeitboote am Absatz von Antifouling-Farben nur ca. 10 Prozent beträgt (Lepper et al., 1999)³⁷.

Der Gesamteintrag von TBT in die Nordsee durch die Verwendung als Antifoulingfarbe wurde auf 45 t/a geschätzt (UMK-AG, 2000). Nach einer anderen Quelle beträgt der TBT-Eintrag in die Nordsee durch Schiffsverkehr 68 t/a, wobei der überwiegende Anteil dieser Emissionen während des Aufenthalts in Häfen entsteht (Davies et al., 1998). Für Niedersachsen liegt die TBT-Belastung durch die das niedersächsische Wattenmeer passierende und niedersächsische Häfen anlaufende Schiffe bei 10-17 t pro Jahr. Dagegen wird der TBT-Eintrag ins Wattenmeer über die Flüsse mit ca. 100 kg/a als wesentlich geringer geschätzt (Niedersächsisches Umweltministerium, 2000). In der Vergangenheit führte auch die Verwendung von TBT-haltigen Antifoulings bei der Binnenschifffahrt zu Emissionen. Hierzu liegen jedoch keine Abschätzungen vor. Durch die Anpassung der Chemikalienverbotsverordnung an die EU-Richtlinie 1999/51/EG im Jahr 2000 ist diese Anwendung allerdings inzwischen verboten.

Bei verschiedenen Kontrollen wurde festgestellt, dass trotz des seit mehreren Jahren bestehenden Verbots immer noch zinnorganische Antifouling-Farben für Sportboote verwendet werden. Nach Angaben des schleswig-holsteinischen Umweltministeriums wurden bspw. im Februar 2000 bei 18 von 50 überprüften Booten unzulässige Antifoulings ermittelt.

Neben dem Hauptanwendungsgebiet Antifoulingfarben müssen jedoch auch Emissionen aus anderen TBT-Anwendungen berücksichtigt werden, da z. B. erhöhte

³⁷ Für den lokalen Bereich bspw. in Yachthäfen kam es jedoch zu deutlichen Verbesserungen.

Gehalte im Klärschlamm nicht auf Antifoulinganstriche zurückgeführt werden können (Kaiser et al., 1998, S.64). Eine mögliche Emissionsquelle sind Holzschutzmittel. Nach Herstellerangaben werden in Deutschland keine Tributylzinnverbindungen mehr in Holzschutzfarben verarbeitet, jedoch können durch früher behandeltes Holz bzw. durch importiertes Holz TBT-Emissionen verursacht werden³⁸. Etwa 5 Prozent des als Holzschutzmittel auf einen Stamm aufgetragenen TBTO entweicht in den umliegenden Boden (Kaiser et al., 1998).

Mögliche Eintragsquellen sind außerdem Textilien sowie Kunststoffprodukte. Nach Untersuchungen des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) sind bestimmte Bekleidungstextilien mit TBT und anderen organischen Zinnverbindungen belastet. Gefunden wurden TBT-Gehalte von bis zu 99,1 µg/kg Textilien (BgVVa, 2000a). Als bisher gemessene Maximalkonzentration in Bekleidungstextilien (Polstereinsatz in Radlerhosen) wird ein Wert von 110 mg/kg angegeben (BgVVa, 2000b). Untersuchungen ergaben außerdem TBT-Belastungen in Badeartikeln aus Weich-PVC (Schwimmflügel, Wasserbälle und Luftmatratzen) mit Konzentrationen zwischen 0,9 bis 26,2 µg/kg. TBT wurde bereits in Fußballtrikots, T-Shirts, Gartenschläuchen, Sportschuhen, Innenraumfarben, Fußsprays, PVC-Bodenbelägen, Babywindeln, Spielzeug und Silikon-dichtmassen nachgewiesen. Ursache der TBT-Belastungen können die in Mono- und Diorganozinnverbindungen enthaltenen TBT-Verunreinigungen sein oder auch der Import TBT-belasteter Produkte aus anderen Staaten.

In Mono- und Diorganozinnverbindungen (Verbrauch ~5.300 t/a, Marktanteil der Butylzinnverbindungen davon ~35 Prozent) entstehen jährlich etwa 17,5 t TBT als technische Verunreinigung in Kunststoffen³⁹. Diese Verbindungen werden als Stabilisatoren in speziellen Polyurethanen, Polyestern, RTV-Silikonen und speziellen PVC-Anwendungen eingesetzt. Bei einer angenommenen Migration von insgesamt 5 Prozent aus der Polymermatrix der Produkte wird ein maximaler TBT-Umwelt-eintrag von 875 kg/a über diesen Pfad abgeschätzt (UBA, 2000a). Davon könnte ein Teil in die aquatische Umwelt gelangen.

Untersuchungen im Einzugsgebiet einer österreichischen kommunalen Kläranlage zeigen, dass die Verursacher der TBT-Belastungen im Abwasser (TBT-Zulaufkonzentration von im Mittel 0,03 µg/l) zum einen Indirekteinleiter sind (Chemiebetrieb - nur Verarbeitung, keine Produktion -, holz- und metallverarbeitender Betrieb, Wä-

³⁸ TBT wurde hauptsächlich zur Imprägnierung von Holz für den Außenbereich wie z. B. Fensterrahmen, Paneele und Giebel eingesetzt. In verschiedenen EU-Staaten wird TBT im Holzschutzbereich (z. B. Fensterrahmen) noch verwendet.

³⁹ Bspw. lag die höchste, experimentell nachgewiesene Konzentration von TBT in **PVC-Böden** bei 3 mg/kg in Form von Zinn oder 8 mg/kg in Form von TBTCl (Migration bei 40°C in die Raumluft). Untersuchungen zur Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Bodenbelägen im Auftrag des Verbandes kunststofferzeugender Industrie (VKE) ergaben für ein „worst case“-Szenario eine Emission von 0,013 mg/m²/Tag (FABES, 2000).

scherei), zum anderen aber auch die Haushalte selbst zur Belastung nennenswert beitragen (Fürhacker et al., 1999)⁴⁰.

Mersiowsky et al. (2001) untersuchten Deponiesickerwässer hinsichtlich der Belastung mit Organozinnverbindungen. TBT konnte dabei nur selten nachgewiesen werden mit Konzentrationen unter 1 µg/l.

2.32.5.3 Zusammenfassung der Emissionsdaten

Die Relevanz der verschiedenen Anwendungsbereiche für den Eintrag von TBT in die Gewässer ist in Tabelle 2.32-6 dargestellt. Durch verschiedene Anwendungsbereiche werden Belastungen mit TBT in kommunalem Abwasser verursacht. Bei der Abwasserbehandlung in biologischen Kläranlagen wird TBT überwiegend an Klärschlamm gebunden. Aus der durchschnittlichen TBT-Konzentration im Klärschlamm (ca. 0,05 bis 0,1 mg/kg TBT) und der Klärschlammmenge in Deutschland (2,48 Mio. t; StaBu, 2001) ergibt sich die im Klärschlamm enthaltene TBT-Menge mit 130 – 250 kg/a. Über die Eliminationsrate bei der Abwasserbehandlung (ca. 80 Prozent, siehe Kap. 2.32.1)⁴¹ kann zurückgerechnet werden auf die TBT-Fracht im Kläranlagenzulauf, die danach zwischen 160 und 320 kg/a liegt. Die TBT-Emissionen in die Gewässer (12 Prozent der Zulaufbelastung) liegen damit zwischen 20 und 40 kg/a. Die Werte für die Zulaufbelastung liegen in der Größenordnung der abgeschätzten Umwelteinträge über die TBT-Verunreinigungen in anderen Organozinnverbindungen. Dieser Pfad könnte damit Hauptverursacher der TBT-Belastungen in kommunalem Abwasser sein.

Die Ergebnisse der Abschätzungen sind in Tabelle 2.32-7 und Abbildung 2.32-4 zusammengefasst.

⁴⁰ Die Reinigungsleistung der Kläranlage konnte nicht genau bestimmt werden, da die Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenzen lagen.

⁴¹ Aufgrund der geringen Abbaubarkeit der TBT-Verbindungen wird davon ausgegangen, dass die bei der Abwasserbehandlung eliminierte Fracht vollständig in den Klärschlamm verlagert wird.

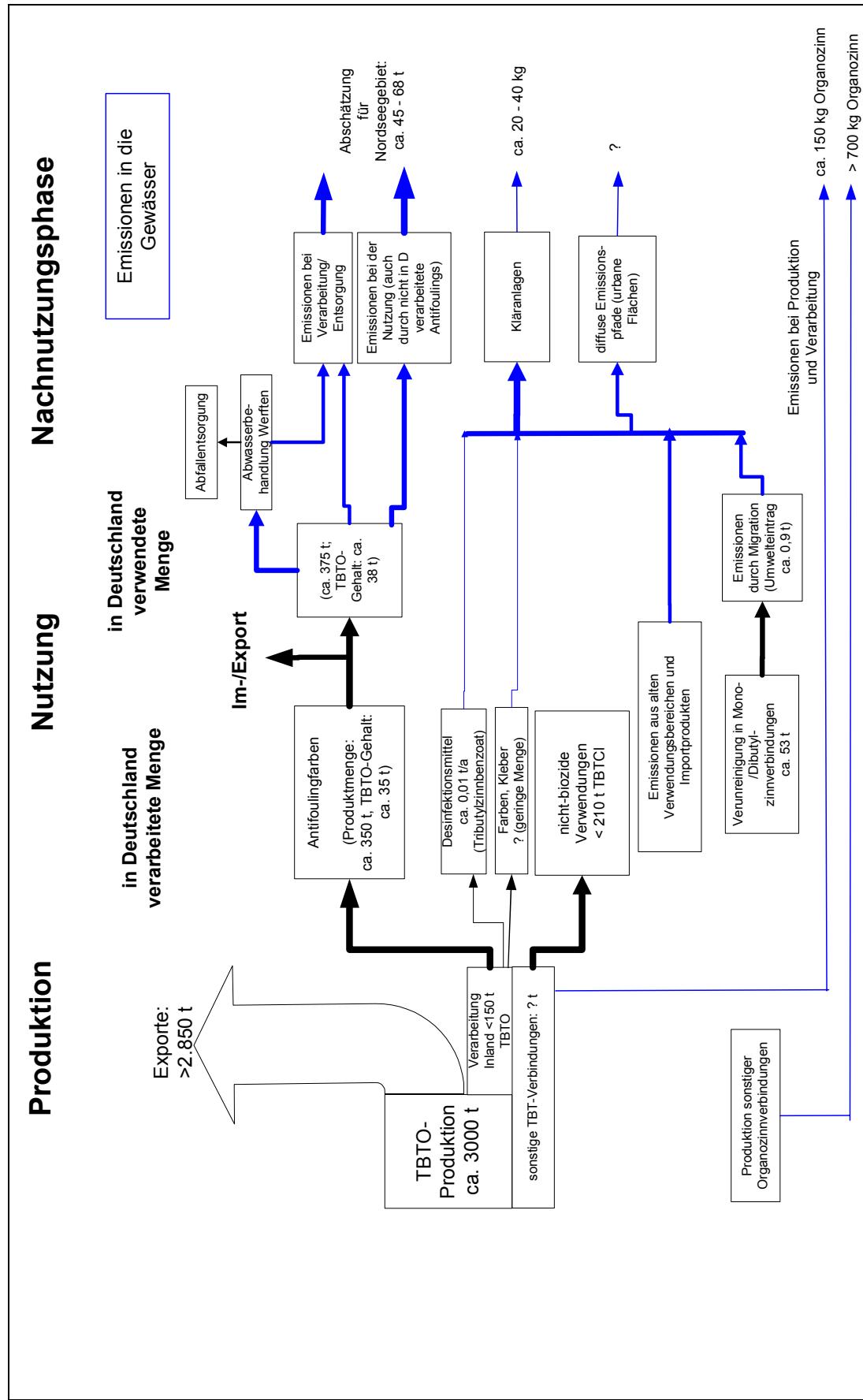
Tabelle 2.32-6: Relevanz der TBT-Anwendungsbereiche für Gewässerbelastungen

Anwendung	TBT-Verbrauchs-/ Emissionsmenge in Deutschland	Eintragspfad	Trend
Antifoulingfarben	wichtigster Verwendungs- (<150 t/a in D) und Emissionsbereich in D; in der Binnenschifffahrt zwischenzeitlich verboten; bei der Verarbeitung Emissionsrückgang durch verbesserte Rückhaltemaßnahmen; z.T. unzulässige Anwendungen bei Booten < 25m	direkt; bei der Verarbeitung ggf. über Kläranlage	IMO-Beschluss: ab 2003/2008 verboten
Industrieller Holzschutz	in D eingestellt; Emissionen durch Restbestände behandelter Hölzer und Importe möglich	z.T. direkt, z.T. Kanalisation/ Kläranlage	abnehmend; (Importmengen: ?)
Silikondichtmassen	bis 1999 geringe TBT-Mengen (< 10 t/a); (Rest-) Emissionen durch verbaute Materialien möglich	Kanalisation / Kläranlage	abnehmend
Textilausrüstung	seit 1999 eingestellt; ggf. Emissionen durch Textil-Importe sowie durch TBT-Verunreinigungen in anderen Organozinnverbindungen	Kanalisation / Kläranlage	?
PIB- Dachbahnen	früher großer Verwendungsbereich (ca. 150 t/a); seit 1994 eingestellt; (Rest-) Emissionen durch verbaute Materialien	Kanalisation/ Kläranlage	abnehmend
Desinfektionsmittel	TBT-Verwendung weitgehend eingestellt (ca. 0,01 t/a)	Kanalisation/ Kläranlage	abnehmend
Konservierung wasserbasierter Dispersionsfaben	weitgehend eingestellt, noch in Produkten für „professionelle Verwender“	Kanalisation / Kläranlage	abnehmend
Nicht-Biozid-Anwendung: - Organische Synthesemittel - Ausrüstung von Kunststoffen mit Spezialanwendung	- Verwendung in geschlossenen Systemen (< 200 t/a) - geringe Mengen, keine TBT-Freisetzung (< 5 t/a)	kein Eintrag	nicht relevant
Verunreinigung von Mono- und Dibutylzinnverbindungen	Entstehung von etwa 17,5 t TBT; bei einer Migrationsrate von 5 % Umwelteintrag von ca. 875 kg/a	Kanalisation/ Kläranlage	?

Tabelle 2.32-7: Zusammenfassung der Emissionsabschätzungen für TBT für Deutschland

Produktion	<ul style="list-style-type: none"> • TBT-Verbindungen • sonstige Organozinnverbindungen 	<ul style="list-style-type: none"> • 147 kg/a Organozinn (!) im Jahr 2000 (erhebliche Emissionsminderung um ca. 90 % für 2002 geplant); • >700 kg/a Organozinn (geringer Anteil an TBT-Verbindungen)
Verarbeitung		<ul style="list-style-type: none"> • bzgl. Antifouling (Overspray, Dockabwässer): siehe Nutzungsphase
Nutzungsphase	<ul style="list-style-type: none"> • Antifouling • sonstige Verwendungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Nordsee-Gebiet: 45-68 t/a • Einträge über Kläranlagen: 20 – 40 kg/a „Umwelt“-Einträge über Verunreinigungen in Mono- / Dibutylzinnverbindungen ca. 875 kg/a
Entsorgung		<ul style="list-style-type: none"> • bzgl. Entfernen von Antifoulinganstrichen: siehe Nutzungsphase • Deponien: sehr geringe Emissionen

Abbildung 2.32-4: Stoffflüsse für die TBT-Produktion und -Verwendung und daraus resultierende Emissionen für Deutschland (Stand bzgl. der angegebenen Daten: 1999)



2.32.6 Handlungsmöglichkeiten

Die mittleren TBT-Konzentrationen in Nord- und Ostsee liegen zwischen 10 bis 30 ng/l. In Binnengewässern sind die Belastungen deutlich gesunken und liegen inzwischen unter diesen Werten, teilweise bereits unter der Nachweisgrenze. Dagegen sind die Belastungen in Hafenbereichen noch deutlich höher. Die bestehenden Zielvorgaben werden teilweise deutlich überschritten. Deshalb ergibt sich Handlungsbedarf zur weiteren Reduzierung der TBT-Emissionen, zumal die Tributylzinnverbindungen als prioritär gefährliche Stoffgruppe eingestuft wurden und somit eine vollständige Vermeidung der Emissionen innerhalb der nächsten 20 Jahren zu erzielen ist. Forschungsbedarf ergibt sich hinsichtlich der Anwendung verbesserter Analysenmethoden, die zur Überwachung der Zielvorgaben geeignet sind.

Emissionsminderungsmaßnahmen

Wichtigste Maßnahme zur Verringerung der TBT-Emissionen ist die Umsetzung des von der IMO beschlossenen Totalverbots von TBT-haltigen Antifoulingfarben bis 2003 bzw. 2008. Allerdings ist damit aufgrund der noch vorhandenen Reste in behandelten Materialien nur ein langsam nachlassender Eintrag in die Umwelt zu erreichen. Außerdem können in Ländern, die sich nicht der IMO-Konvention anschließen, weiterhin TBT-haltige Antifoulings verwendet und damit bspw. auch im Bereich der Nord- und Ostsee Emissionen verursacht werden. Im Folgenden werden die derzeit zur Verfügung stehenden Alternativen zu TBT-haltigen Antifoulings kurz beschrieben. Bei der Bewertung möglicher Alternativen sind grundsätzlich folgende Ansätze und Anforderungen zu berücksichtigen (Krinitz/Stachel, 1999):

- sehr spezifische Toxizität für die wichtigsten Fouling-Organismen und Unschädlichkeit für andere Organismen oder
- Verhinderung der Besiedlung durch marine Organismen durch nicht-toxische Strategien (z. B. Verhindern des Festsetzens) oder
- nur sehr lokale toxische Wirkung verbunden mit einem raschen Abbau der toxischen Substanz und
- der Zweck sollte schon in geringer Dosierung erfüllt werden.

➤ Antifouling-Anstriche mit anderen Bioziden:

Ein Ansatz besteht in der Verwendung von Antifouling-Anstrichen auf Kupfer-Oxid-Basis, bei denen entsprechend den TBT-haltigen Farben auch zwischen ablativen und SPC (Self Polishing Copolymers)-Antifoulings unterschieden wird. Diese Anstriche werden bereits in großem Umfang eingesetzt, z. T. auch bei Hochseeschiffen (Deutsches Lackinstitut, 2000). Nach Einschätzung des Umweltbundesamtes kommen nur die Cu-SPCs als Alternativen in Frage, da nur diese eine vergleichbare Wirksamkeit und vor allem Wirkungsdauer aufweisen. Außerdem enthalten die ablativen Cu-Antifoulings im allgemeinen synthetische organische Bio-

zide („booster“, z. B. Irgarol® 1051, Sea-Nine™ 211, Zink-Pyrithion), die ökotoxikologisch bedenklich sind (Ranke/Jastorff, 2000). In einigen Ländern wie Niederlande und Schweden (Verbot nur für die Ostküste) sind kupferhaltige Antifoulings verboten, in Dänemark gilt ein Verbot für Irgarol- und Diuron-haltige Antifoulings. Das UBA bewertet die Cu-SPCs als nicht umweltfreundlich, aber als „weniger umweltschädlich“ im Vergleich zu TBT-haltigen Antifouling-Farben (UBA, 2000a).

➤ Biozidfreie Antifouling-Anstriche:

- **Antihaft-Farben:** An der Entwicklung von Antihaft-Farben, die aus Silikonverbindungen, Wachsen oder Teflon bestehen, wird intensiv gearbeitet. Sie erschweren das Festsetzen und erleichtern die Säuberungen erheblich, wobei die Silikonverbindungen die höchste Effizienz erreichen. Selbstreinigung tritt bereits bei Strömungen zwischen 0,5-1 m/s und durch das Eigengewicht der Fouling-Organismen auf (Krinitz/Stachel, 1999). Silikone stellen bisher die einzigen biozidfreien Beschichtungen dar, die im Süß- und Salzwasser ohne zeitliche Beschränkung gereinigt werden können. Wirtschaftlichkeitsberechnungen ergaben für den Bootseigner einen vertretbaren Mehraufwand von 500-600 DM pro Saison. Auch der Zeitaufwand für die Reinigung wird, bei gemessenen 25 Minuten pro Reinigungsvorgang bei Sportbooten von 6-15 m Länge, als vertretbar bewertet (UBA, 2000b). Nachteile von Silikonverbindungen sind:
 - Bei längeren Liegezeiten im Hafen kommt es zum Besatz mit Organismen (der jedoch leicht entfernt werden kann).
 - Schlechte mechanische Eigenschaften, wodurch der Anstrich bei Grundberührung o.ä. leicht beschädigt wird. Dadurch wird Silikon, das in der Umwelt praktisch nicht abgebaut wird, in aquatische Ökosysteme eingetragen. Bzgl. der Ökotoxizität von Silikonverbindungen besteht Forschungsbedarf (Watermann et al, 1999).
 - Aufwendige Verarbeitung und sehr aufwendige Reparatur.
 - Hoher Preis (5-100fach gegenüber anderen Antifoulinganstrichen).
 - Höhere Gefahr des Einschleppens fremder Tier- und Pflanzenarten aufgrund des stärkeren Bewuchses (Nehring, 2001).
- **Hydro-viskose Beschichtung:** Eine hydro-viskose Beschichtung von Schiffsoberflächen hat die Eigenschaft im Wasser aufzuquellen und dadurch sowohl den Reibungswiderstand zu vermindern, als auch den Ansatz des Bewuchses zu verhindern. Wird das Schiff aus dem Wasser genommen, wird die Beschichtung sehr hart und strapazierfähig. Sie kann bei Bedarf ohne Beschädigung abgereinigt werden (Watermann et al, 1999).
- **Elektrochemische Bewuchsschutzverfahren:** Durch Strom können ständig wechselnde pH-Werte an der Oberfläche von Schiffsrümpfen induziert werden, so dass sich Wasserorganismen nicht festsetzen können. Vor der großtechnischen Anwendung muss geklärt werden, wie sich die an großen Flächen ausgebildeten

elektrischen Felder auswirken und ob das bei der Elektrolyse von Seewasser entstehende Chlor die marine Umwelt gefährdet. Versuche ergaben, dass unter optimierten Bedingungen kein freies Chlor messbar ist und nur Organismen beeinflusst werden, die sich auf oder unmittelbar an der zu schützenden Fläche befinden. Das System wurde von bioplan (Institut für Angewandte Biologie und Landschaftsplanung, Großstöv) entwickelt und erprobt. Die Kosten werden auf 72 DM/m² zu schützender Fläche geschätzt und liegen damit um das etwa 2,2-fache höher als herkömmliche Antifouling-Farben. Allerdings sind die Folgekosten voraussichtlich geringer. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich das System je nach Bedarf steuern lässt. Im Gegensatz zur konstanten Diffusion aus Antifouling-Anstrichen lässt sich so der Schutz dann aktivieren, wenn der Bewuchsdruck am höchsten ist (Liegezeit im Hafen; UBA, 1997; UBA, 2000b)

- **Selbstpolierende Beschichtungen:** Den hydroviskosen Oberflächen in gewisser Weise vergleichbar ist der Effekt von regenerierbaren Oberflächen, wie sie in der Natur ebenfalls vorkommen. Sowohl Algen, Korallen, Krebse und Meeressäuger sind in der Lage, ihre Oberflächen regelmäßig zu erneuern indem sie sich häuten. Sie befreien sich damit von schon angesetztem Bewuchs. Dieses Prinzip wurde bei den bisher in Verbindung mit Organozinnverbindungen eingesetzten selbstpolierenden Antifoulinganstrichen verwirklicht. Neuere Formulierungen versuchen, nur über den selbstpolierenden/schälenden Effekt ohne Zusatz von Bioziden eine ausreichende Antifoulingwirkung zu erzielen (Watermann et al, 2000).

In verschiedenen Pilotprojekten wurde die Wirksamkeit TBT- bzw. biozidfreier Beschichtungen für Schiffe untersucht. Untersuchungen des Niedersächsischen Umweltministeriums zeigten bspw., dass die getesteten Silikonbeschichtungen eine ausreichende bis gute Wirkung besaßen, eine Mikrofaserbeschichtung bei einem langsam fahrenden Schiff sehr wirksam war und auch eine selbstpolierende biozidfreie Beschichtung aussichtsreich war. Als für den marinen Bereich nicht geeignet erwiesen sich Antihafstanstriche auf Teflon- und hydroviskoser Basis. Ergebnisse einer Befragung privatwirtschaftlicher und staatlicher Reedereien, Werften, Farbfirmen und Applikationsfirmen durch das WWF zu Erfahrungen mit TBT-freien Schiffsanstrichen zeigen, dass der Anteil alternativer Produkte wächst. Bereits 10 Prozent der deutschen Reedereien haben bereits bzw. stellen derzeit um (WWF, 2001). Auf dem Weltmarkt werden bereits 10 organozinnfreie Beschichtungen angeboten. Allerdings liegt der Preis der TBT-freien SPCs, die vergleichbare Standzeiten wie die TBT-haltigen Produkte aufweisen können, bei etwa dem 3- bis 5-fachen der TBT-Antifoulings. Biozidfreie Silikonbeschichtungen sind derzeit nochmals deutlich teurer (siehe Übersicht in Tabelle 2.32-8).

Tabelle 2.32-8: Übersicht zu Preisen und Standzeiten gängiger Antifoulingprodukte
(Stand: Oktober 2000; WWF, 2001)

Typ	TBT-SPC	TBT-freie SPC	TBT-freie ablative/konventionelle Beschichtung	biozidfreie Beschichtungen (z. B. Silikon)
Anschaffungspreis (DM/Liter)	9,5 - 14	30 – 50	12 – 24	70 - 90
Standzeiten (Jahre)	bis 5	bis 5	bis 3	bis 5

Minderungsmaßnahmen bei der Verarbeitung:

Ein erheblicher Teil der TBT-Emissionen gelangt bei den Arbeiten in Werften in die Umwelt. Durch die Einhaltung der Bestimmungen der TRGS 516, die entsprechend den o.g. Überprüfungen in Niedersachsen bislang nur unzureichend umgesetzt wurden, bzw. durch eine weitergehende Behandlung der Abwässer könnten die Emissionen deutlich verringert werden.

Neben den Maßnahmen im Hauptanwendungsbereich der Antifouling-Farben könnten zusätzlich Emissionsminderungen durch die weitere Verringerung und die Kontrolle der TBT-Gehalte in Mono- und Dibutylzinnverbindungen und in den diese Verbindungen enthaltenden Produkten (insbesondere auch Importprodukte) erreicht werden. Bezuglich der Ursachen der TBT-Belastungen in kommunalen Abwässern und Klärschlamm und zum Stofffluss bei der Abwasserbehandlung besteht allerdings noch Forschungsbedarf. Die vorliegenden Abschätzungen beruhen auf sehr groben Abschätzungen bzw. auf wenige Einzelmessungen. Die intensiven Forschungsanstrengungen zur Entwicklung eines effektiven Ersatzes von TBT-haltigen Antifoulingfarben sind außerdem fortzuführen und die entwickelten Ansätze müssen anschließend in die breite Anwendung übertragen werden.

3 Zusammenfassende Auswertungen

Die Untersuchungen zu den einzelnen prioritären Stoffen zeigen, dass ihre Relevanz für Deutschland sehr unterschiedlich ist. Bezuglich der Produktions- und Verwendungsmenge dominieren in Deutschland vor allem die Schwermetalle Blei und Nickel (Nickel wird in Deutschland nicht hergestellt, jedoch in großen Mengen verwendet), Kreosot, das bis zu 85 Prozent Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) enthält, Naphthalin, die chlorierten Lösemittel 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan und Trichlormethan, die Pestizide Diuron, Isoproturon sowie Benzol, Diethylhexylphthalat (DEHP), die Nonylphenole und die Tributylzinnverbindungen (TBT), die jedoch überwiegend für den Export produziert werden. Die Produktions- bzw. Verbrauchsmengen liegen bei diesen Verbindungen teilweise über 100.000 t (Blei, Nickel, 1,2-Dichlorethan, DEHP), die Produktionsmenge für Benzol in Deutschland beträgt ca. 2,5 Mio. t/a.

Dagegen werden eine größere Zahl der prioritären Stoffe in Deutschland nicht produziert und auch nicht bzw. nur (noch) in sehr kleinen Mengen eingesetzt. Dazu zählen: Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Pentachlorbenzol, die Pestizide Alachlor, Atrazin und Simazin, Endosulfan und Lindan sowie Pentabromdiphenylether (PBDE), die kurzkettigen Chlorparaffine (SCCP) und Pentachlorphenol (PCP). Trotzdem können auch bei diesen Stoffen noch Gewässerbelastungen auftreten, die bspw. durch zurückliegende Anwendungen, (importierte) Produkte, Altlasten, Verunreinigungen der Sedimente in den Gewässern oder ggf. auch durch illegale Anwendungen verursacht werden können.

Für die Stoffe Hexachlorbutadien, Pentachlorbenzol, Alachlor, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Endosulfan und Pentachlorphenol liegen die vorliegenden Monitoring-Daten unter den bestehenden oder vorgeschlagenen Qualitätsziel- bzw. Zielvorgabewerten. Ähnliches gilt für Dichlormethan, Trichlorbenzole, Trifluralin und Benzol, die zwar in Deutschland produziert bzw. eingesetzt werden, deren Konzentrationen in den Gewässern jedoch ebenfalls erwarten lassen, dass künftige Qualitätsziele weitestgehend eingehalten werden können.

Dagegen sind teilweise deutliche Überschreitungen der bestehenden oder vorgeschlagenen Qualitätsziel- bzw. Zielvorgabewerte bei folgenden Stoffen festzustellen: den vier Schwermetallen, den PAKs sowie den entsprechenden Einzelverbindungen, bei Trichlormethan, Hexachlorbenzol, den Pestiziden Atrazin, Diuron, Isoproturon und Lindan sowie bei den Tributylzinnverbindungen. Bei den Stoffen 1,2-Dichlorethan und Nonylphenol treten in selteneren Fällen Überschreitungen auf.

Aufgrund der vorliegenden Monitoring-Daten bzw. aufgrund der Emissionssituation zeichnet es sich ab, dass bei den PAKs, bei Hexachlorbenzol, Atrazin, Lindan und bei den Tributylzinnverbindungen die Gewässerbelastungen weiter zurückgehen

werden. Eine entsprechend deutliche Tendenz ist dagegen bei den Schwermetallen sowie bei Trichlormethan, Diuron und Isoproturon nicht festzustellen. Bei den Schwermetallen gilt, dass die Belastungen im Vergleich zu den Werten in den 80er Jahren deutlich zurückgegangen sind (vor allem aufgrund einer verbesserten Abwasserbehandlung bei den Punktquellen), dass jedoch in den letzten Jahren keine wesentliche Verbesserung mehr erreicht wurde. Insbesondere bei den Schwermetallen Cadmium und Quecksilber ist aufgrund weiterer bereits vollzogener oder derzeit in der Diskussion befindlicher Maßnahmen jedoch eine Reduktion der Verwendung zu erwarten und damit indirekt auch ein weiterer Rückgang der Gewässerbelastungen.

Für einige der Stoffe (Simazin, PBDE, SCCP, Octylphenol, DEHP) kann die derzeitige Belastungssituation nur ungenügend bewertet werden, da keine aktuellen Daten zu den Konzentrationen in den Gewässern vorliegen bzw. die Höhe der künftigen Qualitätsziele noch nicht absehbar ist.

Bei der Bewertung der aktuellen Belastungssituation ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass nach den Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie für die prioritären gefährlichen Stoffe das Ziel gilt, bis in 20 Jahren die Einträge, Emissionen und Verluste in die Gewässer vollständig zu beenden. Damit kann bei diesen Stoffen auch dann Handlungsbedarf entstehen, wenn neu festgelegte Qualitätsziele eingehalten werden. Bei den bislang elf Stoffen/Stoffgruppen, die als prioritär gefährlich eingestuft wurden, sind sechs, die in Deutschland nicht mehr produziert und auch nicht bzw. kaum noch eingesetzt werden. Von diesen können jedoch Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien als Nebenprodukt bei der Herstellung von chlororganischen Verbindungen oder bei Verbrennungsprozessen entstehen und dadurch in die Gewässer eingetragen werden. Die anderen fünf Stoffe/Stoffgruppen sind die Schwermetalle Cadmium und Quecksilber, die Nonylphenole, die PAks und die Tributylzinnverbindungen. Die Liste wird sich noch um die Stoffe erweitern, die aus der Liste zur Überprüfung als prioritäre gefährliche Stoffe zusätzlich als solche eingestuft werden.

Die wichtigsten Ergebnisse aus Kapitel 2 sind in den Tabellen 3-1 und 3-2 zusammengefasst. Nach § 16 (8) der Wasserrahmenrichtlinie sind binnen zwei Jahren nach Aufnahme eines Stoffes in die Liste prioritärer Stoffe von der Kommission Vorschläge für die Emissionsbegrenzung von Punktquellen vorzulegen. In Tabelle 3-2 wird deshalb unter Handlungsmöglichkeiten dezidiert auf diesen Punkt eingegangen. Grundsätzlich hat in Deutschland aufgrund der in der Vergangenheit bereits umgesetzten Maßnahmen bei den Punktquellen (industrielle und kommunale Kläranlagen) eine deutliche Minderung der Einträge über diesen Pfad bereits stattgefunden, so dass bei vielen Stoffen nur noch geringe Möglichkeiten zur Verringerung dieser Gewässerbelastungen bestehen. Beispielhaft liegen für die Schwermetalle Daten zur Entwicklung der Emissionen zwischen 1985 und 2000 vor, bei denen zwischen den wichtigsten Emissionspfaden unterschieden wird (siehe Abbildung 3-

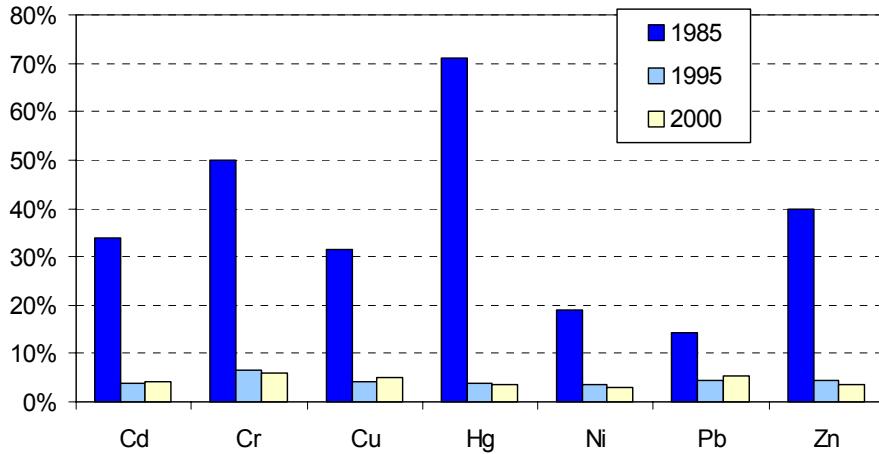
1). Die Ergebnisse zeigen, dass die Emissionen der industriellen Direkteinleiter erheblich zurückgegangen sind (bspw. bei Quecksilber von fast 22 t auf 0,2 t, bei Cadmium von 21,5 t auf 0,5 t). Der Anteil an den Gesamtemissionen ging dadurch ebenfalls deutlich zurück (bei Quecksilber von über 70, bei Cadmium von über 30 Prozent auf jeweils unter 5 Prozent). Bei den kommunalen Kläranlagen waren die Emissionen ebenfalls rückläufig (z. B. bei Quecksilber von 3,5 t auf 1,1 t, bei Cadmium von 9,5 t auf 1,8 t). Aufgrund des deutlich stärkeren Rückgangs bei den industriellen Direkteinleitungen ist der Anteil dieses Bereichs jedoch bei Cadmium konstant geblieben (15 Prozent in 1985 und 2000), bei Quecksilber sogar gestiegen (12 Prozent in 1985, 24 Prozent in 2000). Die hinsichtlich der eingeleiteten Schwermetallfrachten, aber auch der AOX-Frachten weiterhin wichtigste Branche ist die Chemische Industrie. Die wichtigsten Ursachen für den starken Rückgang der eingeleiteten Frachten durch industrielle Direkteinleiter sind (Böhm et al., 2001):

- Verbesserte Abwasserbehandlung und ggf. Teilstrombehandlung in den Betrieben (Umsetzung und Weiterentwicklung der Anforderungen nach § 7a WHG bzw. Anreizfunktion der Abwasserabgabe nach dem AbwAG).
- Die starken wirtschaftlichen Veränderungen in den Neuen Bundesländern nach der Wiedervereinigung, die u. a. zur Schließung zahlreicher umweltbeeinträchtigender Betriebe führten.
- Anschluss von Direkteinleitern an die öffentliche Kanalisation, so dass deren Abwasserfrachten einer zusätzlichen Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen unterliegen und nicht mehr bei den direkt eingeleiteten Abwasserfrachten miterfasst werden. Gleichzeitig wurden auch die Anforderungen für die Indirekteinleiter erhöht.
- Insgesamt ein erheblicher Strukturwandel hin zu weniger abwasserintensiven Branchen und
- die Verringerung des Wasserverbrauchs in der Industrie (abwasserarme/-freie Produktionsverfahren, Wasserkreislaufführung), durch die eine effizientere Abwasserbehandlung ermöglicht wurde.

Außerdem wurde in Deutschland bei einigen Stoffen eine erhebliche Emissionsminderung durch stoffspezifische Einschränkungen erreicht. Hier sind zu nennen:

- Regelungen über das Chemikalienrecht (Stoffverbote oder Anwendungsbeschränkungen bei Pentachlorphenol und Tributylzinnverbindungen),
- Regelungen zu den Pflanzenschutzmitteln (Anwendungsverbote bei Alachlor, Atrazin, Endosulfan, Lindan, Simazin sowie Quintozon; Beschränkungen bei Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Diuron und Trifluralin) und
- freiwillige Vereinbarungen (Alkylphenole, bromierte Diphenylether).

Abbildung 3-1: Anteil industrieller Direkteinleitungen an den Gesamtemissionen verschiedener Schwermetalle in den Jahren 1985, 1995 und 2000 (Fuchs et al., 2002)



Im Hinblick auf die hier behandelten Stoffe verbleiben damit folgende punktförmigen Einträge in Deutschland als besonders relevant:

- die verbliebenen Punktquellen der prioritären gefährlichen Stoffe Cadmium (u.a. Chemische Industrie), Quecksilber (u. a. Chloralkalielektrolyse, sonstige Chemische Industrie), PAKs (Kokereien, Kreosotherstellung), Hexachlorbenzol (Chlorchemie, Aluminiumraffination), Hexachlorbutadien (Chlorchemie), Pentachlorbenzol (Herstellung von Quintozenen), Nonylphenol (Herstellung und Verarbeitung, ggf. Anwendung) und TBT (Herstellung von TBT und anderen Organozinnverbindungen, Verarbeitung und Entfernung in Werften);
- ggf. die punktförmigen Einträge der Substanzen, die nach der derzeit stattfindenden Prüfung ebenfalls in die Gruppe der prioritären gefährlichen Stoffen eingestuft werden könnten wie z. B. Blei (u.a. Sodaherstellung, sonstige Chemische Industrie, Eisen- und Stahlindustrie), Trichlorbenzole (Chemische Industrie), Diuron (Herstellung, kommunale Kläranlagen), Isoproturon (Herstellung, kommunale Kläranlagen), DEHP (Herstellung und Verarbeitung im Kunststoffbereich);
- die punktförmigen Einträge der Stoffe, für die in Deutschland die noch festzulegenden Qualitätsziele überschritten werden; nach den derzeit diskutierten Werten könnte dies der Fall sein bei Blei, Nickel (Chemische Industrie), Anthracen und Naphthalin (Herstellung und Verarbeitung), Trichlormethan und 1,2-Dichlorethan (Chlorchemie), Diuron sowie Isoproturon.

Weitere Emissionsminderungsmaßnahmen müssen insbesondere bei den diffusen Einträgen ansetzen, die entweder über die Verwendung der Stoffe in Produkten (teilweise auch in importierten Produkten) und deren Anwendung oder auch durch

Luftemissionen verursacht werden. Hierzu zählen ebenfalls die über diffuse Verwendungen und Quellen verursachten Emissionen von Schwermetallen und Pflanzenschutzmitteln (Diuron, Isoproturon), die dann über kommunale Kläranlagen punktförmig in die Gewässer eingeleitet werden.

Tabelle 3-1: Überblick über Produktion, Verwendung und Emissionsmengen der Prioritären Stoffe in Deutschland

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Blei	D: 386,7 kt (2000) Tendenz: gleichbleibend davon sekundäre Vorstoffe: 204,0 kt (2000) Tendenz: steigender Anteil EU: 1.587 kt (2000) Tendenz: leicht steigend, steigender Anteil sekundäre Vorstoffe	D:378,7 kt (2000) Tendenz: gleichbleibend Verwendung für Produkte: 311,5 kt (2000) EU: 1.680 kt (2000) Tendenz: schwankend 1990-1993: Rückgang, seither Verbrauch wieder steigend	Mit Abstand wichtigste Verwendung: Akkumulatoren (D und Westeuropa: 55-60 %). Tendenz: gleichbleibend Halzeug, Legierungen (Bau- bereich, Apparatebau, Strah- lenschutz, Schallschutz, La- germetalle, Gewichte, Jagd- schröte)	Aus Produktion und Verar- beitung nur noch relativ geringe Emissionen in Wasser und Luft (Regelun- gen).	Luftemissionen (Beigleitelement) aus Feuerungen, NE-Metalle, Eisen + Stahl, Müllverbrennung, Gießereien, Steine + Erden (große Abluftmengen). Hoher Recyclinganteil (Sekundärblei) von Akkumulatoren, Halbzeug, Formteilen.
Cadmium	D: 1.130 t (2000) nach Rückgang Tendenz 1988 bis 2000 gleichblei- bend; aktuell Halbierung der Produktionsmenge EU: 4.350 t (2000) Tendenz wie in D	D: 750 t (2000) seit 1994 konstant angegebener Wert; deutlicher Rückgang gegenüber 70er Jahre EU: 6.500 t (2000) seit 1980 keine wesentliche Verringerung des Ge- samtnverbrauchs	Batterien heute bei weitem wichtigste Verwendung. Stabilisatoren, Galvanotechnik, Legierungen nur noch sehr ge- ringe Verwendung.	Aus Produktion und Ver- arbeitung nur noch relativ geringe Emissionen in Was- ser und Luft (Regelungen).	Luftemissionen (Beigleitelement) aus Eisen + Stahl, Feuerungen, NE-Me- talle, Müllverbrennung, Steine + Erden (große Abluftmengen). Einträge in die Landwirtschaft durch Cadmiumgehalte in Phosphatküppeln, auch mit Klärschlamm und Wirt- schaftsdüngern. Speicherung in langlebigen Produkten aus früherer Herstellung (insbesondere Bauprodukte aus PVC)

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Nickel	D: keine Produktion EU: 123 kt (2000) Tendenz steigend (auch weltweit)	D: 106,6 kt(2000) Tendenz steigend Verwendung (End Use): 77,1 kt (2000) EU: 396 kt(2000) Tendenz steigend	Wichtigste Verwendungen: korrosionsbeständige und hochfeste Stähle und Nickel- Legierungen; danach Batterien, Nickel-Be- schichtungen, Katalysatoren, Pigmente.	Aus Verarbeitung relativ geringe Emissionen in Wasser und Luft (Regelun- gen). Abtrag von nickelhaltigen Werkstoffen in Kontakt mit großen Wassermengen (Energietechnik, Chemische Industrie, Nahrungsmittel- industrie, Baubereich, Kü- chenfachnik)	Luftemissionen aus Stahlerzeugung und Feuerungen (Begleitelement in Erdöl und Kohle). Mit steigender Verwendung für Edel- stähle und Nickel-Legierungen wird gerechnet. Problemloses Recycling in der Stahl- industrie. Erhebliche Ausfuhrüberschüsse nicht nur bei Stählen und Legierungen, sondern auch bei Endprodukten (Ap- paratebau, Medizintechnik Fahrzeuge, Küchentechnik, Bauprodukte)
Quecksilber	D: keine Produktion EU: 1.170 t (2000) (Spanien, Finnland) Tendenz abnehmend	D: Verwendung < 50 t (2000) keine offiziellen Statistiken EU: ? keine offiziellen Statistiken	Wichtigste Verwendungen: Chloralkalielektrolyse (Amal- gam-Verfahren), Zahnmédizin, Knopfzellen (nur noch < 2 % Hg), Leuchtstofflampen. Nur noch geringe Bedeutung: Messtechnik, Gerätbau, Che- mikalien, Reagenzien	Luft- und Wassermissionen aus Amalgam-Anlagen (rückläufig). Aus Verarbei- tung relativ geringe Emissi- onen (Regelungen). Emissionen aus ungeordne- ter Entsorgung von Produk- ten.	Luftemissionen (Begleitelement) aus Feuerungen, Eisen + Stahl, Müll- verbrennung, Steine + Erden (Große Abluftmengen). Exportüberschuss bei Verbindungen, Zubereitungen, Produkten (Verbrauch größer als Verwendung in D). Große gespeicherte Menge in Produk- ten aus früherer Herstellung (Mess- technik, Geräte). Aufarbeitung von Abfällen/ver- brauchten Produkten ist von Bedeutung (1993: 25 % der verwendeten Menge)

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)	D: Kreosot (Teeröl): 30.000 t in 1998 (Kreosot enthält bis zu 85 % PAK)	D: Kreosol 6.000 t EU: Kreosot 107.000 t	Verwendung von Kreosot als Holzschutzmittel (Verbot des Inverkehrbringens für Teeröle seit 1991, aber Ausnahmegenehmigung z. B. für Eisenbahnschwellen, Telefonmasten)	Eintrag in Gewässer überwiegend indirekt durch Luftemissionen, zum Teil auch über Kreosot in umwelt-offenen Anwendungen als Holzschutzmittel	Emissionen v. a. durch ungewollte Entstehung bei allen Verbrennungsprozessen wie Feuerungen und Verkehr; Aluminiumherzeugung, Kokereien, Eisen- und Stahlproduktion Schätzung Gesamtemissionen: D: 2.221 t/a in 1994 (Atmosphäre) EU: 7.780 t/a in 1990
Anthracen	D: 550 t/a in 1999 wird nur in D produziert	D: Export von 99% der Produktion (nach außerhalb EU) D: 3,0 t im Kreosot EU: 6-7 t/a in 1999	Holzbehandlung (Kreosot), D: Farbstoffe, Spezialitäten wie z. B. Membranen In Deutschland seit 1998 keine Anthracitonproduktion mehr.	Wasseremission aus Anthracenproduktion sehr gering, ca. 75 g/a	gehört zur Stoffklasse der PAK, Emissionen s. dort
Fluoranthen	D: einige t/a	D: 420 t im Kreosot	Forschungszwecke, Fluoreszenzfarbstoffe	Luftemissionen entstehen im Gleichgewicht mit anderen PAK	gehört zur Stoffklasse der PAK, Emissionen s. dort
Naphthalin	D: 69.000 t/a in 1997 EU: 190.000 t/a Welt: 950.000 t/a	D: 44.000 t/a in 1997 D: 300 t im Kreosot EU: 127.000 t/a („aktuell“)	Azofarbstoffe, Phthalsäureanhydrid, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte Alkylderivate und Lösungsmittelbestandteile	Wasseremissionen aus Naphthalinproduktion gering, ca. 3,75 kg/a; nach „worst case“ 297 kg als Zwischenprodukt 15 kg bei Holzimprägnierung	gehört zur Stoffklasse der PAK, Emissionen s. dort Abschätzung des Eintrag in Gewässer indirekt durch Luftemissionen auf Basis schweizer Daten ergibt 12 t/a
1,2-Dichlorethan	EU: 8.800 kt D: 2.800 kt, (1999) Import D: etwa 330.000 t (geschätzt) Export D: etwa 160.000 t (geschätzt)	Verkauf: 450.000 t Rest Einsatz als Zwischenprodukt	mehr als 95 % Zwischenprodukt für Vinylchlorid; weitere Verwendung als Additiv in Treibstoffen und Ölen, Zwischenprodukt, technischer Hilfsstoff, Lösungsmittel	Emissionen bei Herstellung: 68,3 t (Luft), 3,33 t (Wasser) Elbe, industrielle Direkt-einleiter: 0,71 t/a (1999) bzw. 0,86 t/a (2000) Emissionen bei Anwendung: gering im Vergleich zur Herstellung	

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Dichlormethan	EU: 200.000 (1984) EU: 149.000 (1999) EU: Export: 100.000 (1997) D: 80.000 t (1999) D: Import: 11.000 t (1999, geschätzt) D: Export: 70.000 t (1999, geschätzt)	D: Einsatz als Treibmittel (Spraydosen) in den letzten Jahren stark zurückgegangen (freiwillige Beschränkung der Industrie)	vielfältig eingesetzt als bedeutendes industrielles Lösungsmittel weitere Verwendung: Klebef/Lacke, Entfackungsmittel, Metalreinigung, Antidröhnmasse, technische Aerosole	Emissionen bei Herstellung: 77,4 t (Luft) 4,55 t (Wasser) Gesamtemissionen bei der Anwendung: von 1994 bis 1996 von 3.340 t auf 3.650 t leicht gestiegen.	
Trichlormethan (Chloroform)	EU: 282.000 t (1999) EU: Export: 50.000 t D: 67.000 t (1999) D: Import: 30.000 t (1999, geschätzt) D: Export: 48.300 t (1999, geschätzt)	D: es liegen keine exakten Verbrauchszahlen vor	Zwischenprodukt, Laborchemikalien, Pharmazetika, Lösungsmittel, Sonstiges (Extraktionsmittel, Abbeizmittel, Lackverdünner)	Emissionen bei der Herstellung: 1,95 t (Luft) 0,433 t (Wasser) Elbe, industrielle Direktleiter: 2,02 t/a (1999) bzw. 2,87 t/a (2000)	
Hexachlorbenzol	D: keine Produktion seit 1993 EU: keine Produktion	D: kein Verbrauch EU: kein Verbrauch	Früher weites Einsatzgebiet in der Landwirtschaft (Fungizid); außerdem Ausgangsprodukt für die Synthese von Pentachlorthiophenol (Hilfsmittel in der Kautschuk-Industrie).	Emissionen als Nebenprodukt in der Chlورchemie: in 1995 < 10 kg (Luft) < 48 kg (Wasser). Außerdem Emissionen als Nebenprodukt bei der Aluminiumaffination sowie durch Altlasten, Verbrennungsprozesse etc.	Keine kommerzielle Produktion mehr in EU und Nordamerika, tritt als Verunreinigung bei der Herstellung einiger organischer Verbindungen (z. B. Pestizide) auf.
Hexachlorbutadien	D: keine Produktion EU: keine Produktion	D: kein Einsatz EU: kein Einsatz	Ehemalige Verwendungen: Zwischenprodukt für fluorhaltige Schmiermittel, Gummiverbindungen, Lösemittel für Elastomere; hitzeübertragende Flüssigkeit; Kühlmittel in Transformatoren; Hydraulikflüssigkeit; Biozid; früher auch als Pestizid (Weinbau)	Emissionen als Nebenprodukt in der Chlورchemie: In 1995 < 10 kg (Luft) < 14 kg (Wasser). Emittierte Mengen sind insgesamt sehr niedrig.	Keine direkte Produktion mehr, steht aber als Nebenprodukt bei der Synthese organischer Halogenverbindungen wie Tetrachlorethylen, Trichlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff.

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Pentachlorbenzol	D: keine Produktion	Ausschließlich als Ausgangsprodukt für die Herstellung des Fungizids Pentachlornitrobenzol (Quintozen) verwendet. Die ökonomische Bedeutung von Pentachlorbenzol als Vorstufe zu Pentachlornitrobenzol ist allerdings abnehmend, seit in einigen Ländern Beschränkungen für Quintozen umgesetzt wurden.	Emissionen können bei der Nutzung als Ausgangsprodukt für Quintozen-Herstellung entstehen; historisch bedingte Einträge durch frühere Anwendung von HCB und Quintozen, die Pentachlorbenzol als Verunreinigung enthielten.	In Deutschland wurde für Pentachlorbenzol bereits 1992 ein vollständiges Anwendungsverbot ausgesprochen. Auch in Finnland, Schweden, Dänemark, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg, Österreich, Portugal und Italien besteht ein vollständiges Anwendungsverbot. Da Quintozen nicht in Anhang I von 91/414/EEC aufgenommen wird, läuft die Zulassung in der gesamten EU in 2002 aus. Keine abschließenden Aussagen zur zukünftigen Produktion durch BAYER Crop Science aufgrund aktueller Umstrukturierung.	In Deutschland wurde für Pentachlorbenzol bereits 1992 ein vollständiges Anwendungsverbot ausgesprochen. Auch in Finnland, Schweden, Dänemark, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg, Österreich, Portugal und Italien besteht ein vollständiges Anwendungsverbot. Da Quintozen nicht in Anhang I von 91/414/EEC aufgenommen wird, läuft die Zulassung in der gesamten EU in 2002 aus. Keine abschließenden Aussagen zur zukünftigen Produktion durch BAYER Crop Science aufgrund aktueller Umstrukturierung.
1,2,4-Trichlorbenzol	EU 10.000 t (zusammen mit dem 1,2,3-Isomeren) 80 % Export außerhalb der EU	EU: 1.400 t (zusammen mit dem 1,2,3-Isomeren)	80 % Zwischenprodukt, 14 % Prozesslösungsmittel; außerdem: Farben/Lacke, techn. Hilfsstoffe, Lösemittel, Treibstoffe/Ole, Pflanzenschutz/Ole, Pflanzenschutz/Desinfektionsmittel	EU-weite Einträge in die Umwelt: 15 t (geschätzt nach TGD für die Summe der Szenarien „Zwischenprodukt“, „Prozesslösungsmittel“, „andere“ und „Farbstoffträger“) Elbe, industrielle Direkt-einleiter: 0,005 t/a (1999) bzw. 0,004 t/a (2000)	Kommerzielles Trichlorbenzol ist grundsätzlich eine Mischung der 1,2,4- und 1,2,3-Isomeren. Dabei ist der Hauptbestandteil stets die 1,2,4-Variante (80 – 100 %). 2 Hauptproduzenten in EU (BAYER und Rhône Poulenec).
1,2,3-Trichlorbenzol	EU: 10.000 t (zusammen mit dem 1,2,4-Isomeren) 80 % Export außerhalb der EU	EU: 1.400 t (zusammen mit dem 1,2,4-Isomeren)	Zwischenprodukt für die Synthese von Pestiziden über 2,3,4-Trichlornitrobenzol. Außerdem wie das 1,2,4-Isomore als Lösungsmittel (Farben, Lacke).	Keine Angaben	Kommerzielles Trichlorbenzol ist grundsätzlich eine Mischung der 1,2,4- und 1,2,3-Isomeren. Dabei liegt die 1,2,3-Variante nur bei einem geringen Anteil vor (0 – 20 %). 2 Hauptproduzenten in EU (BAYER und Rhône Poulenec).
Alachlor	D: keine Produktion	D: kein Verbrauch	Selektives Vorlaufherbizid	gering (wird in Monitoringprogrammen in der Regel nicht gefunden)	In Deutschland nicht zugelassen; Entscheidung über Aufnahme in den Anhang von 91/414/EEC noch offen

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Atrazin	Produktion in EU: 700 t Produktion in D: 0	D: 0 EU: 2.000 t	Vor- und Nachlaufherbizid für selektive und allgemeine Anwendung (Boden- und Blattherbizid)	keine aktuellen Direkteinträge, Emissionen durch Rückstände in Böden durch historische Anwendungen sowie durch illegalen Einsatz; Höhe unbekannt	in Deutschland nicht zugelassen, in einigen EU-Ländern eingesetzt; Annex 1 Aufnahme noch nicht entschieden
Chlorfenvinphos	D: keine Produktion	D: keine Angaben zu den Verbräuchen	Insektizid und Akarizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung; gegen beißende Insekten im Kartoffel-, Raps-, Mais-, Rüben- und Gemüseanbau; gegen Bodenschädlinge im Acker-, Gemüse- und Zierpflanzenanbau	Immissionen in Oberflächengewässern können zur Zeit nicht nachgewiesen werden	in allen EU-Ländern außer FI zugelassen; in D Anwendungsbeschränkungen zur Verhinderung von Oberflächenabschwemmung (Auslaufen in der EU in 06/2003))
Chlorpyrifos	D: keine Produktion EU: 3.000 – 4.000 t (Prod. in DK und UK)	Verbrauch in EU: 1.000 t Export aus EU: 2.000-3.000 t	Insektizid mit Berührungs-, Fraß- und Atemwirkung; Absorption durch Blätter und Wurzeln; vor allem im Obstbau eingesetzt	Immissionen in Oberflächengewässern können zur Zeit nicht nachgewiesen werden	zugelassen in fast allen Mitgliedsländern der EU (außer FI, S). In D Anwendungsbeschränkungen zur Verhinderung von Oberflächenabschwemmung Über eine Annex 1 Aufnahme wurde noch nicht entschieden
Diuron	EU: 10.000 – 50.000 t Produktion D (Summe Harnstoffderivat-Herbizide) 7.200 t Import D (Summe Harnstoff) 3.100 t Export D (Summe Harnstoffderivat-Herbizide) 6.800 t	Verbrauch EU: 3.000 t (1995) Verbrauch D: 200-500 Tonnen (1995)	Herbizid zur Vorbeugung; Herbizid für industrielle (Eisenbahngelände) und landwirtschaftliche Verwendung (Baumwolle und Zitrusfrüchte); Systemisches Herbizid, als Totalherbizid meist auf Wegen und Plätzen eingesetzt, außerdem bei Spargel, Ziergehölzen und unter Kernobst; geringerer Einsatz als Biozid in Farben/Lacken	Relativ hohe Immissionen in Oberflächengewässern nachweisbar (Rhein bei Köln: Jahresfracht 1994: 2620 kg), Einträge wahrscheinlich hauptsächlich über Punkteinträge, Direkteinträge in den Rhein 47 kg (2000).	Zugelassen in Deutschland (Wege, Plätze) mit Anwendungsbeschränkungen zur Verhinderung von Abschwemmungen, Anwendungsverbot für Gleisanlagen; in der EU in den meisten Ländern zugelassen (außer FI, S, NL). Über eine Annex 1 Aufnahme wurde noch nicht entschieden (Evaluierung in der 2. Phase ab 12.2003).

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Endosulfan	EU: 10.000 – 50.000 t laut Eurochlor aktuell nur 600 Tonnen D: Produktion unbekannt	D: kein Verbrauch	Insektizid, Akarizid; Insektizid mit Fraßgift- und BerührungsGiftwirkung	Keine Immissionen in Oberflächengewässern nachweisbar	In Deutschland nicht zugelassen, in vielen EU-Ländern derzeit Zulassung; endgültige Entscheidung über Aufnahme im Anhang I von 91/414 noch offen
Isoproturon	EU: 10.000 – 50.000 t D (Summe Harnstoffderivat-Herbizide) 7.200 t Import D (Summe Harnstoffderivat-Herbizide) 3.100t Export D (Summe Harnstoffderivat-Herbizide) 6.800 t	D: häufig eingesetztes Herbizid (Herbstanwendung) Verbrauch laut IVA >1.000 Tonnen (1995)	Selektives Vor- und Nachauflaufherbizid; Aufnahme durch Wurzel und Blatt	relativ hohe Belastungen in Oberflächengewässern nachweisbar (z. B. Rhein bei Köln: Jahresfracht 1994: 6.110 kg)	Isoproturon steht im Anhang I von 91/414 als in der EU zugelassener Wirkstoff, Isoproturon ist zugelassen in Deutschland mit einem großen Marktanteil; Anwendungsbeschränkungen zum Schutz vor Einträgen in die Oberflächengewässer
Hexachlor-cyclohexan (γ -HCH, Limdan)	D: keine Produktion EU: keine Produktion	D: nicht zugelassen EU: in einigen EU-Ländern noch zugelassen	Arzneimittel gegen Kopfläuse; Insektizid mit Fraßgift-, Atemgift- und BerührungsGiftwirkung	Industrielle Direkteinträge: Rhein 2000: < 1 kg Elbe 2000: ca. 10 kg Schätzungen über diffuse Einträge: ca. 500 kg	In Deutschland nicht zugelassen in der EU läuft Zulassung 06/2001 aus
Simazin	D: keine Produktion EU: 5.000 – 10.000 t EU: 550 t	D: kein Einsatz mehr	Voraufauflerbizid für den allgemeinen und selektiven Gebrauch	Relativ hohe Einträge in Oberflächengewässer (mit abnehmender Tendenz) nachweisbar. Höhe der Einträge ist nicht bekannt Ursache historische und/oder illegale Anwendungen.	In Deutschland nicht zugelassen; die Entscheidung über Aufnahme in den Anhang I von 91/414 steht noch aus.
Trifluralin	D: keine Produktion EU: 3.200 t (1999) Gesamt-europa (incl. Polen, Ungarn, Tschechien)	D: als Herbizid eingesetzt 100 bis 200 Tonnen (1995)	Selektives Bodenherbizid	keine diffusen Einträge zu erwarten; keine industriellen Direkteinträge bekannt	EU-weit zugelassen außer in NL, S, DK. In D Anwendungsbeschränkungen zur Verhinderung von Ab-schwemmung in Gewässer. Entscheidung über Aufnahme in Anhang I von 91/414 nach 12/2003.
Benzol	D: ~2,8 Mio.t/a in 2000	2,8 Mio.t/a Reinbenzol in 2000, dazu kommen noch ca. 340.000 t im Benzin	Zwischenprodukt für die Aromatenchemie, Bestandteil von Vergaserkraftstoff (~1%)	Gewässermissionen in D nach „realistic worst case“ Schätzung: 4.540 t	Luftemissionen: 30.000 t, Benzol entweicht auch in den Kläranlagen in die Luft

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Bromierte Diphenylether (pentaBDE)	D: keine Produktion seit 1989 EU: keine Produktion seit 1997 Welt: ca. 8.500 t/a	D: nur noch geringe Mengen EU: 210 t in 1999 (2000: < 150 t), Import in Produkten ~ 125 t/a	additives Flammenschutzmittel in weichen Polyurethanschäumen (z. B. Nackenkissen in Autos, Polstermöbel, Verpackungen)	„Worst case“ Abschätzung für die EU ergibt Gewässeremissionen von 5,26 t	Produkte haben lange Lebensdauer (Depot); Selbstverpflichtung der deutschen Industrie, evtl. Stoff für die POP-Konvention
kurzkettige Chlorparaffine (SCCP)	D: seit 1996 keine Produktion mehr; (seit 1999 Produktion langkettiger Chlorparaffine durch Leuna Tenside)	D: nur noch geringe Mengen EU: 4.075 t in 1998 (Prognose für 1999: 2.000 t)	in der EU: Kühlenschmierstoff (Metallbearbeitung), Farben, Flammeschutzmittel (Gummi, Textilien), Dichtungsmittel, Leder	gering (in emissionsrelevanten Anwendungsbereichen nur noch sehr geringe Verwendung)	EU: verwendungsbezogenes Verbot für Metall- und Lederbereich ist in Mitgliedsstaaten bis 2004 umzusetzen; PARCOM (1995): Phasing-out von SCCP bis Ende 1999, in Ausnahmefällen bis 2004.
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	D: 252 kt in 1994 EU: 595 kt in 1997 Welt: 1-4 Mio. t/a	D: 114 kt in 1994, ca. 62 kt in 2001	ganz überwiegend als Weichmacher für PVC (z. B. Bodenbeläge, Kabel, Schläuche, Folien, Unterbodenschutz, Schuhsohlen); außerdem in Farben, Lacke, Dispersionen, etc.	überwiegend über Verbleib DEHP-haltiger Produkte/Partikel in der Umwelt (ca. 574 t/a) und Außenraumanwendungen (177 t/a); bei Herstellung/Verarbeitung nur geringe Emissionen	Produkte haben lange Lebensdauer (Depotwirkung); F+E-Bedarf zur Quantifizierung der Emissionen
Nonylphenole (NP)	D: 37.000 t in 2000 Import: 4.000 t Export: 19.800 t EU: 73.500 t/a (1997) Import: 8.500 t/a Export: 3.500 t/a	D: Verarbeitung Inland 21.200 t in 2000 - für Phenolharze/-lacke: 3.500t - für TNPP: 600 t - für Expoxidharze: 100 t - für NPEO: 17.000 t in D verarbeitete NPEO-Menge: 15.000 t EU: 78.500 t in 1997	Nonylphenol: NPEO-Herstellung sowie für Klebstoffe, Lacke; NPEO: Tenside, Emulgatoren für -Emulsionspolymerisation (4.000 t), -Leder-/Textilhilfsmittel (3.000 t), -Bauchemie (2.000 t), -Industriereiniger (1.000 t) -Schmier-/Bohröle (800 t) -Agrarindustrie (700 t) -Lacke, Farben, Klebstoffe, Beschichtungen, Dichtungsmassen	Produktion/Verarbeitung: nur geringe Emissionen; kommunale Käranlagen ca. 21 t/a (großer Anteil über importierte NPEO-haltige Roh-/ Fertigtextilien); Agrarchemie: ca. 10 t	NP-Gewässerbelastungen überwiegend über Emissionen von NPEO; in D Selbstverpflichtung für WRMG- und Abwasserbehandlungsprodukte; Empfehlung der EU-Kommission zur Risikominderungsstrategie auf Basis des Risk Assessment; Beschränkungen durch PARCOM-Recommendation 92/8; weitergehende Anstrengungen durch OSPAR;

Stoffname	Produktion	Verbrauch	Verwendungsbereiche	Emissionen in die Gewässer	Bemerkungen
Octylphenoole (OP)	D: 2.000 t in 2000 Import: 100 t Export: 900 t	Verarbeitung Inland: 1.200 t in 2000 - für Phenolharze/-lacke: 400 t - für OP-Ethoxylate und -ethersulfate: 800 t	OP: Formulierung Klebstoffe, Lacke (Härter für Epoxidharzlacke), Farben, Beschichtungen, OPEO: Emulsionspolymerisation, Agrarchemie	Emissionen überwiegend über OPEO-Verunreinigungen in NPEO-Produkten (-> s. Nonylphenol)	Selbstverpflichtung für WRMG- und Abwasserbehandlungspprodukte; Herstellung von OPEO in D in 2001 weitgehend beendet
Pentachlorphenol (PCP)	D: keine Produktion seit 1989 EU: keine Produktion seit 1992 Welt: 50.000 t/a in 1983	D: Anwendungsverbot EU: 15 t/a in 1999	Holzschutzmittel, Textilien, Leder, Konservierungsmittel	Da Verwendung verboten, Einträge nur noch durch Depots oder Import (z. B. in Textilien). Einträge in Gewässer seit Jahren rückläufig	seit 1989 Verbot in Deutschland nach Chemikalienverbotsverordnung; behandelte Stoffe haben lange Lebensdauer (Depotwirkung)
Tributylzinnverbindungen (TBT)	D: ca. 3.000 t/a TBTO EU: ca. 3.000 t/a TBTO	D: ca. 375 t/a TBTO-haltige Antifouling-Farben EU: 1.330 t/a TBTO	Antifouling-Farben für Schiffe; noch geringe Mengen als Desinfektionsmittel (0,01 t/a); nicht biozide Anwendungen: organische Synthesehilfsmittel (< 200 t/a TBTCI); frühere Anwendungen: Holzschutz, Leder, Papier, Textilien, Polysobutylen-Dachbahnen, Silikondichtmassen, Topfkonservierungen	überwiegend über Antifouling-Farben (für Nordseegebiet: ca. 45-68 t/a); aus alten Verwendungen, Verunreinigung in Mono-/Dibutylzinnverbindungen, etc. über kommunale Kläranlagen: ca. 20 – 40 kg/a	Produkte haben z.T. lange Lebensdauer (Depot); IMO-Beschluss zum Verbot TBT-haltiger Schiffsanstriche; EU-Richtlinien-Entwurf zur Umsetzung des IMO-Beschlusses

Tabelle 3-2: Übersicht über die Emissionssituation der Prioritären Stoffe in Deutschland

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
Blei	LAWA (ZV): 100 mg/kg (3,4 µg/l) (entspricht Vorschlag von Frimmel et al., 2002)	LAWA-Messstellennetz: Einhaltung an 73 % in 2000 von Quellen. Gewässerbelastungen sind einzelnen Verwendungen nicht zuzuordnen. Anteile an den Gewässerbelastungen: ind. Direkteinleiter: 5 % kommunale Einträge: 9 % diffuse Einträge: 84 % (insbes. Erosion, urbane Flächen)	Wegen vielfältiger Verwendung und Vorkommen in vielen Rohstoffen große Zahl von Quellen. Gewässerbelastungen sind einzelnen Verwendungen nicht zuzuordnen. Anteile an den Gewässerbelastungen: ind. Direkteinleiter: 5 % kommunale Einträge: 9 % diffuse Einträge: 84 % (insbes. Erosion, urbane Flächen)	In den 80er Jahren deutlich abnehmende Belastung. 1994 – 2000 leicht abnehmende Belastung. Kontinuierliche Abnahme der Belastung im Klärschlamm (Auswirkung der Senkung des Bleie Gehalts im Benzin war sichtbar).	Wegen bereits vollzogener Maßnahmen nur noch wenig Handlungsmöglichkeiten bei Punktquellen (16 % der Gewässerbelastungen). Reduktion der Verwendung in Produkten, die potenziell in den Haushüll gelangen können oder mit intensivem Wasserkontakt (Bau- material, Gewichte, Jagdschrot). Sammlung und sortierenes Recycling lang- lebiger bleibharter PVC-Produkte.
Cadmium	LAWA (ZV): 1,2 mg/kg (0,07 µg/l) (entspricht Vorschlag von Frimmel et al., 2002)	LAWA-Messstellennetz: Einhaltung an 46 % in 2000 von Quellen. Gewässerbelastungen sind einzelnen Verwendungen nicht zuzuordnen. Anteile an den Gewässerbelastungen: ind. Direkteinleiter: 4 % kommunale Einträge: 15 % diffuse Einträge: 76 % (insbesondere urbane Flächen, Landwirtschaft)	Wegen Vorkommen in vielen Rohstoffen trotz Rückgangs der Verwendung viele Quellen. Gewässerbelastungen sind einzelnen Verwendungen nicht zuzuordnen. Anteile an den Gewässerbelastungen: ind. Direkteinleiter: 4 % kommunale Einträge: 15 % diffuse Einträge: 76 % (insbesondere urbane Flächen, Landwirtschaft)	In den 80er Jahren deutlich abnehmende Belastung. 1994 – 2000 etwa gleichblei- bende Belastung.	Wegen bereits vollzogener Maßnahmen nur noch wenig Handlungsmöglichkeiten bei Punktquellen (24 % der Gewässerbelastungen). Wegen mengenmäßig überragender Verwen- dung in Batterien und unzureichenden Rücklauffräten kurzfristig erhebliche Steige- rung der Recyclingquote oder Verbot mit Übergangsfristen und Ausnahmeregelungen (EU-Richtlinie derzeit in Bearbeitung). EU-weite Begrenzung der Cd-Gehalte in Düngemitteln. Sortierenes Recycling langlebiger Cd-halti- ger Produkte.

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
Nickel	LAWA (ZV): 50 mg/kg (1,8 µg/l); Vorschlag Frimmel et al. (2002): 120 mg/kg (4,4 µg/l)	LAWA-Messstellennetz: Einhaltung an 55 % in 2000	Vorkommen in der Erdkruste häufiger als Zink, Kupfer, Blei, daher spielen die Einträge, die von natürlichen Bodengehalten herrühren, eine bedeutende Rolle (72 % der Gesamtbelaustungen). Anteile an den Gewässerbelastungen: ind. Direktkleinleiter: 3 % kommunale Einträge: 12 % diffuse Einträge: 82 % (insbes. Grundwasser, Erosion)	In den 80er Jahren keine sehr starke Abnahme der Belastung. In den letzten Jahren leichter Rückgang des Anteils der Messstellen mit Einhaltung der Zielvorgaben. Kontinuierliche Abnahme der Belastung im Klärschlamm.	Wegen meist niedrigen Abwasserkonzentrationen kaum noch Handlungsmöglichkeiten bei Punktquellen (18 % der Gewässerbelastungen). In Flussgebieten mit hohen natürlichen Nickelbelastungen ggf. geeignete Bodennutzung und -bearbeitung (Beratung der Landwirte oder Bewirtschaftungsauflagen).
Quecksilber	LAWA (ZV): 0,8 mg/kg (0,04 µg/l) (entspricht Vorschlag Frimmel et al., 2002)	LAWA-Messstellennetz: Einhaltung an 73 % in 2000	Wegen früherer technischer Bedeutung und Vorkommen in vielen Rohstoffen trotz Rückgang der Verwendung noch viele potenzielle Quellen. Gewässerbelastungen sind einzelnen Verwendungen nicht zuzuordnen.	In den 80er Jahren deutlich abnehmende Belastung. 1994 – 1998 geringere Abnahme der Belastung.	Wegen bereits vollzogener Maßnahmen nur noch begrenzte Handlungsmöglichkeiten bei Punktquellen (27 % der Gewässerbelastungen). Chloralkalielektrolyse: weitere Substitution von Amalgam-Anlagen durch Membranlagen. Schaffung einer verlässlicheren Datenbasis über frühere Verwendung, Lebensdauer von Produkten, Abnehmer, Außenhandel: → Klärung des Verbleibs und der Entsorgungsweg → Erarbeitung von Entsorgungsstrategien für Produkte aus früherer Herstellung

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)	IKSR: 0,1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,1 µg/l	teilweise überschritten	überwiegend diffuse Quellen wie Hausfeuerungen, Verkehr, Kreosot behandeltes Holz, Punktquellen: Imprägnieranlagen, Kokereien, Anodenproduktion	Rückgang der Belastung, weiterer Rückgang wegen verbessertem Immissionsschutz, geringeren Polyaromatengehalten im Diesel und Rückgang des Kreosotverbrauchs	Bündel von Maßnahmen: Rußfilter und weitere Polyaromatens-Reduktion bei Dieselfahrzeugen; Umsetzen von BEP bei Anodenproduktion und Kokereien; Anreize zur Verringerung des Einsatzes von Festbrennstoffen in der Hausfeuerung
Anthracen	D (Zielvorgabe): 0,01 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,0063 µg/l	teilweise überschritten	s. PAK	s. PAK	s. PAK
Fluoranthen	D (Zielvorgabe): 0,1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,032 µg/l	teilweise überschritten	s. PAK	s. PAK	F+E Bedarf zur Analytik, sonst wie bei PAK
Naphthalin	D (Zielvorgabe): 1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,8 µg/l	teilweise überschritten	s. PAK	s. PAK	s. PAK
1,2-Dichlorethan	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 3,0 µg/l	Vorschlagswert: überwiegend eingehalten; in Einzelfällen überschritten	Punktketten: Herstellung Diffuse Quellen: Anwendungen (Additiv, Zwischenprodukt, Lösungsmittel und Hilfsstoff), jedoch nur geringe Emission im Vergleich zur Herstellung, da vornehmlich als Zwischenprodukt für VC-Synthese.	keine Daten zur zeitlichen Entwicklung verfügbar	Punktketten: In der Chlorchemie trotz bereits vollzogener Maßnahmen weitere Emissionsminderungsmöglichkeiten (Punktquellen machen etwa 95 Prozent der Einträge aus).

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
Dichlormethan	Vorschlag Frimmel et al., 2002; 8,2 µg/l	Vorschlagswert: ein gehalten	Punktquellen: Herstellung Diffuse Quellen: insbesondere offene Anwendungen (Beispiele: Entfernung von Farben und Lacken, Metallentfettung, Entparaffinierung von Fahrzeugen); geschlossene Anwendungen führen kaum zu Emissionen.	Bei einigen Anwendungen ist mit Minderungen zu rechnen: Entlackung, Entwachsen von Fahrzeugen; kaum Minderungspotenzial bei Metallentfettung, d.h. weiterer Rückgang der ohnehin niedrigen Gewässerbelastung zu erwarten.	Punktquellen: Wegen bereits vollzogener Maßnahmen nur noch wenig Handlungsoptionen, weitere Minderungspotenziale sind ggf. zu prüfen Diffuse Quellen: Bei diffusen Quellen dominiert Einsatz als Lösemittel; hier existiert Minderungspotenzial, das bei Umsetzung der VOC-Richtlinie genutzt wird (Anlagen zur Oberflächenreinigung werden ab 2007 nur 10 Prozent der eingesetzten Lösemittel diffus emittieren). Erwartung einer weitgehenden Einhaltung künftiger Qualitätsziele.
Trichlormethan (Chloroform)	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,02 µg/l	Vorschlagswert: wird größtenteils überschritten	Punktquellen: Herstellung und Anwendung (Lösungsmittel, andere gewerbliche Nutzungen); Diffuse Quellen: Verschiedene Anwendungen	keine Daten zur zeitlichen Entwicklung verfügbar	Punktquellen: In der Chlorchemie und auch bei gewerblicher Nutzung trotz bereits vollzogener Maßnahmen weitere Emissionsminderungsmöglichkeiten (z.B. Verfahrensumstellungen, Abwasserbehandlung). Diffuse Quellen: F+E-Bedarf zur Quantifizierung der Quellen und Belastungstrends; ggf. Handlungsbedarf zur Minderung der Einträge.

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
Hexachlorbenzol	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,001 µg/l	Vorschlagswert: teilweise überschritten	Punktquellen: keine kommerzielle Produktion in Europa; jedoch Emissionen als unerwünschtes Nebenprodukt der Chlorchemie und bei der Aluminiumraffination. Diffuse Quellen: keine gezielte Anwendung in Europa; jedoch unerwünschtes Produkt bei thermischen Reaktionen; Belastungen aufgrund verunreinigter Sedimente in den Gewässern.	Seit den 80er Jahren deutlich gesunken; da ausschließlich unerwünschtes Nebenprodukt, ist bei entsprechenden Maßnahmen mit weiterer Emissionsminderung zu rechnen. Diffuse Einträge Verweis auf UN-POP-Konvention (siehe Punktquellen). Sanierung von Sedimentlasten.	Punktquellen: Vollständige Vermeidung der Einträge als unerwünschtes Nebenprodukt der Chlorchemie; Durchführung von Maßnahmen im Rahmen der UN-POP-Konvention. Diffuse Einträge Verweis auf UN-POP-Konvention (siehe Punktquellen).
Hexachlorbutadien	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,05 µg/l	Vorschlagswert: wird eingehalten	wird nicht gezielt hergestellt oder verwendet; entsteht als unerwünschtes Nebenprodukt in der Chlорchemie; Emissionen in die Luft: < 10 kg/Jahr, in die Gewässer < 14 kg/Jahr	Konzentrationen bewegen sich auf niedrigem Niveau; weiterer Rückgang zu erwarten.	Punktquellen: Vollständige Vermeidung der Einträge als unerwünschtes Nebenprodukt der Chlorchemie; Diffuse Einträge: F+E-Bedarf bezüglich Quellenidentifizierung und -quantifizierung.
Pentachlorbenzol	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 1 µg/l	Vorschlagswert: wird eingehalten	Punktquellen: Ausgangsprodukt Quintozen-Herstellung und unerwünschtes Nebenprodukt. Diffuse Quellen: früher landwirtschaftliche Anwendung von Quintozen	Bisher leicht rückläufig auf insgesamt sehr niedrigem Konzentrationsniveau; durch Quintozen-Verbot weiterer Rückgang zu erwarten.	Punktquellen: Vollständige Vermeidung von Einträgen als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Quintozen-Herstellung; Diffuse Quellen: Identifizierung weiterer möglicher Quellen außer der Landwirtschaft; ggf. Maßnahmen zur vollständigen Vermeidung von Einträgen.

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
Trichlorben- zole	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 10 µg/l	Vorschlagswert wird eingehalten	Punktketten: Herstellung und in begrenztem Maß auch die Anwendung (z. B. Prozes- Lösungsmittel); Diffuse Quellen: Farbstofffrä- ger in der Textilindustrie	zur Zeit abnehmende Konzent- rationen für 1,2,4-Trichlorbenzol Punktquellen: Weitere Verminderung der Emissionen der Chemischen Industrie (zum Beispiel Schlie- ßen von Kreisläufen); Diffuse Quellen: ggf. Substitution von TCB durch Biphenyl, N-Butyl-Phthalimid, o-Cresonsäureester oder Nitrophenol nach entsprechender Prü- fung.	Punktquellen: Weitere Verminderung der Emissionen der Chemischen Industrie (zum Beispiel Schlie- ßen von Kreisläufen); Diffuse Quellen: ggf. Substitution von TCB durch Biphenyl, N-Butyl-Phthalimid, o-Cresonsäureester oder Nitrophenol nach entsprechender Prü- fung.
Alachlor	IKSR: 0,1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,035 µg/l	Zielvorgabe wird meist eingehalten	zur Zeit praktisch keine Emis- sionen nachweisbar	Da Alachlor in D nicht produ- ziert und angewendet wird, ist keine Erhöhung der Belastungen zu erwarten.	kein Handlungsbedarf
Atrazin	IKSR: 0,1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,1 µg/l	Zielvorgabe wird häufig überschritten	Einträge aus historischen Anwendungen, ev. illegaler aktueller Einsatz	Konzentrationen auf relativ hohem Niveau leicht rückläufig; aufgrund des Anwendungsver- bots ist weiterer Rückgang zu erwarten.	Durchführung von Kontrollen bzgl. illegaler Anwendungen
Chlorfenvin- phos	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,002 µg/l	Vorschlagswert wird ein- gehalten.	Diffuse Einträge sind bei bestimmungsgemäßem Ein- satz nicht zu erwarten. Punkt- einträge sind zur Zeit nicht zu beobachten.	keine Erhöhung der Konzentra- tionen zu erwarten	kein Handlungsbedarf
Chlorpyrifos	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,0005 µg/l	Vorschlagswert wird ein- gehalten	Diffuse Einträge sind bei bestimmungsgemäßem Ein- satz nicht zu erwarten. Punkt- einträge sind zur Zeit nicht zu beobachten.	auch in der Zukunft keine Be- lastungen zu erwarten	kein Handlungsbedarf
Diuron	IKSR: 0,05 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,046 µg/l	IKSR-Zielvorgabe wird deutlich überschritten	Diffuse Einträge sind bei bestimmungsgemäßem Ein- satz in der Landwirtschaft nicht zu erwarten. Ursache für Emissionen wahr- scheinlich Punkteinträge.	Bisher keine Abnahme der Kon- zentrationen; zukünftige Redu- zierung wahrscheinlich abhängig von weiteren Anwendungsbe- schränkungen.	Überprüfen, ob derzeitige Anwendungsbe- stimmungen ausreichend sind, ggf. Auf- klärungskampagnen zur Verhinderung von Punkteinträgen; alternativ weitere Beschrän- kungen.

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
Endosulfan	IKSR: 0,001 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,005 µg/l	Zielvorgabe wird ein- gehalten	Aufgrund des Anwendungs- verbots sind keine aktuellen Emissionen zu erwarten.	Zur Zeit nicht nachweisbar. Aufgrund des Anwendungsver- bots sind keine Belastungen zu erwarten.	Kein Handlungsbedarf
Isoproturon	IKSR: 0,1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,1 µg/l	Zielvorgabe wird teilweise überschritten	diffuse Einträge: Landwirt- schaft Punkteinträge: Einträge durch nicht bestimmungsgemäßen Einsatz	Nicht einheitlicher Trend in den letzten Jahren; zukünftige Ent- wicklung abhängig von weiter- gehenden Anwendungsbere- schränkungen.	Eventuell weitere Einschränkungen der An- wendung; stärkere Information der Anwen- der zur Vermeidung von punktuellen Einträ- gen (z. B. Spritzenreinigung).
Lindan	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,016 µg/l	Vorschlagswert wird häu- fig überschritten	keine aktuellen Emissionen zu erwarten	Konzentrationen in den Oberflä- chengewässern sind seit den 90er-Jahren rückläufig.	Überprüfen der aktuellen Lindan-Belastun- gen (z. B. Einträge aus historischen Verwen- dungen, Gewässereinträge aus Nachbarlä- ndern, atmosphärische Deposition).
Simazin	IKSR: 0,06µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,0008 µg/l	IKSR-Zielvorgabe wird in der Regel eingehalten; Vorschlagswert: häufig überschritten	diffuse Einträge (Auswirkun- gen historischer Anwendun- gen, illegaler Einsatz)	Konzentrationen in den Oberflä- chengewässern rückläufig; auf- grund des Anwendungsverbots sollten die Konzentrationen weiter zurückgehen.	Durchführung von Kontrollen bzgl. illegaler Anwendungen
Trifluralin	IKSR: 0,002µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,03 µg/l	Zielvorgabe wird in der Regel eingehalten	Trifluralin wird in Deutsch- land nicht produziert, diffuse Einträge sind aufgrund der Stoffeigenschaften nicht zu erwarten.	Vereinzelt Konzentrationen auf niedrigem Niveau (unterhalb der Zielvorgaben); gleichbleibender Trend.	kein Handlungsbedarf
Benzol	D (Zielvorgabe): 10 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 1 µg/l	Zielvorgaben werden gut eingehalten	Einträge hauptsächlich über diffuse Einträge (Verkehr); aber nach RAR sind auch Punktquellen wichtig („worst case“-Abschätzung).	Konzentrationen in Gewässern sind seit Jahren auf dem glei- chen Niveau.	ggf. weitere Verringerung der Einträge im Verkehrsbereich
Pentabrom- diphenylether (PBDE)	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,53 µg/l ist noch in Diskussion	wenig Monitoring Daten verfügbar; QZ scheint einhaltbar	Da Produktion seit 1989 ver- boten, Einträge über Produkte (hauptsächlich Schaumstoff).	Zeitliche Entwicklung nicht sicher projizierbar, da keine flächendeckende Messungen vorliegen.	Internationale Abkommen wie POP Kon- vention nötig, um Importe von mit PBDE behandelten Produkten auszuschließen.

Stoff	Zielvorgabe/ Qualitätsziel	Einhaltung der Zielvor- gaben / Qualitätsziele	Emissionspfade	zeitliche Entwicklung der Ge- wässerbelastungen	Handlungsmöglichkeiten
C ₁₀₋₁₃ -Chloral- kane (kurzket- tige Chlorpa- raffine, SCCP)	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,05 µg/l	Vorschlagswert: keine aktuellen Monitoring- Daten verfügbar; nach Daten für 1994 über- schritten	in der Vergangenheit über- wiegend Punktquellen (Pro- duktion, Metallbearbeitung, Lederindustrie); inzwischen in D nur noch geringe Emissio- nen, aber ggf. Altlasten, Se- dimentbelastungen etc.	seit 80er Jahren deutlich gesun- ken	F+E-Bedarf zur Analytik, zur aktuellen Be- lastungssituation und zu möglichen Eintrags- pfaden; Punktquellen: verbesserte Abwasserbehand- lung und Verwendungsverzicht weitgehend umgesetzt; F+E-Bedarf für Chlorparaffin- Substitute im Bereich Metallbearbeitung.
Nonylphenole (NP)	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,33 µg/l	Vorschlagswert: weitge- hend eingehalten, in höher belasteten Gewässern überschritten	wichtigste Eintragspfade: - häusliche Abwässer (großer Anteil über importierte Roh-/ Fertigtextilien) - Agrarchemie	Seit den 80er Jahren deutlich gesunken; in den letzten Jahren weiterer Rückgang der Verwen- dungsmengen in emissionsteile- naten Bereichen, d.h. weitere Reduktion der Gewässerbelas- tungen ist zu erwarten.	Punktquellen: verbesserte Abwasserbehand- lung und Verwendungsverzicht in emissions- relevanten Bereichen weitgehend umgesetzt; ggf. Reduktion der Verwendung/ Emissionen im Bereich Agrarchemie und Begrenzung der NPEO-Gehalte in Importtextilien.
Octylphenole (OP)	Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,12 µg/l	aufgrund fehlender Mo- nitoring-Daten keine Ein- schätzung möglich	Eintrag im Wesentlichen über Verunreinigungen in NPEO- haltigen Produkten (s. No- nylphenol)	s. Nonylphenol	s. Nonylphenol
Di(2-ethyl- hexyl)phthalat (DEHP)	IKSR: 0,8 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 7,7 µg/l	IKSR-Wert: teilweise überschritten; Vorschlagswert: weitge- hend eingehalten	überwiegend diffuse Einträge (Außenraumanwendungen; Verbleib DEHP-haltiger Pro- dukte/Partikel in der Umwelt)	Seit den 80er Jahren deutlich gesunken, zuletzt eher konstant; Rückgang der verwendeten Menge in Deutschland; ggf. weiterer Rückgang der Verwen- dung aufgrund neuer Einstufung bzgl. der Kennzeichnung.	F+E-Bedarf zu Eintragspfaden und zur Fest- legung von PNEC-Werten, EU-Risk As- sessment noch in Bearbeitung; ggf. Beschränkung der Anwendung im Au- ßenbereich;
Pentachlor- phenol	IKSR: 0,1 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,1 µg/l;	Vorschlagswert seit Jahren gut eingehalten	Da Verwendung seit 1989 verboten, Einträge nur noch durch Depots oder Import (z. B. in Textilien, Leder).	deutlicher Rückgang der Kon- zentrationen in Oberflächenge- wässern	Import von PCP-haltigen Waren begrenzen; evtl. Aufnahme in POP Konvention nötig.
Tributylzinn- verbindungen (TBT)	D (Zielvorgabe): 0,0001 µg/l; IKSR: 0,001 µg/l; Vorschlag Frimmel et al., 2002: 0,0001 µg/l	bzgl. Zielvorgabe: teil- weise überschritten; IKSR: in der Nähe der Zielvorgabe	überwiegend durch den Ein- satz TBT-haltiger Antifou- lingfarben	deutlicher Rückgang der Belas- tungen durch Einschränkung der Verwendung als Antifouling- farbe	F+E-Bedarf zur Analytik; Umsetzung des IMO-Beschlusses; Punktquellen: Reduktion der Emissionen durch verbesserte Abwasserbehandlung bei der Produktion (in 2002 umgesetzt); Umset- zung des St.d.T. in Werften.

4 Literaturverzeichnis

Literatur zu Kapitel 2.1

- AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912, zuletzt geändert am 25.03. 2002 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912
- AbwAG (1994): Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz) vom 03. November 1994. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 3371, zuletzt geändert am 25.08. 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2455
- AbwV (1999): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 09. Februar 1999. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 86, in der Fassung der Bekanntmachung vom 20. September 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2440
- AfG (2001), Amt für Gesundheit: Blei im Trinkwasser. Hamburg.
<http://www.hamburg.de/Behoerden/AfG/blei.htm> (abgerufen am 19.09.2001)
- BAFA (2001), Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle: Bleiverbrauch Bundesrepublik Deutschland nach Verwendungszwecken. Eschborn/Ts.
- Balzer, D. (1996): Eintrag von Blei, Cadmium und Quecksilber in die Umwelt. Bilanzen über Verbrauch und Verbleib, Band 1. Landesgewerbeanstalt Bayern, Bereich Technische Information. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 106 01 047, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg
- BattV (1998): Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren vom 01. Oktober 1998. In der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S.1486, geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331
17. BImSchV (1990): Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 23.11.1990, zuletzt geändert am 27.07.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 40, S. 1950
- BioAbfV (1998): Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 01.10.1998, zuletzt geändert am 10.12.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2955
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen.
http://www.bmu.de/sachthemen/gewaesser/gewaesserstadt/fluss_see/fachinfo/zustand_flusse_chem.html (abgerufen am 26.09.2001)
- BMU (2001): Umweltverträglicher Einsatz von Düngemitteln. Umwelt Nr.12/2001
- DüngEV (1996): Verordnung über die Grundsätze der guten fachlichen Praxis beim Düngen vom 27.02.1996, zuletzt geändert am 16.07.1997 Bundesgesetzblatt Teil I, S.118
- EMEP (2001): Atmospheric Deposition Rates of Cd, Hg, Pb for the Period of 1996 – 1999. Provided by EMEP MSC-East. <http://www.msceast.org/EMEP.html> (abgerufen am 20.12.2001)

- Endriß, H. (1997): Aktuelle anorganische Buntpigmente. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover
- ESPA (2002), European Stabiliser Producers Association: Freiwillige Selbstverpflichtung "Vinyl 2010", Fortschrittsbericht 2002, Brüssel
- EU (1994): Richtlinie 94/62/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle
- EU (1996): Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität
- EU (1998a): Richtlinie 98/101/EG der Kommission vom 22. Dezember 1998 zur Anpassung der Richtlinie 91/157/EWG des Rates über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren an den technischen Fortschritt
- EU (1998b): Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen
- EU (1999): Richtlinie 99/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft
- EU (2000a): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Elektro- und Elektronikaltgeräte und für eine Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten. KOM(2000) 347 vorläufig, Brüssel, 13.06.2000
- EU (2000b): Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen
- EU (2000c): Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMPPS Procedure, ISBN 92-828-7981-x
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe als UBA-Text in Vorbereitung
- Helmers, E.; Wilk, G.; Wippler, K. (1994): Lead in the urban environment - studyind the strong decline in Germany. Chemosphere, Vol. 30, No. 1, pp.89-101, 1995. Elsevier Science Ltd
- Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 01.04.1992, zuletzt geändert am 25.04.2002, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1488
- Köhler, U.; Kümpers, J.; Meissner, E. (2001): Hochleistungsbatterien für neue Fahrzeuganwendungen. VARTA-Spezial Report. Hrsg.: VARTA AG, Hannover
- LAWA (1998), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin

- LFU (1994), Landeanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Kompendium Stoffdatenblätter - Zusammenstellung spezifischer Kenndaten zu altlastentypischen Substanzen
- Merck (2001): Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1
- Metallstatistik (verschiedene Jahrgänge): World Bureau of Metal Statistics – Metall-Statistik. UBS Warburg – Enron Metals Ltd, Ware, England
- OECD (1993): Risk Reduction Monograph No.1, Lead. Organisation for Economic Co-Operation and Development, Paris <http://www.1.oecd.org/ehs/rskrrprt.htm> abgerufen am 10.10.2001
- PanV (1992): Pflanzenschutzanwendungsverordnung vom 10.11.1992 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1887, zuletzt geändert am 27.10.1999 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2070/71
- TA Luft (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 24.07.2002, GMBL Heft 25-29, S. 511-605
- Trueb, L.F.; Rüetschi, P. (1998): Batterien und Akkumulatoren – Energiequellen für heute und morgen. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York
- UBA (2001a): Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal
- UBA (2001b): Oberflächengewässer - Schwermetalle. http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s5_3.html (abgerufen am 24.01.2002)
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1990): 5th Edition, Vol. A15: Lead, Lead Alloys, Lead Compounds, S.193-257, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- VerpackV (1998): Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen. In der Fassung der Bekanntmachung vom 21. August 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2379, zuletzt geändert durch Verordnung vom 15.05.2002, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1572
- Vinyl 2010: The Voluntary Commitment of the PUC Industry – Executive Summary. 25 October 2001
- WHG (1996): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1695, zuletzt geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331
- Winneke, G. (1985): Blei in der Umwelt. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokio
- Wörner; Hintz, S. (1996): Blei – Schwermetallbelastung Freiburg. Umweltschutzamt Freiburg im Breisgau

Literatur zu Kapitel 2.2

- AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912, zuletzt geändert am 25.03. 2002 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912
- AbwAG (1994): Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz) vom 03. November 1994. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 3371, zuletzt geändert am 25.08. 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2455

- AbwV (1999): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 09. Februar 1999. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 86, in der Fassung der Bekanntmachung vom 20. September 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2440
- Bätcher, K.; Böhm, E.; (1992): Untersuchungen über die Auswirkungen geplanter gesetzlicher Beschränkungen auf die Verwendung, Verbreitung und Substitution von Cadmium in Produkten. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben 104 08 320
- Balzer, D. (1996): Eintrag von Blei, Cadmium und Quecksilber in die Umwelt. Bilanzen über Verbrauch und Verbleib, Band 1. Landesgewerbeanstalt Bayern, Bereich Technische Information. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 106 01 047, Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg
- Balzer, D.; Rauhut, A. (1991): Cadmiumbilanz 1981-1989. Landesgewerbeanstalt Bayern, Nürnberg
- BattV (1998): Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren vom 01. Oktober 1998. In der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S.1486, geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331
17. BImSchV (1990): Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 23.11.1990, zuletzt geändert am 27.07.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 40, S. 1950
- BioAbfV (1998): Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 01.10.1998, zuletzt geändert am 10.12.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2955
- BLMP (1999), Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03 F 0188A. Wasser-Wasseranalytik.<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/qsblm4> (abgerufen 07/2002)
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen.
http://www.bmu.de/sachthemen/gewaesser/gewaesserstadt/fluss_see/fachinfo/zustand_flusse_chem.html (abgerufen am 26.09.2001)
- BMU (2001): Umweltverträglicher Einsatz von Düngemitteln. Umwelt Nr.12/2001
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Liebert, J.; Schleich, J.; Walz, R. (2002): Kosten-Wirksamkeitsanalyse von nachhaltigen Maßnahmen im Gewässerschutz. UBA-Texte 12/02, Berlin
- Böhm, E.; Tötsch, W. (1989): Cadmium Substitution – Stand und Perspektiven. Verlag TÜV Rheinland, Köln
- CEN (1995) Europäisches Institut für Normung: Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 5961:1994). In: Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. VCH, Beuth, Berlin
- Dreher, J.; Ripp, C. (1998): Studie zum Einsatz von Lithiumkobaltoxid in wiederaufladbaren Batterien. Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe-Pfinztal

- EMEP (2001): Atmospheric Deposition Rates of Cd, Hg, Pb for the Period of 1996 – 1999. Provided by EMEP MSC-East. <http://www.msceast.org/EMEP.html> (abgerufen am 20.12.2001)
- Endriß, H. (1997): Aktuelle anorganische Buntpigmente. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover
- EU (1991a): Richtlinie 91/338/EWG des Rates vom 18. Juni 1991 zur zehnten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe („Cadmiumverbotsrichtlinie“)
- EU (1991b): Richtlinie 91/157/EWG des Rates vom 18. März 1991 über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren
- EU (1994): Richtlinie 94/62/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle
- EU (1996): Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität
- EU (1998): Richtlinie 98/101/EG der Kommission vom 22. Dezember 1998 zur Anpassung der Richtlinie 91/157/EWG des Rates über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren an den technischen Fortschritt
- EU (2000a): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Elektro- und Elektronikaltgeräte und für eine Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten. KOM(2000) 347 vorläufig, Brüssel, 13.06.2000
- EU (2000b): Risk Assessment: Targeted Report Cadmium (oxide). Draft August 2001. Rapporteur: Belgium (Ministry of Social Affairs, Public Health and Environment)
- EU (2000 c): Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen
- EU (2000d): Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMPPS Procedure, ISBN 92-828-7981-x
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe als UBA-Text in Vorbereitung
- GRS (2001): Erfolgskontrolle 2000. Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien. www.grs-batterien.de (abgerufen am 10.01.02)
- Haskoning (2001): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, Draft 1 For official use only

Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 01.04.1992, zuletzt geändert am 25.04.2002, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1488

Köhler, Ul; Kümpers, J.; Meissner, E. (2001): Hochleistungsbatterien für neue Fahrzeuganwendungen. VARTA-Spezial Report. Hrsg.: VARTA AG, Hannover

LAWA (1998), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin

Merck (2001): Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1

Metallstatistik (verschiedene Jahrgänge): World Bureau of Metal Statistics – Metall-Statistik. UBS Warburg –Enron Metals Ltd, Ware, England

OECD (1994): Risk Reduction Monograph No. 5, Cadmium. Organisation for Economic Co-Operation and Development, Paris <http://www.1.oecd.org/ehs/rskrrprt.htm> abgerufen am 10.10.2001

PanV (1992): Pflanzenschutzanwendungsverordnung vom 10.11.1992 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1887, zuletzt geändert am 27.10.1999, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2070/71

Rentz, O.; Engels, B.; Schultmann, F. (2001): Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und –anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 299 35 330,DIFU, Karlsruhe

TA Luft (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 24.07.2002, GMBL Heft 25-29, S. 511-605

Trueb, L.F.; Rüetschi, P. (1998): Batterien und Akkumulatoren – Energiequellen für heute und morgen. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York

UBA (2000): Cadmium und seine Verwendung insbesondere in Batterien. Sachstandsbericht. UBA 2000, zitiert in Haskoning (2001)

UBA (2001a): Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal

UBA (2001b): Oberflächengewässer - Schwermetalle. http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s5_3.html (abgerufen am 24.01.2002)

UBA (2001c): Batterien und Akkus. www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/batterien.htm (abgerufen am 07.01.2002)

UBA (2002): Presseinformation 16/02, Nickel-Cadmium-Akkus, 15.04.2002, Berlin

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1999): 6th Edition, Vol. A4 Cadmium and Cadmium Compounds, S. 499 – 514, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

VerpackV (1998): Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen. In der Fassung der Bekanntmachung vom 21. August 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2379, zuletzt geändert durch Verordnung vom 15.05.2002, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1572

WHG (1996): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1695, zuletzt geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331

Literatur zu Kapitel 2.3

- AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912, zuletzt geändert am 25.03. 2002 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912
- AbwAG (1994): Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz) vom 03. November 1994. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 3371, zuletzt geändert am 25.08. 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2455
- AbwV (1999): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 09. Februar 1999. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 86, in der Fassung der Bekanntmachung vom 20. September 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2440
- BattV (1998): Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren vom 01. Oktober 1998. In der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1486, geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331
17. BImSchV (1990): Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 23.11.1990, zuletzt geändert am 27.07.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 40, S. 1950
- BioAbfV (1998): Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 01.10.1998, zuletzt geändert am 10.12.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2955
- BLMP (1999), Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03 F 0188A. Wasser-Wasseranalytik.<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/qsblm4> (abgerufen 07/2002)
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen.
http://www.bmu.de/sachthemen/gewaesser/gewaesserstadt/fluss_see/fachinfo/zustand_flusse_chem.html (abgerufen am 26.09.2001)
- BMU (2001): Umweltverträglicher Einsatz von Düngemitteln. Umwelt Nr.12/2001
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Liebert, J.; Schleich, J.; Walz, R. (2002): Kosten-Wirksamkeitsanalyse von nachhaltigen Maßnahmen im Gewässerschutz. UBA-Texte 12/02, Berlin
- Dreher, J.; Ripp, C. (1998): Studie zum Einsatz von Lithiumkobaltoxid in wiederaufladbaren Batterien. Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe-Pfinztal
- Endriß, H. (1997): Aktuelle anorganische Buntpigmente. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover
- EU (1996): Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität
- EU (1998a): Richtlinie 98/101/EG der Kommission vom 22. Dezember 1998 zur Anpassung der Richtlinie 91/157/EWG des Rates über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren an den technischen Fortschritt
- EU (1998b): Technical Guidance Document on Development of Risk Reduction Strategies. Annex A3: Nickel

- EU (2000a): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Elektro- und Elektronikaltgeräte und für eine Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten. KOM(2000) 347 vorläufig, Brüssel, 13.06.2000
- EU (2000b): Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-x
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe als UBA-Text in Vorbereitung
- Herda, W.; Rockel, M. (1997): Entwicklungen neuer korrosionsbeständiger Nickel-Basislegierungen anhand von Beispielen. Tagung Nichtrostende Stähle und Nickel-Basislegierungen im Anlagen und Rohrleitungsbau, Mainz, 18.11.1997
- Köhler, Ul; Kümpers, J.; Meissner, E. (2001): Hochleistungsbatterien für neue Fahrzeuganwendungen. VARTA-Spezial Report. Hrsg.: VARTA AG, Hannover
- LAWA (1998) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin
- Merck (2001): Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1
- Metallstatistik (verschiedene Jahrgänge): World Bureau of Metal Statistics – Metall-Statistik. UBS Warburg –Enron Metals Ltd, Ware, England
- Pariser, H.H. (2002): Auswertung des Nickel-Verbrauchs in Deutschland – First Use + End Use. Alloy Metals and Steel, Xanten
- Rentz, O.; Engels, B.; Schultmann, F. (2001): Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und –anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 299 35 330, DIFU, Karlsruhe
- Römpf (2002): Römpf Chemie Lexikon. G. Thieme Verlag, Stuttgart – RÖMPP Online (abgerufen am 15.04.2002)
- TA Luft (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 24.07.2002, GMBl. Heft 25-29, S. 511-605
- Trueb, L.F.; Rüetschi, P. (1998): Batterien und Akkumulatoren – Energiequellen für heute und morgen. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York
- UBA (2001a): Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland Teil. II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal

UBA (2001b): Oberflächengewässer - Schwermetalle. http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s5_3.html (abgerufen am 24.01.2002)

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1991): 5th Edition, Vol. A17: Nickel, Nickel Alloys, Nickel Compounds, S. 157-249, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim

WHG (1996): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1695, zuletzt geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331

Literatur zu Kapitel 2.4

AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung vom 15. April 1992. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912, zuletzt geändert am 25.03. 2002 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 912

AbwAG (1994): Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz) vom 03. November 1994. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 3371, zuletzt geändert am 25.08. 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2455

AbwV (1999): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 09. Februar 1999. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 86, in der Fassung der Bekanntmachung vom 20. September 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2440

Bahadir, M., Parlar, H. Spiteller, M. (2000): Springer Umweltlexikon. Springer, Berlin, Heidelberg, New York

BattV (1998): Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren vom 01. Oktober 1998. In der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Juli 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S.1486, geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331

17. BImSchV (1990): Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 23.11.1990, zuletzt geändert am 27.07.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 40, S. 1950

BioAbfV (1998): Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 01.10.1998, zuletzt geändert am 10.12.2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2955

BLMP (1999), Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03 F 0188A. Wasser-Wasseranalytik.<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/qsblm4> (abgerufen 07/2002)

BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen.

http://www.bmu.de/sachthemen/gewaesser/gewaesserstadt/fluss_see/fachinfo/zustand_flusse_chem.html (abgerufen am 26.9.2001)

BMU (2001): Umweltverträglicher Einsatz von Düngemitteln. Umwelt Nr.12/2001

Chemische Rundschau (2001): Musik spielt bei der Membrantechnik. Bericht über eine Tagung der Euro Chlor. Chemische Rundschau No 4, 18.02.2001

- EMEP (2001): Atmospheric Deposition Rates of Cd, Hg, Pb for the Period of 1996 – 1999. Provided by EMEP MSC-East. <http://www.msceast.org/EMEP.html> (abgerufen am 20.12.2001)
- EU (1994): Richtlinie 94/62/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Dezember 1994 über Verpackungen und Verpackungsabfälle
- EU (1996): Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität
- EU (1998): Richtlinie 98/101/EG der Kommission vom 22. Dezember 1998 zur Anpassung der Richtlinie 91/157/EWG des Rates über gefährliche Stoffe enthaltende Batterien und Akkumulatoren an den technischen Fortschritt
- EU (2000): Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMPPS Procedure, ISBN 92-828-7981-x
- Fricke, J.L.; Knudsen, N.: Entsorgung verbrauchter Gerätebatterien (Stand 03/2000). <http://www.grs-batterien.de> (abgerufen 01/2001)
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe als UBA-Text in Vorbereitung
- GefStoffV (1993): Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen. Verordnung zur Novellierung der GefStoffV vom 26.10.1993, zuletzt geändert am 20.07.2000 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1783
- IPPC (2000) Integrated Pollution Prevention and Control Bureau: Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry. <http://eippcb.jrc.es> (abgerufen am 17.01.2002)
- Katalyse e.V. (1993): Das Umweltlexikon. Kiepenheuer und Witsch, Köln.
- Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 01.04.1992, zuletzt geändert am 25.04.2002, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1488
- LAWA (1998), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin
- Merck (1999): Sicherheitsdatenblatt Quecksilber(I)-chlorid
- Merck (2001): Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1
- Metallstatistik (verschiedene Jahrgänge): World Bureau of Metal Statistics – Metall-Statistik. UBS Warburg – Enron Metals Ltd, Ware, England

- OECD (1995): Risk Reduction Monograph No. 4: Mercury. Organisation for Economic Co-Operation and Development, Paris <http://www1.oecd.org/ehs/rskreprt.htm> (abgerufen am 01.10.2001)
- OSPAR Commision (2000): OSPAR Background Document on Mercury and Organic Mercury Compounds, London
- Osram (2002): persönliche Mitteilung Fa. Osram
- PanV (1992): Pflanzenschutzanwendungsverordnung vom 10.11.1992 Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1887, zuletzt geändert am 27.10.1999, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2070/71
- PRAM (1997): Draft Background Document on Further Restrictions on the Discharge of Mercury, Oslo and Paris Conventions for the Prevention of Marine Pollution, Programmes and Measures Committee (PRAM), Presented by the United Kingdom
- Rauhut, A. (1996): Eintrag von Blei, Cadmium und Quecksilber in die Umwelt. Bilanzen über Verbrauch und Verbleib, Band 2. Landesgewerbeanstalt Bayern, Bereich Technische Information. Forschungsbericht 106 01 047, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin
- SHmV (1988): Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln vom 23.03.1988, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 422
- Streit, B. (1991): Lexikon Ökotoxikologie. VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim
- TA Luft (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 24.07.2002, GMBl. Heft 25-29, S. 511-605
- Trueb, L.F.; Rüetschi, P. (1998): Batterien und Akkumulatoren – Energiequellen für heute und morgen. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York
- UBA (2001a):Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal
- UBA (2001b): Oberflächengewässer - Schwermetalle. http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s5_3.html (abgerufen am 24.1.2002)
- UBA (2001c): Batterien und Akkus. www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/batterien.htm (abgerufen am 7.1.2002)
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1990): 5th Edition, Vol. A16: Mercury, Mercury Alloys, Mercury Compounds, S.269-298, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1986): 5th Edition, Vol. A6: Chlorine, S. 399-481, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- UNEP (2002): Global Mercury Assessment. UNEP Chemicals, 1. DRAFT, 25. April 2002
- VCI (1998): Losses of Mercury from the Chlor Alkali Industry. Meldung des Verbandes der Chemischen Industrie an das Umweltbundesamt für PARCOM/HELCOM
- VCI (2001 a): Die Bedeutung des Amalgam-Verfahrens für die Herstellung von Alkali-Alkoholaten. VCI-Positionspapier zur Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Amalgam-Verfahren
- VCI (2001 b): Chemiewirtschaft in Zahlen – Ausgewählte Produktionszahlen der chemischen Industrie. Anorganische Grundchemikalien

VerpackV (1998): Verordnung über die Vermeidung und Verwertung von Verpackungsabfällen.

In der Fassung der Bekanntmachung vom 21. August 1998, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2379, zuletzt geändert durch Verordnung vom 15.05.2002, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1572

WHG (1996): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996. Bundesgesetzblatt Teil I, S. 1695, zuletzt geändert durch Gesetz vom 09. 09. 2001, Bundesgesetzblatt Teil I, S. 2331

Literatur zu Kapitel 2.5

1999/833/EG: Entscheidung 1999/833/EG der Kommission zu den von der Bundesrepublik Deutschland notifizierten nationalen Bestimmungen über die Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Kreosot vom 26. Oktober 1999

1999/834/EG: Entscheidung der Kommission vom 26. Oktober 1999 zu den vom Königreich Schweden notifizierten nationalen Bestimmungen über die Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Kreosot (Bekanntgegeben unter Aktenzeichen K(1999) 3426). Amtsblatt Nr. L 329 vom 22.12.1999 S.0063, (1999/834/EG), http://europa.eu.int/eur-lex/de/lif/dat/1999/de_399D0834.html, abgerufen am 18.12.2000.

2001/599/EG: Entscheidung der Kommission zum Entwurf der vom Königreich der Niederlande notifizierten nationalen Bestimmungen über die Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Kreosot vom 13.Juli 2001

22. BImSchV: Verordnung über Immissionswerte, Zweiundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (22. BImSchV) vom 26. Oktober 1993, BGBl. I Nr. 58 vom 05.11.1993 S. 1819; zuletzt geändert am 27. Mai 1994 durch Artikel 1 der Verordnung zur Änderung der Verordnung über Immissionswerte (BGBl. I Nr. 31 vom 31.05.1994 S. 1095). Novelle: 11. September 2002

BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit): Entwurf zur Vierte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen, Anlage zur Kabinettvorlage vom 31.7.2002

Blumer, M. (1976): Polycyclic aromatic compounds in nature, Sci. Amer. 234, 35-45.

Bossert, I.D., Bartha, R. (1986): Structure-biodegradability relationships of poly-cyclic aromatic hydrocarbons in soil, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 37, 490-495.

BUA (1991): Anthracen, BUA-Stoffbericht, Entwurf

Daten zur Umwelt (2001): Daten zur Umwelt 2000, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin

Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B.; Giegrich, J.; Lell, M.; Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Texte 74/98, Umweltbundesamt Berlin

EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X

EUWID Wasser Abwasser (2000): Keine Gesundheitsgefahr durch PAK-belastetes Trinkwasser. EUWID Wasser Abwasser Nr. 20 vom 4.10.2000, S.3

- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Heininger, P.; Claus, E.; Pelzer, J.; Lange, V.; Grünwald, K.; Berger, M. (2000): Pilotstudie zur Erarbeitung einer harmonisierten Methodik zur Bestimmung der wasserseitigen Einträge von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK's) in die Nordsee. UBA-Texte 17/00, Berlin
- Howsam, M.; Jones, K.C. (1998): Sources of PAHs in the environment. in: Neilson, A.H.(1998): PAHs and related compounds – chemistry. The Handbook of Environmental Chemistry Vol.3 Part I. Berlin, Heidelberg: Springer
- IBN (Institut Belge de Normalisation): prEN 13991, Stand Februar 2002. Derivates from coal pyrolysis – Coal tar based oils: creosotes-Specification and test methods
- Kielhorn, J.; Boehnke, A. (2000): Polynuclear aromatic hydrocarbons, first draft. Water, sanitation and health. Guidelines for drinking water quality, WHO. http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/pahfull.htm, abgerufen am 18.12.2000
- Kohler, M.; Künniger, T.; Schmid, P.; Gujer, E.; Crockett, R., Wolfensberger; M. (2000): Inventory and Emission Factors of Creosote, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), and Phenols from Railroad Ties Treated with Creosote. Environmental Science & Technology 34:22, S.4766-4772
- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrale, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin
- Kuch, H; Ballschmiter, K. (1999): Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs. Arbeitsbericht Nr. 151/September 1999, Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg
- LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (Hrsg.) (1997): Stoffbericht Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 34, Karlsruhe: LfU Bericht-Nr. 34/97
- LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (Hrsg.) (1999): Wirkungen von Emissionen des Kfz-Verkehrs auf Pflanzen und die Umwelt, Literaturstudie. Ökologische Umweltbeobachtung 1, Karlsruhe
- NAEI (National Atmospheric Emissions Inventory) (1998): UK Emissions of Air Pollutants 1970 to 1998 (Annual report 1998), chapter 6.2 http://www.aeat.co.uk/netcen/airqual/naei/annreport/annrep98/chap6_2.html, abgerufen am 18.12.2000
- N. N. (2001): persönliche Mitteilung
- Römpf (2002): Online Version des Chemischen Lexikons unter <http://www.roempf.com/>
- Rupp, A. (2000): Doch keine Krebsgefahr durch Trinkwasser? DER SPIEGEL online, 21.9.2000, <http://www.spiegel.de/wissenschaft/0,1518,94555,00.html>, abgerufen am 22.1.01

- OSPAR (2000a): Draft OSPAR Background document on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Presented by Norway. Calais: 10.-14.4.2000
- OSPAR (2000b): Draft guidance on quantification and reporting on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). 19.5.00
- RPI (Risk & Policy Analysts) (2000): Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive. Final report, prepared for European Commission, Directorate-General Environment
- TA Luft (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 24.07.2002, GMBL. Heft 25-29, S. 511-605
- UBA (2000): Abschlußbericht: Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz. Stand 25.8.2000
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn
- Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (2001): Programm der Freien und Hansestadt Hamburg zur Verringerung der Gewässerverschmutzung gemäß Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG über die Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer. November 2001

Literatur zu Kapitel 2.6

- BUA (1991): Anthracen, BUA-Stoffbericht Entwurf
- CONCAWE (2002): PBT Properties of Anthracene
- EU (2000): EU Risk assessment report – Anthracene. July 2000, Sponsor country: Greece
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- Franck, H.-G., Stadelhofer, J.W. (1987): Industrielle Aromatenchemie. Rohstoffe – Verfahren – Produkte. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- IARC (International Agency for Research on Cancer): Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans, Vol. 32, Polynuclear Aromatic Compounds, Part. 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Anthracen, S. 105. Kurzfassung unter: <http://www-cie.iarc.fr/htdocs/monographs/vol32/anthracene.html>
- IRIS (Integrated Risk information system)(1998) US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/0434.htm>, abgerufen am 24.1.01
- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin
- Rippen, G. (2000): Umweltchemikalien. CD-ROM Ausgabe 5/2000. Ecomed: Landsberg/Lech

RPI (Risk & Policy Analysts) (2000): Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive. Final report, prepared for European Commission, Directorate-General Environment

Rütgers, RÜTGERS Chemicals AG (2002): Persönliche Mitteilung.

UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn

Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg (2001): Programm der Freien und Hansestadt Hamburg zur Verringerung der Gewässerverschmutzung gemäß Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG über die Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer. November 2001

Literatur zu Kapitel 2.7

BgVV, Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (2000):
<http://www.bgvv.de/fbs/chem/civs/20644.htm> im Dezember 2000

BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil II - Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Bonn

EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X

Franck, H.-G., Stadelhofer, J.W. (1987): Industrielle Aromatenchemie. Rohstoffe – Verfahren – Produkte. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg

Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)

Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin

Meyer, S. (1999): Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont. -Wechselwirkungen, Metabolitenbildung und Ansätze zur ökotoxikologischen Metabolitenbewertung. Dissertation, Hamburg

Rütgers, RÜTGERS Chemicals AG (2001 und 2002): Persönliche Mitteilung.

Literatur zu Kapitel 2.8

793/93: Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates vom 23. März 1993 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe, ABl. Nr. L vom 5.4.1993, S. 1

ATP, Adaption to Technical Progress (2002): Liste der ATP 29 unter
<http://ecb.jrc.it/classification-labelling/>

BUA (1989): Naphthalin, BUA-Stoffbericht 39 (Juni 1989), VCH: Weinheim

- BUA (1998): Naphthalin, BUA-Stoffbericht 39, Ergänzungsbericht (August 1998), VCH: Weinheim
- EU (2001): European Union Risk Assessment Report –Naphthalene. Final draft October 2001, rapporteur United Kingdom.
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- FoBiG, Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe (2000): Naphthalin - Krebsverdacht erhärtet. <http://www.fobig.de/Pages/aktuell.html>, abgerufen am 27.11.2000, nicht mehr abrufbar am 5.2.01
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrale, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin
- Rippen, G. (2000): Umweltchemikalien. CD-ROM Ausgabe 5/2000. Ecomed: Landsberg/Lech
- Rütgers, RÜTTERS Chemicals AG (1998): Schutzmittel aus Steinkohlenteeröl für die Imprägnierung von Holz. produktinformation. Castrop-Rauxel
- Rütgers, RÜTTERS Chemicals AG (2002): Persönliche Mitteilung
- StaBu, Statistisches Bundesamt (2001): Außenhandel. Fachserie 7, Reihe 2. Dezember und Jahr 2000. Wiesbaden
- Technische Regeln für Gefahrstoffe (TGRS) 905: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe, Ausgabe Juni 1997 http://www.umweltrecht.de/recht/t_regeln/trgs/trgs900/905/905_sf.htm, abgerufen am 27.11.2000
- UBA (2000): Abschlussbericht: Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz. Stand 25.8.2000.

Literatur zu Kapitel 2.9 bis 2.25

- Anonymus (2002): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, AbwV – Abwasserverordnung (Fassung vom 20. September 2001, BGBl. I Nr. 49 vom 28.09. 2001 S. 2240; 2.7.2002 S. 2497) Analysen- und Meßverfahren, Stand 7/2002, Anlage zu §4
- Anonymus (1992): Verordnung zur Bereinigung pflanzenschutzrechtlicher Vorschriften vom 10. November 1992 (BGBl. I S. 1887), zuletzt geändert durch die Erste Verordnung zur Änderung pflanzenschutzrechtlicher Verordnungen vom 27. Oktober 1999 (BGBl. I S. 2070, 2071)

- Anonymus (1999): Grundwasserdatenbank Wasserversorgung für Baden-Württemberg, Ergebnisse der Beprobung 1999, 70188 Stuttgart
- Anonymus (2002): Information der Firma Hermal zu dem Präparat Jacutin® N, Verfügbar über das Internet <http://www.hermal.de/>
- Anonymus: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung, AbwV)
- Anonymus: vorläufige Stoffdatenblätter für chlororganische Verbindungen zur Ableitung von Zielvorgaben, LAWA (und darin zitierte Literatur)
- ARS Pesticide Properties Database (1995). In: Internet: <http://wizard.arsusda.gov/rsml/textfiles/ENDOSULFAN>
- Bach, M., Huber, A., Beisecker, R., Zullei-Seibert, N., Klein, M. (1999): Gewässerbelastung mit Pflanzenschutzmittel in Deutschland - Kenntnisstand, Schätzung der Einträge und Mindeungsmaßnahmen (Band I - III), Umweltbundesamt, FKZ 295 24 034, Berlin.
- Ballschmiter, K.; Haltrich, W., Kühn, W.; Niemitz, W. (1987): HOV -Studie, eine wissenschaftlich-technische Studie über halogenorganische Verbindungen in Wässern. Berlin, 1987
- Bayer AG (1996): Risk Assessment report on 1,2,4-Trichlorobenzene. Draft June 1996, Bayer AG
- Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV,1999): CHEMIKALIENINFORMATIONSSYSTEM FÜR VERBRAUCHERRELEVANTE STOFFE (CIVS), Berlin
- Drotleff J., Fluthwedel A., Pohle, H. und K. Spilok (1992): Handbuch Chlorchemie II – Ausgewählte Produktlinien, im Auftrag des Umweltbundesamts, UBA-Texte 42/92, Berlin
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- EU-Kommission (2000a): IUCLID CD-ROM, Year 2000 edition, Public data on high volume chemicals, ISBN 92 – 828 – 8641 – 7, , Ispra, Italien, 2000
- EU-Kommision (2000b): List of active substances on the market, (Internet Publikation) Brussels
- EU-Kommission (2000c): Direktive 2000/801/EC (Entscheidung, Lindan nicht in den Anhang 1 der Direktive 91/414/EEC aufzunehmen)
- EUROCHLOR (2000): Fact sheets for identification of priority hazardous substances, Brüssel
- Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe
- Heidebrede, W. (2002): Notwendigkeit der Abwasserbehandlung bei Fassadenreinigungen. KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 49, 5, 705-708
- IVA (1995): Aufstellung der meistverkauften Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland (unveröffentlicht)
- Mackay, D. (1991): Multimedia Environmental Models: The fugacity approach. Lewis Publ., Chelsea, Michigan

- Mackay, D; Di Guardo, A.; Paterson S. and Cowan, C.E. (1996): Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC-model. Environ.Toxicol. Chem., 15: 1627-1637
- Nader, VCI (2001), pers. Mitteilung
- Nolte, R.J. und R. Joas (1991): Handbuch Chlorchemie – Gesamtstofffluss und Bilanz im Auftrag des Umweltbundesamts, UBA-Texte 55/91, Berlin
- Nolte R.J., Joas R.(1992): Handbuch Chlorchemie I - 1992 – Produkte, Unternehmen, Stoffflüsse, im Auftrag des Umweltbundesamts, UBA-Texte 25/95, Berlin
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- Rippen (2000), Umweltchemikalien, Ausgabe 5/2000. CD-ROM
- Skark, C., Zullei-Seibert, N. (1996): Erhebung über das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Trink- und Grundwässern, Veröffentlichungen des Instituts für Wasserforschung Dortmund Nr. 49.
- Skark, C., Zullei-Seibert, N. (1999): Vorkommen von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in Roh- und Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland, Veröffentlichungen des Instituts für Wasserforschung Dortmund Nr. 58.
- Statistisches Bundesamt (1999): Statistiken zu Produktion und Außenhandel
- TA Luft (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 24.7. 2002. GMBL vom 30.07.2002, Seite 509 – 606
- Theloke, J. et al. (2000): UBA-Bericht: Ermittlung der Lösemittelemissionen 1994 in Deutschland und Methoden zur Fortschreibung, FKZ 295 42 628
- Tomlin, C. (1994): The Pesticide Manual. In: British Crop Protection Council 10. Aufl. Farnham: UBA-Texte 65/95 (1995), Fachgespräch Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung
- Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (1986), 5. Auflage, Bd. 6, Weinheim Chemie
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Auflage (1975), Bd. 9, Weinheim, Verlag Chemie 1975
- US-Library of Medicine (1999): HSDB (Hazardous Substances Data Bank)- 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, USA

Literatur zu Kapitel 2.26

BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin)(2001): Benzol. <http://www.bgvv.de/fbs/chem/civs/7143.htm>, abgerufen am 5.2.2001

20. BImSchV: Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen und Lagern von Ottokraftstoffen. Zwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (20. BImSchV) vom 27. Mai 1998, BGBl. I Nr. 31 vom 03.06.1998 S. 1174. Zuletzt geändert am 24. Juni 2002 durch Artikel 3 der Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (BGBl. I vom 24.6.2002 S. 2247)
21. BImSchV: Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen. Einundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (21. BImSchV) vom 7. Oktober 1992, BGBl. I Nr. 46 vom 13.10.1992 S. 1730

BUA (1988): Stoffbericht Benzol. Bericht Nr.24. VCH, Weinheim

BUA (1992): OH-Radikale in der Troposphäre – Konzentration und Auswirkung. Bericht Nr.100. S.Hirzel Verlag, Stuttgart

EU (2000): Richtlinie 2000/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. November 2000 über Grenzwerte für Benzol und Kohlenmonoxid in der Luft, Amtsblatt Nr. L 313 vom 13.12.2000 S. 0012, http://europa.eu.int/eur-lex/de/dat/2000/l_313/l_31320001213de00120021.pdf, abgerufen am 7.2.01, bzw. http://europa.eu.int/eur-lex/de/lif/dat/2000/de_300L0069.html, abgerufen am 19.4.01

EU (2001): Benzol. EU risk assessment, draft of 3.5.2001

EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X

Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)

Ifeu, Institut für Energie- und Umweltforschung (1997): TREMOND (Transport Emission Estimation Modell) developed on behalf of the Umweltbundesamt, Berlin (UFOPLAN 293 45 057), Dezember

IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control (2001): Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, Draft October 2001

RPI (Risk & Policy Analysts) (2000): Socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive. Final report, prepared for European Commission, Directorate-General Environment

StaBu, Statistisches Bundesamt (2001): Außenhandel. Fachserie 7, Reihe 2. Dezember und Jahr 2000. Wiesbaden

TA Luft (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 24.7. 2002. GMBl. vom 30.07.2002, Seite 509 – 606

TA Luft (1986): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum BImSchG vom 27.2.1986, GMBl. S. 95

- VCI, Verband der Chemischen Industrie (2001): Chemiewirtschaft in Zahlen 2001, Frankfurt
- Weissermel, K.; Arpe, H.-J. (1998): Industrielle Organische Chemie. 5. Auflage, Wiley, VCH, Weinheim
- UBA (1999): Die "Saugrüssel" an Tankstellen müssen zuverlässiger werden. Presse-Information Nr. 19/99, <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/presse-informationen/p-1999-d.htm>, abgerufen am 25.4.01
- UBA, 2001: persönliche Mitteilung

Literatur zu Kapitel 2.27

- Ahrens, R.; Krautter, M. (1999): Dauergifte - Die Globale Bedrohung. Greenpeace, Hamburg
- Asplund L.; Athanasiadou, M.; Sjödin, A.; Bergman, Å.; Börjeson, H. (1999): Organohalogen substances in muscle, egg and blood from healthy Baltic salmon (*salmo salar*) and Baltic salmon affected by the M74 syndrome, *Ambio* 28, 67-76
- Betts, K.S. (2001): Mounting concern over brominated flame retardants. *Environmental Science & Technology*, Vol.35, Nr.13, S.274A-275A
- BSEF, Bromine Science & Environmental Forum (2000): An introduction to brominated flame retardants. 19. Oktober 2000 <http://www.ebfrip.org/publications.html#Reports>), abgerufen am 22.11.2000
- Daten zur Umwelt (2001): Daten zur Umwelt 2000, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin
- De Boer, J.; Robertson, L.W.; Dettmer, F.; Wichmann, H.; Bahadir, M. (1998a): Polybrominated diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television - a case study. *Dioxin '98*, Stockholm, Organohalogen Compounds 35, S. 407-410
- De Boer, J.; Wester, P.G.; Klamer, H.J.C.; Lewis, W.E.; Boon, J.P. (1998b): Do flame retardants threaten ocean life? *Nature* 394, S.28-29
- Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B.; Giegrich, J.; Lell, M.; Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Texte 74/98, Stoffband C, Umweltbundesamt Berlin
- Environment Watch (1999), Western Europe: Sweden heads for ban on brominated flame retardants, S.8, 19.3.
- EU (1998): Risk assessment of Diphenyl ether, octabromo derivative. Draft of October 1998, Rapporteur F+UK
- EU (2000): Risk assessment of Diphenyl ether, pentabromo derivative. Final Report of August 2000 – Rapporteur United Kingdom
- EU (2001): Risk assessment of Bis(pentabromophenyl)ether. Final Draft Report of October 2001 – Rapporteur France and United Kingdom
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X

- EU-Kommission (2000): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten, KOM(2000) 347 endgültig, Brüssel, 13.6.2000
- Feibicke (1999): Die polybromierten Diphenylether (PBDE) als wichtige Vertreter bromhaltiger Flammenschutzmittel - Sachstand und Maßnahmenvorschläge. Bericht des Umweltbundesamtes. Berlin, April 1999
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Jørgensen, Lotte (1998): Lawsuit against flame retardants. <http://www.tu-bs.de/institute/oekochem/german/Forsch/artikel.html#lv1>, abgerufen am 27.11.2000
- Haglund, P. S.; Zook, D. R.; Buser, H.-R.; Hu, J. (1996): Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenylethers in Baltic biota., Environ. Sci. Technol. 31, 3281-3287
- KEMI (1999): Phase-out of PBDEs and PBBs. Report on a Governmental Commission. The Swedish National Chemicals Inspectorate, 15 March 1999
- KEMI (1996): The flame retardants project – final report. Swedish National Chemicals Inspectorate, Report 5/96, Stockholm
- KEMI (1995): The flame retardants project – A collection of reports on some flame retardants and an updated ecotoxicological summary for Tetrabromobisphenol A. Teil 3, S.3-9, Swedish National Chemicals Inspectorate, Report 10/95, Stockholm
- Kuch, B.; Körner, W.; Hagenmaier, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg. Tübingen
- Leisewitz, André; Kruse, Hermann; Schramm, Engelbert (2001): Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammenschutzmittel. Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht, Texte 25/01; Band II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte-anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen, Texte 26/01; Band III: Toxikologisch-ökotoxikologische Stoffprofile ausgewählter Flammenschutzmittel, Texte 27/01. Umweltbundesamt Berlin
- OECD (1994): Risk Reduction Monograph, No. 3: Selected brominated flame retardants, OECD Environment Monograph Series No. 102, Paris OSPAR (2000a): Draft OSPAR Background Document on brominated flame retardants – presented by Sweden, PRAM 00/3/12-E, Calais 10-14 April
- OSPAR (2001): Draft OSPAR Background Document on brominated flame retardants – presented by Sweden. 01/5/1
- Schröter-Kermani, C. (2000): Untersuchung von Humanblutproben der Umweltprobenbank des Bundes auf Polybromierte Diphenylether. UBA: II 1.4 – 93062/8, HR: 2243, Berlin, 7.4.00
- SZ (1998), Süddeutsche Zeitung: Flammenschutz in der Muttermilch, 25.8.
- VCI (Verband der chemischen Industrie) (1998): Position des VCI zu Selbstverpflichtungen als Instrument der Umweltpolitik. http://www.vci.de/suche/DateiAnsicht.asp?Dok_Nr=63406, abgerufen am 21.2.01

Literatur zu Kapitel 2.28

Ahrens, R.; Krautter, M. (1999): Dauergifte - Die Globale Bedrohung. Greenpeace, Hamburg

Baunemann, R. (2002): Persönliche Mitteilung. VKE, Frankfurt

Bernes, Claes (1999): Persistent organic pollutants – a swedish view of an international problem. Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency, Monitor 16, S.33+34

Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) (1995): Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe. UBA Texte 38/95

BUA (1992): Chlorparaffine. Stoffbericht 93 (Juni 1992). VCH, Weinheim

Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B.; Giegrich, J.; Lell, M.; Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Texte 74/98, Stoffband C, Umweltbundesamt Berlin,

EU (1999): Risk assessment report – alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro (final report) http://ecb.ei.jrc.it/Risk-Assessment/summary_report.htm, abgerufen am 27.11.2000

EU-Kommission (1999) Empfehlung der Kommission vom 12. Oktober 1999 über die Ergebnisse der Risikobewertung und über die Risikobegrenzungsstrategien für die Stoffe 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol Alkane, C10-13-, Chlor- und Benzol, C10-13-Alkylderivate. 1999/721/EG, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L292/42, 13.11.1999

EU-Kommission (2000): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (kurzkettige Chlorparaffine). KOM(2000) 260 endgültig, Brüssel, 20.6.2000 http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2000/de_500PC0260.pdf, abgerufen am 27.11.2000

EU-Kommission (2002): Stellungnahme der Kommission gemäß Artikel 251 Absatz 2 Unterabsatz 3 Buchstabe c) EG-Vertrag zu den Abänderungen des Europäischen Parlaments an dem gemeinsamen Standpunkt des Rates betreffend den Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur zwanzigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates in Bezug auf Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (kurzkettige Chlorparaffine). KOM(2002) 42 endgültig, 2000/0104 (COD), Brüssel, 24.1.2002

Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)

Hillenbrand, T.; Böhm, E.; Landwehr, M.; Marscheider-Weidemann, F. (1999): Die Abwassersituation in der deutschen Papier-, Textil- und Lederindustrie.: Repräsentative Be standsaufnahme für die Bewertung chemischer Stoffe. In: gwf Wasser Abwasser 140, Nr.4, S.267-273

Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrale, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin

Lahaniatis, M. (2001): Quantifizierung von kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinrückständen in ausgesuchten fetthaltigen Lebensmitteln. Dissertation, TU München

Muir, D.; Stren, G.; Tomy, G. (2000): Chlorinated Paraffins. In: Paasivirta, J.(ed.)(2000): New types of persistent halogenated compounds. Springer, Berlin, Heidelberg. S. 203-236

OSPAR (2000a): Draft OSPAR Background Document on Short-Chained Chlorinated Paraffins - presented by Sweden, PRAM 00/3/14-E, Calais 10-14 April

OSPAR (2000b): Draft OSPAR Background Document on Medium- and Long-Chained Chlorinated Paraffins - presented by Germany, PRAM 00/3/15-E, Calais 10-14 April

PARCOM (1995): PARCOM Decision 95/1 on the Phasing Out of Short Chained Chlorinated Paraffins. Brüssel, 26-30 Juni 1995 <http://www.ospar.org/asp/ospar/dra.asp?id=1>, abgerufen am 30.11.2000

Rieger, R.; Ballschmiter, K. (1995): Semivolatile Organic Compounds – Polychlorinated Dibenz-p-dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF), Biphenyls (PCB), Hexachlorobenzene (HCB), 4,4'-DDE and Chlorinated Paraffins (CP) – as Markers in Sewer Films. Fresenius J. Anal. Chem., 352, 715-724

SFT (Norwegian Pollution Control Authority) (2001): Harmonised Quantification and Reporting Procedures (HARP-HAZ Prototype). Hazardous Substances, TA-1789/2001, Oslo

UBA (Hrsg.) (1999): Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel PVC. Erich Schmidt Verlag, Berlin

UBA (2001): Stoffdatenblatt Chlorparaffine. in: UBA (2001): Konzept zur Ermittlung und Bewertung der Relevanz schädlicher organischer Inhaltsstoffe im Klärschlamm, Anhang 1, S.30+31

VDI (1995): Chlorparaffine auf dem Prüfstand. VDI-Nachrichten. 26.5., S.20

Literatur zu Kapitel 2.29

AgPU, API, PVCH, VKE (Hrsg., 1997): pvc: daten fakten perspektiven. VKE, Frankfurt

- Ahlers, J.; Beulshausen, T.; Diderich, R.; Maletzki, D.; Regelmann, J.; Riedhammer, C.; Schwarz-Schulz, B.; Weber, C. (1996): Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt Teil II. UBA-Texte 38/96, Umweltbundesamt Berlin
- Braun, G.; Brüll, U.; Alberti, J.; Furtmann, K. (2001): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. UBA Texte 31/01, Umweltbundesamt Berlin
- Brunn-Weller, E.; Pfordt, J. (2000): Bestimmung von Phthalsäureestern in Lebensmitteln, Frauennmilch, Hausstaub und Textilien. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 12: 3, 125-130
- BUA (1986): Stoffbericht Di-(ethylhexyl)phthalat (Januar 1986). Bericht Nr.4. VCH, Weinheim
- BUA (1993): Ergänzungsbericht Di-(ethylhexyl)phthalat (Juni 1993). VCH, Weinheim
- Cadogan, D.F.; Papez, M., Pappe, A.C.; Pugh, D.M., Scheubel, J.B. (1993): An assessment of the release, occurrence and possible effects of plasticisers in the environment. Phthalate esters used in PVC. European Council for Plasticisers and Intermediates ECPI, Brussel
- DEPA – Danish Environmental Protection Agency (1996): (Pedersen, F., Larsen J.) Review of Environmental Fate and Effects of di(2-ethylhexyl)phthalate. Working Report No. 54, Ministry of Environment and Energy, Denmark
- DER SPIEGEL (2000): Frühgeborene - Hinterlassen Infusionen bleibende Schäden? <http://www.spiegel.de/wissenschaft/0,1518,107474,00.html>, 12.Dezember 2000, abgerufen am 8.1.01
- ECPI (European Council for Plasticisers and Intermediates; 2002): Persönliche Mitteilung. ECPI (D. Cadogan), Brüssel,
- EU (2000): Risk assessment – bis(2-ethylhexyl)phthalate. Draft May 2000. Rapporteur: Sweden (National Chemicals Inspectorate)
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G.: Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2001 vorgesehen)
- Furtmann, K. (1993): Phthalate in der aquatischen Umwelt. Schriftenreihe des Landesamtes für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Essen, 6 177 S. + Anhang
- IARC (International Agency for Research on Cancer; 2000): IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans and their Supplements - Volume 77: Some Industrial Chemicals. 564 p. ISBN 92 832 1277 0
- IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins; 2000): Zielvorgaben, Stand Juli 2000
- Kaiser, T.; Schwarz, W.; Frost, M. (1998): Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials. Logos Verlag, Berlin
- KEMI (Swedish National Chemicals Inspectorate) (1997): Aditives in PVC – Marking of PVC. Report of a Government Commission. Report 4/97

- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. UBA-Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin
- Leisewitz, A.; Schwarz, W. (1997): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien. Ökorecherche – Büro für Umweltforschung und –beratung GmbH, Frankfurt a.M.; Umweltbundesamt (Forschungsbericht 106 01 076), Berlin
- Loff, S.; Kabs, F.; Witt, K.; Sartoris, J.; Mandl, B.; Niessen, K.H.; Waag, K.L. (2000): Polyvinylchloride infusion lines expose infants to large amounts of toxic plasticizers. Journal of pediatric surgery 35, 12: 1775-1781
- Olsson, P.-E.; Borg, B.; Brunström, B.; Hakansson, H.; Klasson-Wehler, E. (1998): Endocrine disrupting substances – Impairment of reproduction and development. Swedish Environmental Protection Agency. Report 4859
- Oxeno (2001): Produkte // Di-2-ethylhexylphthalat (DOP) Mekrenname VESTINOL®AH. <http://www.oxeno.de/Produkte>; Datum der Recherche: 12.11.2001
- Pfordt, J.; Bruns-Weller, E. (1999): Die Phthalsäureester als eine Gruppe von Umweltchemikalien mit endokrinem Potential. Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten
- Schleyer, R.; Raffius, B. (2000): Grundwassergefährdung durch organische Luftschadstoffe. DVWK Materialien 1/2000, GFA – Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, Hennef
- Skark, C.; Zullei-Seibert, N. (2001): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Wirtschaftsdünger und Sekundärrohstoffe unter besonderer Berücksichtigung problematischer Stoffgruppen. Teilprojekt: Bestandsaufnahme des derzeitigen Kenntnisstandes und Bewertung unter besonderer Berücksichtigung des Grundwasserschutzes. Verbundvorhaben ATV-DVWK und DVGW, Schwerte (Veröffentlichung in 2001 vorgesehen)
- Staples, C.; Peterson, D.; Parkerton, T.F.; Adams, W. (1997): The Environmental Fate of Phthalate Esters: A Literature Review. Chemosphere, 35(4):667-649, 1997
- StaBu – Statistisches Bundesamt (2001): Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1998. Umwelt – Fachserie 19 – Reihe 2.1 Metzler-Poeschel, Stuttgart
- Steffen, D.; Lach, G. (2000): Phthalate und Trichlosan in Sedimenten und Schwebstoffen nieder-sächsischer Gewässer. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer 10/2000
- UBA (Hrsg.) (1999): Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel PVC. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbe- lastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn

Literatur zu Kapitel 2.30

- Ahel, M.; Giger, W. (1993): Aqueous Solubility of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates. *Chemosphere* 26, S. 1461-1470
- Ahel, M; McEvoy, J.; Giger, W. (1993): Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environmental Pollution*, Volume 79, S. 243 – 248.
- Ahel, M; Giger, W.; Koch, M. (1994): Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment – I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res.*, 28, 1131
- Behrendt, H.; Huber, P.; Opitz, D.; Schmoll, O.; Scholz, G.; Uebe, R. (1999): Nährstoffbilanzierung der Flussgebiete Deutschlands. UBA-Texte 75/99, Berlin
- Böhm, E., Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Schempp, C., Fuchs, S., Scherer, U., Lüttgert, M. (2000): Emissionsinventar Wasser für die Bundesrepublik Deutschland. UBA-Texte 53/00, Umweltbundesamt, Berlin, 2000
- Böhm, E., Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Schempp, C., Fuchs, S., Scherer, U. (2001): Bilanzierung des Eintrags prioritärer Schwermetalle in Gewässer. UBA-Texte 29/01, Umweltbundesamt, Berlin
- BUA - Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.) (1988): Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13, Weinheim.
- BUWAL (1999): Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt Nr. 308, Bern
- Clark, L.B.; Rosen, R.T.; Hartmann; Louis; Suffet; Lippincott; Rosen, J.D. (1992): Determination of alkylphenol ethoxylates and their acetic acid derivatives in drinking water by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 147, S. 167 – 180.
- DETR (1999): Department of the Environment, Transport and the Regions. Nonylphenol Risk Reduction Strategy, prepared by Risk & Policy Analysts Limited. Final Report – June 1999.
- DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (1997): MAK- und BAT-Werte-Liste 1997, Weinheim u.a., 1997.
- Diehl, M.; Kubiak, R. (2000): Alkylphenole im Agrarökosystem. Forschungsbericht 216 02 001/03, Umweltbundesamt Berlin
- Eichhorn, P., Petrovic, M., D. Barceló, T. Knepper (2000): Fate of Surfactants and their Metabolites in Waste Water Treatment Plants. *Vom Wasser*, 95, S. 245-268
- Environment Canada (2000): Canadian Environmental Protection Act: Priority Substances List Assessment Report Nonylphenol and its Ethoxylates.
[http://www.ec.gc.ca/cceb1/eng/public/npe_e.html].
- EU (2001): Risk Assessment of 4-Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol. Final Report, April 2001

- EU (2001b): Empfehlung der Kommission vom 7. November 2001 über die Ergebnisse der Risikobewertung und über die Risikobegrenzungsstrategien für die Stoffe: Acrylaldehyd; Dimethylsulfat; Nonylphenol; Phenol, 4-Nonyl-, verzweigt; tert-Butylmethylether. 2001/838/EG
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- Fliege H.; et al. (1991): Phenol Derivate, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A19, S. 313ff, Weinheim.
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Fromme, H. et al. (1998): Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Institut für Umweltanalytik und Humantoxikologie (ITox) im Auftrag des Umweltbundesamtes (Forschungsbericht 216 02 001 / 12), Berlin.
- GDL (2000): Gefahrstoffdatenbank der Länder, Stand: Juli 2000. [<http://www.gefahrstoff-info.de/gdl/index.htm>].
- Giger et al. (1998): Kommunalmagazin: Gewässerschutz – Waschen und Putzen hinterlassen ihre Spuren. [www.kommunalmagazin.ch/archiv/waschchem.htm].
- Giger, W. (1989): Organische Verunreinigungen im Klärschlamm: Herkunft und Verhalten in der Umwelt. Mitteilungen der EAWAG 28, S. 8 – 11.
- Giger, W. (1999): Hormonaktive Abbauprodukte von Reinigungsmitteln in Kläranlagen und Gewässern. Pressemitteilung des BUWAL vom 7.April 1999.
- Gülden, M.; et al. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-FB 97-068, UBA-Texte 46/97, Berlin.
- Günther, K.; Dürbeck, H.-W.; Kleist, E.; Thiele, B.; Prast, H.; Schwuger, M. (2001): Endocrine-disrupting nonylphenols – ultra-trace analysis and time-dependent trend in mussels from the German bight. Fresenius J Anal Chem 371; S. 782-786
- Hager, C.-D. (2001): Nonylphenolethoxylate – Verbrauch und Anwendungen in Deutschland in 1999. Pers. Mitteilung
- Hager, C.-D. (1996): Bedeutung und Anwendung von Nonylphenol und Nonylphenolethoxylaten. Vortrag von Dr. Hager, Hüls AG, bei der EAWAG CH-Dübendorf am 30./31.10. 1996, zitiert in Leisewitz, Schwarz, 1997.
- IKAÖ (2000): Interdisziplinäre Projektarbeit in Allgemeiner Ökologie "Nonylphenol in der Schweiz – Eine Abschätzung der Belastungssituation und der ökologischen Wirkungen", Universität Bern, Juli 2000.
- Jobst, H. (1998): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen. Teil II: Hat die Belastung mit Pentachlorphenol und Nonylphenolen abgenommen? Acta hydrochimica et hydrobiologica, 26 (6), 344-348

- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin
- Leisewitz, A.; Schwarz, W. (1997): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien. Öko-Recherche, Büro für Umweltforschung und Beratung GmbH. Forschungsbericht 106 01 076 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin.
- Nimrod, A.; Benson, W.H. (1996): Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. Critical Reviews in Toxicology 26, S. 335-364.
- Nordic Council (1996): Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580), zitiert in Leisewitz, Schwarz, 1997.
- Nordseeschutzkonferenz (1995): Ministererklärung zur 4. internationalen Nordseeschutzkonferenz. Esbjerg, Juni 1996.
- OSPAR (2001): Nonylphenol/Nonylphenolethoxylates. OSPAR Priority Substances Series. OSPAR Commission
- PARCOM (1992): Paris Commission Recommendation 92/8 on Nonylphenol Ethoxylates. Paris, 1992.
- Scharf, S.; Sattelberger, R.; Pichler, W. (1998): Nonylphenole in der Umwelt – Übersicht und erste Analyseergebnisse. UBA-Berichte, BE – 121, Wien.
- SEPA (1996): Survey of Hormon Disrupting Chemicals, August 1996. Zitiert nach Friends of Earth Scotland. [easynet.co.uk/~mwarhurst/ape.html]
- SFT (Norwegian Pollution Control Authority) (2001): Harmonised Quantification and Reporting Procedures (HARP-HAZ Prototype). Hazardous Substances, TA-1789/2001, Oslo
- Skark, C.; Zullei-Seibert, N. (2001): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Wirtschaftsdünger und Sekundärrohstoffe unter besonderer Berücksichtigung problematischer Stoffgruppen. Teilprojekt: Bestandsaufnahme des derzeitigen Kenntnisstandes und Bewertung unter besonderer Berücksichtigung des Grundwasserschutzes. Verbundvorhaben ATV-DVWK und DVGW, Schwerte (Veröffentlichung in 2001 vorgesehen)
- Soto, A.M.; Justicia, H.; Wray, J.W.; Sonnenschein, C. (1991): p-Nonylphenol: an estrogenic xenobiotic released from „modified“ polystyrene. Environ. Health. Perspect., 92, 167
- StaBu (Statistisches Bundesamt, 2001): Umwelt. Reihe 2.1 (Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung), Reihe 2.2 (Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung in der Industrie und in der Landwirtschaft). Metzler/Poeschel, Stuttgart
- Talmage, S. (1994): Environmental and human safety of major surfactants: alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. Lewis Publisher, Buca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.
- UBA (1993): Eingesetzte APEO-Mengen in Wasch- und Reinigungsmitteln, zitiert in Leisewitz, Schwarz, 1997.
- UBA (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. UBA-Texte 46/97, Berlin.

- UBA (1998): Wasser – Stoffeinträge im Jahresbericht 1998.
 [www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/jb98/104.htm].
- UBA (1999): Alkyphenole, Alkylphenolethoxylate und ihre Derivate: Massenbilanz, Anwendung, Exposition und Substitutionsmöglichkeiten. Zusammenfassender Ergebnisbericht einer Anhörung durch das Umweltamt am 15.06.1998. Fachgebiet: "Wirkungen auf Ökosysteme, II 1.3", Berlin.
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn
- Umwelt (2000): Entwicklung von Analysemethoden zum Nachweis von zinnorganischen Verbindungen, Bisphenol A sowie von Alkyphenolen und Alkylphenolethoxylaten. Umwelt Nr. 9 / 2000, S. 455 – 457.
- Warhurst, (1995): An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. Friends of the Earth, London, UK.
- Weißen, M. (1992): Organische Schadstoffe in Klärschlämmen – Screening und Verhalten ausgewählter Verbindungen bei der Schlammbehandlung. Dissertation an der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Universität Karlsruhe, Institut für Siedlungs- wasserwirtschaft.
- WWF (1997a): Briefing on Alkyl Phenol Ethoxylates (APEs) and related Compounds. Oslo and Paris conventions for prevention of marine pollution working group on diffuse sources, 20.-24.10.1997, Oslo.
- WWF (1997b): A Review of Initiatives to Phase-Out Nonylphenol Ethoxylates in Europe. Oslo and Paris conventions for prevention of marine pollution working group on diffuse sources, 20.-24.10.1997, Oslo.
- Zellner, A. und Kalbfuß, W. (1997): Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Hrg. Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Inst. f. Wasserforschung. R. Oldenbourg, S. 55 – 65, München.

Literatur zu Kapitel 2.31

- 1999/51/EG (1999): Richtlinie 1999/51/EG der Kommission vom 26. Mai 1999 zur fünften Anpassung des Anhangs I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbrin- gens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Zinn, PCP und Cadmium) an den technischen Fortschritt
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2002): POP Konvention. http://www.bmu.de/download/b_pop_konvention.php, abgerufen Januar 2002
- BUA, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (1985): Pentachlorphenol, Stoffbericht Nr.3. VCH: Weinheim
- ChemVV (Chemikalienverbotsverordnung): Abschnitt 15: Pentachlorphenol.
<http://www.umwelt-online.de/recht/gefstoff/chemverb.vo/ab15.htm>, abgerufen am 12.3.2001

- Detzel, A.; Patyk, A.; Fehrenbach, H.; Franke, B.; Giegrich, J.; Lell, M.; Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Texte 74/98, Stoffband C, Umweltbundesamt Berlin
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- IKSR, Internationale Komission zum Schutze des Rheins (2002): Datenabruft historischer Konzentrationen im Komissionsgebiet unter http://had.bafg.de/iksr-zt/dl_auswahl.asp?S=0.
- LfU, Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg (1996). Von der Trenck, K.T.; Fiedler, H.; Hilpert, M.; Hub, M.; Hutzinger, O.: Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP). Karlsruhe
- N. N. (2001): Persönliche Mitteilung
- OSPAR (2001): Draft OSPAR Background Document on Pentachlorphenol, presented by Finland. January 2001
- Römpf (2002): Online Version des Chemischen Lexikons unter <http://www.roempf.com/>
- UBA (2000): Stoffdatenblatt Pentachlorphenol, PCP. in: UBA (2000): Konzept zur Ermittlung und Bewertung der Relevanz schädlicher organischer Inhaltsstoffe im Klärschlamm, Anhang 1, S.36-37
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn
- UNEP, United Nations Environment Programme (2000): Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Genf

Literatur zu Kapitel 2.32

- Anonymous (1999): Unfruchtbar durch TBT? Europa Chemie 27/99, S.18
- BgVV (2000a): Tributylzinn. Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 12 (2), 2000, S.90
- BgVV (2000b): Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten (6.März 2000). <http://www.bgvv.de/biozide/sonstige/files/tbt.pdf>, abgerufen am 14.5.01
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) (2001): Entwurf - Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen. Bonn
- BMU (Hrsg.; 2001): Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Bonn

- Damodaran, N.; Toll, J.; Pendleton, M.; Mulligan, C.; DeForest, D.; Kluck, M.; Felmy, J. (1998): Cost-benefit analysis of TBT self-polishing copolymer paints and tin-free alternatives for use on deep-sea vessels. Sponsored by ORTEP, March 1998
- Davies, I.M.; Bailey, S. K.; Harding, M. J.C. (1998): Tributyltin inputs to the North Sea from shipping activities, and potential risk of biological effects. ICES Journal of Marine Science, 55: p. 34-43
- Deutsches Lackinstitut (2000): Umweltverträglicher Luxusliner- Verzicht auf Tributylzinn in der Außenbeschichtung. Lack im Gespräch, Informationsdienst Deutsches Lackinstitut, Nr. 64
- EU (1999): Richtlinie 1999/51/EG der Kommission vom 26. Mai 1999 zur fünften Anpassung des Anhangs I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Zinn, PCP und Cadmium) an den technischen Fortschritt.
- FABES (Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen) (2000): Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Bodenbelägen. Untersuchungsbericht im Auftrag des Verbandes Kunststofferzeugender Industrie (VKE). München, Oktober 2000
- Fent, K. (1996): Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. The Science of the Total Environment 185, 151-159
- Fent ,K.; Müller. M.D. (1991): Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treatment plant. Environ. Sci. Technol. (3), pp. 489-493
- Frimmel, F. H.; Ohlenbusch, G.; Münch, C.; Jahnel, J.; Abbt-Braun, G. (2002): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe (Veröffentlichung in 2002 vorgesehen)
- Fürhacker, M.; Lorbeer, G.; Hartl, W.; Ertl, Th.; Kloimwieder, K. (1999): Emissionen von Organozinnverbindungen in Kanal und Vorfluter. Österreichische Wasser- und Abwasserwirtschaft 51, 7/8, S.167-173
- Greenpeace (2000a): Belastung der Lippe mit TBT und anderen giftigen Organozinn-Verbindungen durch CK WITCO GmbH. Ergebnisse der Greenpeace-Untersuchung vom 3.8.2000. http://www.greenpeace.de/GP_DOK_3P/HINTERGR/C03HI52.HTM, abgerufen am 5.4.01
- Greenpeace (2000b): CK Witco in Bergkamen. Der Gigant der TBT-Branche. http://www.greenpeace.de/GP_DOK_3P/HINTERGR/C03HI53.PDF, abgerufen am 5.4.01
- Hamburger Umweltbehörde (2000): Gewässergütebericht Hamburg 1999. Hamburger Umweltberichte 59/2000, Umweltbehörde Hamburg

- Hartmann, E., W. Bischoff, M. Kaupenjohann (2002): Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. UBA-Forschungsvorhaben, UFOPLAN-Nr. 298 33757, Veröffentlichung geplant in 2002
- Hoch, M. (2001): Organotin compounds in the environment – an overview. Applied geochemistry 16, S.719-743
- Kaiser, T.; Schwarz, W.; Frost, M. (1998): Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials. Berlin: Logos Verlag
- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Texte 35/98, Umweltbundesamt Berlin
- Krautter, M.; Maack, T. (2000): Dauergift TBT (Tributylzinn). Greenpeace e.V., Hamburg, März 2000
- Krinitz, J.; Stachel, B. (1999): Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, März 1999
- Kuballa, J. Jantzen, E.; Steffen, D. (1998): Endokrin wirkende Stoffe in kommunalen Klärschlämmen – Beispiel zinnorganischer Verbindungen. Wasser&Boden, 50, (9), S. 30-32
- Kuballa, J. Jantzen, E.; Wilken, R.D. (1996): Organotin compounds in sediments of the rivers Elbe and Mulde. In: Calmano, W., Förstner, U. (Eds.), Sediments and Toxic Substances. Springer, Berlin, S.245-270
- Kuch, H; Ballschmiter,..... (1999): Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs. Arbeitsbericht Nr. 151/September 1999, Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg
- IKSE (2001): Bestandsaufnahme der industriellen Direkteinleitungen und der industriellen Indirekteinleitungen vorrangig zu reduzierender Stoffe im Einzugsgebiet der Elbe 2000. Magdeburg
- IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins) (2000): Zielvorgaben. Stand Juli 2000
- Lepper, P.; Sohn, H.; Steinhanses, J. (1999): Verfolgung von Umweltbelastungen durch Alkylphenol, Bisphenol A und organische Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben. Abschlußbericht Band I: Organische Zinnverbindungen. Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, im Auftrag des Umweltbundesamtes, November 1999
- Luthardt P.; Schulte, J.; Strikkeling, M. (2001): Tributylzinn auf dem Weg zu den ,Top of the POP's'? UWSF, 13, H. 6, S. 347- 352
- Mersiowsky, I.; Brandsch, R.; Ejlertrsson, J. (2001): Organic Compounds in the Environment. J. Environ. Qual., Vol. 30, September-October 2001d
- Nehring, S. (2001): Antifouling oder Bioinvasion: Das TBT-Dilemma. Wwt Awt 2/2001, S.45-48)

- Niedersächsisches Umweltministerium (Hrsg.; 2001): Umweltbericht 2001 – Teil 2: politische Bewertung. Niedersächsisches Umweltministerium, Hannover
- ÖKO-Haus (2001): Silikon-Dichtmassen – Fugen in Moll. ÖKO-Haus, 3/2001
- Ökotest (2000): Fischkonserven - Ins Netz gegangen. Ökotest, Februar 2000
- OSPAR (2000a): OSPAR Background Document on Organic Tin Compounds. Presented by the Netherlands.
- Ranke, R.; Jastorff, B.(2000): Multidimensional Risk Analysis of Antifouling Biocides. Environmental Science & Pollution Research 7(2): 105-114
- Rippen, G. (2000): Umweltchemikalien. CD-ROM Ausgabe 5/2000. Ecomed: Landsberg/Lech
- Scharf, E.-M.; Sandrock, S. (2001): Alternativen zu TBT-haltigen Unterwasseranstrichen. Schiff & Hafen 3, S. 34-38
- StaBu (Statistisches Bundesamt, 2001): Umwelt. Reihe 2.1 (Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung), Reihe 2.2 (Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung in der Industrie und in der Landwirtschaft). Metzler/Poeschel, Stuttgart
- Stangl, R.; Becker, R.-J. (2002): Persönliche Mitteilung. Crompton GmbH, Bergkamen
- Stock, H.-D.; Friedrich, H. (2002): Umweltrelevante Schadstoffkonzentrationen und –frachten von Klärschlämmen und Komposten in Nordrhein-Westfalen. In: Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes. KTBL-Schrift 404, KTBL, Darmstadt
- UBA (2000a): Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000. Bericht des UBA und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin. Berlin, Juni 2000
- UBA (2000b): Alternativen zu giftigen Antifoulinganstrichen. Umwelt 3/2000, S.142-143
- UBA (Hrsg.) (1999a): Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel PVC. Erich Schmidt Verlag: Berlin
- UBA (1997): Entwicklung eines steuerbaren elektrochemischen Unterwasserbeschichtungs-systems. Umwelt 5/1997, S.214-215
- UBA (1995): Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe. Texte 38/95, Umweltbundesamt Berlin
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn
- Watermann, B.; Haase, M.; Isensee, J.; Sievers, S.; Dannenberg, R.; Rohweder, U.; Bauer, O.H.; Wohnout, R. (1999): Alternativen zu TBT - Chemisch-analytische und ökotoxikologische Untersuchungen an biozidfreien Unterwasseranstrichen. Ein Pilotprojekt der Umweltbehörde Hamburg und der Umweltstiftung WWF-Deutschland in Zusammenarbeit mit der HADAG Reederei und Schiffsfarbenherstellern, Dezember 1999

Watermann, B.; Haase, M.; Daehne, B.; Michaelis, H.; Isensee, J.; Jakobs, R. (2000): Alternativen zu TBT – Erprobung von umweltverträglichen Antifoulinganstrichen auf Küstenschiffen im niedersächsischen Wattenmeer. Ein Pilotprojekt der Umweltstiftung WWF-Deutschland und des Niedersächsischen Umweltministerium in Zusammenarbeit mit Schiffseignern und Farbherstellern, Juni 2000

WWF (2001): Erfahrungen mit TBT-freien Schiffsanstrichen – Akzeptanz von TBT-freien Anti-fouling-Farben bei deutschen Reedern und Werften. Studie im Auftrag der Umweltstiftung WWF-Deutschland, Frankfurt am Main

Literatur zu Kapitel 3

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Schempp, C.; Fuchs, S.; Scherer, U.: Bilanzierung des Eintrags prioritärer Schwermetalle in Gewässer. UBA-Texte 29/01, Umweltbundesamt Berlin, 2001, 130 S.

Fuchs, S.; Hillenbrand, T.; Scherer, U.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H. (2002): Bilanzierung der Schwermetall- und Lindaneinträge in die Flussgebiete Deutschlands. Abschlussbericht zum UBA-Vorhaben Nr. 200 22 233, Herausgabe als UBA-Text in Vorbereitung