

Texte

29
07

ISSN
1862-4804

Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

- Stoffdatenblätter -

Umwelt
Bundes
Amt 

Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 203 21 280
UBA-FB 001011



Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Stoffdatenblätter -

von

Thomas Hillenbrand
Frank Marscheider-Weidemann
Manuel Strauch

Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung
(Fraunhofer ISI), Karlsruhe

Kerstin Heitmann

Ökopol - Institut für Ökologie und Politik, Hamburg

Dora Schaffrin

Ecologic - Institut für Internationale und Europäische Umweltpolitik,
Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

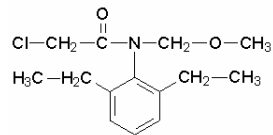
Inhaltsverzeichnis

1. Alachlor
2. Atrazin
3. Benzol
4. Blei
5. C₁₀₋₁₃-Chloralkane
6. Cadmium
7. Chlorfenvinphos
8. Chloroform
9. Chlorpyrifos
10. Diethylhexylphthalat (DEHP)
11. 1,2-Dichlorethan
12. Dichlormethan
13. Diuron
14. Endosulfan
15. Hexachlorbenzol
16. Hexachlorbutadien
17. Isoproturon
18. Lindan (γ -HCH)
19. Nickel
20. Nonylphenol
21. Octylphenol
22. PAK, Anthracen, Naphthalin und Fluoranthen
23. Bromierte Diphenylether
24. Pentachlorbenzol

25. Pentachlorphenol
26. Quecksilber
27. Simazin
28. Tributylzinn
29. Trichlorbenzol
30. Trifluralin

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Alachlor



Übersicht

Alachlor ist ein Herbizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Rahmen der Monitoringprogramme der Länder wurde Alachlor mit unterschiedlicher Relevanz nachgewiesen, Überschreitungen der Qualitätsziele der WRRL traten aber nicht auf. Alachlor wird in vielen Messprogrammen nicht mehr berücksichtigt.

Alachlor wird nicht in Deutschland produziert und ist nicht als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln zugelassen, so dass neue Einträge in Gewässer nicht mehr zu erwarten sind. Es wurde ursprünglich als selektives Vorlaufherbizid gegen Ungräser im Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Baumwoll-, Raps- und Sonnenblumenanbau verwendet.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Alachlor

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	4
2	Stoffspezifische Regelungen	5
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	5
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	5
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte.....	6
3	Monitoring-Ergebnisse	6
3.1	Analytik	6
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	6
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment	7
4	Produktion und Verwendung	7
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	7
4.2	Verwendungen	7
5	Emissionen in Gewässer.....	7
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	9
7	Literatur	10

1 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 1-1: Stoffeigenschaften von Alachlor (GESTIS; EU Kommission (2005), Perkow (1999))

Hauptname	Alachlor
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	15972-60-8
IUPAC- Name	2-chlor-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)acetamid
EINECS- Nummer	240-110-8
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ Cl N O ₂
Molekulargewicht	269,77 g/mol
Aggregatzustand	Fest
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Farbe	weiß bis grau
Wasserlöslichkeit	135.5 mg/l (pH 7 & 5°C), 247 mg/l (pH 6.6 & 25 °C) ¹
Dampfdruck	1,32 - 2.9 mPa (25°C) ¹
Schmelzpunkt	40,5-41,5 °C
Siedepunkt	100 °C bei 0,3 mbar
Brennbarkeit	ja
Explosivität	Keine
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolytische Stabilität: DT ₅₀ > 1 Jahr, (25 °C, pH 7-9) Nicht leicht biologisch abbaubar DT ₅₀ Wasser: 23,7 – 22,24 Tage DT ₅₀ Wasser/Sediment: 21,1 – 41,7 Tage ¹
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	111.87 l/kg (average K _{oc} in 8 soils) ¹
Bioakkumulation (log Pow) BCF (Fisch)	logPow = 2.97 ¹ BCF _{Fisch} = 50 ¹
aquatische Toxizität	NOEC _{Alge} = 0,35 µg/l NOEC _{Daphnie} = 230 µg/l NOEC _{Fisch} = 190 µg/l
Einstufung:	
Klassifizierung	Carc. Cat. 3, Xn: Gesundheitsschädliche N: Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3 stark wassergefährdend
R+S Sätze	R 22, 40, 43, 50/53 S 2, 36/37, 46, 60, 61

Toxizität und Umweltverhalten:

Alachlor zeigt aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 0,35 µg/l). Aber auch gegenüber Kleinkrebsen und Fischen erweist die Substanz sich als toxisch.

In der Umwelt weist Alachlor aufgrund der mittleren Wasserlöslichkeit in Kombination mit der relativ geringen Abbaubarkeit ein Verlagerungspotenzial auf. Vermutlich gelangt Alachlor nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser als auch nach starken Regengüssen in die Oberflächengewässer. Mit einem logPow von knapp 3 und einem BCF von 50 hat Alachlor ein geringes Bioakkumulationspotential

¹ INIA (1999)

2 Stoffspezifische Regelungen

2.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Alachlor: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach §19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **Pflanzenschutzgesetz (PflSchG):** regelt den Pflanzenschutz und die Anwendung von sowie den Verkehr mit Pflanzenschutzmitteln. Alachlor ist als Wirkstoff in Deutschland nicht zugelassen.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EG:** Alachlor wird nicht in den Anhang I der Richtlinie übernommen, die entsprechende Entscheidung wird voraussichtlich noch 2006 veröffentlicht (BVL (2006)).
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für alle Pestizide ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Alachlor in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen

2.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Zielvorgaben (ZV) für Alachlor im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,035 µg/l	Frimmel, 2002
Rhein	ZV	T	0,1 µg/l	IKSR, 2000 ²
EG inland waters	JD-UQN (draft)		0,3 µg/l ZHK: 0,7	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

2 Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Zielvorgaben, Stand Juli 2000. Alachlor wurde in neueren Veröffentlichungen nicht mehr berücksichtigt. Vergleiche auch UBA (2006)

ZHK = zulässige Höchstkonzentration
 UQN = Umweltqualitätsnorm
 EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

2.3 Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Alachlor sind in Deutschland (nicht jedoch auf EU-Ebene) Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln festgelegt. Für Raps- und Rübensamen gilt ein Wert von 0,1 mg/kg, für Tee und Teeähnliche Erzeugnisse 0,05 mg/kg und 0,2 mg/kg für andere pflanzlichen Lebensmittel.

3 Monitoring-Ergebnisse

3.1 Analytik

Alachlor lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließende GC/ECD-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,025 µg/l bestimmen (EPA method 525).

3.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt³.

Für Alachlor kam die Länderabfrage zu folgendem Ergebnis:

- 6 von 12 Bundesländern gaben an, dass sie Alachlor nicht untersucht haben.
- Weitere 4 Bundesländern gaben an, dass für Alachlor die analytischen Verfahren fehlten;
- 3 Bundesländer schätzten Alachlor als relevant ein;

Hinsichtlich der Gesamt-Relevanz konnte die Länderabfrage aufgrund gegensätzlicher Angaben bzw. regionaler Belastungen keine Aussage treffen. In Tabelle 3-1 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 3-1: Ergebnisse der Länderabfrage zu Alachlor

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Alachlor	4	Nicht relevant/relevant (3/3)	Keine Überschreitung (7)		unklar

3 Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat Alachlor in ihrer Veröffentlichung im Zeitraum von 2001-2003 nicht berücksichtigt (UBA (2004)).

3.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Monitoring Ergebnisse: Deutsche Fließgewässer

Im Elbe-Ästuar wurde Alachlor in Cuxhaven vor (2001 bis Mai 2002: 0,73 ng/l) und zur Zeit (0,90 ng/l) des Elbe-Hochwassers 2002 gemessen. Es wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt (BSH (2003a)).

Bei detaillierten Untersuchungen zu prioritären Stoffen in Fließgewässern in Bayern im Zeitraum von 2000 bis 2002 wurde Alachlor in Schwebstoffen nur vereinzelt gefunden. In 70 untersuchten Proben wurde kein Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/l gefunden (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002)).

In einem Statusbericht zu Gefährliche Stoffen in hessischen Oberflächengewässern waren die Messwerte aus 2002 an allen Messstellen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,03 µg/l (Hessisches MULV (2003)).

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Alachlor wurde von dem BSH (BSH (2003b)) im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms in der Ostsee im August/September der Jahre 2000 bis 2002 unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,10 ng/l) nachgewiesen.

4 Produktion und Verwendung

4.1 Produktion in Deutschland und Europa

Alachlor wird durch sukzessive Reaktion von 2,6-Diethylanilin mit Formaldehyd, Chloracetylchlorid und methanolischer Ammonium-Lösung hergestellt. In Deutschland wird Alachlor nicht produziert.

4.2 Verwendungen

Alachlor wurde bevorzugt gegen Hirsearten, Gräser und Samenunkräuter besonders in Kohl, Mais und Winterraps verwendet. Auch gegen Unkräuter im Gemüseanbau kann es 8-14 Tage nach dem Pflanzen verwendet werden.

Neben Deutschland darf Alachlor auch nicht in Finnland, Schweden, Dänemark, Irland, Großbritannien, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg und Österreich angewendet werden. Auf EU-Ebene wird Alachlor nicht in den Anhang I der Richtlinie übernommen, die entsprechende Entscheidung der Kommission wird voraussichtlich noch 2006 veröffentlicht (BVL (2006)). Damit werden alachlorhaltige Pflanzenschutzmittel in der EU nicht mehr zugelassen.

5 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 5-1: Relevante Emissionspfade für Alachlor – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	2	
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	Herbizid. Keine Anwendung. In Deutschland nicht zugelassen nach Pflanzenschutzgesetz.
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiertem Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	Bedeutung der Punkteinträge durch nicht bestimmungsgemäßen Einsatz und über Hofabläufe (Reinigung von Spritzgeräten) unklar
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)	1	In Deutschland keine Produktion von Alachlor
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)	1	
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	2	

Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

In Hinblick auf die Transportwege durch die Atmosphäre besteht eine große Unsicherheit, die durch einige Mitgliedsstaaten bestätigt wurde. Daher wurde vorgeschlagen den Transport durch die Atmosphäre für Alachlor generell als weniger wichtig einzustufen. Allerdings wird es in Flandern manchmal im Regenwasser nachgewiesen (EU-Kommission (2004)).

Konzentrationen in den Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Alachlor im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,12 µg/l. Der Median und die 90%-Perzentil-Werte sowie die maximale Konzentration von Alachlor in Abläufen kommunaler Kläranlagen waren kleiner als die Bestimmungsgrenze.

Alachlor ist in Deutschland nicht zu gelassen und wird weder in Deutschland noch in seinen Nachbarstaaten produziert. Einträge dieser Substanz sind daher nicht zu erwarten. Dies bestätigten in Vergangenheit verschiedene Monitoring-Programme. In heutigen Monitoring wird Alachlor nicht mehr berücksichtigt.

6 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Die weitreichendste Maßnahme zur Emissionminderung von Alachlor stellt die Nicht-Zulassung des Wirkstoffes in Deutschland und zukünftig auch auf EU-Ebene dar. Neue Einträge von Alachlor in Gewässer sind damit nicht zu erwarten. Da Ergebnisse des Monitorings den Rückgang der Belastungen in Oberflächengewässern und Grundwässer bestätigen, besteht kein weiterer Handlungsbedarf.

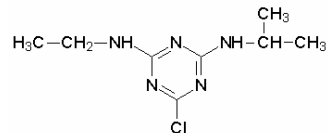
7 Literatur

- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002): Untersuchung prioritärer Stoffe an 99 Fließgewässerhauptmessstellen in Bayern
- BMU (2005): Feldbeobachtungen sowie Pflanzen- und Bodenuntersuchungen, Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis: Begründung für die Notwendigkeit einer Sachverhaltsaufklärung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2005
- Böhm et al. (2002): Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.: Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BVL (2006): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Chronologische Übersicht über Rechtliche Regelungen und Arbeitsdokumente im Rahmen der Richtlinie 91/414/EWG des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln sowie die Prüfung und Bewertung von Wirkstoffen, Stand: Oktober 2006
- EU Kommission (2004): Source screening of priority substances under the WFD Results for (1) Alachlor (priority substance)
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 01, Alachlor, draft of 1.3.2004
- EPA method 525: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- Frimmel, FH et al.(2001):Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben.
- GESTIS: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 08.09.06).
- Hessisches MULV (2003): Hessisches Ministerium für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz: Statusbericht - Gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie und der Richtlinie 76/464/EWG in hessischen Oberflächengewässern
- INIA (1999): Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC: Alachlor, Volume 1 –Report and Proposed Decision, Levels 1-4, Annexes A & B1-B9; Instituto Nacional de Inveestigació y Tecnología Agraria y Alimentaria (I.N.I.A.), April 1999
- Ivashechkin (2005): Ivashechkin, P. & Pinnekamp: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- Perkow (1999): Perkow, W., Ploss, H.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- UBA (2004): Umweltbundesamt, Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2004).

UBA (2006), Umweltbundesamt: Wasser – Oberflächengewässer, Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm#3

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Atrazin



Übersicht

Atrazin ist ein Vor- und Nachlaufherbizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Trotz des langjährigen Verbots wurde die Zielvorgabe der LAWA für das Schutzgut Trinkwasser im Zeitraum 2001-2003 an einigen Messstellen nicht eingehalten. Die Relevanz von Atrazin wird in den Ländern sehr unterschiedlich beurteilt

In Deutschland wird Atrazin nicht mehr produziert, seit 1992 besteht ein vollständiges Anwendungsverbot in Deutschland. Auch auf EU-Ebene ist Atrazin nicht als Wirkstoff zugelassen.

Verbliebene Restmengen von Atrazin im Boden können aufgrund der mäßigen Persistenzeigenschaften ins Grundwasser gelangen. Neue Einträge in Gewässer können nur aus illegalen Anwendungen stammen. Damit stellt die Überwachung eine wichtige Minderungsmaßnahme dar.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann, Dr. Jochen Matthes (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Atrazin

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	14
2	Stoffspezifische Regelungen	15
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	15
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	15
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte.....	16
3	Monitoring-Ergebnisse	16
3.1	Analytik	16
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	16
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	17
4	Produktion und Verwendung	18
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	18
4.2	Verwendungen	18
5	Emissionen in Gewässer.....	18
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	20
7	Literatur	20

8 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 8-1: Stoffeigenschaften von Atrazin (GESTIS; EU Kommission (2005); Perkow (1999))

Hauptname:	Atrazin
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	1912-24-9
IUPAC- Name	6-Chlor-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin
EINECS- Nummer	217-617-8
Summenformel	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Molekulargewicht	215,69 g/mol
Aggregatzustand	fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	weiß bis beige
Wasserlöslichkeit	33 mg/l (22°C)
Dampfdruck	80 mPa (25°C)
Schmelzpunkt	176 °C
Siedepunkt	205 °C
Brennbarkeit	Keine
Explosivität	Keine
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser: DT50 > 128 – 134 d
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	86 l/kg
Bioakkumulation (log Pow)	logPow = 2,5
BCF (Fisch)	BCF = 12
aquatische Toxizität	NOEC (Algen) = 1-3 µg/l
Einstufung:	
Klassifizierung	Xn: gesundheitsschädlich N: umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3 stark wassergefährdend
MAK-Wert	2 mg /m ³ (TRGS 900)
R+S Sätze	R 43, 48/22, R 50/53 S (2), 36/37, 60, 61

Toxizität und Umweltverhalten:

Atrazin ist ein Vor- und Nachlaufherbizid sowohl für selektive als auch allgemeine Anwendungen. Es wirkt über Boden und Blatt durch Störung der Photosynthese und anderer fermentativer Prozesse in der Pflanze. Atrazin zeigt damit gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 1-3 µg/l). Die Metabolite von Atrazin sind bedeutend weniger toxisch. Atrazin wird als Substanz mit potentieller endokriner Wirkung eingestuft. (EU-Kommission (2001)).

Das Herbizid ist in Wasser unter Umweltbedingungen nur schwer und im Boden nur mäßig abbaubar (DT50_{Wasser} 128-134 d). Nach Studien der Verteilung im Wasser treten vermutlich 20-30 % des aufgebracht Atrazins in das Sediment über. Daher kann Atrazin, das in die Oberflächengewässer eingetragen wird, ein Risiko für die benthische Gemeinschaft bedeuten. Verbliebene Restmengen von Atrazin im Boden können ins Grundwasser gelangen.

Atrazin hat ein geringes Bioakkumulationspotential. Bei einem logPow von 2.5 ist nicht mit Bioakkumulation in Organismen zu rechnen.

9 Stoffspezifische Regelungen

1.1. Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Atrazin: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EG:** Mit der Entscheidung 2004/248/EG der Kommission im März 2004 wurde festgelegt, dass Atrazin nicht als zugelassener Wirkstoff in den Anhang I der Richtlinie übernommen wird.
- **Pflanzenschutz Anwendungsverordnung (PflSchAnwV, zuletzt geändert 2003):** Regelt Verbote und Einschränkungen für Pflanzenschutzmittel. Für Atrazin gilt ein vollständiges Anwendungsverbot.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für alle Pestizide ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Atrazin in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

1.2. Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 9-1: Zielvorgaben (ZV) für Atrazin im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	T	0,1 µg/l	LAWA
Rhein	ZV	T, A	0,1 µg/l	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (Entwurf)		0,6 µg/l ZHK: 2,0	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

1.3. Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV), EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005/EG:** Für Atrazin sind Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln festgelegt: 0,1 mg/kg für alle pflanzlichen Lebensmittel.

10 Monitoring-Ergebnisse

1.4. Analytik

Atrazin lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/NPD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,01 µg/l nachweisen (EPA method 525).

1.5. Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁴.

Für Atrazin kam die Länderabfrage zu folgendem Ergebnis:

- 1 Bundesland (Freistaat Bayern) gab an, dass der Grenzwert von Atrazin überschritten wurde.
- 1 Bundesland (Sachsen-Anhalt) gab an, dass Atrazin zwar nachgewiesen, aber nicht bewertet wurde.
- Hinsichtlich der Relevanz konnte die Länderabfrage aufgrund gegensätzlicher Angaben bzw. regionalen Belastungen keine Aussage treffen (5 Länder bezeichneten Atrazin als relevant, 4 Länder bezeichneten es als nicht relevant).

Nach den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden die

Zielvorgaben für Atrazin an bis zu 10 % der Messstellen für die

Trinkwasserversorgung im Zeitraum von 2001-2003 überschritten (UBA (2004)).

In Tabelle 10-1 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

⁴ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

Tabelle 10-1: Ergebnisse der Länderabfrage zu Atrazin

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Atrazin		relevant / nicht relevant (5/4)	nicht relevant (6)	Relevant (a, b; LAWA, Nds)	unklar

a: UBA (2005); b: IKSR; Rhein

1.6. Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Atrazin im Wasser der JD-UQN (0,6 µg/l) und der ZHK-UQN (2 µg/l) (EU, Entwurf 2006) nicht überschritten. Der höchste Mittelwert betrug 0,128 µg/l (Nied im Jahr 2002) und der höchste Maximalwert war 1,060 µg/l (Nied im Jahr 2002). Insgesamt wurden 468 Messreihen berücksichtigt.

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Laut des Berichts der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft wurde der Zielwert von Atrazin (0,1 µg/l) in der Wasserphase in der Nordsee in den Jahren 2002 – 2004 nicht überschritten (UBA (2005)).

Die Stoffkonzentrationen von Atrazin im Wasser im Gebiet der Deutschen Bucht und des Elbe-Ästuars bis Stade waren zur Zeit des Elbe-Hochwassers im Sommer 2002 erhöht (BSH (2003a)). Vor dem Elbe-Hochwasser wurde in Cuxhaven eine Atrazin Konzentration von 9,35 - 9,77 ng/l (2001 bis Mai 2002) gemessen. Nach dem Elbe-Hochwasser betrug die Atrazin Konzentration in Brunsbüttel 63,19 ng/l, in Cuxhaven 28,89 ng/l und in der Deutschen Bucht 5,89 ng/l (BSH (2003a)).

Im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms wurde in der Ostsee an einer Messstelle des mecklenburg-vorpommerischen Küstengewässers Atrazin nachgewiesen: Im Kleinen Haff wurde ein Positivbefund (3 %) mit einer Konzentration von 0,048 µg/l und einer Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l gemessen (BSH (2003b)). Darüber hinaus wurde Atrazin von dem BSH in der Ostsee im August/September der Jahre 2000 bis 2002 mit einem Mittelwert von 5,23 ng/l und einer maximalen Konzentration von 26,02 ng/l (Bestimmungsgrenze 0,30 ng/l) nachgewiesen (BSH (2003b)).

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Obwohl atrazinhaltige Pflanzenschutzmittel seit 1990 über keine Zulassung mehr verfügen, wurden im Zeitraum von 1996 bis 2000 in 16 Bundesländern von den insgesamt 12.353 untersuchten Messstellen an 1.881 (15 %) Messstellen Atrazin nachgewiesen. Davon wiesen 1.609 Messstellen eine Konzentration ≤ 0,1 µg/l, 262 Messstellen eine Konzentration > 0,1 bis ≤ 1,0 µg/l und 10 Messstellen > 1,0 µg/l Atrazin auf. Mit diesen häufigen Positivbefunden oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV nimmt Atrazin den Rang zwei der häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und –Metabolite ein. Die Rangfolge richtet sich nach der Anzahl der Messstellen mit einer Konzentration > 0,1 µg/l (LAWA 2003). Darüber hinaus nimmt Desethylatrazin,

welches das Hauptabbauprodukt des Wirkstoffs Atrazin ist, den Rang 1 der häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und –Metabolite ein. Von den 12.167 untersuchten Messstellen wiesen 557 eine Desethylatrazin-Konzentration $> 0,1$ bis $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$ und 13 eine Konzentration $> 1,0 \mu\text{g/l}$ auf. Auch das Atrazin und Simazin Abbauprodukt Desisopropylatrazin wird häufig nachgewiesen, es steht auf Rang 8 (LAWA (2003)). Die Ergebnisse der Messungen im Zeitraum 1992 – 2000 zeigen allgemein eine rückläufige Tendenz für Atrazin im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands.

11 Produktion und Verwendung

1.7. Produktion in Deutschland und Europa

Die Herstellung von Atrazin erfolgt nach 2 Verfahren:

- Reaktion von 2,6-Dichloro-4-Ethylamino-S-Triazine mit Isopropylamin
- 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.

Novartis/Syngenta, der bedeutendste Hersteller von Atrazin in Europa, produziert inzwischen die Substanz ausschließlich in den USA. Laut Angaben von Eurochlor (2000) lag der Verbrauch Ende der 90er in der EU bei 2.000 Tonnen pro Jahr.

1.8. Verwendungen

Atrazin wurde als Vor- und Nachlaufherbizid für selektive und allgemeine Anwendungen eingesetzt. Vor allem in Mais und Spargelkulturen wurde es gegen Unkraut und Quecken eingesetzt.

Seit 1988 darf Atrazin in Deutschland in Wasserschutzgebieten nicht mehr angewendet werden. Seit 1992 herrscht ein vollständiges Anwendungsverbot. Mit der Nicht-Aufnahme von Atrazin in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EEG können atrazinhaltige Pflanzenschutzmittel auch auf EU-Ebene nicht mehr zugelassen werden.

12 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. –quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 12-1: Relevante Emissionspfade für Atrazin – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle/Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	1	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprüngeräte)	1	
S4 Durch Transport und nicht an Kanalisation angeschlossene Infrastruktur (Schiffe, Züge, Autos, Flugzeuge sowie deren Infrastruktur außerhalb städtischer Flächen)	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) – bei der Produktion von Atrazin	1	In Deutschland keine Produktion von Atrazin
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	Bedeutung des atmosphärischen Transportes unklar

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin & Pinnekamp 2005) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Atrazin im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,3 µg/l. Der Median von Atrazin in Abläufen kommunaler Kläranlagen war kleiner als die Bestimmungsgrenze. Die maximale Konzentration betrug 2,1 µg/l (NRW, Stua-Aachen 2003) und überschritt somit den ZHK-UQN von 2,0 µg/l (EU, Entwurf 2006⁵).

Die Anwendung von Atrazin ist in Deutschland verboten und die Produktion eingestellt. Damit werden neuen Einträgen von Atrazin in die Umwelt nicht erwartet. Durch den jahrelangen großflächigen Einsatz im Maisanbau und bedingt durch die mäßige Persistenz der Substanz ist in vielen Ackerböden das Pestizid noch enthalten. Die Belastungen in Oberflächengewässern sollten abnehmen, da Atrazin aus historischen Anwendungen inzwischen in tiefere Bodenschichten verlagert wurde. Der Rückgang der Belastung von Grundwässern ist im Vergleich mit Oberflächengewässern verzögert.

13 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Die weitreichendste Maßnahme zur Emissionminderung stellt das Anwendungsverbot (nach deutscher PflSchAnwVO) bzw. die Nicht-Zulassung auf EU-Ebene dar. Die gemessenen Belastungen der Oberflächengewässer und des Grundwassers sollte allmählich zurückgehen. Bei Messungen von Atrazin im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands im Zeitraum 1992 – 2000 zeigte sich eine entsprechende abnehmende Tendenz der Konzentration (siehe Kapitel 1.6).

Neue Einträge von Atrazin in Gewässer und eine Gefährdung der Einhaltung der Qualitätsziele können damit nur aus illegalen Anwendungen stammen. Auch wenn generell über das konkrete Ausmaß der Anwendung von verbotenen Pflanzenschutzmitteln nur wenige Informationen vorliegen, deuten die Ergebnisse verschiedener Berichte und Veröffentlichungen aus den letzten Jahren jedoch darauf hin, dass Verstöße gegen Bestimmungen zum Umgang mit Pflanzenschutzmitteln nicht vernachlässigbar sind (BMU (2005)). Hier stellt die angemessene Kontrolle die wichtigste Maßnahme zur Emissionsbegrenzung dar.

14 Literatur

BMU (2005): Feldbeobachtungen sowie Pflanzen- und Bodenuntersuchungen, Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis: Begründung für die Notwendigkeit einer Sachverhaltsaufklärung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2005

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.

BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.

⁵ Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 397 endgültig.

- EPA method 525: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/esis/esis.php?PGM=hpv> (abgerufen am 08.09.2006)
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 03, Atrazin, final version 15.01.2005
- EU-Kommission (2001): KOM(2001)262 „Mitteilung der Kommission zur Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken“
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2001/com2001_0262de01.pdf
- EUROCHLOR (2000): Fact sheets for identification of priority hazardous substances, Brüssel
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 08.09.06).
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturobwohlung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- TRGS 900: AGS, Ausschuss für Gefahrstoffe der BAUA (2006).
- UBA (2004): Umweltbundesamt, Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2004).
- UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 — 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Benzol

Übersicht

Benzol ist eine toxische, flüchtige organische Verbindung (VOC), die im Rahmen der WRRL als prioritär eingestuft wurde. Die Zielvorgaben für Benzol in Oberflächengewässern wurden im Zeitraum 2002-2004 nicht überschritten. Benzol wird in großer Menge in Deutschland hergestellt und vielseitig verwendet. Hauptanwendungsgebiete sind die Herstellung von Ethylbenzol, Cumol und Cyclohexan, die zur Herstellung vieler chemischer Produkte gebraucht werden. Wasserrelevante Emissionspfade sind Kläranlagen verschiedener Industriebereiche und der atmosphärische Eintrag durch Niederschlag. Die wichtigsten Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind die Minderung von atmosphärischen Emissionen bei Automobilen und eine Verbesserung des Filtriervermögens der Kläranlagen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Benzol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	24
2	Stoffspezifische Regelungen	25
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	25
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	25
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	26
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	26
3	Monitoring-Ergebnisse	27
3.1	Analytik	27
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	27
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	29
4	Produktion und Verwendung	30
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	30
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	32
5	Emissionen in Gewässer.....	33
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	37
7	Literatur	38

15 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 15-1: Stoffeigenschaften von Benzol (EU, 2002; BUA 1992; BgVV, 2001; GESTIS, 2006)

Hauptname:	Benzol
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	71-43-2
EINECS- Nummer	200-753-7
Synonyme	Cyclohexatriene; Benzene
Summenformel	C ₆ H ₆
Molmasse	78,1 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos bis leicht gelblich
Aggregatzustand	flüssig
Geruch	aromatisch
Wasserlöslichkeit	1.800 mg/l (25°C)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{OW} -Wert)	2,13
Sorptionsverhalten K _{OC} -Wert	18,2 – 900 l/kg (geschätzt)
Dichte	0,879 g/cm ³
Dampfdruck	9,97 kPa (20°C)
Schmelzpunkt	5,53°C
Siedepunkt	80,09°C
Henry-Konstante	557,1 Pa m ³ /mol (25°C)
Brennbarkeit	leichtentzündlich
Explosivität	Dämpfe bilden mit Luft explosionsfähiges Gemisch
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	DT ₅₀ (Oberflächenwasser): 4,8h DT ₅₀ (Meerwasser): 3,1 d (20-22°C) 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. Nach aktuellen Messungen und Abschätzungen aus den Niederlanden beträgt die Minderung der Benzol-Konzentration in der Kläranlage (Vergleich Zulauf/Ablauf) ~70-88 Prozent.
Bioakkumulation	niedrig (BCF = 24) Die Bioakkumulation und die Adsorption an Schwebstoffen sind nur gering.
Toxizität/Ökotoxizität	Benzol ist krebserzeugend beim Menschen und schädigt die Keimzellen bei Mensch und Tier. Es besteht die Gefahr der Hautresorption. Es gibt keine feststellbare Schwelle, unterhalb derer keine Gefahr für die menschliche Gesundheit besteht. LC ₅₀ -Werte in Kurzzeitversuchen bei Fischen liegen zwischen 4,9 mg/l und 63,5 mg/l.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert ⁶	3,2 mg/m ³ bzw. 1 ml/m ³
R+S Sätze	R 11-46-11-36/38-48/23/24/25-65; S 53-45

⁶ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

16 Stoffspezifische Regelungen

16.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Benzol: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind folgende branchenspezifische Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung für Benzol und Derivate festgelegt: Behandlung von Abfällen und Altölaufarbeitung: 1 mg/l; Herstellung von Papier: kein Benzol das aus dem Einsatz von Löse- und Reinigungsmitteln stammt; Verarbeitung von Festkautschuk (außer Reifen): 0,1 mg/l; Herstellung von Kohlenwasserstoffen: 0,05 mg/l; Steinkohleverkokung: 0,03 g/t; Herstellung von Halbleiterbauelementen: 0,05 mg/l; Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen: 10 mg/l.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Parameterwert für Benzol in Trinkwasser (1,0 µg/l).
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL 76/464/EWG): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Benzol-Emissionen größer als 1000 kg/Jahr in die Luft oder 200 kg/Jahr ins Wasser (als BTEX) müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Benzol: in die Luft: 1000 kg/Jahr; in Gewässer: 200 kg/Jahr (als BTEX); in den Boden: 200 kg/Jahr (als BTEX).

16.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 16-1: Zielvorgaben (ZV) für Benzol im Wasser ($\mu\text{g/l}$)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A, M	10 $\mu\text{g/l}$	BMU, 2006
Rhein	ZV		2 $\mu\text{g/l}$	IKSR, 2002
EG	VO		10 $\mu\text{g/l}$	BMU, 2006
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		10 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 50 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EU Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		10 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 50 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, M = „menschliche Gesundheit“, VO = Umweltqualitätsnormen für den ökologischen Zustand WRRL

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

16.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BlmSchV - 22. Bundesimmissionsschutzverordnung (2002):** (Umsetzung der EU-Benzol-CO-Richtlinie **2000/69/EG**) Über ein Jahr ermittelter Immissionsgrenzwert: $5 \mu\text{g/m}^3$. Dieser Wert vermindert sich ab Januar 2006 bis Januar 2010 stufenweise um jährlich $1 \mu\text{g/m}^3$.
- **BlmSchV - 23. Bundesimmissionsschutzverordnung (1996):** Wenn Benzol die Konzentration von $15 \mu\text{g/m}^3$ im arithmetischen Jahresmittelwert überschreitet, müssen Maßnahmen zur Verminderung oder zur Vermeidung des Entstehens dieser Luftverunreinigung geprüft werden.
- **TA Luft (Ausgabe 2002):** begrenzt allgemein die Emissionen an Benzol gemäß der Klasse III Nr. 5.2.7.1.1 auf $2,5 \text{ g/h}$ oder 1 mg/m^3 . Spezifische Anforderungen sind angegeben.
- **EU-Kraftstoffrichtlinie 98/70/EG:** Grenzwert für Benzol in handelsüblichen Kraftstoffen zur Verwendung in Fahrzeugen mit Fremdzündungsmotor: $1,0 \text{ \% v/v}$.
- **EU-NEC-Richtlinie 2001/81/EG:** Stellt Emissionshöchstmengen für VOCs (flüchtige organische Verbindung), zu denen Benzol gehört, fest. Die Höchstmenge die Deutschland bis 2010 erreichen muss ist $995 \text{ Kilotonnen VOC}$.

16.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der **EU-Richtlinie 98/24/EG**) Gefahrstoffe mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als $0,1 \text{ \%}$ Benzol dürfen nicht verwendet werden. Dies gilt nicht für 1. Treibstoffe, die zum Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung bestimmt sind, 2. die Verwendung von Stoffen und Zubereitungen, die bei industriellen Verfahren in geschlossenen Systemen zur Anwendung kommen, 3. die Verwendung von Rohöl,

Rohbenzin und Treibstoffkomponenten, die bei industriellen Verfahren zur Anwendung kommen.

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** Benzol und Zubereitungen mit einem Massengehalt von 0,1 % oder mehr Benzol dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden. Ausnahmen: 1. Treibstoffe, die zum Betrieb von Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung bestimmt sind, 2. Stoffe und Zubereitungen, die zur Verwendung bei industriellen Verfahren in geschlossenen Systemen bestimmt sind, 3. Rohöl, Rohbenzin und Treibstoffkomponenten, die für die Herstellung der unter Nummer 1 genannten Treibstoffe bestimmt sind, 4. Stoffe und Zubereitungen, die zur Ausfuhr bestimmt sind und 5. Lehr- und Ausbildungszwecke.
- **Kosmetikverordnung (KosmetikV, 2005):** Benzol darf nicht zum Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln verwendet werden. Eine Verwendung als Hilfsstoff ist zulässig, wenn er aus dem kosmetischen Mittel vollständig oder soweit entfernt werden kann, dass er darin nur als technisch unvermeidbarer und technologisch unwirksamer Rest in gesundheitlich unbedenklichen Anteilen enthalten ist.
- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** (ergänzt durch die EU-Richtlinie 89/677/EG) Benzol eingestuft als krebserzeugend Kategorie 1. Benzol ist nicht zugelassen in Spielwaren oder Teilen von Spielwaren, die in den Verkehr gebracht werden, wenn die Konzentration an frei verfügbarem Benzol höher als 5 mg/kg des Gewichts der Spielwaren bzw. Teile von Spielwaren ist. Nicht zugelassen in Konzentrationen von $\geq 0,1$ Masse-% in im Handel erhältlichen Stoffen und Zubereitungen. Ausnahmen sind geregelt.
- **EU-Lösemittelrichtlinie (VOC-Richtlinie) 1999/13/EG:** erstellt branchenbezogene Emissionsgrenzwerte für VOCs, und trägt dadurch zur Minderung der Benzolemissionen bei.
- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 304/2003/EG:** Benzol unterliegt dem Ausfuhrnotifikationsverfahren.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Benzol steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß der Informationen die in dieser Verordnung gefordert werden.

17 Monitoring-Ergebnisse

17.1 Analytik

Mit einem Purge&Trap/GC/MS-System lässt sich eine Nachweisgrenze von 0,04 µg/l erreichen (Frimmel et al., 2002).

17.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Der Vergleich der

Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand mit den gemessenen Werten ergibt für die Jahre 2002 bis 2004 keine Überschreitungen für Benzol. Im Rhein waren Überschreitungen der Zielvorgabe der IKSRL (2 µg/l) bis 1994 noch aufzuzeichnen (IKSR, 2002).

Tabelle 17-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL (VO); b) Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006))

	VO	UQN	ZHK-UQN
WRRL	10 µg/l	10 µg/l	50 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	0	0	0

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 17-2: Belastungssituation für Benzol in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)⁷

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahmen	UQN-Juni 2005		
Benzol		nicht relevant (10)	nicht relevant (7)	nicht relevant	nicht relevant

17.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Der Rhein ist praktisch frei von Benzol, während die Elbe zwischen Boizenburg und Zollenspieker in 1996 noch belastet war (EU, 2002). In 2004 lagen die Benzol-Konzentrationen in der Elbe meist unter der Bestimmungsgrenze (Median <0,04 µg/l). Der höchste gemessene Wert betrug 0,11 µg/l bei der Messstation Zehren (ARGE Elbe, 2004). Im niederländischen Rhein-Abschnitt wurde das IAWR-Ziel in 2005 überschritten, mit einem Maximalwert von 0,19 µg/l an der Messstation Lobith (RIWA, 2005).

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.

Messungen von Benzol in Klärschlämmen in Brandenburg ergaben, dass generell kein Benzol nachgewiesen werden konnte. Dieser Befund wurde in anderen Untersuchungen bestätigt (EU, 2002).

Der Trend in der Benzolbelastung in der Luft ist abnehmend. In den 90er Jahren wurden noch an ca. 20 bis 30% aller deutschen Messstellen Benzol-Jahresmittelwerte über 5 µg/m³ gemessen, was ab 2000 nur noch an weniger als 10% aller Stationen der Fall war. Auch die höchstbelasteten Orte weisen absteigende Trends auf, wobei die Nachbarschaft stark frequentierter Straßen die höchsten Konzentrationen aufweist (UBA, 2005). Für die Luftbelastung durch Benzol können Informationen aus dem CORINAIR über NMVOCs entnommen werden, aus denen die Proportion von 2% an Benzol gerechnet werden kann (EU, 2002). Nach dem deutschen Treibhausgasinventar (UBA, 2003) wurden im Jahr 2001 1606 Gg (= kt) NMVOCs emittiert. Unter Annahme der CORINAIR-Proportion von 2% hätte in 2001 folglich eine Emission von 32,12 kt Benzol in die Luft in Deutschland stattgefunden.

⁷ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

18 Produktion und Verwendung

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, Reformatbenzin aus der Rohbenzin-Verarbeitung und Pyrolysebenzin sowie aus der Ethylen-Propylen Erzeugung.

18.1 Produktion in Deutschland und Europa

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 2005 aus der Mineralölverarbeitung und der Verkokung von Steinkohle 2,3 Mio. t Reinbenzol hergestellt (VCI, 2006). Die Außenhandelsbilanz mit Benzol war im Jahre 2005 negativ⁸, es wurden netto ca. 314.000 t exportiert (StaBu, 2006).

Tabelle 18-1: Produktionsstruktur 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 Dieselmotorkraftstoffen der Gehalt von Benzol in Benzin ab dem 1.1.2000 maximal 1 Volumenprozent betragen. Unter der Annahme eines Verbrauchs an Ottokraftstoffen von ca. 23,5 Mio. t in Deutschland ergibt sich für das Jahr 2005 eine Gesamtmenge von 275.000 t Benzol im Benzin.

Tabelle 18-2: Benzol-Hersteller und Importeure in Europa (ESIS, 2006)

Italien	
Eni SPA - Divisione Refining & Marketing, Roma	Enichem Synthesis, Milan
Enichem Augusta Industriale, Milan	Enichem S.P.A., Milan
Erg Raffinerie Mediterranee Srl , Priolo G. (Siracusa)	Kuwait Raffinazione e Chimica, Napoli
Polioli S.P.A., Cologno Monzese (Mi)	Praoil S.R.L., Assago Mi
Aluisisse Italia Spa - Ftalital Factory, Scanzorosciate Bg	Acna C.O. In Liquidazione, Cengio (Savona)
Agip Petroli Spa, Roma	
Deutschland	
Deutsche Shell Chemie, Eschborn	Ec Erdölchemie GmbH, Köln

⁸ Import 276.168 t, Export 590.757 t

Pck Ag Schwedt, Schwedt/Oder Ruhr Oel Gmbh, Gelsenkirchen-Hassel Sächsische Olefinwerke Gmbh, Böhlen Ömv Deutschland Gmbh, Burghausen BASF Ag, Ludwigshafen Brenntag Ag, Muehlheim A. D. Ruhr Deutsche Shell Chemie Gmbh, Eschborn	Ruetgerswerke Ag, Duisburg Ruhr Oel Gmbh, Gelsenkirchen Wintershall Ag, Kassel Aral Aktiengesellschaft, Bochum Bayer Ag, Leverkusen Dea Mineraloel Ag, Hamburg
Niederlande	
Dow Benelux N. V. , Terneuzen Shell Nederland Chemie B.V., Hoogvliet-Rotterdam Exxon Chemical Holland Bv, Botlek	Dsm Hydrocarbons B.V. , Sittard Shell Nederland Chemie B.V., Rotterdam
Belgien	
Fina-Borealis, Antwerpen Bayer Antwerpen N.V., Antwerpen	Ruetgers-Vft N.V. , Zelzate
UK	
Rhone-Poulenc Chemicals Limited, Watford, Hertfordshire Shell UK Ltd. London Bp Chemicals Ltd, London	Shell UK Limited, London Bitmac Limited, Scunthorpe Conoco Limited., Warwick
Portugal	
Petroleos de Portugal – Petrogal S.A., Lisboa	
Spanien	
Repsol Petroleo, S.A., Madrid Compañia Española de Petroleos Cepsa , Madrid	Cepsa, Madrid
Schweden	
Ssab Tunnpplåt Ab, Luleå	
Frankreich	
Shell France, Rueil Malmaison Atochem, Paris la Defense	Total . Paris La Defense
Österreich	
Ömv - Chemie Linz Gmbh, Linz	
Finnland	
Borealis Polymers Oy, Porvoo	

Die Benzol Produktion in der EU betrug im Jahr 2000, gemäß dem Risk Assessment (EU, 2002), 7,5 Mio. Tonnen und in der Welt 32 Mio. Tonnen. Die Deutschen Daten folgen in der Tabelle 18-3. Die globale Tendenz in der Benzol-Produktion ist stark ansteigend, im Durchschnitt 4,37% p. a., aber der Verbrauch wird voraussichtlich noch stärker ansteigen.

Tabelle 18-3: Benzol- Produktion in Deutschland (in Kilotonnen) (VCI, 2006)

1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
2.575	2.671	2.350	2.282	2.767	2.600	2.106	2.165	2.407	2.254

18.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Benzol ist die Basis zur Herstellung aromatischer Zwischenprodukte und zykoaliphatischer Verbindungen. Es bildet die Grundlage zur Herstellung von Kunststoffen, Gummi, Farbstoffen, Harzen und ist Rohmaterial für Detergentien und Pflanzenschutzmittel (RPA, 2000).

Tabelle 18-4: Verwendungsstruktur von Benzol in Europa und Deutschland (Weissermel/Arpe, 1998; EU, 2002)

Verwendung	Beschreibung	EU	Deutschland		
		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, Benzol-sulfonsäure)	Pflanzenschutzmittel und viele weitere chemische Produkte	1 %	6 %	4 %	3 %

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% des Benzolverbrauchs verantwortlich (vergleiche Tabelle 18-4). 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 (Ermittlungspflicht)).

Benzol wurde in diversen Haushaltsgerätschaften als Verunreinigung nachgewiesen (Sack et al., 1992, zitiert nach EU 2002).

19 Emissionen in Gewässer

Durch die hohe Flüchtigkeit von Benzol finden die meisten Emissionen auf dem Luftwege statt, hauptsächlich aus Fahrzeugen und Verdunstungen. Auch Emissionen in den Boden und in Wasser führen z. T. letztlich wieder zu Emissionen in die Luft (EU, 2002). Aufgrund der schwachen Deposition wird davon ausgegangen dass die Emissionen direkt in Gewässer und die Emissionen in die Luft, obwohl letztere stark überwiegen, beide für das Wasser ähnliche Bedeutung haben (EU, 2004). Deshalb wurden Emissionen aus dem Verkehr nicht in die Wasserrelevanten Kategorien einbezogen.

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden

Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet: **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationslage für eine Einstufung;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 19-1: Relevante Emissionspfade für Benzol – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004)

Quelle / Pfad	* Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen	
S5 Unfälle (Überlauf)	1 Risk Assessment zeigt Unfälle an.
Punkt förmige Emissionsquellen	
S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum (von mehreren sekundären Produkten die unter S9.2 aufgeführt sind)	1 In Kläranlagen wird Benzol vorgefunden, und benzolhaltige Produkte werden sowohl in der Industrie wie in Haushalten verwendet (EU, 2002).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU) (industrieller Gebrauch von mehreren sekundären Produkten die unter S9.2 aufgeführt sind)	1 In kleinen und mittleren Unternehmen werden Benzolhaltige Produkte verwendet (Source Screening).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) - Mineralöl und Gasraffinerien - Metallindustrie - Verbrennungsanlagen - Oberflächenbehandlung oder Produkte mit organischen Lösemitteln - Herstellung von (in)organischen Chemischen Grundstoffen, Bioziden und Arzneimittel wie: <ul style="list-style-type: none"> • Benzol von Öl • Benzol von Kohle • Ethylbenzol (zur Herstellung von (poly)styren • Isopropylbenzol (zur Herstellung von Phenol (Rohstoff für künstliche Fasern und Harze)) • Cyclohexan (Zwischenprodukt in der Herstellung 	1 Das EPER- Inventar 2003 zeigt die Herstellung Organischer Grundstoffe und die Mineralöl und Gasraffinerien als die wichtigsten Emissionsquellen in Gewässer (Source Screening). Verschiedene Industrien leiten Benzol- haltiges Abwasser in die industrielle Kläranlage (EU, 2002).

Quelle / Pfad	* Anmerkungen
von Nylon) <ul style="list-style-type: none"> ● Nitrobenzol (Ausgangsstoff zur Herstellung von Anilinfarbe und Polyurethanschaum) ● Alkylbenzol (für Tenside) ● Maleinsäureanhydrid (Ausgangsstoff zur Herstellung von Polyesterharzen und Polyparaphenylen (PPP), Herstellung von Schmieröl Zusatzstoffen) ● Chlorbenzol (Zwischenstoff für PPPs, arzneimittel, Farbstoff, Gummi und Textilien, Desinfektionsmittel, Luftverbesserungsmittel und Lösemittel) ● Laborlösungsmittel - Kokereien - Kohlevergasung und Verflüssigung 	
S10 Müllbehandlung S10.1 Deponien S10.2 Müllverbrennung	1 Die Abfallbehandlung wurde im draft Risk Assessment als mögliche Quelle aufgelistet, was durch die EPER Ergebnisse bestätigt wurde (Source Screening).
S11 Emissionen aus belasteten Böden S11.1 Belastete Sedimente S11.2 Belastete Böden	1 Ausläufe (Leck) in den Boden aus Benzintanks wurden im Risk Assessment aufgeführt.

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für Benzol sind in Tabelle 19-2 zusammengefasst. Im EPER haben 211 Unternehmen in 12 Bereichen Benzol- Emissionen gemeldet. Alle Emissionen sind in die Luft. Im Rahmen des Risk Assessments wurden Emissionen in Gewässer über industrielle Kläranlagen ausgerechnet (EU, 2002). Aus 48 Produktions- und Verarbeitungsanlagen wurde eine Emission von 12.739 t/a Benzol in die Kläranlagen ausgerechnet und davon 793 t/a in Gewässer.

Tabelle 19-2: EPER: Industrielle Benzol-Emissionen in Europa und Deutschland (EPER, Daten für 2001)

Benzol		Europäische Union		Deutschland		% D an EU
Abfrage am 01.08.2006		Luft		Luft		
IVU	Quellenkategorie	[kg/a]	%	[kg/a]	%	%
1.1.	Verbrennungsanlagen > 50 MW	8810	0,2			
1.2.	Mineralöl- und Gasraffinerien	2062410	52	134970	39,7	6,5
1.3.	Kokereien	44300	1,1	2710	0,8	6
1.4.	Kohlevergasungs- und -verflüssigungsanlagen	57450	1,5			
2.1.ff	Metallindustrie, Röst- und Sinteranlag., Metallgewinnung	567630	14	155790	46	27
3.1.ff	Herstellung von Zementklinker, Glas u. a.	126070	3,2	21680	6,4	17
4.1.	Organische chemische Grundstoffe	1014190	26	10610	3,1	1
4.2./4.3.	Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel	18040	0,5	2890	0,9	16
5.1./5.2.	Entsorgung gefährlicher Abfälle	27870	0,7			
6.1.	Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe	5750	0,2			
6.7.	Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel	7960	0,2			
6.8.	Herstellung von Kohlenstoff oder Elektrographit	20850	0,5	10880	3,2	52
	Total	3961330	100	339530	100	8,6

In Deutschland wurden in der Vergangenheit verschiedene Abschätzungen zu Benzolemissionen durchgeführt und so Emissionsinventare für verschiedene Jahre erhalten (vergleiche Tabelle 19-3 und Tabelle 19-4). 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 von im Motor neu gebildetem Benzol (durch Dealkylierung von Toluol und Xylole; EU, 2002). Neben anthropogenen existieren auch natürliche Quellen für Benzol wie Vulkane oder Waldbrände (EU, 2002).

Tabelle 19-3: Schätzungen der Benzol-Emissionen in Deutschland 1985 bis 2010 in t/a (EU, 2002)

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 19-4: 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, Landwirtschaft, 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 vom Institut für Energie- und Umweltforschung (Ifeu) entwickelt wurde (Ifeu, 1997). Die starken Emissionsminderungen die ausgerechnet wurden, werden durch Messungen bestätigt (EU, 2002). Die verkehrsbedingten Benzol-Emissionen lassen sich demnach noch weiter aufschlüsseln (vergleiche Tabelle 19-5).

Während der Berichtersteller für Benzol beispielsweise die Verkehrsemissionen aus der Tabelle 19-3 und der Tabelle 19-4 in das Risk Assessment übernommen hat (EU, 2002), geht er bei den Emissionen aus industriellen Prozessen von deutlich höheren Emissionen aus („realistic worst case“), so dass die Gesamtab schätzung der Emissionen in Tabelle 19-5 mit ca. 36.600 t/a deutlich höher ausfällt als die nationale deutsche Abschätzung aus Tabelle 19-3. Der überwiegende Anteil sind atmosphärische Einträge; übernimmt man das „realistische worst-case scenario“ des Risk Assessment (EU, 2002), so errechnen sich 4.540 t Benzol, die über Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangen.

In Untersuchungen an Abläufen kommunaler Kläranlagen in Hessen in den Jahren 2002 und 2003 wurden keine Proben (n = 9, jeweils) über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,5 bzw. 0,1 µg/l) gefunden. In Sachsen wurden im Jahr 2002 auch keine Proben (n = 13) über der Bestimmungsgrenze (BG = 1 µg/l) gefunden (ISA RWTH, 2005).

Tabelle 19-5: Trends bei den Benzol-Emissionen in Deutschland und in der EU (Böhm et al., 2002; EU, 2002)

Quelle	Benzol-Emissionen (t/a)	Kommentare und Trends
Straßenverkehr	10.686 114.817 (EU)	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 60.787 – 11.000 (EU)	realistisches „worst-case scenario“ nach Risk Assessment
Benzinverteilung (Verdunstungsverluste)	716 ⁹ 2.984 (EU)	abnehmend (wegen Minderungsmaßnahmen wie Rückgewinnung beim Betanken); Emissionsfaktor 0,00002486 t/t
Verbrennung fossiler Brennstoffe (Heizungen)	335 ¹⁰ 1.500 (EU)	abnehmend (wegen sinkendem Verbrauch); Emissionsfaktoren: 6,1 (Steinkohlenerzeugnisse) bzw. 6,5 kg/TJ (Braunkohle)
Lösemittelverwendung	250 1.100 (EU)	Benzol wird nicht länger als Lösemittel in nicht-industriellen Prozessen verwendet, jedoch wird Benzol in Forschungslabors freigesetzt
Ölraffinerien: direkt über Kläranlagen in Gewässer	244 – 5 985 – 11 (EU)	kann konstant bleiben; Emissionsfaktor 0,00000165 t/t
Kokereien	55 615 (EU)	abnehmend 5g/t Koks in Deutschland, 15 g/t Koks in EU
Abfallentsorgung: Deponien	11 ¹¹ 110 (EU)	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	36.676 193.909 (EU)	

20 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

⁹ Produktion 2000: ca. 28,8 Mio. Tonnen Benzin

¹⁰ Energiebilanz 1998: Der Verbrauch in den Haushalten betrug 24.000 TJ Steinkohle und 29.000 TJ Braunkohle

¹¹ Entspricht den Emissionen aus dem niederländischen Emissionsinventar

- **Luftemissionen/atmosphärische Deposition**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Einbau von Katalysatoren in Automobilen; Einschränkung des Benzolgehalts in Kraftstoffen; Einbau von Aktivkohlefiltern in allen Öffnungen des Kraftstoffsystems in Automobilen

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der TA Luft im Bereich technisch dichter Pumpen, Verdichter, Flansche und Absperrventile.
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Gaspendelung auch bei kleineren Anlagen zur Senkung der Verdunstungsemissionen.

21 Literatur

ARGE Elbe (2004): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2004.

BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).

BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin) (2001): Benzol.

BMU (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin

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

EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 16.06.2006)

ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 16.06.2006)

EU (2002): Risk Assessment Benzene, Environment part. Rapporteur: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin Anmeldestelle Chemikaliengesetz (BAuA), Dortmund. Draft of 13.5.2002

EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for Benzene. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).

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)

- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- Haskoning, Consulting Engineers (2004): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD.
- Ifeu, Institut für Energie- und Umweltforschung (1997): TREMOND (Transport Emission Estimation Modell) developed on behalf of the Umweltbundesamt, Berlin (UFOPLAN 293 45 057), Dezember
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2000 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 123-d. http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr123d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control (2001): Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, Draft October 2001
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- RIWA (2005): Jahresbericht 2005: der Rhein. Rhine Water Works. The Netherlands.
- RPA (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
- Sack, T.M., Steele, D.H., Hammerstrom, K., Remmers, J. (1992): A survey of household products for volatile organic compounds. Atmos. Environ. 26A(6): 1063-1070
- StaBu, Statistisches Bundesamt (2006): Außenhandel nach Waren und Ländern. Dezember und Jahr 2005 (vorl. Ergebnisse). CD-ROM. Wiesbaden
- UBA (2003): National Inventory Report 2003: Submission under the United Nations Framework Convention on Climate Change. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-1/2347.pdf#search=%22corinair%20NMVOCs%20germany%22> (abgerufen am 28.08.2006).
- UBA (2005): Daten zur Umwelt: Der Zustand der Umwelt in Deutschland. Ausgabe 2005. Erich Schmidt Verlag.
- VCI, Verband der Chemischen Industrie (2006): Chemiewirtschaft in Zahlen 2006, Frankfurt
- Weissermel, K.; Arpe, H.-J. (1998): Industrielle Organische Chemie. 5. Auflage, Wiley, VCH, Weinheim

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Blei

Übersicht

Blei (Pb) ist ein toxisches, bioakkumulierendes Schwermetall, das im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich zur Überprüfung eingestuft wurde. Die LAWA-Zielvorgabe für Pb in Oberflächengewässern wurde 2004 an 28 % der Messstellen nicht eingehalten. Deutschland gehört zu den wichtigsten Blei-Produzenten in der Welt. Die in Deutschland eingesetzten Mengen – besonders wichtige aktuelle Verwendungen sind Akkumulatoren, Halbzeug und Pigmente – nehmen leicht zu. Die Emissionen sind dagegen seit 1985 deutlich zurückgegangen. Die größten Emissionsmengen stammen inzwischen aus den Emissionspfaden Erosion landwirtschaftlicher Flächen, urbane Flächen (Regenwasserkanäle, Mischwasserüberläufe) sowie kommunale Kläranlagen. Wichtige Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind Maßnahmen im Bereich der Regenwasserbewirtschaftung, erosionsmindernde Maßnahmen in der Landwirtschaft, produktbezogene Maßnahmen (z. B. Baubereich, Munition, Angelblei) sowie eine Reduktion der Luftemissionen, um dadurch einen Rückgang der durch atmosphärische Deposition bedingten

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Blei

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	42
2	Stoffspezifische Regelungen	43
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	43
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	44
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	45
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	45
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	46
3	Monitoring-Ergebnisse	47
3.1	Analytik	47
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	47
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment.....	49
3.4	Produktion in Deutschland und Europa.....	49
3.5	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	51
4	Emissionen in Gewässer.....	53
5	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	63
6	Literatur	64

22 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 22-1: Stoffeigenschaften von Blei und Bleioxid (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001; AfG, 2001; GESTIS, 2006)

Hauptname:	Blei (Pb)	Blei(II)oxid (PbO)
Einordnung WRRL	zur Überprüfung als prioritär gefährlich	zur Überprüfung als prioritär gefährlich
CAS- Nummer	7439-92-1	1317-36-8
IUPAC- Name	Lead	Lead monoxide
EINECS- Nummer	231-100-4	215-267-0
Atom-/ Molekulargewicht	207,18 g/mol	223,19 g/mol
Aggregatzustand	fest, gut verformbar	fest (Pulver)
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>		
Farbe	silbergrau	gelb
Geruch	geruchlos	geruchlos
Wasserlöslichkeit	praktisch unlöslich	17 mg/l (20°C)
Fettlöslichkeit		
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
Brennbarkeit		nicht anwendbar
Explosivität	nicht anwendbar	
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	als Schwermetall nicht abbaubar;	
Sorptionsverhalten (K _D -Wert)	Schwebstoffe: 524.000 bzw. 882.000 l/kg	
Bioakkumulation	in Wasser gelöste Verbindungen reichern sich in Wasserorganismen stark an, bei Fischen schwächer;	
Toxizität / Ökotoxizität	nicht essentielles Metall; Menschen: systemisch wirkendes Zellgift; je nach Dosis und Zeit der Einwirkung Schädigungen in Organen, Schädigungen des zentralen Nervensystems, Störungen im Vitamin-D-Stoffwechsel, nachteilige Auswirkungen auf die Bildung des roten Blutfarbstoffes; Blutdruckerhöhungen; Fruchtschädigungen; Schädigung des peripheren Nervensystems; bei chronischer Belastung mit Blei wird die kindliche Intelligenzentwicklung negativ beeinträchtigt; chronisch toxische Wirkungen auf Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen;	
Wichtigste Verbindungen	Blei(II)-chlorid, Blei(II)-oxid, Blei(IV)-oxid, Blei(II,IV)-oxid, Blei(II)-nitrat, Blei(II)-sulfat und Blei(II)-sulfid	
Einstufung:	Blei (Metall)	Bleiverbindungen
Wassergefährdungsklasse	nwg (nicht wassergefährdend)	3 (z. B. Ieinitrat)
MAK-Wert ¹²	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

¹² Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

23 **Stoffspezifische Regelungen**

23.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Blei: wird als prioritär gefährlich überprüft.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben, mit Grenzwerten im Allgemeinen bei 0,5 mg Pb/l.
- **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** Abwasserabgabe richtet sich nach der Schädlichkeit des Abwassers, u. a. nach dem Blei-Gehalt.
- **EU-Oberflächenwasserrichtlinie 75/440/EWG:** Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässern für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingender Wert (0,05 mg/l für Blei - Kategorie A1).
- **EU-Richtlinie zur Kontrolle der Oberflächengewässer 79/869/EWG:** Messmethoden, Probennahme, Analyse.
- **EU-Muschelgewässerrichtlinie 79/923/EWG:** Konzentration von Blei in Muschelwasser und -fleisch darf sich nicht auf die Tiere oder die Qualität der Erzeugnisse schädlich auswirken.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL 76/464/EWG): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden. Blei ist aufgeführt im Anhang I Liste II (Liste der für die Gewässer schädlichen Stoffe).
- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Blei in Grundgewässer zu begrenzen.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Parameterwert für Pb in Trinkwasser (10 µg/l).
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Emissionen größer als 200 kg Pb/Jahr in die Luft oder 20 kg Pb/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.

- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Pb in die Luft: 200 kg/Jahr; in Gewässer: 20 kg/Jahr; in den Boden: 20 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

23.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 23-1). In Tabelle 23-2 ist die Gewässergüteklassifikation für Pb angegeben, gerichtet nach den Schutzzütern mit den strengsten Zielvorgaben (Blei: aquatische Lebensgemeinschaften/Schwebstoffe/Sedimente). Die anzustrebende Zielvorgabe für die deutschen Gewässer ist die Güteklasse II.

Tabelle 23-1: Zielvorgaben (ZV) bzw. Umweltqualitätsnormen für Blei im Wasser ($\mu\text{g/l}$) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	100 mg/kg / 3,4 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	S	100 mg/kg / 3,4 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	T	50 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	F	5 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	B	50 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	QK		100 mg/kg	UBA, 2000
Rhein	ZV		100 mg/kg	IKSR, 2000
Elbe	ZV	A	100 mg/kg / 3,5 $\mu\text{g/l}$	IKSE, 1998
Donau	ZV		200 mg/kg	StMUGV, 2005
EG Inland Gewässer	JD-UQN (draft)		2,1 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 2,8 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EU Inland Gewässer	JD-UQN (draft)		7,2 $\mu\text{g/l}$ ZHK: nicht anwendbar ¹³	EU, Entwurf 2006
EG	zwingender Wert	T	0,05 mg/l	Richtlinie 75/440/EWG

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, S = „Schwebstoffe/Sedimente“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“, B = „Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen“; kursiv: Gesamtkonzentrationen aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet (25 mg/l Schwebstoff).

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

QK = Qualitätskriterium

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Proposal for a Directive of the European Parliament and the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC {COM(2006) 397 final}.

¹³ Begründung nach Entwurf 2006: "Ist für die ZHK-UQN „nicht anwendbar“ angegeben, bieten die JD-UQN-Werte auch bei kurzfristigen Verschmutzungshöchstwerten ausreichenden Schutz, da sie deutlich niedriger sind als die auf der Grundlage der akuten Toxizität gewonnenen Werte."

Tabelle 23-2: Güteklassifikation von Pb im Schwebstoff nach der strengsten Zielvorgabe (für Blei: aquatische Lebensgemeinschaften / Schwebstoffe/Sedimente) (LAWA, 1998a)

Güteklasse – GKL		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Pb	mg/kg	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800

23.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchV - 13. Bundesimissionsschutzverordnung (2004):** Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen (Umsetzung EU-Richtlinie 2001/80/EG). Emissionsgrenzwert für Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe: 0,5 mg/m³ für die Summe von Sb, As, Pb, Cr, Cb, Cu, Mn, Ni, Vn und Zn.
- **BImSchV - 17. Bundesimissionsschutzverordnung (2003):** Festlegung von Grenzwerten für Müllverbrennungsanlagen (Mittelwert der jeweiligen Probenahmezeit: 0,5 mg/m³) (Umsetzung **EU-Richtlinie 2000/76/EG**).
- **TA Luft (Ausgabe 2002):** 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.
- **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.
- **EU-Feinstaubrichtlinie 1999/30/EG:** legt Grenzwerte für Blei in der Luft fest.
- **EU-Abfallverbrennungsrichtlinie 2000/76/EG:** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,05 mg/m³ Pb fest und für Abwasser aus der Abgasreinigung 0,2 mg/l (Umsetzung der abwasserspezifischen Anforderungen über Anhang 47 AbwV).

23.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): Der Pb-Gehalt in landwirtschaftlich zu verwertenden Klärschlämmen ist auf 900 mg/kg TS begrenzt. Für den Boden liegt der Grenzwert bei 100 mg/kg TS.
- **Bioabfallverordnung (BioAbfV, 1998):** Höchstwert für Blei in Bioabfällen und in aus Bioabfällen hergestellten Produkten: 150 mg/kg TS (bei einer Maximalmenge von 20 t Bioabfall TM je Hektar) bzw. 100 mg/kg TS (bei einer Maximalmenge von 30 t Bioabfall TM je Hektar innerhalb von drei Jahren).
- **Düngemittelverordnung (DüngeV, 1996):** Begrenzung des Bleigehalts in verschiedenen Düngerarten (z. B. 0,3 Prozent Blei in Kobaltdüngern/Kupferkobaltdüngern).
- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung (PflSchAnwV, 1992):** vollständiges Anwendungsverbot für bleihaltige Pflanzenschutzmittel.

- **EU-Richtlinie 91/689/EWG für gefährliche Abfälle:** beim Nachweis von Pb erfolgt Einstufung als gefährlicher Abfall.

23.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** (Umsetzung der EU-Richtlinien 48/94/EG, 60/94/EG, 59/96/EG und 51/99/EG) Bleikarbonate und -sulfate und Zubereitungen, die diese enthalten, dürfen zur Verwendung in Farben nicht in den Verkehr gebracht werden (Ausnahmen bei der Erhaltung von Kunstwerken oder historischen Bestandteilen).
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 98/24/EG) verbietet die Anwendung in Farben von Bleikarbonat, -hydrokarbonat und -sulfaten.
- **Gesetz über die Entsorgung von Altfahrzeugen (05.12.2001):** (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. Es ist verboten, Fahrzeuge und Bauteile in Verkehr zu bringen, die die Schwermetalle Cd, Hg, Pb und Chrom VI 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 EU-Verpackungsrichtlinie 94/62/EG und EU-Richtlinie 91/157/EG) begrenzt die Konzentration von Blei, Cadmium, Quecksilber und Chrom VI in Verpackungen kumulativ auf 100 Gewichts-ppm. Blei darf weder bei der Fertigung noch beim Vertrieb bewusst als Bestandteil zugegeben werden.
- **Batterieverordnung (BattV, 1998):** (Umsetzung der EU-Batterienrichtlinie 91/157/EG) Kostenlose Rückgabe alter Batterien und Akkumulatoren an den Handel, der sie verwerten oder entsorgen muss. Geräte mit eingebauten schadstoffhaltigen Batterien sind verboten. Eine mühelose Entnahme der Batterie muss möglich sein. Batterien mit mehr als 0,4 % Pb sind schadstoffhaltig.
- **Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG, 2006):** (Umsetzung der EU-Richtlinien 2002/95/EG und 2002/96/EG). Es ist verboten, neue Elektro- und Elektronikgeräte in Verkehr zu bringen, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent Blei enthalten.
- **Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV, 1992):** Für Blei sind Höchstmengen angegeben, die von Bedarfsgegenständen auf Lebensmittel übergehen dürfen.
- **EU-RoHS-Richtlinie 2002/95/EG:** Ab 1. Juli 2006 dürfen neu in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte kein Blei enthalten. Ausnahmen: Kathodenstrahlröhren, elektronische Bauteile, Leuchtstoffröhren, als

Legierungselement in Stahl (<0,35 %), in Aluminium (<0,4 %), in Kupferlegierungen (<4 %), in Lötmitteln und keramischen Elektronikbauteilen.

- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** beschränkt das Inverkehrbringen bleihaltiger Farben.
- **EU-Keramikgegenständerrichtlinie 84/500/EWG:** beschränkt den Bleigehalt in Keramikgegenständen in Berührung mit Lebensmitteln (in Überarbeitung).
- **EU-Spielzeugrichtlinie 88/378/EG:** beschränkt die tägliche biologische Verfügbarkeit von Blei in Spielzeug auf 0,7 µg.
- **EU-Altfahrzeugrichtlinie 2000/53/EG:** verbietet Blei in Fahrzeugen ab 2003, mit Ausnahmen (s.o.).
- **EU-Stoffrichtlinie 67/548/EWG:** Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe.
- **EU-Altölrichtlinie 87/101/EWG** zur Änderung der Richtlinie 75/439/EWG über die Altölbeseitigung. Setzt Grenzwerte zur Freisetzung von Schwermetallen bei Verbrennung von Altöl.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Blei steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß der Informationen die in dieser Verordnung gefordert werden.

24 Monitoring-Ergebnisse

24.1 Analytik

DIN 38406-6: Bestimmungsverfahren ist die Atom-Absorptionsspektrometrie (AAS). Im wässrigen Medium wird nur das Kation analytisch bestimmt. Mit der ICP-MS lässt sich Blei bis zu einer Konzentration von 1 µg/l bestimmen (Frimmel et al., 2002). An den Messstationen der Elbe (IKSE, 2005) schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im Deutschen Teil zwischen 0,2 µg/kg und 10 µg/kg.

24.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der LAWA (1998b) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation (Tabelle 23-2). Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Die Güteklasse II und besser wurde in 2004 für Blei (Schutzgut: aquatische Lebensgemeinschaften, Schwebstoffe und Sedimente) an 72 %

der LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen für Blei erfolgen, erreicht.

Der Vergleich der Mittelwerte der Jahre 2002 bis 2004 mit den Umweltqualitätsnormen zur Beurteilung des ökologischen Zustandes nach WRRL und den Qualitätskriterien der EU-Richtlinie 76/464/EWG ergibt häufige Überschreitungen für Blei.

Tabelle 24-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben (GKL II), b) national festgelegten Qualitätskriterien (QK) der Gewässerschutzrichtlinie 76/464, c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN: Mittelwert, ZHK: zulässige Höchstkonzentration; BMU, 2006)

	GKL II	QK	UQN	ZHK-UQN
Zielwerte	100 mg/kg	100 mg/kg	2,1 µg/l ¹⁾	2,8 µg/l ¹⁾
Überschreitungshäufigkeit	> 25 % der Messstellen	> 25 % der Messstellen	Einhaltung	< 10 % der Messstellen

Es bedeuten: 1) filtrierte Probe

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 24-2: Belastungssituation für Blei in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹⁴

	Ergebnisse Länderabfrage	Sonstige	Gesamt

¹⁴ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005 ¹⁵	Monitoring Ergebnisse	Bewertung
Blei	-	relevant (10)	relevant (7)	relevant	relevant

24.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

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

Tabelle 24-3: Zeitliche Entwicklung der Bleibelastung des suspendierten partikulären Materials bis 1999 (in mg/kg Trockenmasse; Mittelwerte; schattiert: Maximalwert) (BMU, 1999)

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

Für die Meeres- und Küstengewässer wurde in den Jahren 2002 bis 2004 in der Wasserphase keine Überschreitung der UQN (100 mg/l) für Blei festgestellt. In Sedimenten der Ostsee (Lübecker Bucht) hat Blei den Zielwert von 100 mg/kg in den Jahren 2002 und 2003 mit 170 mg/kg (Mittelwert) deutlich überschritten (UBA, 2005). Blei wird aus unterschiedlichen, überwiegend sulfidischen Bleierzen und aus Rückständen der Erzeugung anderer NE-Metalle (Kupfer, Zink) gewonnen. Noch größer ist die Bedeutung des Recyclings aus Batterien, Batteriepaste und Bleiformteilen (sekundäre Vorstoffe).

24.4 Produktion in Deutschland und Europa

In Westeuropa waren zwischen 1980 und 2005 laut Metallstatistik leicht ansteigende Produktionszahlen zu beobachten, wobei die Tendenz bei der Sekundärproduktion ansteigend und bei der Primärproduktion rückgängig war. Damit hatte in den letzten 10 Jahren in Westeuropa insgesamt die Sekundärproduktion von Blei eine größere Bedeutung als die Primärerzeugung. Deutschland ist weltweit nach China und den USA der drittgrößte Bleiproduzent (LDA, 2003). Zusammen mit Großbritannien ist Deutschland der wichtigste Bleiproduzent Westeuropas, gefolgt von Frankreich und Italien.

¹⁵ Angaben zu Schwermetallen unter Vorbehalt, da Untersuchungen an der Gesamtwasserprobe zugrunde liegen.

Die Bleiproduktion in der Bundesrepublik lag zwischen 1980 und 2000 zwischen 310.000 und 390.000 t/a und fiel nach 2000 auf etwa 270.000 t/a (Metallstatistik, verschiedene Jahrgänge). Die Sekundärproduktion betrug zwischen 1990 und 2000 etwa 160.000 - 205.000 t/a bei insgesamt leicht ansteigender Tendenz. In den 1990er Jahren überstieg die Sekundär- die Primärproduktion (leicht abnehmende Tendenz der Primär-, leicht ansteigende Tendenz bei der Sekundärproduktion).

Tabelle 24-4: Blei-Hersteller bzw. -Importeure in Europa (ESIS, 2006)

Italien	
3V Sigma S.P.A., Mozzo Bergamo	Enirisorse, Roma
Pbo - Industria Ossidi di Piombo S.R.L., La Spezia	Laporte Italia Spa Divisione Silo, Torino
UK	
Britannia Recycling Ltd, Thorpe, Wakefield	Britannia Refined Metals Ltd, Kent
H J Enthoven & Sons, Matlock – Derbyshire	Calder Group, Newcastle on Tyne
Noranda Sales Corporation of Canada Ltd, London	
Belgien	
Campine N.V, Beerse	Metallo-Chimique N.V., Beerse
Union Minière, Bruxelles	
Frankreich	
Cupralex, Paris	Metaleurop, S.A., Fontenay-Sous-Bois Cedex
Sogemet, Neuilly-Sur-Seine	S.T.C.M., Toulouse
Deutschland	
Gebr.Kemper GmbH + Co.Kg, Olpe	Georg Kerscher GmbH & Co. Kg, Fürth
Mhd "Berzelius" Duisburg GmbH, Duisburg	Grillo Altmittel GmbH, Duisburg
Muldenhütten Recycling und Umwelttechnik GmbH, Freiberg/Sachsen	Harz-Metall GmbH, Goslar
Norddeutsche Affinerie, Hamburg	Hetzel Metalle GmbH, Nürnberg
Ppm Pure Metals GmbH, Langelsheim	Hoppecke Batterien, Brilon und Zwickau
Varta Batterie Ag, Buchholz	Kuusamet GmbH Metallhandel, Gerhardshofen
Italien	
Metallhütten- und Recyclinggesellschaft Schumacher Mbh & Co., Rommerskirchen/bei Köln	Metaleurop Weser Blei GmbH, Nordenham

Spanien	
Metalurgica de Gormaz, S.A., San Esteban de Gormaz	Vb Autobaterías, S.A., Madrid
Niederlande	
Uzimet Bv, Ba Rijswijk	

Tabelle 24-5: Blei-Produktion in Deutschland (Statistisches Jahrbuch 2004), Europa (ILZSG, 2006) und in der Welt (ILZSG, 2006) (in 1000 Tonnen)

	2002	2003	2004	2005
Produktion in Europa (Bergbau)	248	216	219	239
Produktion in Europa	1762	1573	1557	1679
Produktion in Deutschland	278	266		
Welt Produktion (Bergbau)	2019	1981	1979	2118
Welt Produktion	6670	6748	6955	7605

24.5 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

In Westeuropa und in der Bundesrepublik liegt der Bleiverbrauch regelmäßig über der produzierten Menge. Bis 1990 ist der Bleiverbrauch gestiegen und ist danach mit einigen Schwankungen in 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 die wichtigsten Verbrauchsbereiche nach Akkumulatoren, Chemischen Erzeugnissen, Halbzeugprodukten, Legierungen, Kabelmänneln, Formguss und sonstigen Verwendungen auf (s. Tabelle 24-6).

Tabelle 24-6: Blei-Verwendung nach Einsatzgebieten in Deutschland für die Jahre 1993, 2002 und 2003 (in 1000 t; Metallstatistik, 2003)

In Tonnen/Jahr	1993	2002	2003
Akkumulatoren	201	232	247
Pigmente, Chemie	82	63	53
Halbzeug	45	64	60
Kabel	9	2	2
Sonstige	13	11	9
Summe	350	372	372

- **Batterien/Akkumulatoren:** Blei-Säure-Batterien sind das wichtigste Akkumulatorensystem und mit 55 – 60 % in Deutschland und Westeuropa auch der wichtigste Verwendungsbereich für Blei. Sie werden u. a. als Starterbatterien in Kraftfahrzeugen, Antriebsbatterien von Elektrofahrzeugen, ortsfeste Akkumulatoren für die Notstromversorgung und als Solarstromspeicher eingesetzt. 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 über die Batterieverordnung (Umsetzung der Richtlinie 98/101/EG) zusätzlich gestützt wird: sie beinhaltet für die Abgabe von Starterbatterien an Endverbraucher eine Pfandpflicht.

- **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 Kern- und Medizintechnik sowie Schallschutzanwendungen mit Schichtverbundwerkstoffen, bei denen Blei und dessen Legierungen in dicken Schichten aufgetropft werden. Wichtige Eigenschaften sind Korrosionsbeständigkeit, leichte Verformbarkeit und hohe Dichte. Nach Erdmann (2004) wurde in 1999 für den Bereich Kugeln/Munition eine Bleimenge von etwa 10.000 bis 15.000 t eingesetzt. Eine emissionsrelevante Anwendung ist auch der Einsatz von Bleidrähten bei Transport und Lagerung von Wasserpflanzen für Aquarien. 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:** Auch wenn der Bleiverbrauch für diesen Bereich deutlich zurückgegangen ist, wird Blei auch weiterhin für die Ummantelung von Starkstromkabeln und von Nachrichtenkabeln eingesetzt.
- **Stabilisatoren:** Bleiverbindungen sind die mengenmäßig mit Abstand bedeutendsten Stabilisierungssysteme mit langer Tradition für Hart- und Weich-PVC-Produkte, die eine gute Thermostabilität bei der Verarbeitung und eine gute Langzeitstabilität (Licht- und Wetterechtheit) erzielen. Sie werden deshalb und wegen der antioxidativen Wirkung besonders für PVC-Profile in der Außenanwendung eingesetzt (Rohre, Dachrinnen, Fenster). Wegen der hervorragenden und dauerhaften elektrischen Isoliereigenschaften, werden sie in großem Umfang für Kabelisolierungen mit PVC ausgewählt. Außerdem sind Blei-Stabilisatoren preisgünstig. Diese Eigenschaften und die Substitution von Cadmium-Stabilisatoren haben einen Anstieg der Pb-Verwendung verursacht. 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. Blei-Stabilisatoren haben auch nachteilige Eigenschaften: Sie erfordern wesentlich höhere Metallmengen, um die gleichen

Anforderungen an die Produkte zu erfüllen (die zehnfache Menge von Cadmium); die Anfangsfarbe ist teilweise unzureichend (graustichig) und es lassen sich keine transparenten Produkte damit herstellen (EU, 2000).

- **Pigmente:** Blei hatte bei Pigmenten eine große Bedeutung, aber wurde in mehreren Anwendungen mit Erfolg ersetzt (Automobilerstlackierungen, Bautenlacke, Druckfarben, u. a.). Blei wird in Pigmenten wegen seiner Deckungseigenschaften, Farbstärke und Glanzverhalten wie auch guten Verarbeitungseigenschaften, Temperaturbeständigkeit, Dispergierbarkeit, niedrigen Bindemittelbedarf, hohen Witterungsbeständigkeit und aufgrund eines sehr günstigen Preis-Leistungs-Verhältnis eingesetzt. Der Ersatz von Blei ist in Buntpigmenten, Autoreparaturlacken, Industrielacken sowie bei der Einfärbung von Hart- und Weich-PVC, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Styrolcopolymeren noch schwierig, hauptsächlich wegen Eigenschaften wie Temperaturbelastbarkeit bei der Applikation (Pulver- und Einbrennlacke) oder beim Gebrauch. 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 (Böhm et al., 2002).
- **Andere Verwendungen:** Zur Herstellung von **Blei-Kristallglas** wird Bleioxid der Glasschmelze zugesetzt, wobei der Gebrauch von Blei rückläufig ist (Balzer, 1996). Bleioxid wird für den trichterförmigen hinteren Teil von **TV-Bildröhren** verwendet (Bildschirm enthält kein Blei), mit leicht rückläufiger Tendenz aufgrund technischer Änderungen. In **optischen Gläsern** wird Bleioxid oder Bleisilikat zugesetzt, um eine hohe Lichtbrechung der Gläser und eine hohe Adsorption für ionisierende Strahlung zu erzielen (wird auch in der Elektrik und Elektronik eingesetzt), mit tendenziell ansteigender Verwendung. Bleioxid und – silikat werden mit fallender Tendenz in Glasuren und Fritten in der **keramischen Industrie und Emailindustrie** als Zusätze mit kleinen Anteilen eingesetzt. Kosmetika, Flaschenkapseln, Tuben, Wasserrohre und Letternmetall haben heute aufgrund von Verwendungsverböten oder der Verdrängung durch neue technische Lösungen nur noch geringe Bedeutung (Böhm et al., 2002).

Eine Gesamtübersicht über die wichtigsten Verwendungen und den damit in Verbindung stehenden Emissionen ist im folgenden Abschnitt dargestellt (s. Abbildung 25-5).

25 Emissionen in Gewässer

Bei einem mittleren Gehalt von 16 g/t ist der Bleianteil der Erdkruste gemessen an den Verbrauchsmengen relativ gering. Aufgrund seiner technischen Bedeutung und wegen des Vorkommens von Blei in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, übersteigen die anthropogenen Quellen aus der Verarbeitung und Verwendung die natürlichen Einträge in die Gewässer um ein vielfaches.

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. –quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationen;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 25-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 25-1: Relevante Emissionspfade für Blei – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	große Emissionsmengen in die Luft (EU, 2004, siehe A5)
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten - Auslaugen und Erosion - Jagd / Fischerei	1 1	Nach Verdonck et al. (2005) werden 30 % der Blei-Emissionen in den Boden durch Munition verursacht.
S4 Verkehr und Infrastrukturen ohne Kanalanschluss	1	Reifenabrieb, Schmierfett in Motoren, Kupfer/Kohlebürsten in Fahrzeugelektromotoren (Lohse et al., 2001).
S5 Unfälle (Überlauf)	2	
S6 Materialien/Bauten auf nicht kanalisierten Flächen	1	Emissionen aus Bleiblechen, Farben, etc.
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (Dächer, Farben) (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	Abträge von bleihaltigen Werkstoffen (z. B. Dachabdeckungen, Apparatebau, Auswuchtgewichte, Außenanstriche)
S8 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum - Batterien, Wasserrohre, Beschläge	1	nach Wander (2004) sind Reinigungsaktivitäten wichtige Emissionsquelle; noch ca. 10 % der Haushalte in Deutschland verfügen über Trinkwasserleitungen aus Blei (Müller, 2003 nach SRU, 2004).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU) - Auto Reparatur Services - Labor Aktivitäten	1 1	
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) - Zink Produktion 7 NE-Metalle - Verbrennungsanlagen - Metallgewinnung - Mineralöl- und Gasraffinerien - Herst. (an)organischer chemischer Grundstoffe, Arzneimittel, Calciumcarbid, Biozide - Papier und Zellstoff - Textilien Sektor (Endfertigung) - Schlachthäuser - Oberflächenbehandlung oder Produkte mit organischen Lösemitteln - Herst. von Zementklinker, Glas u. a.	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	In Deutschland liefern NE-Metallerzeugung und Chemische Industrie (incl. Sodaherstellung) die höchsten Beiträge zu den industriellen Direkteinleitungen (Fuchs et al., 2002).
S10 Müllbehandlung S10.1 Deponien S10.2 Abfallentsorgung	1	
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten) S11.1 Belastete Sedimente S11.2 Belastete Böden	1	Altlasten aus zurückliegenden Bergbauaktivitäten;
Emissionen in die Atmosphäre		
A2 Aus Verkehr und Infrastruktur	1	Blei in Petroleum/Benzin: durch die Einstellung der Verwendung von

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
		Bleiverbindungen als Kraftstoffzusatz deutliche Verringerung der Luftemissionen
A5 Aus Industrie (IVU-Anlagen)		
- Primäre und sekundäre Metallproduktion (Pb, Cu, Ni, Zi)	1	
- Primäre und sekundäre Eisen und Stahl Produktion / Kokereien	1	
- Mineralöl- und Gasraffinerien	1	
- Zementklinker, Glas und Kalk Herst.	1	
- Industrielle Verbrennung / Müllverbrennung	1	
- Herst. von Düngemitteln, Anorganische Chemikalien	1	
- Papier und Zellstoff	1	
- Oberflächenbehandlung oder Produkte mit organischen Lösemitteln	1	
- Kohlenstoff / Graphit Herst.	1	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für Pb sind in Tabelle 25-2 zusammengefasst. Bei den industriellen Direkteinleitern werden in Deutschland die größten Emissionsmengen von der Chemischen Industrie (anorganische chemische Grundstoffe/Düngemittel: 75 %; organische chemische Grundstoffe: 8 %) sowie von der Metallindustrie (12 %) verursacht. Die Luftemissionen stammen dagegen überwiegend aus der Metallindustrie (EU: 83 %; Deutschland: 94 %). Insgesamt liegt der Anteil Deutschlands an den europäischen industriellen Emissionen für den Pfad Luft bei 18 %, den Pfad Wasser (direkt) bei 13 % und den Pfad Wasser (indirekt) bei 15 % (siehe Tabelle 4-3).

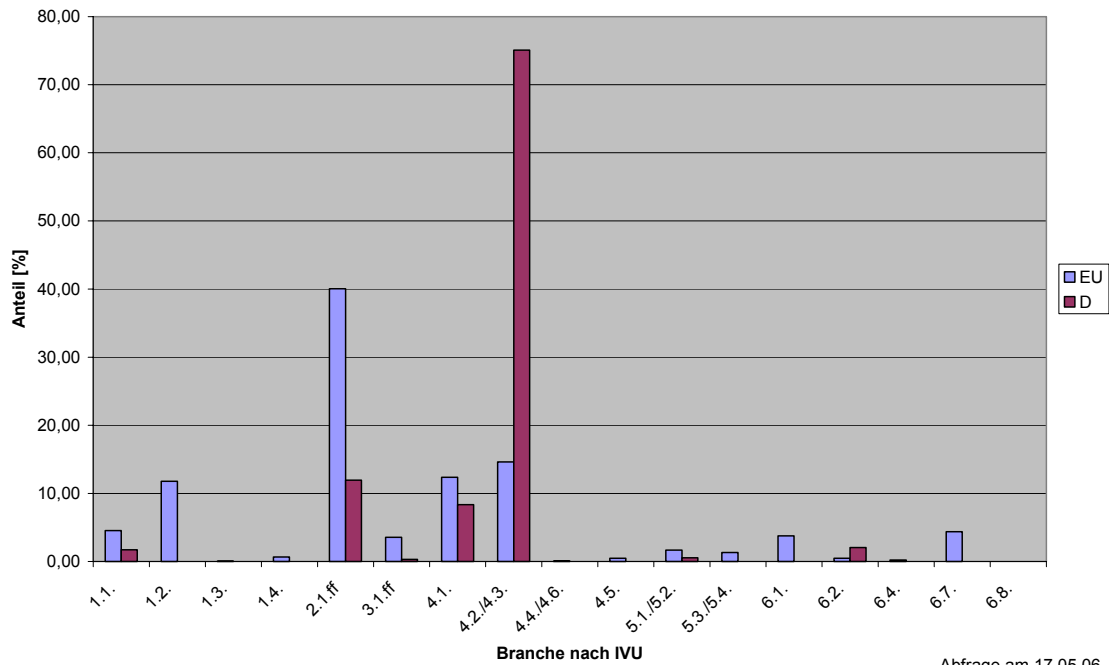
Tabelle 25-2: Industrielle Bleiemissionen in Europa und Deutschland in die Luft sowie direkt bzw. indirekt ins Wasser (EPER, Daten für 2001)

Pb	Europäische Union								Deutschland								% D an EU
	Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	
1.1.	24030	3,9	4740	4,6	440	2,7	29210	3,9	3562	3,3	230	1,7			3792	3	13
1.2.	5580	0,9	12270	12	24	0,2	17874	2,4	275	0,3					275	0,2	1,5
1.3.	439	0,1	47	0,1			486	0,1									
1.4.			690	0,7			690	0,1									
2.1.ff	516100	83	41680	40	8500	53	566280	76	103453	94	1580	12	1914	81	106947	85	19
3.1.ff	44370	7	3700	3,6	252	1,6	48322	6,5	859	0,8	40	0,3	45	1,9	944	0,8	2
4.1.	12020	1,9	12850	12	1040	6,5	25910	3,5	977	0,9	1106	8	94	4	2177	1,7	8
4.2./4.3.	5480	0,9	15210	15	911	5,7	21601	2,9	512	0,5	9928	75			10440	8	48
4.4./4.6.			83	0,1	227	1,4	310										
4.5.			495	0,5	225	1,4	720	0,1					30	1,3	30	0,02	4
5.1./5.2.	9680	1,6	1750	1,7	1890	12	13320	1,8			71	0,5	221	9,4	292	0,2	2
5.3./5.4.	327	0,1	1360	1,3	194	1,2	1881	0,3									
6.1.	1100	0,2	3910	3,8	210	1,3	5220	0,7									
6.2.			484	0,5	222	1,4	706	0,1			272	2,1			272	0,2	39
6.4.			240	0,2	939	5,9	1179	0,2									
6.7.	1440	0,2	4560	4,4	979	6	6979	0,9					51	2,2	51	0,04	0,7
6.8.	729	0,1					729	0,1									
Σ	621295	100	104070	100	16052	100	741417	100	109638	100	13227	100	2355	100	125220	100	17

IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

- 1.1. Verbrennungsanlagen > 50 MW
- 1.2. Mineralöl- und Gasraffinerien
- 1.3. Kokereien
- 1.4. Kohlevergasungs- und -verflüssigungsanlagen
- 2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen, Metallgewinnung
- 3.1.ff Herstellung von Zementklinker, Glas u. a.
- 4.1. Organische chemische Grundstoffe
- 4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel
- 4.4./4.6. Pflanzenschutzmittel, Biozide, Explosivstoffe
- 4.5. Arzneimittel
- 5.1./5.2. Entsorgung gefährlicher Abfälle
- 5.3./5.4. Beseitigung ungefährlicher Abfälle
- 6.1. Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe
- 6.2. Herstellung von Textilien und Textilerzeugnissen (>10t/d)
- 6.4. Schlachthäuser (>50t/d), Milchproduktion (>200t/d), tierische (75t/d) u. pflanzliche Rohmaterialien (>300t/d)
- 6.7. Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel
- 6.8. Herstellung von Kohlenstoff oder Elektrographit

Abbildung 25-1: Auswertung EPER-Daten für Pb: Anteile der verschiedenen Industriezweige an den direkten Emissionen ins Wasser 2001



Abfrage am 17.05.06

Tabelle 25-3: EPER: Industrielle Bleiemissionen in der EU und in Deutschland (EPER, 2001)

Pfad	EU (kg/a)	Deutschland (kg/a)	Deutschland
Luft	621.295	109.638	18 %
Wasser direkt	104.070	13.227	13 %
Wasser indirekt	16.052	2.355	15 %

Für die Oberflächengewässer in Deutschland wurden detaillierte Untersuchungen zur Quantifizierung der Stoffeinträge für insgesamt 8 Schwermetalle durchgeführt (Fuchs et al., 2002; Böhm et al., 2002). Die in Tabelle 5-4 zusammengefassten Ergebnisse für Blei zeigen insgesamt einen deutlichen Rückgang der Emissionen für den Zeitraum 1985 bis 2000 (-68 %). Die wichtigsten Emissionsquellen sind die Erosion, Regenwasserkanäle und Mischwasserüberläufe, die auch die geringsten Änderungen aufweisen. In Abbildung 25-3 sind die mittleren Blei-Ablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen für die einzelnen Bundesländer angegeben (unterer Teil). Im oberen Teil ist der Prozentsatz von Messwerten, die über der Bestimmungsgrenze liegen, aufgetragen.

Tabelle 5-4: Bleieinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland für 1985, 1995 und 2000 in kg/a (Fuchs et al. 2002)

	1985	1995	2000	Änderung
Industrie	130333	16497	15822	-88 %
Kläranlagen	87622	36764	25515	-71 %
Bergbau Altlasten	6371	6371	6371	0 %
Atmosphärische Deposition	86510	15409	9874	-89 %
Hofabläufe und Abdrift	510	378	366	-28 %
Abschwemmung	141196	26897	15523	-89 %
Erosion	108868	110571	110750	2 %
Drainagen	1599	1710	1710	7 %
Regenwasserkanäle	135210	72401	47289	-65 %
Mischwasserüberläufe	160192	60276	40136	-75 %
Kanäle ohne Kläranlage	36406	12055	9411	-74 %
Haushalte ohne Anschluss	3653	1165	830	-77 %
Grundwasser	9775	8976	8976	-8 %
Schifffahrt	4529	3757	3757	-17 %
Emission Gesamt	912774	373226	296330	-68 %

Ps.: Diese Daten werden zurzeit (2006) neu erfasst.

Abbildung 25-2: Bleieinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland in 2000 (Fuchs et al., 2002)

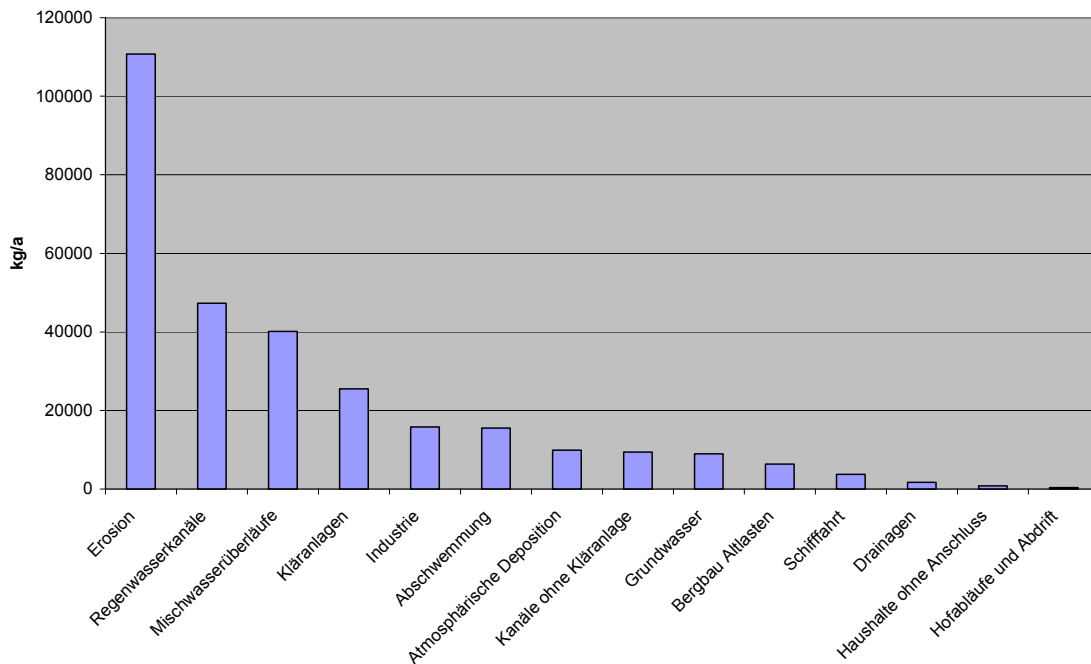
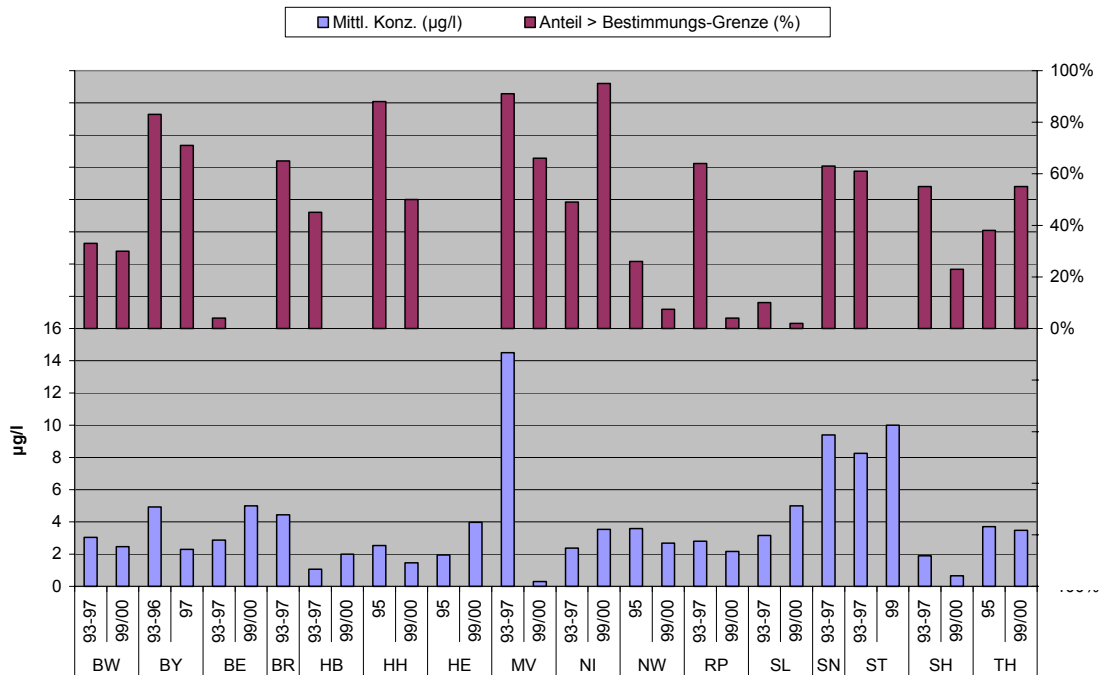


Abbildung 25-3:

Bleiablaufkonzentrationen von kommunalen Kläranlagen der Bundesländer (Fuchs et al., 2002)



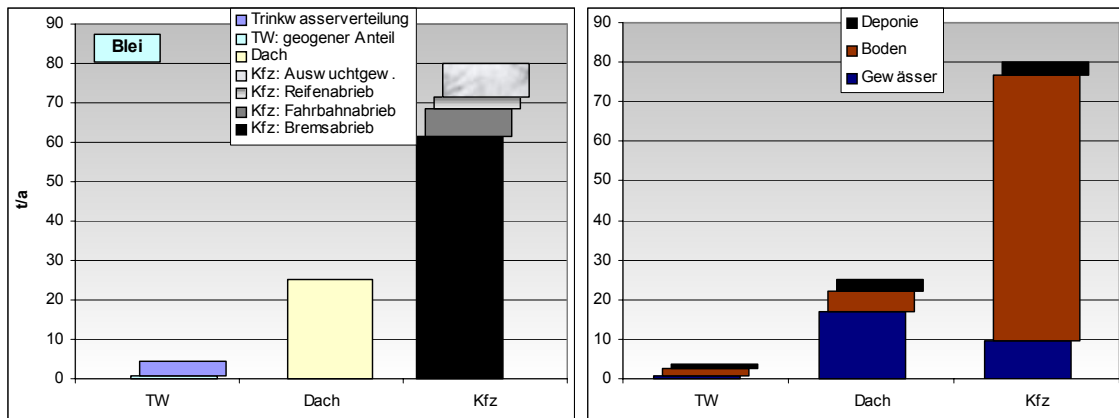
Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen für landwirtschaftlich verwertete Klärschlämme sind in Tabelle 25-5 aufgeführt. Danach hat ein deutlicher Rückgang der Pb-Belastungen statt gefunden.

Tabelle 25-4: Mittlere Konzentrationen an Blei in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001; BMU, 2004)

1977	1982	1994	2000	2001	2002	2003	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
220	190	84	60	48,5	45,9	48	-73	900

Für Deutschland wurde eine verwendungsbezogene Quantifizierung der Einträge der Schwermetalle Blei, Kupfer und Zink in Gewässer und Böden durchgeführt (Hillenbrand et al., 2005), um darauf aufbauend spezifische Strategien zur Reduktion der Einträge in die Gewässer zu entwickeln. Die Ergebnisse der Stoffstromuntersuchungen sind in Abbildung 25-5 dargestellt. Abbildung 25-4 zeigt die Ergebnisse der Emissionsbilanzierungen für die näher untersuchten Anwendungsbereiche Trinkwasserverteilung, Baubereich (Dachmaterial) und Kraftfahrzeuge, die zeigen, dass die größten Umwelteinträge innerhalb der untersuchten Verwendungsbereiche aus dem Kfz-Bereich stammen, dass allerdings die größten Eintragsmengen in die Gewässer aus dem Bereich der Dächer und Fassaden stammen. Speziell hinsichtlich der umweltoffenen Außenanwendung der Metalle im Baubereich wurde im Rahmen des Projektes ein Leitfaden für Architekten und Bauherren erarbeitet (Hoffmann/Rudolphi, 2005).

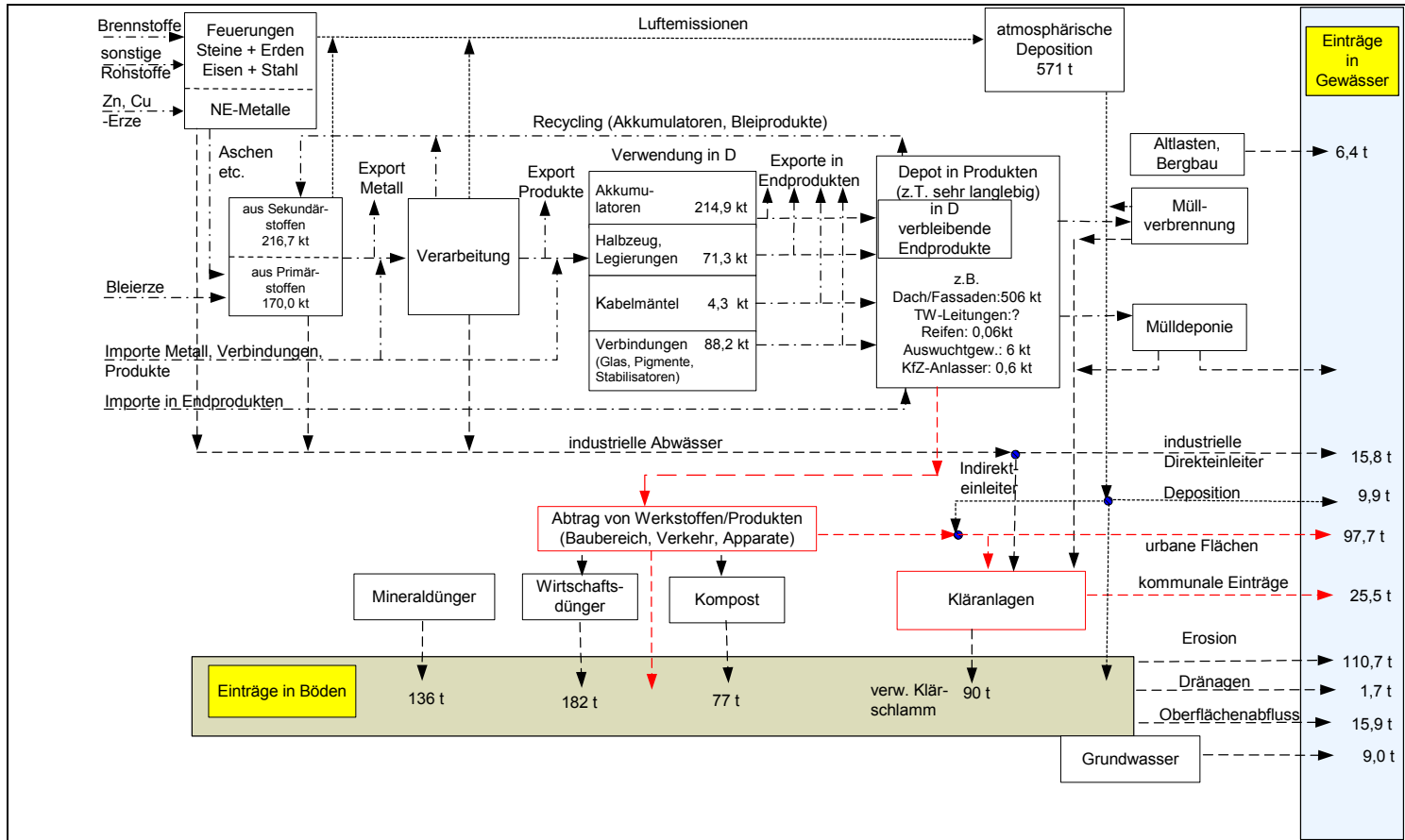
Abbildung 25-4: Gesamtemissionen (linke Grafik) und deren Aufteilung in Einträge in Gewässer, Boden und Deponie (rechte Grafik) aus den untersuchten Verwendungsbereichen für Blei¹⁶



Für den Anwendungsbereich Bleischrot ergaben Untersuchungen an 53 Wurfscheibenschießanlagen ("Tontauben") in Baden-Württemberg in den Jahren 1996/1997 eine durchschnittliche Bleimenge von 30 t im Boden einer Anlage (Jäger/Luz, 2001). Für den ebenfalls emissionsrelevanten Anwendungsbereich der Angelgewichte (Angelblei) ergaben grobe Abschätzungen eine jährliche Absatzmenge in Deutschland von ca. 90 t/a für den Süßwasserbereich (Kühnel, 2004).

¹⁶ TW: Trinkwasserversorgung; PSM: Pflanzenschutzmittel

Abbildung 25-5: Bleiproduktion und -verwendung und qualitative Stoffströme in Verbindung mit Gewässereinträgen, Deutschland 2000 (Hillenbrand et al., 2005)



Auf europäischer Ebene wurden im Rahmen des Risk Assessment für Blei die Emissionen in Anlehnung an Untersuchungsergebnissen in den Niederlanden berechnet mit dem Ergebnis, dass Angelgewichte und Kläranlagen die wichtigsten Eintragspfade in die Gewässer darstellen (s. Tabelle 25-5; EURAS et al., 2005). Allerdings wurden dabei die Einträge über die Erosion landwirtschaftlicher Flächen nicht berücksichtigt.

Tabelle 25-5: Übersicht der Pb-Emissionen in den Niederlanden (EURAS et al., 2005)

	Wasser (kg/a)	Luft (kg/a)	Boden (kg/a)	Gesamt (kg/a)
Industrie	4767	38699	0	43466
- Herstellung von Düngemitteln	1845	0	0	1845
- andere chemische Industrie	1312	0	0	1312
- Metallindustrie	778	1006	0	1784
- Herstellung von Eisen und Eisenlegierungen	0	32642	0	32642
- andere Quellen	832	5051	0	5883
industrielle Verbrennung	0	1273	0	1273
- chemische Grundstoffe	0	761	0	761
- Stromerzeugung	0	309	0	309
- andere Quellen	0	203	0	203
Haushalte	12415	2456	7398	22269
- Wohnungsheizung	0	2452	0	2452
- Korrosion von Bleibelegen	106	0	7245	7351
- Abwasser	309	0	153	462
- verlorene Angelgewichte	12000	0	0	12000
- andere Quellen	0	4	0	4
Abfallmanagement	10307	97	0	10404
- Kläranlagen	8910	0	0	8910
- Müllverbrennung	1186	97	0	1283
- Deponien	199	0	0	199
- Andere Quellen	12	0	0	12
Landwirtschaft	1	12	27680	27693
- Auftrag von Mist, Düngemittel, usw. auf landwirtschaftlichen Flächen	0	0	27680	27680
- andere Quellen	1	12	0	13
Verkehr	1323	1204	1852	4379
- Reifenabnutzung	1124	73	635	1832
- Abgase (Straßen, Luft, Wasser)	0	767	0	767
- Abnutzung von "collector shoes" (Bahntransport)	62	283	929	1274
- andere Quellen	137	81	288	506
Sonstige Quellen	7640	0	4830	12470
- Abwasserüberläufe	3740	0	0	3740
- separate Abwassersysteme	3550			
- Gebrauch von Pb-haltiger Munition	350	0	4830	5180
GESAMT	36453	43741	41760	121954

Zur Entwicklung der Luftemissionen von Blei liegen Untersuchungen von Denier van der Gon et al. (2005) vor, die im Rahmen zweier Szenarien die zu erwartenden Emissionsminderungen aufgrund des Schwermetallprotokolls der Genfer Luftreinhaltekonvention abschätzen (s. Tabelle 25-6). Aufgrund des phase-out von bleihaltigem Treibstoff wird eine deutliche Pb-Emissionsminderung bis 2010 erwartet.

Die verbleibenden Grenzwerte (0,013 g/l) führen jedoch dazu, dass der Verkehr weiterhin eine bedeutende Pb-Emissionsquelle darstellt (45%). Die zweitwichtigste Quelle werden danach in 2020 industrielle Verfahren (Sinterproduktion und Hochöfen) sein sowie die Kohleverbrennung bei der Stromerzeugung. Für den Haushaltsbereich wurden zwar in verschiedenen EU-Ländern Maßnahmen getroffen, um die Effizienz häuslicher Öfen zu verbessern, ohne jedoch dass dadurch bzgl. der Schwermetalle eine deutliche Wirkung erreicht wird. Als zu bevorzugende Maßnahme wird hier der Ersatz von Kohle und Öl durch Erdgas aufgeführt (Denier van der Gon et al., 2005).

Tabelle 25-6: Luftemissionen von Blei in der EU-25 in 2000 sowie Projektionen bis 2020 hinsichtlich des Schwermetallprotokolls (Denier van der Gon et al., 2005; in t/a)

Szenarien:	2000	2010	2015	2020
"Current Legislation and Ratification status"	15021	8455	8578	8835
"Full Implementation"	15021	6566	6689	6946

26 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **urbane Flächen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser (EU-Kommunalabwasser-Richtlinie 91/271/EWG; Ansatzpunkt in Deutschland: neuer Anhang "Niederschlagswasser" zur AbwV für Neubaugebiete).

- **kommunale Kläranlagen**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EC bzw. der in 2001 novellierten Trinkwasserverordnung: Ersatz von Bleirohren in der Trinkwasserversorgung, da ansonsten der Blei-Grenzwert nicht eingehalten werden kann (Andrischke, 2005). Durch eine Verringerung der Bleikonzentrationen im Trinkwasser können auch die über den Emissionspfad "kommunale Kläranlagen" in die Gewässer eingeleiteten Bleifrachten verringert werden.
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlebehandlung).

- **Industrie**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** auf EU-Ebene: IVU-Anlagen: bessere Integration der Emissionsanforderungen bei der BREF-Erstellung; Nicht-IVU-Anlagen: Informationsprozess vergleichbar

der BREF-Erarbeitung für IVU-Anlagen;
in Deutschland: weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen (über Anhänge zur AbwV).

- **Landwirtschaft**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Verschärfung der EU-Klärschlamm-RL bzw. der Klärschlammverordnung.
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Umsetzung erosionsmindernder Maßnahmen.

- **Altlasten/Altbergbau**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Emissionsminderung im Altbergbau. Sanieren stillgelegter Schießanlagen (Fitze, 2003).

- **Produkte:**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Altfahrzeugverordnung (2000/53/EC; Einsatz bleifreier Bremsbeläge und Auswuchtgewichte).
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Einschränkungen für die Anwendung von Blei in verschiedenen Produktbereichen: Baubereich, Bleimunition¹⁷, Angel- und Tauchsport¹⁸, Farben, PVC¹⁹.

- **atmosphärische Deposition / Luftemissionen:**

- **identifizierte zusätzliche Ansatzpunkte:** Weitergehende Emissionsminderung in den nach den EPER-Ergebnissen besonders relevanten Industriebranchen (Metallindustrie).

27 Literatur

AfG (2001), Amt für Gesundheit: Blei im Trinkwasser. Hamburg.

Andrischke, N. (2005): Bleifreie Hausanschlüsse. wwt 5/2005

¹⁷ In einigen deutschen Bundesländern ist die Verwendung von Bleischrot bei der Jagd auf Wasservögel verboten. Im Bundesjagdgesetz ist die Verwendung von Schrot auf der Jagd auf Paarhufer und Seehunde untersagt. In den Niederlanden und Dänemark ist die Verwendung von Bleischrot gänzlich verboten (Schlechterer, 2001). In Schweden wurde das Verbot von Blei in Munition bis 2008 verschoben, da es schwierig ist, geeignete Substitute zu finden (ENDS 1911 (30.06.2005)). Als Alternative zu Bleischrot wird teilweise Weicheisenschrot genannt, jedoch ist in landesrechtlichen und bei internationalen Schießwettbewerben teilweise Bleischrot vorgeschrieben (Jäger/Luz, 2001).

¹⁸ Bleigewichte sind seit 1987 in Großbritannien verboten (Schlechterer, 2001).

¹⁹ Selbstverpflichtung der PVC-Industrie vom Oktober 2001: 15% Minderungsziel für die Verwendung von Bleistabilisatoren bis 2005, 50% bis 2010 und 100% bis 2015 (nach SRU 2004); es werden immer noch rund 51.000 Mg/a Bleistabilisatoren in der EU eingesetzt (rund 3 % des Bleiverbrauchs in Europas; nach SRU, 2004, S. 362).

-
- 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.
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen. http://www.bmu.de/fb_gew/index.php?fb=2894
- BMU (2004): Berichtspflicht der Länder nach Klärschlammverordnung und EU-Klärschlamm-Richtlinie. <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/document/downloadImage.do?ident=7232> (abgerufen am 18.07.2006)
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Umweltpolitik-Wasserwirtschaft in Deutschland Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland. <http://www.bmu.de/gewaesserschutz/downloads/doc/36911.php>
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes. http://www.isi.fraunhofer.de/n/Projekte/pdf/Zsgf_prior.pdf
- Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Heavy Metals Protocol and costs of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the HM Protocol, TNO report B&O-A R 2005/193.
- ENDS 1911 (2005): Europe's Environmental News Service, Nr. 1911, 30.06.2005.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)
- Erdmann, L.; Handke, V.; Klinski, S.; Behrend, S.; Scharp, M. (2004): Nachhaltige Bestandsbewirtschaftung nicht erneuerbarer knapper Ressourcen: Handlungsoptionen und Steuerungsinstrumente am Beispiel von Kupfer und Blei. Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung.
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (20) lead. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- EURAS, ECOLAS, KUL (2005): European Union Voluntary Environmental Risk Assessment. Draft final report, May 2005
- Fitze, U. (2003): Fast jedes Dorf hat seine Bleimine. Umwelt 3/036 Altlasten.
- 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.
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H.; Opitz, D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA-Texte 54/02, Berlin.

-
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- Hillenbrand, T.; Toussaint, D.; Böhm, E.; Fuchs, S.; Scherer, U.; Rudolphi, A.; Hoffmann, M. (2005): Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. Texte 19/05, Umweltbundesamt, Dessau
- Hoffmann, M.; Rudolphi, A. (2005): Leitfaden für das Bauwesen -Reduktion von Schwermetalleinträgen aus dem Bauwesen in die Umwelt. Texte 17/05, Umweltbundesamt, Dessau
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.ILZSG (2006): International Lead and Zinc Study Group. www.ilzsg.org
- Jäger, W.; Luz, B. (2001): Wurfscheiben-Schießanlagen: alle sanierungsbedürftig? TerraTech 5/2001, S. 28-31
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2000): Grünbuch zur Umweltproblematik von PVC. KOM(2000) 469. http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/gpr/2000/com2000_0469de01.pdf
- Kühnel (2004): Persönliche Mitteilung, DAM
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- LDA – Lead Development Association International (2003): Lead Information. <http://www.ldaint.org/information.htm> (abgerufen am 08.06.2006)
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- Lohse, J.; Sander, K.; Wirts, M. (2001): Heavy metals in vehicles II. Abschlussbericht zu dem EU-Vorhaben B4-3040/2000/300649/MAR/E.3.
- 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.
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV, NRW.
- Schleederer, S. (2001): Die Benutzung von Bleischrot gefährdet Mensch, Tier und Umwelt. Ökojagd, 3/2001, S. 9-12.
- SRU- Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (2004): Umweltgutachten 2004 - Umweltpolitische Handlungsfähigkeit sichern. Berlin.

-
- StMUGV (2000): Gewässerbeschaffenheit in Bayern – Fließgewässer. Bayrisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz. <http://www.bayern.de/lfw/service/download/fgew01.pdf>
- UBA (2000): Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern – Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte Nr. 24/2000.
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft. Zeitraum 2002 — 2004. http://www.wasserblick.net/servlet/is/34533/Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf
- Verdonck, F.; Vandenbroele, M.; Van Sprang, P.; Van Hyfte, A.; Callebaut, K. (2005): Targeted risk assessment of lead in ammunition. Draft final report. EURAS and ECOALAS, Gent, Belgium, under contract to AFEMS. LDA International.
- Wander, R. (2004): Quellenbezogene Analyse und Quantifizierung der Schmutzstofffrachten im Trockenwetter- und Regenwasserabfluss von Kanalisationssystemen. Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (unveröffentlicht).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt C₁₀₋₁₃-Chloralkane

Übersicht

C₁₀₋₁₃-Chloralkane (kurzkettige Chlorparaffine oder SCCP) sind persistente, bioakkumulierende, toxische Verbindungen, die im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurden. Die Bestimmung dieser Stoffe in Umweltproben ist sehr schwierig, Monitoring-Daten liegen nur in geringem Umfang vor. Eine endgültige Bewertung der Belastungssituation der deutschen Oberflächengewässer ist deshalb derzeit noch nicht möglich. In Deutschland wurde die Produktion von SCCP in 1996 eingestellt. Die wichtigsten aktuellen Anwendungen sind der Einsatz als Flammschutzmittel und als Weichmacher für Kunststoffe, Textilien, Dichtungsmittel und Farben. Durch die EU-Richtlinie 2002/45/EG wurden dagegen die Anwendungen im Bereich Metallbe- und -verarbeitung (Hochdruckadditiv) und zum Fetten von Leder ab 2004 verboten. Aufgrund der bestehenden Beschränkungen und der zum großen Teil bereits im Vorfeld erfolgten Umstellungen ist für Deutschland nur noch mit geringen Emissionen zu rechnen. Die wichtigsten Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind die Ausweitung der bestehenden Stoffbeschränkungen auf EU-Ebene und die Aufnahme als Persistent Organic Pollutant (POP) in die Stockholm Konvention bzw. in das UNECE Protokoll.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch
(Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopoll - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt C₁₀₋₁₃-Chloralkane

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	70
2	Stoffspezifische Regelungen	71
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	71
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	71
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	72
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	72
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	72
3	Monitoring-Ergebnisse	73
3.1	Analytik	73
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	73
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment.....	74
2	Produktion und Verwendung	74
2.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	74
2.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	76
3	Emissionen in Gewässer.....	78
4	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	82
5	Literatur	83

28 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 28-1: Stoffeigenschaften von C10-13-Chloralkanen (Frimmel et al., 2002; Rippen, 2000; Gestis, 2006; UBA, 1999; BUA, 1992; BgVV, 1995; EU, 1999; SFT, 2001; BRE, 2005)

Hauptname:	C₁₀₋₁₃-Chloralkane
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	85535-84-8
EINECS- Nummer	287-476-5
Synonyme	kurzkettige Chlorparaffine; Short Chained Chlorinated Paraffins (SCCP); alkanes, C ₁₀₋₁₃ , chloro
Summenformel	C _x H _{2x+2-y} Cl _y
Molare Masse	320 – 500 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos bis weiß
Aggregatzustand	flüssig (fest)
Geruch	
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)
Dampfdruck	1,34 ⁻⁵ - 1,36 x 10 ⁻⁸ Pa bei 25°C (70,5-71,2% 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)
Brennbarkeit	Flammenhemmende Wirkung
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Biologisch nicht bzw. schwer abbaubar (aerob können SCCP mit bis 50% Cl nach einer mehrwöchigen Adaptionsphase abgebaut werden; anaerober Abbau nicht bekannt). Dechlorierung durch Bakterien unter bestimmten Bedingungen möglich. Bei höheren Temperaturen (> 60°C) wird HCl abgespalten (flammhemmende Wirkung).
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktoren bis > 100.000). Adsorbieren stark an Klärschlämmen und Sedimenten. Sehr geringe Mobilität im Boden, über atmosphärischen Ferntransport jedoch Verlagerung in emissionsferne Gebiete möglich. Anreicherung in der Nahrungskette.
Toxizität / Ökotoxizität	Aquatische Organismen: hohe chronische Toxizität. Kanzerogene Wirkung für Mäuse und Ratten nachgewiesen. Als umweltgefährlich eingestuft. PNEC _{wasser} : 0,5 µg/l
Verteilungskoeffizient n- Octanol/Wasser (log K _{ow} -Wert):	4,39 – 6,93 (49 % Cl, C ₁₀ -C ₁₃) 5,47 – 7,30 (63 % Cl, C ₁₀ -C ₁₃) 5,37 – 8,69 (71 % Cl, C ₁₀ -C ₁₃)
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	-
R+S Sätze	R40-50/53 S(2)-24-36/37-60-61

29 Stoffspezifische Regelungen

29.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG: Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung prioritärer Schadstoffe.**
Einstufung C₁₀₋₁₃-Chloralkane: prioritär gefährlich.
- **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.
 - **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** Nach dem Abwasserabgabengesetz ist das direkte Einleiten von Abwasser in Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. AOX ist ein abwasserabgabenrelevanter Parameter.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht **entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) festgelegt.** Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen für den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen) angegeben.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung):** Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. C₁₀₋₁₃-Chloralkane - Emissionen größer als 1 kg/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von C₁₀₋₁₃-Chloralkane in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

29.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für SCCP wurden bislang in Deutschland keine Qualitätsziele festgelegt. Im Rahmen der WRRL wurden die in Tabelle 29-1 aufgeführten Werte vorgeschlagen.

Tabelle 29-1: Vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm für C₁₀₋₁₃-Chloralkane im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
EU Inland Gewässer	JD-UQN (draft)		0,4 µg/l ZHK: 1,4 µg/l	EU, Entwurf 2005
EU Inland Gewässer	JD-UQN (draft)		0,4 µg/l ZHK: 1,4 µg/l	EU, Entwurf 2006

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006a)

EU, Entwurf 2006 = Proposal for a Directive of the European Parliament and the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC {COM(2006) 397 final}.

29.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** begrenzt allgemein die Emissionen an C₁₀₋₁₃-Chloralkanen gemäß der Klasse I auf 0,10 kg/h oder 0,05 mg/m³.

29.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): Der AOX-Gehalt in landwirtschaftlich zu verwertenden Klärschlämmen ist auf 500 mg/kg TS begrenzt.

29.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 2005):** Produkte, die mehr als 1% C₁₀₋₁₃-Chloralkane enthalten, dürfen nicht zur Metallver- und Metallbearbeitung und zum Fetten von Leder verwendet werden.
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** SCCP sowie Stoffe und Zubereitungen, die kurzkettige Chlorparaffine mit einem Massengehalt von insgesamt mehr als 1% enthalten, dürfen in der Metallverarbeitung und Metallbearbeitung sowie zum Behandeln von Leder nicht verwendet werden. Dekorationsgegenstände, die C₁₀₋₁₃-Chloralkane oder seine kennzeichnungspflichtigen Zubereitungen enthalten, dürfen nicht hergestellt werden.
- **EU-Richtlinie 2002/45/EG** (20. Änderung der **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG**): verbietet die Verwendung von Produkten, die mehr als 1 % C₁₀₋₁₃-Chloralkane enthalten, zur Metallver- und Metallbearbeitung und zum Fetten von Leder (anzuwenden ab 06.01.2004). Alle verbleibenden Verwendungen kurzkettiger Chlorparaffine sind vor dem 1. Januar 2003 von der Kommission erneut zu prüfen.
- **Kosmetikverordnung (KosmetikV, 2005):** Beschränkt die Verwendung von C₁₀₋₁₃-Chloralkanen zum Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln.
- **Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV, 1992):** Der Stoff darf nicht beim Herstellen oder Behandeln von Scherzspielen verwendet werden.

- **EU-Zubereitungsrichtlinie 1999/45/EG:** enthält Einstufungen von Zubereitungen, die diesen Stoff enthalten.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Chloralkane stehen in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß den Anforderungen der Verordnung.
- **PARCOM:** 1995 wurde eine Entscheidung zum „Phasing-Out“ kurzketziger Chlorparaffine getroffen (PARCOM Decision 95/1, 1995), der 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 Flammschutzmittel in Gummi, Kunststoffen und Textilien ab 31.12.1999. Seit 2004 ist die Verwendung von SCCP als Weichmacher in Dichtungsmaterialien für den Dammbau und als Flammschutzmittel in Förderbändern für den Untertagebau verboten²⁰.
- Freiwillige **Selbstverpflichtung der Metallbearbeitung** auf europäischer Ebene, nach der die Verwendung von SCCP bis Ende 2000 eingestellt werden sollte (vgl. Böhm et al., 2002).

30 Monitoring-Ergebnisse

30.1 Analytik

Die Bestimmung von Chlorparaffinen in Umweltproben ist äußerst schwierig. Eine Standardmethode ist bislang nicht verfügbar (Frimmel, 2002).

30.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Nach BMU (2006a) zeigt ein Vergleich der vorliegenden Monitoring-Ergebnisse für Oberflächengewässer für die Jahre 2002 bis 2004 die Einhaltung der für C₁₀₋₁₃-Chloralkane vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen (vgl. Tabelle 30-1).

Tabelle 30-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006a))

	UQN	ZHK-UQN
Zielwerte	0,4 µg/l	1,4 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	0%	0%

Von Seiten der LAWA erfolgte 2005 eine Länderabfrage zu den Ergebnissen der Bestandsaufnahmen hinsichtlich der prioritären Stoffe. Aufgrund der unzureichenden

²⁰ Die Europäische Gemeinschaft hat den PARCOM-Beschluss nicht unterzeichnet, in Deutschland erfolgte keine formale Umsetzung, Großbritannien hat den PARCOM-Beschluss nicht angenommen. Der Einsatz von SCCP in der Lederzurichtung wird in der PARCOM-Regelung nicht berücksichtigt (EU-Kommission, 2000a).

Analytik konnten allerdings bzgl. der Belastung mit SCCP keine Aussagen getroffen werden (s. Tabelle 17-2).

Tabelle 30-2: Übersicht über Monitoring-Ergebnisse für SCCP in Deutschland (Ergebnisse der Länderabfrage 2005 nach Lehmann, Vitoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer)

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005		
C10-13-Chloralkane	14	keine Aussage möglich	keine Aussage möglich	unklar	unklar

30.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Die Bandbreite der Konzentrationen in Oberflächengewässern liegt zwischen $< 0,05$ und $1,45 \mu\text{g/l}$ (OSPAR, 2000b). In Deutschland lagen 1994 die Konzentrationen von kurzkettigen Chlorparaffinen in Lech und Donau bei $0,06$ und $0,12 \mu\text{g/l}$ (unfiltrierte Wasserproben)²¹. Gegenüber Messwerten aus dem Jahr 1987 von $0,5$ und $1,2 \mu\text{g/l}$ ist somit ein deutlicher Rückgang zu verzeichnen (BgVV, 1995).

In Süßwassersedimenten wurden Konzentrationen kurzkettiger Chlorparaffine von $1,5-700 \mu\text{g/kg TG}$ nachgewiesen, in der Nähe von Produktionsstätten fanden sich bis zu $40.000 \mu\text{g/kg TG}$ (OSPAR, 2000b). In Deutschland liegen die Sedimentkonzentrationen im Bereich zwischen 10 bis $80 \mu\text{g/kg TS}$ (EU, 2003c). Am Bodensee wurden Werte von $6-10 \mu\text{g/kg TG}$ 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).

31 Produktion und Verwendung

Chlorparaffine werden durch Einwirken von Chlorgas auf n-Paraffine in flüssiger Phase (Radikalmechanismus) hergestellt (BUA, 1992).

31.1 Produktion in Deutschland und Europa

Die Produktionsmenge für Gesamtmenge aller Chlorparaffine lag 1997/98 in Westeuropa bei 114.000 t . In Osteuropa wurden zusätzlich ca. $20-25.000 \text{ t}$ Chlorparaffine produziert (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 betrug 1995 rund 320.000 t (Detzel et al., 1998).

Für die kurzkettigen Chlorparaffinen zeigen die aktuellen Verbrauchszahlen auf europäischer Ebene in Tabelle 4-3 einen deutlichen Rückgang auf unter 1.000 t/a . In Deutschland werden kurzkettige Chlorparaffine seit 1996 nicht mehr produziert, obwohl

²¹ 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.

im ESIS auch Hersteller bzw. Importeure für Deutschland eingetragen sind (s. Tabelle 31-1). Allerdings produziert die Firma Leuna Tenside seit 1999 langkettige Chlorparaffine. Die zeitliche Entwicklung der Chlorparaffin-Produktion in Deutschland ist in Tabelle 31-2 dargestellt.

Tabelle 31-1: Ehemalige und aktuelle Hersteller und Importeure kurzkettiger Chloralkane (C10-13) in Europa (ESIS, 2006)

Deutschland	
Clariant GmbH, Frankfurt am Main	Hoechst AG, Frankfurt am Main
Huels AG, Marl	
Italien	
Caffaro S.P.A., Milano	Chimica del Friuli, Torviscosa (Udine)
UK	
ICI Chemicals & Polymers Limited, Runcorn, Cheshire	

Tabelle 31-2: Entwicklung der Chlorparaffin-Produktion in Deutschland (OSPAR, 2000b, S. 18; Detzel et al., 1998; 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 ²²

Tabelle 31-3: Produktion und Verbrauch kurzkettiger Chlorparaffine in der EU (Euro Chlor, 2004 und 2006)

	Produktion	Verbrauch
1998		4075 t
2003	1200 t	1200 t
2005		834 t

31.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Für Chlorparaffine insgesamt als auch für die kurzkettigen Chlorparaffine gab es zahlreiche Anwendungsbereiche. Aufgrund der Beschränkungen durch die EU-Richtlinie 2002/45/EG wurden die Anwendungen für SCCP jedoch eingeschränkt. Aktuell wichtige Verwendungen sind:

- **Flammschutzmittel:** Die flammhemmende Wirkung der Chlorparaffine beruht auf der Abspaltung von HCl bei hohen Temperaturen. HCl selbst ist nicht entflammbar und verhindert 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 Flammschutzmittel 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). In der Textilindustrie dienen hochchlorierte SCCP nicht nur als Flammschutzmittel, sondern auch zur Abweisung von Wasser und als Anti-Fäulnismittel (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). Nach den Ergebnissen des überarbeiteten EU-Risk Assessments (BRE,

²² Mit der gleichen Produktionstechnik ist auch die Herstellung von kurzkettigen Formen möglich.

2005) ist die SCCP-Anwendung in Textilien zwischen 2001 und 2003 auf ein Drittel gesunken mit einer weiteren Reduktion in 2004.

- **Weichmacher/Bindemittel:** Der Einsatz als Weichmacher/Flammschutzmittel in Farben, Dichtungsmittel und Klebstoffe ist nach dem Risk Assessment (EU, 2003c) eine aktuell wichtige Verwendung.²³ 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 längerkettige Formen verwendet, aber auch SCCP werden eingesetzt (z. B. in Beschichtungen auf Acrylbasis; EU, 1999). Die mengenmäßig bedeutende Anwendung als Sekundärweichmacher in PVC neben Phthalaten betrifft überwiegend die mittellangen Chlorparaffine C₁₄₋₁₇ (Kollotzek et al., 1998)²⁴. Kurzkettige Chlorparaffine werden hier nach EU (2003c) nicht mehr eingesetzt.

In folgenden zwei Bereichen ist die Anwendung von SCCP nach der EU-Richtlinie 2002/45/EG seit dem 6. Januar 2004 verboten:

- **Lederbearbeitung:** Im Bereich der Lederbearbeitung können SCCP als Fettlösemittel verwendet werden. Die eingesetzten Chlorparaffine haben überwiegend einen geringen Chlorgehalt (20-40 Prozent). Teilweise werden dabei auch sulfonierte Chlorparaffine eingesetzt (EU, 1999).
- **Metallverarbeitung:** Chlorparaffine dienen in der Metallverarbeitung als Hochdruckadditive für Schmierstoffe, Bohr- und Schneidöle. 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 Hitzestabilität erhöht (Kollotzek et al., 1998). Insbesondere als Hochdruckadditiv in Kühlschmierstoffen, die bei der Verarbeitung komplexer Werkstücke mit großen Wandstärken eingesetzt werden, sind Chlorparaffine verwendet worden. Nach SFT (2001) enthalten Metall-Schneid-Flüssigkeiten im Durchschnitt 5 Prozent SCCP. In nicht-wassergemischten Kühlschmierstoffen können die Konzentrationen auch deutlich höher liegen.

Daneben können noch Verbraucherprodukte, die Chlorparaffine enthalten, eine Rolle spielen. Zu nennen sind hier bspw. Rostlöser, Kettenspray, Lavalampen, Gummiindustrie, Tinten in Tintenstrahldrucker, Toner für Laserdrucker, Carriern für Insektizide und kohlefreie Durchschreibpapiere (Leukofarbstoffe in Chlorparaffinen gelöst, Freisetzung beim Schreibvorgang; Kollotzek et al., 1998). Jedoch konnten in einer Studie in der Schweiz in keinem dieser Publikums- und gewerblichen Produkten SCCP nachgewiesen werden, dagegen aber mittelkettige Chlorparaffine (BUWAL, 2003).

²³ Allerdings ist zwischen 2001 und 2003 die Anwendung in Farben und Klebemitteln auf die Hälfte gesunken (BRE, 2005).

²⁴ Für die Herstellung von Kunststoffen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, werden chlorierte Paraffine vom Scientific Committee of Food (SCF) in Liste 5 ("substances which should not be used") geführt (BfR, 2002).

Ältere Daten zu den Verwendungsbereichen kurzkettiger Chlorparaffine für 1994 und 1998 in Westeuropa sind in Tabelle 4-4 dargestellt. Danach war der wichtigste Verwendungsbereich die Metallbearbeitung. In welchem Umfang SCCP nach Westeuropa importiert werden bzw. über Produkte eingeführt werden, ist nicht bekannt.

Tabelle 31-4: 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

32 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationen;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 32-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 32-1: Relevante Emissionspfade für Chlorparaffine (C10-13) – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004)

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiert Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	2	In Kläranlagen werden ca. 90 % der SCCP an den Klärschlamm adsorbiert, der Rest verbleibt in der Wasserphase (EU, 1999; SFT, 2001; Kollotzek et al., 1998). Aufgrund von Nachweisen von SCCP in Kompost wird vermutet, dass Chlorparaffine aus Hydrauliköl entweichen und bei der Anwendung von Kettensprays und anderen Schmierölen emittiert werden können (BUWAL, 2003).
S8 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum	2	Greenpeace (2003): Vorkommen in Hausstaub: in 8 von 10 Mischproben in UK in Konzentrationen zwischen 1,9 bis 13,0 ppm (aufgrund analytischer Schwierigkeiten nur halbquantitativ); vermutlich aufgrund der Verwendung in Kunststoff, Gummi, Farben etc.; auch in nicht-UK Proben nachgewiesen.
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)		
Organische chemische Grundstoffe, Herst. von Pigmenten, Stabilisatoren (Herstellung von SCCPs)	1	In Deutschland keine Produktion.
Gebrauch in Metallverarbeitungsflüssigkeiten	1	Nach BUWAL (2003) deutlich höhere Emissionen bei der Metallverarbeitung als im EU-RAR ermittelt wurde.

Gebrauch in Leder Anwendungen	1	
Mineralöl- und Gasraffinerien	1	
Anorg. chem. Grundstoffe oder Düngemittel	1	
Verbrennungsanlagen > 50 MW	1	Wahrscheinlich entstehen Chlorparaffine nicht de novo aus anderen Verbindungen bei Verbrennungsprozessen (BUWAL, 2003).
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)		
S11.1 Belastete Sedimente	2	
S11.2 Belastete Böden	2	
Emissionen in die Atmosphäre		
A3 Von Gebäuden	2	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars zu SCCP sind in Tabelle 19-2 zusammengefasst. Bei den industriellen Direkteinleitern stammen in Deutschland die Emissionen aus anorganischen chemischen Grundstoffen und in Europa aus der Behandlung von Oberflächen (82,4%) (EPER, 2004). Als indirekte Einleiter sind die Verbrennungsanlagen und die organischen chemischen Grundstoffe aufgeführt (s. Tabelle 19-2). Die Unternehmen, die für EPER Chloralkan- Emissionen gemeldet haben, sind in Tabelle 32-3 aufgeführt. Nach EPER (2004) wurden bei der Prüfung der Daten Emissionsmeldungen zu SCCP aus dem Bereich der Oberflächenbehandlung vermisst.

Tabelle 32-2: Industrielle SCCP-Emissionen in Europa und Deutschland in die Luft und direkt bzw. indirekt ins Wasser (EPER, 2004; Daten für 2001)

Chloralkane, C ₁₀₋₁₃	Europäische Union				Deutschland		% D an EU
	Wasser direkt		Wasser indirekt		Wasser direkt		
	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	
1.1. Verbrennungsanlagen > 50 MW	-	-	2,2	12	-	-	-
4.1. Organische chemische Grundstoffe	-	-	15,84	88	-	-	-
4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel	10	100	-	-	10	100	100
Σ	10	-	18,04	-	10	-	36

Tabelle 32-3: SCCP-Emissionen einzelner Unternehmen direkt und indirekt in Gewässer in Europa für 2001 (EPER, 2004)

Direkt in Gewässer		
Land	Unternehmen	Anteil
Spanien	Aspla-Plásticos Espanoles, S.A.	82,4%
	Transformadora de Propileno AIE	12,5%
Deutschland	BASF AG	5,1%
Indirekt in Gewässer		
Spanien	Derivado y Polímeros S.A. (DERYPOL S.A.)	80,4%
Italien	Stabilimento di Torviscosa	12,2%

Die Ergebnisse der Emissionsabschätzungen im Rahmen des 1999 veröffentlichten EU-Risk Assessment sind in Tabelle 32-4 zusammengefasst. Danach waren die wichtigsten Emissionsquellen 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 eher unbedeutend. Aufgrund des zwischenzeitlich erfolgten Verbots der Anwendung in den Bereichen Metallbe- und -verarbeitung und Lederherstellung ist von einem deutlichen Rückgang der Emissionen auszugehen.

Im Rahmen einer Überarbeitung des Risk Assessments wurden die nicht geregelten Anwendungsbereiche näher untersucht und insbesondere die Emissionen während der Nutzungsphase abgeschätzt (Entwurf: BRE, 2005). Die Ergebnisse der Emissionsabschätzungen sind in Tabelle 32-5 aufgeführt. Für mehrere Bereiche ergab sich ein Risiko mit PEC/PNEC-Werte in der Umwelt höher als 1. Diese Bereiche sind die Verarbeitung und Anwendung in Textilien (PEC/PNEC-Werte von 3 – 5,4 für Oberflächengewässer und Sedimente, 21,2 – 38,5 für Meeressgewässer und Meeressedimente), die Verarbeitung in Gummi (PEC/PNEC Ratio 1,9 – 6,6 für Meeressgewässer und Meeressedimente) und die industrielle Anwendung in Farben (PEC/PNEC Ratio 0,87 – 2,9 für Meeressgewässer und Meeressedimente).

Die Prüfung der Screening-Kriterien zur Einstufung als PBT-Stoff (persistent, bioakkumulativ und toxisch) im Rahmen des überarbeiteten Risk Assessments ergab, dass SCCP als persistent, stark bioakkumulativ und toxisch für Wasserlebewesen einzustufen ist. Bzgl. der Abbaubarkeit ist der Stoff ggf. als sehr persistent einzustufen, hier besteht noch Untersuchungsbedarf. SCCP wurde außerdem in der Arktis und in

Meereslebewesen wie Wale und Robben nachgewiesen. Nach dem Risk Assessment sind damit die Kriterien zur Aufnahme als POP-Kandidatenstoff erfüllt (BRE, 2005).

Tabelle 32-4: Abschätzung der Emissionen kurzkettiger Chlorparaffine in der EU (EU, 1999)

Anwendungsbereich	Emission (EU-Ebene) (t/a)	Eintragspfad
Produktion (nach anlagenspezifischen Informationen)	1,5 – 45 (<i><0,04</i>)	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

* nach 2002/45/EG Anwendung von SCCP ab 2004 verboten

Tabelle 32-5: Worst-case Abschätzung der SCCP Emissionen in 2001 in der EU für die nach 2002/45/EG nicht verbotenen Anwendungen²⁵ (BRE, 2005)

	in die Luft	in Abwasserbehandlungsanlagen	direkt in Oberflächengewässer	in den Boden
Emissionen (t/a)	3 - 11	37 – 97,3	20,1 – 45,9	32,8 – 64,9

Bei der Übertragung und Aktualisierung dieser Ergebnisse auf Deutschland sind folgende Punkte zusätzlich zu beachten:

- Nach den Ergebnissen des EU-Risk Assessments ist ein emissionsrelevanter Bereich die Produktion und Weiterverarbeitung von SCCP. In Deutschland wurde die Produktion von SCCP bereits 1995 eingestellt.
- In Klärschlammuntersuchungen in Hessen in 2003 wurden C10-13 Chlorparaffine in allen Proben (n = 9) gefunden, mit einem Maximalwert von 0,537 mg/kg TR und ein Mittelwert von 0,382 mg/kg TR (ISA RWTH, 2005). Bei Klärschlammuntersuchungen an 51 Kläranlagen in Deutschland (Zeitraum Mai 1999 bis Februar 2000) wurden bei einer Nachweisgrenze von 1 mg/kg TS in keiner der untersuchten Klärschlammproben Chlorparaffine nachgewiesen (Hartmann et al., 2004).

Daraus ergibt sich, dass für Deutschland nur noch mit geringen Emissionen an kurzkettigen Chlorparaffinen zu rechnen ist. Aktuelle Daten zur Gewässerbelastung liegen allerdings nicht vor (s.o.).

²⁵ Herstellung von SCCP, Anwendung in Gummi und Kunststoff, Farben, Dichtungsmittel, Klebstoffe und Textilien. Diese Abschätzungen schließen Emissionen aus dem Gebrauch und Entsorgung der Produkte ein.

33 **Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen**

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **Industrie**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Aufnahme als POP in die Stockholm Konvention bzw. UNECE Protokoll (BMU, 2006b).

- **Produkte:**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Verwendungsbeschränkungen für SCCP insbesondere im Bereich Textilien, für den die höchsten Risiken festgestellt wurden. Nach der EU-Richtlinie 2002/45/EG sind die verbliebenen Verwendungen kurzkettiger Chlorparaffine zu überprüfen; in den Niederlanden gelten bereits weitergehende Beschränkungen für SCCP als Weichmacher und Flammschutzmittel. Aufnahme als POP (s.o.). Kennzeichnungs- und Informationspflicht zu verwendeten Flammschutz- und Fettungsmitteln für Textilien und Lederware, insbesondere für Importprodukte.

34 Literatur

- BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung (2002): Risikobewertung kurzkettiger Chlorparaffine als Textilhilfsstoffe für Bekleidung und vergleichbare Bedarfsgegenstände. Stellungnahme des BfR vom 18. November 2002
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BMU (2006b): Stockholmer Übereinkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs): Nationaler Durchführungsplan.
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006a): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BRE (2005): Updated Risk Assessment of Alkanes, C₁₀₋₁₃, Chloro. Rapporteur: UK. Building Research Establishment Ltd (BRE).
- BUA (1992): Chlorparaffine. Stoffbericht 93 (Juni 1992). VHC, Weinheim.
- Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) (1995): Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe. UBA Texte 38/95.
- BUWAL – Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (2003): Umweltgefährdende Stoffe: Kurzkettige chlorierte Paraffine – Stoffflussanalyse. Schriftenreihe Umwelt Nr. 354. Schweiz.
- 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.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 27.06.2006)
- EPER (2004): EPER Review Report. <http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf> (abgerufen am 03.07.2006).
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/> (abgerufen am 27.06.2006)
- EU (2000b): Risk Assessment Report: Alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro-, Volume 4. Rapporteur: United Kingdom. (revision of Risk Assessment concluded, not yet published). <http://ecb.jrc.it/esis/esis.php> (abgerufen am 07.07.2006)
- EU (2003c): Updated Risk Assessment of Alkanes, C₁₀₋₁₃, Chloro. Rapporteur: United Kingdom.
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (07) C₁₀-C₁₃ Chloroalkanes http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).

-
- EU-Kommission (2000a): 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, 20.06.2000
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMPPS Procedure, ISBN 92-828-7981-x.
- EU-Kommission (2003a): Commission Decision concerning national provisions on the use of short-chained chlorinated paraffins notified by the Kingdom of the Netherlands under Article 95(4) of the EC Treaty (Draft).
- EU-Kommission (2003b): Opinion of the scientific committee on toxicity, ecotoxicity and the environment (CSTEE) on "The scientific basis of the national provisions on short chain chlorinated Paraffins (SCCPs) being more restrictive than those laid down in Directive 2002/45/EC that The Netherlands intends to maintain in accordance with Article 95(4) of the EC treaty".
- Euro Chlor (2004 und 2006): Persönliche Mitteilungen
- 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.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 27.06.06).
- Greenpeace (2003): Consuming Chemicals – Hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 01/2003, Exeter, UK. <http://www.greenpeace.org.uk/MultimediaFiles/Live/FullReport/5679.pdf> (abgerufen am 16.07.2006)
- Hartmann, E.; Bischoff, W.-A.; Kaupenjohann, M. (2004): Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Texte 20/04, Umweltbundesamt Berlin.
- Hillenbrand, T.; Böhm, E.; Landwehr, M.; Marscheider-Weidemann, F. (1999): Die Abwassersituation in der deutschen Papier-, Textil- und Lederindustrie: Repräsentative Bestandsaufnahme für die Bewertung chemischer Stoffe. In: gwf Wasser Abwasser 140, Nr. 4, S. 267-273.
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Kemmlin, S.; Hahn, O.; Jann, O. (2003): Emissionen von Flammenschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern. Texte 55/03, Umweltbundesamt Berlin.
- Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurre, 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.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation - Berlin.

-
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- 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.
- Rippen (2000): Umweltchemikalien, Ausgabe 5/2000. CD-ROM.
- 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.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Cadmium

Übersicht

Cadmium (Cd) ist ein toxisches, bioakkumulierendes Schwermetall, das im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurde. Die LAWA-Zielvorgabe für Cd in Oberflächengewässern wurde 2004 an 59 % der Messstellen nicht eingehalten. Deutschland ist der zweitgrößte Cd-Produzent Europas. Die in Deutschland eingesetzten Mengen sind leicht rückläufig. Die wichtigste aktuelle Verwendung ist der Einsatz in Batterien. Die Emissionen sind seit 1985 deutlich zurückgegangen. Besonders relevante Emissionspfade sind die urbanen Flächen, Erosion und Drainage von landwirtschaftlichen Flächen sowie die kommunalen Kläranlagen. Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind Maßnahmen im Bereich der Regenwasserbewirtschaftung, erosionsmindernde Maßnahmen in der Landwirtschaft, produktbezogene Maßnahmen sowie eine Reduktion der Luftemissionen, um dadurch einen Rückgang der durch atmosphärische Deposition bedingten Belastungen zu erreichen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Cadmium

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	88
2	Stoffspezifische Regelungen	89
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	89
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	90
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	91
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	91
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	92
3	Monitoring-Ergebnisse	93
3.1	Analytik	93
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	93
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment.....	95
4	Produktion und Verwendung	95
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	95
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	97
5	Emissionen in Gewässer.....	99
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	105
7	Literatur	106

35 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 35-1: Stoffeigenschaften von Cadmium und Cadmiumoxid (Frimmel et al., 2002; EU, 2000; Merck, 2001; OECD 1994; GESTIS, 2006)

Hauptname:	Cadmium (Cd)	Cadmiumoxid (CdO)
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	7440-43-9	1306-19-0
IUPAC- Name	Cadmium	Cadmiumoxide
EINECS- Nummer	231-152-8	215-146-2
Atom-/Molekulargewicht	112,41 g/mol	128,41 g/mol
Aggregatzustand	fest, verformbar	fest (Pulver)
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften		
Farbe	silberweiß	grüngelb bis dunkelbraun
Geruch	geruchlos	geruchlos
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
Brennbarkeit	Spontan brennbar	
Explosivität	Mit Luft Bildung explosionsfähiger Gemische möglich	
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Cd als Schwermetall nicht abbaubar	
Sorptionsverhalten (K _D -Wert)	Schwebstoffe: > 100.000 l/kg	
Bioakkumulation	Cadmiumchlorid und -sulfat: hoch	
Toxizität / Ökotoxizität	<p>Menschen: toxisch, karzinogensuspekt. Tolerierbarer wöchentlicher Einnahmewert (WHO): 7 µg/kg Körpergewicht. Wirbeltiere: chronische Schädigungen von Niere, Leber, Knochenmark und Herz-Kreislaufsystem. Pflanzenverfügbarkeit: höher als bei anderen Schwermetallen, relativ hohe Konzentrationen in Gemüse und Speisepilzen.</p> <p>Wasser: Wirkungsschwelle für die empfindlichsten Organismen bereits im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration der Oberflächengewässer von 0,009 bis 0,036 µg/l.</p> <p>CSTEE (2003): die für einen durchschnittlichen Europäer mittleren Alters ermittelten Konzentrationen in der Nierenrinde liegen knapp unterhalb des kritischen Bereichs, an dem Funktionsstörungen in der Niere auftreten können.</p>	
Wichtigste Verbindungen	Cadmiumchlorid, Cadmiumoxid, Cadmiumhydroxid, Cadmiumsulfat und Cadmiumsulfid.	
Einstufung:	Cadmium (Metall)	Cadmiumverbindungen
Wassergefährdungsklasse	keine Einstufung	3
MAK ²⁶	Krebserzeugend Kategorie 1 Keimzellmutagen 3A Zusatzbezeichnung H	
R+S Sätze	R 45-26-48/23/25-62-63-68-50/53 S 53-45-60-61	R 22/23-25-48/49 S 45-53

²⁶ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung sind MAK- und BAT-Werte als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

36 **Stoffspezifische Regelungen**

36.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG: Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Cadmium: prioritär gefährlich.**
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht **entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) festgelegt.** Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien (z. B. 83/513/EWG) und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen angegeben mit Grenzwerten im Allgemeinen zwischen 0,01 mg Cd/l und 1,8 mg Cd/l.
- **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005): Abwasserabgabe richtet sich nach der Schädlichkeit des Abwassers, u. a. nach dem Cadmium-Gehalt.**
- **EU-Oberflächenwasserrichtlinie 75/440/EWG:** Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,005 mg/l) und Leitwerte (0,001 mg/l) für Cadmium.
- **EU-Richtlinie zur Kontrolle der Oberflächengewässer 79/869/EWG:** Messmethoden, Probennahme, Analyse.
- **EU-Muschelgewässerrichtlinie 79/923/EWG: Konzentration von Cadmium in Muschelwasser und –fleisch darf sich nicht auf Tiere oder die Qualität der Erzeugnisse schädlich auswirken. Halbjährliche Probenahme und Messung vorgeschrieben.**
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG (ehemals RL 76/464/EWG): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.**
- **EU-Cadmiumrichtlinie 83/513/EWG:** definiert Grenzwerte und Qualitätsziele für Cadmium in verschiedenen Industriezweigen.
- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Cadmium in Grundgewässer zu verhindern. Genehmigungspflicht u. a. für Ableitungen.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Parameterwert für Cd in Trinkwasser (5 µg/l).
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung):** Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Emissionen größer als 10 kg Cd/Jahr in die Luft oder 5 kg Cd/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.

- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Cd in die Luft: 10 kg/Jahr; in Gewässer: 5 kg/Jahr; in den Boden: 5 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Cadmium steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß den Anforderungen dieser Verordnung.

36.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 29-1). In Tabelle 23-2 ist die Gewässergüteklassifikation für Cd angegeben, ausgerichtet am Schutzgut mit der strengsten Zielvorgabe (für Cadmium: Aquatische Lebensgemeinschaft). Die anzustrebende Zielvorgabe für die deutschen Gewässer ist die Güteklasse II.

Tabelle 36-1: Zielvorgaben (ZV) und Umweltqualitätsnormen für Cadmium im Wasser ($\mu\text{g/l}$) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	1,2 mg/kg / 0,07 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	S	1,5 mg/kg / 0,09 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	T	1 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	F	1 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	B	5 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Elbe	ZV	A	1,2 mg/kg / 0,07 $\mu\text{g/l}$	IKSE, 1998
Rhein	ZV		1 mg/kg	IKSR, 2000
Donau	ZV		2,4 mg/kg	StMUGV, 2005
EU Inland Gewässer	UQN (draft)		0,08 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 0,45 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EU Inland Gewässer	UQN (draft)		0,08 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 0,45 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006
EG	Leitwert	T	0,001 mg/l	Richtlinie 75/440/EWG
EG	Imperativ (Zwingender Wert)	T	0,005 mg/l	Richtlinie 75/440/EWG Richtlinie 83/513/EWG

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, S = „Schwebstoffe/Sedimente“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“, B = „Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen“; kursiv: Gesamtkonzentrationen aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet (25 mg/l Schwebstoff).

JD = Jahresdurchschnitt
ZHK = zulässige Höchstkonzentration
UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

Tabelle 36-2: Güteklassifikation von Cd im Schwebstoff nach der strengsten Zielvorgabe (für Cadmium: aquatische Lebensgemeinschaften) (LAWA, 1998a)

Güteklasse		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Cd	mg/kg	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	≤ 4,8	≤ 9,6	> 9,6

36.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchG - 13. Bundesimmissionsschutzverordnung (2004):** Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen (Umsetzung EU-Richtlinie 2001/80/EG). Emissionsgrenzwert für Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe: 0,05 mg Cd/m³.
- **BImSchG - 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (2003):** Festlegung von Grenzwerten für Müllverbrennungsanlagen (Mittelwert der jeweiligen Probenahmezeit: 0,05 mg/m³). (Umsetzung EU-Richtlinie 2000/76/EG).
- **TA Luft (Ausgabe 2002):** begrenzt allgemein die Emissionen an Cd gemäß der Klasse I Nr. 5.2.7.1.1 auf 0,15 g/h oder 0,05 mg/m³.
- **EU-Abfallverbrennungsrichtlinie 2000/76/EG:** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,05 mg/m³ Cd fest und für Abwasser aus der Abgasreinigung 0,05 mg/l (Umsetzung der abwasserspezifischen Anforderungen über Anhang 47 AbwV).
- **EU-Richtlinie 2004/107/EG (4. Tochterrichtlinie zur EU-Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie 96/62/EG):** Definition und Festlegung von Luftqualitätszielen und Kriterien zur Beurteilung der Luftqualität. Über die 4. Tochter-RL werden neben Cadmium auch Quecksilber, Arsen, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe geregelt.

36.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): Der Cd-Gehalt in landwirtschaftlich zu verwertenden Klärschlämmen ist auf 10 mg/kg TS begrenzt. Für den Boden liegt der Grenzwert bei 1,5 mg/kg TS.
- **Bioabfallverordnung (BioAbfV, 1998):** Höchstwert für Cadmium in Bioabfällen und in aus Bioabfällen hergestellten Produkten: 1,5 mg/kg TS (bei einer Maximalmenge von 20 t Bioabfall TM je Hektar) bzw. 1 mg/kg TS (bei einer Maximalmenge von 30 t Bioabfall TM je Hektar innerhalb von drei Jahren).
- **Düngemittelverordnung (DüMV, 2003):** Grenzwerte für bestimmte Elemente in Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten oder Pflanzenhilfsmitteln: für Cd: Kennzeichnung ab 1,0 mg/kg TM; Grenzwert 1,5 mg/kg TM. Die **Düngeverordnung (DüV, 2006)** verbietet die Anwendung von Düngemitteln, die die Grenzwerte der DüMV überschreiten. Es sind Ausnahmen geregelt, für Cd insbesondere bei Bodenhilfsstoffen die unter Verwendung von Rinde hergestellt wurden.

-
- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung (PflSchAnwV, 1992):** Vollständiges Anwendungsverbot für Cadmium-haltige Pflanzenschutzmittel.
 - **EU-Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle:** Beim Nachweis von Cd erfolgt Einstufung als gefährlicher Abfall, sofern dieser bestimmte Eigenschaften des Anhangs III aufweist.

36.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 51/99/EWG) Verschiedene Produkte (u. a. Kunststoffe, Anstrichfarben und Lacke) deren Cd-Gehalt 0,01 % Massengehalt übersteigt, dürfen nicht in Verkehr gebracht werden (Ausnahmen für Sicherheitsfarben).
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der **EU-Richtlinie 98/24/EG**) Verbietet die Herstellung und Anwendung von Cadmium und seiner Verbindungen, insbesondere zur Einfärbung, als Stabilisierungsmittel in Erzeugnissen aus Vinylchloridpolymeren und -copolymeren und zur Oberflächenbehandlung metallischer Oberflächen.
- **Verpackungsverordnung (VerpackV, 1998):** (Umsetzung der EU-Richtlinien **91/157/EG** und **94/62/EG**) Beschränkt die Konzentration von Cd in Verpackungen oder Verpackungsteilen. **Cd darf weder bei der Fertigung noch beim Vertrieb bewusst als Bestandteil zugegeben werden.**
- **EU-Verpackungsrichtlinie 94/62/EG:** Begrenzt die Konzentration von Blei, Cadmium, Quecksilber und Chrom VI in Verpackungen kumulativ auf 100 Gewichtsppm.
- **Batterieverordnung (BattV, 1998):** (Umsetzung der **EU-Batterienrichtlinie 91/157/EWG**) alte Batterien und Akkumulatoren müssen kostenlos an den Handel oder Rückgabestellen zurückgegeben werden, der sie verwerten oder entsorgen muss. Geräte mit eingebauten schadstoffhaltigen Batterien sind verboten. Eine mühelose Entnahme der Batterie muss möglich sein. Batterien mit mehr als 0,025 % Cd sind schadstoffhaltig.
- **Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG, 2006):** (Umsetzung der **EU-Richtlinien 2002/95/EG** und **2002/96/EG**) Es ist verboten, neue Elektro- und Elektronikgeräte in Verkehr zu bringen, die mehr als 0,01 Gewichtsprozent Cadmium je homogenem Werkstoff enthalten.
- **EU-RoHS-Richtlinie 2002/95/EG:** Ab 1. Juli 2006 dürfen neu in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte kein Cadmium enthalten. Ausnahmen: **Cadmium-Beschichtungen.**
- **EU-Cadmiumrichtlinie 91/338/EWG:** (10. Änderung der **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG**) **verbietet den Gebrauch von Cadmium und seinen Verbindungen in den Anwendungsbereichen Pigmente, Stabilisatoren und Oberflächenbehandlung (Ausnahmen aus Sicherheits- bzw. Zuverlässigkeitsgründen).**

-
- **EU-Keramikgegenstände richtlinie 84/500/EWG:** beschränkt den Cadmiumgehalt in Keramikgegenständen in Berührung mit Lebensmitteln. Aktuell in Überarbeitung.
 - **EU-Spielzeugrichtlinie 88/378/EG:** beschränkt die tägliche biologische Verfügbarkeit von Cadmium in Spielzeug auf 0,6 µg Cd.
 - **EU-Altfahrzeu gerichtlinie 2000/53/EG:** verbietet Cadmium in Fahrzeugen ab 2003 mit Ausnahmen.
 - **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 304/2003/EG:** Cd unterliegt dem Ausfuhrnotifikationsverfahren und steht unter strenger Verwendungs-Beschränkung.
 - **Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV, 1992):** der Stoff darf nicht beim Herstellen oder Behandeln von Scherzspielen verwendet werden. Für Cadmium sind Höchstmengen angegeben, die von Bedarfsgegenständen auf Lebensmittel übergehen dürfen.
 - **EU-Stoffrichtlinie 67/548/EWG:** Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe.
 - **EU-Altöl richtlinie 87/101/EWG zur Änderung der Richtlinie 75/439/EWG über die Altölbeseitigung. Setzt Grenzwerte zur Freisetzung von Schwermetallen bei Verbrennung von Altöl.**

37 Monitoring-Ergebnisse

37.1 Analytik

DIN EN ISO 59 61: Bestimmungsverfahren ist die Atom-Absorptionsspektrometrie (AAS). Im wässrigen Medium wird nur das Kation analytisch bestimmt. Mit der Atom-Emissionsspektrometrie lässt sich Cadmium bis zu einer Bestimmungsgrenze von 0,035 – 0,07 µg Cd/l nachweisen (BLMP, 1999). An den Messstationen der Elbe (IKSE, 2005) schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im Deutschen Teil zwischen 0,02 µg/kg und 0,2 µg/kg.

37.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998b) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation (Tabelle 23-2). Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Die Güteklasse II und besser wurde in 2004 für Cadmium (Schutzgut: aquatische Lebensgemeinschaften) an 41 % der LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen für Cadmium erfolgten, erreicht. Der Vergleich der Mittelwerte der Jahre 2002 bis 2004 mit den vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen zur Beurteilung des ökologischen Zustandes nach

WRRL und den Qualitätskriterien der EU-Richtlinie 76/464/EWG ergibt Überschreitungen an 10 bis 25 % der Messstellen für Cadmium.

Tabelle 37-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben (GKL II), b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN: Mittelwert, ZHK: zulässige Höchstkonzentration; BMU, 2006)

	GKL II	EGQZ	UQN	ZHK-UQN
Zielwerte	1,2 mg/kg	1 µg/l ¹⁾	0,08 µg/l ²⁾	0,45 µg/l ²⁾
Überschreitungshäufigkeit (% der Messstellen)	> 25 %	< 10 %	10 bis 15 %	10 bis 15 %

Es bedeuten: 1) Gesamtwasserprobe, 2) filtrierte Probe

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 37-2: Belastungssituation für Cadmium in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)²⁷

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005/28		
Cadmium	-	relevant (10)	relevant (5)	relevant	relevant

²⁷ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

²⁸ Angaben zu Schwermetallen unter Vorbehalt, da Untersuchungen an der Gesamtwasserprobe zu Grunde liegen.

37.3 Sonstige Ergebnisse 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, 2003a). Ein wichtiger Teil der Cd-Gesamtgehalte im Süßwasser ist an Schwebstoffen 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 3-3).

Tabelle 37-3: Zeitliche Entwicklung der Cadmiumbelastung des suspendierten partikulären Materials bis 1999 (in mg/kg Trockenmasse; Mittelwerte; schattiert: Maximalwerte) (BMU, 1999)

	1988	1990	1992	1994	1996	1999
Donau, Jochenstein	0,4	0,7	0,6	0,4	0,3	0,5
Rhein, Kleve-Bimmen		1,8	1,7	1,2	1,3	0,8
Weser, Bremen	11	9,6	25	3,6	2,1	4,9
Elbe, Schnackenburg	9,7	11,5	14,7	13	8,5	9,2
Oder, Schwedt					7,7	6,7

In den Meeres- und Küstengewässern traten für Cadmium im Jahr 2002 an sechs von 25 Messstellen Überschreitungen der UQN (0,5 µg/l) auf (höchster Wert an der Messstelle NL3: 1,29 µg/l). In den Jahren 2003 und 2004 gab es keine Überschreitungen des Zielwertes. In der Schwebstoffphase wurde der Cadmium-Grenzwert von 0,5 mg/kg 2002 an drei Stationen und 2004 an einer Station überschritten (UBA, 2005).

38 Produktion und Verwendung

Cadmium kommt nicht in eigenen abbauwürdigen Lagerstätten vor, ist jedoch häufiger Begleiter der Zink-, Blei- und Kupfererze. Dominant sind Zinkerze, deren Konzentrate zwischen 0,1 und 0,5 Prozent Cd enthalten. Je Tonne Zink können im Mittel 3 kg Cadmium gewonnen werden.

38.1 Produktion in Deutschland und Europa

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. Die Sekundärproduktion von Cadmium erfolgt ausschließlich aus verbrauchten Batterien. Während in Industrie und Gewerbe gute Recyclingquoten erzielt werden, werden bei Konsumgütern nur vergleichsweise niedrige Sammelraten der cadmiumhaltigen Batterien erreicht (Böhm et al., 2002). In Tabelle 38-1 sind die europäischen Hersteller, die in der ESIS-Datenbank eingetragen sind, aufgeführt.

Tabelle 38-1: Cadmium-Produzenten in Europa (ESIS, 2006)

Land	Hersteller, Standort
Spanien	Asturiana de Zinc, S.A, Aviles

	Espanola de Zinc, SA, Madrid
Deutschland	BASF AG / BASF Pigment GmbH, Ludwigshafen / Münster
	Metaleurop Weser Zink GmbH, Nordenham
	Wilhelm Grillo Handelsgesellschaft GmbH, Duisburg
Italien	Enirisorse, Roma
Frankreich	Metaleurop SA, Noyelles-Godault
UK	Noranda Sales Corporation of Canada Limited, London
Norwegen	Norzink AS, Odda
Finnland	Outokumpu Kokkola Zink Oy, Kokkola
Belgien	Union Minière, Brüssel

Mit wachsender Nachfrage stieg die Cadmium-Produktion in der Bundesrepublik ab den 50er Jahren beständig an und erreichte Ende der 70er Jahre eine jährliche Produktion von über 1.300 t (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. In Westeuropa stieg die Produktion von 3.800 t/a in 1970 auf über 6.000 t/a in 1989 und lag in 2000 bei unter 5.000 t/a (Metallstatistik, verschiedene Jahrgänge). Die Cadmiumproduktion verläuft proportional zur Zinkproduktion in Deutschland und Europa. Belgien ist schon lange der bedeutendste Cadmium-Produzent Westeuropas, gefolgt von Deutschland (vgl. Tabelle 38-2 und Tabelle 38-3).

Tabelle 38-2: Cadmium Produktion in OSPAR Ländern in Tonnen (OSPAR, 2004)

	1985	1990	1993	1998
Belgien	1293	1750-1958	1573	1145-1318
Finnland	564	591-568	785	550
Frankreich	365	188	139	177
Deutschland	1095	973	1069	1150
Holland	598	590	526	739
Norwegen	164	286	213	270
Spanien	268	262-344	329	320
England	370	438	458	440
Gesamt	4717	5263	5092	4964

Tabelle 38-3: Primäre Cadmium Produktion und Reserven (Nordic Council of Ministers, 2003)

	Primäre Produktion in Tonnen (2000)	Reserven ¹⁾ in Tonnen (2001)
Belgien	1.400	-
Deutschland	1.000	6.000
Welt	19.700	600.000

¹⁾ Reserven sind von USGS definiert als der Anteil der Ressourcen, der wirtschaftlich extrahiert oder produziert werden könnte. Reserven schließen nur wieder herstellbare Materialien ein.

38.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

- **Batterien/Akkumulatoren:** Wichtigster Anwendungsbereich von Cadmium. Ni/Cd-Batterien haben zwar stark an Marktanteil verloren, aber wegen des Wachstums des Marktes für schnurlose Elektrowerkzeuge und elektrisches Spielzeug sind die absoluten Verbrauchszahlen gestiegen (insbesondere bei Elektrowerkzeugen). Besondere Vorteile sind die hohen verfügbaren Stromstärken, mechanische Robustheit, Unempfindlichkeit gegen Tiefentladung, schnelle Ladbarkeit, Temperatur-Unempfindlichkeit und günstiger Preis. Als wichtigste Ersatzoption für Ni/Cd gilt die Nickelmetallhydrid-(NiMH)-Batterie, die weltweit als die technisch ausgereifteste Option angesehen wird (Köhler et al., 2001). In Deutschland werden inzwischen kaum mehr Ni/Cd-Gerätebatterien produziert. 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 sind als Ni/Cd-Batterien (bei einer 40 Prozent längeren Leistung). Nach Daten des UBA wurden in Deutschland in 2004 weit über eine Milliarde Gerätebatterien verkauft, die ca. 700 Tonnen Cd enthielten. Über die vorgeschriebene Rückgabe wird nur circa ein Drittel der Batterien entsorgt, der Rest wird über den Hausmüll und andere ungeklärte Wege entsorgt (UBA, 2006).
- **Pigmente:** Durch die EU-Richtlinie 91/338/EWG ist die Verwendung von Cd als Pigment (weitgehend) verboten. Cadmiumsulfid- und Cadmiumselenidpigmente haben hervorragende koloristische wie Verarbeitungseigenschaften, insbesondere langwährende Lichtechtheit, Witterungs- und Migrationsbeständigkeit sowie Schutzfunktion gegen UV-Strahlung. Besonders schwierig ist die Substitution bei der Kunststoffeffärbung und beim Einfärben keramischer Glasuren und Emaile aufgrund der hohen Temperaturen bei der Verarbeitung bzw. bei der Nutzung (Endriß 1997). In manchen Anwendungen bleibt als Alternative zum Cadmium nur der Verzicht auf gewisse Farbtöne. Die Alternativen sind meist mit höheren Kosten verbunden (Böhm, 2003).
- **Stabilisatoren:** Anwendungsbeschränkungen in einigen europäischen Ländern sowie die "EU-Cadmiumverbotsrichtlinie" haben zu einer zügigen Substitution von Ba/Cd-Stabilisatoren in der PVC Produktion geführt, die noch um 1980 in der Bundesrepublik fast 30 % des Gesamtverbrauchs verursachte (Balzer/Rauhut,

1991). Die Verwendung von Ba/Cd-Stabilisatoren in PVC war in Westeuropa im Jahre 2001 praktisch beendet. Es sind jedoch noch größere Mengen in der Nutzung.

- **Solarzellen:** Zur regenerativen Energieerzeugung werden in bislang geringem Umfang Cadmiumtellurid-Solarzellen eingesetzt (Fthenakis, 2004). Cadmiumtellurid dient dabei als Halbleiter und wird dabei teilweise mit Cadmiumsulfid kombiniert. Aufgrund der Toxizität von Cadmium und Tellur und der geringen Verfügbarkeit von Tellur sind die zukünftigen Marktchancen dieser Solarzellen derzeit nicht absehbar.
 - **Katalysatoren:** mengenmäßig unbedeutend.
 - **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 keine nennenswerte Rolle.
 - **Galvanische Beschichtungen:** Cadmium-Beschichtungen waren Anwendungen vorbehalten, bei denen Korrosionsschutz, 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 wichtig waren. Dies war insbesondere für sicherheitsrelevante Teile in Kraftfahrzeugen und Flugzeugen von hoher Bedeutung. In den 70er und 80er Jahren wurde Cadmium in diesem Bereich durch andere Mittel ersetzt. Heute spielt Cadmium bei galvanischen Beschichtungen in vielen westeuropäischen Ländern praktisch keine Rolle mehr.
- Neben der gezielten Verwendung von Cadmium und der NE-Metallerzeugung sind die Cadmiumgehalte von Brennstoffen, von Eisenerzen, von Phosphaterzen, die zur Gewinnung von Düngemittel eingesetzt werden, und von Rohstoffen der Steine- und Erdenindustrie weitere Quellen für Cadmiumbelastungen der Umwelt.

Tabelle 38-4: Cadmium-Verwendung nach Einsatzgebieten in Deutschland für die Jahre 1994 (Balzer, 1996) und 1999 (UBA, 2000) und in Europa für 2000 (Nordic Council of Ministers, 2003)

In Tonnen/Jahr	1994 (D)	1999 (D)	2000 (EU)
Pigmente	104,3	70	300-350
Stabilisatoren	91,0	47	150
Batterien	611,2	> 605	1900
Galvanotechnik	2,4	keine Angaben	30-40
Legierungen und Lote	3,2	marginal	200
Glasindustrie	14,5	< 14	keine Angabe
Sonstige Produkte	6,7	< 7	keine Angabe
Summe	833,3	ca. 748	2640

Die für Deutschland in der Metallstatistik zuletzt verfügbaren Angaben wiesen für 1999 einen Verbrauch von 750 t/a aus (Tabelle 38-4). Der Verbrauchsrückgang wurde durch einen kontinuierlichen Rückgang der Cadmiumverwendung in den früheren

Haupteinsatzgebieten Pigmente, Stabilisatoren und galvanische Beschichtungen erreicht, während der Verbrauch für Batterien angewachsen ist.

39 Emissionen in Gewässer

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. 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.

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationen;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 32-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 39-1: Relevante Emissionspfade für Cadmium – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	wichtige Luftemissionsquellen: Metallindustrie, Müllverbrennungsanlagen (Cd in Produkten).
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, direkte Dränung)	1	Einträge über atmosphärische Deposition, mineralische und organische Düngemittel, Klärschlamm sowie geogene Herkunft. Zink wird als mineralische Ergänzung bei der Vieh-Fütterung zugegeben und enthält geringe Cd-Mengen. Der entstehende Dünger wird auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht (OSPAR, 2004). Ca. 70 % der Cd-Einträge auf landwirtschaftliche Nutzflächen werden durch phosphathaltige Mineraldünger verursacht (SRU, 2004).
S4 Verkehr und Infrastrukturen ohne Kanalanschluss	2	mögliche Eintragsquelle: Verwertung von Abfällen aus der Müllverbrennung im Straßenbau (OSPAR, 2004).
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiertem Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	nach Wander (2004) sind die Haupteintragsquellen im häuslichen Abwasser Reinigungsaktivitäten, im Regenwasserabfluss die atmosphärische Deposition; außerdem Cd-Gehalte in Bauteilen aus Zink (BUWAL, 2003).
S9 Industrielle Aktivitäten	1	
S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU)		
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)		
Quelle / Pfad		
Diffuse Emissionsquellen		
Metallindustrie, Röst-/Sinteranlagen, Metallgewinnung, Herstellung von Cadmiumpräparaten, Galvanisierung, Eisen und Stahl Herstellung	1	Cd in verschiedenen Erzen vorhanden, insbesondere in Zink.

Herst. von Zementklinker, Glas u. a.	1	Cd in Rohmaterialien der Zementproduktion vorhanden; Eintrag in Wasser unbedeutend; Eintrag in die Atmosphäre abhängig von Leistungsfähigkeit der Staubabscheider (OSPAR, 2004). Cd in Keramik vorhanden (BfR, 2005).
Organische chemische Grundstoffe, Herst. von Pigmenten, Stabilisatoren	1	
Anorg. chem. Grundstoffe oder Düngemittel, Herstellung von Pigmenten, Stabilisatoren	1	Cd-Gehalt von Phosphaterzen (EU, 2003a; EU, 2003b)
Herstellung primärer und sekundärer Batterien	1	
Verbrennungsanlagen > 50 MW	1	Fossile Brennstoffe wie Kohle und Öl beinhalten Cadmium in Konzentrationen zwischen 1 µg/g und 2 µg/g (OSPAR, 2004).
Mineralöl- und Gasraffinerien	1	
Zellstoff, Papier, Pappe	1	
Entsorgung gefährlicher Abfälle	1	
Vorbehandlung von Fasern oder Textilien	1	
Schlachth., Milchprod., tierische u. pflanzl. Rohstoffe	1	
Oberflächenbehandlung oder Produkte mit organischen Lösemitteln (>200t/a)	1	
Arzneimittel	2	
Kohlevergasung und Verflüssigung	2	
S10 Müllbehandlung		bis zu 99,9 % des Cadmiums bei der Müllverbrennung endet in der Asche (OSPAR, 2004)
S10.1 Deponien		größte Cd-Quellen: Zeitungen, Wellblech Behälter, Kunststoffe, Gartenabfälle und metallische Dosen (OSPAR, 2004)
S10.2 Abfallentsorgung	1	Freisetzung aus Cd-haltigen Produkten, insbesondere nicht-EU Produkte aus PVC (Arcadis, 2001)
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)		
S11.1 Belastete Sedimente	2	
S11.2 Belastete Böden	2	
S12 Geogene Quellen	2	
Emissionen in die Atmosphäre		
A2 Aus Verkehr und Infrastruktur	2	
A5 Aus Industrie (IVU-Anlagen)	1	
A6 Aus Industrie (Nicht-IVU-Anlagen)	1	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars zu Cd sind in Tabelle 39-2 und in Abbildung 39-1 zusammengefasst. Bei den industriellen Direkteinleitern stammen in Deutschland die größten Emissionsmengen aus der Metallindustrie (67 %) gefolgt von den großen Verbrennungsanlagen (12 %). Insgesamt liegt der deutsche Anteil an den Europäischen industriellen Emissionen für den Pfad Luft bei 9 %, den Pfad Wasser (direkt) sowie den Pfad Wasser (indirekt) bei jeweils 3 % (s. Tabelle 39-3). Hinsichtlich der Qualität und Vollständigkeit des Inventars wurden nach EPER (2004) bei den von der Industrie gemeldeten Daten Meldungen zu Cd-Emissionen aus den Bereichen Biozide und Explosivstoffe vermisst. .

Tabelle 39-2: Industrielle Cadmiumemissionen in Europa und Deutschland in die Luft sowie direkt und indirekt ins Wasser (EPER-Daten 2001)

Cd	Europäische Union								Deutschland								% D an EU
	Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	
IVU																	
1.1.	3360	14	642	5,2	28	1,6	4029	11	288	14	11	4			299	12	7,4
1.2.	1460	6	178	1,4			1638	4,4	88	4					88	4	5,4
1.3.	15	0,1					15	0,1									
1.4.			13	0,1			13	0,1									
2.1.ff	13770	59	8130	66	1190	71	23090	61	1507	73	105	32	19	38	1632	67	7,1
3.1.ff	2830	12	242	2			3072	8,2	41	2	0				41	2	1,3

4.1.	406	1,7	467	3,8	76	4,5	948	2,5	128	6	11	3			139	6	15	
4.2./4.3.	495	2,1	855	6,9	5,9	0,4	1356	3,6	17	1	174	54	6	11	197	8	15	
4.5.			56	0,5	20	1,2	76	0,2										
5.1./5.2.	817	3,5	375	3	178	11	1370	3,7			17	5	13	26	30	1	2,2	
5.3./5.4.	105	0,4	163	1,3	13	0,8	281	0,8										
6.1.	265	1,1	995	8	21	1,3	1281	3,4										
6.2.			33	0,3	48	2,8	81	0,2				13	25	13	0,5	16		
6.4.	15	0,1	156	1,3	37	2,2	208	0,6										
6.7.	14	0,1	43	0,4	65	3,9	122	0,3			8	2			8	0,3	6	
Σ	23540	100	12350	100	1680	100	37580	100	2069	100	326	10	0	51	100	2446	100	6,5

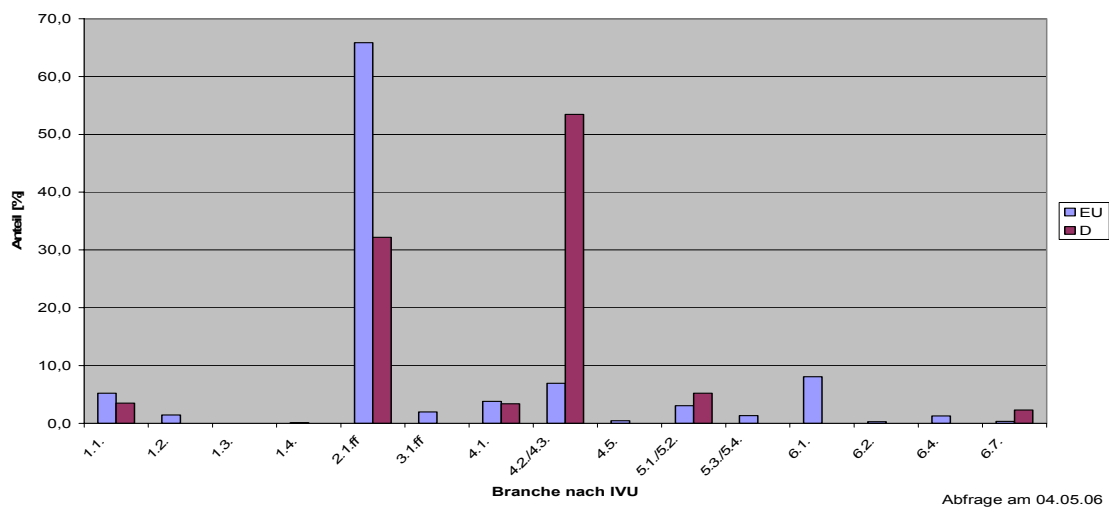
IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

- 1.1. Verbrennungsanlagen > 50 MW
- 1.2. Mineralöl- und Gasraffinerien
- 1.3. Kokereien
- 1.4. Kohlevergasungs- und -verflüssigungsanlagen
- 2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen, Metallgewinnung
- 3.1.ff Herstellung von Zementklinker, Glas u. a.
- 4.1. Organische chemische Grundstoffe
- 4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel
- 4.5. Arzneimittel
- 5.1./5.2. Entsorgung gefährlicher Abfälle
- 5.3./5.4. Beseitigung ungefährlicher Abfälle
- 6.1. Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe
- 6.2. Herstellung von Textilien und Textilerzeugnissen (>10t/d)
- 6.4. Schlachthäuser (>50t/d), Milchproduktion (>200t/d), tierische (75t/d) u. pflanzliche Rohmaterialien (>300t/d)
- 6.7. Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel

Tabelle 39-3: EPER: Industrielle Cadmiumemissionen in der EU und in Deutschland (EPER- Daten 2001)

Pfad	EU (kg/a)	Deutschland (kg/a)	Deutschland
Luft	23.540	2.068,7	9 %
Wasser direkt	12.350	326,18	3 %
Wasser indirekt	1.680	50,84	3 %

Abbildung 39-1: Auswertung EPER-Daten für Cd: Anteile der verschiedenen Industriezweige an den direkten Emissionen ins Wasser 2001



Für die Oberflächengewässer in Deutschland wurden detaillierte Untersuchungen zur Quantifizierung der Stoffeinträge für insgesamt 8 Schwermetalle durchgeführt (Fuchs et al., 2002; Böhm et al, 2002). Die in Tabelle 5-4 zusammengefassten Ergebnisse für Cadmium zeigen insgesamt einen deutlichen Rückgang der Emissionen (-82 %). Die aktuell wichtigsten Emissionsquellen sind die landwirtschaftlichen Flächen (Erosion, Drainage, Abschwemmung), die urbanen Flächen (Regenwasserkanäle und Mischwasserüberläufe), kommunale Kläranlagen sowie Altbergbaustandorte und industrielle Ableitungen (Abbildung 39-2). In Abbildung 39-3 sind die Ergebnisse von Fuchs et al. (2002) für die mittleren Cadmium-Ablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen in den einzelnen Bundesländern angegeben (unterer Teil; im oberen Teil ist der Prozentsatz der Messwerte dargestellt, der über der Bestimmungsgrenze liegt).

Tabelle 39-4: Cadmiumeinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland für 1985, 1995 und 2000 in kg/a (Fuchs et al. 2002)

Bezugsjahr	1985	1995	2000	Änderung
Industrie	21520	582	469	-98 %
Kläranlagen	9472	2956	1756	-81 %
Bergbau Altlasten	549	549	549	0 %
Atmosphärische Deposition	11990	505	302	-97 %
Hofabläufe und Abdrift	26	19	18	-30 %
Abschwemmung	2824	1584	837	-70 %
Erosion	1657	1714	1764	6 %
Drainagen	799	855	855	7 %
Regenwasserkanäle	5129	2087	1647	-68 %
Mischwasserüberläufe	5442	1744	1391	-74 %
Kanäle ohne Kläranlage	1961	339	293	-85 %
Haushalte ohne Anschluss	180	33	27	-85 %
Grundwasser	1778	1713	1713	-4 %
Emission Gesamt	63327	14680	11622	-82 %

Abbildung 39-2: Cadmiumeinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland in 2000 (Fuchs et al., 2002)

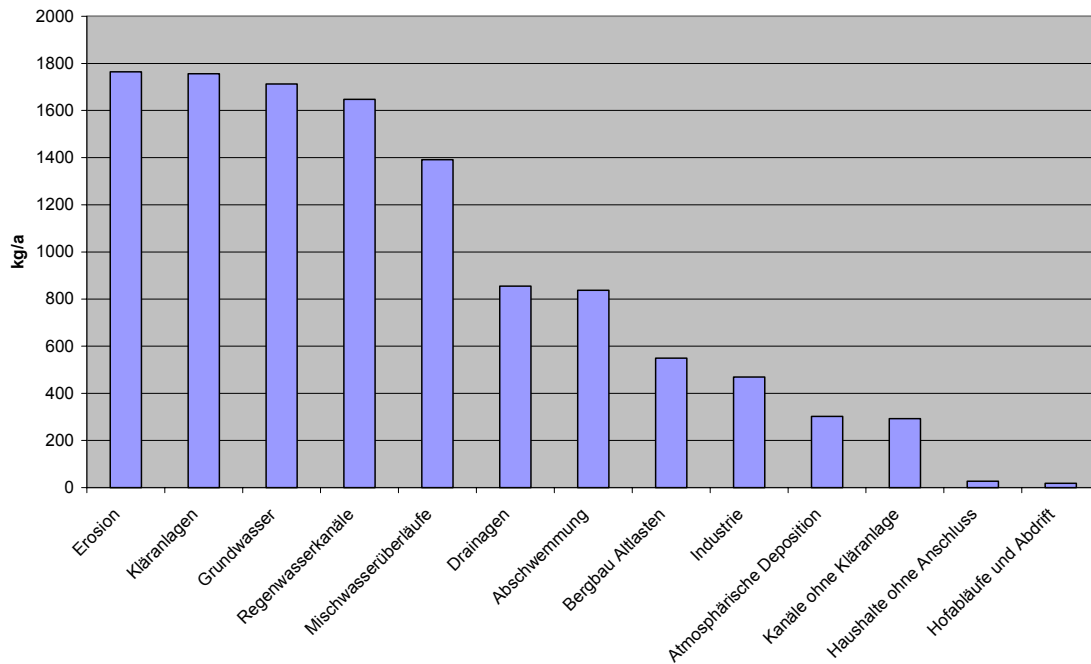
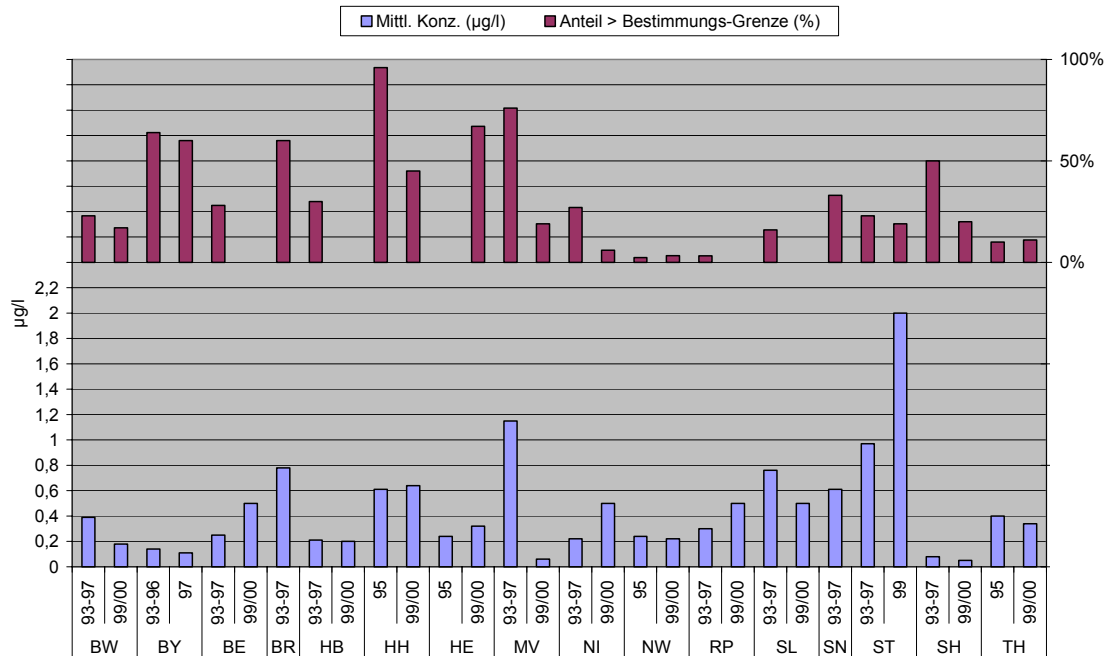


Abbildung 39-3: Mittlere Cadmiumablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen in den Bundesländern (Fuchs et al., 2002)



Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen für landwirtschaftlich verwertete Klärschlämme sind in Tabelle 39-5 aufgeführt. Danach hat ein deutlicher Rückgang der Cd-Belastungen statt gefunden.

Tabelle 39-5: Mittlere Konzentrationen an Cadmium in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001; BMU, 2004)

1977	1982	1994	2000	2001	2002	2003	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
21	4,1	1,8	1,3	1,1	1,1	1,1	-94	10

Zur Entwicklung der Luftemissionen von Cadmium liegen Untersuchungen von Denier van der Gon et al. (2005) vor, die im Rahmen zweier Szenarien die zu erwartenden Emissionsminderungen aufgrund des Schwermetallprotokolls der Genfer Luftreinhaltekonvention abschätzen (s. Tabelle 25-6). Danach werden nach der vollen Umsetzung des Protokolls in 2020 die größten Cd-Emissionsquellen in der EU industrielle Verfahren und Verbrennungsprozesse (60%), Strom- und Heizkraftwerke (18%) sowie Verbrennungsprozesse im Haushaltsbereich sein.

Tabelle 39-6: Luftemissionen von Cadmium in der EU-25 in 2000 (t/a) sowie Projektionen bis 2020 hinsichtlich des Schwermetallprotokolls (Denier van der Gon et al., 2005)

Szenarien	2000	2010	2015	2020
"Current Legislation and Ratification status"	377	327	326	323
"Full Implementation"	377	226	222	217

40 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **urbane Flächen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser (EU-Kommunalabwasser-Richtlinie 91/271/EWG; Ansatzpunkt in Deutschland: neuer Anhang "Niederschlagswasser" zur AbwV für Neubaugebiete). Verringerung der Cd-Gehalte in Zink.
- **kommunale Kläranlagen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlebehandlung).
- **Industrie**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Auf EU-Ebene: IVU-Anlagen: bessere Integration der Emissionsanforderungen bei der BREF-Erstellung; Nicht-IVU-Anlagen: Informationsprozess vergleichbar der BREF-Erarbeitung für IVU-Anlagen; In Deutschland: weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen (über Anhänge zur AbwV).
- **Landwirtschaft**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Verschärfung der EU-Klärschlamm-RL bzw. der Klärschlammverordnung. Einführung eines Cadmium-Grenzwerts für mineralische Düngemittel auf EU-Ebene (Vorschlag der EU-Kommission in 2003: 60 mg/kg bis in 5 Jahren, 20 mg/kg in 15 Jahren; Gemeinsamer Standpunkt (EG) Nr. 36/2003)²⁹.
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Umsetzung erosionsmindernder Maßnahmen.
- **Altlasten/Altbergbau**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Emissionsminderungsmaßnahmen im Altbergbau.
- **Produkte:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Altfahrzeugverordnung (2000/53/EG); Überarbeitung der Batterienrichtlinie³⁰.

²⁹ 20 mg/kg ist nur erreichbar durch Verwendung Cd-armer Erze oder technische Decadmierung (SRU, 2004).

³⁰ Nach EU (2006) wird das Inverkehrbringen von Batterien und Akkumulatoren mit mehr als 0,002 Gewichtsprozent Cd verboten (mit Ausnahme von Not- und Alarmsystemen, Medizintechnische Geräte und schnurlose Werkzeuge) und es werden Mindest-Recyclingquoten festgesetzt. Die Ausnahmen für schnurlose Werkzeuge sollen von der Kommission überprüft werden.

-
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Verbot von NiCd-Batterien (OSPAR, 2004; SRU, 2004); Begrenzung des Cadmium-Gehalts von Reifen (HELCOM, 2002).
 - **atmosphärische Deposition / Luftemissionen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Richtlinie 2004/107/EG zur Luftqualität (Cd, Hg, Ni, PAK).

41 Literatur

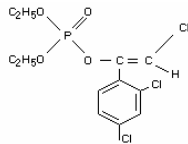
- Arcadis (2001): European Enforcement Project "Eurocad": Final Report. http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/chemfaweb/print/wb18_Eurocad_final_report_2001.pdf
- Balzer, D. (1996): Eintrag von Blei, Cadmium und Quecksilber in die Umwelt. Bilanzen über Verbrauch und Verbleib, Band 1. Landesgewerbeanstalt 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.
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BLMP, Bund/Länder-Messprogramm (1999): Nord- und Ostsee: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03 F 0188A.
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen. http://www.bmu.de/fb_gew/index.php?fb=2894
- BMU (2004): Berichtspflicht der Länder nach Klärschlammverordnung und EU-Klärschlamm-Richtlinie. <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/document/downloadImage.do?ident=7232> (abgerufen am 18.07.2006)
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E. (2003): Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe für die Hersteller und gewerblichen Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte. Teil Fünf: Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe: 5.3: Pigmente und Stabilisatoren. ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH und Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI), im Auftrag des Umweltbundesamtes. http://www.umweltdaten.de/umweltvertraegliche-stoffe/Teil5_3.pdf
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- Bundesinstitut für Risikobewertung (2005): Blei und Cadmium aus Keramik (Stellungnahme Nr. 007/2005 des BfR). http://www.bfr.bund.de/cm/216/blei_und_cadmium_aus_keramik.pdf
- BUWAL (2003): Cadmium in Zink – Resultate einer schweizerischen Marktüberwachung 2002. Umwelt-Materialien Nr. 168, BUWAL, Bern
- CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, 2003): Opinion on the Report on "Risks to Health and the Environment Related to the Use of lead in products". European Commission, Brussels, C2/VR/csteop/lip/01042003 D(03)
- Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Heavy Metals Protocol and costs of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the HM Protocol, TNO report B&O-A R 2005/193.

-
- Endriß, H (1997): Aktuelle anorganische Buntpigmente. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)
- EPER (2004): EPER Review Report.
<http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf>
(abgerufen am 03.07.2006).
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU (2003a): Risk Assessment: Targeted Report Cadmium(oxide). Final Draft 2003. Rapporteur: Belgium (Ministry of Social Affairs, Public Health and Environment).
<http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/reports/belgium.pdf>
(Risikoabschätzungen anderer Staaten unter:
http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/legislation/fertilizers/cadmium/reports_en.htm)
- EU (2004b): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (06) cadmium.
http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title
(abgerufen am 07.08.2006).
- EU (2006): [conciliation agreement](#) between the European Parliament and the Council on the Directive of the European Parliament and of the Council on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.
http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/20060628_conciliation.pdf (abgerufen am 29.08.2006)
- EU- Kommission - Chemicals Unit of DG Enterprise (2003b): Extended Impact Assessment: Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council relating Cadmium in Fertilisers.
- EU- Kommission (2000): Grünbuch zur Umweltproblematik von PVC. KOM(2000) 469.
http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/gpr/2000/com2000_0469de01.pdf
- 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.
- Fthenakis, V. (2004): Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 8, S. 303-334
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H.; Opitz, D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA-Texte 54/02, Berlin.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- Helcom (2002): Implementing the Helcom Objective with regard to Hazardous Substances: Draft Guidance Document on Cadmium and its Compounds. Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission.
http://sea.helcom.fi:15037/dps/docs/documents/Project%20on%20Hazardous%20Substances/HazSub7/it_3_3_3_Guidance_Cadmium.pdf
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.
- Köhler, U.; Kumpers, J.; Meissner, E. (2001): Hochleistungsbatterien für neue Fahrzeuganwendungen. VARTA-Spezial Report. Hrsg.: VARTA AG, Hannover.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin.

-
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- 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.
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV, NRW.
- Nordic Council of Ministers (2003): Cadmium Review. http://www.norden.org/miljoe/uk/NMR_cadmium.pdf
- OECD (1994): Risk Reduction Monograph No. 5: Cadmium. Organisation for Economic Co-Operation and Development, Paris.
- OSPAR (2004): Cadmium. Hazardous Substances Series, OSPAR Commission, 2002 (2004 update).
- OSPAR (2005): Review of actions on priority substances identified in Background Documents adopted by OSPAR. Hazardous Substance Series, OSPAR Commission, 2005. http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00251_Review%20on%20actions%20on%20priority%20substances.pdf
- SRU (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen; 2004): Umweltgutachten 2004 – Umweltpolitische Handlungsfähigkeit sichern. Berlin.
- StMUGV (2000): Gewässerbeschaffenheit in Bayern – Fließgewässer. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz. <http://www.bayern.de/lfw/service/download/fgew01.pdf>
- UBA (2000): Cadmium und seine Verwendung insbesondere in Batterien. Sachstandsbericht. UBA 2000.
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft. Zeitraum 2002 — 2004. http://www.wasserblick.net/servlet/is/34533/Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf
- UBA (2006): Batterien und Akkus – das wollten Sie wissen! Fragen und Antworten zu Batterien, Akkus und Umwelt. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3057.pdf> (abgerufen am 18.09.2006)
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1999): 6th Edition, Vol. A4: Cadmium and Cadmium Compounds, S. 499-514, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Wander, R. (2004): Quellenbezogene Analyse und Quantifizierung der Schmutzstofffrachten im Trockenwetter- und Regenwasserabfluss von Kanalisationssystemen. Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (unveröffentlicht).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Chlorfenvinphos



Übersicht

Chlorfenvinphos ist ein Insektizid und Akarizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Monitoring wurden keine Überschreitungen der Zielvorgaben nachgewiesen, Chlorfenvinphos wird nur in wenigen Messprogrammen berücksichtigt.

In der EU ist Chlorfenvinphos als Wirkstoff nicht zugelassen. In Deutschland gelten noch Aufbrauchfristen bis Ende 2007 für zwei chlorfenvinphoshaltige Produkte, die als Insektizid gegen beißende Insekten im Kartoffel-, Raps-, Mais-, Rüben- und Gemüseanbau eingesetzt werden können.

Nach Ablauf der Aufbrauchfrist sind weitere Einträge von Chlorfenvinphos in Gewässer nicht mehr zu erwarten.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann, Dr. Jochen Matthes (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Chlorfenvinphos

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	111
2	Stoffspezifische Regelungen	112
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	112
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	112
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte.....	113
3	Monitoring-Ergebnisse	113
3.1	Analytik	113
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	113
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	114
4	Produktion und Verwendung	114
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	114
4.2	Verwendungen	114
5	Emissionen in Gewässer.....	114
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	115
7	Literatur	115

42 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 42-1: Stoffeigenschaften von Chlorfenvinphos (EU Kommission (2005); Perkow (1999))

Hauptname	Chlorfenvinphos
Einordnung WRRL	Prioritär
CAS- Nummer	470-90-6
IUPAC- Name	2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate
EINECS- Nummer	207-432-0
Summenformel	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P
Molekulargewicht	359,56 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Wasserlöslichkeit	7,3 mg/l (E-Isomer 20°C) 121 mg/l (Z-Isomer 20°C) ³¹
Dampfdruck	0,5 x 10 ⁻¹ mPa (E-isomer 25 °C) 3,7 x 10 ⁻¹ mPa (Z-isomer, 25 °C) ³²
Schmelzpunkt	-19 bis -23 °C
Siedepunkt	167 – 170 °C
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	DT _{50, Wasser} : 26,4-29,8 d (20 °C) ³³ , 70 d (10 °C) ³⁴ , 7 d (25°C) ³⁴ DT _{50, Wasser/Sediment} : 34,5 – 41,6 d (20°C) ³³ , 38 -40,3 d (20°C) ³⁴ DT _{50 Boden} : 83 -137 d
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	log K _{OC} = 2,68 (experimental); 1,97 (calculated) ³⁵
Bioakkumulation (log Pow)	3,85 (Z-Isomer), 4,22 (E-Isomer) ³¹
BCF (Fisch)	27-460 ³⁴
aquatische Ökotoxizität	NOEC (Daphnie) = 0,2 µg/l ³⁶
Einstufung:	
Klassifizierung	T+: sehr giftig N: umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3 stark wassergefährdend
R+S Sätze	R 24, 28, 50/53 S 1/2, 28, 36/37, 45, 60, 61

Toxizität und Umweltverhalten:

Chlorfenvinphos ist ein Insektizid und Akarizid mit Kontakt- und Fraßwirkung, das auch über die Dampfphase wirkt. Der Stoff wirkt besonders gegenüber Kleinkrebsen, Fischen und Insekten toxisch.

Chlorfenvinphos hydrolysiert in Wasser langsam, im Boden werden Halbwertszeiten von mehreren Monaten beobachtet. In mehrfach behandelten Böden findet dagegen ein signifikant schnellerer Abbau statt. Der BCF-Wert von bis zu 460 deutet auf eine leichte Tendenz zur Bioakkumulation hin.

³¹ Robson (1993)

³² Robson (1992)

³³ Wahle (1993)

³⁴ Frimmel et al., (2001)

³⁵ Crommentuijn et al. (1997)

³⁶ Child et al. (1998)

43 **Stoffspezifische Regelungen**

1.9. **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Chlorfenvinphos: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EG:** Chlorfenvinphos gehört zu den Wirkstoffen, die mit der Verordnung (EG) Nr. 2076/2002 der Kommission vom 20. November 2002 nicht in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen wurden.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für alle Pestizide ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Chlorfenvinphos in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

1.10. **Qualitätsziele für Oberflächengewässer**

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 43-1: Zielvorgaben (ZV) für Chlorfenvinphos im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,002 µg/l	Frimmel, 2001
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (Entwurf)		0,1 µg/l ZHK: 0,3 µg/l	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“,

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

1.11. Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Chlorfenvinphos sind in Deutschland Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln festgelegt: 1 mg/kg für Zitrusfrüchte, bis 0,05 mg/kg für alle restlichen Lebensmittel.

44 Monitoring-Ergebnisse

1.12. 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 (Böhm et al. (2002)).

1.13. Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt³⁷. In Tabelle 44-1 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 44-1: Ergebnisse der Länderabfrage für Chlorfenvinphos

	Ergebnisse Länderabfrage	Sonstige	Gesamtb
--	--------------------------	----------	---------

³⁷ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005	Monitoring Ergebnisse	ewertung
Chlorfenvinphos	3	nicht relevant (4)	nicht relevant (7)	nicht relevant	nicht relevant

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) berücksichtigte Chlorfenvinphos in ihren Untersuchungen im Zeitraum von 2001-2003 nicht.

1.14. Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms wurde Chlorfenvinphos von dem BSH in der Ostsee im August/September der Jahre 2000 bis 2002 mit einer maximalen Konzentration kleiner als die Bestimmungsgrenze von 2,00 ng/l nachgewiesen (BSH (2003b)).

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Chlorfenvinphos ist im Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel (LAWA (2003)) in der wirkstoffbezogenen Auswertung nicht aufgeführt. Folglich gehört es nicht zu den 20 häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen in oberflächennahem Grundwasser Deutschlands.

45 Produktion und Verwendung

1.15. Produktion in Deutschland und Europa

Chlorfenvinphos kann durch Reaktion von Triethylphosphit mit 2,2,2',4'-Tetrachloracetophenon dargestellt werden.

1.16. Verwendungen

Chlorfenvinphos wird als Insektizid vor allem gegen beißende Insekten im Kartoffel-, Raps-, Mais-, Rüben- und Gemüseanbau verwendet. Im Zuge der europäischen Wirkstoffbewertung wurde Chlorfenvinphos nicht in den Anhang I der Pflanzenschutzmittelrichtlinie aufgenommen und ist damit nicht mehr zulassungsfähig. In Deutschland gelten noch Aufbrauchsfristen bis zum 31.12.2007 für zwei chlorfenvinphoshaltige Produkte (Birlane Granulat und Birlane-Fluid, BVL (2006)).

46 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 46-1: Relevante Emissionspfade für Chlorfenvinphos – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Unternehmen (KMU) sowie Zubereiter als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)	1	
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) – Herstellung/Formulierung, Textilindustrie?	1	In Deutschland keine Produktion von Chlorfenvinphos
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Konzentration in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Chlorfenvinphos im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,08 µg/l. Der Median und die 90 %-Perzentil-Werte sowie die maximale Konzentration von Chlorfenvinphos in Abläufen kommunaler Kläranlagen waren kleiner als die Bestimmungsgrenze. Die Verwendung von Chlorfenvinphos ist nach Ablauf der Aufbrauchfristen Ende 2007 in Deutschland nicht mehr erlaubt. Da in Deutschland keine Produktion stattfindet, sollte danach kein Gewässereintrag mehr stattfinden.

47 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Die weitreichendste Maßnahme zur Emissionminderung stellt die Nicht-Zulassung von Chlorfenvinphos auf EU-Ebene dar. Soweit chlorfenvinphoshaltige Produkte bis zum Ende der Aufbrauchfrist noch eingesetzt werden sind Emissionen durch die Anwender nach guter fachlicher Praxis zu vermeiden. Da keine relevanten Überschreitungen der Qualitätsziele der Wasserrahmenrichtlinie festgestellt wurden, besteht darüber hinaus kein Handlungsbedarf.

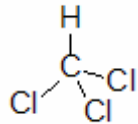
48 Literatur

- BMU (2005): Feldbeobachtungen sowie Pflanzen- und Bodenuntersuchungen, Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis: Begründung für die Notwendigkeit einer Sachverhaltsaufklärung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2005
- Böhm (2002): Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.: Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

-
- BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BVL (2006): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 28.07.06).
- Child et al. (1998): Child, P, G Mitchell, L Wyness, D Wilson, E Farrelly: Evaluation of Acute and Chronic Effects of a 240g/L EC Formulation (CF02395) of AC 58085 (chlorfenvinphos) on Zooplankton in Outdoor, Aquatic Enclosures. Covance Laboratories, Harrogate, North Yorkshire, UK. © American Cyanamid Company, Report Number ECO 96-336. Unpublished.
- Crommentuijn, et al. (1997): Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for Pesticides. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven. RIVM report no. 601 501 002
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Chlorefenvinphos, January 2005.
- Frimmel et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben.
- GESTIS: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 14.09.06).
- Ivashechkin (2005): Ivashechkin, P. & Pinnekamp: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- Perkow (1999): Perkow, W., Ploss, H.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- Robson MM (1992): Chlorfenvinphos (BIRLANE): Determination of Vapour Pressure According to EEC Requirements. Shell Research Limited, Sittingbourne Research Centre, Kent, UK, unpublished Report No. 6920-579/97. (Study not available to FHI. Data and reference provided by BASF AG)
- Robson, MM (1993): Determination of the Physico-Chemical Properties of Chlorfenvinphos According to EEC Requirements. Shell Research Limited, Sittingbourne Research Centre, Kent, UK, unpublished Report No. 7242-579/130-A. (Study not available to FHI. Data and reference provided by BASF AG)
- UBA (2004) Umweltbundesamt: Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.
- Wahle, U. (1993): Chlorfenvinphos: Degradation in Water/Sediment Systems. Fraunhofer Institute, unpublished Report No. SHE-007/7-19. (Data and reference provided by BASF AG)
- BVL (2006): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 28.07.06).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Chloroform



Übersicht

Chloroform (Trichlormethan) ist eine toxische, persistente Verbindung die im Rahmen der WRRL als prioritär eingestuft wurde. Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und Persistenz wird Chloroform in Oberflächengewässern nachgewiesen, im Monitoring wurde jedoch keine Überschreitung der Qualitätsziele festgestellt.

In Deutschland lag die Produktion von Chloroform im Jahre 2005 bei über 80 000 Tonnen. Die Substanz wird überwiegend als Zwischenprodukt zur Synthese verwendet. In Europa wird die Verwendung als Lösemittel als Hauptquelle für Umweltemissionen in die Luft und in das Abwasser eingeschätzt. In Deutschland ist Chloroform nicht als Lösemittel in der Oberflächenbehandlung, Textilreinigung und Extraktion zugelassen. Weitere Minderungsmaßnahmen liegen in der Emissionsbegrenzung aus Industrieanlagen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Chloroform

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	119
2	Stoffspezifische Regelungen	120
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	120
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	120
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	121
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	121
3	Monitoring-Ergebnisse	122
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	122
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	122
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	122
4	Produktion und Verwendung	124
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	124
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	124
5	Emissionen in Gewässer.....	124
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	126
7	Literatur	127

49 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 49-1: Stoffeigenschaften von Chloroform

Hauptname:	Chloroform
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	67-66-3
IUPAC- Name	Trichlormethan
EINECS- Nummer	200-663-8
Summenformel	CHCl ₃
Molekulargewicht	119,5 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Geruch	charakteristisch
Wasserlöslichkeit	8,7 g/l (20°C) ³⁸
Dichte	1,48 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck	209 hPa (20°C)
Schmelzpunkt	-63,5°C
Siedepunkt	61,3°C
Flammpunkt	nicht entflammbar
Explosivität	nicht anwendbar
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolyse und Photodegradation spielen nur eine sehr untergeordnete Rolle beim Abbau von Chloroform in der Umwelt. In Wasser ist Chloroform nicht abbaubar. ³⁸
Sorptionsverhalten (KOC-Wert)	185 ³⁸
Bioakkumulation (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Pow), BCF	BCF (Fisch) ³⁸ 1,4 - 13
aquatische Toxizität	akute Fischtoxizität LC50 18 mg/l /96 h (Lepomis macrochirus) ³⁹ NOECFisch (6/9 Monate): 1,463 mg/l (Oryzias latipes) ⁴⁰ NOECInvertebraten (21 d): 6,3 mg/l (Daphnia magna) ⁴¹ NOECAlgem (72 h-EC10): 3,61 mg/l (Chlamydomonas reinhardtii) ⁴²
Einstufung:	
Klassifizierung ⁴³	C ≥ 20% Xn, R22-38-40-48/20/22 Carc.Cat. 3 5% ≤ C ≤ 20% Xn, R22-40-48/20/22 1% ≤ C ≤ 5% Xn, R40
Wassergefährdungsklasse	3
MAK	Sonstige Anwendung 0,5 ml/m ³ oder 2,5 mg/m ³ Großtechnische Herstellung/Verwendung 4 ml/m ³ oder 20 mg/m ³
R+S Sätze	R22-38-40-48/20/22, S36/37

³⁸ EU-RA (2003)

³⁹ Merck Sicherheitsdatenblatt (2004)

⁴⁰ Toussaint et al. (2001)

⁴¹ Kühn et al. (1989)

⁴² Brack & Rottler (1994)

⁴³ ESIS (2006)

50 Stoffspezifische Regelungen

50.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Chloroform: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben. In Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe; Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) wurde für Chloroform ein Grenzwert von 7,5 g/t für die Herstellung von Chlormethan durch Methanchlorierung (einschließlich Hochdruckchlorolyse-Verfahren) und Methanolveresterung festgelegt. Im Allgemeinen wird Chloroform im Abwasser über den AOX-Wert erfasst.
- **Direkteinleiterverordnung 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.
- **Mit der Tochtrichtlinie 88/347/EEC der Wasserrichtlinie 76/464/EEC** werden Emissionsgrenzwerte für die Produktion von Chloroform vorgegeben. Beide Richtlinien werden 2013 ungültig.
- **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.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung):** Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Chloroform in die Luft: 500 kg/Jahr; in Gewässer: 10 kg/Jahr.
- Risikobewertung nach **EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG):** Für Chloroform wurde eine Risikobewertung durchgeführt.

50.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Umweltbezogene Qualitätsziele wurden für Rhein und Elbe sowie im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet.

Tabelle 50-1: Zielvorgaben (ZV) für Chloroform

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
LAWA	ZV	A	0,8 µg/l	LAWA
LAWA	ZV	T	1 µg/l	LAWA
Elbe	ZV	A	0,8 µg/l	IKSE
Rhein	ZV	A	0,6 µg/l	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	A	2,5 µg/l, kein ZHK	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = "Trinkwasser"

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

50.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** In der TA-Luft sind Vorgaben für Abluftreinigung und Maximalwerte für die Abluftkonzentration vorgegeben. Chloroform ist eingestuft als organischer Stoff der Klasse I nach Nummer 5.2.5., für die der zulässige Massenstrom auf 0,5 kg/Stunde oder die Massenkonzentration auf 50 mg/m³ beschränkt wird (jeweils bezogen auf die Summe dieser Stoffe).
- **Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) und Verordnungen (BImSchV):**
 - **2. BImSchV:** Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen halogenierten organischen Verbindungen. Chloroform gehört nicht zu den erlaubten Lösemitteln für Oberflächenbehandlungsanlagen, Chemischreinigungs- und Textilausrüstungsanlagen und Extraktionsanlagen.
 - **31. BImSchV (Umsetzung der VOC-Richtlinie 1999/13/EG):** Für Stoffe, die mit R40 eingestuft sind, gilt in der Summe eine Begrenzung des Massenstroms auf 100 g/Stunde oder eine Massenkonzentration von 20 mg/m³ in gefassten Abgasen. Mit der 31. BImSchV werden auch viele Nicht-IVU-Betriebe erfasst. Neben der Einhaltung von Grenzwerten ist die Erstellung einer Lösemittelbilanz gefordert.
- **VOC-Decopaint-Richtlinie 2004/42/EG:** die Summe der Lösemittlemissionen aus Bautenanstrichmitteln, die in Verbindung mit Sonneneinstrahlung und Stickoxiden schädliches Ozon bilden, sollen reduziert werden. In zwei Stufen werden die zulässigen Grenzwerte für VOC zum 1. Januar 2007 und noch einmal im Jahr 2010 abgesenkt.

50.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): verbietet das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden, wenn sich aus den Klärschlammuntersuchungen nach § 3 Abs. 5 ergibt, dass die Summe der halogenorganischen Verbindungen, ausgedrückt als Summenparameter AOX, 500 Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse überschreitet.

- **Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG):** Legt Prüfwerte fest, oberhalb derer eine Fall-zu-Fall Überprüfung hinsichtlich möglicher aktueller Einschränkungen der Bodenfunktionen durchzuführen ist. Für Chloroform liegen Prüfwerte für den Direktpfad Boden-Mensch von 0,1 mg/kg/TM für Wohngebiete und von 0,5 mg/kg/TM für Industrie- oder Gewerbegebiete vor.

51 Monitoring-Ergebnisse

51.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Gemäß Abwasserverordnung (AbwV 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.

51.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁴⁴. Chloroform wurde gemessen, jedoch keine Überschreitungen von Qualitätszielen festgestellt. Die Relevanz von Chloroform wurde daher von den Bundesländern als niedrig eingestuft (Tabelle 51-1, die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 51-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage zu Chloroform

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahmen	UQN-Juni 2005		
Chloroform		- (11)	- (9)	-	-

51.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Chloroform im Wasser der JD-UQN (2,5 µg/l) (EU, Entwurf 2006) nicht überschritten.

Ein Überblick über verschiedene Monitoringstudien in Europa, die im Rahmen der EU-Risikobewertung ausgewertet wurden ist in Tabelle 51-2 dargestellt (EU-RA (2003)).

Tabelle 51-2: Gemessene Konzentrationen in Inland Oberflächengewässern (Auszug EU RA (2003)⁴⁵)

Location	Year of measurement	Mean concentration (µg/l)	Ref.
Belgium			

⁴⁴ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

⁴⁵ Es wurden nur Monitoringstudien nach 1990 aufgenommen

Location	Year of measurement	Mean concentration ($\mu\text{g/l}$)	Ref.
Meuse, Tailfer	1992	0.2	RIWA (1995)
Netherlands:			
Meuse, Eijsden	1992	0.9	RIWA (1995)
Meuse, Keizersveer	1992	0.07	RIWA (1995)
Rhine, Lobith	1991	0.2	RIWA (1993)
Rhine, Hagestein	1991	0.3	RIWA (1993)
Ijsselmeer, Andijk	1990-91	< 0.1	RIWA (1993)
United Kingdom:			
26 monitoring stations	ca. 1993	3.5 (max.55)	DoE (1993)
210 sites	ca. 1993	< 0.5	DoE (1993)
		12 sites: >2	
		17 sites: 1-2	
		>180 sites: <1	
9 regions; 2-45 sites each	1993-96	0.05 - 6.1 (max: 0.3 - 240)	Environment Agency UK (1997)
Germany, Rhine:			
Village Neuf	1991	0.1 (max.0.23)	Fleig & Brauch, (1991)
Seltz	1991	0.1 (max.0.14)	Fleig & Brauch, (1991)
Karlsruhe	1991	0.1 (max.0.45)	Fleig & Brauch, (1991)
Worms	1991	1.17 (max. 3)	Fleig & Brauch, (1991)
Mainz	1991	0.5 (max.0.98)	Fleig & Brauch, (1991)
Bischofsheim	1991	0.36 (max.0.7)	Fleig & Brauch, (1991)
Koblenz	1991	0.40 (max.1)	Fleig & Brauch, (1991)
Düsseldorf	1991	0.23 (max.0.48)	Fleig & Brauch, (1991)
Bimmen	1991	0.15 (max.0.3)	Fleig & Brauch, (1991)
Lobith	1991	0.19 (max.0.69)	Fleig & Brauch, (1991)
Köln	1994	max. 0.39	ARW (1994)
Wiesbaden	1994	max. 0.40	ARW (1994)
Germany:			
Elbe, Schnackenburg	1990	0.595	ARGE Elbe (1991)
Weser	1991	0.04	DoE (1993)
Ems	1991	0.06	DoE (1993)

Bei Untersuchungen von europäischen Küstengewässern und Ästuarien wurden überwiegend mittlere Konzentrationen von wenigen ng/l gemessen (EU RA 2003). Vereinzelt wurden jedoch auch deutlich höhere Konzentrationen ermittelt, z. B. Mersey estuary: 2,7 – 70 $\mu\text{g/l}$ (Rogers et al. (1992)); Schelde estuary: 0,15 $\mu\text{g/l}$ (Ministerie van verkeer en waterstaat (1994)).

Aus älteren Sedimentmessungen liegen vereinzelte Daten vor, die mittlere Konzentration zwischen 2 $\mu\text{g/kg}$ Trockengewicht (ARGE Elbe 1982) und 50 – 680 $\mu\text{g/kg}$ Trockengewicht (Bodensee, BaWü 1992) aufweisen. Die Höchstwerte liegen über den nach Expositionsbeurteilung zu erwartenden regionalen Werten und stellen damit vermutlich lokale Belastungssituationen dar (EU RA 2003).

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA 2005) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Chloroform im Wasser der Nordsee der JD-UQN (2,5 $\mu\text{g/l}$) (EU, Entwurf 2006) nicht überschritten. Demnach betrug der höchste Mittelwert 68,46 ng/l und das Maximum 200 ng/l .

52 Produktion und Verwendung

52.1 Produktion in Deutschland und Europa

Chloroform wird üblicherweise durch Chlorierung von Methan hergestellt. Die Produktion von Chloroform in Europa lag 2005 bei 288.000 Tonnen, 2.168 Tonnen wurden importiert und 23.000 Tonnen exportiert (ECSA (2005)). In Deutschland lag die Produktion von Chloroform 2005 bei 82.250 Tonnen (Stat. (2005)).

52.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Chloroform wird hauptsächlich als Zwischenprodukt in der Herstellung von Vinylchlorid, Fluorchlorkohlenwasserstoffen, Farbstoffen und Pflanzenschutzmittel verwendet. Ein geringerer Anteil von 4.300 t (EU, ECSA (2005)) wird als Lösemittel in der Synthese von Pharmazeutika und chemischen Stoffen eingesetzt.

53 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 beschrieben, wobei nur die Kategorien 1 und 2 berücksichtigt sind.

Tabelle 53-1: Relevante Emissionspfade für Chloroform – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			CCl ₄	Anmerkungen
Punkt- quellen	S1	Atmosphärische Deposition	2	
	S4	Transport und Infrastruktur ohne Verbindung zu Kanalisation (Schiffe, Züge...)	2	
	S7	Bauten in kanalisiertem Siedlungsgebieten	2	
	S8	Haushaltsabwässer	2	
	S9	S9.1: Industrie: KMUs S9.2: große Einleitungen (IVU)	2 1	Verwendung als Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Abbeizmittel, Lackverdünner Herstellung von Chloroform Verwendung von Chloroform als Lösemittel Verwendung von Chloroform als Zwischenprodukt Verwendung chlorierter Kühlflüssigkeiten
Emissionen	A2	Von Verkehr und Infrastruktur	2	

			CCl ₄	Anmerkungen
in die Atmosphäre	A4	Von Verbrauchsgütern	2	Sekundärbildung bei Anwendung chlorabspaltender Desinfektions- und Bleichmittel
	A5	Industrie – IVU	1	
	A6	Industrie – nicht IVU	2	
	A7	Abfallentsorgung/Behandlung	2	

Aufgrund der Beschränkungen der 2. BImSchV wird Chloroform in Deutschland nicht als Lösemittel zur Oberflächenreinigung verwendet. In der EU wird die Verwendung als Lösemittel (4300 t/a) trotz der anteilmäßig geringen Mengen als eine wichtige Eintragsquelle für die Umwelt eingeschätzt. Mehr als ein Drittel dieser Menge gelangt in das Abwasser, knapp die Hälfte wird in die Luft emittiert. In der Abwasserreinigung wird Chloroform nicht vollständig entfernt und erreicht damit die Oberflächengewässer. Unter Verwendung der im EU-Risk Assessment verwendeten Faktoren ergibt sich für die gesamte EU für diese Anwendung eine Emission von 1548 Tonnen Chloroform pro Jahr in Abwässer und 1935 Tonnen Chloroform pro Jahr in die Luft. Weitere Emissionen stammen aus der Herstellung von Chloroform sowie aus der Verwendung als Zwischenprodukt. Chloroform wird auch als Beiprodukt bei der Herstellung anderer chlorierter Verbindungen freigesetzt. Unter Verwendung der im Risk Assessment verwendeten Faktoren und der aktuellen Produktionszahlen ergeben sich die in Tabelle 53-2 aufgeführten Emissionsmengen:

Tabelle 53-2: Eintragspfade und Emissionsmengen von Chloroform in die Umwelt (EU-RA 2003)

Anwendung	Emissionen in t/a in EU berechnet
Herstellung	136 t/a in die Luft 30 t/a in Abwässer
Verwendung als Zwischenprodukt	438 t/a in die Luft 60 t/a in Abwässer
Verwendung als Lösemittel	1935 t/a in die Luft 1548 t/a in Abwässer
Emission von Chloroform als Beiprodukt	38 t/a in die Luft 73 t/a in Abwässer
Aus Chlorierung von Trinkwasser	1029 t/a in die Luft
Desinfektion von Abwasser	352 t/a in Abwasser
Chlorierung von Schwimmbädern	2,1 t/a in die Luft 15,3 t/a in Abwässer
Chlorierung von Kühlwasser	720 t/a in die Luft 1 458 t/a in Abwasser
Andere Emissionen	42.7 t/a in Abwasser
Summe	4298 t/a in die Luft 3579 t/a in Abwasser

Der vorliegende konsolidierte Endbericht der EU-Risikobewertung (EU RAR 2003) beschreibt ein Risiko und Handlungsbedarf für die Verwendung von Chloroform als Lösemittel (aquatische und Sediment-Lebensräume).

54 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen und industrielle Einleitungen unterschieden.

- **urbane Flächen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser;

- **kommunale Kläranlagen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlefiltration).

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben).

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
- bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
- in Deutschland ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen über die Anhänge zur Abwasserverordnung.
- Ggf. Verwendung in geschlossenen Anlagen mit interner Aufbereitung und angemessener Wartung und Instandhaltung sowie
- Verwendung geschlossener Transportsysteme für das Be- und Entladen geschlossener Anlagen;
- REACH: Stoffsicherheitsbeurteilung von Chloroform durch Inverkehrbringer. Dies beinhaltet eine Expositionsabschätzung und Risikobetrachtung sowie die Ableitung und Kommunikation geeigneter Risikomanagementmaßnahmen für jede vorgesehene Verwendung. Verwendungen, in denen Chloroform aus Sicherheitserwägungen nicht verwendet werden sollten können als unerwünschte Verwendungen über das Sicherheitsdatenblatt kommuniziert werden. Anwender können Chloroform in diesen Verwendungen nicht mehr einsetzen ohne eine eigene Stoffbeurteilung durchzuführen (ab 1 Tonne pro Jahr) und eine Meldung an die Europäische Chemikalienagentur zu machen;

- **atmosphärische Deposition/Luftemissionen:**

- **Zusätzliche Ansatzpunkte EU:**

- Einschränkung der Verwendung chlorierter Verbindungen zur Desinfektion bzw.
- Optimierung der Dosierung bei der Verwendung von Chlor als Desinfektionsmittel (z. B. in Schwimmbädern);
- Verbesserte Rückhaltung und Rückgewinnung von Chloroform als Lösemittel;
- Weitere Begrenzung der Emissionen aus industriellen Prozessen in die Luft (z. B. Zulassung nur noch bei geeigneten geschlossenen Anlagen).

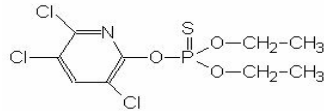
55 Literatur

- AbwV 2002: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, AbwV – (Fassung vom 20. September 2001), Analysen und Messverfahren, Stand 7/2002, Anlage zu §4.
- ARGE Elbe (1982). Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. Wassergütestelle Elbe (1980-82). Chlorierte Kohlenwasserstoffe - Daten der Elbe - von Schnackenburg bis zur See. as cited in BUA (1985).
- ARGE Elbe (1991). Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe: Wassergütedaten der Elbe von Schnackenburg bis zur See - Zahlentafel 1990. as cited in BUA (1995).
- ARW (1994). Annual report Nr 51
- BaWü 1992: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1992)
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- Brack, W. and Rottler, H. (1994). Toxicity Testing of Highly Volatile Chemicals with Green Algae - A New Assay. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1 (4), 223 - 228.
- DoE (1993). Personal communication, as cited in BRE (1994), EU-RA (2003)
- ECSA (2005): European Chlorinated Solvent Association, persönliche Mitteilungen André Orban (EUROCHLOR), September 2006
- Environment Agency UK (1997), personal communication, Dr. S. Robertson, 16/10/97, EU RA (2003)
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen September 2006)
- EU RA Europäisches Schadstoffemissionsregister (2003): www.eper.de
- Fleig, M., Brauch, H.J. (1991). Vorkommen wichtiger organischer Mikroverunreinigungen im Rhein unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von Einzelstoffanalytik und Summenparametern sowie der Trinkwasserrelevanz, Forschungsvorhaben, 6. Nicht publizierter Zwischenbericht an die IKSR, DVGW- Forschungstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe: (1. Halbjahr 1991). as cited in BUA (1995)
- IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins; 2000): Zielvorgaben, Stand Juli 2000
- Kühn, R., Pattard, M., Pernak, K-D., Winter, A. (1989) Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia magna* in the 21 day reproduction test. *Water Res.* 23(4), 501-510
- Merck Sicherheitsdatenblatt (2004): Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG für Chloroform reinst DAB 9, BP
- Ministerie van verkeer en Waterstaat (1994): Ministerie van verkeer en waterstaat (1994). Meetwaarden in Schelde, Doel, 1993

- PRTR-Verordnung (2006): VERORDNUNG (EG) Nr. 166/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates
- RIWA (1993). Samenwerkende Rijn- en Mass- waterleidingbedrijven. Samenstelling van het Rijnwater in 1990-91. Delft.
- RIWA (1995). Association des Services d'Eau du Rhin et de la Meuse. Tome B: Meuse 1993. Amsterdam, 1995.
- Rogers et al. (1993): Rogers, H.R., Crathorne, B., Watts, C.D. (1992). Sources and fate of organic contaminants in the Mersey estuary: volatile organohalogen compounds. Marine Pollution Bulletin, 24, 82-91.
- Stat. (2005): Statistisches Bundesamt: Produzierendes Gewerbe, Produktion im produzierenden Gewerbe, Fachserie 4 Reihe, 3.1, Jahr 2005.
- Toussaint, M.W., A.B. Rosencrance, L.M. Brennan, J.R. Beaman, M.J. Wolfe, F.J. Hoffmann and H.S. Gardner, (2001): "Chronic toxicity of chloroform to Japanese medaka fish." Environmental Health Perspectives 109 (1): 35-40
- UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 — 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Chlorpyrifos



Übersicht

Chlorpyrifos ist ein Insektizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Hinblick auf das Monitoring ist die Datenlage unzureichend, um eine Aussage zur Relevanz von Chlorpyrifos zu treffen, der Stoff wurde nur in wenigen Bundesländern untersucht.

Chlorpyrifos kommt als Pflanzenschutzmittel und Biozid zum Einsatz. Der Inlandsabsatz liegt bei einer Tonne pro Jahr. Die wichtigsten Emissionspfade sind atmosphärische Deposition, Einträge über landwirtschaftliche Flächen sowie Hofabläufe. Die wichtigsten Ansatzpunkte zur Emissionsminderung sind Maßnahmen im Bereich der Landwirtschaft, wie verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis sowie die Förderung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann, Dr. Jochen Matthes (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Chlorpyrifos

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	131
2	Stoffspezifische Regelungen	132
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	132
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	133
2.3	Bezogen auf Belastung von landwirtschaftlichen Produkten.....	134
3	Monitoring-Ergebnisse	134
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	134
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	134
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	135
4	Produktion und Verwendung	135
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	135
4.2	Verwendungen	136
5	Emissionen in Gewässer.....	136
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	137
7	Literatur	138

56 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 56-1: Stoffeigenschaften von Chlorpyrifos (GESTIS; Perkow (1999))

Hauptname:	Chlorpyrifos
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	2921-88-2
IUPAC- Name	O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) thiophosphorsäureester
EINECS- Nummer	220-864-4
Summenformel	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Molekulargewicht	350,58 g/mol
Aggregatzustand	Fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	Weiß bis gelb
Geruch	Schwacher Mercaptangeruch
Wasserlöslichkeit	2 mg/l (20°C)
Dampfdruck	2,4 mPa (25°C)
Schmelzpunkt	43 °C
Siedepunkt	Zersetzung
Brennbarkeit	Brennbarer Feststoff
Explosivität	Keine Angaben
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	DT ₅₀ Wasser: 3-6 d ⁴⁶ DT ₅₀ Wasser/Sediment: 22 –51 d Nicht leicht biologisch abbaubar
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	4440 – 15500
Bioakkumulation (log Pow) BCF(Fisch)	4.69 to 5.30 1374
Toxizität/Ökotoxizität	NOEC (Daphnie) = 0,005 µg/l ⁴⁷ NOEC aus Microcosmos-Studien ⁴⁸ : 0,1 µg/l
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert ⁴⁹	0,2 mg/m ³
R+S Sätze	R25, R50/53, Konzentrationsabhängig: C ≥ 25 %: T, N; R25-50-53 3 % ≤ C < 25 %: Xn, N; R22-50-53 0,0025 % ≤ C < 3 %: N; R50-53 0,00025 % ≤ C < 0,0025: N; R51-53 0,000025 % ≤ C < 0,00025 %: R52-53 S1/2—45-60-61
Seveso Klassifizierung	2 giftig

⁴⁶ Chlorpyrifos monograph (1999)

⁴⁷ Böhm et al., 2002.

⁴⁸ EU-Kommission (2005)

⁴⁹ AGS (2006)

Toxizität und Umweltverhalten

Chlorpyrifos wirkt als Insektizid mit Berührungs-, Fraß- und Atemwirkung. Es wird durch Blätter und Wurzeln absorbiert und wirkt als Hemmstoff der Cholinesterase. Gegenüber Kleinkrebsen, Fischen und Insekten weist Chlorpyrifos die höchste Toxizität auf, gegenüber Algen ist es weniger toxisch.

Im Wasser hydrolysiert Chlorpyrifos nur langsam. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse steigt mit dem pH-Wert und der Anwesenheit von Kupfer oder anderen Metallen. Im Boden werden Halbwertszeiten von bis zu 4 Monaten beobachtet. Chlorpyrifos zeigt mit einem logPow um 5 und einem BCF über 1000 eine Tendenz zur Bioakkumulation.

57 Stoffspezifische Regelungen

57.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Chlorpyrifos: prioritär
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **EU-Pestizidrichtlinie 91/414/EG:** Mit der Richtlinie 2005/72/EG wurde Chlorpyrifos im Oktober 2005 in den Zulassungsanhang I der Richtlinie aufgenommen.
- **Pflanzenschutzgesetz (PflSchG):** regelt den Pflanzenschutz und die Anwendung von sowie den Verkehr mit Pflanzenschutzmitteln. Auf Basis des PflSchG sind in Deutschland spezielle Auflagen und Anwendungsbestimmungen (siehe Kasten) für den Einsatz von Isoproturon festgelegt worden:

**Anwendungsbestimmungen nach PflSchG §15(2)⁵⁰
für Pflanzenschutzmittel, die den Wirkstoff Chlorpyrifos enthalten**

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.

- **Störfallverordnung (12.BImSchV)** Umsetzung der Richtlinie 96/82/EG, **Seveso II:** Chlorpyrifos ist in die Kategorie 2 (giftig) eingestuft. Für diese Stoffe sind ab einer Menge von 50.000 kg Grundpflichten und ab 200.000 kg erweiterte Pflichten zu erfüllen.
- **EU-Richtlinie 75/440/EWG: Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser** für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,001 mg/l bei einfacher physikalischer Aufbereitung und Entkeimung) für Pestizide.

⁵⁰ VL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 10.07.06).

- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Pflanzenschutzmitteln in Grundgewässer zu verhindern.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für die Summe aller Pestizide (einschließlich organischer Herbizide) ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-Biozidrichtlinie 98/8/EG:** Chlorpyrifos wurde auf die Liste der zu überprüfenden Wirkstoffe aufgenommen. Chlorpyrifos ist als Insektizid, Akarizid und Produkt gegen andere Arthropoden bis 2008 zugelassen.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Chlorpyrifos in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

57.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 57-1: Zielvorgaben (ZV) für Chlorpyrifos im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	A	0,03 µg/l ZHK: 0,1 µg/l	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

57.3 Bezogen auf Belastung von landwirtschaftlichen Produkten

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Chlorpyrifos sind in Deutschland (nicht jedoch auf EU-Ebene) Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln festgelegt. Für Fleisch und Fleischerzeugnisse gilt ein Wert von 0,05 mg/kg, für Milch, Eier und Erzeugnisse auf Milchbasis, 0,01 mg/kg, für Früchte, Tee und Hülsenfrüchte sind Werte von 0,05-2 mg/kg angegeben.

58 Monitoring-Ergebnisse

58.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Chlorpyrifos lässt sich durch Festphasenextraktion bzw. Festphasenmikroextraktion und anschließender GC/NPD- bzw. GC/MS-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,001 µg/l bestimmen. Aufgrund des K_{OW} -Wertes und der Wasserlöslichkeit sollten neben Wasser auch die Schwebstoffe und Sedimente als Analysenmedien mit berücksichtigt werden (Böhm et al., 2002).

58.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁵¹.

Chlorpyrifos wurde in 7 Ländern nicht untersucht und 4 Länder gaben an, dass die analytischen Verfahren zu Bestimmung von Chlorpyrifos fehlten. 3 Länder gaben an, dass Chlorpyrifos relevant sei, eine Überschreitung der vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen (EU, Entwurf 2005) wurde aber nicht festgestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 58-1 dargestellt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

⁵¹ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

Tabelle 58-1: Übersicht zu den Ergebnissen der Länderabfrage für Chlorpyrifos

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Chlorpyrifos	4	Relevant/nicht relevant (3/3)	Keine Überschreitung (4)	Relevant (c,d)	unklar

c: IKSE; Elbe; d: Ems

Bei den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurde Chlorpyrifos nicht gelistet (UBA (2004)). Insgesamt ist die Datenlage unzureichend, um eine Aussage zur Relevanz von Chlorpyrifos zu machen.

58.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring: Nordsee und Ostsee

In der Ostsee lagen die Konzentrationswerte für Chlorpyrifos-ethyl und Chlorpyrifos-methyl im Zeitraum von 1999 bis 2002 unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,35 µg/l und 0,10 µg/l) (BSH (2003)).

Monitoring: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Chlorpyrifos ist im Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel (LAWA (2003)) in der wirkstoffbezogenen Auswertung nicht aufgeführt. Folglich gehört es nicht zu den 20 häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen in oberflächennahem Grundwasser Deutschlands.

Kontrolle landwirtschaftlicher Produkte

Chlorpyrifos gehört zu den am häufigsten auf Früchten, Gemüse und Getreide nachgewiesenen Pflanzenschutzmitteln, zum Teil wird dabei auch der Grenzwert überschritten (EU-Kommission (2006)).

59 Produktion und Verwendung

59.1 Produktion in Deutschland und Europa

Chlorpyrifos wird durch Reaktion von 3,5,6/-Trichlor-2Pyridinol mit Diethylchlorthiophosphat in Gegenwart von Natriumcarbonat gewonnen.

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. Der Verbrauch innerhalb der EU liegt bei 1.000 Tonnen. In Deutschland wird Chlorpyrifos laut EUROCHLOR nicht produziert.

59.2 Verwendungen

Derzeit sind 2 chlorpyrifoshaltige Produkte als Insektizide in Deutschland zugelassen (Zulassungsende Dezember 2014)⁵². Der Inlandsabsatz von Chlorpyrifos wurde für 2005 mit unter 1 Tonne angegeben (BVL (2005))⁵³. Bevorzugt wird Chlorpyrifos gegen die Blutlaus an Äpfeln und die Obstmade an Kernobst sowie gegen beißende Insekten an Kernobst, Pflaumen und Zwetschgen eingesetzt. Außerdem findet Chlorpyrifos Anwendung gegen Ameisen an Zierpflanzen und gegen Drahtwürmer und Moosknopfkäfer an Zuckerrüben. Auch gegen Hausfliegen, Haushalts- und Lagerschädlinge, Kleidermotten und Parasiten an Haustieren wird Chlorpyrifos eingesetzt. Schließlich wird es auch als Stallspritzmittel und in der Moskitobekämpfung angewendet.

60 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 60-1: Relevante Emissionspfade für Chlorpyrifos – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	2	Funde im Regenwasser in Belgien.
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)	1	Keine Produktion in Deutschland Punkteinträge nicht bekannt
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)	1	
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	2	
A5 Aus IPPC-Anlagen (produktion von Chlorpyrifos)	2	

⁵² <http://psm.zadi.de/psm/jsp/ListeMain.jsp?page=1&ts=1165791270308>

⁵³ Im Jahr 2003 lag der Inlandabsatz ebenfalls unter 1 Tonne, im Jahr 2004 jedoch darüber (BVL (2003, 2004))

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin 2005) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Chlorpyrifos im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,08 µg/l. Die maximale Konzentration von Chlorpyrifos lag bei 0,16 µg/l (Hessen, Mai 2000) und überschritt somit den ZHK-UQN von 0,1 µg/l (EU, Entwurf 2006) sowie den Grenzwert der TrinkwV (0,1 µg/l).

Die Datenlage für Chlorpyrifos ist nur sehr unzureichend. Die in Deutschland eingesetzte Menge ist vermutlich gering und Überschreitungen der Qualitätsziele werden kaum beobachtet. Allerdings wird Chlorpyrifos häufig in landwirtschaftlichen Produkten z. T. bei Überschreitung der zulässigen Höchstmengen nachgewiesen (siehe Kapitel 58.3). Dies stellt zwar keine Eintragsquelle für Gewässer dar, kann aber als Indiz dafür angesehen werden, dass die Anwendungsbedingungen in den jeweiligen Erzeugerländern nicht eingehalten werden, oder dass die Anwendungsbedingungen nicht ausreichen, um Rückstände auf den Produkten zu verhindern.

61 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

• Landwirtschaft

➤ wichtige laufende Maßnahmen:

- Zulassungsverfahren (EU-Pestizidrichtlinie, deutsches Pflanzenschutzgesetz);
- Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz: Mit dem Ziel den Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln zu minimieren. Ansätze beziehen sich auf die Optimierung der Anwendung, die Förderung alternativer Pflanzenschutzmittel und eine Verbesserung der Überwachung und Beratung durch Behörden (BMVEL (2005), siehe auch zusätzliche Maßnahmen);
- Förderprogramme zur Unterstützung von Agrar-Umweltmaßnahmen;
- EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005:

➤ zusätzliche Ansatzpunkte:

- Einschränkung der Zulassung, Überprüfung und Anpassung der Anwendungsbedingungen und/oder der Qualifikation und Ausstattung der Anwender;
- Anleitung und Überwachung der ordnungsgemäßen Reinigung der Spritzgeräte sowie Annahme- und Entsorgungssysteme für chlorpyrifoshaltige Spüllösungen;
- EU-Kommunikation „Thematische Strategie zum nachhaltigen Nutzen von Pestiziden“ (12.07.2006): Ist eine der sieben thematischen Strategien des laufenden 6. EU-Umweltaktionsprogramms. Hier wird ein integrierter Ansatz besonders auch für den Schutz der Gewässer gefordert;

- EU-Entwurf für eine Pestizid Rahmenrichtlinie (12.07.2006): Fordert von den Mitgliedsstaaten Nationale Aktions-Pläne einzurichten;
 - Verbesserung der Sachkunde der Anwender, verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis;
 - Anwendung und dynamische Konkretisierung der Vorgaben des integrierten Pflanzenschutzes (hier v. a. verbindliche Anwendung des Schadschwellenprinzips) sowie verstärkte Anwendung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen;
 - Bereitstellung von Entscheidungshilfen durch Beratung und Prognosemethoden;
 - Verstärkter Erosionsschutz durch Flurmaßnahmen und Berücksichtigung geeigneter Fruchtfolgen;
 - Informationsangebote für Verbraucher, um die Nachfrage nach Produkten aus integriertem bzw. ökologischen Anbau zu fördern.
- **Biozidanwendungen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der Biozidrichtlinie
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Keine oder nur eingeschränkte Zulassung für Biozidanwendungen erteilen.

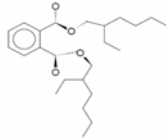
62 Literatur

- AGS (2006): Ausschuss für Gefahrstoffe der BAUA (2006): TRGS 900.
- BMVEL (2005): Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BVL (2003): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2003.
- BVL (2004): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2004.
- BVL (2005): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005.
- BVL (2006): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 10.07.06).
- Chlorpyrifos Monograph (1999) according Council Directive 91/414/EEC: Chlorpyrifos, Volume 1, Levels 1-4, Annexes A & B1-B9; February 1999

- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 9, Chlorpyrifos, Final Version, Brussels, 15 January 2005
- EU-Kommission (2006): COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2004, 25.10.2006 SEC(2006)
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/esis/esis.php?PGM=hpv> (abgerufen am 28.07.2006)
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 10.07.06).
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin.
- UBA (2004): Umweltbundesamt: Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Diethylhexylphthalat (DEHP)



Übersicht

Diethylhexylphthalat (DEHP) ist als additiver Weichmacher sehr verbreitet. Im Rahmen der WRRL ist DEHP als prioritär eingestuft.

In Hinblick auf das Monitoring fehlen z. T. analytische Verfahren, grundsätzlich ist DEHP allerdings in allen Umweltmedien sowie in Muttermilch nachweisbar. DEHP wird in großen Mengen und zu 97 % als Weichmacher in PVC eingesetzt. In Deutschland lag der Verbrauch 2001 bei etwa 62.000 Tonnen.

Wesentliche Einträge von DEHP in die Umwelt werden auf PVC-Produkte zurückgeführt, aus denen DEHP kontinuierlich emittiert (Luftpfad) bzw. ausgewaschen wird. Maßnahmen zur Minderung der Einträge liegen u. a. im Ersatz von DEHP in Weich-PVC-Produkten. Tatsächlich geht in der EU der Anteil DEHPs am Weichmachermarkt seit einigen Jahren zugunsten längerkettiger, weniger mobiler Phthalate (DINP, DIDP) stetig zurück.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung)
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Diethylhexylphthalat DEHP

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	142
2	Stoffspezifische Regelungen	143
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	143
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	144
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	144
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	144
3	Monitoring-Ergebnisse	145
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	145
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	146
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment/Biota	146
4	Produktion und Verwendung	147
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	147
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Europa	148
5	Emissionen in Gewässer.....	149
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	152
7	Literatur	155

63 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 63-1: Stoffeigenschaften von DEHP (EU RAR DEHP (2001); GESTIS (2006), EU Kommission (2005); Frimmel et al. (2002), Furtmann (1993); Merck SDB (2006), ESIS (2006)⁵⁴)

Hauptname:	Diethylhexylphthalat (DEHP)
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	117-81-7
IUPAC- Name	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
EINECS- Nummer	204-211-0
Summenformel	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Molekulargewicht	390,6
Aggregatzustand	flüssig
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Geruch	Nahezu geruchlos
Wasserlöslichkeit	3 µg/l (24°C)
Dichte	0.980-0.985 g/ml
Dampfdruck	0.000034 kPa bei 20°C, steigt mit zunehmender Temperatur stark an (Kaiser et al., 1998)
Schmelzpunkt	-55°C
Siedepunkt	230°C
Flammpunkt	195°C
Explosivität	Explosionsgrenze 0.15 - 0.18 Vol. %
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolyse: DT ₅₀ = 2000 Jahre Photodegradation in der Atmosphäre: DT ₅₀ = 1 Tag biologisch abbaubar unter aeroben Bedingungen Persistent unter anaeroben Bedingungen
Sorptionsverhalten (KOC-Wert)	63.100 und 888.000 l/kg
Bioakkumulation (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Pow), BCF	LogPow = 7,5 BCF (Fisch): 842 ± 105 BCF (Muschel): 2500 wwt
aquatische Toxizität	NOEC (Algae): Nicht verfügbar
Einstufung:	
Klassifizierung	Reprotox Kat. 2, T R60-61 (kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen - kann das Kind im Mutterleib schädigen)
Wassergefährdungsklasse	1
MAK-Wert	10 mg/m ³
R+S Sätze	R60-61, S53-45

Angaben zur Toxizität von DEHP und zum Verhalten in der Umwelt

Auf Basis entsprechender Tierversuche wurde DEHP als reproduktionstoxisch Kat. II eingestuft (Richtlinie 67/548/EWG, Anhang I). Eine ebenfalls im Tierversuch beobachtete krebserregende Wirkung wurde als nicht relevant für den Menschen eingestuft (IARC (2000)). Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit ist die aquatische Toxizität von DEHP schwer zu bestimmen. Unterhalb der Löslichkeit konnte keine Toxizität festgestellt werden.

Die geringe Wasserlöslichkeit und der hohe LogP_{ow} deuten darauf hin, dass DEHP in der Wasserphase überwiegend an organische Partikel und Schwebstoffe gebunden

⁵⁴ ESIS (European Substances Information System): Datenbank des European Chemicals Bureau, September 2006 ; <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

vorkommt. Im OECD Screening Test erweist sich DEHP als leicht abbaubar, in Gewässerökosystemen ist der Abbau, insbesondere unter anaeroben Bedingungen, jedoch gehemmt. Es konnte nachgewiesen werden, dass DEHP in biologischen Kläranlagen zum Großteil eliminiert wird. Allerdings ist auch hier davon auszugehen, dass DEHP nicht vollständig abgebaut wird, sondern zum Teil am Klärschlamm adsorbiert wird.

Der Dampfdruck von DEHP ist sehr gering, nimmt aber mit zunehmender Temperatur stark zu, so dass zunehmend „Ausgasen“ aus PVC-Produkten auftritt (Kaiser et al. (1998)). In der Atmosphäre unterliegt DEHP einem photooxidativen Abbau mit Halbwertszeiten zwischen <1 d und 3 d (UBA (1999)). Allerdings gibt es Hinweise, dass sorbiertes DEHP dem photochemischen Abbau weitgehend entzogen sein kann.

DEHP besitzt mit einem $\log P_{ow}$ von 7,5 ein hohes Bioakkumulationspotential. Die gemessenen Biokonzentrationsfaktoren (BCF) liegen für Fische bei über 800 und für Muscheln bei 2500. DEHP konnte auch in menschlicher Muttermilch nachgewiesen werden.

64 Stoffspezifische Regelungen

64.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. DEHP: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben. Es gibt keine DEHP-spezifischen Vorgaben, organische Stoffe werden in der Regel als Summenparameter begrenzt.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung: Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von DEHP in die Luft: 10 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr.
- Risikobewertung nach **EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG):** Für DEHP wurde eine Risikobewertung durchgeführt.

64.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Umweltbezogene Qualitätsziele wurden für den Rhein und im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet (s. Tabelle 64-1).

Tabelle 64-1: Zielvorgabe (ZV) und Umweltqualitätsnormen (UQN) für DEHP im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Rhein	ZV	A	0,8 µg/l	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	A	1,3 µg/l ZHK: 15,6 µg/l	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	A	1,3 µg/l ZHK: nicht anwendbar ⁵⁵	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“,

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

UQN = Umweltqualitätsnorm

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU (2006))
EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

Da für DEHP keine Toxizitätswerte unterhalb der Wasserlöslichkeit ermittelt wurden, wurde der JD-UQN aus der Toxizität für höhere Raubtiere (NOAEL = 4,8 mg/kg bw) bei Aufnahme von DEHP über die Nahrung (secondary poisoning) nach TGD berechnet. Dabei ergab sich ein

$$PNEC_{\text{mammal,oral}} = 3,2 \text{ mg/kg Beute}$$

sowie unter Berücksichtigung der Bioakkumulation von DEHP in Muscheln als Beutetier (BCF = 2500) und der Verteilungskoeffizienten ein Qualitätsziel von UQN = 1,3 µg/l.

64.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** In der TA-Luft sind Vorgaben für Abluftreinigung und Maximalwerte für die Abluftkonzentration vorgegeben. DEHP ist eingestuft als organischer Stoff der Klasse I nach Nummer 5.2.5.

64.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 98/24/EG) legt ein Substitutionsgebot für CMR-Stoffe der Kategorie 1 und 2 fest oder fordert die Einrichtung ergänzender Schutzmaßnahmen, wenn die Substitution

⁵⁵ Begründung nach Entwurf 2006: "Ist für die ZHK-UQN „nicht anwendbar“ angegeben, bieten die JD-UQN-Werte auch bei kurzfristigen Verschmutzungshöchstwerten ausreichenden Schutz, da sie deutlich niedriger sind als die auf der Grundlage der akuten Toxizität gewonnenen Werte."

technisch nicht möglich ist (Schutzstufen 3 und 4). Für die Ersatzstoffsuche werden die TRGS 440 und das Spaltenmodell als Leitfäden empfohlen⁵⁶.

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 2004):** DEHP darf als reproduktionstoxischer Stoff Kat. 2 nicht in Zubereitungen für Endverbraucher enthalten sein. Dies entspricht der Umsetzung der **Richtlinie 2003/36/EG vom 26. Mai 2003 zur 25. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG** über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (als krebserzeugend, erbgutverändernd bzw. fortpflanzungsgefährdend — k/e/f — eingestufte Stoffe).
- **Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (September 2005):** Nationale Umsetzung der Anforderungen der Richtlinien 2002/72/EG und 76/769/EEG:
 - **Richtlinie über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (2002/72/EG):** Für DEHP ist auf der Positivliste der Richtlinie ein spezifischer Migrationsgrenzwert (SML) von 3 mg/kg vorgegeben (EU Kommission (2003)).
 - **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** In Bezug auf DEHP betrifft dies die Richtlinie 2005/84/EG vom 14. Dezember 2005 zur 22. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten betreffend Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Phthalate in Spielzeug und Babyartikeln). Neben weiteren Phthalaten darf DEHP nicht als Stoff oder als Bestandteil von Zubereitungen in Konzentrationen von mehr als 0,1-% (w/w) des weichmacherhaltigen Materials in Spielzeug und Babyartikeln verwendet werden. Spielzeuge und Babyartikel, die diese Phthalate in Konzentrationen über 0,1% enthalten, dürfen nicht in Verkehr gebracht werden.

65 Monitoring-Ergebnisse

65.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Nach Frimmel et al. (2002) kann DEHP über Festphasenanreicherung und anschließende GC/MS-Analytik bis zu einer Nachweisgrenze von 0,01 µg/l bestimmt werden. Aufgrund der weit verbreiteten Anwendung von DEHP und der ubiquitären Anwesenheit in nahezu allen Umweltmedien sind jedoch sehr hohe Anforderungen an die Probennahme und Messung zu stellen um Sekundärkontaminationen zu verhindern. Insgesamt gilt die Bestimmung von Phthalaten, inklusive der Kontaminationsproblematik, mittlerweile als beherrschbar (Braun et al. 2001).

⁵⁶ Siehe auch <http://www.gefahrstoffe-im-griff.de/11.htm>

65.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung der Schadstoffbelastungen erfolgt anhand der von der LAWA (1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Die Überprüfung der Zielvorgaben für organische Umweltchemikalien erfolgt in der Regel anhand des 90-Perzentils.

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁵⁷, an der sich 14 Bundesländer beteiligten (Tabelle 65-1: die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 65-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage zu DEHP

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
DEHP	5	k. A.	k. A.	Keine ausreichende Datenlage	unklar

65.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment/Biota

Für niedersächsische Gewässer wurden von Steffen et al. (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 – 97 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten ergaben Konzentrationen, die i. A. 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.

Ruhrgütebericht 2002 (Ruhrverband (2002)): Bei Untersuchungen von Schwebstoffen in der Ruhr wurden mehrere Phthalate untersucht, wobei für DEHP die höchsten Konzentrationen gemessen wurden. Die Konzentrationen lagen zwischen 5 und 10 mg DEHP pro kg Schwebstoffe (dw).

⁵⁷ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

Gewässergütebericht Hamburg 1999 (Behörde für Umwelt): Auch für die untersuchten Wasser und Sedimente der Hamburger Gewässer Elbe und Alster wurden die höchsten Konzentrationen für DEHP gemessen. Die Median-Werte lagen für Elbsedimente bei 1,2 mg/kg TS, für Alstersedimente bei 2,8 mg/kg TS und für Wasserproben bei 51 µg/l. Bei einer Untersuchung von Regenwasserproben in den Niederlanden wurde DEHP in jeder Probe oberhalb der Nachweisgrenze gefunden. Die höchste nachgewiesene Konzentration lag bei über 30 µg/l, die mittlere bei 4 µg/l (Peters (2003)).

Ruhrgütebericht 2005 (Ruhrverband (2005)): Analysen der DEHP-Konzentrationen in der Ruhr im Jahre 2005 zeigen eine Zunahmen der medianen Konzentrationen entlang der Fließstrecke des Flusses. Im Gegensatz zu den Messungen früherer Jahre bleiben die Maximalkonzentrationen an den untersuchten Probenahmestellen mit 0,8 µg/l unter den Werten der Vorjahre.

Biomonitoring

In Blutuntersuchungen wird DEHP und sein Metabolit Monoethylhexylphthalat (MEHP) in einem hohen Anteil der Blutproben mit einer mittleren Konzentration von 160 ng/l Blut (DEHP) nachgewiesen, Höchstkonzentrationen lagen bei bis zu 4 µg/l. Bei der Untersuchung von mütterlichem und Nabelschnurblut wurden mittlere Konzentrationen von 260 ng pro Liter Serum gemessen. In mütterlichem Serum wurden aber auch bis zu 5,5 µg pro Liter Serum gefunden und im Nabelschnurblut bis zu 4 µg/l (Peters (2005)).

Im Rahmen eines Forschungsprojektes (gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Projekt AN107/16-1) wurde über die Bestimmung der spezifischen Sekundärmetabolite 5OH-MEHP und 5oxo-MEHP eine Belastung der Allgemeinbevölkerung mit Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) nachgewiesen (Koch et al. (2006)).

66 Produktion und Verwendung

DEHP wird durch die Veresterung der Phthalsäure mit 2-Ethyl-hexanol bei 140-200°C in Anwesenheit von Katalysatoren hergestellt (BUA 1986). Über 90 % des in Europa verwendeten DEHP wird als additiver Weichmacher in PVC-Produkten eingesetzt.

66.1 Produktion in Deutschland und Europa

Phthalate sind Massenprodukte der Chemischen Industrie. Die Produktionsmenge ist unmittelbar mit der Marktentwicklung von PVC verbunden. Die DEHP-Produktion wird weltweit auf ca. 1-4 Millionen t/a geschätzt. In West-Europa wurden 1997 noch 595.000 t produziert, der Verbrauch lag bei 476.000 t (EU RAR 2001). In Deutschland wurden im Jahre 2001 etwa 62.000 t DEHP verbraucht. Die Verwendungsbereiche und Freisetzungen in Relation zum Marktvolumen sind vergleichbar mit denen des EU-Marktes (VKE 2006⁵⁸).

Genauere Produktions- und Verwendungsdaten für DEHP auf deutscher oder europäischer Ebene sind nicht verfügbar, da es nur noch wenige Hersteller gibt und die Produktionsmengen vertraulich sind.

58 persönliche Mitteilungen, Rüdiger Baunemann, Verband der Kunststoffherstellenden Industrie

Tabelle 66-1: Hersteller und Importeure von DEHP in Europa (EU-RAR, DEHP, 2001)

Company		Location
BASF AG		Ludwigshafen, Germany
BASF, Espanola		Tarragona, Spain
BP Chemicals		Hull, UK
BSL	Ceased 1996	Schkopau, Germany
Celanese ¹		Oberhausen, Germany
Driftal GPD		Lisbon, Portugal
Elf Atochem Fr		Chauny, France
Industrie Generali SpA,		Samarante, Italy
Lonza ³		San Giovanni, Valdarno, Italy
Lonza ³ Enichem SpA	Ceased	Porto Marghera, Italy
Neste Oxo		Stenungsund, Sweden
Neste Oy		Porvoo, Finland
Oxeno Olefinchemie ²		Marl, Germany
Plasticantes de Lutzana (PDL)		Baracaldo, Spain
SISAS	Ceased 1996	Pioltello, Italy
SISAS Pantochim		Feluy, Belgium
SISAS ⁴		Ostend, Belgium
ÖMV, Chemie, Linz	Ceased 1993	Linz, Austria

66.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Europa

Als additiver Weichmacher wird DEHP seit über 60 Jahren in PVC verwendet. Der Weichmacheranteil in PVC liegt zwischen 10 und 50 %. DEHP wird laut ECPI⁵⁹ seit der Einstufung als reprotoxisch Kategorie 2 (Kennzeichnung des Stoffes mit T und Totenkopf) zunehmend durch alternative Phthalatweichmacher (DINP und DIDP) substituiert, die diese Einstufung nicht aufweisen. So hat der DEHP-Anteil am europäischen Gesamtweichmachermarkt von 51 % (1996) auf 21 % im Jahre 2005 abgenommen. Gleichzeitig stieg der Anteil von DIDP und DINP auf zusammen 60 % (siehe Tabelle 66-2).

Es ist zu erwarten, dass dieser Trend sich fortsetzt, zumal DIDP und DINP zu vergleichbaren Preisen wie DEHP gehandelt werden und durch die erhöhten Produktionsmengen eher noch günstiger angeboten werden können. Auch bei alternativen Weichmachern wie DINCH⁶⁰ erhöht sich derzeit die Produktionsmenge. Die Substitution von DEHP ist nur in wenigen Anwendungen mit relevanten technischen Schwierigkeiten verbunden (VKE (2006)).

⁵⁹ persönliche Mitteilung (2004)

⁶⁰ Diisononylcyclohexan

Tabelle 66-2: Entwicklung des Marktvolumens von Weichmachern (EU-RA DEHP (2001), Cadogan (2004), Cadogan (2006))

	1996	1999	2002	2005
Gesamtweichmachermarkt in 1000 Tonnen pro Jahr	989	1104	1027	922
Anteil DEHP	51 %	42 %	30 %	21 %
Anteil DIDP + DINP	ka	35 %	49 %	60 %
Anteil andere Phthalate	ka	15 %	14 %	12 %
Anteil sonstige Weichmacher	ka	8 %	7 %	7 %

Ca. 97 % des auf dem europäischen Markt befindlichen DEHP wird als Weichmacher in Kunststoffen überwiegend in PVC eingesetzt. 78 % dieser Kunststoffe werden zu Produkten in Innenräumen (Fußbodenbeläge, Vinyltapeten) und 22 % zu Produkten in Außenanwendungen (Planen, Dachfolien, Kabelisolierungen) weiterverarbeitet. 3 % des Marktvolumens werden in Farben und Dichtungen eingesetzt. Je nach Einsatzbereich wird DEHP aus diesen Produkten während des Gebrauchs im Laufe der Zeit freigesetzt. Die mittlere jährliche Verlustrate wird mit maximal 6 % des Marktvolumens angegeben (Tabelle 66-3).

Tabelle 66-3: Marktvolumen und Freisetzung von DEHP in der EU (EU RA 2001)

Marktvolumen DEHP etwa 480.000 t/a in der EU (1996)		
Lebenszyklus	Kalkulierte Freisetzung pro Jahr ⁶¹	% im Vergleich zum Marktvolumen
Synthese	700 t	0,15 %
Verarbeitung zu Kunststoffprodukten	400 t	0,17 %
Verarbeitung zu Farben, Dichtungen	300 t	
Gebrauch von Kunststoffprodukten innen	1.500 t	1,90 %
Gebrauch von Kunststoffprodukten außen	7.100 t	
Gebrauch Farben, Dichtungen	300 t	
Nicht einsammelbare Altprodukte ⁶²	17.800 t	3,75 %
Abfallbehandlung und Deponierung	< 100 t	
	28.700 t	Etwa 6 %

67 Emissionen in Gewässer

Aufgrund ihrer Molekülstruktur tendieren additive Weichmacher dazu, je nach Einsatzbereich der Erzeugnisse, im Laufe der Zeit in die Umwelt freigesetzt zu werden. DEHP ist aufgrund dieser Freisetzungen in allen Umweltmedien präsent. Es konnte nachgewiesen werden, dass DEHP in biologischen Kläranlagen zum Großteil eliminiert

⁶¹ Worst-case-Abschätzung; die Freisetzung ist nicht gleichbedeutend mit dem Eintrag in die Umwelt, da ein Teil der freigesetzten Menge beispielsweise in Kläranlagen zurückgehalten wird.

⁶² Etwa die Hälfte dieser Menge entfällt auf Erdkabel. Insgesamt ist diese Schätzung mit sehr großen Unsicherheiten behaftet.

wird. Allerdings ist auch hier davon auszugehen, dass DEHP nicht vollständig abgebaut wird, sondern zum Teil am Klärschlamm adsorbiert wird.

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 67-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 67-1: Relevante Emissionspfade für DEHP – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			DEHP	Anmerkungen
diffuse Quellen	S1	atm. Deposition	1	
	S3	Landwirtschaft	(1)	In Deutschland: landwirtschaftliche Nutzung von Klärschlamm
	S6	Materialien/Bauten auf nicht kanalisierten Flächen	1	DEHP-haltige Produkte in Innenräumen (z. B. PVC-Fußbodenbelägen)
Punktquellen	S7	Bauten in kanalisierten Siedlungsgebieten	1	Eintrag in die Umwelt über die Verdunstung und Abrieb von Kunststoffen (z. B. Unterbodenschutz, Abdeckfolien), Verbleib von DEHP-haltigen Produkten in der Umwelt
	S8	Haushaltsabwässer	1	
	S9	S9.1: Industrie: KMUs S9.2: große Einleitungen (IVU)	1 1	Verbesserte Abwasser- und Abluftreinigung in Deutschland weitgehend umgesetzt
	S10	Abfallbehandlung	1	
Emissionen in die Atmosphäre	A3	Von Gebäuden	1	
	A4	Von Verbrauchsgütern	1	
	A5	Industrie – IVU	1	
	A6	Industrie – nicht IVU	1	

Über Klärschlämme und durch nasse und trockene Deposition aus der Luft (Emissionspfad S1, Tabelle 5-1) gelangt DEHP auch in den Boden. Furtmann (1993) schätzt die jährliche Ablagerungsmenge von Phthalaten aus der Luft in Deutschland auf 1150 t/a. Aus Niederschlagsuntersuchungen errechneten Schleyer et al. (2000) für Deutschland eine nasse DEHP-Deposition von 340 t/a (0,01 kg/ha). Eine ähnliche Depositionsrates ermittelten Vikelsoe et al. (2002) für Dänemark. Im Boden wird DEHP größtenteils sorbiert und unter aeroben Bedingungen abgebaut. Durch preferential flow-Phänomene (bevorzugte Fließbahnen, z. B. in Makroporen und Trockenrissen) und die partikelgestützte Verlagerung (z. B. sorbiert an Huminsäuren) kann DEHP jedoch auch in den Unterboden gelangen (Junghans et al., 2003).

Das Vorkommen von DEHP in Klärschlämmen und Sedimenten kann als nahezu ubiquitär bezeichnet werden (Klöpffer 1996). Allerdings ist eine sinkende Tendenz der DEHP-Gehalte in Schlämmen von den 1980er Jahren zu den 1990er Jahren zu beobachten (Junghans et al., 2003).

Die im Rahmen des EU Risk Assessments (EU-RAR, DEHP, 2001) 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 %. Für die Berechnungen im Rahmen der Stoffbewertung wird davon ausgegangen, dass die Biozosen der kommunalen Kläranlagen aufgrund der weit verbreiteten 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 % eliminiert werden (Abbau: 15 %, Adsorption an den Schlamm: 78 %, Luftemissionen < 0,02 %).

Klärschlamm-Untersuchungen für rund 50 deutsche Kläranlagen von Kollotzek et al. (1998, S.2.25 und 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.

Bewertung der DEHP-Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Klärwerken in Nordrhein-Westfalen (MUNLV (2004)): DEHP wurde in den untersuchten Kläranlagen fast vollständig eliminiert, wobei auch im Klärschlamm erhebliche Konzentrationen nachgewiesen werden konnten (68 und 77 mg DEHP/kg Klärschlamm, gemessen in 2 Kläranlagen). Bei der Untersuchung von zwei Großklärwerken (> 1 Mio. EW-Werte) in Nordrhein-Westfalen stellten die Autoren eine Reduzierung der DEHP-Konzentrationen nach dem Klärprozess von über 95 % fest. Die Ablaufkonzentrationen lagen unter Berücksichtigung der Blindwertproblematik im Bereich $\leq 0,32 \mu\text{g/l}$ (Friedrich et al. (2005)). Damit sind auch die Kläranlagen als nicht unerheblicher Eintragspfad für DEHP zu betrachten.

Bei der Untersuchung der Eliminierung ausgewählter Schadstoffe durch Einsatz verschiedener Verfahren in kommunalen Kläranlagen wurde DEHP mit einbezogen. Es wurde festgestellt, dass Gehalte an DEHP durch aerob-thermophile Schlammstabilisierung erheblich reduziert wurden. Die Benutzung eines Sequenz Batch Reactors (SBR) zur Reinigung von Deponieabwässern führt nicht zur Reduktion des DEHP. Die Anwendung von Bioreaktoren zusammen mit Ozon führt jedoch zu einer Reduktion des DEHP von 95%. Die solare Klärschlamm-trocknung bedingt nur einen sehr geringen Abbau organischer Schadstoffe. Die Klärschlammbehandlung nur mit Ozon führt nicht zur Reduzierung des DEHP, ebenso wie die Abwasserbehandlung mit Trägermaterial (Braunisch et al, 2005).

Die Belastung mit DEHP in Kläranlagen in Mecklenburg-Vorpommern erreicht im Mittel Werte von 3,16 – 11,43 mg/kg mT. Maximal wurden 29mg/kg mT gemessen. Da

das vorgegebene Grenzwertniveau der EU für Klärschlamm bei 100 mg/kg mT liegt, schlussfolgern die Autoren, dass DEHP kein begrenzender Faktor für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Mecklenburg – Vorpommern ist (Schaecke et al. (2003)).

Bei einer Untersuchung von Kläranlagen in Sachsen in 2002 wurde DEHP in 85 % der Ablaufproben über der Nachweisgrenze gemessen. Der Mittelwert lag bei 0,865 µg/l, der Maximalwert bei 1,77 µg/l (Ivashechkin 2005).

In Hessen wurde dagegen in einer Untersuchung in 2003 DEHP in keinem Ablauf der 9 untersuchten Kläranlagen gefunden (Ivashechkin 2005).

Im Rahmen der EU-Risikobewertung wurden die Emissionsmengen in Bezug auf die Produktgruppen und Verarbeitungsprozesse abgeschätzt. In der Tabelle 5-2 sind die wesentlichen Beiträge zur direkten und indirekten Gewässerbelastung mit DEHP aufgeführt.

Tabelle 5-2: Eintragspfade von DEHP in die Umwelt (RA DEHP 01)

Anwendung	t/a in der EU, kalkuliert ⁶³	Eintragspfad und Quelltyp
Verarbeitung zu Kunststoff-Erzeugnissen (Kalandern und Beschichten)	160	Abluft und Abwasser aus Anlagen
Verarbeitung zu Farben, Dichtungsmassen	180	
Beschichtete Metallbleche, außen	156	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Textilplanen in Außenanwendungen	120	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Dichtungen, Kleber, Farben, Lacke in Außenanwendung	280	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten u. Abwasser aus Produkten
Fußböden innen	720	Abwasser aus Produkten
T-Shirts	60	Abwasser aus Produkten
Unterbodenschutz Automobil	40	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten und Abwasser aus Produkten
Kabel und Drähte über dem Boden	36	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Schuhsohlen	24	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten
Dachdeckungen	18	Diffuser Eintrag in Oberflächengewässer aus Produkten

68 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen und Produkte unterschieden. Den relevantesten Einfluss hat sicherlich das stetig abnehmende Marktvolumen von DEHP (siehe Kapitel 66.2), das sich zum einen auf die

⁶³ Die modellhaft (worst-case) geschätzten Mengen beziehen sich nur auf die Lebenszeit der Produkte und enthalten keine Quantifizierung der langfristigen Freisetzungen aus Erzeugnissen, die nicht der Abfallentsorgung zugeführt werden können (z. B. Erosion von Farben, Beschichtungen, Schuhsohlen oder Unterbodenschutz). Die Tonnagen wurden geschätzt nach EU RA DEHP 2001 unter Berücksichtigung des reduzierten Anteils von DEHP am Gesamtweichmachermarkt von etwa 25 % statt 42 % (1997).

Emissionen aus industriellen Punktquellen und mit einiger Verzögerung auf die Emissionen aus langlebigen Produkten auswirken sollte. Die direkte und indirekte Exposition des Menschen über Produkte wie Spielzeuge und Medizinprodukte spielt für die Emissionen in die Gewässer aufgrund der vergleichsweise geringen Einsatzmengen von DEHP keine oder nur eine untergeordnete Rolle und wird daher separat am Ende aufgeführt.

- **urbane Flächen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser;
- Ansatzpunkt in Deutschland: Erarbeitung eines neuen Anhangs "Niederschlagswasser" zur Abwasserverordnung sowie
- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe unten);

- **kommunale Kläranlagen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlefiltration);
- Einschränkung der Verwendung des Klärschlammes in der Landwirtschaft sowie
- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe unten);

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben);

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
- bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
- in Deutschland ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen über die Anhänge zur Abwasserverordnung;

- **Produkte:**

- **Wichtige laufende Maßnahmen**

- Entwicklung von Standards im Rahmen der Umsetzung der Bauprodukterichtlinie: In den zu entwickelnden **Produktnormen für Bauprodukte** werden z. B. für den Innenraum Vorgaben an die Freisetzung organischer Stoffe einschließlich schwerflüchtiger Stoffe definiert. Zur Erfüllung dieser Normen sind entweder möglichst wenig mobile/flüchtige Weichmacher einzusetzen und/oder durch eine Versiegelungsschicht sicherzustellen, so dass die Weichmacher nicht aus dem Material migrieren;
- Umsetzung der REACH-Verordnung voraussichtlich ab 2008:
 - Beurteilung der DEHP-Expositionen für Mensch und Umwelt über alle Verwendungen durch die Inverkehrbringer;
 - Ableitung und Kommunikation eines angemessenen Risikomanagements sowie Empfehlungen geeigneter Risikomanagementmaßnahmen zur sicheren Handhabung des Stoffes und der entsprechenden Zubereitungen mit dem Sicherheitsdatenblatt an die Anwender von DEHP;
 - Ein Hersteller/Importeur kann bestimmte Verwendungen als „unerwünschte Verwendungen“ im Sicherheitsdatenblatt angeben, wenn die sichere Handhabung nicht erreichbar oder zweifelhaft ist;
 - Es ist zu erwarten, dass DEHP als reproduktionstoxischer Stoff Kategorie 2 in die Liste der besonders besorgniserregenden Stoffe aufgenommen wird. Diese bezeichnet nicht nur die Kandidaten, die für ein Autorisierungsverfahren in Frage kommen, für gelistete Stoffe sind ggf. auch Informationen über die Anwesenheit von DEHP in Erzeugnissen an deren Verwender verbunden, sobald die Konzentration 0,1 % (w/w) überschreitet;

- **Wichtige laufende Maßnahmen Industrie:**

- Freiwillige Substitution von DEHP durch andere Weichmacher; Freiwillige Substitution DEHP-haltiger Produkte;
- Versiegelung von flächigen Produkten zur Verringerung der Migration und Verbesserung der Haltbarkeit;
- Deklarationspflicht für DEHP in Produkten/Erzeugnissen⁶⁴;
- F&E für alternative Weichmacher und Materialien. Z. B. entwickelte BASF gezielt einen alternativen Weichmacher für sensible Produktbereiche (Spielzeuge, Sportartikel, Medizinprodukte), der bei guten technischen

⁶⁴ z. B. wurde DEHP in den Deklarations- und Verbotlisten der Automobilindustrie nach seiner Einstufung als reprotoxisch Kat. 2 als deklarationspflichtig gelistet. Entsprechend mussten die Zulieferer der am IMDS (www.mdsystem.com) angeschlossenen Automobilzulieferer diesen Stoff in ihren Produkten angeben. Da nicht deklarationspflichtige Phthalate ähnliche oder sogar technische bessere Eigenschaften aufweisen, wurde DEHP im emissionsrelevanten Unterbodenschutz weitgehend ersetzt (Ahrens et al. (2006))

Eigenschaften keine reprotoxischen Eigenschaften aufweist (SubChem (2006));

- Minderung der Emissionen aus der Abfallaufbereitung: Rücknahme und Recyclingsysteme für PVC-Produkte z. B. Bodenbeläge, Dachbahnen, Planen (AgPU 2006);

➤ **zusätzliche Ansatzpunkte EU:**

- Im Rahmen der Risikominderungsstrategie für DEHP auf EU-Ebene werden zur Minderung lokaler Belastungen Einschränkungen der Verwendung von DEHP u. a. für Produkte in Außenanwendungen diskutiert;
- Ausweitung der Rücknahme- und Recyclingsysteme für DEHP-haltige PVC-Produkte;

• **atmosphärische Deposition/Luftemissionen:**

➤ **zusätzliche Maßnahmen:**

- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe oben);
- Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe für IVU- und Nicht-IVU-Anlagen (siehe Industrie).

Im vorliegenden konsolidierten Endbericht der Risikobewertung auf EU-Ebene (EU RAR 2001) wird ein Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen für die direkte und indirekte Exposition von Verbrauchern (insbesondere Kinder) über Erzeugnisse (Spielzeuge, Medizinprodukte), Kinder- und Säuglingsnahrung sowie die Umwelt festgestellt.

In Hinblick auf die menschliche Gesundheit wurde auch im Fazit des Rates der Sachverständigen für Umweltfragen (SRU (2004)) die neueren Forschungsergebnisse zur inneren Exposition der Bevölkerung mit DEHP als relevant eingeschätzt. Zusätzliche Exposition sei bei bestimmten Personengruppen wie zum Beispiel Neugeborenen und Patienten bei der medizinischen Behandlung (Blutdialyse, -transfusion, -spende) unter Verwendung DEHP-haltiger Medizinprodukte zu erwarten. Maßnahmen im Bereich dieser Produkte beziehen sich ebenfalls auf den Ersatz von DEHP oder DEHP-haltige Produkte. Für DEHP-haltige Spielzeuge und Babyartikel gilt mittlerweile ein Vermarktungsverbot (22. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG). Das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM (2005)) empfiehlt den Anwendern von Medizinprodukten insbesondere bei Risikogruppen wie Schwangeren, stillenden Müttern und Kindern auf DEHP-haltige Medizinprodukte zu verzichten. Die Hersteller werden aufgefordert, verstärkte Anstrengungen zu unternehmen, gleichwertige alternative Medizinprodukte zu entwickeln;

69 Literatur

AgPU (2006): Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V., [http://www.agpu.de/index.php?id=33&no_cache=1&tx_ttnews\[tt_news\]=218&tx_ttnews\[backPid\]=1&cHash=3a4cc20a73](http://www.agpu.de/index.php?id=33&no_cache=1&tx_ttnews[tt_news]=218&tx_ttnews[backPid]=1&cHash=3a4cc20a73)

Behörde für Umwelt Hamburg (1999): Gewässergütebericht Hamburg

BfArM (2005): Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte: Empfehlungen des BfArM zur Minimierung des Risikos durch DEHP-haltige Medizinprodukte, 2005

- BMU (2006) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Wasserwirtschaft in Deutschland, 2006.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- Braun et al. (2001): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern; Forschungsbericht 298 28 245 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin, April 2001
- Braunisch F., Friehmelt V., Schneider-Fresenius W., Gidaracos E. (2005): Verfahren zum Abbau organischer Schadstoffe in Abwasserbehandlungsanlagen KA-Abwasser, Abfall 2005 (52) Nr. 4 S. 415 – 426.
- BUA (1986): Di-(2-ethylhexyl) phthalat, BUA Report 4 (Januar 1986), VCH 1986
- Cadogan (2004): David Cadogan, European Council for Plasticisers and Intermediates; Persönliche Mitteilung 2004
- Cadogan (2006): David Cadogan, Plasticisers: An Update, Plasttekniske Dager, Oslo, 8-9 November 2006, www.plastforum.no/prod_images/doc_3107.ppt
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- EU Kommission (2003): FOOD CONTACT MATERIALS, PRACTICAL GUIDE; .A PRACTICAL GUIDE FOR USERS OF EUROPEAN DIRECTIVES, Updated to 15 April 2003
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 12, Diethylhexylphthalat (DEHP), Final Version, Brussels, 31 July 2005
- EU RA: DEHP (2001): Consolidated Final Report: September 2001, Rapporteur Schweden
- Friedrich et al. (2005); Friedrich H., Ries T., Hannich C.B.: Kommunale Kläranlagen als Eintragungspfad für organische Spurenschadstoffe in die aquatische Umwelt, KA-Abwasser, Abfall 2005 (52) Nr. 3 S. 279 – 292
- 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 2002.
- Furtmann, K. (1993): Phthalate in der aquatischen Umwelt. Schriftenreihe des Landesamtes für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Essen, 6 177 S. + Anhang
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- 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
- Ivashechkin (2005): Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Bericht ISA RWTH Aachen, 2005
- Junghans, Dietmar; Klopp, Ralf; Kurz, Raimond; Lemke, Richard; Litz, Norbert; Offenbächer, Gustav; Rippen, Gerd; Skark, Christian; Zulei-Seibert, Linette (2003): Phthalate, Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-4.2 „gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“, KA-Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 8, S. 1061 - 1067

- Kaiser, T.; Schwarz, W.; Frost, M. (1998): Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials. Logos Verlag, Berlin
- Klöpffer W. (1996): Environmental hazards assessment of chemicals and products, Part V, Anthropogenic chemicals in sewage sludge, *Chemosphere*, 33 (6), 1067 – 1081.
- Koch, H. M. und Angerer, J. (2006): Phthalate: Entwicklung und Anwendung einer analytischen Methode zum biologischen Monitoring umwelt- und arbeitsbedingter Phthalsäurediester-Belastungen; http://www.arbeitsmedizin.uni-erlangen.de/Koch_Phthalate.htm , abgerufen September 2006
- 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 1998.
- LAWA (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation / Hrsg. von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. Bearb. vom LAWA-Arbeitskreis "Zielvorgaben" in Zusammenarbeit mit LAWA-Arbeitskreis "Qualitative Hydrologie der Fließgewässer". 1. Aufl. 1998, Kulturbuchverlag Berlin
- Merck (2006), Sicherheitsdatenblatt Bis(ethylhexyl)phthalat, Stand vom 16.04.2006, (<http://chemdat.merck.de/mda/de/catalog/index.html>)
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen; Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Düsseldorf, März 2004
- Peters, R.J.B. (2003): Hazardous Chemicals in Precipitation, TNO-report, May 2003
- Peters, R.J.B. (2005): Man-made chemicals in maternal and cord blood, TNO-report, March 2005
- Ruhrverband (2002): Ruhrgütebericht 2002. AWWR Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr und Ruhrverband, Essen, 2002
- Ruhrverband (2005): Ruhrgütebericht 2005. AWWR Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr und Ruhrverband, Essen, 2005
- Schaecke B., Kape E., Pöplau R. (2005): Bewertung der in der Diskussion befindlichen neuen Schadstoffgrenzwerte für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Mecklenburg-Vorpommern Teil II: Organische Schadstoffe, In: KA-Abwasser, Abfall 2005 (52) Nr.11 S. 1243 – 1251
- Schleyer R. und Raffius B. (2000): Grundwassergefährdung durch organische Luftschadstoffe, DVWK-Materialien 1/2000, Hennef, 385 S.
- SRU 2004: Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, Umweltgutachten 2004
- Steffen, D.; Lach, G. (2000): Phthalate und Trichlosan in Sedimenten und Schwebstoffen niedersächsischer Gewässer. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Oberirdische Gewässer 10/2000
- SubChem (2006): Hazardous Chemicals in Products and Processes – Substitution as an Innovative Process, Ahrens, Andreas; Braun, Angelika; von Gleich, Arnim; Heitmann, Kerstin and Lißner, Lothar; Series Sustainability and Innovation, Physica Verlag, Heidelberg 2006
- UBA (1999): Handlungsfelder und Kriterien für eine vorsorgende nachhaltige Stoffpolitik am Beispiel PVC. Erich Schmidt Verlag Berlin

Vikelsee J., Thomsen M., Carlsen L. (2002): Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils, *The Science of the Total Environment*, 296 (1-3), 105 – 116.

VKE (2006): persönliche Mitteilungen Rüdiger Baunemann, VKE, 2006.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt 1,2-Dichlorethan

Übersicht

1,2-Dichlorethan (DCE) ist eine Basischemikalie. Im Rahmen der Umsetzung der WRRL wurde DCE als prioritärer Stoff eingestuft. Im Monitoring wurde DCE zwar regelmäßig nachgewiesen, Überschreitungen der Qualitätsziele wurden aber nur selten festgestellt.

In Deutschland wurden 2005 über 3 Mio. Tonnen DCE produziert, die zu mehr als 95 % zur Vinylchlorid-Synthese verwendet wurden. Daneben finden auch einzelne Anwendungen als Lösemittel oder Hilfsmittel statt. Einträge in Gewässer erfolgen im Wesentlichen über Punktquellen bei der Herstellung von EDC und Weiterverarbeitung zu Vinylchlorid. Als Minderungsmaßnahme werden in Deutschland Grenzwerte für die betroffenen Abwässer festgelegt.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Dichlorethan

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	161
2	Stoffspezifische Regelungen	162
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	162
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	163
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	163
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	164
3	Monitoring-Ergebnisse	164
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	164
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	164
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	165
4	Produktion und Verwendung	166
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	166
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	167
5	Emissionen in Gewässer.....	167
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	167
7	Literatur	168

70 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 70-1: Stoffeigenschaften von 1,2-Dichlorethan

Hauptname	1,2-Dichlorethan
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	107-06-2
IUPAC- Name	1,2-Dichlorethan
EINECS- Nummer	203-458-1
Summenformel	C ₂ H ₄ Cl ₂
Molekulargewicht	98,96 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Geruch	nach Lösungsmittel
Wasserlöslichkeit	8,5 – 9,0 g/l ⁶⁵ 8,6 – 8,8 g/l (20 – 25°C) ⁶⁶
Dichte	1,25 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck	8,7 kPa (20°C)
Schmelzpunkt	-35,70°C
Siedepunkt	83,50°C (101,3 kPa)
Flammpunkt	13°C
Explosivität	untere Explosionsgrenze 6 Vol% obere Explosionsgrenze 11,4 Vol%
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Nicht leicht abbaubar. Im Wasser und in unadaptierten Böden findet kein Abbau statt. DT _{50 Luft} : 12 – 121 d (indirekte Photolyse) ⁶⁷
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	19 – 152 ⁶⁵
Bioakkumulation (log Pow, BCF)	BCF (Fisch) < 10 ⁶⁵
aquatische Toxizität	NOEC _{Daphnie} : 10,6 mg/l (Daphnia magna) ⁶⁸ NOEC _{Fisch} (32d): 29 mg/l (Pimephales promelas) ⁶⁸ EC ₅₀ (Alge 72 h): 189 mg/l (Scenedesmus subspicatus) ⁶⁸
Einstufung:	
Klassifizierung	F; Carc. Cat.2, Xn, Xi ⁶⁹
Wassergefährdungsklasse	3
R+S Sätze	R45-11-22-36/37/38, S53-45

⁶⁵ de Rooij et al. (1998)

⁶⁶ Frimmel et al. (2001)

⁶⁷ Böhm et al. (2002)

⁶⁸ EU-Kommission (2005)

⁶⁹ ESIS (2005)

71 **Stoffspezifische Regelungen**

1.17. **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. 1,2-Dichlorethan: prioritär
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben. Für DCE wurden produktionsspezifische Anforderungen festgelegt:
 - **Anhang 22** (chemische Industrie) wurden
 - 2 g/t für Abwasser aus der Herstellung von EDC einschließlich Weiterverarbeitung zu Vinylchlorid
 - **Anhang 48** (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe; Anforderungen für halogenorganische Verbindungen)
 - 2,5 g/t für Abwasser aus der Herstellung von 1,2-Dichlorethan
 - 5 g/t für Abwasser aus der Herstellung von 1,2-DCE sowie Weiterverarbeitung und Verwendung, ausschließlich zur Herstellung von Ionenaustauschern
 - 2,5 g/t für Abwässer aus der Verarbeitung von 1,2-EDC zu anderen Stoffen als Vinylchlorid.

im Allgemeinen wird DCE über den AOX-Wert erfasst.

1. **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. DCE wurde 2001 in die Trinkwasserverordnung mit einem Grenzwert von 0,003 mg/l aufgenommen.
2. **Direkteinleiterverordnung der Bundesländer (VGS):** Die Einleitung bestimmter gefährlicher Stoffe ist genehmigungspflichtig, wobei die Regelung auf Ebene der Bundesländer erfolgt. Dichlorethan gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.
3. **Mit der Tochterrichtlinie 88/347/EEC der Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EEC** werden Emissionsgrenzwerte für die Produktion von 1,2-Dichlorethan vorgegeben. Beide Richtlinien werden 2013 ungültig.
4. **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden. Die

Grenzwertvorschläge für Abwasser liegen für Dichlorethan produzierende Betriebe bei 2 g/t.

5. **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von 1,2-Dichlorethan in die Luft: 1000 kg/Jahr; in Gewässer: 10 kg/Jahr; in den Boden: 10 kg/Jahr.

1.18. Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Umweltbezogene Qualitätsziele wurden für Rhein und Elbe sowie im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet

Tabelle 71-1: Zielvorgaben (ZV) und Umweltqualitätsnorm (UQN) für 1,2-Dichlorethan im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
LAWA	ZV	A	2 µg/l	LAWA
LAWA	ZV	T	1 µg/l	LAWA
Elbe	ZV	A, T, F, B	1 µg/l	IKSE
Rhein	ZV	A, T, F, B	1 µg/l	IKSR
EU Oberflächengewässer	UQN	A	10 µg/l	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = Trinkwasser, F = "Fischerei", B = "Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen" ZV = Zielvorgabe

UQN = Umweltqualitätsnorm

LAWA = Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

IKSE = Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 398 endgültig.

1.19. Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** begrenzt die Emissionen von 1,2-Dichlorethan als krebserzeugenden Stoff der Klasse III nach Nummer 5.2.7.1.1. auf 1 mg/m³ bei einem Massestrom von 2,5 g/h. Zusätzlich gilt das generelle Emissionsminderungsgebot für krebserzeugende Stoffe
- **Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) und Verordnungen (BImSchV):**
- **2. BImSchV:** Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen halogenierten organischen Verbindungen. DCE gehört nicht zu den erlaubten Lösemitteln für Oberflächenbehandlungsanlagen, Chemischreinigungs- und Textilausrüstungsanlagen und Extraktionsanlagen.
- **31. BImSchV (Umsetzung der VOC-Richtlinie 1999/13/EG):** Als krebserzeugender Stoff mit R45 gilt für DCE ein Substitutionsgebot. Für die Summe von CMR-Stoffen gilt eine Begrenzung des Massenstroms auf 2,5 g/Stunde oder eine Obergrenze von 1 mg/m³ in gefassten Abgasen. Mit der 31. BImSchV werden auch viele Nicht-IVU-

Betriebe erfasst. Neben der Einhaltung von Grenzwerten ist die Erstellung einer Lösemittelbilanz gefordert.

1.20. Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG): das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden ist verboten, wenn sich aus den Klärschlammuntersuchungen nach § 3 Abs. 5 ergibt, dass die Summe der halogenorganischen Verbindungen, ausgedrückt als Summenparameter AOX, 500 Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse überschreitet.

72 Monitoring-Ergebnisse

1.21. Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Gemäß Abwasserverordnung (AbwV 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.

1.22. Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt. 1,2-Dichlorethan wurde gemessen, jedoch bundesweit (fast) keine Überschreitungen von Qualitätszielen festgestellt. Die Relevanz von 1,2-Dichlorethan wurde daher von den Bundesländern als niedrig eingestuft. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 72-1 aufgeführt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 72-1: Ergebnisse der Länderabfrage zu DCE

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
1,2-Dichlorethan		nicht relevant (10)	nicht relevant (7)	nicht relevant	nicht relevant

1.23. Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission (1999)) wurden für die Jahre 1994 – 1997 europaweite Stoffkonzentrationen in Form von Mittelwerten bestimmt.

Dabei wurden nur vereinzelt Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. Auch wenn die Qualitätsziele im Mittelwert eingehalten werden, ist an Messstellen, an denen 1,2-DCE häufig oberhalb der Bestimmungsgrenze auftrat, von lokalen und auch kontinuierlichen Belastungen auszugehen.

Tabelle 72-2: Gemessene Konzentrationen in Oberflächengewässern

Ort	Zeitpunkt der Messung	Maximaler Monatsmittelwert (µg/l)	Maximale gemessene Konzentrationen (µg/l)	Ref.
Belgien/NL				
Meuse, Ästuar	1993	< 1		OSPARCOM (1997)
Schelde, Doel	1993	0,085	0,2	OSPARCOM (1997)
Schelde, Ästuar	1993	0,2		OSPARCOM (1997)
Niederlande:				
Rhine, Lobith	2003	0,05	22,3 (9.4.2003)	RIWA (2003)
Amsterdam-Rijnkanaalwassers, Nieuwersluis	2003	0,053		RIWA (2003)
Twentekanaalwassers, Enschede	2003	< 0,1		RIWA (2003)
Haringvlietwassers, Stellendam	2003	< 0,3		RIWA (2003)
Ijsselmeer, Andijk	2003	< 1		RIWA (2003)
Frankreich				
Seine	1995	< 2		OSPARCOM (1997)
Großbritannien				
Solent, Ästuar	1991	0,04-0,53		OSPARCOM (1997)
Tees, Ästuar	1994-1995	0,1-6,4		OSPARCOM (1997)
Deutschland:				

Ort	Zeitpunkt der Messung	Maximaler Monatsmittelwert (µg/l)	Maximale gemessene Konzentrationen (µg/l)	Ref.
Bayern, 102 Messwerte an 99 Fließgewässerhauptmessstellen	2000-2002	< 0,01	0,01	Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002)
Weser, Hemelingen	2003	< 0,4		Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie in Niedersachsen
Leine, Poppenburg	2002	< 1		
Elbe, Schnackenburg	2002-2004	< 1		Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005)

- Bei detaillierten Untersuchungen zu 1,2-Dichlorethan in Fließgewässern in Bayern traten im Zeitraum von 2000 bis 2002 keine Werte über 0,01 µg/l auf (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002)). Ähnlich ist die Situation in Niedersachsen.
- Bei Trinkwasseruntersuchungen in Baden-Württemberg im Jahre 2004 konnte 1,2-Dichlorethan an keiner Messstelle nachgewiesen werden (LUBW (2006)).

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde die UQN von 1,2-Dichlorethan (10 µg/l) im Zeitraum 2002 - 2004 im Wasser der Nordsee nicht überschritten.

Demnach betrug der höchste Mittelwert 916,67 ng/l und der Maximalwert 1000 ng/l. In Küstengewässern und Ästuaren von Deutschland, Großbritannien, Frankreich, den Niederlanden und Belgien wurden 1,2-Dichlorethankonzentrationen im Bereich von 0.005 µg/l bis 6,4 µg/l gemessen. Typische Monitoring-Werte in Küstengewässern und Ästuarien in der Region Nordsee liegen unter 1 µg/l (Eurochlor (1997)).

73 Produktion und Verwendung

1.24. Produktion in Deutschland und Europa

Die Produktion von 1,2-Dichlorethan in Deutschland lag 2005 bei etwa 3.323 kt, wobei etwa 943 kt zum Verkauf (andere Anwendungen als Synthese) bestimmt waren (Statistisches Bundesamt (2006)). In der EU, Norwegen und der Schweiz wurden gemäß CEFIC Statistik in 2002 zusammen 9.570 kt produziert⁷⁰.

Der größte Anteil des 1,2 - Dichlorethan wird durch Chlorierung von Ethylen erzeugt. Es kann auch durch Direktchlorierung oder Oxichlorierung von Ethen hergestellt werden.

⁷⁰ M. Griffith, European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM), persönliche Mitteilungen, März 2004

1.25. Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Das produzierte 1,2-Dichlorethan wird zu 95 % zur Herstellung von Vinylchlorid verwendet. Weitere Anwendungsbereiche von 1,2-Dichlorethan liegen in Abbeizmitteln, Antiklopfmitteln in Kraftstoffzusätzen, in Lösungsmitteln für Harze (Kunstharz/Naturharz), Asphalte und in Bitumen.

74 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 beschrieben, wobei nur die Kategorien 1 und 2 berücksichtigt sind. Die wesentlichen Emissionen sind danach auf Punktquellen in der industriellen Herstellung und Verwendung als Zwischenprodukt sowie in der Herstellung von PVC und Ionenaustauschern gesehen. Weitere Emissionen sind durch die übrigen Verwendungen zu erwarten, wobei Emissionen in die Luft und atmosphärische Deposition zwar auch als relevant eingestuft werden, der Beitrag zur Gewässerbelastung jedoch unklar ist.

Tabelle 74-1: Relevante Emissionspfade für 1,2-Dichlorethan – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			DCE	Anmerkungen
Punktquellen	S1	Atmosphärische Deposition	2	Ein Großteil der DCE-Emissionen erfolgt in die Luft, wo der Stoff schnell abgebaut wird. Daten zu Konzentrationen in Regenwasser liegen nicht vor daher Einstufung in Kategorie 2
	S9	S9.1: Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU) S9.2: große Einleitungen (IVU)	1 1	Hauptpunktquelle: Herstellung von DCE als Zwischenprodukt bei der PVC-Herstellung, Ionenaustauscherproduktion
Emissionen in die Atmosphäre	A5	Industrie – IVU	1	Aus der Herstellung von DCE, unklar inwieweit diese Emissionen zur Gewässerbelastung beitragen
	A6	Industrie – nicht IVU	2	

75 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

- **Industrie**
 - *Wichtige laufende Maßnahmen:*

- Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben; außerdem Revision der BVT-Blätter). DCE ist Bestandteil von EPER und PRTR;
 - EU-weite Umsetzung der OSPAR-Decision 98/4 (OSPAR Decision 98/4 on Emission and Discharge Limit Values for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the Manufacture of 1,2-dichloroethane (DCE));
 - Umsetzung der Emissionsgrenzwerte nach Richtlinie **90/415/EWC** für die Produktion von DCE;
 - Umsetzung der Abwassergrenzwerte der AbwV;
 - Beschränkung des Einsatzes von DCE als Reinigungsmittel durch die 2. BImSchV;
- **zusätzliche Ansatzpunkte:**
 - Kreislaufführung des Abwassers;
 - Mitverbrennung in Verbrennungsanlagen für gefährliche Stoffe;
- **zusätzliche Ansatzpunkte EU:**
- Anpassung der Emissionsgrenzwerte (nach Richtlinie 90/415/EWG) für Gewässer an den Stand der Technik und Festlegung nach Artikel 16 WRRL für die Zeit nach 2013;
 - EU-weite Abwassergrenzwerte für relevante industrielle Punktquellen;
 - bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
 - bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
 - Einschränkung der bestehenden offenen Anwendungen;
- **atmosphärische Deposition / Luftemissionen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der Lösemittelrichtlinie 1999/13/EC.

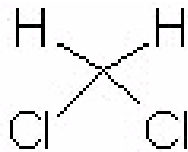
76 Literatur

- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002): Untersuchung prioritärer Stoffe an 99 Fließgewässerhauptmessstellen in Bayern
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

- de Rooij, C. et al. (1998): Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment. OSPARCOM Region: North Sea – 1,2 – Dichlorethane. Environmental monitoring and Assessment 52: 425 – 445
- ESIS (2005): European Chemical Bureau – ESIS (European Substances Information System). <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals> (enter EINECS number of substance)
- EU Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 10, 1,2-Dichlorethane, Final Version, Brussels, 31 July 2005
- Eurochlor (1997): Risk Assessment for the Marine Environment OSPAR COM Region - North Sea
- Frimmel et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben. Substance data sheet for 1,2 – Dichlorethan.
- IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins; 2000): Zielvorgaben, Stand Juli 2000
- Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Vierter Bericht über die Erfüllung des „Aktionsprogramms Elbe“ im Zeitraum 2003 bis 2004
- LUBW (2006): Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz: Umweltdaten 2006 <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/19098/>
- PRTR-Verordnung (2006): VERORDNUNG (EG) Nr. 166/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates
- RIWA (2003): Jahresbericht 2003: Der Rhein. RIWA-Rhein Verband der Flusswasserwerke, ISBN 90-6683-1103
- Statistisches Bundesamt (2006): Produzierendes Gewerbe, Produktion im Produzierenden Gewerbe Jahr 2005
- UBA (2005) Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 — 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.
- Vietoris, F. (2005): Prioritäre Stoffe in Oberflächengewässern und Grundwasser (Qualitätsnormen, Monitoring, Relevanz)

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Dichlormethan



Übersicht

Dichlormethan (DCM) ist ein leichtflüchtiges halogeniertes Lösemittel, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL DCM als prioritärer Stoff eingestuft wurde.

Im Monitoring werden Überschreitungen der Qualitätsziele für DCM nur selten beobachtet. In Deutschland wurden 2005 etwa 97.500 Tonnen produziert, die insbesondere als industrielles Lösemittel und technischer Hilfsstoff Verwendung fanden, in geringeren Mengen auch gewerblich eingesetzt wurden (z. B. als Entschichtungsmittel). Aus industriellen Anwendungen kann DCM in Gewässer gelangen. Aus der Verwendung als Lösemittel, insbesondere aus offenen Anwendungen, wird DCM im Wesentlichen über den Luftpfad freigesetzt. Minderungsmaßnahmen bestehen im Ersatz von DCM, durch Beschränkung der offenen Anwendungen und in Grenzwerten für industrielle Abwässer.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Dichlormethan

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	172
2	Stoffspezifische Regelungen	173
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	173
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	173
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	174
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	175
3	Monitoring-Ergebnisse	175
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	175
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	175
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment	176
4	Produktion und Verwendung	177
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	177
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	177
5	Emissionen in Gewässer.....	178
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	180
7	Literatur	181

77 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 77-1: Stoffeigenschaften von Dichlormethan

Hauptname:	Dichlormethan
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	75-09-2
IUPAC- Name	Dichlormethan
EINECS- Nummer	200-838-9
Summenformel	CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht	84,93 g/mol
Aggregatzustand	flüssig (bis 39,75°C)
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Geruch	süßlich
Wasserlöslichkeit	13,7 g/l (20°C) ⁷¹ 17 - 20 g/l (10-25°C) ⁷²
Dichte	1,33 g/cm ³ (20°C) ⁷⁵
Dampfdruck	475 hPa (20°C) ⁷¹
Schmelzpunkt	-95,1°C
Siedepunkt	39,75°C (101,3 kPa)
Flammpunkt	nicht anwendbar
Explosivität	untere Explosionsgrenze 13 Vol% obere Explosionsgrenze 22 Vol%
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser findet kein Abbau statt, da sich Dichlormethan sehr schnell verflüchtigt (DT50 im Wasser = einige Stunden). In anaeroben Wasser-Schlamm-Systemen findet ein vollständiger biologischer Abbau innerhalb von 6h bis 7d statt. ⁷¹
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	1,68 (berechnet) ⁷¹ 8,8 (im Sediment) ⁷² 390 (Klärschlamm aerob) ⁶ 157 (Klärschlamm anaerob) ⁶
Bioakkumulation (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Pow), BCF	BCF (Fisch) 6,4 – 40 (Cyprinus carpio) ⁷¹
Toxizität/Ökotoxizität	akute Fischtoxizität LC ₅₀ 97 mg/l /48 h bei 10 ‰ (Fundulus heteroclitus) ⁷¹ NOEC _{Fisch} (32d): 82,5 mg/l (Pimephales promelas Larven) ⁷² NOEC _{Invertebraten} (48h): 68 mg/l (Daphnia magna) ⁷³ NOEC _{Algen} (96 h-EC 50): 500 mg/l (Selenastrum capricomutum) ⁷²
Einstufung:	
Klassifizierung	Xn; R40 Carc. Cat.3 ⁷⁴
Wassergefährdungsklasse	2
MAK-Wert	100 ml/m ³ 350 mg/m ³ Spitzenbegrenzung: 4-fache Überschreitung in 15 min ⁷⁵
R+S Sätze	R40, S23-24/25-36/37

⁷¹ OSPARCOM (1999)

⁷² Frimmel et al. (2001)

⁷³ EQS-Substance data sheet (2005)

⁷⁴ ESIS (2006)

⁷⁵ Merck (2004)

78 Stoffspezifische Regelungen

78.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. 1,2-Dichlorethan: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben. In den Anhängen 9 (Herstellung von Beschichtungsstoffen und Lackharzen), 25 (Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung), 40 (Metallbearbeitung, Metallverarbeitung) und 54 (Herstellung von Halbleiterbauelementen) wird Dichlormethan als LHKW⁷⁶ erfasst, für die in der Summe 0,1 mg/l in der Stichprobe eingehalten werden müssen. Im Allgemeinen wird DCM über den AOX-Wert erfasst.
- **Direkteinleiterverordnung 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.
- **Tochtrichtlinie 88/347/EWG der Gewässerrichtlinie 76/464/EWG:** geben Emissionsgrenzwerte für die Produktion von Dichlormethan vor. Beide Richtlinien werden 2013 ungültig.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von DCM in die Luft: 1000 kg/Jahr; in Gewässer: 10 kg/Jahr; in den Boden: 10 kg/Jahr.

78.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Umweltbezogene Qualitätsziele wurden im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie und der EG-Richtlinie 76/464/EWG abgeleitet.

⁷⁶ LHKW = leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (Summe aus Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan - gerechnet als Chlor)

Tabelle 78-1: Zielvorgaben (ZV) und Umweltqualitätsnorm (UQN) für Dichlormethan im Wasser ($\mu\text{g/l}$)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
LAWA	ZV	A	10 $\mu\text{g/l}$	LAWA
LAWA	ZV	T	1 $\mu\text{g/l}$	LAWA
EU	QZ	A	10 $\mu\text{g/l}$	Richtlinie 76/464/EWG
EU Oberflächengewässer	UQN	A	20 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006
Binnen- und Übergangsgewässer	JD-UQN	A	20 $\mu\text{g/l}$	EG Wasserrahmenrichtlinie
Binnen- und Übergangsgewässer	ZHK-UQN	A	240 $\mu\text{g/l}$	EG Wasserrahmenrichtlinie

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“; T = "Trinkwasser". ZV = Zielvorgabe QZ = Qualitätsziel

UQN = Umweltqualitätsnorm JD = Jahresdurchschnitt ZHK = zulässige Höchstkonzentration

LAWA = Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 398 endgültig.

78.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** Die TA Luft (2002) stuft Dichlormethan als organischen Stoff der Klasse I nach Nummer 5.2.5 ein, womit der zulässige Massenstrom auf 0,5 kg/Stunde oder die Massenkonzentration auf 50 mg/m^3 beschränkt wird (jeweils bezogen auf die Summe aller Stoffe Klasse I 5.2.5).
- **Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) und Verordnungen (BImSchV):**
 - **2. BImSchV:** Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen halogenierten organischen Verbindungen. Dichlormethan gehört zu den erlaubten Lösemitteln für Oberflächenbehandlungsanlagen und Extraktionsanlagen, nicht jedoch für Chemischreinigungs- und Textilausrüstungsanlagen.
 - **31. BImSchV (Umsetzung der VOC-Richtlinie 1999/13/EG):** Für Stoffe, die mit R40 eingestuft sind, gilt in der Summe eine Begrenzung des Massenstroms auf 100 g/Stunde oder eine Massenkonzentration von 20 mg/m^3 in gefassten Abgasen. Mit der 31. BImSchV werden auch viele Nicht-IVU-Betriebe erfasst. Neben der Einhaltung von Grenzwerten ist die Erstellung einer Lösemittelbilanz gefordert.
- **VOC-Decopaint-Richtlinie 2004/42/EG:** die Summe der Lösemittlemissionen aus Bautenanstrichmitteln, die in Verbindung mit Sonneneinstrahlung und Stickoxiden schädliches Ozon bilden, sollen reduziert werden. In zwei Stufen werden die zulässigen Grenzwerte für VOC zum 1. Januar 2007 und noch einmal im Jahr 2010 abgesenkt.
- **TRGS 612:** Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für dichlormethanhaltige Abbeizmittel: Enthält eine Liste alternativer Inhaltsstoffe für Abbeizmittel.

78.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): verbietet das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Böden, wenn sich aus den Klärschlammuntersuchungen nach § 3 Abs. 5 ergibt, dass die Summe der halogenorganischen Verbindungen, ausgedrückt als Summenparameter AOX, 500 Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse überschreitet.
- **Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG, 2004)**: legt Prüfwerte fest, oberhalb derer eine Fall-zu-Fall Überprüfung hinsichtlich möglicher aktueller Einschränkungen der Bodenfunktionen durchzuführen ist. Für Dichlormethan als leicht flüchtiger halogener Kohlenwasserstoff liegen Prüfwerte für den Direktpfad Boden-Mensch von 0,1 mg/kg/TM für Wohngebiete und von 2 mg/kg/TM für Industrie- oder Gewerbegebiete vor.

79 Monitoring-Ergebnisse

79.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Gemäß Abwasserverordnung (AbwV 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.

79.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt. Dichlormethan wurde gemessen, jedoch bundesweit (fast) keine Überschreitungen von Qualitätszielen festgestellt. Die Relevanz von Dichlormethan wurde daher von den Bundesländern als niedrig eingestuft. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 79-1 dargestellt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu den betreffenden Angabe an).

Tabelle 79-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Dichlormethan		nicht relevant (10)	nicht relevant (8)	nicht relevant	nicht relevant

79.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Tabelle 79-2: Gemessene Konzentrationen in Oberflächengewässern

Ort	Jahr der Messung	Maximaler Monatsmittelwert ($\mu\text{g/l}$)	Ref.
Großbritannien:			
Tees Ästuar	1995	0.015 - 1.00	OSPARCOM (1999)
Niederlande:			
Amsterdam-Rijnkanaalwassers, Nieuwersluis	2003	0,098	RIWA (2003)
Maas, Eijsden	1995	0,03	OSPARCOM (1999)
Frankreich:			
Seine (Honfleur)	1995	< 10	OSPARCOM (1999)
Deutschland:			
Main, Bischofsheim	1995	< 1 $\mu\text{g/l}$	Hessisches Ministerium für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz
Bayern, 102 Messwerte an 99 Fließgewässerhauptmessstellen	2000-2002	< 10 $\mu\text{g/l}$	Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2001)
Weser, Hemelingen	2003	< 1,3 $\mu\text{g/l}$	Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie in Niedersachsen
Leine, Poppenburg	2002	< 1,3 $\mu\text{g/l}$	

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Dichlormethan im Wasser der JD-UQN (20 $\mu\text{g/l}$) und der ZHK-UQN (240 $\mu\text{g/l}$) (EU, Entwurf 2006) nicht überschritten. Der höchste Mittelwert betrug 0,051 $\mu\text{g/l}$ (Saale, 2002) und der höchste Maximalwert 3,70 $\mu\text{g/l}$ (Saale, 2002). Insgesamt wurden 383 Messreihen berücksichtigt.

- Hintergrundkonzentrationen von Dichlormethan in Fließgewässern in nicht industrialisierten Gebieten sind normalerweise niedriger als 0.1 $\mu\text{g/l}$. In Seine, Rhein und anderen industriell beeinflussten Flüssen, wurden Konzentrationen von Dichlormethan bis zu 13,6 $\mu\text{g/l}$ gemessen (Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment OSPARCOM (1999)).
- In Bayern ist Dichlormethan nach den Untersuchungsergebnissen für prioritäre Stoffe gemäß EU-WRRL in Wasserproben nur vereinzelt in Spuren enthalten.
- In Küstengewässern und Ästuaren von Deutschland, Großbritannien, Frankreich, den Niederlanden und Belgien wurden Dichlorethmankonzentrationen im Bereich von weniger als 0,015 $\mu\text{g/l}$ bis 1,0 $\mu\text{g/l}$ gemessen. Typische Werte sind kleiner als 0,2 $\mu\text{g/l}$ (Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment OSPARCOM (1999)). Dies wird auch durch die gemeinsame Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) bestätigt: Dichlormethan wurde im Jahr 2002 an drei Messstellen im Wasser der Nordsee in einer Konzentration < 0, 2 $\mu\text{g/l}$ gemessen.

80 Produktion und Verwendung

80.1 Produktion in Deutschland und Europa

Die Produktion von 1,2-Dichlormethan in Deutschland lag 2005 bei etwa 97,5 kt (Stat. 2005). In der EU wurden im Jahr 2005 laut ECSA (2006) 244 000 Tonnen produziert, 742 Tonnen importiert (EuroStat) und 63 000 Tonnen exportiert (EuroStat).

Großtechnisch wird Dichlormethan in einer radikalischen Substitution durch direkte Reaktion von Methan und Chlor hergestellt. Dabei entsteht ein Gemisch aller chlorierten Substitutionsstufen des Methans: Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan und Tetrachlormethan. Dichlormethan kann durch Rückflusskochen über Phosphorpentoxid (oder Phosphorpentoxid-haltigen Trocknungsmitteln) und anschließende Destillation getrocknet werden.

80.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Verwendung findet Dichlormethan hauptsächlich als Lösemittel und Hilfsstoff in der pharmazeutischen Industrie und als Prozesslösemittel. Als weitere Anwendungen werden u.a. Abbeizmittel, Lösemittel für Fette, Harze, Klebstoffe, Kunststoffe und Bitumen sowie Kälteübertragungsmittel in Kühlaggregaten oder im Gemisch mit Chlorfluorkohlenstoffen als Treibmittel für Spraydosen angegeben.

DCM weist besonders gute Lösungseigenschaften und eine hohe Flüchtigkeit auf, was einerseits die Rückgewinnung des Lösemittels bei niedrigen Temperaturen erleichtert, gleichzeitig aber hohe Lösemittelverluste aus nicht oder nur unzureichend geschlossenen Anlagen bedingt. Aus der Abluft lassen sich Emissionen über Aktivkohlefilter nur mit hohem Aufwand entfernen (Industrie (2006)).

Der Verkauf von Dichlormethan in Europa sank von 200.000 t im Jahre 1984 auf ungefähr 138.000 t im Jahre 1996. Der Grund für den Rückgang sind ein effizienterer Einsatz, mehr Recycling und Ersatz durch andere Stoffe in einigen Anwendungen. So kann DCM in geschlossenen Anlagen mit interner Rückgewinnung mit hohen Standzeiten verwendet werden. Aktuelle Zahlen zu den Verbrauchsmengen im Jahre 2005 (siehe Tabelle 80-1) zeigen, dass neben der pharmazeutischen und der Lösemittelverwendung weiterhin Entschichtungsmittel und in geringerem Umfang Metallentfettung eine Rolle spielen. Während DCM in der Metallentfettung in Deutschland nur noch in geschlossenen Anlagen zugelassen ist, erfolgt die Verwendung als Entschichtungsmittel sowohl in industriellen, geschlossenen Anlagen als auch gewerblich und offen.

Tabelle 80-1: Verbrauch von DCM in Deutschland und Europa 2005 (ECSA (2006))

Europa (EU25 + CH, TR, NO) Verbrauch DCM in 2005	131 000 t davon pharmazeutischer Industrie: 63 000 t Prozesslösemittel : 15.000 t Entschichtungsmittel : 13.000 t Metallentfettung: 6.000 t
Deutschland Verbrauch DCM in 2005	15 200 t davon pharmazeutischer Industrie: 6 600 t Prozesslösemittel : 2 600 t Entschichtungsmittel : 1 500 t Metallentfettung: 630 t

In Deutschland wird DCM, obwohl es eines der wenigen erlaubten Lösemittel zur Oberflächenreinigung in geschlossenen Anlagen ist, kaum noch eingesetzt. Als chloriertes Lösemittel kommt hier fast nur noch Perchlorethylen zum Einsatz (Industrie (2006)).

81 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 81-1 beschrieben, wobei nur die Kategorien 1 und 2 berücksichtigt sind.

Tabelle 81-1: Relevante Emissionspfade für Dichlormethan – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			DCM	Anmerkungen
Punktquellen	S8	Haushaltsabwässer	2	
	S9	S9.1: Industrie: KMUs S9.2: große Einleitungen (IVU)	2	Emission aus der Herstellung und Verwendung Direkt- und Indirekteinleiter: Begrenzungen mittels AOX-Summenparameter bzw. Einzelstoff (Chem. Industrie, Leder-/Pelzindustrie, Halbleiterindustrie) in D. In D. geringe Möglichkeiten zur weiteren Reduzierung, da Herstellung und Anwendung weitgehend begrenzt.

Auf EU-Ebene werden die Emissionen in die Luft und die atmosphärische Deposition von DCM aufgrund der Flüchtigkeit als nicht relevant eingeschätzt (Kategorie 3 im Source screening (2004)). Im deutschen Source screening wurde dieser Pfad in Kategorie 2 und 1 eingestuft (Source screening D (2003)).

Aufgrund des zunehmenden Ersatzes von DCM durch schwerer flüchtige chlorierte Lösemittel sowie durch den vermehrten Umstieg auf geschlossene Anlagen (Industrie (2006)) sollten die Emissionen in Gewässer aus der Anwendung als Reinigungsmittel

europaweit zurückgehen. Allerdings können Emissionen weiterhin durch unzureichende Wartung sowie beim Befüllen und Entleeren der Anlagen sowie durch undichte Transport- und Lagerbehälter entstehen.

Bei der Auswertung nach EPER (Tabelle 81-2) wurden neben den auch bereits im Source screening (Tabelle 81-1) identifizierten Quellen aus der Industrie höhere Frachten und direkte Einträge aus der Abfallbehandlung durch 4 Betriebe in Deutschland gemeldet.

Tabelle 81-2: Emissionen von DCM in Deutschland nach EPER (2001):

IVU	Quellenkategorie	Fracht [kg/a]	Direkt [kg/a]	Indirekt [kg/a]	Zahl der Betriebe	Bezug zu Anhängen der AbwV ⁷⁷
1.2	Mineralöl und Gasraffinerien: Verarbeitung von Erdölprodukten	166		166	1	45
4.1	Chemische Industrie: Herstellung organischer Chemikalien, anorganischer Chemikalien, NPK-Düngemittel, Pflanzenschutzmittel, Explosivstoffe, Kohlenstoff oder Graphit	38	20	18	2	22, 30, 31, 36, 37, 42, 43, 44, 48
4.4/4.6	Chemische Industrie: Herstellung organischer Chemikalien, anorganischer Chemikalien, NPK-Düngemittel, Pflanzenschutzmittel, Explosivstoffe, Kohlenstoff oder Graphit	36	36		1	22, 30, 31, 36, 37, 42, 43, 44, 48
4.5	Chemische Industrie: Herstellung organischer Produkte mit Lösungsmitteln, von Arzneimitteln; Ausrüsten von Textilien und Gerben von Leder	183	167	16	2	22, 31, 36, 38, 40, 43, 48, 52, 56
5.1/5.2	Abfallbehandlung: Verbrennung von gefährlichen Abfällen oder Siedlungsmüll und Verbrennung von Tierkörpern und tierischen Abfällen	210	121	89	3	15, 20, 47, 51
5.1/5.2	Abfallbehandlung: Physikalisch-chemische und biologische Abfallbehandlung	1.170	1.170		1	47, 51
	<i>Summe</i>	<i>1.803</i>	<i>1.514</i>	<i>289</i>	<i>10</i>	

82 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen in Hinblick auf die Emissionen in Gewässer zusammengestellt.

- **kommunale Kläranlagen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:**
 - weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen;
- **Industrie**
 - **Wichtige laufende Maßnahmen:**
 - Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben; außerdem Revision der BVT-Blätter). DCM ist Bestandteil von PRTR;
 - Umsetzung der 2. und 31. BImSchV;

⁷⁷ Anmerkung: Ausgewertet wurden die prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie sowie relevante Summenparameter. Eine direkte Zuordnung zu den einzelnen Anhängen der AbwV ist nicht möglich, da die Zuordnung der NOSE-P –Codierung bzw. der IVU-Branchen zu den Anhängen nicht eindeutig möglich ist. Ggf. müsste hier eine einzelfallspezifische Zuordnung für die erfassten Anlagen erfolgen. In die Auswertung aufgenommen wurden sowohl die NOSE-P-Codierung, die Zuordnung nach der IVU-Richtlinie sowie die Zuordnung nach den Anhängen der AbwV entsprechend dem "Leitfaden zur Umsetzung des Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) in Deutschland".

- Bei geschlossenen Anlagen zur Oberflächenreinigung, Extraktion und Entschichtung stellt die ordnungsgemäße Wartung und Instandhaltung der Anlagen eine Maßnahme zur Emissionsminderung dar. Durch geeignete Sicherheitssysteme für das Befüllen und Entleeren sowie für den Transport werden Emissionen weiter minimiert (Industrie (2006)).

➤ **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
- bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
- Entsorgung: Mitverbrennung in Verbrennungsanlagen für gefährliche Stoffe, Abwassergrenzwerte für Abfallbehandlungsanlagen.
- REACH: Die Ergebnisse der Stoffsicherheitsbeurteilung werden mit dem Sicherheitsdatenblatt an die Anwender kommuniziert. Dies schließt gegebenenfalls auch ein, bestimmte Verwendungen als unerwünscht zu kommunizieren, die dann vom Anwender nicht ohne eigene Bewertung (ab 1 Tonne pro Jahr) und Meldung an die Europäische Chemikalienagentur umgesetzt werden dürfen.
- Angemessene Schulung gewerblicher und KMU-Anwender im Umgang mit DCM, um Emissionen in die Umwelt und Gesundheitsgefahren am Arbeitsplatz zu minimieren.

➤ **zusätzliche Ansatzpunkte EU:**

- EU-weite Grenzwerte für halogenorganische Verbindungen in Abwasser aus der chem. Industrie, Abfallbehandlung und anderen Anwendungsbereichen

Der Luftpfad wurde auf EU- und nationaler Ebene mit einer unterschiedlichen Relevanz für Gewässer bewertet. Existierende Maßnahmen in Hinblick auf die atmosphärische Deposition liegen in der Umsetzung der Lösemittelrichtlinie 1999/13/EC. Zusätzliche Maßnahmen liegen in der Einschränkung offener Verwendungen insbesondere als Entschichtungsmittel.

83 Literatur

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

ECSA (2006): persönliche Mitteilung André Orban, Eurochlor/ECSA

EPER (2003): www.eper.de

ESIS (2006): European Chemical Bureau – ESIS (European Substances Information System) September 2006. <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals> (enter EINECS number of substance)

Frimmel FH et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben. Substance data sheet for 1,2 – Dichlorethan.

-
- Hessisches Ministerium für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz (2003): Statusbericht - Gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie und der Richtlinie 76/464/EWG in hessischen Oberflächengewässern
- Industrie (2006), persönliche Mitteilung, Herr Lukowski und Herr Adams, Fa. Safechem, und Herr Dienel, Fa. Dürr, 2006
- Merck (2004): Sicherheitsdatenblatt gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG für Dichlormethan reinst Ph Eur, BP, NF
- OSPARCOM (1999): Dichlormethane. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment. OSPARCOM Region – North Sea. February 1999
- PRTR-Verordnung (2006): VERORDNUNG (EG) Nr. 166/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates
- RIWA (2003): Jahresbericht 2003: Der Rhein. RIWA-Rhein Verband der Flusswasserwerke, ISBN 90-6683-1103
- Source screening (2004): Source screening of priority substances under the WFD, Results for (11) Dichloromethane (priority substance), draft concept paper on the control of emissions, discharges and losses of priority substances (EAF 2004)
- Source screening D (2003): Source screening of priority substances under the WFD, Results for (11) Dichloromethane (priority substance), comments Germany, May 2003.
- Stat. (2005): Statistisches Bundesamt: Produzierendes Gewerbe, Produktion im produzierenden Gewerbe, Fachserie 4 Reihe, 3.1, Jahr 2005.
- UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 – 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Diuron

Übersicht

Diuron ist ein gesundheitsschädliches, ökotoxisches und persistentes Herbizid, das im Rahmen der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Monitoring der Länder wurden mehrere Zielwertüberschreitungen für Diuron in Oberflächengewässern und Trinkwasser festgestellt.

Pflanzenschutzmittel, die Diuron als Wirkstoff enthalten, sind in Deutschland mit Einschränkung zugelassen. Der Verbrauch wurde für 2005 mit 25-100 Tonnen abgeschätzt. Diuron kommt außerdem als Biozid zum Einsatz z. B. in Schutzmitteln für Mauerwerk.

Die relevantesten Emissionspfade für Diuron sind atmosphärische Deposition, Einträge über landwirtschaftlichen Flächen sowie Hofabläufe. Die wichtigsten Ansatzpunkte zur Emissionsminderung sind Maßnahmen im Bereich der Landwirtschaft, wie verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis sowie die Förderung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Diuron

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	185
2	Stoffspezifische Regelungen	186
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	186
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	187
2.3	Bezogen auf Belastungen von landwirtschaftlichen Produkten.....	188
3	Monitoring-Ergebnisse	188
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	188
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	189
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	189
4	Produktion und Verwendung	191
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	191
4.2	Zulassung und Verwendungen.....	191
5	Emissionen in Gewässer.....	191
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	193
7	Literatur	195

84 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 84-1: Stoffeigenschaften von Diuron (GESTIS; EU Kommission (2005); Perkow (1999), Frimmel (2001), RAR 03)

Hauptname:	Diuron
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	330-54-1
IUPAC- Name	3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylurea
EINECS- Nummer	206-354-4
Summenformel	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Molekulargewicht	233,0968 g/mol
Aggregatzustand	Fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	Farblos bis weiß
Geruch	Geruchlos
Wasserlöslichkeit	Ca. 35 mg/l (20°C)
Dampfdruck	1,1 * 10 ⁻⁸ hPa (20°C)
Schmelzpunkt	158 °C
Siedepunkt	180 °C bei 1013 hPa
Brennbarkeit	Keine
Explosivität	Keine
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser: stabil gegenüber Hydrolyse in reinem Wasser. DT ₅₀ Wasser : 90 Tage DT ₅₀ Sediment : 200 Tage DT ₅₀ Boden: 3 bis 5 Monate (De-methylierung)
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	302-309 l/kg
Bioakkumulation (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log P _{ow}), BCF	Log P _{ow} (2,82 (20 °C)) BCF: (Fisch) 2 (24 Tage)
aquatische Toxizität	NOEC (Alge) = 1,96 µg/l (geometric mean)
Einstufung:	
Klassifizierung	Xn: Gesundheitsschädlich N: Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	Nicht gelistet
NOEC (Algae)	1,96 µg/l (geometric mean)
R+S Sätze	Carc.Cat.3; R40 R22-48/22; R50-53 S2-13—22/23-37-46-60-61
Seveso Klassifizierung	9i, sehr giftig für aquatische Organismen

Toxizität und Umweltverhalten:

Diuron ist ein systemisches Herbizid, das in den oberen Teilen der Pflanzen angereichert wird und die Photosynthese hemmt. Der Wirkungsgrad ist stark von der Bodenfeuchtigkeit abhängig. Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Diuron besonders gegenüber Algen und Wasserpflanzen eine hohe Toxizität (NOEC 1,96 µg/l). Bei guter Wasserlöslichkeit und relativ geringer Abbaubarkeit ist zu erwarten, dass die Substanz nach Ausbringung sowohl durch Versickerung ins Grundwasser gelangen kann als auch nach Starkregenereignissen in Oberflächengewässer abgeschwemmt wird. In Wasser und Boden weist die Substanz eine hohe Persistenz auf.

Ein geringer Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P_{ow} = 2,82$) und ein kleiner BCF (2 für Fische) lässt keine Bioakkumulation für Diuron erwarten.

85 **Stoffspezifische Regelungen**

1.26. **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Diuron: prioritär.
- Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005): Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- EU-Pestizidrichtlinie 91/414/EG: Eine Entscheidung über die Aufnahme von Diuron in den Zulassungsanhang I der Richtlinie ist noch nicht gefallen. Die Ergebnisse des Peer Review wurden am 14. Januar 2005 veröffentlicht (EFSA (2005)).
- Pflanzenschutzgesetz (PflSchG): regelt den Pflanzenschutz und die Anwendung von sowie den Verkehr mit Pflanzenschutzmitteln. Auf Basis des PflSchG sind in Deutschland spezielle Anwendungsbestimmungen für den Einsatz von Diuron festgelegt worden (siehe Kasten):

**Anwendungsbestimmungen nach PflSchG §15(2)⁷⁸
für Pflanzenschutzmittel, die den Wirkstoff Diuron enthalten**

- Anwendung ausschließlich mit Geräten, die mit Spritzschirm ausgestattet sind.
- Anwendung nur in den in der Gebrauchsanleitung genannten Anwendungsgebieten und nur zu den hier beschriebenen Anwendungsbedingungen.
- 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: Zierpflanzenbau: 5 m; Nichtkulturland ohne Holzgewächse: 5 m;

- **Pflanzenschutz Anwendungsverordnung (PflSchAnwV, zuletzt geändert 2003):** Regelt Verbote und Einschränkungen für Pflanzenschutzmittel. Für Diuron gilt ein Verbot für die Anwendung auf Gleisanlagen, auf nicht versiegelten Flächen mit Abschwemmungsgefahr, auf versiegelten Flächen sowie in Haus- und Kleingärten.
- Störfallverordnung (12.BImSchV), Umsetzung der Richtlinie 96/82/EG, Seveso II: Diuron ist in die Kategorie 9a eingestuft (bzw. nach der Richtlinie in 9i: sehr toxisch)

⁷⁸ VL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 10.07.06).

für aquatische Organismen). Für diese Stoffe sind ab einer Menge von 100 kg Grundpflichten und ab 200 kg erweiterte Pflichten zu erfüllen.

- EU-Richtlinie 75/440/EWG: Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,001 mg/l bei einfacher physikalischer Aufbereitung und Entkeimung) für Pestizide.
- EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG: Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Pestiziden und Bioziden in Grundwasser zu verhindern.
- EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG: Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für die Summe aller Pestizide (einschließlich organischer Herbizide) ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- EU-Biozidrichtlinie 98/8/EG: Diuron wurde in die Liste der zu überprüfenden Wirkstoffe aufgenommen (2. Phase des 10 Jahresarbeitsprogrammes nach Verordnung 2032/2003 der Kommission). Diuron ist als Topfkonservierer, Filmkonservierer und als Schutzmittel für Mauerwerk bis 2010, als Antifouling bis 2008 zugelassen.
- EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- EU-PRTR **Verordnung 166/2006/EG**: Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Diuron in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschaftler sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

1.27. Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 85-1: Zielvorgaben (ZV) für Diuron im Wasser ($\mu\text{g/l}$)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,05 $\mu\text{g/l}$	79
Deutschland	ZV	T	0,1 $\mu\text{g/l}$	79
Rhein	ZV	A	0,006 $\mu\text{g/l}$	IKSR, 2000 ⁷⁹
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,2 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 1,8 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006 ⁸⁰ 2005 oder 2006?

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

1.28. Bezogen auf Belastungen von landwirtschaftlichen Produkten

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Diuron sind in Deutschland (nicht jedoch auf EU-Ebene) Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen festgelegt. Für Hülsenfrüchte gilt ein Wert von 0,1 mg/kg, für Karotten von 0,2 mg/kg, für Sellerie 0,5 mg/kg, und für andere pflanzlichen Lebensmittel von 0,05 mg/kg.

86 Monitoring-Ergebnisse

1.29. Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Diuron lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender HPLC/DAD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,25 $\mu\text{g/l}$ nachweisen (Böhm et al., 2002).

⁷⁹ UBA, Umweltbundesamt (2006) Wasser – Oberflächengewässer, Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA
http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm#3.

⁸⁰ EU-Kommission (2006): Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTES UND DES RATES über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2006_397_de.pdf (abgerufen am 20.07.06)

1.30. Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁸¹. Für Diuron kam die Länderabfrage zu folgendem Ergebnis:

- 6 von 14 Bundesländern bewerteten die Konzentration von Diuron als relevant; bei 443 untersuchten Messstellen überschritten
 - 9 % die jeweilige Qualitätsnorm. Die Länder haben sich dabei auf unterschiedliche Qualitätsnormen bezogen (siehe Tabelle 2-1);
 - 16 % lagen oberhalb der Hälfte der Qualitätsnorm und
 - 76 % unterhalb der Hälfte der Qualitätsnorm.

Überschreitung der Umweltqualitätsnorm (UQN) der Wasserrahmenrichtlinie (Entwurf der Tochterrichtlinie vom Dezember 2005):

- In 6 Ländern Überschreitung der JD-UQN;
- In 2 Länder Überschreitung der ZHK-UQN.

Zusammenfassend wurde die Relevanz von Diuron als hoch eingeschätzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 86-1 dargestellt (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 86-1: Ergebnisse der Länderabfrage für Diuron

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Diuron		relevant (6)	relevant (6)	relevant (a, b, Nds, LAWA)	relevant

a: UBA (2005); b: IKSR;Rhein

Nach den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden die Zielvorgaben für Diuron für die Trinkwasserversorgung an 10 % - 25 % der Messstellen und für Oberflächengewässer an über 25 % im Zeitraum von 2001-2003 nicht eingehalten (UBA (2004)).

1.31. Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Diuron im Wasser der JD-UQN (0,2 µg/l) und der ZHK-UQN

⁸¹ Dr. Friederike Victoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

(1,8 µg/l) (EU, Entwurf 2006) teilweise überschritten. Der JD-UQN wurde in vier Messreihen (Tabelle 86-2) und der ZHK-UQN in einer Messreihe (Tabelle 86-3) nicht eingehalten. Insgesamt wurden 430 Messreihen berücksichtigt.

Tabelle 86-2: Überschreitung des KD-UQNS von Diuron in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005))

Fluss	Messstation	Jahr	Mittelwert [µg/l]
Swist	Weilerswist	2003	0,221
Speller Aa	Gemeinde Spelle	2002	0,231
Dinkel	Stadt Gronau	2004	0,270
Alstätter Aa	Stadt Ahaus	2004	0,585

Tabelle 86-3: Überschreitung des ZHK-UQN von Diuron in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005))

Fluss	Messstation	Jahr	Maximalwert [µg/l]
Treene	Friedrichstadt	2002	2,100

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde Diuron im Wasser der Nordsee im Zeitraum 2002 – 2004 in einer maximalen Konzentration von 0,025 µg/l gemessen. In Cuxhaven wurde 2001 bis Mai 2002 eine Konzentration von 8,64 bis 11,69 ng/l Diuron gemessen. Zur Zeit des Hochwassers betrug die Konzentration in Brunsbüttel 13,56 ng/l, in Cuxhaven 11,69 ng/l und in der Deutschen Bucht 4,55 ng/l. Die Stoffkonzentrationen von Diuron im Wasser im Gebiet der Deutschen Bucht und des Elbe-Ästuars bis Stade waren zur Zeit des Elbe-Hochwassers im Sommer 2002 nicht signifikant erhöht (BSH 2003a).

Im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms wurde in der Ostsee an einer Messstelle des mecklenburg-vorpommerischen Küstengewässers Diuron nachgewiesen: In der Unterwarnow wurden drei Positivbefunde (9 %) mit einer maximalen Konzentration von 0,054 µg/l und einer Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l gemessen (BSH 2003b). Darüber hinaus wurde Diuron von dem BSH in der Ostsee im August/September der Jahre 2000 bis 2002 mit einem Mittelwert von 3,04 ng/l und einer maximalen Konzentration von 13,34 ng/l (Bestimmungsgrenze 0,50 ng/l) nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden in der Kieler Bucht und der Flensburger Förde festgestellt. Da Diuron auch in Antifouling-Anstrichen in der Schifffahrt eingesetzt wird (Ersatzstoffe für TBT), ist es sehr plausibel, diese erhöhten Werte mit der Werftindustrie und der erhöhten Schiffsdichte der Freizeitboote in Verbindung zu setzen. Die hohen Werte in der Unterwarnow - in Hafennähe - bestätigen diesen Eintragungsweg (BSH 2003b).

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Im Zeitraum von 1996 bis 2000 wurde in 16 Bundesländern an insgesamt 10078 Messstellen Diuron untersucht und an 233 (2 %) Messstellen nachgewiesen. Davon

wiesen 166 Messstellen eine Konzentration $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$, 50 Messstellen eine Konzentration $> 0,1$ bis $\leq 1,0 \mu\text{g/l}$ und 17 Messstellen $> 1,0 \mu\text{g/l}$ Diuron auf. Mit diesen häufigen Positivbefunden oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV nimmt Diuron den Rang 5 der häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und –Metabolite ein. Die Rangfolge richtet sich nach der Anzahl der Messstellen mit einer Konzentration $> 0,1 \mu\text{g/l}$. Die Ergebnisse der Messungen im Zeitraum 1992 – 2000 lassen trotz des Verbots von Diuron an Gleisanlagen seit 1997 keine eindeutig rückläufige Tendenz erkennen (LAWA 2003).

87 Produktion und Verwendung

1.32. Produktion in Deutschland und Europa

Diuron kann durch Reaktion von 3,4-Dichlorphenylisocyanat mit Dimethylamin gewonnen werden. Laut EUROCHLOR wurden in der EU 1995 etwa 3.000 Tonnen verkauft. 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 (Hauptanteil Isoproturon, siehe Datenblatt Isoproturon).

1.33. Zulassung und Verwendungen

In Deutschland sind derzeit 6 diuronhaltige Produkte zugelassen (längste Zulassung bis Dezember 2015)⁸². Die Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005 ergeben einen Inlandabsatz an Diuron zwischen 25 und 100 Tonnen (BVL (2005)).

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 bei Spargel, im Weinbau, bei Ziergehölzern und unter Kernobst. Bis zum freiwilligen Verzicht der Deutschen Bahn Mitte der 90er Jahre war Diuron das wichtigste Herbizid zur Vegetationskontrolle im Gleisbereich.

In Biozidanwendungen ist Diuron als Topfkonservierer, Filmkonservierer und als Schutzmittel für Mauerwerk (Algizid) bis 2010, als Antifouling (biozide Wirkstoffe in Schiffsfarben) bis 2008 zugelassen. Diuron wurde in die Liste der zu überprüfenden Wirkstoffe aufgenommen (2. Phase des 10 Jahresarbeitsprogrammes nach Verordnung 2032/2003 der Kommission).

88 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. –quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

⁸² <http://psm.zadi.de/psm/jsp/ListeMain.jsp?page=1&ts=1165771976056>

- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 88-1: Relevante Emissionspfade für Diuron – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	Funde im Regenwasser lassen darauf schließen, dass atmosphärische Deposition relevant ist, wobei der Beitrag aus industriellen Anlagen dazu als gering eingeschätzt wird
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	1	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Abschwemmung, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
S4 Durch Transport und nicht an Kanalisation angeschlossene Infrastruktur (Schiffe, Züge, Autos Flugzeuge sowie deren Infrastruktur außerhalb städtischer Flächen) – Nutzung als Antifouling Biozid	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	Punkteinträge: Insbesondere durch nicht bestimmungsgemäßen Einsatz und über Hofabläufe (Reinigung von Spritzgeräten).
S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Nutzen von Haushalten und Verbrauchern – Nutzen als Biozid auf versiegelten Flächen	1	
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	

Neben den diffusen Einträgen aus den landwirtschaftlichen Flächen werden Punktquellen über Kläranlagen als relevante Emissionspfade eingeschätzt, in die Diuron durch unsachgemäße Reinigung der Sprühgeräte und Entsorgung der Reinigungslösung in die Kanalisation gelangt (siehe Tabelle 88-2). Es wird angenommen, dass die Eintragsmenge je Einzugsgebiet hier direkt mit der Dichte der Sprühgeräte zusammenhängt, die in den südlichen und südwestlichen Bundesländern am höchsten ist (Bach et al. (2005)).

Tabelle 88-2: Informationen über Einträge von Diuron in Gewässer in Deutschland 83

Emissionspfad		Einträge in Oberflächengewässer	Bemerkungen
	Gesamteintrag	> 2500 kg/a	Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten 1994: Rhein bei Köln: 2620 kg. Main bei Bischofsheim 720 kg. Nidda bei Praunheim 35 kg. Ruhr bei Westhofen 19 kg.
	Punktquellen, ges.	> 1700 kg/a	Geschätzter Anteil der Punktquellen von 70-90 % für Flussgebiete Rhein, Main, Nidda, Ruhr.
S9.2	Industrielle Direkteinleiter	Rhein: 47 kg/a	Direkteinträge in den Rhein (Bayer AG, Dormagen), 2000.
	Diffuse Quellen, ges.		
S3-1 S3-3	Drainagen und Abdrift	ca. 0 kg/a	Jahr 2000
S3-4	Oberflächenabflüsse	ca. 7 kg/a (4-14 kg/a)	

Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin & Pinnekamp 2005) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Diuron im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,5 µg/l. Der Median von Diuron in Abläufen kommunaler Kläranlagen betrug 0,16 µg/l und überschritt damit die Zielvorgaben der LAWA für die Schutzgüter aquatische Lebensgemeinschaft (0,05 µg/l) und Trinkwasser (0,1 µg/l) sowie den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (0,1 µg/l). Es wurde eine maximale Konzentration von 8,1 µg/l (NRW, Stua-Aachen 2003) gemessen, die somit höher als der ZHK-UQN (1,8 µg/l) (EU, Entwurf 2006, siehe Kapitel 1.27) war.

89 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Monitoring finden sich Überschreitungen der vorgeschlagenen Umweltqualitätsziele der Wasserrahmenrichtlinie (siehe Kapitel 1.30). Aufgrund fehlender Informationen über die tatsächliche praktische Anwendung des Herbizids ist jedoch vielfach unklar, ob die Überschreitungen auf nicht sachgerechte Anwendungen zurückzuführen sind (Fehlanwendungen) oder ob die mit der Zulassung verbundenen Anwendungsbedingungen nicht ausreichen, um die Einhaltung der Qualitätsziele sicherzustellen. Da es grundsätzlich einige Hinweise auf Fehlanwendungen beim Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland gibt, führt das Umweltbundesamt im

Auftrag des Bundesumweltministeriums (BMU) ein Forschungsprojekt durch, in dem die praktische Anwendung von Pflanzenschutzmitteln analysiert wird (BMU (2005)). In diesem Zusammenhang stellt auch die transparente Überwachung und Dokumentation der Einhaltung der Anwendungsbedingungen einen wichtigen Aspekt dar, um mögliche Ursachen einer festgestellten Grenzwertüberschreitung zuordnen zu können. Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen zur Minderung der Emissionen von Diuron in die Oberflächengewässer sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

- **Landwirtschaft**

- **wichtige laufende Maßnahmen:**

- Zulassungsverfahren (EU- Pestizidrichtlinie, deutsches Pflanzenschutzgesetz);
- Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz: Mit dem Ziel den Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln zu minimieren. Ansätze beziehen sich auf die Optimierung der Anwendung, die Förderung alternativer Pflanzenschutzmittel und eine Verbesserung der Überwachung und Beratung durch Behörden (BMVEL (2005), siehe auch zusätzliche Maßnahmen);
- Förderprogramme zur Unterstützung von Agrar-Umweltmaßnahmen;
- EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005;

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- Einschränkung der Zulassung, Überprüfung und Anpassung der Anwendungsbedingungen und/oder der Qualifikation und Ausstattung der Anwender;
- Anleitung und Überwachung der ordnungsgemäßen Reinigung der Spritzgeräte sowie Annahme- und Entsorgungssysteme für diuronhaltige Spüllösungen;
- **EU-Kommunikation „Thematische Strategie zum nachhaltigen Nutzen von Pestiziden“ (12.07.2006):** Ist eine der sieben thematischen Strategien des laufenden 6. EU-Umweltaktionsprogramms. Hier wird ein integrierter Ansatz besonders auch für den Schutz der Gewässer gefordert;
- **EU-Entwurf für eine Pestizid Rahmenrichtlinie (12.07.2006):** Fordert von den Mitgliedsstaaten Nationale Aktions-Pläne einzurichten;
- Verbesserung der Sachkunde der Anwender, verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis;
- Anwendung und dynamische Konkretisierung der Vorgaben des integrierten Pflanzenschutzes (hier v. a. verbindliche Anwendung des Schadschwellenprinzips) sowie verstärkte Anwendung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen;
- Bereitstellung von Entscheidungshilfen durch Beratung und Prognosemethoden;

-
- Verstärkter Erosionsschutz durch Flurmaßnahmen und Berücksichtigung geeigneter Fruchtfolgen;
 - Informationsangebote für Verbraucher, um die Nachfrage nach Produkten aus integriertem bzw. ökologischem Anbau zu fördern.
- **Biozidanwendungen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der Biozidrichtlinie, Zulassungen als Antifouling laufen aus.
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Keine oder nur eingeschränkte Zulassung für Biozidanwendungen erteilen.

90 Literatur

- Bach et al. (2005): Martin Bach, Björn Röpke, Hans-Georg Frede: Pesticides in rivers – Assessment of source apportionment in the context of WFD, European Water Management Online; Official Publication of the European Water Association (EWA), © EWA 2005
- BMU (2005): Feldbeobachtungen sowie Pflanzen- und Bodenuntersuchungen, Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis: Begründung für die Notwendigkeit einer Sachverhaltsaufklärung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2005
- BMVEL (2005): Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BVL (2005): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 10.07.06).
- EFSA (2005): European Food Safety Authority: Summary of the EFSA Scientific Report (2005) 25, 1-58, Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Diuron, finalized: 14 January 2005
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 28.07.2006)
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 13, Diuron, Final Version, Brussels, 15 January 2005
- Frimmel, FH et al., 2001:Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben.

GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 10.07.06).

Ivashechkin, P. & Pinnekamp 2005: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.

LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2003): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.

Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin.

RAR 03: draft risk assessment report Diuron. RMS: Denmark. Submitted to EFSA 15. September 2003

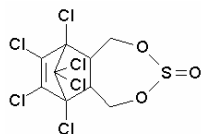
UBA (2004): Umweltbundesamt, Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2004).

UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 – 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.

UBA/BMU (2006): Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Endosulfan



Übersicht

Endosulfan ist ein Kontakt- und Mageninsektizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft wurde. Im Monitoring wurden teilweise Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen der WRRL für deutsche Fließgewässer beobachtet, im Rahmen des Monitorings der Länder wurde Endosulfan dagegen nicht als relevant eingestuft.

Endosulfan ist in Deutschland und der EU nicht als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln zugelassen, konkrete Eintragsquellen aus der Landwirtschaft sind damit nicht gegeben. Endosulfan wird noch in einer Menge von etwa 1000 Tonnen pro Jahr an einem Standort in Deutschland produziert. Industrielle Einleitungen liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Weitere Maßnahmen liegen in einem verbesserten Monitoring und in der Kontrolle verbotener Anwendungen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Endosulfan

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	199
2	Stoffspezifische Regelungen	200
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	200
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	201
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte.....	201
3	Monitoring-Ergebnisse	201
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	201
3.1	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	202
3.2	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	202
4	Produktion und Verwendung	203
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	203
4.2	Verwendungen	203
5	Emissionen in Gewässer.....	204
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	204
7	Literatur	205

91 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 91-1: Stoffeigenschaften von Endosulfan (GESTIS; EU Kommission (2005); Frimmel et al. (2001); OSPAR (2004); Perkow (1999))

Hauptname:	Endosulfan
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	115-29-7
IUPAC- Name	6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,3,4-benzo(e)-dioxathiepin-3-oxid
EINECS- Nummer	204-079-4
Summenformel	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S ₁
Molekulargewicht	406,93 g/mol
Aggregatzustand	fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Wasserlöslichkeit	0.41 mg/l (α-Isomer) 0.23 mg/l (β-Isomer)
Dampfdruck	1,05 · 10 ⁻³ (25°C) (α-Isomer) 1,38 · 10 ⁻⁴ (25°C) (β-Isomer)
Schmelzpunkt	109 °C (α-Isomer) 209 °C (β-Isomer)
Siedepunkt	106 °C (0,9 mbar)
Brennbarkeit	Nicht brennbar
Explosivität	Nicht explosiv
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Nicht leicht biologisch abbaubar. DT50 Wasser bei pH 7,3-7,8: 15 d (α + β-Isomer + Endosulfansulfat) DT50 Wasser und Sediment bei pH 7,3-7,8: 21 d (α + β-Isomer + Endosulfansulfat) Im Boden: DT50 :140 – 240 d
Sorptionsverhalten (KOC-Wert)	7969-21347 (α-Isomer) 8612-13906 (β-Isomer) 5667-11445 (Endosulfan sulphate)
Bioakkumulation (log Pow)	4,7
BCF	BCF (Fisch): 5000
aquatische Toxizität	Chronischer NOEC für alle aquatischen Organismen < 0,01 mg/l NOEC (Fisch) (Oncorhynchusmykiss): 0,05 µg/l
Einstufung:	
Klassifizierung	T: giftig Xi: reizend N: Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3 - stark wassergefährdend
R+S Sätze	R 24/25-36-50/53 S1/2-28-36/37-45-60-61

Toxizität und Umweltverhalten

Endosulfan ist ein Kontakt- und Mageninsektizid für eine breite Vielfalt von Insekten und Milben. Endosulfan ist hoch bioakkumulativ bei konstanter Exposition und sehr toxisch gegenüber einer Vielzahl von Organismen, bei hoher akuter und chronischer Toxizität gegenüber Vertebraten (neurotoxische Wirkung). Es gibt Anzeichen dafür, dass der Stoff eine potenziell endokrin wirksame Substanz ist.

Unter natürlichen Bedingungen wird Endosulfan durch abiotische Hydrolyse, Oxidation und Metabolisierung in verschiedene Metabolite abgebaut. Eines der wichtigsten Abbauprodukte für die Umwelt ist Endosulfansulfat. Endosulfan und Endosulfansulfat sind in Böden und Sedimenten hoch persistent.

Endosulfan kann als semi-volatile Substanz betrachtet werden. Aufgrund der Dampfdruckwerte (Tabelle **91-1**) ist atmosphärischer Transport anzunehmen (OSPAR (2004)).

Im Rahmen von OSPAR wurde Endosulfan als PBT eingestuft.

92 Stoffspezifische Regelungen

92.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Endosulfan: prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten. Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben. Der Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe) enthält Vorgaben für tägliche Fracht bzw. die Konzentration von Endosulfan und seine Derivate im Abwasser:
 - 0,23 g/Tag bzw. 15 µg/l (Stichprobe) für die Herstellung und Formulierung von Endosulfan im gleichen Betrieb,
 - 0,03g/Tag bzw. 30 µg/l (Stichprobe) für die Formulierung von Endosulfan.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EG:** Mit der Entscheidung 2005/864/EG der Kommission im Dezember 2005 wurde festgelegt, dass Endosulfan nicht als zugelassener Wirkstoff in den Anhang I der Richtlinie übernommen wird.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für alle Pestizide ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung: Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Endosulfan in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem

Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

- **OSPAR Marine Konvention:** Einstufung von Endosulfan als "Chemical for Priority Action" im Rahmen der OSPAR Hazardous Substance Strategy.

92.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 92-1: Zielvorgaben (ZV) für Endosulfan im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,005 µg/l	UBA 2006
Deutschland	ZV	T	0,1 µg/l	UBA 2006
Rhein	ZV	A	0,001 µg/l	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,005 µg/l ZHK: 0,01 µg/l	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

92.3 Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Endosulfan sind in Deutschland Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln festgelegt. Für verschiedene Lebensmittel gelten Höchstmengen von 0,01 – 0,1 mg/kg.
- **EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005/EG:** Für Endosulfan gelten Höchstmengen an Rückständen auf verschiedenen Lebensmitteln: 0,004 mg/kg – 0,5 mg/kg festgelegt.

93 Monitoring-Ergebnisse

3.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Durch Festphasenextraktion und anschließender GC/ECD-Analytik lässt sich Endosulfan bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen (Böhm et al. (2002)).

93.1 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁸⁴. Die Ergebnisse sind in Tabelle 93-1 zusammengefasst (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 93-1: Ergebnisse der Länderabfrage für Endosulfan

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Endosulfan		nicht relevant (7)	nicht relevant (5)	(geringe Funde in Nds, Bay, LAWA)	nicht relevant

Endosulfan wurde bei den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) im Zeitraum von 2001-2003 nicht mehr berücksichtigt (UBA (2004)).

93.2 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Bei der Bewertung der Endosulfankonzentrationen besteht häufig das Problem, dass die Bestimmungsgrenzen über dem Qualitätsziel liegen, so dass oft kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich einer Überschreitung oder Einhaltung des Qualitätsziels erhalten wird.

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für α -Endosulfan im Wasser der ZHK-UQN (Endosulfan 0,01 $\mu\text{g/l}$, EU-Entwurf 2006) in drei Messreihen eindeutig (siehe Tabelle 93-2) und möglicherweise auch in weiteren Messreihen überschritten: 9 Messreihen wiesen eine Konzentration < 0,02 $\mu\text{g/l}$ und 12 Messreihen eine Konzentration < 0,05 $\mu\text{g/l}$ auf. Der JD-UQN beträgt 0,005 $\mu\text{g/l}$ (EU-Entwurf 2006) und wurde möglicherweise in mehreren Messreihen nicht eingehalten: In 90 Messreihen wurde ein Mittelwert < 0,01 $\mu\text{g/l}$, in 9 Messreihen ein Mittelwert < 0,02 $\mu\text{g/l}$ und in 8 Messreihen ein Mittelwert < 0,05 $\mu\text{g/l}$ ermittelt. Insgesamt wurden 232 Messreihen berücksichtigt.

Tabelle 93-2: Überschreitung des ZHK-UQN von Endosulfan als α -Endosulfan in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005)).

Fluss	Messstation	Jahr	Maximalwert [$\mu\text{g/l}$]
Havel	Hennigsdorf	2002	0,0104
Havel	Potsdam	2002	0,0123
Vechte	Gemeinde Wettring	2003	0,0580

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für β -Endosulfan im Wasser der ZHK-UQN (Endosulfan

⁸⁴ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

0,01 µg/l, EU-Entwurf 2006) in drei Messreihen eindeutig (Tabelle 93-3) und möglicherweise auch in weiteren Messreihen überschritten. Die Maximalwerte betragen in 23 Messreihen < 0,02 µg/l und in zwei Messreihen < 1 µg/l. Der JD-UQN für Endosulfan von 0,005 µg/l wurde möglicherweise ebenfalls überschritten, denn 60 Messreihen wiesen einen Mittelwert < 0,01 µg/l, 23 Messreihen einen Mittelwert < 0,02 µg/l und zwei Messreihen einen Mittelwert < 1 µg/l auf. Insgesamt wurden 186 Messreihen berücksichtigt.

Tabelle 93-3: Überschreitung des ZHK-UQN von Endosulfan als β-Endosulfan in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005)).

Fluss	Messstation	Jahr	Maximalwert [µg/l]
Oder	Frankfurt	2003	0,0261
Oder	Frankfurt	2004	0,0119
Havel	Potsdam	2002	0,0126

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde Endosulfansulfat im Jahr 2002 an drei Messstellen im Wasser der Nordsee in einer Konzentration < 0,0002 µg/l gemessen.

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Endosulfan ist im Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel (LAWA 2003) in der wirkstoffbezogenen Auswertung nicht aufgeführt. Folglich gehört es nicht zu den 20 häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen in oberflächennahem Grundwasser Deutschlands.

94 Produktion und Verwendung

94.1 Produktion in Deutschland und Europa

Endosulfan kann durch Reaktion von Hexachlorcyclopentadien mit cis-Buten-1,4-diol zu dem bityklischen Dialkohol gefolgt von einer Veresterung und Zyklisierung mit Thionylchlorid dargestellt werden. Laut Source Screening (2004) gibt es nur noch eine Produktionsstätte für Endosulfan in Europa. In Europa gibt es nur eine Produktionsstätte für Endosulfan (Fa. Aventis in Frankfurt). Die Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005 ergeben eine Ausfuhr von über 1000 Tonnen Endosulfan (BVL (2005)). Eurochlor gibt die durchschnittliche Produktion in Europa mit 600 Tonnen pro Jahr an (Eurochlor (2000)).

94.2 Verwendungen

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 und im Forst gegen Käfer, z. B. Rapsglanzkäfer, Raupen, Afterraupen, Laub- und Nadelholzläuse und Lärchenblasenfuß eingesetzt. Endosulfan wurde nicht in den Anhang I der Pflanzenschutzmittelrichtlinie übernommen und ist damit in Europa nicht mehr als Wirkstoff zugelassen.

95 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 95-1: Relevante Emissionspfade für Endosulfan – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	Nachweisbarkeit in Regenwasser deutet zumindest für einige Regionen in Europa Relevanz für den Luftpfad an.
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	1	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S9 Industrielle Aktivitäten	1	
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) (Produktion von Endosulfan)		Nur noch eine Produktionsstätte in Europa . Produktionsmenge in Deutschland (Aventis, Frankfurt) unbekannt,
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Für die einzige Produktionsstätte von Endosulfan in Europa (Aventis in Frankfurt am Main) wird eine Abwasserkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze von 0,05 µg/l angegeben (OSPAR (2004), Quelle: Aventis Crop Science). Damit kann dieses Werk zwar als potenzielle, jedoch nicht als aktuelle Quelle für Endosulfan angesehen werden

Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze sowohl von α-Endosulfan als auch von β-Endosulfan im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,01 µg/l. Der Median und die 90 %-Perzentil-Werte sowie die maximale Konzentration von α-Endosulfan und auch von β-Endosulfan in Abläufen kommunaler Kläranlagen waren kleiner als die Bestimmungsgrenzen.

Die Anwendung von Endosulfan ist in Deutschland verboten und die verbleibende Produktion erfolgt nach den Vorgaben der Abwasserverordnung. Weitere Einträge von Endosulfan in die Umwelt sind derzeit nicht zu erwarten.

96 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Die weitreichendste Maßnahme zur Emissionminderung stellt die Nicht-Zulassung von Endosulfan auf EU-Ebene dar. In Hinblick auf industrielle Einleitung aus der

Produktion stellt die Umsetzung der Abwasserverordnung die wichtigste Maßnahme dar.

Allerdings wurden auch in den letzten Jahren immer wieder Überschreitungen der Qualitätsziele der Wasserrahmenrichtlinie im Monitoring festgestellt (siehe Kapitel 93.2). Mit Hilfe eines verbesserten Monitorings könnte das tatsächliche Ausmaß der Belastungen ermittelt werden. Neue Einträge von Endosulfan in Gewässer können nur aus illegalen Anwendungen oder Einleitungen stammen. Auch wenn generell über das konkrete Ausmaß der Anwendung von verbotenen Pflanzenschutzmitteln nur wenige Informationen vorliegen, deuten die Ergebnisse verschiedener Berichte und Veröffentlichungen aus den letzten Jahren jedoch darauf hin, dass Verstöße gegen Bestimmungen zum Umgang mit Pflanzenschutzmitteln nicht vernachlässigbar sind (BMU (2005)). Hier stellt die angemessene Kontrolle die wichtigste Maßnahme zur Emissionsbegrenzung dar.

97 Literatur

- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BVL (2005): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2004.
- ESIS: European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 14.09.2006).
- EU-Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Priority Substance No. 14, Endosulfan (α -Endosulfan & β -Endosulfan & Endosulfan sulphate), January 2005.
- Eurochlor (2000): Fact sheets for identification of priority hazardous substances, Brüssels
- Frimmel et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben.
- GESTIS: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 14.09.06).
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- OSPAR (2004): OSPAR background document on Endosulfan Update, OSPAR Commission 2004.
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin.
- Source Screening (2004): Source screening of priority substances under the WFD, Results for (14) Endosulfan (priority substance under review), March 2004
- UBA (2006): Umweltbundesamt: Wasser – Oberflächengewässer, Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm#3.
- UBA (2004): Umweltbundesamt: Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.

UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 — 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Hexachlorbenzol

Übersicht

Hexachlorbenzol (HCB) ist eine toxische, bioakkumulierende Verbindung, die international als POP (Persistent Organic Pollutant) und im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurde. HCB ist chemisch sehr stabil und praktisch nicht abbaubar. Aufgrund des hohen Dampfdrucks ist HCB in der Umwelt mobil und verbreitet sich ubiquitär. Die LAWA-Zielvorgaben für HCB in Oberflächengewässern wurden im Zeitraum 2002-2004 häufig überschritten, bei den Bestandsaufnahmen zur WRRL wurde der Stoff jedoch von der Mehrzahl der Bundesländer als nicht relevant eingestuft. In Deutschland ist die HCB-Produktion seit 1993 eingestellt. HCB wird nicht mehr gezielt eingesetzt, fällt aber teilweise als Neben- oder Abfallprodukt an. Wichtige Emissionspfade sind die Verwendung von Nebelmunition, die Produktion organischer chemischer Grundstoffe, die Metallindustrie und Verbrennungsanlagen. Die wichtigsten Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind die Einstellung des Gebrauchs von Nebelmunition, der Einsatz HCB-freier

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopoll - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Hexachlorbenzol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	209
2	Stoffspezifische Regelungen	210
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	210
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	211
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	212
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	212
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	212
3	Monitoring-Ergebnisse	213
3.1	Analytik	213
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	213
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	215
4	Produktion und Verwendung	216
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	216
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	216
5	Emissionen in Gewässer.....	216
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	221
7	Literatur	222

98 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 98-1: Stoffeigenschaften von Hexachlorbenzol (BgVV, 2001; EUROCHLOR, 2000; LUBW, 1995; GESTIS; 2006)

Hauptname:	Hexachlorbenzol
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	118-74-1
EINECS- Nummer	204-273-9
Synonyme	Hexachlorbenzen; Amatin; HCB; Perchlorbenzol; Hexachlorbenzene (englisch)
Summenformel	C ₆ Cl ₆
Molmasse	284,784 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	weiß bis gelb-grau
Erscheinungsbild	Kristalle (Nadeln), Pulver;
Geruch	apothekenartig
Wasserlöslichkeit	0,010 mg/l bei 20,0°C
Verteilungskoeffizient log pow	5,310
Fettlöslichkeit	sehr lipophil
relative Dichte	1,5691
Dampfdruck	0,00002 kPa bei 25,0°C
Schmelzpunkt	229,0°C
Siedepunkt	309,0°C bei 101,3 kPa
Brennbarkeit	brennbar, sublimierbar
Explosivität	nicht explosiv
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Biologisch nicht abbaubar, unter geeigneten Bedingungen kann jedoch ein Primärabbau stattfinden. 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	Stark sorbierende und in der Nahrungskette akkumulierende Substanz. Entsprechend hohe BCF-Werte.
Toxizität/Ökotoxizität	Geringe akute Toxizität, chronische Toxizität, kanzerogene und teratogene Wirkungen. Hohe Toxizität gegenüber Kleinkrebsen und Fischen.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	1
MAK-Wert ⁸⁵	150 µg/l (Biologischer Arbeitsplatz-Toleranz-Wert)
R+S Sätze	R 45 – 48/25

⁸⁵ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

99 **Stoffspezifische Regelungen**

99.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Hexachlorbenzol: prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Für Hexachlorbenzol wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe, Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktionsspezifische Anforderungen festgelegt: 1,5 g/t (Herstellung von PER und CCl₄ durch Perchlorierung); 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. Es ist ein produktionsspezifischer Frachtwert von 0,3 mg je Tonne chlorierend behandeltes Aluminium (Legierung) einzuhalten.
- **Regelungen über den Summenparameter AOX (halogenhaltige organische Verbindungen):** In einer Reihe von Regelwerken (u. a. in der AbwV) 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.
 - **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** 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. HCB gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG (ehemals RL 76/464/EWG):** Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.

-
- **EU-Emissionsgrenzwertrichtlinie 88/347/EWG:** setzt Emissionsgrenzwerte für HCB für verschiedene Industriebetriebe sowie Qualitätsziele fest.
 - **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
 - **Stockholmer Übereinkommen** zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor persistenten organischen Schadstoffen (POP) von 2001/**POP-Protokoll** unter dem Übereinkommen der UN-ECE von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigungen von 1998: in 2002 durch die Bundesrepublik Deutschland ratifiziert. 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. Die Verwendung als Pflanzenschutzmittel ist verboten. In der EU umgesetzt über **POP-Verordnung der EU (850/2004)**: HCB in Anhang I – Liste der verbotenen Stoffe – und Anhang III – Liste der Stoffe, die Bestimmungen zur Verringerung der Freisetzung unterliegen – aufgeführt. Mitgliedstaaten müssen innerhalb von 2 Jahren Verzeichnisse für die Freisetzung in Luft, Gewässer und Boden erstellen.
 - **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. HCB-Emissionen größer als 10 kg/Jahr in die Luft oder 1 kg/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.
 - **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von HCB: in die Luft: 10 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.
 - **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** HCB steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß den in der Verordnung geforderten Informationen.

99.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 99-1: Zielvorgaben (ZV) für Hexachlorbenzol im Wasser ($\mu\text{g/l}$)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,01 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	F	0,001 $\mu\text{g/l}$ 40 $\mu\text{g/kg}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	T	0,1 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Elbe	ZV	A	0,001 mg/l	IKSE, 1998
Rhein		Fischerei	0,001 $\mu\text{g/l}$	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,0004 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 0,05 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,01 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 0,05 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006
EG	ZV		0,03 $\mu\text{g/l}$	Richtlinie 88/347/EWG

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“.

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006a)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

99.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchV - 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (2003):** (Umsetzung EU-Richtlinie 2000/76/EG). Maßnahmen und Grenzwerte für Dioxine/Furane wirken sich auch auf HCB aus, da Verhalten ähnlich ist.
- **EU-Abfallverbrennungsrichtlinie 2000/76/EG:** Maßnahmen und Grenzwerte für Dioxine/Furane (s. o.).

99.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung (PflSchAnwV, 1992):** Vollständiges Anwendungsverbot für HCB-haltige Pflanzenschutzmittel.

99.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** An private Endverbraucher dürfen nicht abgegeben werden: 1. krebserzeugende, erbgutverändernde und fortpflanzungsgefährdende Stoffe (Verweis auf EU-Richtlinie 76/769/EWG mit Hinweis auf die Stoffliste der EU-Richtlinie 67/548/EWG: in neuer konsolidierten Fassung ist HCB aufgeführt); 2. Stoffe und Zubereitungen, die HCB ab einer bestimmten Konzentration enthalten, die in der Richtlinie 76/769/EWG

festgelegt ist; verschiedene Ausnahmen (z. B. Kraftstoffe, Mineralölerzeugnisse, Brennstoffe und Zubereitungen, die als Künstlerfarben abgegeben werden).

- **Kosmetikverordnung (KosmetikV, 2005):** HCB darf nicht zum Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln verwendet werden.
- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** HCB eingestuft als krebserzeugend Kategorie 2 mit Beschränkungen für verschiedene Anwendungen für Konzentrationen der Stoffe in Kategorie 2.
- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 304/2003/EG:** Hexachlorbenzol unterliegt dem PIC-Verfahren.
- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 2445/92/EWG (an nicht-EU-Staaten, ergänzt durch 3135/94/EG):** Hexachlorbenzol ist im Anhang I unter den Chemikalien aufgeführt, die in Europa verboten oder strengen Beschränkungen unterworfen sind.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 79/117/EWG:** verbietet das Inverkehrbringen von HCB-haltigen Pflanzenschutzmitteln.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EWG:** über die **Richtlinie 2005/53/EG** ist ein Reinheitsgrenzwert für HCB in Chlorthalonil angegeben (0,01 g/kg), der in den Anhang I dieser Pflanzenschutzrichtlinie aufgenommen wird.

100 Monitoring-Ergebnisse

100.1 Analytik

DIN 38407-F 2 (Ausgabe Februar 1993): Bestimmungsverfahren ist die GC/ECD-Analytik nach einer Festphasenextraktion. HCB lässt sich bis zu einer Grenze von 0,025 – 0,04 µg/l nachweisen (EPA 525). An den Messstationen der Elbe (IKSE, 2005) schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im deutschen Teil zwischen 0,07 µg/kg und 3 µg/kg.

100.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schadstoffbelastungen erfolgt anhand der von der LAWA erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Der Vergleich der Zielvorgaben für organische Umweltchemikalien erfolgt in der Regel anhand des 90-Perzentils. HCB reichert sich am Schwebstoff an, deshalb werden zur Bewertung der Belastung mit HCB vorrangig Daten der Schwebstoffphase genutzt. Der Vergleich ergibt für die Jahre 2002 bis 2004 eine häufige Überschreitung für Hexachlorbenzol. Belastungsschwerpunkte mit HCB liegen an Elbe und Mulde sowie im Oberrheingraben vor (BMU, 2006a). Die höchsten HCB-Konzentrationen werden in Deutschland in der Elbe gemessen mit steigender Tendenz hin zur Grenze der Tschechischen Republik (zum Teil mit Werten über 320 µg/kg; LAWA, 2004).

Tabelle 100-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben⁸⁶, b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EG QZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN: Mittelwert, ZHK: zulässige Höchstkonzentration; BMU, 2006a)

	ZV A	ZV T	ZV F	EG QZ	UQN	ZHK-UQN
WRRL	0,01 µg/l	0,1 µg/l	0,001 µg/l 40 µg/kg	0,03 µg/l	0,0004 µg/l	0,05 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	10 – 25 %	< 10 %	10 – 25 %	0	> 25 %	10 – 25 %

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

⁸⁶ ZV A = Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“; ZV T = Schutzgut „Trinkwasserversorgung“; ZV F = Schutzgut „Berufs- und Sportfischerei“.

Tabelle 100-2:

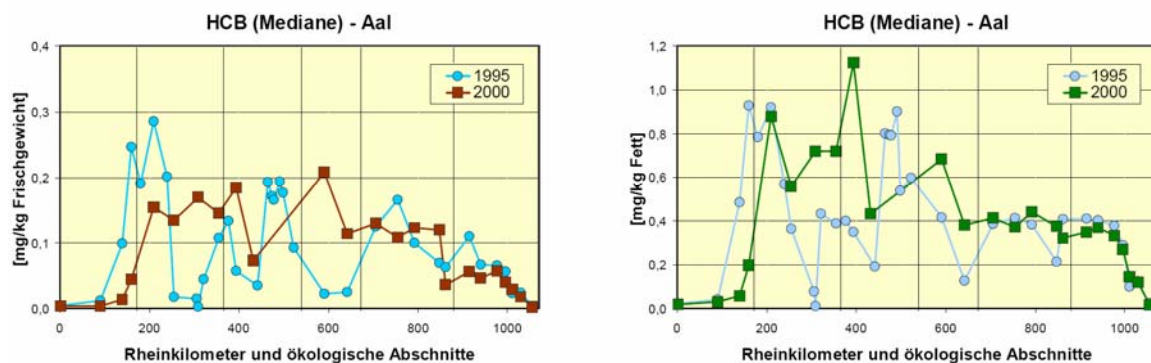
Belastungssituation für HCB in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)⁸⁷

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	EQS-Juli 2005		
HCB	4	relevant (3); nicht relevant (6)	relevant (5); nicht relevant (3)	relevant	unklar

100.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Aufgrund der Stoffeigenschaften ist von einer Anreicherung in Böden und Sedimenten sowie in der Nahrungskette auszugehen. Nach BMU (2006b) und IKS (2002a) zeigen die Analysen von Aalen im Rhein für die Jahre 1995 und 2000 weitgehend konstante HCB-Gehalte (s. Abbildung 100-1). Bei Untersuchungen der Rheinschwebstoffe in 2003 wies HCB unter den CKW die höchsten Gehalte auf (BfG, 2004), was auf eine Abfolge von Hochwasserereignissen und eine hierdurch bedingte Resuspendierung von Altsedimenten zurückzuführen sein kann. Insgesamt ist jedoch im langfristigen Trend eine Abnahme der HCB-Konzentrationen in den Schwebstoffen zu verzeichnen (IKS, 2002b). Die mittleren HCB-Konzentrationen in den Schwebstoffen am Mittel- und Niederrhein sind in den letzten 10 Jahren von etwa 100 µg/kg auf 30 µg/kg zurückgegangen (BfG, 2004).

Abbildung 100-1: Mediane der Konzentrationen an Hexachlorbenzol in Aalen im Rheinverlauf (IKS, 2002a)



Bei der Elbe ist die HCB-Belastung seit den 1980er Jahren zurückgegangen. Bei Schnackenburg wurde für 2004 eine HCB-Jahresfracht von 19 kg/a ermittelt. Im Vergleichsjahr 1987 betrug die HCB-Menge 190 kg/a. Im Körperfett von Aalen aus dem Raum Schmilka war HCB im Vergleich zu Gehalten im Wasser um den Faktor 61.000 angereichert (Messung 2002). Dadurch liegt Gehalt bei einem großen Prozentsatz der Aale noch immer über der Höchstmenge für Lebensmittel, weshalb sie nicht vermarktet werden dürfen (ARGE, 2002; ARGE 2004).

⁸⁷ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (EQS).

Tabelle 100-3:

Jahresfrachten der Elbe – Entwicklung zwischen 1987 und 2004 (ARGE, 2002; ARGE, 2004)

		1987	1989	2002	2004	Änderung (%)
HCB	kg/a	190	140	110	19	-90 %

Für die deutschen Meeres- und Küstengewässer wurde in den Jahren 2002 bis 2004 keine Überschreitung der UQN (0,03 µg/l) bzgl. Hexachlorbenzol festgestellt (UBA, 2005).

101 Produktion und Verwendung

101.1 Produktion in Deutschland und Europa

Hexachlorbenzol wurde intensiv als Fungizid (Saatbeizmittel) verwendet, jedoch ist die Anwendung in den meisten Ländern seit Ende der 1970er Jahre eingeschränkt oder verboten. In der industriellen Anwendung wurde Hexachlorbenzol als Weichmacher und flammhemmender Zusatz zu Kunststoffen und Schmiermitteln verwendet. HCB wurde in Deutschland, der einzigen bekannten Produktionsstätte in Europa, bis 1993 hergestellt (Böhm et al., 2002). Die ehemaligen Hersteller sind noch in der europäischen Datenbank ESIS zu finden (s. Tabelle 18-2).

Tabelle 101-1: Ehemalige Hexachlorbenzol-Hersteller in Europa (ESIS, 2006)

Land	Hersteller, Standort
Deutschland	Beyer AG, Leverkusen
	Dow Deutschland Inc., Stade
	Wacker-Chemie GmbH, Burghausen

101.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Alle Anwendungen (s. o.) sind in Europa seit längerer Zeit verboten (EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 79/117/EWG, EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG, POP-Verordnung 850/2004/EG).

102 Emissionen in Gewässer

Trotz des Anwendungsverbots kann HCB weiterhin in kleinen Mengen in die Umwelt gelangen. Quellen sind beispielsweise die Nutzung anderer chlorierter Pflanzenschutzmittel, der frühere Einsatz im Holzschutz, die unvollständige Verbrennung von kohlenstoff- und chlorhaltigen Substanzen, Altlasten sowie der Anfall als unbeabsichtigtes Nebenprodukt und damit verbundene Emissionen bei der Produktion und Verarbeitung von chlorierten Lösungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln und Aromaten (Böhm et al., 2002). Die Eintragspfade in die Umwelt 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).

Die in der Tabelle 15-1 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass HCB relativ mobil und persistent ist. Aufgrund dieser Eigenschaften tritt HCB ubiquitär auf. Es kann

luftgetragen über weite Entfernungen transportiert werden und wird aus der Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition entfernt.

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 102-1: Relevante Emissionspfade für HCB – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004)

Quelle/Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, direkte Dränung)	2	
Punktförmige Emissionsquellen		
S9 Industrielle Aktivitäten	2	
S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU)		
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)		
Organische chemische Grundstoffe Perchlorethylen und Tetrachloride Produktion Anlagen zur Herstellung von Vinylchloride	1 1 2	Hexachlorbenzol kann bei einer Reihe von Chlorierungsprozessen als Rückstand anfallen (Chlorolyseanlagen zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen sowie die VC-Herstellung; Böhm et al., 2002).
Chloralkalielektrolyse	1	
Mineralöl- und Gasraffinerien	1	
Anlagen zur Gummiverarbeitung	2	
Herst. und Gebrauch von Feuerwerken	2	HCB kann in Feuerwerksmaterial enthalten sein (EU, 2004).
Anlagen zur Herst. von pyrotechnischen Produkten	2	
Metallindustrie	1	Bei der Nichteisenmetallherstellung kann HCB bei der Chlorraffination von Aluminium entstehen (Böhm et al., 2002).
S10 Müllbehandlung		
S10.1 Deponien	2	Trotz der starken Adsorption an organischem Material ist HCB im Boden unter Umständen mobil. Insbesondere beim Auftreten organisch belasteter Sickerflüssigkeiten ist eine Kontamination des Grundwassers nicht auszuschließen (LUBW, 1995).
S10.2 Müllverbrennung	2	
S11 Emissionen aus belasteten Böden		
S11.1 Belastete Sedimente	2	bei Hochwasser Belastungen durch freigespülte, stark belastete Altsedimente (MUNLV, 2004)
S11.2 Belastete Böden	2	
Emissionen in die Atmosphäre		WHO (2003): große Bedeutung weiträumiger Luftverschmutzung; MSCE-POP Modellberechnungen (Shatalov et al, 2001): die höchsten Emissionen in einigen Regionen von Deutschland und Russland (für Deutschland, 1995: 1555 kg/a);
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	2	
A5 Aus Industrie (IVU-Anlagen) (Herst. von Zementklinker (>500t/d), Kalk (>50t/d), Mineralien (>20t/d) oder Keramischen Produkten (>75t/d), sekundäre Aluminium Industrie und Müllverbrennungsanlagen)	1	mögliche HCB- Quellen (UN/ECE-POP-Protokoll): Abfallverbrennung (inkl. Mitverbrennung), thermische metallurgische Prozesse, Verwendung von chlorierten Brennstoffen in Verbrennungsanlagen
A7 Aus Müllbehandlung/-entsorgung	2	HCB kann als unerwünschtes Produkt bei Verbrennungsprozessen

Quelle/Pfad	*	Anmerkungen
		organischer Substanzen in Gegenwart von Chlorverbindungen entstehen; Verhalten ähnlich wie Dioxin (EU, 2004).
A8 Von kontaminierten Böden (Altlasten)	2	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für HCB sind in Tabelle 19-2 zusammengefasst. Im EPER haben vier Unternehmen HCB- Emissionen gemeldet, die in

Benzol		Europäische Union		Deutschland		% D an EU
Abfrage am 01.08.2006		Luft		Luft		
IVU	Quellenkategorie	[kg/a]	%	[kg/a]	%	%
1.1.	Verbrennungsanlagen > 50 MW	8810	0,2			
1.2.	Mineralöl- und Gasraffinerien	2062410	52	134970	39,7	6,5
1.3.	Kokereien	44300	1,1	2710	0,8	6
1.4.	Kohlevergasungs- und -verflüssigungsanlagen	57450	1,5			
2.1.ff	Metallindustrie, Röst- und Sinteranlag., Metallgewinnung	567630	14	155790	46	27
3.1.ff	Herstellung von Zementklinker, Glas u. a.	126070	3,2	21680	6,4	17
4.1.	Organische chemische Grundstoffe	1014190	26	10610	3,1	1
4.2./4.3.	Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel	18040	0,5	2890	0,9	16
5.1./5.2.	Entsorgung gefährlicher Abfälle	27870	0,7			
6.1.	Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe	5750	0,2			
6.7.	Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel	7960	0,2			
6.8.	Herstellung von Kohlenstoff oder Elektrographit	20850	0,5	10880	3,2	52
	Total	3961330	100	339530	100	8,6

aufgezeichnet sind. Alle Emissionen sind Direkteinleitungen in Oberflächengewässer und stammen aus der chemischen Industrie. Nach EPER (2004) wurden bei der Prüfung der Daten Emissionsmeldungen zu HCB aus den Bereichen organische/anorganische Chemikalien, Abfallbehandlung, Deponien sowie Oberflächenbehandlung vermisst.

Tabelle 102-2: EPER: Industrielle Hexachlorbenzol-Emissionen in Europa und Deutschland (EPER, Daten von 2001)

Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I	Europäische Union		Deutschland		% D an EU
	Wasser direkt		Wasser direkt		
	kg/a	%	kg/a	%	
4.1. Organische chemische Grundstoffe	13,6	88	6	100	44
4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel	1,88	12	0	0	0
Σ	15,48	100	6	100	38

Tabelle 102-3: EPER: Industrielle Direkteinleiter von HCB (EPER, Angaben für 2001)

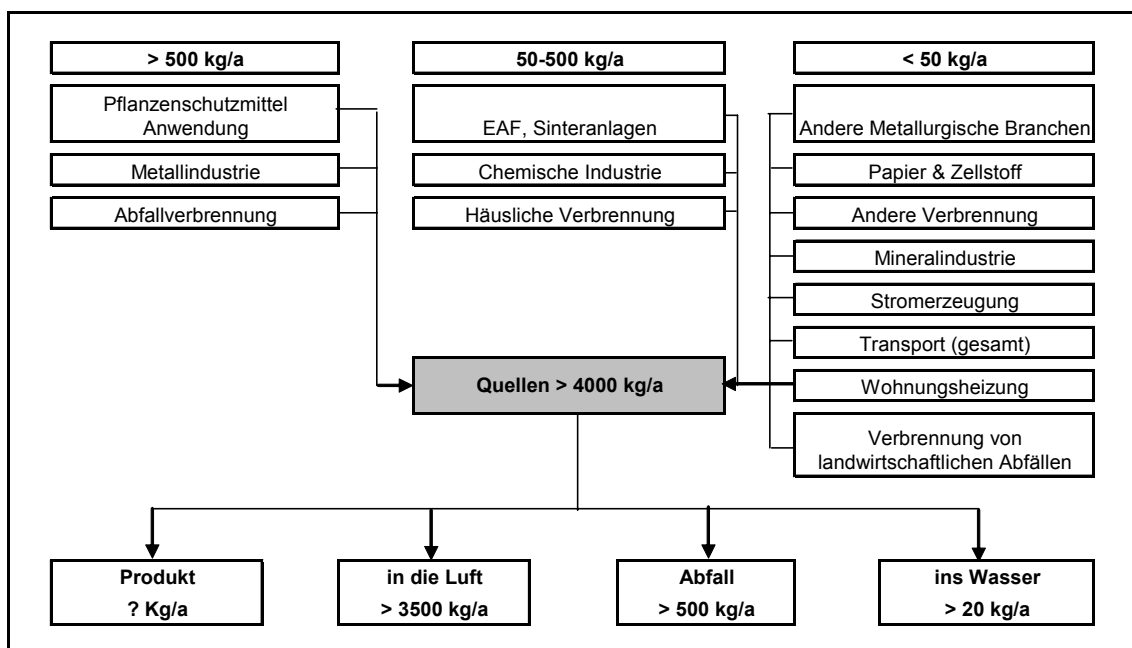
Land	Unternehmen	Emissionen Wasser Direkt (kg/a – 2001)
Frankreich	Atofina	2
Deutschland	Dow Deutschland GmbH & Co.	6
UK	Ineos Chlor Ltd	1,88

Belgien	Solvic SA	5,6
Europa	Gesamt	15,48

Zur Umsetzung des Stockholmer POP-Abkommens wurde auf europäischer Ebene eine Studie durchgeführt mit dem Ziel, die POP-Emissionen abzuschätzen und Maßnahmen zur Minderung der Einträge zu identifizieren und zu bewerten (Bipro, 2006). Für HCB sind die EU-weiten Emissionsabschätzungen in Abbildung 102-1 zusammengefasst. Zur Abschätzung wurden spezifische Emissionsfaktoren für die einzelnen Industriebereiche verwendet, die in

Tabelle 102-4 mit aufgeführt sind. Besondere Relevanz besitzen danach die Einträge über Pflanzenschutzmittel, die durch den Einsatz von Chlorthalonil bedingt sind. In diesem Mittel kann HCB als Verunreinigung in relativ hohen Konzentrationen enthalten sein. Über die Richtlinie 2005/53/EG wird allerdings ein Grenzwert für HCB in Chlorthalonil von 0,01 g/kg festgelegt, der deutlich unter dem in den Abschätzungen verwendeten Emissionsfaktor liegt. Die Emissionsabschätzungen sind insgesamt mit großen Unsicherheiten behaftet, wie an den weiten Spannen der Emissionsfaktoren zu erkennen ist.

Abbildung 102-1: Abschätzung der HCB-Emissionen für die EU-25 (Bipro, 2006)



K:\NIP\321249 - Prioritäre Stoffe II\3_Zwischenberichte_Papiere\fact sheets\Arbeitsverzeichnis_Manuel\HCB.xls

Tabelle 102-4: Abgeschätzte HCB-Luftemissionsfrachten für die EU-25 sowie spezifische HCB-Emissionsfaktoren nach Bipro (2006)

Branche	Fracht (kg/a)	Emission sfaktor (mg/t)	Bereich (mg/t)	Bezugsgröße und Datenbasis
kommunale Abfallverbrennung	50	1	0,15 – 1	Default Emissionsfaktor UNECE Guidebook (UNECE Guidebook niedriger als im Bericht der Mitgliedstaaten an das EMEP ⁸⁸)
Verbrennung gefährlicher Abfälle	0,7	0,15	0,1 – 19	Industriedaten
Metall (gesamt)	1300 – 2000	9,8		Länderberichte an das EMEP (Daten zu Teilbereichen im UNECE Guidebook und Daten von IT, JP und PL)
- Sinteranlagen	300	2,3	0,003 - 10	Konzentrationsdaten aus Polen und Korea (im UNECE Guidebook 0,03 mg/t)
- Lichtbogenschmelzöfen (EAF)	150	2	0,7 – 2,3	Daten aus Japan
- Eisen-Gießereien	0,4	0,04		Konzentrationsdaten aus Polen
- Nichteisen-Metallgießereien	1600	500		Standard Emissionsfaktoren UNECE Guidebook
- primärer Kupfer	15	11		gemessene Konzentrationen in Polen
- sekundärer Kupfer	20	20	17 – 39	basiert auf Daten aus Polen und Japan
- sekundäres Aluminium	40	ca. 20	0,01 – 38	basiert auf Daten aus Polen und Japan
- sekundärer Zink	10	ca. 10	0,01 – 36	basiert auf Daten aus Polen und Japan
- Magnesium		300	90 – 3000	Standard Emissionsfaktoren UNECE Guidebook
- Blei		0,3		basiert auf Daten aus Italien
- Messing		15		basiert auf Daten aus Italien
- Edelmetalle		204		basiert auf Daten aus Japan
Zement	2	0,01	0,01 – 0,2	Standard Emissionsfaktoren UNECE Guidebook
Kalk	0,2	0,008		basiert auf Daten aus Japan
Papier und Zellstoff	1,2	0,009		basiert auf Daten aus Japan
Chemische Industrie	200	(per capita)	0,07 – 10000	basiert auf UK-Daten; (Daten nur für Teile der Chemischen Industrie vorhanden. Berechnung auf Basis von Per Capita Daten. Emissionsfaktoren des UNECE Guidebook ein vielfaches höher als in japanischen Bericht)
Stromerzeugung	20	0,01		EMEP-Berichte von 6 Mitgliedsstaaten
häusliche Verbrennung	200	0,5	0,06 – 0,1	EMEP-Berichte von 6 Mitgliedsstaaten (Emissionsfaktoren des UNECE Guidebook (0,01 – 0,06 mg/t) liegen niedriger als die des EMEP 2003)
landwirtschaftliche Abfallverbrennung	10	1		basiert auf Daten aus Österreich und Polen
Straßenbeförderung	17	0,06	0,0 – 0,3	EMEP-Berichte von Frankreich, Österreich, Polen
Anwendung von Pflanzenschutzmitteln	2000	per capita	2000 – 64000 kg/y	beste Schätzung über den <i>per capita</i> Ansatz. Variation im Gehalt von Unreinheiten (draft technical guideline HCB; UNECE Guidebook)
Chlorthalonil	2500 - 5000	500000		<i>worst case</i> Szenario gerechnet über die Höchstkonzentration. Range gemäß der Variation in der produzierten Menge (draft technical guideline HCB)

MS = Member States

EMEP = European monitoring and evaluation programme under CLRTAP

⁸⁸ EMEP: wissenschaftliches Programm unter der Konvention über den grenzüberschreitenden Transport von Luftschadstoffen (LRTAP).

UNECE = United Nations Economic Commission for Europe

Für Deutschland wird derzeit im Rahmen der Umsetzung des Stockholmer POP Übereinkommens ein Emissionsinventar für unerwünscht freigesetzte POPs (u. a. HCB) erarbeitet. Ergebnisse liegen allerdings bislang noch nicht vor. In dem in 2006 erarbeiteten nationalen Durchführungsplan zum Stockholmer Übereinkommen wird als HCB-Emissionsquelle die Verwendung von Nebelmunition zu Ausbildungszwecken im militärischen Bereich genannt, über die jährlich fast 1.500 kg HCB freigesetzt wird (BMU, 2006b). Von der IKSE (2005) werden außerdem für die Elbe Einleitungen durch industrielle Direkteinleiter (chemische und pharmazeutische Industrie) in Höhe von 0,0009 t (1999) bzw. 0,0001 t (2000) aufgeführt.

Untersuchungen zu Hexachlorbenzol-Belastungen in den Kläranlagen Köln und Düsseldorf zeigten, dass in keiner der Abwasserproben (sowohl Zu- als auch Ablaufproben) Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/l) vorlagen. Im Klärschlamm wurde allerdings eine mittlere Belastung von 14 µg/kg festgestellt (Mittelwert aus 5 Messungen; MUNLV, 2004). Auch in Hessen und Sachsen konnten keine Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze im Ablauf von 10 bzw. 13 Kläranlagen festgestellt werden (BG = 0,04 und 0,05). In Klärschlammuntersuchungen in 2002 in Hessen wurden in 5 von 9 Proben HCB gefunden, mit einem Maximalwert von 0,011 mg/kg TR und ein Mittelwert von 0,007 mg/kg TR (ISA RWTH, 2005). Die zukünftige internationale Entwicklung der HCB-Luftemissionen aufgrund des POP-Protokolls wurde von Denier van der Gon et al. (2005) über zwei verschiedene Szenarien abgeschätzt (s. Tabelle 25-6). Nach der vollständigen Umsetzung des POP-Protokolls werden danach voraussichtlich die industrielle Verbrennung und Prozesse die größte Emissionsquelle bilden (82,4%) gefolgt von der Abfallverbrennung (10,2%). Unter den industriellen Prozessen besitzt die sekundäre Aluminiumherstellung die größte Bedeutung.

Tabelle 102-5: HCB-Luftemissionen in 2000 und Projektionen nach zwei Szenarien in der EU-25 in Hinsicht auf das POP-Protokoll (Denier van der Gon, 2005; in t/a)

Szenarien:	2000	2010	2015	2020
"Current Legislation and Ratification status"	18,2	8,0	8,2	8,4
"Full Implementation"	18,2	1,2	1,4	1,5

103 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

• **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der POP-Bestimmungen: Umstellung auf Prozesse, bei denen kein HCB als Beiprodukt entsteht. Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben; außerdem Revision der BVT-Blätter; im

EPER sind jedoch nur vier Industrieanlagen als HCB-Einleiter mit jeweils geringen Jahresfrachten eingetragen).

- **Landwirtschaft**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Verringerung der HCB-Gehalte im Pflanzenschutzmittel Chlorthalonil.
- **Altlasten/Altbergbau**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Sanierung von HCB-Altlasten in Sedimenten durch Ausbaggern aus dem Gewässerbett (insbesondere Abtrennung des feinkörnigen Materials, an das der Schadstoff vornehmlich gebunden ist).
- **Produkte:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Aktionsplan des Bundesministeriums für Verteidigung zum Ausstieg aus der Verwendung von Nebelmunition, bei deren Einsatz HCB gebildet wird (BMU, 2006b).
- **atmosphärische Deposition / Luftemissionen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der POP-Bestimmungen; Umsetzung IVU-Richtlinie (s.o.).
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Ersatz von Chlor und Chlorverbindungen als Zusatzstoffe in der sekundären Aluminiumproduktion (Denier van der Gon et al., 2005).

104 Literatur

- ARGE (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, 2002): Gewässergütebericht der Elbe 2002. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/02Guetebericht.pdf> (abgerufen am 29.06.2006)
- ARGE (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, 2004): Gewässergütebericht der Elbe 2004. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/04Guetebericht.pdf> (abgerufen am 29.06.2006)
- BfG: Jahresbericht 2003 (2004): Ergebnisse eines Forschungsprojekts für IKSR.
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin) (2001): Benzol.
- Bipro (2006): Identification, assesment and priorisation of EU measures to reduce releases of unintentionally produced/released Persistent Organic Pollutants. Final Report. BIPRO, Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen.
- BMU (2004): Bericht der Bundesregierung zur Umsetzung des Protokolls zu dem Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung betreffend persistente organische Schadstoffe. BMU, Berlin. www.bmu.de/files/bericht_luftverunreinigung.pdf
- BMU (2006a): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- BMU (2006b): Nationaler Durchführungsplan Bundesrepublik Deutschland. Stockholmer Übereinkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs), Berlin, 03.04.2006

-
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin
- Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Persistent Organic Pollutants Protocol and costs of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP Protocol, TNO report B&O-A R 2005/194.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 16.06.2006)
- EPER (2004): EPER Review Report. <http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf> (abgerufen am 03.07.2006).
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 16.06.2006)
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (16) hexachlorobenzene. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- EUROCHLOR (2000): Fact sheets for identification of priority hazardous substances, Brüssel.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002a): Kontamination von Rheinfischen 2000. Bericht Nr. 124-d. http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr124d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002b): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2000 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 123-d. http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr123d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- LAWA (2004): HCB Gütekarte 2000-2004. <http://osiris.uba.de:8081/gisu/dienste/Blondzik/atlantiskarten/hcb0204a4.jpg>
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>

-
- LUBW (1995): Alfaweb Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB). <http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/tba18-95/hcb.html> (abgerufen am 19.06.2006)
- MUNLV (Hrsg., 2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Shatalov, V. et al. (2001) Persistent organic pollutants, modelling results, concentrations and deposition fields. Moscow, EMEP Meteorological Synthesizing Centre – East.
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft. Zeitraum 2002 — 2004. http://www.wasserblick.net/servlet/is/34533/Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf
- WHO (2003): Health Risks of Persistent Organic Pollutants from long-range transboundary air pollution. WHO Regional Office for Europe, Kopenhagen, DK.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Hexachlorbutadien

Übersicht

Hexachlorbutadien (HCBD) ist eine toxische, bioakkumulierende organische Verbindung, die im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurde. Aufgrund seines relativ hohen Dampfdrucks ist HCBD in der Umwelt mobil und ubiquitär verbreitet. Die LAWA-Zielvorgaben für HCBD in Oberflächengewässern wurden in den letzten Jahren eingehalten. In Deutschland wird HCBD nicht hergestellt und nicht verwendet. HCBD kann allerdings als Neben- oder Abfallprodukt bei einigen chemischen Produktions- und Verbrennungsprozessen entstehen. Nach den Ergebnissen des Europäischen Emissionsinventars stammen der überwiegende Teil der gemeldeten Emissionen aus dem Bereich der organischen Grundstoffchemie. Wichtigster Ansatzpunkt zur weiteren Verringerung der Umweltbelastungen ist die Aufnahme von HCBD als Persistent Organic Pollutant (POP) in die Stockholm Konvention bzw. in das UNECE-Protokoll.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Hexachlorbutadien

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	226
2	Stoffspezifische Regelungen	227
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	227
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	228
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	228
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	228
3	Monitoring-Ergebnisse	229
3.1	Analytik	229
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	229
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment	230
4	Produktion und Verwendung	231
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	231
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	231
5	Emissionen in Gewässer.....	231
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	233
7	Literatur	234

105 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 105-1: Stoffeigenschaften von Hexachlorbutadien (Böhm et al., 2002; ESIS, 2006; GESTIS, 2006)

Hauptname:	Hexachlorbutadien
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	87-68-3
EINECS- Nummer	201-765-5
Synonyme	1,1,2,3,4,4-Hexachlor-1,3-butadien, HCBd, HCDB, Perchlorbutadien, Tripen, Hexachlorbuta-1,3-dien
Summenformel	C ₄ Cl ₆
Molmasse	359,57296 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Erscheinungsbild	viskose Flüssigkeit
Geruch	Terpentin ähnlich
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
Fettlöslichkeit	löslich
relative Dichte	1,682
Dampfdruck	0,02000 kPa bei 20,0°C
Schmelzpunkt	-21,0°C
Siedepunkt	215°C bei 101,3 kPa
Brennbarkeit	nicht brennbar
Explosivität	nicht explosiv
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolyse: hydrolytisch nicht abbaubar; geschätzte Halbwertszeit für die Verweildauer in der Hydrosphäre: Flüsse: 3 – 30 d; Seen: 30 – 300 d
Bioakkumulation	Relativ hoher Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, Bioakkumulation und Anreicherung in der Nahrungskette ist zu erwarten; für aquatische Organismen wurden experimentell BCF-Werte im Bereich von 1 – 19.000 bestimmt.
Toxizität / Ökotoxizität	Menschen: kanzerogen, genetische Schäden; hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	-
R+S Sätze	R 24/25 – 34 – 40 S 26 – 36/37/39 - 45

106 Stoffspezifische Regelungen

106.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Hexachlorbutadien: prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Für Hexachlorbutadien wurden in Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe, Anforderungen für halogenorganische Verbindungen) produktionsspezifische Anforderungen festgelegt (1,5 g/t bei der Herstellung von PER und CCl₄ durch Perchlorierung).
- **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.
 - **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** 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. HCBd gehört zu den Stoffen, deren Einleitung genehmigungspflichtig ist.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL 76/464/EWG): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.
- **EU-Richtlinie 88/347/EWG:** setzt Emissionsgrenzwerte für HCBd für verschiedene Industriebetriebe sowie Qualitätsziele fest.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. HCBd-Emissionen größer als 1 kg/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur

Meldungspflicht der Freisetzung von HCBd: in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

106.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 106-1: Zielvorgaben (ZV) für Hexachlorbutadien im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,5 µg/l	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	F	1,75 µg/l	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	T	1 µg/l	LAWA, 1998
Deutschland		Fish-Verbr.	0,001 µg/l	LAWA, 1998
Elbe	ZV	A	1,0 mg/l	IKSE, 1998
Rhein	ZV	Fluß	0,5 µg/l	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,003 µg/l ZHK: 0,6 µg/l	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,1 µg/l ZHK: 0,6 µg/l	EU, Entwurf 2006
EG	ZV		0,1 µg/l	Richtlinie 76/464/EWG, geregelt in 88/347/EWG

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“.

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

106.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchV - 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (2003):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 2000/76/EG) Maßnahmen und Grenzwerte für Dioxine/Furane wirken sich auch auf HCBd aus.
- **TA Luft (Ausgabe 2002):** Kapitel 5.2.5, Organische Stoffe, Klasse I: Insgesamt dürfen folgende Werte im Abgas nicht überschritten werden: Massenstrom 0,10 kg/h oder Massenkonzentration 20 mg/m³.
- **EU-Abfallverbrennungsrichtlinie 2000/76/EG:** Maßnahmen und Grenzwerte für Dioxine/Furane wirken sich auch auf HCBd aus.

106.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** (Umsetzung der EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG) flüssige Stoffe und Zubereitungen, die

nach § 4 Abs. 1 der Gefahrstoffverordnung als gefährlich einzustufen sind (u. a. HCBd) dürfen in Dekorationsgegenständen und Spielen nicht in den Verkehr gebracht werden (GESTIS, 2006).

- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 98/24/EG) Dekorationsgegenstände, die den Stoff oder seine kennzeichnungspflichtigen Zubereitungen enthalten, dürfen nicht hergestellt werden.
- **Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV, 2004):** Der Stoff darf nicht beim Herstellen oder Behandeln von Scherzspielen verwendet werden.

107 Monitoring-Ergebnisse

107.1 Analytik

DIN EN ISO 10301 (Ausgabe August 1997): Bestimmungsverfahren ist das Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren in der Originalprobe. HCBd lässt sich mittels Purge&Trap-Anreicherung und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,11 µg/l nachweisen (Anonymous, 2002).

107.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die in Tabelle 15-1 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen eine sehr gute Wasserlöslichkeit und einen relativ hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Hexachlorbutadien ist mobil und hat in der Hydrosphäre eine verhältnismäßig hohe 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.

Die Bewertung der Schadstoffbelastungen erfolgt anhand der von der LAWA (1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Die Überprüfung der Zielvorgaben für organische Umweltchemikalien erfolgt in der Regel anhand des 90-Perzentils. Im Zeitraum 2002 bis 2004 wurden die Zielvorgaben und Qualitätsziele eingehalten mit der Ausnahme des Qualitätsziels von 0,003 µg/l aus dem Entwurf der Tochterrichtlinie zur WRRL (Stand Juli 2005), das vereinzelt überschritten wurde (BMU, 2006a).

Tabelle 107-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben⁸⁹ b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006a)

	ZV A	ZV T	EGQZ	UQN	ZHK-UQN
WRRL	0,5 µg/l	1 µg/l	0,1 µg/l	0,003 µg/l	0,6 µg/l

⁸⁹ ZV A = Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“; ZV T = Schutzgut „Trinkwasserversorgung“; ZV F = Schutzgut „Berufs- und Sportfischerei“

Überschreitungen (% der Messstellen)	0 %	0 %	0 %	< 10 %	0 %
---	-----	-----	-----	--------	-----

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 107-2: Belastungssituation für HCBd in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)⁹⁰

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertun g
	Unzureichend e Analytik	Bestandsaufnah me	UQN-Juli 2005		
HCBd	3	nicht relevant (11)	nicht relevant (5)	nicht relevant	nicht relevant

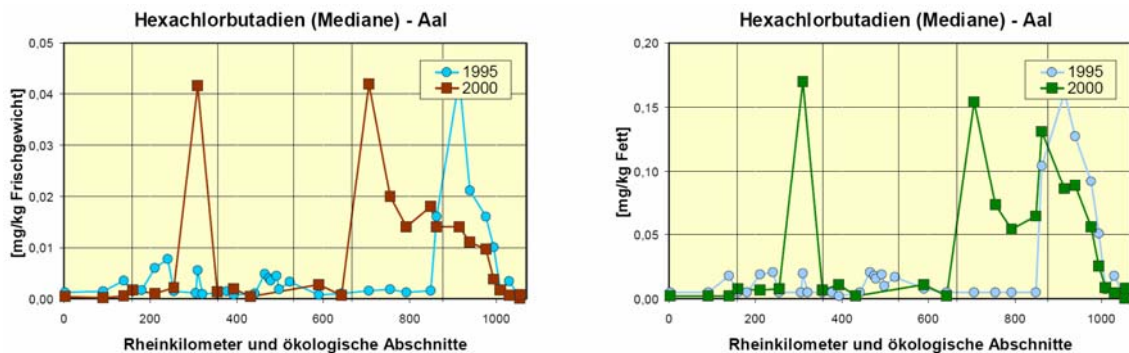
107.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Die Auswertung von HCBd-Monitoring-Ergebnissen in Deutschland zeigt, 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 (Konzentrationsmittelwerte im Bereich von 0,0002 – 0,003 µg/l, Messstationen an Rhein, Elbe und Weser; Böhm et al., 2002).

Für das Rheingebiet liegen zusätzliche Untersuchungen zur Belastung mit HCBd vor. Die IKSr-Zielvorgaben für HCBd wurden 2000 an allen Messstellen erreicht (IKSR, 2002b). Zur Untersuchung der Schadstoff-Anreicherung werden zusätzlich Aale untersucht. Die Kontamination von Aalen mit Hexachlorbutadien ist bis in den Mittelrhein gering. Die Aale aus dem Niederrhein wiesen vergleichsweise hohe Konzentrationen auf, im Verlauf des Deltarheins war dagegen wieder eine Abnahme der Belastung zu verzeichnen (IKSR, 2002a). In der Summe haben zwischen 1995 und 2000 die HCBd-Konzentrationen in Aalen aber zugenommen (s. Abbildung 107-1).

⁹⁰ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

Abbildung 107-1: Mediane der Konzentrationen an Hexachlorbutadien in Aalen im Rheinverlauf (IKSR, 2002a)



In der Elbe wurde von 1989 bis 2004 ein sehr starker Rückgang der HCB-D-Frachten festgestellt (s. Tabelle 107-3).

Tabelle 107-3: Jahresfrachten der Elbe – Vergleich der Jahre 1989 und 2004 (ARGE, 2004)

		1989	2004	Änderung (%)
HCB	kg/a	96	< 1,6	-98

108 Produktion und Verwendung

108.1 Produktion in Deutschland und Europa

Hexachlorbutadien wird weder in Deutschland noch innerhalb der EU hergestellt. Es wird in Deutschland auch nicht mehr eingesetzt. In der europäischen Datenbank ESIS (2006) sind keine Hersteller verzeichnet. Denier van der Gon et al. (2005) zitieren allerdings Angaben von EUROCHLOR, wonach in 2000 in der EU (25) 50 kg HCB hergestellt wurden.

108.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

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) sowie in einigen EU-Ländern die Anwendung als Pflanzenschutzmittel im Weinbau (Böhm et al., 2002). Nach Denier van der Gon et al. (2005) wurde HCB auch in industriellen Prozessen wie bei der Herstellung von Aluminium und Graphitstangen verwendet.

109 Emissionen in Gewässer

Hexachlorbutadien wird nicht gezielt hergestellt oder verwendet. HCB kann jedoch als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Synthese organischer Halogenverbindungen

wie Tetrachlorethylen, Trichlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff entstehen (Böhm et al., 2002).

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 109-1: Relevante Emissionspfade für HCBd – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004b)

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Punktförmige Emissionsquellen		
S9 Industrielle Aktivitäten		
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)		
Organische chemische Grundstoffe (Perchlorethylen, Trichlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff; Herstellung durch Perchlorierung, andere Verfahren)	1	Nebenprodukt bei der Synthese organischer Halogenverbindungen. Nebenprodukt bei der Kunststoffherstellung (WWF, 2005).
Mineralöl- und Gasraffinerien	1	
	1	
S10 Müllbehandlung		
S10.1 Deponien	2	Entsorgungen von (alten) HCBd-haltigen Produkten wie beispielsweise Hydraulikflüssigkeiten, Kühlmittel und Adsorptionsmittel
S10.2 Müllverbrennung	2	HCBd kann bei der Müllverbrennung entstehen (WWF, 2005).
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)		
S11.1 Belastete Sedimente	2	
S11.2 Belastete Böden	2	
Emissionen in die Atmosphäre		Nach WWF (2005) kann HCBd aus Kraftfahrzeugen emittiert werden.
A7 Aus Müllbehandlung/-entsorgung	2	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Über das europäische Emissionsinventar EPER werden die HCBd-Emissionen industrieller Emittenten oberhalb des Schwellenwerts von 1 kg/a erfasst. Die EPER-Ergebnisse für das Jahr 2001 sind in Tabelle 19-2 sowie in Tabelle 109-3 zusammengefasst. Demnach wird die emittierte Fracht von insgesamt 27,6 kg/a fast ausschließlich über industrielle Direkteinleiter verursacht. Sie stammt zu 93 % aus der Produktion von organischen chemischen Grundstoffen, zu 7 % aus der anorganischen Grundstoff- oder Düngemittelproduktion. Emissionen in die Luft wurden von keinem Unternehmen gemeldet. Nach Denier van der Gon et al. (2005) lag im Jahr 2000 die gesamte HCBd-Emission in der EU(25) bei 2.590 kg (Denier van der Gon, 2005). Gemessen an diesem Wert sind die im EPER gemeldeten industriellen Einträge gering. Eine wichtige Eintragsquelle für HCBd ist danach die Herstellung von Magnesium, für die ein Emissionsfaktor von 15 – 20 g HCBd/t Magnesium angegeben wird.

Tabelle 109-2: Industrielle Einträge für Hexachlorbutadien in Europa (EPER, Daten für 2001)

HCBD	Europäische Union			
	Wasser direkt		Wasser indirekt	
Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I	kg/a	%	kg/a	%
4.1. Organische chemische Grundstoffe	25,53	93	0,1	100
4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel	1,97	7	-	0
Σ	27,5	100	0,1	100

Tabelle 109-3: Industrielle HCBD Einleiter in der EU (EPER, 2004)

Emissionsart	Name des Unternehmens	Land	kg/a
Wasser Direkt	Atofina	Frankreich	15
	Stabilimento di Porto Marghera	Italien	1,23
	Solvic SA	Belgien	1,97
	Ineos Chlor	UK	2,9
	Ercros Industrial, SA	Spanien	6,4
Wasser Indirekt	Stabilimento di Porto Marghera	Italien	0,1

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von Gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen" wurden an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen Messungen durchgeführt (MUNLV, 2004). Nur in einer Zulaufprobe konnte HCBD nachgewiesen werden mit einer Konzentration von 0,20 µg/l (s. Tabelle 109-4).

Tabelle 109-4: Nachweis von HCBD im Abwasser von zwei Klärwerken in Nordrhein-Westfalen (MUNLV, 2004)

	Probenahmeart	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]
Großklärwerk Köln-Stammheim					
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	9	-	0,05	-
Klärwerk Düsseldorf-Süd					
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	10	1	0,05	0,20
Ablauf Filter	24h-Mischprobe	10	-	0,05	-

In Untersuchungen an Abläufen kommunaler Kläranlagen in Hessen in den Jahren 2002 und 2003 wurden keine Proben (n = 9 bzw. 10) über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,1 bzw. 0,05 µg/l) gefunden. In Sachsen lag bei Untersuchungen im Jahr 2002 ebenfalls keine der Proben (n = 13) über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,1 µg/l). In Hessen wurde 2002 bei Klärschlammuntersuchungen eine Probe (n = 9) über der Bestimmungsgrenze gemessen (0,002 mg/kg TR; s. Überblick bei ISA RWTH, 2005).

110 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Soweit sich unterschiedliche Ansätze ergeben, wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden:

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben; außerdem Revision der BVT-Blätter). Nach den EPER-Ergebnissen wird HCBd allerdings nur von sehr wenigen Betrieben in der EU emittiert.
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Aufnahme von HCBd als POP (Persistent Organic Pollutant) in die Stockholm Konvention und im UNECE Protokoll in die Liste der zu verbotenden Stoffe (EU-Kommission, 2004a; BMU, 2006b).

- **Produkte:**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Aufnahme als POP (s.o.).

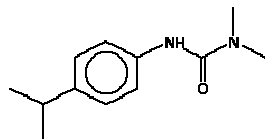
111 Literatur

- Anonymous (2001): 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.
- ARGE (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, 2004): Gewässergütebericht der Elbe 2004. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/04Guetebericht.pdf> (abgerufen am 29.06.2006)
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BMU (2006b): Stockholmer Übereinkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs): Nationaler Durchführungsplan.
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006a): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin
- Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Persistent Organic Pollutants Protocol and cost of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP Protocol, TNO report B&O-A R 2005/194.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 16.06.2006)
- EPER (2004): Final Review Report. www.eper.cec.eu.int (Abgerufen am 26.06.2006)
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 16.06.2006)
- EU (2004b): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (17) HCBd. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).

-
- EU-Kommission (2004a): Vorschlag für einen Beschluss des Rates zu Vorschlägen im Namen der Europäischen Gemeinschaft und der Mitgliedstaaten für Änderungen der Anlagen I bis III des Protokolls von 1998 zum Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung bezüglich persistenter organischer Schadstoffe und der Anlagen A bis C des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe. KOM(2004) 537 final, Brüssel, 4.6.2004
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2004/com2004_0537de01.pdf
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002a): Kontamination von Rheinfischen 2000. Bericht Nr. 124-d.
http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr124d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002b): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2000 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 123-d.
http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr123d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- MUNLV (Hrsg., 2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- WWF (2005): Stockholm Convention: "New POPs".
<http://assets.panda.org/downloads/newpopsfinal.pdf> (abgerufen am 12.07.2006).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Isoproturon



Übersicht

Isoproturon ist ein gesundheitsschädliches, ökotoxisches und persistentes Herbizid, das im Rahmen der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Monitoring der Länder wurden mehrere Überschreitungen der LAWA-Zielvorgaben für Oberflächengewässer und Trinkwasser festgestellt.

Pflanzenschutzmittel, die Isoproturon als Wirkstoff enthalten, sind in Deutschland zugelassen, der jährliche Verbrauch liegt bei über 1000 Tonnen. Als selektives Vor- und Nachlaufherbizid ist es das am häufigsten eingesetzte Herbizid im Ackerbau.

Die relevantesten Emissionspfade von Isoproturon in die Umwelt sind atmosphärische Deposition, Einträge über landwirtschaftliche Flächen sowie Hofabläufe. Die wichtigsten Ansatzpunkte zur Emissionsminderung sind Maßnahmen im Bereich der Landwirtschaft, wie verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis sowie die Förderung nicht-

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Isoproturon

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	239
2	Stoffspezifische Regelungen	240
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	240
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	242
2.3	Bezogen auf Belastung von landwirtschaftlichen Produkten.....	242
3	Monitoring-Ergebnisse	243
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	243
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	243
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	244
4	Produktion und Verwendung	245
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	245
4.2	Zulassung und Verwendungen.....	245
5	Emissionen in Gewässer.....	246
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	248
7	Literatur	250

112 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 112-1: Stoffeigenschaften von Isoproturon (Gestis; EU Kommission (2005); ESIS (2006); Perkow (1999), Isoproturon (2001))

Hauptname:	Isoproturon
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	34123-59-6
IUPAC- Name	3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea
EINECS- Nummer	251-835-4
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Molekulargewicht	206,287 g/mol
Aggregatzustand	Fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	weiß
Geruch	geruchlos
Wasserlöslichkeit	70,2 mg/l
Fettlöslichkeit	Ca. 2,74 g/kg (37 °C)
Dichte	1,16 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck	2,8-8,1 x 10 ⁻⁶ hPa (20°C)
Schmelzpunkt	153-156 °C
Siedepunkt	Zersetzung
Brennbarkeit	keine
Explosivität	keine
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser: sehr stabil gegenüber Licht, Säuren und Basen. Hydrolytische Spaltung in starken Basen beim Erhitzen DT ₅₀ Wasser : 20 - 61 Tage DT ₉₀ Wasser: 111 – 223 Tage DT ₅₀ Gesamtsystem : 44 - 276 Tage DT ₅₀ Boden: 6-23 Tage
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	85 l/kg
Bioakkumulation (log Pow), BCF	LogPow = 2,5 (25 °C) BCF (Fisch): 2,6 – 3,6
Henry-Konstante	1,46 x 10 ⁻⁵ (22°C)
aquatische Toxizität	NOEC _{Algae} : 3,2 µg/l

Einstufung:	
Klassifizierung	Carc. Cat. 3, Xn: Gesundheitsschädlich N: Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert ⁹¹	Nicht gelistet
PEL-Wert ⁹² (Preliminary Exposure Limit)	0,2 mg/m ³
R+S Sätze	R 40-50/53 S 2-36/37-60-61 Konzentrationsabhängig: C ≥ 2,5 %: Xn, N; R40-50-53 1 % ≤ C < 2,5 %: Xn, N; R40-51-53 0,25 % ≤ C < 1 %: N; R51-53 0,025 % ≤ C < 0,25 %: R52-53
Seveso Klassifizierung	9i, sehr giftig für aquatische Organismen

Aufgrund seiner herbiziden Eigenschaften zeigt Isoproturon gegenüber Algen die höchste Toxizität (NOEC 3,2 µg/l), erweist sich aber auch gegenüber Fischen und Kleinkrebsen als toxisch. Im Wasser ist die Substanz persistent. Im Boden werden dagegen Halbwertszeiten unterhalb eines Monats beobachtet.

Ein geringer Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (logPow = 2,5) und ein kleiner BCF (2,6-3,6 für Fische) lässt keine Bioakkumulation für Isoproturon erwarten.

113 Stoffspezifische Regelungen

113.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Isoproturon: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **EU-Pestizidrichtlinie 91/414/EG:** Im Februar 2002 wurde Isoproturon in den Anhang I, in dem die in der EU zugelassenen Wirkstoffe zusammengestellt sind, aufgenommen.

⁹¹ GS, Ausschuss für Gefahrstoffe der BAUA (2006) TRGS 900.

⁹² cb, European Chemicals Bureau (2000), IUCLID Dataset "34123596.pdf".

- **Pflanzenschutzgesetz (PflSchG):** regelt den Pflanzenschutz und die Anwendung von sowie den Verkehr mit Pflanzenschutzmitteln. Auf Basis des PflSchG sind in Deutschland spezielle Auflagen und Anwendungsbestimmungen (siehe Kasten) für den Einsatz von Isoproturon festgelegt worden:

**Anwendungsbestimmungen nach PflSchG §15(2)⁹³
für Pflanzenschutzmittel, die den Wirkstoff Isoproturon enthalten**

- Keine Anwendung auf gedrähten Flächen zwischen dem 01. Juni und dem 01. März.
- Zwischen behandelten Flächen mit einer Hangneigung von über 2 % 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. Dieser Randstreifen ist nicht erforderlich, wenn 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 wenn die Anwendung im Mulch- oder Direktsaatverfahren erfolgt.
- Keine Anwendung auf Böden mit einem mittleren Tongehalt größer/gleich 30 %.
- Keine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand mit einem Corg.-Gehalt kleiner als 1 %.
- 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.
- 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 m.

- **Störfallverordnung (12.BImSchV)** Umsetzung der Richtlinie 96/82/EG, **Seveso II:** Isoproturon ist in die Kategorie 9a eingestuft (bzw. nach der Richtlinie in 9i: sehr toxisch für aquatische Organismen). Für diese Stoffe sind ab einer Menge von 100 kg Grundpflichten und ab 200 kg erweiterte Pflichten zu erfüllen.
- EU-Richtlinie 75/440/EWG: Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,001 mg/l bei einfacher physikalischer Aufbereitung und Entkeimung) für Pestizide.
- EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG: Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Pflanzenschutzmitteln in Grundwasser zu verhindern.
- EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG: Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für die Summe aller Pestizide (einschließlich organischer Herbizide) ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I

⁹³ VL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 10.07.06).

unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.

- EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG: Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Isoproturon in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

113.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 113-1: Zielvorgaben (ZV) für Isoproturon im Wasser ($\mu\text{g/l}$)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,3 $\mu\text{g/l}$	94
Deutschland	ZV	T	0,1 $\mu\text{g/l}$	94
Rhein	ZV	T	0,1 $\mu\text{g/l}$	IKSR, 2000 ⁹⁴
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,3 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 1,3 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,3 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 1,0 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU (2006))

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

113.3 Bezogen auf Belastung von landwirtschaftlichen Produkten

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV), EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005/EG:** Für Isoproturon sind

⁹⁴ UBA, Umweltbundesamt (2006) Wasser – Oberflächengewässer, Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm#3.

Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen festgelegt. Für Ölsamen, Tee und Hopfen gilt der Wert von 0,1 mg/kg und für alle anderen pflanzlichen Lebensmittel von 0,05 mg/kg.

114 Monitoring-Ergebnisse

114.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Isoproturon lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,01 µg/l nachweisen.

114.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt⁹⁵.

Für Isoproturon kam die Länderabfrage zu folgendem Ergebnis:

- 7 von 14 Bundesländern bewerteten die Konzentration von Isoproturon als relevant; Bei 478 untersuchten Messstellen überschritten
 - 10 % die jeweilige Qualitätsnorm. Die Ländern haben sich dabei auf unterschiedliche Qualitätsnormen bezogen (siehe Tabelle 65-1);
 - 14 % lagen oberhalb der Hälfte der Qualitätsnorm und
 - 76 % unterhalb der Hälfte der Qualitätsnorm.

Überschreitung der Umweltqualitätsnormen (UQN) der Wasserrahmenrichtlinie (Entwurf der Tochtrichtlinie vom Dezember 2005):

- In 4 Ländern Überschreitung der JD-UQN;
- In 5 Länder Überschreitung der ZHK-UQN.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 65-1 zusammengefasst (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 114-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage zu Isoproturon

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse ⁹⁶	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Isoproturon		relevant (7)	relevant (5)	relevant (UBA (2005), Nds, S-H,	relevant

⁹⁵ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

⁹⁶ Angaben von 7 bzw. 9 Bundesländern;

				LAWA)	
--	--	--	--	-------	--

Zusammenfassend wurde die Relevanz von Isoproturon als hoch eingeschätzt. Nach den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden die Zielvorgabe für Isoproturon für die Trinkwasserversorgung an über 25 % der Messstellen, für Oberflächengewässer an über 1 % im Zeitraum von 2001-2003 nicht eingehalten (UBA (2004)).

114.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Isoproturon im Wasser der JD-UQN (0,3 µg/l) und der ZHK-UQN (1,0 µg/l) (EU, Entwurf 2006, siehe Kapitel 113.2) teilweise überschritten. Der JD-UQN wurde in fünf Messreihen (Tabelle 114-2) und der ZHK-UQN in acht Messreihe (Tabelle 114-3) nicht eingehalten. Ein weiterer, möglicherweise erhöhter Mittelwert einer Messreihe wurde mit <0,5 µg/l angegeben. Insgesamt wurden 443 Messreihen berücksichtigt.

Tabelle 114-2: Überschreitung des JD-UQN von Isoproturon in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005))

Fluss	Messstation	Jahr	Mittelwert [µg/l]
Erfte	Stadt Erfstadt	2004	0,373
Ahse	Stadt Hamm	2002	0,378
Swist	Weilerswist	2004	0,406
Lippe	Lünen	2002	0,585
Nied	Niedaltdorf	2004	0,709

Tabelle 114-3: Überschreitung des ZHK-UQN von Isoproturon in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005))

Fluss	Messstation	Jahr	Maximalwert [µg/l]
Weser	Stadt Münster	2003	1,030
Weser	Stadt Münster	2003	1,050
Schwalm	Neumühle	2004	1,200
Nied	Niedaltdorf	2003	1,340
Speller Aa	Gemeinde Spelle	2002	1,450
Lippe	Lünen	2002	1,500
Weser	Stadt Münster	2002	1,810
Nied	Niedaltdorf	2004	5,200

Im Wesereinzugsgebiet wurde nach intensiven Regenfällen während der Ausbringungszeit im Mai 2004 eine Messkampagne durchgeführt, um die Auswaschung von Pflanzenschutzmitteln zu untersuchen. An den Tagen der höchsten Abflussmengen der Weser wurde Isoproturon in Konzentrationen zwischen 50 und 80 ng/l gemessen. Durch die starke Verdünnung kam es zwar nicht zu Überschreitungen der Qualitätsnormen, jedoch erhöhte sich die Fracht der Stoffe kurzfristig. So wurde auf Basis dieser Messwerte für Isoproturon eine Fracht zwischen 0,5 und 4,5 kg Isoproturon pro Tag errechnet (Völkel et al. (2005)).

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde Isoproturon im Jahr 2002 an drei Messstellen im Wasser der Nordsee in einer Konzentration < 0,025 µg/l gemessen.

Die Stoffkonzentrationen von Isoproturon im Wasser im Gebiet der Deutschen Bucht und des Elbe-Ästuars bis Stade waren zur Zeit des Elbe-Hochwassers im Sommer 2002 nicht signifikant erhöht. In Cuxhaven wurde 2001 bis Mai 2002 eine Konzentration von 2,67 bis 17,76 ng/l gemessen. Zur Zeit des Hochwassers betrug die Konzentration in Brunsbüttel 4,52 ng/l, in Cuxhaven 4,44 ng/l und in der Deutschen Bucht 2,29 ng/l (BSH 2003a).

Im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms wurden in der Ostsee an den beiden Messstellen des mecklenburg-vorpommerischen Küstengewässers Isoproturon nachgewiesen: Im Kleinen Haff wurden vier Positivbefunde (13 %) mit einer maximalen Konzentration von 0,12 µg/l und einer Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l gemessen. In der Unterwarnow wurde ein Positivbefund (3 %) mit einer Konzentration von 0,15 µg/l festgestellt. Darüber hinaus wurde Isoproturon von dem BSH in der Ostsee im August/ September der Jahre 2000 bis 2002 mit einem Mittelwert von 0,61 ng/l und einer maximalen Konzentration von 2,49 ng/l (Bestimmungsgrenze 0,04 ng/l) nachgewiesen (BSH 2003b).

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Isoproturon wurde im Zeitraum von 1996 bis 2000 in 16 Bundesländern in insgesamt 12084 Messstellen untersucht und an 163 (2 %) Messstellen nachgewiesen. Davon wiesen 145 Messstellen eine Konzentration $\leq 0,1$ µg/l, 18 Messstellen eine Konzentration $> 0,1$ bis $\leq 1,0$ µg/l und keine Messstelle $> 1,0$ µg/l Isoproturon auf. Mit diesen häufigen Positivbefunden oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV nimmt Isoproturon den Rang 14 der häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und –Metabolite ein. Die Rangfolge richtet sich nach der Anzahl der Messstellen mit einer Konzentration $> 0,1$ µg/l (LAWA 2003).

115 Produktion und Verwendung

115.1 Produktion in Deutschland und Europa

Produktionsfirmen für Isoproturon in Europa sind Aventis und Novartis. Laut Angaben des Statistischen Bundesamts werden in Deutschland jährlich 7200 Tonnen Wirkstoffe vom Typ „Harnstoff-Derivat“ produziert. Der Anteil an Isoproturon dürfte aufgrund seines hohen Marktanteils erheblich sein. Die Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005 ergeben einen Inlandabsatz an Harnstoff-Derivat-Herbiziden in Deutschland von 1902 t an (BVL (2005)).

115.2 Zulassung und Verwendungen

In Deutschland sind derzeit 9 isoproturonhaltige Produkte zugelassen (längste Zulassung bis Dezember 2014)⁹⁷. Das Herbizid Isoproturon wird bevorzugt für Winterweizen, Wintergerste, Roggen, Sommergerste und Sommerweizen gegen Ungräser (*Alopecurus myosuroides*, *Apera spicaventi*, *Poa* spp. sowie Kamille und Vogelmiere) angewendet (jeweils als Vor- und Nachlaufherbizid). Wenig bis gar nicht wird Isoproturon für Sommergerste und Hafer, Kartoffeln, Raps, Zuckerrüben oder Mais angewendet. Isoproturon ist in allen EU-Mitgliedsländern außer in Dänemark und

⁹⁷ <http://psm.zadi.de/psm/jsp/ListeMain.jsp?page=1&ts=1165778678519>

Finnland zugelassen. Vom Industrieverband Agrar wird der Verbrauch von Isoproturon in der Klasse „über 1000 Tonnen“ angegeben.

116 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

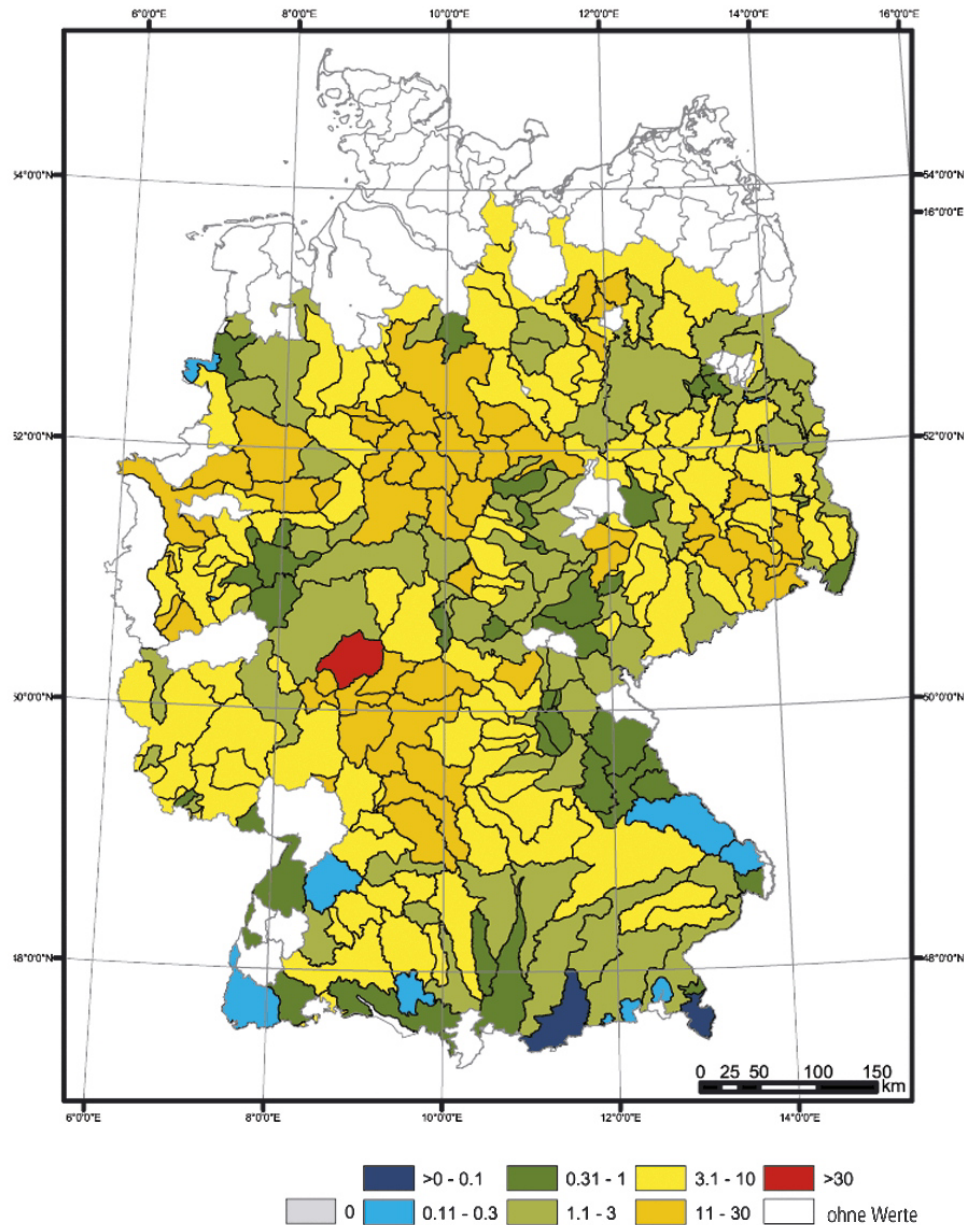
Tabelle 116-1: Relevante Emissionspfade für Isoproturon – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle/Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	Funde im Regenwasser lassen darauf schließen, dass atmosphärische Deposition relevant ist, wobei der Beitrag aus industriellen Anlagen dazu als gering eingeschätzt wird
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Abschwemmung, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	Punkteinträge: Insbesondere durch nicht bestimmungsgemäßen Einsatz und über Hofabläufe (Reinigung von Spritzgeräten).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)	1	
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)	1	Es gibt Produktionswerke in Europa, aus denen Isoproturon in die Umwelt eingetragen werden kann
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	

Einschätzung der Einträge der Emissionspfade Kategorie 1 bzw. 2 in Deutschland

In Abbildung 116-1 ist die geschätzte Konzentration von Isoproturon für kleine Gewässer in Deutschland, die sich aus den berechneten Frachten für Oberflächenabfluss, Drainage und Spraydrift ergibt, wobei über 99 % des Oberflächenabflusses aus Starkregeneignissen stammt, graphisch dargestellt. Es ist jeweils das 90-Perzentil der Konzentrationen angegeben, die sich aus der Verdünnung der Ereignisfrachten im Einzugsgebiet ergeben (Röpke et al. (2004)). Die so berechneten Konzentrationen liegen damit in vielen Einzugsgebieten oberhalb der zulässigen Höchstkonzentration von 1 µg/l (EU, Entwurf 2006, siehe Kapitel 113.2).

Abbildung 5-1:

Geschätzte Isoproturonkonzentrationen in kleinen Gewässern
2004)im Jahr 2000 in $\mu\text{g/l}$ (Röpke et al.

Neben den Einträgen aus den landwirtschaftlichen Flächen werden Punktquellen über Kläranlagen als relevante Emissionspfade eingeschätzt, in die Isoproturon durch unsachgemäße Reinigung der Sprühgeräte und Entsorgung der Reinigungslösung in die Kanalisation gelangt (siehe Tabelle 116-2). Es wird angenommen, dass die Eintragsmenge je Einzugsgebiet hier direkt mit der Dichte der Sprühgeräte zusammenhängt, die in den südlichen und südwestlichen Bundesländern am höchsten ist (Bach et al. (2005)).

Tabelle 116-2: Geschätzte jährliche Einträge von Isoproturon in Oberflächengewässer in Deutschland (Böhm et al. 2002; Haskoning 2002)

Emissionspfad		Einträge in Oberflächengewässern	Bemerkungen
	Gesamteintrag	> 6000 kg/a	Geschätzte Wirkstoff-Jahresfrachten 1994: Rhein bei Köln: 6110 kg. Main bei Bischofsheim 1110 kg. Nidda bei Praunheim 49 kg. Ruhr bei Westhofen 42 kg.
	Punktquellen, ges.	> 4000 kg/a	Inkl. Hofabläufe S3-1 Geschätzter Anteil der Punktquellen von 70-90 % an den Gesamteinträgen für die Flussgebiete Rhein, Main, Nidda, Ruhr.
	Diffuse Quellen, ges.	> 2000 kg/a	
S3-1	Abdrift	ca. 20 kg/a	
S3-1	Hofabläufe		siehe bei Punktquellen
S3-3	Drainagen	ca. 950 kg/a	
S3-4	Oberflächenabfluss	ca. 1200 kg/a	

Isoproturon in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Isoproturon im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,3 µg/l. Der Median von Isoproturon in Abläufen kommunaler Kläranlagen betrug 0,32 µg/l und überschritt damit die Zielvorgaben der LAWA für die Schutzgüter aquatische Lebensgemeinschaft (0,3 µg/l) und Trinkwasser (0,1 µg/l), den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (0,1 µg/l) sowie den JD-UQN (0,3 µg/l) (EU, Entwurf 2006, siehe Kapitel 113.2). Es wurde eine maximale Konzentration von 110 µg/l (NRW, Stua-Aachen 2003) gemessen, die somit wesentlich höher als der ZHK-UQN (1,0 µg/l) (EU, Entwurf 2006) war.

117 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Sowohl im Monitoring als auch in Konzentrationsberechnungen finden sich häufige Überschreitungen der vorgeschlagenen Umweltqualitätsziele der Wasserrahmenrichtlinie (siehe Kapitel 113.2). Aufgrund der fehlenden Informationen über die tatsächliche praktische Anwendung des Herbizids ist jedoch vielfach unklar, ob die Überschreitungen auf nicht sachgerechte Anwendungen zurückzuführen sind (Fehlanwendungen) oder ob die mit der Zulassung verbundenen Anwendungsbedingungen nicht ausreichen, um die Einhaltung der Qualitätsziele sicherzustellen. Da es grundsätzlich einige Hinweise auf Fehlanwendungen beim Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland gibt, führt das Umweltbundesamt im Auftrag des Bundesumweltministeriums (BMU) ein Forschungsprojekt durch, in dem die praktische Anwendung von Pflanzenschutzmitteln analysiert wird (BMU (2005)). In diesem Zusammenhang stellt auch die transparente Überwachung und Dokumentation der Einhaltung der Anwendungsbedingungen einen wichtigen Aspekt dar, um mögliche Ursachen einer festgestellten Grenzwertüberschreitung zuordnen zu können. Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen zur Minderung der Emissionen von Isoproturon in die Oberflächengewässer sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben);
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** auf EU-Ebene:
 - bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
 - bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
 - in Deutschland ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen über die Anhänge zur Abwasserverordnung.

- **Landwirtschaft**

- **wichtige laufende Maßnahmen:**
 - Zulassungsverfahren (EU- Pestizidrichtlinie, deutsches Pflanzenschutzgesetz);
 - Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz: Mit dem Ziel den Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln zu minimieren. Ansätze beziehen sich auf die Optimierung der Anwendung, die Förderung alternativer Pflanzenschutzmittel und eine Verbesserung der Überwachung und Beratung durch Behörden (BMVEL (2005), siehe auch zusätzliche Maßnahmen);
 - Förderprogramme zur Unterstützung von Agrar-Umweltmaßnahmen;
 - EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005;
- **zusätzliche Ansatzpunkte:**
 - Einschränkung der Zulassung, Überprüfung und Anpassung der Anwendungsbedingungen und/oder der Qualifikation und Ausstattung der Anwender;
 - Anleitung und Überwachung der ordnungsgemäßen Reinigung der Spritzgeräte sowie Annahme- und Entsorgungssysteme für isoproturonhaltige Spüllösungen;
 - **EU-Kommunikation „Thematische Strategie zum nachhaltigen Nutzen von Pestiziden“ (12.07.2006):** Ist eine der sieben thematischen Strategien des laufenden 6. EU-Umweltaktionsprogramms. Hier wird ein integrierter Ansatz besonders auch für den Schutz der Gewässer gefordert;
 - **EU-Entwurf für eine Pestizid Rahmenrichtlinie (12.07.2006):** Fordert von den Mitgliedsstaaten Nationale Aktions-Pläne einzurichten;
 - Verbesserung der Sachkunde der Anwender, verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis;

- Anwendung und dynamische Konkretisierung der Vorgaben des integrierten Pflanzenschutzes (hier v. a. verbindliche Anwendung des Schadschwellenprinzips) sowie verstärkte Anwendung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen;
- Bereitstellung von Entscheidungshilfen durch Beratung und Prognosemethoden;
- Verstärkter Erosionsschutz durch Flurmaßnahmen und Berücksichtigung geeigneter Fruchtfolgen;
- Informationsangebote für Verbraucher, um die Nachfrage nach Produkten aus integriertem bzw. ökologischen Anbau zu fördern.

118 Literatur

Bach et al. (2005): Martin Bach, Björn Röpke, Hans-Georg Frede: Pesticides in rivers – Assessment of source apportionment in the context of WFD, European Water Management Online; Official Publication of the European Water Association (EWA), © EWA 2005

BMU (2005): Feldbeobachtungen sowie Pflanzen- und Bodenuntersuchungen, Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis: Begründung für die Notwendigkeit einer Sachverhaltsaufklärung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2005

BMU (2006): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.

BMVEL (2005): Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (2005): Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz.

BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.

BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.

BVL (2005): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005.

- BVL (2006): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 28.07.06).
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 28.07.2006)
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 19, Isoproturon, Final Version, Brussels, 31 July 2005
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 28.07.06).
- Haskoning (2002): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD, Isoproturon, Final draft, Royal Haskoning, Status date: 15 October 2002
- Isoproturon Monograph (2001): Report and Proposed Decision, Annex B; Listing of End-points /7 March 2001).
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturoberprüfung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2003): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- Röpke, B.; Bach, M. (2004): Prediction of Pesticides Concentrations in German River Basins from Diffuse Agricultural Inputs; Umweltbundesamt, UBA-Berichte 2/04, Berlin, 2004
- UBA (2004): Umweltbundesamt, Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2004).

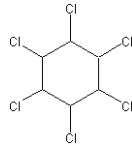
UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung in Folge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft – Zeitraum 2002 – 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Umweltbundesamt, Fachgebiet II 2.2, Dezember 2005, Dessau.

UBA/BMU (2006): Umweltpolitik- Wasserwirtschaft in Deutschland Teil II – Gewässergüte oberirdischer Fließgewässer. Klüsener-Druck, Wuppertal.

Völkel, M.; Freiheit, B. und Steffen, D. (2005): Die Belastung der Weser mit Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PBSM) nach intensiven Regenfällen während der Ausbringungszeit im Mai 2004, Sonderdruck aus Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, HW 49. 2005, H.6

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Lindan (γ -HCH)



Übersicht

Lindan ist die Bezeichnung für das gamma-Isomer von Hexachlorcyclohexan. Im Rahmen der Umsetzung der WRRL wurde Lindan als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft.

Seit 1949 wurde Lindan in zahlreichen Anwendungen vor allem als Kontaktinsektizid in Land- und Forstwirtschaft sowie als Biozid im Haushalt und in Holzschutzmitteln eingesetzt. In Europa ist die Verwendung als Pflanzenschutzmittel seit 2002 nicht mehr zugelassen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann, Dr. Jochen Matthes (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Hexachlorcyclohexan

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	255
2	Stoffspezifische Regelungen	256
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	256
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	257
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte.....	258
3	Monitoring-Ergebnisse	258
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	258
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	258
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	259
4	Produktion und Verwendung	260
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	260
4.2	Verwendungen	260
5	Emissionen in Gewässer.....	260
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	263
7	Literatur	264

119 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 119-1: Stoffeigenschaften von Lindan (GESTIS, EU Kommission, 2005, Perkow 1999)

Hauptname:	Hexachlorcyclohexan (Lindan)
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	58-89-9
IUPAC- Name	gamma-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
EINECS- Nummer	200-401-2
Summenformel	C ₆ H ₆ Cl ₆
Molekulargewicht	290,8 g/mol
Aggregatzustand	fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Wasserlöslichkeit	8,52 x 10 ⁻³ mg/l (25°C) ⁹⁸
Dampfdruck	4.4 x 10 ⁻³ Pa (24°C) ⁹⁸
Schmelzpunkt	113 °C
Siedepunkt	323 °C
Brennbarkeit	Keine
Explosivität	Keine
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser: DT ₅₀ 12 bis >30 d (20 °C) In Wasser / Sediment: DT ₅₀ 135 -162 d ⁹⁸
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	871-1671 l/kg ⁹⁸
Bioakkumulation (log Pow)	3,5 ⁹⁸
BCF	BCF (Fisch): 1300 ⁹⁸
aquatische Toxizität	NOEC (Rainbow trout) = 2,9 µg/l NOEC (Gammarus pulex) = 0,8 µg/l ¹⁰⁰ NOEC (Mayfly genus Baetis ⁹⁹) = 0,2 µg/l ¹⁰⁰
Einstufung:	
Klassifizierung	T: giftig Xn: gesundheitsschädlich N: Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3 - stark wassergefährdend
MAK-Wert	0,5 mg/m ³ (MAK-Kommission der DFG, 1992) ¹⁰¹
R+S Sätze	R: 23/24/25-36/38-50/53 S: (1/2-)13-45-60-61

Toxizität und Umweltverhalten

Lindan ist ein Nervengift und führt über Funktionsstörungen des Nervensystems zum Tod von Insekten. Auch beim Menschen kann es zur Schädigung des zentralen Nervensystems führen. Es erzeugt an den Nervenmembranen in geringen Konzentrationen Übererregbarkeit, wobei vor allem die motorischen, in geringerem Maße auch die sensorischen Nerven betroffen sind. Dabei entstehen Tremor (Zittern) und Muskelkrämpfe. Als Spätfolgen können motorische und sensible Störungen zurückbleiben.

⁹⁸ Lindane Monograph

⁹⁹ aquatisches Insekt

¹⁰⁰ Frimmel et al. (2001)

¹⁰¹ DFG: MAK- und BAT-Werte-Liste (1992)

Lindan ist unter aeroben Bedingungen sehr stabil sowohl in Süßwasser als auch im marinen Milieu. Es wird aus der Wassersäule durch sekundäre Mechanismen entfernt, wie durch Adsorption an Sediment oder in Fischen durch Aufnahme über die Kiemen, die Haut oder durch Ingestion (OSPAR (2004)). In gewissem Umfang findet auch biologischer Abbau statt.

Aufgrund der leichten Flüchtigkeit von Lindan nach Anwendung, erfolgt ein atmosphärischer Langstrecken-Transport in verschiedene Umweltkompartimente und trophische Ebenen in der Arctic (OSPAR (2004)). Eine Bioakkumulation erfolgt auf niedriger trophischer Ebene, während das Biomagnifikationspotential auf höherer trophischer Ebene gering ist (OSPAR (2004)).

120 **Stoffspezifische Regelungen**

120.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Lindan: prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten. Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwasser vor Vermischung angegeben. Der Anhang 48 (Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe) enthält Vorgaben für tägliche Fracht von Hexachlorcyclohexan (HCH) im Abwasser:
 - 2 g/Tag für die Herstellung von HCH
 - 4 g/Tag für die Extraktion von Lindan
 - 5 g/Tag für Herstellung von HCH und Extraktion gemeinsam
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EG:** Mit der Entscheidung 2000/801/EG der Kommission im Dezember 2000 wurde festgelegt, dass Lindan nicht als zugelassener Wirkstoff in den Anhang I der Richtlinie übernommen wird.
- **Biozidrichtlinie 98/8/EG:** Lindan ist nur für die Produktart 3 : „Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich“ notifiziert bzw. angemeldet, so dass Lindan für alle anderen Produktarten nicht in das Prüfprogramm aufgenommen wird und dass diese Produktarten ab dem 1. September 2006 in den Mitgliedstaaten nicht mehr in Verkehr gebracht werden dürfen.

- EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG: Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für alle Pestizide ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- Tochterrichtlinie 84/491/EEG der Gewässerrichtlinie 76/464/EWG: regelt die Einleitung HCH-haltiger Abwässer aus Industrie oder Kläranlagen. Für die Herstellung und Extraktion von HCH werden spezifische Frachten (2-5 g pro Tonne hergestelltes/verwendetes HCH) und Emissionsgrenzwerte (2-4 mg/l) vorgeschrieben. Beide Richtlinien werden 2013 ungültig.
- EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung: Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG: Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Lindan in die Luft: 1 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.
- Verordnung über persistente organische Schadstoffe (EG) Nr. 850/2004, zur Umsetzung der POP-Konvention: zielt auf ein Verbot, die baldige Einstellung oder die Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von Lindan als persistenten organischen Schadstoff.
- **OSPAR Convention:** zählt Lindan zu den prioritär gefährlichen Stoffen. Lindan ist im Rahmen der OSPAR Hazardous Substance Strategy als „Chemical for Priority Action“ gelistet.

120.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 120-1).

Tabelle 120-1: Zielvorgaben (ZV) und Umweltqualitätsnorm (UQN) für Lindan im Wasser ($\mu\text{g/l}$)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
LAWA	ZV	A	0,3 $\mu\text{g/l}$	LAWA
LAWA	ZV	T	0,1 $\mu\text{g/l}$	LAWA
Elbe	ZV	A	0,003 $\mu\text{g/l}$	IKSE
Rhein	ZV	A	0,002 $\mu\text{g/l}$	IKSR
EU Oberflächengewässer	JD-UQN	A	0,05 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“; T = "Trinkwasser"

JD-UQN = Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnorm

LAWA = Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

IKSE = Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 398 endgültig.

120.3 Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV) und EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005/EG:** Für Lindan gelten Höchstmengen an Rückständen auf verschiedenen Lebensmitteln: 0,01 mg/kg – 0,1 mg/kg.

121 Monitoring-Ergebnisse

121.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Lindan lässt sich in der Wasserphase durch Festphasenextraktion und anschließender GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 $\mu\text{g/l}$ nachweisen.

121.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt¹⁰². Die Ergebnisse sind in Tabelle 121-1 zusammengefasst (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 121-1: Ergebnisse der Länderabfrage für Lindan

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	EQS-Juni 2005		

¹⁰² Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

Lindan		relevant/nicht relevant (3/7)	nicht relevant (6)	relevant (IKSR Rhein, Ems)	unklar
--------	--	-------------------------------	--------------------	----------------------------	--------

121.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Lindan im Wasser der ZHK-UQN (0,04 µg/l) (EU-Entwurf 2006) in zwei Messreihen eindeutig (Tabelle 121-2) und möglicherweise auch in weiteren Messreihen überschritten: Die Maximalwerte betragen in vier Messreihen < 0,05 µg/l und in einer Messreihe < 0,1 µg/l. Der JD-UQN (0,02 µg/l) wurde möglicherweise ebenfalls überschritten, denn eine Messreihe wies einen Mittelwert von < 0,1 µg/l auf. Insgesamt wurden 295 Messreihen berücksichtigt.

Tabelle 121-2: Überschreitung des ZHK-UQN von g-HCH (Lindan) in deutschen Fließgewässern (Datenbank zu UBA (2005)).

Fluss	Messtation	Jahr	Maximalwert [µg/l]
Speller Aa	Gemeinde Spelle	2002	0,08700
Speller Aa	Gemeinde Spelle	2003	0,06800

Im Wesereinzugsgebiet wurde nach intensiven Regenfällen während der Ausbringungszeit im Mai 2004 eine Messkampagne durchgeführt, um die Auswaschung von Pflanzenschutzmitteln zu untersuchen. An den Tagen der höchsten Abflussmengen der Weser wurde Lindan in Konzentrationen zwischen 4 und 7 ng/l gemessen. Durch die starke Verdünnung kam es zwar nicht zu Überschreitungen der Qualitätsnormen, jedoch erhöhte sich die Fracht der Stoffe kurzfristig. So wurde auf Basis dieser Messwerte für Lindan eine Fracht zwischen 0,23 und 0,33 kg Lindan pro Tag errechnet (Völkel et al. (2005)). Die Gesamtfracht in der Weser für das Jahr 2004 wurde mit 5 kg berechnet und bestätigt damit einen starken Rückgang der Frachten im Vergleich zur Mitte der 90er Jahre (z. B. 1996: 93 kg/Jahr, 1998: 12 kg/Jahr).

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Laut des Berichts der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft wurde der Zielwert für die Summe der HCH-Isomere (0,02 µg/l) in der Wasserphase in der Nordsee in den Jahren 2002 — 2004 nicht überschritten (UBA (2005)). Die maximale Konzentration betrug 1,256 ng/l. Umfangreiche marine Monitoring Daten und Ergebnisse von globalen Modellierungen sind auch bei OSPAR 2004 aufgeführt.

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Lindan ist im Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel (2003) in der wirkstoffbezogenen Auswertung nicht aufgeführt. Folglich gehört es nicht zu den 20 häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen in oberflächennahem Grundwasser Deutschlands.

Biomonitoring

Fische aus Elbe und Mulde weisen zum Teil hohe Gehalte an α - und β -Hexachlorcyclohexan auf. α - und β -HCH entstehen bei der Produktion von Lindan als Nebenprodukte und kommen so als Verunreinigungen im technischen Gemisch vor. Die vom UBA in Brassen nachgewiesenen Gehalte liegen zum Teil weit über den nach der Rückstandshöchstmengen-Verordnung zulässigen Werten (UBA (2005b)). HCHs gehören zu den am häufigsten in Muttermilch nachgewiesenen Schadstoffen. Seit 1980 bis 1997 ist jedoch ein ständiger Rückgang der verschiedenen chlororganischen Verbindungen in Muttermilch um bis zu 95 % zu verzeichnen. Zum jetzigen Zeitpunkt liegen die Konzentrationen an α - und γ -Hexachlorcyclohexan meist im Bereich oder unterhalb der Nachweisgrenzen (Vieth (2002)).

122 Produktion und Verwendung

122.1 Produktion in Deutschland und Europa

Die Herstellung von Lindan erfolgt durch Reaktion von Chlor im Überschuss von Benzol in Gegenwart von Sonnenlicht (es entsteht ein Isomerenmisch). Anschließend wird Methanol oder Essigsäure zugegeben und eine fraktionelle Kristallisation durchgeführt (US-Library of Medicine (1999)).

122.2 Verwendungen

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 Vergangenheit hatte Lindan neben seiner Hauptverwendung als Insektizid ein breites Anwendungsspektrum als Arzneimittel, Düngemittel, Zusatzstoff zu Farben und Lacken und Desinfektionsmittel. Auch heute wird Lindan vereinzelt noch in der Tiermedizin eingesetzt, z. B. in Mitteln gegen Ohrmilben (Boers (2004)). In der Humanmedizin wird es bei der Behandlung der Skabies (Kopfläuse) eingesetzt. Lindan ist noch bis Ende 2007 in Mitteln gegen Kopfläuse (Jacutin-Gel) zugelassen (Klasen (2006)). Als Pflanzenschutzmittel ist Lindan in Europa nicht zugelassen.

123 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 123-1: Relevante Emissionspfade für Lindan – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen	
Diffuse Emissionsquellen			
S1 Atmosphärische Deposition	2	Beiträge dieser Pfade zu Gewässerbelastung sind unklar	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	2		
Punktförmige Emissionsquellen			
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	2		
S8 Haushaltsabwässer	2		
S9 Industrielle Aktivitäten	2		
S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)			
Holzbehandlungsfabriken die Lindan verwenden	2		
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)			Wesentliche Emissionen stammen aus diesen Bereichen
Anorganische Basischemikalien und Düngemittel	1		
Mineralöle und Gas Raffinerien	1		
Organische Basischemikalien	2		
S10 Abfallbehandlung		Beiträge dieser Pfade zu Gewässerbelastung sind unklar	
S10.1 Deponien	2		
S11 aus historisch kontaminierten Böden/Sedimenten	2		
Emissionen in die Atmosphäre			
A6 aus nicht-IVU-Anlagen	2		
A7 aus Abfallablagungs-/Behandlungsanlagen (Deponien und anderes)	2		
A8 aus historisch kontaminierten Böden	2		

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Laut EPER gelangen in der EU jährlich 13,6 kg Lindan direkt in Gewässer (1 IVU-Betrieb)

Trends der Lindanemissionen

Mit der Einschränkung der Lindananwendungen in Deutschland seit Mitte der 80er Jahre wurden die Lindanemissionen reduziert. In Abbildung 123-1 und Abbildung 123-2 ist der Rückgang der Lindan-Emissionen in Nord- und Ostsee zwischen 1985 und 2000 dargestellt.

Trotz des Produktions- und Anwendungsverbots ist Lindan aufgrund seiner Persistenz nach wie vor in der Atmosphäre, im Boden und im Wasser zu finden und wird auch im Bezugsjahr 2000 in die Oberflächengewässer eingetragen. Einen wesentlichen Anteil haben urbane Einträge durch Emissionen aus behandelten Produkten (z. B. Bauprodukte aus Holz). Einträge durch Abschwemmung aus landwirtschaftlichen Flächen, Hofabläufe und Abdrift spielen dagegen nur noch eine untergeordnete Rolle.

Abbildung 123-1

Lindanemissionen in die Oberflächengewässer der deutschen Nordseeinzugsgebiete (Fuchs et al. (2002))

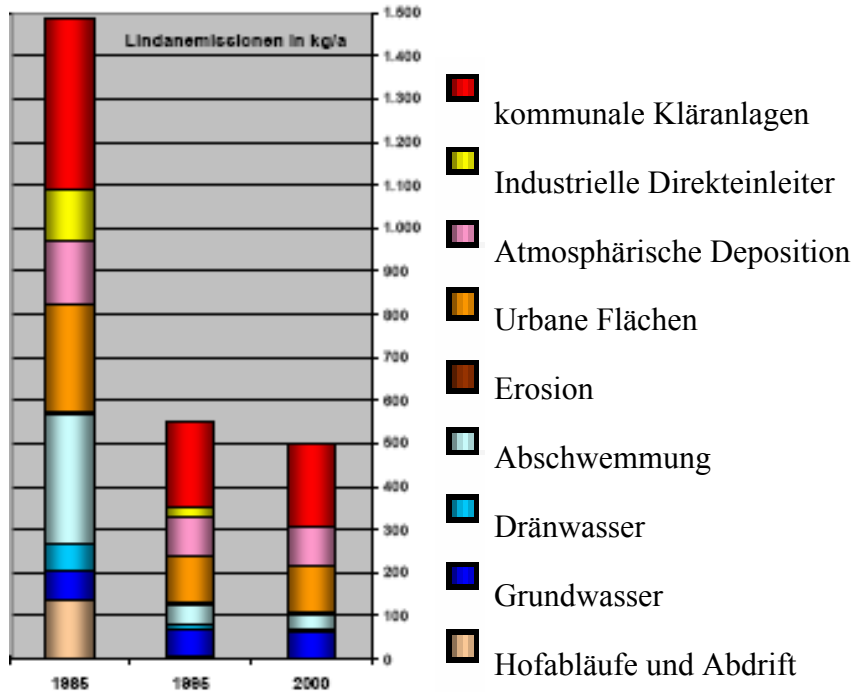
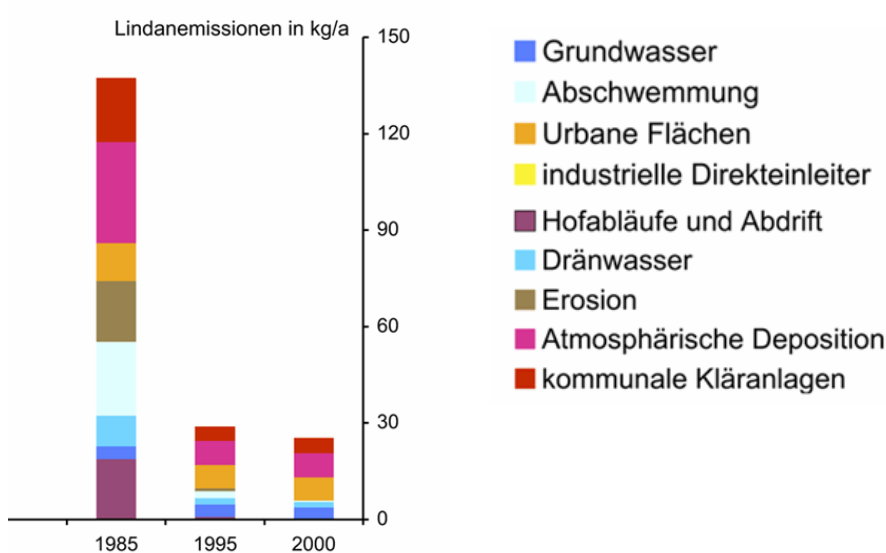


Abbildung 123-2

Lindanemissionen aus Punkt- und diffusen Quellen im deutschen Einzugsgebiet der Ostsee (Behrendt et al. (2003))



Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturschau zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von γ -HCH im Ablauf kommunaler Kläranlagen $0,01 \mu\text{g/l}$. Der Median von γ -HCH in Abläufen

kommunaler Kläranlagen war kleiner als die obere Bestimmungsgrenze. Es wurde eine maximale Konzentration von 0,01 µg/l gemessenen, womit der ZHK-UQN (0,04 µg/l) (EU-Entwurf 2006) eingehalten wurde.

124 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Die Verwendungsverbote bzw. die Nicht-Zulassung von Lindan in Pflanzenschutzmitteln und Bioziden stellen die weitreichendsten Maßnahmen zur Emissionsminderung von Lindan dar. Durch gezielte Überwachung sollten darüber hinaus illegale Anwendungen verhindert werden.

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

- **urbane Flächen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser;
- Ansatzpunkt in Deutschland: Erarbeitung eines neuen Anhangs "Niederschlagswasser" zur Abwasserverordnung;

- **kommunale Kläranlagen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlefiltration);

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:**

- Umsetzung der IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben);
- Umsetzung der EU-POP-Verordnung für verbleibende Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse;

- **Landwirtschaft**

- **wichtige laufende Maßnahmen:**

- Zulassungsverfahren (EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie);
- EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005;

- **Produkte (Biozide, Arzneimittel)**

- **wichtige laufende Maßnahmen**

- Umsetzung der Biozidrichtlinie

- Umsetzung der EU-POP-Verordnung

125 Literatur

- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- DFG (1992): MAK- und BAT-Werte-Liste. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 28. Verlag Chemie, Weinheim
- Dr. H. Behrendt; Dr. M. Bach; D. Opitz; Dr. W.-G. Pagenkopf; G. Scholz; Dr. F. Wendland: Dr. H. Behrendt; Dr. M. Bach; D. Opitz; Dr. W.-G. Pagenkopf; G. Scholz; Dr. F. Wendland (2003), UBA-Texte 82/03
- Dr. med. vet. Johannes Boers (2004): Ausgewählte Therapeutika in der Tierzucht – Applikation und Umweltrelevanz; Vortrag zur Veranstaltung des Umweltbundesamtes; Arzneimittel in der Umwelt, 2004
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 18, Lindan, Final version, July 2005.
- Frimmel et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben.
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H.; Opitz, D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA-Texte 54/02, Umweltbundesamt, Berlin, 166 S.
- GESTIS: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 14.09.06).
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturschau zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- Klasen (2006): Kopflausbefall: Ein immer größeres Problem in Deutschland? Präsentation Jutta Klasen, Umweltbundesamt, http://www.bfr.bund.de/cm/232/kopflausbefall_ein_immer_groesseres_problem_in_deutschland.pdf
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- OSPAR (2004): Hazardous Substances Series – Lindane 2002. update 2004
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin.
- UBA (2004): Umweltbundesamt: Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 – 2004. Stand: Dezember 2005.
- UBA (2005b): Stark erhöhte Hexachlorcyclohexan (HCH)-Werte in Fischen aus Mulde und Elbe. http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/HCH_in_Elbefischen.pdf
- US-Library of Medicine (1999): HSDB (Hazardous Substances Data Bank)- 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, USA

Vieth, B. (2002): Stillen und unerwünschte Fremdstoffe in Frauenmilch, Teil 1: Datenlage und Trends in Deutschland. Umweltmedizinischer Informationsdienst 2/2002

Völkel, M.; Freiheit, B. und Steffen, D. (2005): Die Belastung der Weser mit Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PBSM) nach intensiven Regenfällen während der Ausbringungszeit im Mai 2004, Sonderdruck aus Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, HW 49. 2005, H.6

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Nickel

Übersicht

Nickel (Ni) ist ein toxisches Schwermetall, das im Rahmen der WRRL als prioritär eingestuft wurde. Die LAWA-Zielvorgabe für Ni in Oberflächengewässern wurde 2004 an 36 % der Messstellen nicht eingehalten. In Deutschland wird kein primäres Ni produziert, über das Recycling von Edelstahlschrott und nickelhaltigen Legierungen werden jedoch große Mengen zurück gewonnen. Die in Deutschland eingesetzten Mengen steigen, bzgl. nickelhaltiger Produkte besteht ein hoher Exportüberschuss. Die wichtigsten aktuellen Verwendungen sind die Stahlveredelung, Batterien und Pigmente. Die Emissionen sind seit 1985 deutlich zurückgegangen. Die wichtigsten anthropogen bedingten Gewässereinträge stammen aus den Bereichen landwirtschaftliche Flächen (Erosion, Drainage), kommunale Kläranlagen und urbane Flächen (Ableitung von Regenwasser). Ansatzpunkte zur Emissionsminderung sind Maßnahmen in der Landwirtschaft, im Bereich der Regenwasserbewirtschaftung, bei Altbergbaustandorten sowie eine Reduktion der Luftemissionen, um dadurch einen Rückgang der durch atmosphärische Deposition bedingten Belastungen zu

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Nickel

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	268
2	Stoffspezifische Regelungen	269
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	240
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	242
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	242
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	271
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	272
3	Monitoring-Ergebnisse	272
3.1	Analytik	243
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	272
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment.....	273
4	Produktion und Verwendung	274
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	275
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	276
5	Emissionen in Gewässer.....	279
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	285
7	Literatur	286

126 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 126-1: Stoffeigenschaften von Nickel und Nickel(II)oxid (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001; GESTIS, 2006; Endriß, 1997)

Hauptname:	Nickel (Ni)	Nickel(II)oxid (NiO)
Einordnung WRRL	prioritär	prioritär
CAS- Nummer	7440-02-0	1313-99-1
IUPAC- Name	Nickel	Nickel(II) oxide
EINECS- Nummer	231-111-4	215-215-7
Atom-/Molekulargewicht	58,70 g/mol	74,71 g/mol
Aggregatzustand	fest	fest (Pulver)
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>		
Farbe	silberweiß	grüngrau oder schwarz
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	
Brennbarkeit	nicht anwendbar	
Explosivität	nicht explosiv	
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Als Schwermetall nicht abbaubar.	
Sorptionsverhalten (K _D -Wert)	Schwebstoffe: 10.000-80.000 l/kg	
Bioakkumulation	Nickelsulfat, -chlorid und -nitrat reichern sich in Wassertieren und noch stärker in verschiedenen Pflanzen an.	
Toxizität / Ökotoxizität	Kanzergen und keimschädigend. MAK-Kommission: atembare Stäube als III A1-Stoff eingestuft (für den Menschen krebserzeugend). Nickel, Nickellegierungen und nickelhaltige Lösungen: Hautallergen, Dermatitis bei sensibilisierten Personen. In Europa sind 10 Prozent der Frauen und 1 Prozent der Männer sensibilisiert gegen Nickel (von Bedeutung bei nickelhaltigem Schmuck).	
Wichtigste Verbindungen	Nickel(II)-chlorid, Nickel(II)-oxid, Nickel(II)-hydroxid, Nickel(II)-sulfat und Nickel(II)-nitrat. Nickel hat auch fünf stabile Isotope.	
Einstufung:	Nickel (Metall)	Nickelverbindungen
Wassergefährdungsklasse	2 (gilt nicht für Legierungen)	Nickel(II)oxid: 1
MAK-Wert ¹⁰³	0,5 mg/m ³ (Einatembare)	
R+S Sätze	R 40-43 S (2)-22-36	R 43-49-53 S 45-53-61

¹⁰³ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

127 **Stoffspezifische Regelungen**

127.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Nickel: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV legt außerdem Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben, mit Grenzwerten im Allgemeinen bei 0,5 mg Ni/l.
- **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** Abwasserabgabe richtet sich nach der Schädlichkeit des Abwassers, u. a. nach dem Nickel-Gehalt.
- **EU-Oberflächenwasserrichtlinie 75/440/EWG:** Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässern für die Trinkwassergewinnung. Nickel steht als Parameter im Anhang II, aber ohne Qualitätsangaben.
- **EU-Richtlinie zur Kontrolle der Oberflächengewässer 79/869/EWG:** Messmethoden, Probennahme, Analyse.
- **EU-Muschelgewässerrichtlinie 79/923/EWG:** Konzentration von Nickel in Muschelwasser und -fleisch darf sich nicht auf die Tiere oder die Qualität der Erzeugnisse schädlich auswirken.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG (ehemals RL 76/464/EWG):** Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden. Nickel ist aufgeführt im Anhang I Liste II (Liste der für die Gewässer schädlichen Stoffe).
- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Schadstoffen in Grundgewässer zu verhindern. Genehmigungspflicht u. a. für Ableitungen. Nickel kann eine schädliche Wirkung auf das Grundwasser haben.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung):** Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Parameterwert für Ni in Trinkwasser (20 µg/l).
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Emissionen größer als 50 kg Ni/Jahr in die Luft oder 20 kg Ni/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.

- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Ni: in die Luft: 50 kg/Jahr; in Gewässer: 20 kg/Jahr; in den Boden: 20 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

127.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 127-1). In Tabelle 23-2 ist die Gewässergüteklassifikation für Nickel angegeben, ausgerichtet nach dem Schutzgut mit der strengsten Zielvorgabe (Nickel: Schwebstoff/Sedimente). Die anzustrebende Zielvorgabe für die deutschen Gewässer ist die Güteklasse II.

Tabelle 127-1: Zielvorgaben (ZV) für Nickel im Wasser ($\mu\text{g/l}$) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	120 mg/kg / 4,4 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	S	50 mg/kg / 1,8 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	T	50 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	B	50 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	QK		120 mg/kg	UBA, 2000
Elbe	ZV	A	120 mg/kg / 4,5 $\mu\text{g/l}$	IKSE, 1998
Rhein	ZV		50 mg/kg	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		1,7 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 20,4 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		20 $\mu\text{g/l}$ ZHK: nicht anwendbar ¹⁰⁴	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, S = „Schwebstoffe/Sedimente“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“, B = „Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen“; kursiv: Gesamtkonzentrationen aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet (25 mg/l Schwebstoff).

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

QK = Qualitätskriterium

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

¹⁰⁴ Begründung nach Entwurf 2006: "Ist für die ZHK-UQN „nicht anwendbar“ angegeben, bieten die JD-UQN-Werte auch bei kurzfristigen Verschmutzungshöchstwerten ausreichenden Schutz, da sie deutlich niedriger sind als die auf der Grundlage der akuten Toxizität gewonnenen Werte."

Tabelle 127-2: Güteklassifikation von Ni im Schwebstoff nach der strengsten Zielvorgabe (für Nickel Schwebstoff/Sedimente) (LAWA, 1998b)

Güteklasse - GKL		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Ni	mg/kg	≤ 30	≤ 40	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	> 400

127.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchG - 13. Bundesimmissionsschutzverordnung (2004):** Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen (Umsetzung **EU-Richtlinie 2001/80/EG**). Emissionsgrenzwert für Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe: 0,5 mg/m³ für die Summe von Sb, Ars, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Vn und Zn.
- **BImSchG - 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (2003):** Festlegung von Grenzwerten für Müllverbrennungsanlagen (Mittelwert von 0,5-2 Stunden: 0,5 mg/m³). (Umsetzung **EU-Richtlinie 2000/76/EG**).
- **TA Luft (Ausgabe 2002):** 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.
- **EU-Abfallverbrennungsrichtlinie 2000/76/EG:** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,5 mg/m³ fest für die Summe der Schwermetalle Sb, Ars, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni und Vn. (Umsetzung der abwasserspezifischen Anforderungen über Anhang 47 AbwV).
- **EU-Richtlinie 2004/107/EG** (4. Tochterrichtlinie zur **EU-Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie 96/62/EG**): Definition und Festlegung von Luftqualitätszielen und Kriterien zur Beurteilung der Luftqualität. Über die 4. Tochter-RL werden neben Nickel auch Quecksilber, Arsen, Cadmium und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe geregelt.

127.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): 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).
- **EU-Richtlinie 91/689/EWG für gefährliche Abfälle:** Beim Nachweis von Nickelverbindungen erfolgt Einstufung als gefährlicher Abfall, sofern dieser bestimmte Eigenschaften des Anhangs III aufweisen.

127.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV, 1992)** (dient zur Umsetzung der **EU-Nickelrichtlinie 94/27/EG**): legt Grenzwerte für Nickel in Gegenständen, die länger mit der Haut in Berührung kommen, fest.
- **EU-Nickelrichtlinie 94/27/EG** (12. Änderung der **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG**): begrenzt die Konzentration von Nickel in Gegenständen in andauerndem Hautkontakt. Einstufung verschiedener Nickel-Verbindungen u. a. als krebserzeugend.
- **EU-Stoffrichtlinie 67/548/EWG**: Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe.
- **EU-Altölrichtlinie 87/101/EWG**: zur Änderung der Richtlinie 75/439/EWG über die Altölbeseitigung. Setzt Grenzwerte zur Freisetzung von Schwermetallen bei Verbrennung von Altöl.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG**: Nickel steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß den Anforderungen der Verordnung.

128 Monitoring-Ergebnisse

128.1 Analytik

DIN EN ISO 11885: Bestimmungsverfahren ist die induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie. Im wässrigen Medium wird nur das Kation analytisch bestimmt. Mit diesem Verfahren lässt sich Nickel bis zu einer Bestimmungsgrenze von 0,2 – 0,5 µg/l nachweisen (BLMP, 1999). An den Messstationen der Elbe (IKSE, 2005) schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im Deutschen Teil zwischen 0,5 µg/kg und 10 µg/kg.

128.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von LAWA (1998b) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation (Tabelle 23-2). Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Die Güteklasse II und besser wurde in 2004 für Nickel (Schutzgut: Schwebstoffe und Sedimente) an 64 % der LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen für Nickel erfolgen, erreicht. Der Vergleich der Mittelwerte der Jahre 2002 bis 2004 mit den Umweltqualitätsnormen zur Beurteilung des ökologischen Zustandes nach WRRL und den Qualitätskriterien der EU-Richtlinie 76/464/EWG ergibt häufige Überschreitungen für Nickel.

Tabelle 128-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben (GKL II), b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006))

	GKL II	QK	UQN	ZHK-UQN
Zielwerte	50 mg/kg	120 mg/kg	1,7 µg/l ¹⁾	20,4 µg/l ¹⁾
Überschreitungshäufigkeit	> 25 % der Messstellen	< 10 % der Messstellen	> 25 % der Messstellen	< 10 % der Messstellen

1) filtrierte Probe

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 128-2: Belastungssituation für Nickel in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹⁰⁵

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005 ¹⁰⁶		
Nickel	-	relevant (7)	relevant (6)	relevant	relevant

128.3 Sonstige Ergebnisse 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-Ge-

¹⁰⁵ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

¹⁰⁶ Angaben zu Schwermetallen unter Vorbehalt (Gesamtwasserprobe).

samtgehalte im Süßwasser ist an Schwebstoffe adsorbiert. Regelmäßige Messungen werden schon seit 1986 durchgeführt, die Konzentrationen liegen hier typischerweise zwischen 30 und 80 mg/kg (siehe Tabelle 3-3). Hohe Werte an gelösten Anteilen werden in sauren Gewässern gefunden.

Tabelle 128-3: Zeitliche Entwicklung der Nickelbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse; Mittelwerte; schattiert: Maximalwerte) (BMU, 1999)

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

Für die Meeres- und Küstengewässer wurde in den Jahren 2002 bis 2004 keine Überschreitung der UQN (120 mg/l) für Nickel festgestellt (UBA, 2005).

129 Produktion und Verwendung

Wirtschaftliche Bedeutung für die Nickel-Gewinnung haben sulfidische Nickelerze und 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.

129.1 Produktion in Deutschland und Europa

Tabelle 129-1: Nickel Hersteller in Europa (ESIS, 2006)

Österreich	
Treibacher Industrie Ag, Treibach-Althofen	
Deutschland	
Hetzel Metalle Gmbh, Nürnberg	Wieland-Werke Ag, Ulm
Km Kabelmetal Ag, Osnabrück	Wilhelm Grillo Handelsgesellschaft Mbh, Duisburg
Krupp Vdm Gmbh, Werdhol	Alcan Deutschland Werk Nürnberg, Nürnberg
Kuusamet Gmbh Metallhandel, Gerhardshofen	Celanese Gmbh, Frankfurt am Main
Metallgesellschaft Ag, Frankfurt A.M	Degussa Ag, Frankfurt am Main und Düsseldorf
Nickelhütte Aue Gmbh, Aue	Fa. Sebastian Andorfer, Straubing
Siegfried Jacob Metallwerke, Ennepetal-Voerde	Gebr.Kemper Gmbh + Co.Kg, Olpe
Thyssen Sonnenberg Metallurgie Gmbh, Bottrop	Georg Kerscher Gmbh & Co. Kg, Fürth
Trimet Handel Ag, Düsseldorf	Gfe Gesellschaft für Elektrometallurgie Mbh, Nürnberg
Belgien	
Union Minière, Bruxelles	
UK	
Zeneca Specialties, Manchester	Avesta Sheffield Ltd, Sheffield
Queensland Nickel Sales Pty. Ltd, London	Inco Europe, London
Schweden	
Ssab Tunnpplåt Ab, Luleå	Ab Sandvik Steel, Sandviken
Holland	
Billiton Marketing and Trading B.V, Ak	Leidschendam
Frankreich	
Cupralex, Paris	Eramet, Paris
Rhodia Chimie, Courbevoie	Pharmacie Centrale de France, La Voulte Sur
Norwegen	
Falconbridge Nikkelverk A/S, Kristiansand S	
Griechenland	
G.M.M. S.A. Larco, Athens	
Finnland	
Outokumpu Harjavalta Metals Oy, Harjavalta	Outokumpu Polarit Oy, Tornio

In Deutschland findet keine Primärproduktion von Nickel statt, jedoch werden erhebliche Mengen an Nickel mit dem Recycling von Edelstahlschrott und nickelhaltigen Legierungen wieder verwendet. 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-Matten). Die Nickel-Produktion hat seit 1950 in Europa und weltweit kontinuierlich zugenommen (zwischen 1970 und 1990 etwa Verdoppelung der produzierten Mengen).

Tabelle 129-2: Primäre Nickel Produktion in 1000 Tonnen (Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, 2003; INSG, 2006)

	1993	1994	1996	1998	2000	2001	2002	2003
Finnland	18	21	33	46	54	55	55	
Norwegen	57	68	62	70	59	68	69	
UK	27	28	39	39	38	34	33	
Europa	131	131	170	184	182	189	190	184
Welt	807	837	961	1034	1082	1163	1182	1201

129.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Nickel ist ein silberglänzendes Metall, das sich ähnlich wie Eisen polieren, schmieden, schweißen, zu Blech walzen und zu Draht ziehen lässt. Als Legierungsbestandteil erhöht es die Festigkeit, Härte und Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe über einen weiten Temperaturbereich. Nickel ist daher vor allem ein wesentlicher Bestandteil rostfreier, säure- und hitzebeständiger Stähle, von Bau- und Werkzeugstählen, Lagermetallen und Gusslegierungen.

In Deutschland, Europa und weltweit ist die Ni-Verwendung über einen längeren Zeitraum angestiegen. Deutschland erzielt bei Edelstählen und Nickel-Basis-Legierungen größere Ausfuhrüberschüsse, so dass z. B. 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 129-3 für die Jahre 1994 und 2000 aufgeschlüsselt. Nicht zu ermitteln sind die Nickelmengen, die in Zwischenprodukten und vor allem als Bestandteile in Endprodukten (Fahrzeuge, Apparatechnik, Medizintechnik, Bauprodukte, Küchentechnik) importiert oder exportiert werden. Hierbei muss von einem erheblichen Exportüberschuss ausgegangen werden. Für die in Deutschland verbleibenden Nickelmengen in Endprodukten liegen allerdings keine Daten vor. Damit ist auch eine Verknüpfung der Nickelemissionen mit den einzelnen Verwendungsbereichen dieses Metalls nicht möglich.

- **Rostfreie, säurebeständige und hitzebeständige Stähle (RSH-Stähle):** RSH-Stähle und Edelstahl Gussteile waren in 2000 der wichtigste Verwendungsbereich von Nickel in Deutschland. Dies betraf Einsatzfelder 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. Durch Variation u. a. der Nickel- und Eisenanteile, können die Eigenschaften der Edelstähle an die spezifischen Bedingungen angepasst werden. Durch den Gebrauch von u. a. Nickel werden die Eigenschaften Korrosionsfestigkeit, Säurebeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Langlebigkeit, Wertbeständigkeit, hohe Gebrauchstauglichkeit, Zuverlässigkeit und

ein dauerhaft gutes optisches Aussehen erzielt. In diesen Anwendungen ist Nickel schwer ersetzbar (Böhm et al., 2002).

- **Hochfeste Stähle:** 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.
- **Nickel-Basislegierungen:** 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 Hochtemperaturwerkstoffen gewährleistet u. a. Nickel die Warmfestigkeit. Weitere wichtige Einsatzfelder von Nickel-Basislegierungen sind der Flugzeugbau, der Kraftfahrzeugbau, Datenverarbeitung und Konsumelektronik sowie Modeschmuck.
- **Kupfer-Basislegierungen:** Enthalten etwa 75 – 90 % Cu und 10 – 25 % Ni. Verwendung bei Anspruch auf hohen Festigkeiten des Werkstoffs bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit. Einsatzbereiche sind der Schiff-, Kraftfahrzeug- und Flugzeugbau, Hotelgeschirr, Spielzeug, Musikinstrumente, Beschläge und Münzen.
- **Nickel-Beschichtungen:** Drei wichtige Anwendungsfälle: die galvanische, die chemische (stromlose) und die Elektroformung. Nickel bietet Vor- und Nachteile und hat deshalb spezifische Einsatzgebiete. Wichtige Eigenschaften sind zum einen Korrosionsbeständigkeit, Dekorativität und Verschleißbeständigkeit, zum anderen Empfindlichkeit (z. B. gegen Cl_2 , NO_2 , SO_2), Sprödigkeit, und hohe Kosten. Nickel ist nach Zink das am häufigsten galvanisch abgeschiedene Metall.
- **Batterien/Akkumulatoren:** Nickel/Cadmium-Batterien waren nach den Bleibatterien lange das zweitwichtigste wiederaufladbare Batteriesystem. Sie sind grundsätzlich wiederaufladbar, erlauben eine hohe Zyklenzahl und Lebensdauer, sind elektrisch und mechanisch sehr robust, sind in einem größeren Temperaturbereich einsetzbar, ermöglichen ein schnelles Be- und Entladen, 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). Für eine breite Anwendung haben sich inzwischen Nickelmetallhydrid-(NiMH) und die Lithium-Ionen-Batterie bewährt, die bereits mehr als 50 Prozent der Verwendung von Sekundärbatterien im Gerätebereich ausmachen (Rentz et al., 2001). Trotz des Verlustes an Marktanteilen der Ni/Cd-Akkumulatoren sind die Absolutzahlen dieses Verwendungsbereichs wegen der starken Ausweitung des Kommunikations- und Informatikmarktes für mobile Geräte tendenziell gestiegen. Insbesondere bei schnurlosen Elektrowerkzeugen bieten Ni/Cd-Akkus noch Vorteile (höhere Stromstärke, mechanische Robustheit, Temperatur-Unempfindlichkeit, schnelle Ladbarkeit, Unempfindlichkeit gegen Tief-

entladung, günstiger Preis). Aufgrund der Problematik der Cadmium-Verwendung ist zu erwarten, dass sich die Verwendung von Ni/Cd-Akkumulatoren rückläufig entwickeln wird. In Deutschland werden heute kaum mehr Ni/Cd-Gerätebatterien produziert. Die importierten Mengen sind nach wie vor beträchtlich. In Summe ist künftig eher mit einer Ausweitung als einem Rückgang des Nickel-Verbrauchs für Batterien zu rechnen, da auch der Kraftfahrzeugbereich zunehmend Einsatzmöglichkeiten für Ni-haltige Batteriesysteme bietet (Hybridfahrzeuge, leistungsstärkere Bordnetze) (Köhler et al., 2001). Nach Daten des UBA wurden in 2004 weit über eine Milliarde Gerätebatterien in Deutschland verkauft, die ca. 1.500 Tonnen Nickel enthielten. Über die vorgeschriebene Rückgabe wird nur circa ein Drittel der Batterien entsorgt, der Rest wird über den Hausmüll und andere ungeklärte Wege entsorgt (UBA, 2006).

- **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 (Römpp, 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 Schiffschen Basen. Wegen der großen Bindungsfähigkeit von CO wird Nickel-tetracarbonyl 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; Römpp, 2002).
- Nickel ist Bestandteil von zwei komplexen anorganischen **Buntpigmenten**. Das mengenmäßig wesentlich bedeutendere ist **Nickeltitangelb**, ein Rutil-Pigment das 3 bis 4 % Nickel (II) enthält. Die Bedeutung der Rutil-Pigmente liegt in ihrer hervorragenden Lichtehtheit und 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). Technische Bedeutung hat auch das Spinell-Pigment **Kobaltgrün**, das 20 bis 25 % Nickel enthält (Endriß, 1997). Wie die Rutil-Pigmente sind die Spinell-Pigmente sehr lichteht 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 % der Spinell-Pigmente werden zum Einfärben von Kunststoffen, 75 % für Email und Keramik und nur 3 % 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.

Tabelle 129-3: Nickel-Verwendung nach Einsatzgebieten in der Welt (UNCTAD, 2003) und in Deutschland (Böhm et al., 2002)

Welt (%)	2003	Deutschland (Tonnen/Jahr)	1994	2000
Nichtrostender Stahl	68 %	Hochfeste Legierungsstähle	8.400	14.300
NE-Legierungen	10 %	Edelstähle (RSH)	44.200	34.700
Beschichtungen	8 %	Nickel-Basislegierungen	10.000	11.500
Sonstige	6 %	Nickel-Beschichtungen	3.700	4.000
Andere Stahl Legierungen	4 %	Edelstahlguss	3.400	3.700
Gießereien	4 %	Kupfer-Basislegierungen	1.000	3.700
		Sonstiges (Pigmente, Katalysatoren)	1.200	3.340
		Akkumulatoren	700	1.860
		Summe	72.600	77.100

130 Emissionen in Gewässer

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). Geogene Quellen besitzen deshalb für Ni eine große Bedeutung.

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. Neben der gezielten Verwendung von Nickel sind Brennstoffe (Erdöl, Kohle) weitere Quellen für Nickelbelastungen der Umwelt.

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden

Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationen;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 130-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 130-1: Relevante Emissionspfade für Nickel – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	
S2 Dränage und tiefes Grundwasser	1	Wegen hohen natürlichen Gehalten in der Erdkruste sind in diesem Bereich die geogenen Einträge wichtig.

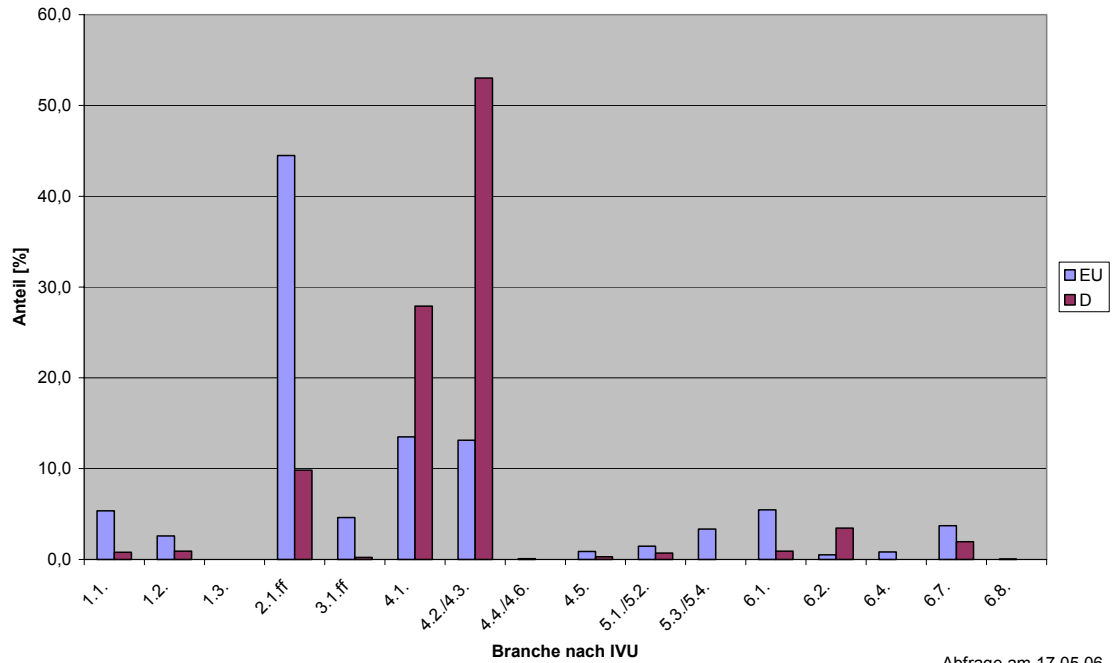
Tabelle 130-2: Industrielle Niclemissionen in Europa und Deutschland in die Luft und direkt bzw. indirekt ins Wasser (EPER, Daten für 2001)

Ni	Europäische Union								Deutschland								% D. an EU
	Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
IVU	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	[kg/a]	%	
1.1.	180660	39	8630	5,4	344	1,1	189634	29	2529	7,4	126	0,8			2655	4,6	1,4
1.2.	178930	38	4150	2,6	56	0,2	183136	28	20357	59	145	0,9	22	0,3	20524	35	11
1.3.	144						144										
2.1.ff	54790	12	71550	45	17230	53	143570	22	7368	22	1554	9,8	5559	68	14480	25	10
3.1.ff	14090	3	7440	4,6			21530	3,3	160	0,5	36	0,2			195	0,3	0,9
4.1.	14900	3,2	21700	14	5300	16	41900	6,3	1645	4,8	4400	28	482	5,9	6527	11,2	16
4.2./4.3.	5070	1,1	21120	13	506	1,6	26696	4	855	2,5	8364	53	112	1,4	9332	16	35
4.4./4.6.			132	0,1	95	0,3	227										0,0
4.5.			1410	0,9	478	1,5	1888	0,3			48	0,3	61	0,8	109	0,2	5,8
5.1./5.2.	4620	1	2350	1,5	2050	6,3	9020	1,4			109	0,7	114	1,4	224	0,4	2,5
5.3./5.4.	153		5390	3,4	1870	5,8	7413	1,1					1243	15	1243	2,1	17
6.1.	3440	0,7	8790	5,5	193	0,6	12423	1,9	669	1,9	146	0,9			815	1,4	6,6
6.2.			815	0,5	992	3,1	1807	0,3			544	3,4	161	2	705	1,2	39
6.4.	5960	1,3	1310	0,8	90	0,3	7360	1,1	623	1,8					623	1,1	8,5
6.7.	3960	0,8	5970	3,7	3140	10	13070	2	113	0,3	307	1,9	378	4,7	798	1,4	6,1
6.8.			51				51										
	466717	100	160808	100	32343	100	659867	100	34319	100	15777	100	8132	100	58228	100	8,8

IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

- 1.1. Verbrennungsanlagen > 50 MW
- 1.2. Mineralöl- und Gasraffinerien
- 1.3. Kokereien
- 2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen, Metallgewinnung
- 3.1.ff Herstellung von Zementklinker, Glas u.a.
- 4.1. Organische chemische Grundstoffe
- 4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel
- 4.4./4.6. Pflanzenschutzmittel, Biozide, Explosivstoffe
- 4.5. Arzneimittel
- 5.1./5.2. Entsorgung gefährlicher Abfälle
- 5.3./5.4. Beseitigung ungefährlicher Abfälle
- 6.1. Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe
- 6.2. Herstellung von Textilien und Textilerzeugnissen (>10t/d)
- 6.4. Schlachthäuser (>50t/d), Milchproduktion (>200t/d), tierische (75t/d) u. pflanzliche Rohmaterialien (>300t/d)
- 6.7. Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel
- 6.8. Herstellung von Kohlenstoff oder Elektrographit

Abbildung 130-1: Auswertung EPER-Daten für Ni: Anteile der verschiedenen Industriezweige an den direkten Emissionen ins Wasser für 2001



Abfrage am 17.05.06

Tabelle 130-3: Gesamte industrielle Nickelemissionen in der EU und in Deutschland nach EPER in 2001

Pfad	EU (kg/a)	Deutschland (kg/a)	Deutschland
Luft	466.717	34.319	7 %
Wasser direkt	160.808	15.777	10 %
Wasser indirekt	32.343	8.132	25 %

Für die Oberflächengewässer in Deutschland wurden detaillierte Untersuchungen zur Quantifizierung der Stoffeinträge für insgesamt 8 Schwermetalle durchgeführt (Fuchs et al., 2002; Böhm et al., 2002). Die in

Tabelle 5-4: Bleieinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland für 1985, 1995 und 2000 in kg/a (Fuchs et al. 2002)

zusammengefassten Ergebnisse für Nickel zeigen insgesamt einen Rückgang der Emissionen seit 1985. Die aktuell wichtigsten Emissionsquellen neben den geogenen Einträgen über den Eintragspfad Grundwasser sind die landwirtschaftlichen Flächen (Erosion, Drainage), die urbanen Flächen (überwiegend aus Regen- und Mischwasserkanäle) und die industriellen Einleitungen. In Abbildung 130-3 sind die in diesem Rahmen erhobenen mittleren Nickel-Ablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen in den einzelnen Bundesländern angegeben (unterer Teil; im oberen Teil ist der Prozentsatz der Messwerte dargestellt, der über der Bestimmungsgrenze liegt).

Tabelle 130-4: Nickeleinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland für 1985, 1995 und 2000 in kg/a (Fuchs et al. 2002)

Bezugsjahr	1985	1995	2000	Änderung
------------	------	------	------	----------

Industrie	183774	22693	19091	-90 %
Kläranlagen	208020	81127	75169	-64 %
Bergbau Altlasten	14272	14272	14272	0 %
Atmosphärische Deposition	15264	4651	6476	-58 %
Hofabläufe und Abdrift	489	352	344	-30 %
Abschwemmung	10685	8946	11467	7 %
Erosion	97208	98431	98431	1 %
Drainagen	50771	54382	54382	7 %
Regenwasserkanäle	31459	25112	20548	-35 %
Mischwasserüberläufe	38108	21832	18170	-52 %
Kanäle ohne Kläranlage	11642	5780	5298	-54 %
Haushalte ohne Anschluss	1018	482	420	-59 %
Grundwasser	301178	289803	289803	-4 %
Emission Gesamt	963888	627862	613871	-36 %

Abbildung 130-2: Nickeleinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland in 2000 (Fuchs et al., 2002)

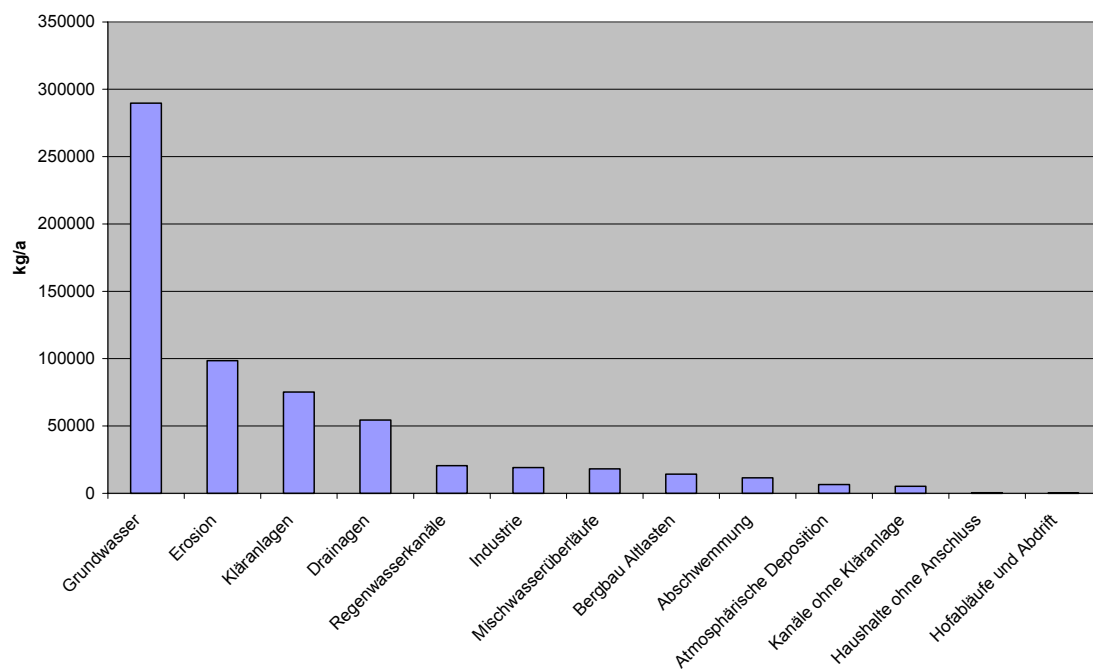
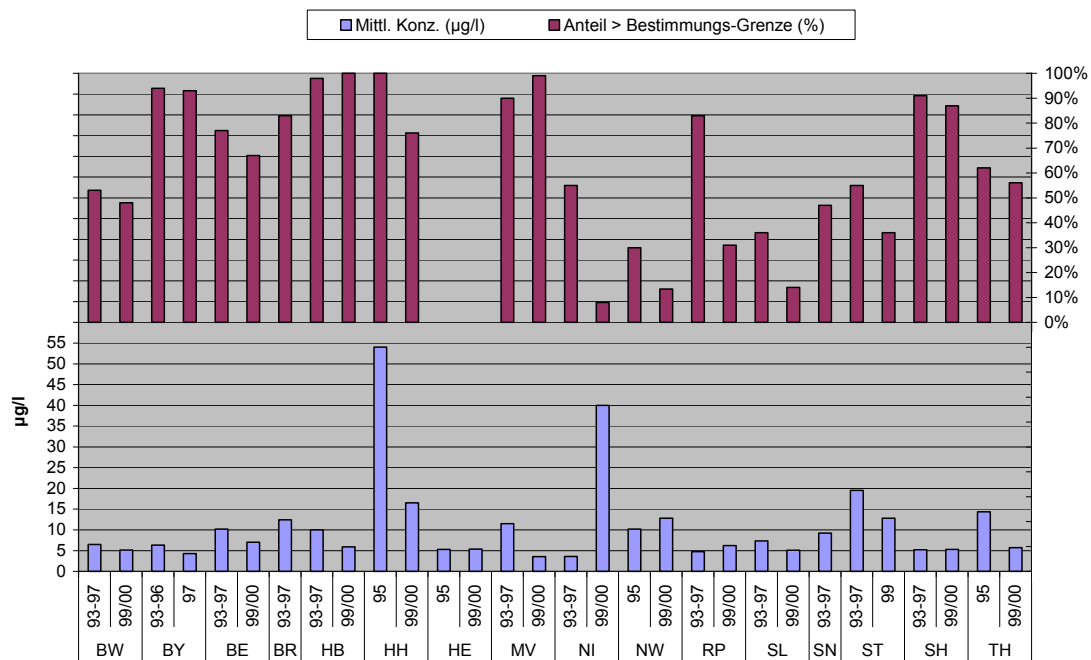


Abbildung 130-3:

Mittlere Nickelablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen in den Bundesländern (Fuchs et al., 2002)



Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen für landwirtschaftlich verwertete Klärschlämme sind in Tabelle 39-5 aufgeführt. Danach hat ein deutlicher Rückgang der Ni-Belastungen seit 1977 statt gefunden. Seit 2000 liegen die Konzentrationen auf etwa gleichem Niveau und es fand kein weiterer Rückgang statt.

Tabelle 130-5: Mittlere Konzentrationen an Nickel in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001; BMU, 2004)

1977	1982	1994	2000	2001	2002	2003	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfKlärV
131	48	32	28	26	26,1	27	-79	200

Zur Entwicklung der Luftemissionen von Nickel liegen Untersuchungen von Denier van der Gon et al. (2005) vor, die im Rahmen zweier Szenarien die zu erwartenden Emissionsminderungen aufgrund des Schwermetallprotokolls der Genfer Luftreinhaltekonvention abschätzen (s. Tabelle 25-6). Obwohl die Zielstoffe dieses Protokolls Cd, Hg und Pb sind, werden durch diese Maßnahmen die Emissionen von Ni voraussichtlich um 65% gemindert werden. Nach der vollen Umsetzung des Protokolls werden danach in 2020 die größten Nickel-Emissionsquellen in der EU Heiz- und Stromkraftwerke sowie industrielle Verfahren sein. In Stromkraftwerken ist Schweröl für 95% der Nickel-Emissionen verantwortlich (Denier van der Gon et al., 2005).

Tabelle 130-6:

Luftemissionen von Nickel in der EU-25 in 2000 sowie Projektionen bis 2020 hinsichtlich des Schwermetallprotokolls (Denier van der Gon et al., 2005; in t/a)

Szenarien:	2000	2010	2015	2020
"Current Legislation and Ratification status"	4144	3750	3649	3426

"Full Implementation"	4144	3036	2903	2622
-----------------------	------	------	------	------

131 **Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen**

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **urbane Flächen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser (EU-Kommunalabwasser-Richtlinie 91/271/EWG; Ansatzpunkt in Deutschland: neuer Anhang "Niederschlagswasser" zur AbwV für Neubaugebiete).
- **kommunale Kläranlagen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlebehandlung).
- **Industrie**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:**
auf EU-Ebene: IVU-Anlagen: bessere Integration der Emissionsanforderungen bei der BREF-Erstellung; Nicht-IVU-Anlagen: Informationsprozess vergleichbar der BREF-Erarbeitung für IVU-Anlagen;
in Deutschland: weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen (über Anhänge zur AbwV).
- **Landwirtschaft**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Verschärfung der EU-Klärschlamm-RL bzw. der Klärschlammverordnung.
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Erosionsmindernde Maßnahmen: verstärkte Beratung der Landwirte bzw. Bewirtschaftungsauflagen für erosionsgefährdete Standorte, um durch eine geeignetere Bodennutzung und –bearbeitung die Bodenerosion zu verringern.
- **Altlasten/Altbergbau**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Emissionsminderung im Altbergbau.
- **Produkte:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Revision der Richtlinien 91/157/EWG und 1999/51/EG zur Beschränkung von NiCd-Batterien.
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Ersatz bzw. Reduktion von Nickel in emissionsrelevanten Bereichen bspw. im Bereich Bremsbeläge.
- **atmosphärische Deposition / Luftemissionen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Richtlinie 2004/107/EG zur Verbesserung der Luftqualität (Cd, Hg, Ni, PAK).

132 Literatur

- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BLMP, Bund/Länder-Messprogramm (1999): Nord- und Ostsee: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03 F 0188A.
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen. http://www.bmu.de/fb_gew/index.php?fb=2894
- BMU (2001): Umweltverträglicher Einsatz von Düngemitteln. Umwelt Nr. 12/2001.
- BMU (2004): Berichtspflicht der Länder nach Klärschlammverordnung und EU-Klärschlamm-Richtlinie. <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/document/downloadImage.do?ident=7232> (abgerufen am 18.07.2006)
- BMU (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (1999): Schutz von Flüssen und Seen.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- Butz, J. (2005): Stoffstrombilanzen für Phosphor und sechs Schwermetalle am Beispiel des oberen Kraichbachs. Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG) Bereich Siedlungswasserwirtschaft – Universität Karlsruhe (TH). <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/vvv/2005/bau-geo/6/6.pdf>
- Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Heavy Metals Protocol and costs of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the HM Protocol, TNO report B&O-A R 2005/193.
- Endriß, H (1997): Aktuelle anorganische Buntpigmente. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (23) nickel. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- 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.
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H.; Opitz, D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA-Texte 54/02, Berlin.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).

- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.
- INSG – International Nickel Study Group (2006): Current Statistics of Nickel. <http://www.insg.org/>
- Köhler, U.; Kümpers, J.; Meissner, E. (2001): Hochleistungsbatterien für neue Fahrzeuganwendungen. VARTA-Spezial Report. Hrsg.: VARTA AG, Hannover.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- 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.
- Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie de France (2003): Le nickel: situation actuelle et perspectives du marché mondial. Extrait de la revue ECOMINE, par N. Stolojan, BRGM, Mai 2003. http://www.industrie.gouv.fr/energie/matieres/textes/ecomine_note_mai03.htm#1
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV, NRW.
- Rentz, O.; Engels, B.; Schultmann, F. (2001): Untersuchung von Batterieverwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung Universität Karlsruhe (TH) im Auftrag des Umweltbundesamtes. **Römpf (2002): Römpf Chemie Lexikon. G. Thieme Verlag, Stuttgart – RÖMMP Online.**
- UBA (2000): Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern – Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. UBA-Texte Nr. 24/2000.
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft. Zeitraum 2002 — 2004. http://www.wasserblick.net/servlet/is/34533/Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf
- UBA (2006): BATTERIEN UND AKKUS DAS WOLLTEN SIE WISSEN! Fragen und Antworten zu Batterien, Akkus und Umwelt. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3057.pdf> (abgerufen am 18.09.2006)
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1991): 5th Edition, Vol. A17: Nickel, Nickel - Alloys, Nickel Compounds, S. 157-249, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

UNCTAD – United Nations Conference on Trade and Development (2003): Nickel.
<http://www.unctad.org/infocomm/francais/nickel/utilisat.htm>

Wander, R. (2004): Quellenbezogene Analyse und Quantifizierung der Schmutzstofffrachten im Trockenwetter- und Regenwasserabfluss von Kanalisationssystemen. Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (unveröffentlicht).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Nonylphenol

Übersicht

Nonylphenol (NP) ist eine toxische, bioakkumulierende und schwer abbaubare Verbindung, die im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurde. Die Belastungssituation der deutschen Oberflächengewässer ist derzeit aufgrund einer geringen Zahl an Monitoring-Daten nicht endgültig zu bewerten. NP wird in Deutschland in großen Mengen hergestellt und überwiegend zur Herstellung von Phenolharzen als auch zur Synthese von Nonylphenoethoxylaten (NPEO) verwendet. Durch die EU-Richtlinie 2003/53/EG wurden besonders emissionsrelevante Anwendungen von NPEO eingeschränkt bzw. verboten (z. B. Reinigungsmittel, Textil- und Lederhilfsstoff, Formulierungshilfsstoff für Pestizide). Weiterhin wichtige Anwendungen sind die Emulsionspolymerisation und die Verwendung in der Bauchemie. Wichtiger Eintragspfad in die Gewässer sind kommunale Kläranlagen. In das häusliche Abwasser gelangen die Stoffe insbesondere über Importtextilien. Mögliche Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind weitergehende Einschränkungen bei der Verwendung von Nonylphenol sowie Maßnahmen im Bereich Importtextilien.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopool - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Nonylphenol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	291
2	Stoffspezifische Regelungen	292
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	292
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	292
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	293
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	293
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	293
3	Monitoring-Ergebnisse	294
3.1	Analytik	294
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	294
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment.....	295
4	Produktion und Verwendung	296
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	296
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	297
5	Emissionen in Gewässer.....	299
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	304
7	Literatur	305

133 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 133-1: Stoffeigenschaften von Nonylphenol (GESTIS, 2006; Leisewitz/Schwarz, 1997; Ahel et al., 1993; BUA, 1988; Nordic Council, 1996; EU, 2002)

Hauptname:	Nonylphenol
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	25154-52-3 (4-Nonylphenol: 84852-15-3)
EINECS- Nummer	246-672-0
Synonyme	NP; Phenol, nonyl-; Isononylphenol; para-Nonylphenol
Summenformel	C ₁₅ H ₂₄ O
Molmasse	220,34 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Erscheinungsbild	flüssig
Geruch	phenolisch, "medizinischer Geruch"
Wasserlöslichkeit	6 mg/l (20°C)
Sorptionsverhalten K _{OC} -Wert:	60.000 l/kg (geschätzt); 4-Nonylphenol: 32.400 l/kg (geschätzt)
Dichte	0,949 g/cm ³ (20°C)
Dampfdruck	10 Pa (20°C)
Schmelzpunkt	ca. +2°C
Siedepunkt	295 – 304 °C
Henry-Konstante	0,16 Pa m ³ mol ⁻¹
Brennbarkeit	schwer entzündlich (Flammpunkt 155 °C)
Explosivität	Explosionsgruppe IIA: Die Verbindung bildet mit Luft ein explosionsfähiges Gemisch.
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	DT ₅₀ (Oberflächenwasser): 2,5 d; DT ₅₀ (Meerwasser): 58 d (4-Nonylphenol) Unter aeroben Bedingungen kann NP im Wasser und Boden mineralisiert werden. An der Oberfläche natürlicher Gewässer wird für NP eine Halbwertszeit von ca. 10 – 15 Std. angesetzt. Unter anaeroben Bedingungen kein mikrobieller Abbau. Atmosphäre: Abbau über Hydroxyl-Radikale.
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktor teilweise > 1.000) ¹⁰⁷ Biokonzentrationsfaktoren in der Biota: für unterschiedliche Organismenklassen zwischen 0,9 bis 10.000 (für aquatische Organismen z.T. hohe Bioakkumulations-Neigung). Anreicherung in Sedimenten und Schwebstoffen von Gewässern sowie im Klärschlamm.
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{OW} -Wert):	3,28 (pH 7); 4,48 (Schüttelmethode); 4,2
Toxizität / Ökotoxizität	NP für Fische, aquatische Wirbellose und Algen sehr toxisch. Die LC ₅₀ - bzw. EC ₅₀ -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). Wachstum vieler Bodenbakterien wird durch NP gehemmt. Hormonähnliche Wirkung nachgewiesen. PNEC _{Wasser} : 0,33 µg/l
Wichtige Verbindungen	4-Nonylphenol; Nonylphenoethoxylate (NPEO)
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
R+S Sätze	R 22-34-50/53-62-63; S 26-36/37/39-45-46-60-61

¹⁰⁷ Nonylphenol erfüllt bzgl. der Bioakkumulation allerdings nicht die Kriterien als PBT-Stoff (BCF > 2000).

134 **Stoffspezifische Regelungen**

134.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Nonylphenol: prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Für Alkylphenoethoxylate (APEO; Nonylphenoethoxylate sind die wichtigste Gruppe der Alkylphenoethoxylate) wurden in den Anhängen z.T. produktionsspezifische Anforderungen festgelegt: Verzicht auf APEO-haltige Hilfsmitteln bei der Herstellung von Papier und Pappe; Verzicht auf den Einsatz von APEO bei der Textilherstellung und –veredlung, außer Polymerdispersionen, die auf textile Flächengebilde aufgebracht werden und dort zu 99 % verbleiben; das Abwasser von der Textilherstellung und –veredlung sowie von Wollwäschereien darf kein APEO aus Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Nonylphenol und Nonylphenoethoxylaten in Gewässer bzw. Boden: 1 kg/Jahr.
- **PARCOM-Recommendation 92/8:** Beinhaltet u. a. ein Phase-out von NPEO in häuslichen (bis 1995) und in industriellen Reinigungsmitteln (bis 2000).

134.2 **Qualitätsziele für Oberflächengewässer**

Für Nonylphenol bestehen in Deutschland keine Zielvorgaben oder Qualitätsziele. Die bislang im Rahmen der Arbeiten zur Wasserrahmenrichtlinie vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tabelle 134-1: Umweltqualitätsnormen für 4-Nonylphenol im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Wert	Referenz
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	0,3 µg/l ZHK: 2 µg/l	EU, Entwurf 2005
EU Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	0,3 µg/l ZHK: 2 µg/l	EU, Entwurf 2006

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

134.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** Nonylphenol wird im Anhang 4 nicht namentlich genannt, ist aber den Kriterien des Absatzes 5.2.5. und der Einstufung in der GefStoffV nach der Klasse I zuzuordnen (GESTIS, 2006).

134.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **EU-Pflanzenschutzmittelzulassungsrichtlinie 91/414/EWG:** (Verordnung 2076/2002/EG, Anhang I) Nonylphenol ist nicht in der Liste der als Wirkstoff in Pflanzenschutzmittel zugelassenen Substanzen aufgenommen.

134.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 2005):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 2003/53/EG) Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat und Zubereitungen mit einem Massengehalt von insgesamt mehr als 0,1 % dürfen für bestimmte Zwecke nicht verwendet werden (s. u.)
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat und Zubereitungen mit einem Massengehalt von insgesamt mehr als 0,1 % dürfen für bestimmte Zwecke nicht verwendet werden, z. B.: zur Haushaltsreinigung, zur Metallbearbeitung und Metallverarbeitung, zur Herstellung von Zellstoff und Papier und als Bestandteil von kosmetischen Mitteln.
- **EU-Richtlinie 2003/53/EG - 26. Änderung der EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG (Nonylphenol, Zement):** Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat darf für die folgenden Zwecke nicht in Konzentrationen von 0,1 Massen-% oder mehr in Verkehr gebracht oder als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen verwendet werden (umzusetzen ab 17.01.2005): 1. gewerbliche Reinigung, ausgenommen: überwachte geschlossene Systeme für die chemische Reinigung, in denen die

Reinigungsflüssigkeit recycelt oder verbrannt wird bzw. Spezialreinigungssysteme, in denen die Reinigungsflüssigkeit recycelt oder verbrannt wird; 2. Haushaltsreinigung; 3. Textil- und Lederverarbeitung, ausgenommen: Behandlungen, bei denen kein NPE in das Abwasser gelangt; Anlagen für spezielle Behandlungen, bei denen die organische Fraktion vor der biologischen Abwasserbehandlung vollständig aus dem Prozesswasser entfernt wird (Entfetten von Schafshäuten); 4. Emulgator in Melkfett; 5. Metallverarbeitung, ausgenommen: Anwendungen in überwachten geschlossenen Systemen, bei denen die Reinigungsflüssigkeit recycelt oder verbrannt wird; 6. Herstellung von Zellstoff und Papier; 7. kosmetische Mittel; 8. sonstige Körperpflegemittel, ausgenommen: Spermizide; 9. Formulierungshilfsstoffe in Pestiziden und Bioziden.

- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Nonylphenole stehen in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß den Anforderungen der Verordnung.
- **Freiwillige Selbstverpflichtungen** in Deutschland von 1986 zur stufenweise Substitution von APEO in Produkten, die dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz unterliegen (Umsetzung bis spätestens 1992) sowie von 1997 zum Verzicht auf den Einsatz von APEO in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren für die Abwasser- und Klärschlammbehandlung (Umsetzung bis 2001).

135 Monitoring-Ergebnisse

135.1 Analytik

Nach Frimmel et al. (2002) lässt sich Nonylphenol durch Festphasenextraktion und LC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,92 ng/l bzw. 1 ng/l nachweisen.

135.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Der Vergleich der im Rahmen der WRRL vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen mit den gemessenen Werten ergibt nach BMU (2006) für die Jahre 2002 bis 2004 vereinzelte Überschreitungen für Nonylphenol bzgl. der akzeptablen Höchstkonzentration.

Tabelle 135-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von den Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand, Entwurf Juli 2005 (UQN: Mittelwert-Norm, ZHK-UQN; nach BMU, 2006a)

	UQN	ZHK-UQN
WRRL	0,3 µg/l	2 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	0	<10 %

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Aufgrund der geringen Zahl an verfügbaren Messergebnissen für Deutschland ist die Belastungssituation der Oberflächengewässer nicht endgültig zu bewerten.

Tabelle 135-2: Belastungssituation für Nonylphenol in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹⁰⁸

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahmen	UQN-Juli 2005		
NP	4	nicht relevant (5)	nicht relevant (6)	relevant (wenige Daten)	unklar

135.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Die in Oberflächengewässern nachgewiesenen Nonylphenole (NP) bzw. deren Derivate stammen zum überwiegenden Teil aus dem biologischen Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten (NP(EO)_n), die in wesentlich größeren Mengen in umweltoffenen Anwendungen eingesetzt werden.

¹⁰⁸ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

Im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) wurden für die Jahre 1994 – 97 europaweit Gewässer-Monitoringdaten ausgewertet. 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(EO)₁- und NP(EO)₂-Konzentrationen lagen im Allgemeinen zwischen 0,05 und 0,3 µg/l.

In Tabelle 135-3 sind Messergebnisse für Nonylphenol in Fließgewässern aus dem Bericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4 (2002) zusammengestellt. Bei Gewässeruntersuchungen in Baden-Württemberg wurden 44 Proben auf NP untersucht. Der Median lag dabei unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l (Maximalwert: 0,11 µg/l; nach ISA RWTH, 2005). An der Elbe lagen in 2000 die Konzentrationswerte der zwölf Messstellen für Monatsmischproben von frischem, schwebstoffbürtigem Sediment zwischen 0,9 µg/kg (Seemanshöft) und 35 µg/kg (Schmilka), und für unfiltrierte Wasserproben zwischen 2,4 ng/l (Schmilka) und 6,3 ng/l (Rosenburg, Saale) (ARGE Elbe, 2000).

Tabelle 135-3: Nonylphenol-Konzentrationen in Fließgewässern (ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4, 2002)

Quelle	Konzentrationsbereich
Bätscher et al. (1999)	<0,1 – 0,3 µg/l
Fromme et al. (2002)	<0,08 – 2,72 µg/l

136 Produktion und Verwendung

Nonylphenol (NP) und Octylphenol (OP) sind Alkylphenole mit einem C₉- bzw. C₈-Alkyl-Rest. 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. 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. Alkylphenolethoxylate sind die Nonylphenole und die Nonylphenolethoxylate.

136.1 Produktion in Deutschland und Europa

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 Produktion höherer Alkylphenole wie bspw. Nonyl- oder Octylphenol erfolgt heute in katalytischen Festbett-Verfahren in geschlossenen Anlagen (Hüls-Verfahren; Fliege et al., 1991). Ausgangsprodukte der Nonylphenol-Herstellung sind Tripropylen (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).

Nonylphenole werden in der EU ausschließlich von der Firma Sasol GmbH (früher CONDEA Chemie, davor Hüls AG) am Standort Marl und der Firma Polimeri Europe in Italien produziert (Hager, pers. Mit., 2006). In der Datenbank des europäischen Informationssystems für chemische Stoffe (ESIS) sind für die EU mehrere Produzenten oder Importeure aufgezeichnet (Tabelle 18-2).

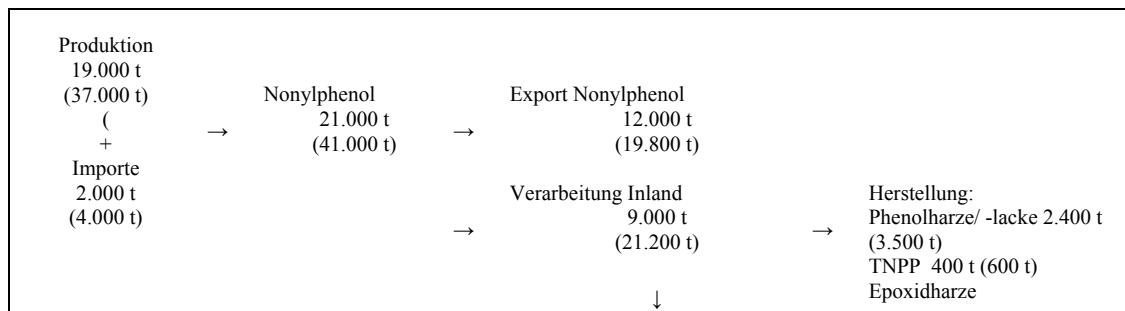
Tabelle 136-1: Nonylphenol-Hersteller oder Importeure in Europa nach Angaben der ESIS-Datenbank (2006)

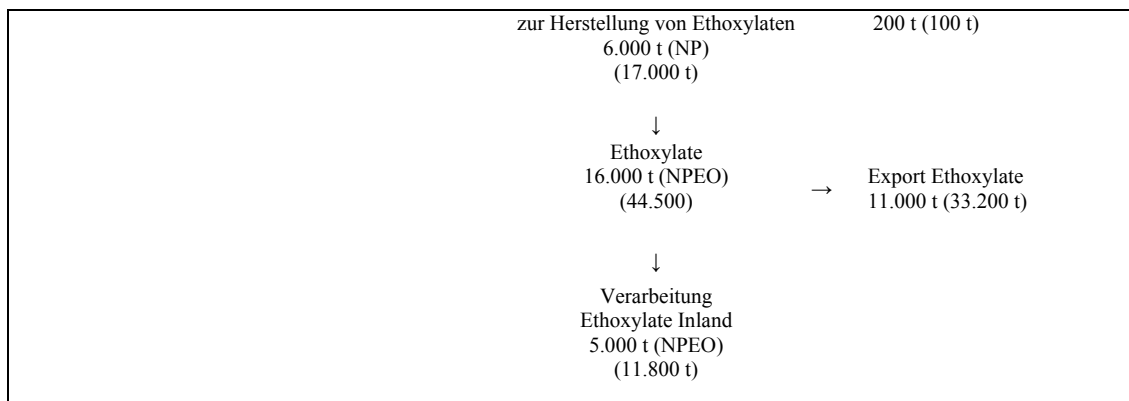
Italien	
Enichem S.P.A., Milan	
UK	
Morton International Limited, Hounslow	
Schweden	
Berol Nobel Ab, Stenungsund	
Deutschland	
Cognis Deutschland GmbH, Duesseldorf	Helm AG, Hamburg
Henkel Kgaa, Duesseldorf	Huels AG, Marl
Sasol Germany GmbH, Marl	
Niederlande	
B.V. Consolco, Amsterdam	

136.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Eine Übersicht über den Massenfluss von Nonylphenol in Deutschland für das Jahr 2000 zeigt Abbildung 136-1. Danach ist der Import von Rohware sehr gering, fast 55 Prozent der in Deutschland produzierten Nonylphenol-Rohwaren wurden dagegen im Jahr 2000 exportiert. Ein kleiner Teil der Nonylphenolproduktion (in 2000: ca. 20 %) wird zur Herstellung von Alkylphenolharzen und -lacken, von Epoxidharzen und von TNPP eingesetzt. Der überwiegende Teil des Nonylphenols geht dagegen in die Ethoxylierung. Alkylphenoethoxylate sind je nach Ethoxylierungsgrad gut wasserlöslich. Der Abbau von APEO in der Umwelt führt zur Bildung von Alkylphenolen. Der Einsatz der APEOs und die damit verbundenen Emissionen sind deshalb von zentraler Bedeutung für die Umweltbelastung mit Alkylphenolen (Nonylphenol, Octylphenol).

Abbildung 136-1: Massenfluss von p-Nonylphenol in Deutschland in 2005 (in Klammern Angaben für 2000; Hager, 2002; Hager, 2006)





Durch die EU-Richtlinie 2003/53/EG wurden zahlreiche, in der Vergangenheit teilweise sehr wichtige Anwendungsbereiche verboten bzw. stark eingeschränkt wie z. B. der Einsatz im Bereich Haushalts- und gewerblichen Reinigung, die Textil- und Lederverarbeitung, Metallverarbeitung, Herstellung von Zellstoff und Papier sowie bei der Herstellung von Pestiziden. Von Herstellern werden teilweise Alternativen angeboten und Formulierer von Wasch- und Reinigungsmitteln weisen in Ihren Umwelterklärungen daraufhin, dass sie aus Umweltschutzgründen auf den Einsatz von APEOs verzichten (vgl. Procter&Gamble, 2005). Die Produktionszahlen sowohl in der EU als auch in Deutschland sind deshalb in den letzten Jahren deutlich gesunken. Gegenüber von 2000 ist von einem Rückgang von etwa 50 % auszugehen. Die wichtigsten verbliebenen Anwendungsbereiche sind:

- **Phenolharze und -lacke:** Wichtigste direkte Anwendung von Nonylphenol. Chemische Umsetzungen führen zu Polymerketten, d. h. zu neuen Verbindungen, aus denen Alkylphenole – bis auf einen gewissen Gehalt an Restmonomeren – nicht mehr freigesetzt werden können. 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. Bei den Epoxidharzen wird NP als Härtingsbeschleuniger in die Polymermatrix eingebunden.
- **Trisnonylphenylphosphit (TNPP):** NP wird zu Trisnonylphenylphosphit verarbeitet, das als Stabilisator für PVC und als Verarbeitungshilfe bei Hart-PVC sowie bei Polyolefinen eingesetzt wird. Nach Herstellerangaben ist aus diesen Bereichen keine Exposition zu erwarten.

Einsatzbereiche von Nonylphenoethoxylaten:

- **Polymerindustrie:** Die Verwendung von APEOs als **Emulgatoren** für die Emulsionspolymerisation ist mengenmäßig die wichtigste. Darin können sowohl NPEO als auch OPEO enthalten sein, den Hauptanteil machen jedoch die Nonylphenoethoxylate aus. Eingesetzt werden die APEO-enhaltenden Polymerdispersionen u.a. in Farben und Lacken, Klebstoffen und in der Bauchemie.
- **Bauchemie:** NPEO wird in Betonzusatzmitteln, Formtrennmitteln und Bitumen- und Wachsemulsionen eingesetzt.

-
- Elektrotechnik: NPEOs werden in Flussmitteln bei der Herstellung von Schaltplatten, in Farbstoffen zur Identifizierung von Rissen und als Komponente von chemischen Bädern zur Ätzung von Schaltplatten verwendet (EU, 2002).
 - Kühlschmierstoffe: In Mineralölprodukten wie Schmier-, Bohrölen oder in Kühlschmierstoffen werden APEO als Additive eingesetzt. Nach UBA (1999) werden diese in modernen Formulierungen jedoch nur noch selten verwendet.
 - Textil- und Lederhilfsmitteln: APEOs können als waschaktive Substanzen bei allen Waschvorgängen eingesetzt werden sowie als Hilfsstoffe mit emulgierender bzw. dispergierender Wirkung. In der EU ist der Einsatz von NP/NPEO bei der Textil- und Lederverarbeitung weitgehend verboten (EU-Richtlinie 2003/53/EG). Durch Import-Textilien ist jedoch mit größeren Einträgen zu rechnen.
 - Papierherstellung: NP-Verbindungen wurden beim Deinking von Altpapier eingesetzt. Nach Angaben der deutschen Papierindustrie werden NPEO-Tenside nicht mehr zu diesem Zweck verwendet, jedoch wurden NP und OP in Recycling- und Toilettenpapier im Jahr 2005 in Deutschland nachgewiesen (Gehring et al., 2005).
 - Flockungshilfsmittel: Der Einsatz in Flockungshilfsmitteln, die zur Beschleunigung von Absetzvorgängen bei der Abwasser- und Schlammbehandlung eingesetzt werden, wurde in der EU aufgrund einer freiwilligen Vereinbarung 2001 beendet.
 - Sonstige Anwendungen wie z. B. als Entschäumer in Bodenbelagklebstoffen (UBA, 2005), bei der Zubereitung von PVA (Polyvinyl Acetat) und als Farbmixturstabilisator (EU, 2002). In den USA werden APEOs als Tensid in Enteisungsflüssigkeiten eingesetzt und wurden im Schmelzwasser von Flughäfen nachgewiesen (Corsi et al., 2006).

137 Emissionen in Gewässer

Eine Freisetzung von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten bzw. deren Umsetzungsprodukten kann grundsätzlich auf allen Stufen des Stoffstroms (Herstellung und Verarbeitung, Verwendung, Entsorgung) erfolgen. 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 (Böhm et al., 2002). Aufgrund der großen Produktionsmengen und der vielfältigen umweltoffenen Anwendungen sind NP und NPEO in der Umwelt weit verbreitet: Bei Messungen in Niederschlagsproben von insgesamt 50 Standorten (47 Standorte in den Niederlanden, zwei in Deutschland, einer in Belgien) wurde NP an 34 % (Median: 82 ng/l) und NPEO an 94 % der Standorte nachgewiesen (Median: 91 ng/l) (Peters, 2003). In einer Studie von Greenpeace (2003) wurde NP in 22 von 29 Hausstaubproben in UK nachgewiesen

(0,4 bis 36 ppm, Mittelwert 10,9 ppm), sowie in 6 von 10 nicht-UK-Proben (3,3 bis 13,1 ppm).

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 137-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 137-1: Relevante Emissionspfade für NP – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004)

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, direkte Dränung)	1	Auftrag von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen. Untersuchungen zum Verhalten von APEO in Agrarökosystemen zeigten, dass NPEO in landwirtschaftlich genutzten Böden schnell abgebaut werden (Diehl/Kubiak, 2000).
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiert Flächen (Dächer, Farben)	1	Emissionen über Anstrichstoffe von Gebäuden (Source Screening).
S8 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum <ul style="list-style-type: none"> • Hausreinigung • Gebrauch von NP/NPE- haltigen Produkten (z. B. Farben auf Wasserbasis) 	1	APEO-Emissionen auch über Importtextilien (sowohl Rohtextilien als auch Fertigware): Die auf den Textilien haftenden Mengen werden bei der Haushaltswäsche zumindest teilweise ausgewaschen und gelangen damit ins Abwasser.
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU) <ul style="list-style-type: none"> • Verwendung als Reinigungsmittel • Gebrauch bei der Emulsionspolymerisation und als Hilfsmittel in Industrie-Branchen für die Herstellung von Polymeren, Papier und Zellstoff, Textilien, Leder, Farben, Klebstoffe und Kunststoff 	1	Hauptanwendungsbereich als Reinigungsmittel durch 2003/53/EG ab 2005 weitgehend verboten.
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) <ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von NP/NPE • Verwendung als Reinigungsmittel • Gebrauch bei der Emulsionspolymerisation und als Hilfsmittel in Industrie-Branchen für die Herstellung von Polymeren, Papier und Zellstoff, Textilien, Leder, Farben, Klebstoffen und Kunststoff <p>Viel NP wird an Klärschlamm in Kläranlagen adsorbiert.</p>	1	Hauptanwendungsbereich Emulsionspolymerisation. 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). Die Emissionsabschätzungen für die europäischen NP- bzw. NPEO-Produktions- und Weiterverarbeitungsstätten im Rahmen des EU-Risk Assessment (2002) bestätigen die niedrigen Emissionen im Bereich der Herstellung und Verarbeitung.

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Im europäischen Emissionsinventar EPER werden keine Angaben zu industriellen Emissionen von Nonylphenolen, NPEOs und APEOs aufgeführt. Zukünftig werden im Rahmen des PRTR auch Emissionsdaten zu NP und NPEO mit erfasst.

Im Risk Assessment Report für Nonylphenol (EU, 2002) werden die EU-weiten Emissionen detailliert berechnet. Die Gesamtergebnisse sind in Tabelle 137-2 dargestellt. Die höchsten Emissionsmengen stammen danach aus den Bereichen „Industrielle Reinigung“, „Textilindustrie“ und „Sonstige Anwendungen“. Eine Übersicht über die in Deutschland in den verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzten NPEO-Mengen, deren Gewässerrelevanz und den resultierenden Emissionen für das Jahr 2000 enthält Tabelle 137-3. Die Emissionen aus dem Bereich der Produktion und Verarbeitung sind in Deutschland von untergeordneter Bedeutung (vgl. Böhm et al, 2002). Durch die EU-Richtlinie 2003/53/EG (umzusetzen ab 2005) wurden insbesondere die umweltoffenen Anwendungen verboten bzw. stark eingeschränkt.

Tabelle 137-2: Übersicht über die im Rahmen des Risk Assessments abgeschätzten EU-weiten Nonylphenolemissionen („Continental Emissions“; EU, 2002)

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 ¹⁰⁹	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	1,23	49,3
use	4	160
Civil engineering	0,57	22,9
Other applications (incl. Import)	677	27.074
Sub Total	2.840	108.060

¹⁰⁹ 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.

Total	2.979	
--------------	--------------	--

Tabelle 137-3: Übersicht über NPEO-Mengen (Stand 2000 und 2005) und Expositionsbedingungen in den verschiedenen Anwendungsbereichen in Deutschland (schattiert: durch EU-Richtlinie 2003/53/EG verboten bzw. stark eingeschränkt; überarbeitet nach Böhm et al, 2002; Daten für 2005 nach Hager, 2006)

Anwendungsbereich	verwendete Menge in 2000	Emissionen ins Abwasser in 2000	verwendete Menge in 2005	Anmerkungen
Emulsions-Polymerisation	1.400 t	7 t	800	geringe Emissionen bei der Dispersionsherstellung (0,1 kg/a); Emissionen in der Nutzungsphase aufgrund von Restmonomergehalten 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	150	teilweise abwasserrelevante Anwendungen; nach 2003/53/EG stark eingeschränkt;
Bauchemie	825 t	83 t	200	Emissionen aufgrund z. T. umweltoffener Anwendungen umstritten (UBA, 1999; Leisewitz/Schwarz, 1997); verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment: 0,1
Industriereiniger	70 t	63 t	0	in Deutschland nur noch geringe Bedeutung (freiwillige Vereinbarung seit 1986), verwendeter Emissionsfaktor nach EU Risk Assessment: 0,9; nach 2003/53/EG verboten bzw. stark eingeschränkt;
Kühlschmierstoffe	210 t	6 t	30	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 t	0	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 t	70	mögliche Emissionen bei der Anwendung durch nicht ausgehärtete Farbreste unklar (Auswaschen von Farbrollen und Pinseln, Farbresten) (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 Industrieangaben wird ein Grossteil als überwachungsbedürftiger 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 veterinärmedizinische Produkte möglich; Leisewitz/Schwarz (1997) rechnen damit, dass in diesem Bereich ca. 40 % über die Gülle in den Boden eingetragen werden; nach 2003/53/EG stark eingeschränkt;
sonst. Anwendungen	700 t	35 t	500	genaue Anwendungsbereiche unklar; Anwendungen (z. B. Metallentfettung) teilweise im wässrigen Milieu, verwendeter Emissionsfaktor: 0,05
Roh-/ Fertigtextilienimport		ca. 500 t (?)		z. T. 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)	100	APEO 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; nach 2003/53/EG verboten;

Untersuchungen an kommunalen Kläranlagen: Nach Ahel et al. (1994) sind mehr als 70 % der im geklärten Abwasser nachweisbaren Nonylphenolderivate Metabolite von NP(EO)_n. 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. Nonylphenolmono- und -diethoxylate werden teilweise im Klärschlamm adsorbiert und anaerob zu Nonylphenol (NP) abgebaut. Der größte Teil des Nonylphenols (> 90 Prozent) verlässt das Klärwerk gebunden an Klärschlamm. Auch Untersuchungen von Eichhorn et al. (2000), Baunisch et al. (2005) sowie schwedische und dänische Untersuchungen (Nordic Council, 1996) bestätigen, 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 davon ausgegangen, dass 2,5 Prozent der NPEO-Zulaufmenge als Nonylphenol in Gewässer gelangen und 19,5 Prozent als Nonylphenol im Klärschlamm verbleiben.

In einer Studie über die Elimination von NP in Pflanzenkläranlagen zeigten Anlagen mit vollständiger Nitrifikation (Ammoniumkonzentration < 1 mg/l im Ablauf) vergleichsweise höhere Eliminationswerte als Anlagen mit unvollständiger Nitrifikation (Kuschek et al., 2003). Ergebnisse der Untersuchungen an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen Messungen sind in Tabelle 137-4 zusammengefasst (MUNLV, 2004a). Die Zulaufwerte stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein, die Ablaufkonzentrationen liegen im oberen Bereich. Die Eliminationsraten für NP lagen bei 92 % bzw. 84 % (Friedrich et al., 2005). Messungen an einer Kläranlage im Emschergebiet ergaben für Nonylphenol Medianwerte von 2,4 µg/l im Zulauf und 1,0 µg/l im Ablauf bei einer Eliminationsrate von 58 % (Getta, Korber, 2005). In Untersuchungen an Abläufen kommunaler Kläranlagen in Hessen in den Jahren 2002 und 2003 wurden keine Proben über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,03 µg/L) gefunden. In Sachsen waren im Jahr 2002 zwei von 13 Proben über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L (Übersicht in ISA RWTH, 2005).

Tabelle 137-4: Untersuchungsergebnisse für NP im Abwasser von zwei Klärwerken in Nordrhein-Westfalen (24h-Mischproben; MUNLV, 2004a)

	Anzahl Probenahmen	BG [µg/l]	Befunde > BG	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]	Mediane in der Literatur [µg/l]
Klärwerk Düsseldorf-Süd						
Gesamtzulauf	9	0,01	9	170	38	6-202
Ablauf Filter ¹¹⁰	9	0,01	9	5,4	3,1	0,012-4,4
Industriell ¹¹¹	2	0,1	2	591	464	
Kommunal	2	0,1	2	18,4	17,6	
Großklärwerk Köln-Stammheim						
Gesamtzulauf	5	0,01	5	28	27	6-202
Ablauf Filter	5	0,01	5	6,0	4,2	0,012-4,4

Im Rahmen von umfangreichen Klärschlammuntersuchungen in Nordrhein-Westfalen konnte in allen Proben NP nachgewiesen werden (MUNLV, 2004b). Der Mittelwert lag bei 21,5 mg/kg TR (s. Tabelle 137-5). Untersuchungen des Ruhrverbands ergaben bei 81 Proben NPE-Gehalte (Summe von NP und NPEO) im Klärschlamm von 16 mg/kg (Median) bzw. 24 mg/kg (Mittelwert; Maximalwert: 198 mg/kg). Dabei lag bei anaerob stabilisierten Schlämmen der Median um den Faktor 2 höher als bei den aerob stabilisierten (Klopp, Eschke, 2003). Bei Klärschlammuntersuchungen in Mecklenburg-Vorpommern lagen in neun untersuchten Kläranlagen die Nonylphenolthoxylat-Konzentrationen unterhalb dem von der EU in 2000 vorgeschlagenen Grenzwert von 50 mg/kg (Maximalwert: 49 mg/kg; Schaecke et al., 2005).

Tabelle 137-5: Klärschlammuntersuchungen in Nordrhein-Westfalen (MUNLV, 2004b) (Konzentrationsangaben in mg/kg TR)

Untersuchte Kläranlagen	Probenzahl	BG (mg/kg TR)	Proben > BG	Mittelwert	Median	90. Perzentil	Maximum
147	188	0,01	188	21,5	5,1	44,2	650

138 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische

¹¹⁰ "Ablauf Filter" entspricht Gesamtablauf der Anlage.

¹¹¹ Die Proben wurden an verschieden geprägten Sammlern genommen, wodurch überwiegend industrielles Abwasser mit überwiegend kommunalem verglichen werden kann. Für Nonylphenol liegen die Konzentrationen des industriell geprägten Abwassers um das 25-fache über dem kommunal geprägten.

Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **kommunale Kläranlagen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen: durch Rückhalt feinsten Partikeln (z.B. über eine Membranfiltration) kann die Eliminationsleistung verbessert werden;

- **Produkte:**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Richtlinie 2003/53/EG (umzusetzen ab 17.01.2005)
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Weitergehende Beschränkung der Verwendung, Kennzeichnungspflicht für NP/NPEO-haltige Produkte; Beschränkungen für importierte Textilprodukte.

139 Literatur

- 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
- 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.
- ARGE Elbe (2000): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2000. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/ZT00.pdf>
- ATV-DVWK-Arbeitsgruppe IG-5.4 (2002): Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen; Arbeitsbericht der ATV-DVWK-AG IG-5.4.
- Bätscher, R.; Studer, Ch.; Fent, K. (1999): Umweltgefährdende Stoffe – Stoffe mit endokriner Wirkung: Schriftenreihe Umwelt Nr. 308, Hrsg.: Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) und Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern.
- BMU (2006a): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin
- Braunisch, F.; Friehmelt, V.; Gidaracos, E.; Schneider-Fresenius, W. (2003): Organische Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen. *KA - Abwasser, Abfall* (50) Nr. 1, S. 52-60
- Braunisch, F.; Friehmelt, V.; Schneider-Fresenius, W. ; Gidaracos, E. (2005): Verfahren zum Abbau organischer Schadstoffe in Abwasserbehandlungsanlagen. *KA - Abwasser, Abfall* (52) Nr. 4, S. 415-426
- BUA - Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.) (1988): Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13, Weinheim.
- Corsi, S.; Geis, S.; Loyo-Rosales, J.; Rice, C.; Sheesley, R.; Failey, G.; Cancilla, D. (2006): Characterization of Aircraft Deicer and Anti-Icer Components and Toxicity in Airport Snowbanks and Snowmelt Runoff. *Environmental Science & Technology*. Vol. 40, No. 10.

-
- 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 Sufactants and their Metabolites in Waste Water Treatment Plants. Vom Wasser, 95, S. 245-268
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 16.06.2006)
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 16.06.2006)
- EU (2002): Risk Assessment Report. 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 18.07.2006)
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for Nonylphenol. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006). EU (2006): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}. http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2006_397_de.pdf
- 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.
- Friedrich, H.; Ries, T.; Hannich C. (2005): Kommunale Kläranlagen als Eintragspfad für organische Spurenschadstoffe in die aquatische Umwelt. KA – Abwasser, Abfall (52) Nr. 3, S. 279 - 292
- 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.
- Fromme, H.; Küchler, T.; Otto, T.; Pilz, K.; Wenzel, A. (2002): Occurrence of phtalates and bisphenol A and F in the environment. Water research, 36(6), 1429 – 1438.
- Gehring, M.; Tennhardt, L.; Vogel, D.; Weltin, D.; Bilitewski, B. (2005): Altpapier als Quelle für hormonell wirksame Schadstoffe in Abwasser und Klärschlamm. Müll und Abfall.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- Getta, M., H.-G. Korber (2005): Art, Herkunft und Vorkommen gefährlicher Stoffe / endokrin wirksamer Substanzen in der aquatischen Umwelt. Fachtagung der Emscher Genossenschaft "Gefährliche Stoffe, neue Parameter", Oberhausen, 16.3.2005
- Greenpeace (2003): Consuming Chemicals – Hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure at home. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 01/2003, Exeter, UK.
- 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.
- Hager, C.-D. (2005): pers. Mitteilung, Sasol, 18.04.2005
- Hager, C.-D. (2006): pers. Mitteilung, Sasol, 25.10.2006

-
- Haskoning, Consulting Engineers (2004): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD.
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RTWH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Klopp, R.; Eschke, H.-D. (2003): Die Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftlich Klärschlammverwertung. KA - Abwasser, Abfall (50) Nr. 6, S. 746-754
- Kuschik, P.; Braun, P.; Möder, M.; Wießner, A.; Müller, J.; Kästner, M.; Müller, R. (2003): Elimination von Nonylphenolen und Bisphenol A in Teich- und Pflanzenkläranlagen. Wasser Abwasser, 144(2003) Nr. 4.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- 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.
- MUNLV (2004b): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung.
- MUNLV (Hrsg., 2004a): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Nordic Council (1996): Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580), zitiert in Leisewitz, Schwarz, 1997.
- Peters, R. (2003): Hazardous chemicals in precipitation. TNO-report R 2003/198, Apeldorn, Niederlande
- Procter&Gamble (2005): Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates and P&G Products. http://www.pgperspectives.com/en_UK/productingredient/nonylphenolnonylphenolethoxylates_en.html (abgerufen am 25.07.2006)
- RPA (2002): Scope for the Use of Economic Instruments for Selected Persistent Pollutants.
- Schaecke, B., E. Kape, R. Pöplau (2005): Bewertung der in der Diskussion befindlichen neuen Schadstoffgrenzwerte für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Mecklenburg-Vorpommern – Teil II: Organische Schadstoffe. KA - Abwasser, Abfall 52 (11), S.1243
- UBA (1999): Alkylphenole, 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.
- UBA (2005): Für gesünderes Wohnen: Blauer Engel für Bodenbelagklebstoffe. Presse-Information 019/2005.
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Octylphenol

Übersicht

Octylphenol (OP) ist ein toxischer, persistenter Stoff, der im Rahmen der WRRL als prioritär eingestuft wurde. Die Belastungssituation der deutschen Oberflächengewässer ist derzeit aufgrund einer geringen Zahl an Monitoring-Daten nicht endgültig zu bewerten. Der Stoff wird in Deutschland in geringen Mengen hergestellt, auf EU-Ebene in Mengen über 20.000 t/a. Er wird hauptsächlich als Phenolharz (Klebrigmacher) im Vulkanisierungsprozess zur Herstellung von Reifengummi verwendet. OP bzw. Octylphenoethoxylat (OPEO) können außerdem in Nonylphenol (NP) bzw. in Nonylphenoethoxylat (NPEO) produktionsbedingt in Konzentrationen bis zu 10 % enthalten sein. Wichtige Emissionspfade sind nach Abschätzungen im Rahmen des Risk Assessments der Reifenabrieb sowie die Einträge in Verbindung mit NP bzw. NPEO. Die wichtigsten Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind die Substitution von OP und die Minderung von NP-/NPEO-Emissionen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Octylphenol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	310
2	Stoffspezifische Regelungen	311
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	311
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	311
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	312
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	312
3	Monitoring-Ergebnisse	312
3.1	Analytik	312
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	312
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment	313
4	Produktion und Verwendung	314
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	314
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	315
5	Emissionen in Gewässer.....	316
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	320
7	Literatur	320

140 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 140-1: Stoffeigenschaften von Octylphenol (GESTIS, 2006; Brooke et al., 2003; Frimmel et al., 2002; BUA, 1988; Ahel/Giger, 1993; OSPAR, 2004)

Hauptname:	p-tert.-Octylphenol
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	140-66-9 (Octylphenol: 1806-26-4)
EINECS- Nummer	205-426-2 (Octylphenol: 266717-8)
Synonyme	4-tert-Octylphenol; 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol; Phenol, octyl; Isooctylphenol; OP
Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ O
Molmasse	206,33 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Erscheinungsbild	fest
Geruch	
Wasserlöslichkeit	12,6 mg/l (20,5°C)
Sorptionsverhalten K _{OC} -Wert:	Sediment: 3.500 – 18.500 l/kg
Dichte	0,9660 kg/l
Schmelzpunkt	72-74°C
Siedepunkt	280-283°C
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	DT50 (Flusswasser): 7 - 50 d
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{OW} -Wert):	3,96
Bioakkumulation	Mäßiges Bioakkumulationspotenzial in Wasserlebewesen.
Toxizität / Ökotoxizität	LC ₅₀ -Wert: 1,05 mg/l. PNEC _{wasser} : 0,122 µg/l Hormonell wirksam: beobachtet wird u. a. ein reduziertes Hodenwachstum und eine veränderte Spermienbildung bei Fischen bei Konzentrationen von 30 µg/l NP.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	2
R+S Sätze	R 36/38 (4-Octylphenol); R34-50/53; S 26-28-36/37/39-45 (4.tert-Octylphenol) Nach der 31. ATP ¹¹² wird die Kennzeichnung für OP zukünftig Xi; R38 – Xi; R 41 – N; R 50-53 sein.

¹¹² ATP = Adaptation to Technical Progress.

141 Stoffspezifische Regelungen

141.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Octylphenol: zur Überprüfung als prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Für Alkylphenoethoxylate (APEO) wurden in den Anhängen produktionsspezifische Anforderungen festgelegt: Verzicht auf APEO-haltige Hilfsmittel bei der Herstellung von Papier und Pappe; Verzicht auf den Einsatz von APEO bei der Textilherstellung und –veredlung, außer Polymerdispersionen, die auf textile Flächengebilde aufgebracht werden und dort zu 99 % verbleiben; das Abwasser von der Textilherstellung und –veredlung sowie von Wollwäschereien darf kein APEO aus Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten (Octylphenoethoxylate sind die zweitwichtigste Gruppe der Alkylphenoethoxylate).
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Octylphenolen und Octylphenoethoxylaten: in Gewässer: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

141.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Bislang existieren in Deutschland für Octylphenol keine Zielvorgaben oder Qualitätsziele. Im Rahmen eines LAWA-Vorhabens wurde von Frimmel et al. (2002) ein Qualitätszielvorschlag von 0,12 µg/l erarbeitet. Die im Rahmen der Umsetzung der WRRL von der EU vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tabelle 141-1: Vorgeschlagene Umweltqualitätsnormen für 4-Octylphenol im Wasser

Gebiet	Status	Wert	Referenz
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	0,06 µg/l ZHK: 0,13 µg/l	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	UQN (draft)	0,1 µg/l ZHK: nicht anwendbar ¹¹³	EU, Entwurf 2006

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

141.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** nach GESTIS (2006) ist 4-*tert*-octylphenol zu behandeln wie Gesamtstaub (Kapitel 5.2.1). Die im Abgas enthaltenen staubförmigen Emissionen dürfen folgende Werte nicht überschreiten: Massenstrom: 0,20 kg/h oder Massenkonzentration: 20 mg/m³. Auch bei Einhaltung oder Unterschreitung eines Massenstroms von 0,20 kg/h darf im Abgas die Massenkonzentration von 0,15 g/m³ nicht überschritten werden.

141.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Freiwillige Selbstverpflichtungen** in Deutschland von 1986 zur stufenweisen Substitution von APEO in Produkten, die dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz unterliegen (Umsetzung bis spätestens 1992) sowie von 1997 zum Verzicht auf den Einsatz von APEO in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren für die Abwasser- und Klärschlammbehandlung (Umsetzung bis 2001).

142 Monitoring-Ergebnisse

142.1 Analytik

Nach Frimmel et al. (2002) lässt sich Octylphenol durch Festphasenextraktion und LC/MS-Analytik bis zu einer Grenze von 0,92 ng/l bzw. 1 ng/l nachweisen.

142.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Der Vergleich der von der EU vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand mit den gemessenen Werten ergibt für Octylphenol für die Jahre

¹¹³ Begründung nach Entwurf 2006: "Ist für die ZHK-UQN „nicht anwendbar“ angegeben, bieten die JD-UQN-Werte auch bei kurzfristigen Verschmutzungshöchstwerten ausreichenden Schutz, da sie deutlich niedriger sind als die auf der Grundlage der akuten Toxizität gewonnenen Werte."

2002 bis 2004 vereinzelte Übertretungen der akzeptablen Höchstkonzentration (BMU, 2006).

Tabelle 142-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von den Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006))

	UQN	ZHK-UQN
Umweltqualitätsnorm nach WRRL, Entwurf Juli 2005	0,06 µg/l	0,13 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	0	<10 %

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006).

Tabelle 142-2: Belastungssituation für Octylphenol in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006; Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹¹⁴

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005		
OP	3	nicht relevant (5)	relevant (4); nicht relevant (3)	k.A.	unklar

Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

142.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Im Rahmen der EU-Arbeiten zur Risikominderungsstrategie für Octylphenol (RPA, 2006) wurden Umweltbelastungsdaten zusammengestellt, welche in Tabelle 142-3 wiedergegeben sind. Mit Ausnahme der Konzentrationen in Berlin und Körsch liegen die Werte unter der von der EU vorgeschlagenen Umweltqualitätsnorm für Oberflächengewässer (60 ng/L im Entwurf 2005 und 100 ng/L im Entwurf 2006, vgl. Tabelle 141-1). Nach den Angaben der ARGE Elbe (2000) wurde die höchste OP-

¹¹⁴ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

Belastung an der Elbe bei Gorsdorf (Schwarze Elster) festgestellt mit 62 µg/kg aus Monatsmischproben schwebstoffbürtiger Sedimente und 5 ng/l in unfiltrierten Wasserproben.

Tabelle 142-3: OP- und OPEO-Konzentrationen in deutschen Gewässern (RPA, 2006)

Jahr	Gewässer	Min. - Max.	Median	Quelle
1998	Oberflächengewässer in Berlin (im Sediment OP nicht nachweisbar)	max. 430 ng/L	120 ng/L	UBA Bericht 216 02 001/12 Fromme, 1998
2000	Schussen		8 ng/L	Pfluger et al., Forschungsvorhaben PAÖ Ö-98004 Baden-Württemberg, 2001
1999	Elbe	0,4 – 6,3 ng/L	1 ng/L	ARGE Elbe Bericht, 2000
1999	Elbe (OP + 1 mol EO)	0,75 – 6,3 ng/L	1 ng/L	ARGE Elbe Bericht, 2000
1999	Elbe (OP + 2 mol EO)	0,61 – 6,8 ng/L	1 ng/L	ARGE Elbe Bericht, 2000
1999	Nebenflüsse zur Elbe		3,3 ng/L	ARGE Elbe Bericht, 2000
1999	in Sedimenten		55 ng/L	ARGE Elbe Bericht, 2000
2000	Lockwitzbach		8 ng/L	Nagel, R., Universität Dresden, UBA Projekt 29965221/05, 2000
2000	Körsch		105 ng/L	Nagel, R., Universität Dresden, UBA Projekt 29965221/05, 2000

143 Produktion und Verwendung

Octylphenole (OP) sind Alkylphenole mit einem C₈-Alkyl-Rest. 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. 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 (Böhm et al., 2002).

143.1 Produktion in Deutschland und Europa

Die Produktion höherer Alkylphenole wie bspw. Nonyl- oder Octylphenol erfolgt heute in katalytischen Festbett-Verfahren in geschlossenen Anlagen (Hüls-Verfahren; Fliege et al., 1991). In der Datenbank des europäischen Informationssystems für chemische Stoffe (ESIS) sind für die EU mehrere Produzenten oder Importeure aufgezeichnet (s. Tabelle 18-2), wobei die Angaben teilweise deutlich veraltet sind. Die Octylphenol-Produktion bei der BASF AG, Ludwigshafen und bei der ICI Chemicals (UK) wurde eingestellt. Der OP-Import von der Firma Krahn Chemie (Hamburg) wurde bereits 1998 beendet (OSPAR, 2001). Aktuelle Hersteller von Octylphenol in Europa sind Schenectady International Inc., Bethune, Frankreich; Schenectady International Inc., Ribecourt, Frankreich; Schenectady International Inc., Pratteln, Schweiz; Sumitomo Bakelite, Belgien; Sasol Germany, Marl (Hager, 2006).

Tabelle 143-1: Liste der p-tert-Octylphenol-Hersteller oder Importeure in Europa nach Angaben der ESIS-Datenbank (2006)

Schweden	
Arizona Chemicals, Sandarne	
Frankreich	
Ceca SA Paris-La Defence 2	Schenectady Europe Ltd, Bethune

Italien	
Ciba Specialty Chemicals S.P.A., Sasso Marconi (BO)	
Deutschland	
BASF AG, Ludwigshafen	Krahn Chemie, Hamburg
Huels AG, Marl	Sasol Germany GmbH, Marl
Niederlande	
Ecem European Chemical Marketing B.V., Amsterdam	
UK	
Ici Chemicals & Polymers Limited, Runcorn, Cheshire	Schenectady Europe Ltd., Wolverhampton

In der EU werden ca. 23.000 Tonnen 4-*tert*-octylphenol im Jahr hergestellt, von denen nur ein kleiner Teil exportiert wird. Die in Deutschland produzierten OP-Mengen lagen im Jahr 2000 bei 2.100 t. Seitdem ging die Produktion deutlich zurück, ein größerer Teil der Produktionsmenge wird exportiert. Bei der Herstellung von Nonylphenol kann außerdem 4-*tert*-Octylphenol als Verunreinigung in einer Menge von bis zu 10 % entstehen, üblicherweise ca. 3-5 % (OSPAR, 2004).

Tabelle 143-2: EU-Produktionsmenge, Exporte und Importe von 4-*tert*-Octylphenol (in t/a) (Ospar, 2004; Brooke et al., 2003)

	1997	1998	1999	2000	2001
Produktionsmenge	17520	18259	19626	22215	22633
Exporte	234	104	6	0	150
Importe	1035	1337	1240	1308	375
Verwendete Tonnage	18051	19492	20928	23523	22858
Lokale Verwendung*	14969	16074	17592	19910	20060

* Gebrauch zur Herstellung anderer Substanzen.

143.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

In der EU werden 98 % des produzierten OP zur Herstellung von Phenolharzen verwendet (Brooke et al., 2003). Die 4-*tert*-Octylphenol/Formaldehyd-Harze werden in folgenden Bereichen verwendet:

- **Reifengummi:** als Klebverstärker in Reifen, um das Haftvermögen zwischen den Schichten zu verbessern: wichtigste Anwendung für OP-Harze (98 %), der Gehalt in den Reifen liegt bei etwa 0,3 % OP (Brooke et al., 2003). OP werden dabei als Monomer bei der Polymerisation von Phenol-Formaldehyd-Harzen eingesetzt, die wiederum der Herstellung von Kautschuk (Vulkanisierungsprozess) dienen. Dieses dient zum Aufbau der unteren Reifenschichten, d.h. der Gehalt in den oberen Abriebsschichten ist geringer (Hager, 2005).
- **elektrischer Isolationslack:** für sekundäre Isolierung bei Motoren und Transformatoren.
- **Druckfarben:** Harze sind wichtige Bestandteile moderner Druckfarben und ermöglichen eine schnelle Trocknung. Die 4-*tert*-Octylphenol Harze ermöglichen den Ersatz toxischer aromatischer Lösungsmittel durch weniger toxische aliphatische Alternativen. Nach Brooke et al. (2003) ist kein Ersatz für die Alkylphenole in dieser Anwendung verfügbar.

- **Offshore Ölproduktion:** ethoxylierte Harze werden zur Trennung von Öl und Wasser in der Ölrückgewinnung in sehr geringen Konzentrationen verwendet. In 2001 wurde der Bedarf auf 200 t geschätzt (Brooke et al., 2003).
- **Andere Anwendungen:** Papierbeschichtung, Gießerei, besondere Farben für Anwendungen in Meereswasser. Im Rahmen der EU-Risikominderungsstrategie (RPA, 2006) wird außerdem auf die Anwendung von OP im Bereich Veterinärmedizin hingewiesen, wo aktuell noch zwei OP-haltige Produkte zur Parasitenbekämpfung im Vereinigten Königreich auf dem Markt sind.

Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von **Octylphenoethoxylaten** (OPEO; in der EU in 2001: 1050 t, 5 Unternehmen). Von dieser Menge wurden 200 Tonnen zur Herstellung von **Octylphenoethersulphaten** (OPE-S) verwendet (OSPAR, 2004). Die wichtigsten Anwendungsgebiete der OPEOs sind Emulsionspolymerisation, Textilien/Leder, Pflanzenschutzmittel und Farben.

In den USA werden APEOs auch als Tensid in Enteisungsflüssigkeiten eingesetzt und wurden im Schmelzwasser von Flughäfen nachgewiesen (Corsi et al., 2006).

Tabelle 143-3: Verwendung von 4-tert-Octylphenolen in verschiedenen Bereichen im Jahr 2001 (in t/a) (OSPAR, 2004)

Octylphenol-Harze		OPEO		Entsprechende OP-Menge	Octylphenoethersulphate (OPE-S)		Entsprechende OP-Menge
Reifengummi	18.458	Emulsionspolymerisation	550	220	Wasserfarben	200	80
Elektroisolierungsanstriche	2.000	Textilien / Leder	150	60	Pflanzenschutzmittel	50	20
Druckfarbe	1.000	Pflanzenschutzmittel	100	40			
Emulgator	200	Wasserfarben	50	20			
Andere	800	OPE-S Herstellung	200	80			
Gesamt	22.458		1.050	420		250	100

In Deutschland wurde in der Vergangenheit der überwiegende Teil der im Inland verarbeiteten Menge an Octylphenol zu Ethoxylat umgesetzt (in 2000 knapp 70 %). Ein Teil des Ethoxylats wurde dann zu Octylphenoethersulfat weiterverarbeitet. Die im Inland verbliebenen Mengen (Exportrate von 60 Prozent, d. h. OPEO: ca. 400 t; Octylphenoethersulfat: 560 t in 2000) lagen wesentlich niedriger als die NPEO-Mengen (ca. 4.000 t in 2000). Eingesetzt wurden diese Verbindungen in der Emulsionspolymerisation und im Agrarbereich (Böhm et al., 2002). In 2005 lag die Produktion von Octylphenol in Deutschland bei 500 t, der Import betrug 200 t, der Export 250 t (Hager, 2006). Damit wurden etwa 450 t im Inland zu Phenolharzen/-lacken verarbeitet. Im Bereich Pflanzenschutzmittel werden nach Angaben des Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit OP bzw. OPEO noch in 4 Mitteln eingesetzt. Für das Jahr 2005 ergab sich darüber eine Gesamtmenge von etwa 85 kg.

144 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 144-1: Relevante Emissionspfade für OP – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004)

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, direkte Dränung)	1	Klärschlammverwertung(Source Screening).
S4 Verkehr und Infrastrukturen ohne Kanalanschluss	1	Reifenabrieb (Source Screening; s. Anmerkung unten).
Punktformige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiertem Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen) Aus Farben/Lack und Reifenabrieb	1	Octylphenol ist als Verunreinigung in Nonylphenol enthalten. Der Gebrauch in Farben ist für OP wichtiger als für NP. Reifenabrieb (Source Screening).
S8 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum Gebrauch von NP/NPEO-haltigen Produkten (mit OP-Verunreinigungen) und andere OP-haltige Produkte (Farben, Lack, Drucker-Tinte)	1	Octylphenol ist als Verunreinigung in Nonylphenol enthalten. Der Gebrauch in Farben ist für OP wichtiger als für NP (Source Screening).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU) - Gebrauch von NP/NPEO als Reinigungsmittel (Verunreinigung mit OP) - Lack – Harz, Farben-Harz und OPEO Herstellung, Anwendung bei Textilien	1	Octylphenol als Verunreinigung in Nonylphenol (Source Screening).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) - OP / OPEO Herstellung - Gebrauch von NP/NPEO als Reinigungsmittel (Verunreinigung mit OP) - OP- und OPEO- Harz Produktion, Harz – Papier Beschichtung, Harz – Papier Recycling, OPEOs – Farbenformulierung, OPEOs - Ethersulphate	1	Octylphenol als Verunreinigung in Nonylphenol (Source Screening).

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Im Rahmen des europäischen Emissionsinventars EPER werden bislang keine Daten zu Octylphenol und OPEO erhoben.

Die Abschätzungen zu den OP- und OPEO-Emissionen nach dem bislang vorliegenden Draft Risk Assessment (Brooke et al., 2003) sind in Tabelle 144-2 und Tabelle 144-3 wiedergegeben (durchschnittlicher Umrechnungsfaktor OPEO zu OP: 0,32). Bei Octylphenol werden danach über 95 % der Emissionen in Oberflächengewässer (42,9 t/a) durch die Nutzung von Reifen verursacht, zu deren Herstellung OP als Monomer eingesetzt wird. Die dieser Abschätzung zugrunde liegenden Annahmen sind allerdings unsicher (Gehalt von 3 % 4-tert-Octylphenol im abgeriebenen Reifengummi, 50 % des Abriebs gelangen in Oberflächengewässer). Untersuchungen am Sickerwasser einer Lärmschutzwand aus Altreifen-Material zeigten, dass zwar NP- und OP-Derivate

insbesondere im ersten Jahr der Nutzung nachzuweisen sind, dass jedoch die in den Feldversuchen nachgewiesenen Konzentrationen weitgehend unterhalb der jeweiligen PNEC-Konzentration liegen (Aaboe et al., o.J.). Für OPEO stammen die in die Oberflächengewässer emittierten Mengen (5,6 t/a) aus der Anwendung im Bereich Pflanzenschutzmittel. Von der ins Abwasser emittierten Menge wird ca. 2,5 % als OP über die Kläranlage in die Gewässer abgeleitet (0,7 t/a).

In der PBT-Analyse (Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität) entspricht OP nicht den Kriterien des Technical Guidance Document, aber den Kriterien des Chemicals Stakeholder Forum's der Regierung des Vereinigten Königreichs (RPA, 2006). Die Risikoanalyse für OP im Vereinigten Königreich ergab für die meisten Bereiche ein erhöhtes Risiko, insbesondere für die Entsorgung und Auftragung von Schiffsanstrichen (PEC/PNEC¹¹⁵ 117 bzw. 66,2), Herstellung von OP-Harzen (80,3), Harze in Druckertinte (64,4), Herstellung von Ethersulfaten (48,3) und Harze in Gummi (46,2). Jedoch wurden die PECs anhand von Emissionsabschätzungen errechnet und stimmen nicht mit den gemessenen Niveaus in der Umwelt überein. Deshalb wird angenommen, dass diese RCR-Werte überschätzt wurden (RPA, 2006).

Bei Messungen in Niederschlagsproben an insgesamt 50 Standorten (47 Standorten in den Niederlanden, 2 in Deutschland und 1 in Belgien) wurde OP nur an einem Standort nachgewiesen, OPEO dagegen an 78 % (Median: 69 ng/l) (Peters, 2003).

Tabelle 144-2: Geschätzte Emissionsmengen für 4-tert-Octylphenol in der EU in kg/a (nach Brooke et al., 2003)

Stufe im Lebenszyklus	Luft	Oberflächen- gewässer	Abwasser	Boden (industriell)	Gesamt
OP Herstellung	0,05	668			668
OP Harz Herstellung	2.246		2246		4.492
OPE Herstellung	5	470			475
Harz Einsatz:					
Reifen – Gummiformulierung	277		8		285
Reifen – im Gebrauch		41.550		41.550	83.100
Lackherstellung	4.500		3		4.503
Farbenherstellung	75		90		165
Herstellung von ethoxyliertem Harz			42		42
Meeresfarben - Formulierung	1,2		0,48		1,7
Meeresfarben - Anwendung			432	432	864
Meeresfarben - Nutzungsdauer		240			240
Meeresfarben Beseitigung			769	769	1.538
Gesamt	7.104	42.928	3.591	42.751	96.373,6

Tabelle 144-3: Geschätzte OPEO-Emissionen in der EU in kg/a (nach Brooke et al., 2003)

Stufe im Lebenszyklus	Luft	Oberflächen- wasser	Abwasser	Landwirt- schaftliche Nutzungsflächen	Gesamt
OPEO - Herstellung			380		380

¹¹⁵ RCR (Risk Characterisation Ratio) = PEC/PNEC (Predicted Environmental Concentration / Predicted No-Effect Concentration)

Allgemeine Formulierung (Perstizide, Textilien)	725		870		1.595
Emulsionspolymerisation			55		55
Textilien- Verarbeitung	375,5		21.000		21.375,5
Farben - Formulierung			1.050		1.050
Farben - Gebrauch			3.800		3.800
Pestizide - Gebrauch		5.600		134.440	140.040
Ethersulfat - Herstellung			1.400		1.400
Gesamt	1.100,5	5.600	28.555	134.440	169.695,5

Für Deutschland ist die Emissionssituation bei der Herstellung und Verarbeitung von Octylphenol unter Berücksichtigung der deutlich niedrigeren Produktionsmengen ähnlich einzuschätzen wie bei Nonylphenol. Bei der Herstellung von Phenolharzen und -lacken entstehen Abwässer, die überwiegend verbrannt oder als Sonderabfall entsorgt werden. Bei der Octylphenolethoxylat-Herstellung wird von den Herstellern der Eintrag im Bereich von wenigen kg/a geschätzt (UBA, 1999). Die OPEO-Emissionen durch die Nutzung und Entsorgung OPEO-haltiger Produkte sind in Deutschland 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 Umweltbelastungen festzustellen sind. Ursache für diese Belastungen können zum einen Herstellung und Verwendung von OP/OPEO sein, zum anderen aber auch die Verwendung von NP/NPEO, in denen bedingt durch das Herstellungsverfahren OP/OPEO-Verunreinigungen von bis zu 10 Prozent enthalten sein können (Böhm et al., 2002). Im Rahmen des Risk Assessments wird von durchschnittlich 5 % ausgegangen (Brooke et al., 2003). Die maximalen Umweltbelastungen aus dem Bereich Pflanzenschutzmittel, der nach Tabelle 144-3 auf EU-Ebene die wesentliche Emissionsquelle darstellt, beträgt für Deutschland entsprechend den oben gemachten Angaben in etwa 85 kg/a.

Untersuchungen von Braunisch et al. (2005) an unterschiedlichen Abwasserreinigungsanlagen deuten darauf hin, dass OP überwiegend an Belebtschlammflocken und damit im Klärschlamm angereichert wird. Die Messungen ergaben OP-Konzentrationen im Zulauf von Schlammbehandlungsanlagen zwischen <1 und <2 mg/kg TS und im Ablauf zwischen <2 und <10 mg/kg TS (Braunisch et al., 2003).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von Gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen" wurden an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen Messungen durchgeführt (MUNLV, 2004). Die Ergebnisse für Octylphenol sind in Tabelle 109-4 dargestellt. Die Messungen in Düsseldorf-Süd wiesen höhere Konzentrationen auf als die in Köln, was auf industrielle Einleiter in Düsseldorf zurückgeführt wurde. Die Zulaufwerte stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein, die Ablaufkonzentrationen sind aber höher. Die Eliminationsraten betragen 98 % bzw. 73 % (großer Einfluss der Bestimmungsgrenze; MUNLV, 2004)

Tabelle 144-4: Nachweis von OP im Abwasser von zwei Klärwerken in NRW in 24h-Mischproben (MUNLV, 2004)

	Anzahl Probenahmen	BG [µg/l]	Befunde > BG	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]	Mediane in der Literatur [µg/l]
Klärwerk Düsseldorf-Süd						
Gesamtzulauf	9	0,1	9	6,3	1,9	0,043-0,362
Ablauf Filter	11	0,1 / 0,05*	5	0,4	<0,1	0,057-0,241

Industriell ¹¹⁶	2	0,1 / 0,05	2	1,65	1,05	
Kommunal	2	0,1 / 0,05	2	0,17	0,16	
Großklärwerk Köln-Stammheim						
Gesamtzulauf	5	0,1	5	0,35	0,16	0,043-0,362
Ablauf Filter	5	0,1 / 0,01*	5	<0,1 / 0,05	<0,05	0,057-0,241

*Je nach Messblock verschieden.

In Untersuchungen von Abläufen kommunaler Kläranlagen in Hessen konnte OP nicht festgestellt werden (BG = 0,08 µg/L). In Baden-Württemberg wurden in 3 Proben von 16 im Jahr 1999 OP festgestellt (BG = 0,001 µg/L), während in 2001 nur in einer Probe aus 20 OP festgestellt werden konnte (BG = 0,03 µg/L). Im Klärschlamm hingegen wurden im Jahr 2003 in Hessen in allen Proben (n = 9) OP festgestellt (BG = 0,006 mg/kgTR) mit einem Maximalwert von 4,32 mg/kg TR (ISA RWTH, 2005).

145 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **kommunale Kläranlagen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen: durch Rückhalt feinsten Partikeln (z.B. über eine Membranfiltration) können die Eliminationsleistungen verbessert werden;

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Ersatz von APEO durch Ersatzstoffe (insbesondere Fettalkoholethoxylate).

- **Produkte:**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der EU-Richtlinie 2003/53/EG (umzusetzen ab 17.01.2005) (die Maßnahmen für Nonylphenol und Nonylphenolethoxylaten wirken sich auch auf OP-/OPEO-Emissionen aus).
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Verwendungsbeschränkungen für OP, Kontrolle der OP-Emissionen durch Reifenabrieb, Minderungsmaßnahmen für Importtextilien, Reduktion der Verwendung im Bereich Pflanzenschutzmittel.

146 Literatur

ARGE Elbe (2000): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2000. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/ZT00.pdf> (abgerufen am 09.10.2006)

Aaboe, R.; Haoya, A.O.; Edesär, T.: Leaching of phenols from tire shreds in a noise barrier.

Ahel, M.; Giger, W. (1993): Aqueous Solubility of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates. *Chemosphere* 26, S. 1461-1470

¹¹⁶ Die Proben wurden an unterschiedlich geprägten Sammlern genommen (industriell - kommunal). Die OP-Konzentrationen im industriell geprägten Abwasser lagen sechs Mal höher als im kommunal geprägten.

-
- BMU (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin
- Braunisch, F.; Friehmelt, V.; Gidaracos, E.; Schneider-Fresenius, W. (2003): Organische Schadstoffe in kommunalen Kläranlagen. KA - Abwasser, Abfall (50) Nr. 1, S. 52-60
- Braunisch, F.; Friehmelt, V.; Schneider-Fresenius, W. ; Gidaracos, E. (2005): Verfahren zum Abbau organischer Schadstoffe in Abwasserbehandlungsanlagen. KA - Abwasser, Abfall (52) Nr. 4, S. 415-426
- Brooke, D.; Watts, C.; Mitchell, R.; Johnson, I. (2003): Draft Environmental Risk Assessment Report: 4-Tert-Octylphenol. Environment Agency, UK.
- BUA - Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.) (1988): Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13, Weinheim.
- Chemgapedia (2006): Fachinformationszentrum Chemie GmbH. <http://www.chemgapedia.de/vsengine/de/index.html> (abgerufen am 12.09.2006).
- Corsi, S.; Geis, S.; Loyo-Rosales, J.; Rice, C.; Sheesley, R.; Failey, G.; Cancilla, D. (2006): Characterization of Aircraft Deicer and Anti-Icer Components and Toxicity in Airport Snowbanks and Snowmelt Runoff. Environmental Science & Technology. Vol. 40, No. 10.
- Environment Agency (2005): Octylphenol and its Ethoxylates. Briefing Note. <http://www.defra.gov.uk/Environment/chemicals/csf/050712/pdf/annexc.pdf> (abgerufen am 17.07.2006)
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 16.06.2006)
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 16.06.2006)
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for Octylphenol. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- EU (2006): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}. http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2006_397_de.pdf
- 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.
- 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.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- Hager, C.-D. (2005): Pers. Mitteilung, Sasol, 18.04.2005
- Hager, C.-D. (2006): Pers. Mitteilung, Sasol, 25.10.2006

-
- Hager, C. (2006): Octyl- und Nonylphenol: Verbrauch und Anwendungen in Deutschland in 2005. Vortrag von Dr. Hager, Sasol Germany GmbH.
- Haskoning, Consulting Engineers (2004): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD.
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RTWH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- MUNLV (Hrsg., 2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- OSPAR (2001): European Importers and Producers of Chemical Substances Suspected to Have POP-like Properties. Ökopol Hamburg.
http://www.ngo.grida.no/wwfneap/Publication/Submissions/OSPAR2001/WWF_SPS_01_POPReportMain.doc
- OSPAR (2004): Octylphenol. Hazardous Substances Series. OSPAR Commission, 2003 (2004 update)
- OSPAR (2005): Review of actions on priority substances identified in Background Documents adopted by OSPAR.
http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00251_Review%20on%20actions%20on%20priority%20substances.pdf (abgerufen am 17.07.2006)
- Peters, R. (2003): Hazardous chemicals in precipitation. TNO-report R 2003/198, Apeldorn, Niederlande.
- RPA (2006): 4-tert-Octylphenol Risk Reduction Strategy and Analysis f Advantages and Drawbacks. Draft Final Report.
- UBA (1999): Alkylphenole, 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

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt PAK, Anthracen, Naphthalin und Fluoranthen

Übersicht

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Stoffgruppe, deren Grundgerüst kondensierte aromatische Ringe sind. PAK sind in Steinkohleteer und Rohöl enthalten und entstehen neu bei natürlichen und anthropogenen Verbrennungsprozessen. In Deutschland werden vor allem Naphthalin und Anthracen als Zwischenprodukt für die chemische Industrie hergestellt. Die höchsten Emissionen an PAK gehen naturgemäß in die Luft; nach einer Abschätzung für die Referenzsubstanz Benzo[a]pyren ca. > 45 % durch Hausfeuerungen, ca. 20 % durch Industrieanlagen (Primär-Aluminiumproduktion, Elektrodenherstellung, Kokereien, Elektro-Stahlwerke, Industriefeuerungen, Graphit u. a.) und ca. > 30 % durch den Verkehr (Verbrennung von Kraftstoffen und Reifenabrieb). Die PAKs liegen dabei an Feinstaubpartikel gebunden vor. Eine Abschätzung der Gesamteinträge in Gewässer wird derzeit erarbeitet.

Ansatzpunkte zur Emissionsminderung liegen vor allem bei der Reduktion der Staub-Emissionen, um einen Rückgang der durch atmosphärische Deposition bedingten Belastungen zu erreichen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) + Anthracen, Naphthalin und Fluoranthen

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	326
2	Stoffspezifische Regelungen	328
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	328
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	329
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	330
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	330
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	330
3	Monitoring-Ergebnisse	331
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	331
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	331
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	333
4	Produktion und Verwendung	335
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	335
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	336
5	Emissionen in Gewässer.....	337
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	346
7	Literatur	348

147 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

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, vergleiche Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht: 16 PAK-Einzelstoffe der US-EPA-Liste (Böhm et al., 2002; LfU, 1997)

PAK	CAS-Nr.	EINECS-Nr.	Molmasse [g/mol]	IARC-Liste	TVO/Borneff/EPER	UN/ECE POPs
Naphthalene	91-20-3	202-049-5	128	X		
Acenaphthene	83-32-9	201-469-6	154			
Acenaphthylene	208-96-8	205-917-1	154			
Fluorene	86-73-7	201-695-5	166			
Anthracene	120-12-7	204-371-1	178			
Phenanthrene	85-01-8	201-581-5	178			
Fluoranthene	206-44-0	205-912-4	202		X	
Pyrene	129-00-0	204-927-3	202			
Benzo[a]anthracene	56-55-3	200-280-6	228	X!		
Chrysene	218-01-9	205-923-4	228			
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	205-911-9	252	X	X	X
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	205-916-6	252	X	X	X
Benzo[a]pyrene	50-32-8	200-028-5	252	X!	X	X
Dibenz[ah]anthracene	53-70-3	200-181-8	252	X!		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	205-893-2	276	X	X	X
Benzo[ghi]perylene	191-24-2	205-883-8	276		X	
CAS-Nr. für die Gruppe der PAK	130498-29-2					
<p>CAS: Chemical Abstracts Service EINECS: European Inventory of Existing Chemical Substances US-EPA: United States – Environmental Protection Agency IARC: International Agency for Research on Cancer (→ mögliche und wahrscheinliche Humankarzinogene, davon stärkste: !) TVO: Trinkwasserverordnung (entspricht der Borneff-Liste) UN/ECE POPs: United Nations Economic Commission for Europe – Persistent Organic Pollutants Protocol (→ Indikatoren zum Aufbau eines Emissionsinventars der UN/ECE)</p>						

Daneben gibt es in der Literatur noch Summenparameter aus 6, 10, 12, 17, 23, 25 oder mehr Aromaten (Hellmann, 2003). Teilweise werden auch substituierte PAK, wie z. B. Methyl- oder Nitroaromaten, mit betrachtet. Im Anhang zur WRRL in der Liste Prioritärer Stoffe sind Naphthalin, Anthracen sowie Fluoranthene als Indikator für andere gefährliche polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe aufgeführt.

Tabelle 147-1: Stoffeigenschaften von Naphthalin, Anthracen, Fluoranthen und PAK (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001; Rippen, o.J.; Ullmann, 1990; GESTIS, 2006)

Hauptname:	Naphthalin	Anthracen	Fluoranthen	PAK (BaP)
Einordnung WRRL	prioritär	prioritär gefährlich	prioritär	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	91-20-3	120-12-7	206-44-0	50-32-8
IUPAC- Name	Naphthalene	Anthracene	Fluoranthene	
EINECS- Nummer	202-049-5	204-371-1	205-912-4	200-028-5
Molekulargewicht [g/mol]	128,17	178,23	202,26	252,32
Aggregatzustand	fest	fest	fest	fest
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften				
Farbe	farblos	farblos, gelblich	farblos	gelblich
Geruch	nach „Mottenpulver“			aromatisch
Wasserlöslichkeit	schwerlöslich, 31 mg/L	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Dichte [g/cm ³]	1,16	1,25	1,236	1,282
Dampfdruck	0,066 hPa		1,3 Pa	0,7·10 ⁻⁶ Pa
Schmelzpunkt	80,2°C,	218	110	179
Siedepunkt	218°C,	340	384	496
Brennbarkeit	ja	ja	ja	ja
Explosivität	nein	nein	nein	nein
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Mit adaptierten Mikroorganismen zu über 95 % in 4 Wochen möglich.		schwer abbaubar	
Sorptionsverhalten (K _D -Wert)	K _{OC} -Werte von 400 bis 1300 L/kg für Sedimente	Sedimente: K _{OC} -Werte von 14000 bis 26.000 L/kg	Sedimente: K _{OC} -Wert von 38.000 L/kg	
Bioakkumulation	BCF (Forelle) = 148–260	BCF bei Fischen 1050 bis 2700	1.700 bei Fischen, 10.000 bei Schnecken	3000 für Algen ca., für Salzwasserfische 146 bis 440, für Goldorfe ca. 480 u. für Bakterien ca. 10000
Toxizität/Ökotoxizität	LD 50 oral Ratte > 2 g/kg, Cancerogenitätsverdachtsstoff; TRK 10 ppm = 50 mg/m ³	Fischtoxizität: LC50: 0,012 mg/l/96h; Daphnientoxizität EC50: 0,095 mg/l/48h	LD 50 Ratte > 16 g/kg; Blauer Sonnenbarsch LC50 = 4mg/l/96h	TRK-Wert 0,002 mg/m ³

Hauptname:	Naphthalin	Anthracen	Fluoranthen	PAK (BaP)
Einstufung:				
Wassergefährdungsklasse	3	2	2	-
MAK-Wert ¹¹⁷	MAK aufgehoben	-	-	-
R+S Sätze	R: 22-50/53 S: 1/2-36/37-46-60-61	R: 36/37/38 - 50/53 S: 26-60-61	R: 21/22-68 S: 22-24/25-36/37	R: 45-46-60-61 S: 45-53

148 Stoffspezifische Regelungen

148.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung für PAH und Anthracen: prioritär gefährlich, Naphthalin und Fluoranthen sind prioritäre Stoffe.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien, u. a. 82/176/EWG, 84/156/EWG und 2000/76/EG und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer angegeben, mit einem Grenzwert für PAK im Anhang 45 (Steinkohleverkokung) von 0,015 g/t.
- **EU-Oberflächenwasserrichtlinie 75/440/EWG:** Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung, mit einem zwingenden Wert von 0,0002 mg/l für PAK.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals **RL 76/464/EWG**): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Parameterwert für PAK als Summe von Benzo-(b)-fluoranthen, Benzo-(k)-fluoranthen, Benzo-(ghi)-perylen und Inden-(1,2,3-cd)-pyren im Trinkwasser (0,1 µg/l).
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. PAK Emissionen größer als 50 kg/Jahr in die Luft oder 5 kg/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.

¹¹⁷ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von 1) Naphthalin in die Luft 100 kg/Jahr, in Gewässer 10 kg/Jahr und in den Boden 10 kg/Jahr; 2) Anthracen in die Luft: 50 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr; 3) Fluoranthen in Gewässer 1 kg/a und 4) PAK¹¹⁸ in die Luft 50 kg/Jahr, in Gewässer 5 kg/a und in den Boden 5 kg/a. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

148.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 148-1: Zielvorgaben (ZV) für PAK im Wasser (µg/l) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Stoff	Wert	Referenz
Deutschland	QZ	Anthracen	0,01 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	QZ	Naphthalin	1 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	QZ	Fluoranthen	0,025 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	QZ	Benzo(a)pyren	0,01 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	QZ	Benzo(b)fluoranthen	0,025 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	QZ	Benzo(ghi)perylen Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,025 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	QZ	PAK ¹	i.d.R. 0,1 µg/l	UBA, 2006
Deutschland	ZV	PAK	4 PAK je 0,1 µg/l	IKSR, 1997
EG Oberflächenge wässer	JD-UQN (draft)	Anthracen	0,1 µg/l ZHK: 0,4 µg/l	EU, Entwurf 2006
		Fluoranthen	0,1 µg/l ZHK: 1 µg/l	
		Naphthalin	2,4 µg/l (Binnengewässer) 1,2 µg/l (sonstige Oberflächengewässer)	
		PAK ² Benzo(a)pyren Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,05 µg/l ZHK: 0,1 µg/l Σ = 0,03 µg/l Σ = 0,002 µg/l	
EG	Imperativ (zwingender Wert)	PAH	0,2 µg/l	Richtlinie 75/440/EWG

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 4 PAK je 0,1 µg/l

¹¹⁸ Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind für die Berichterstattung über Freisetzungen in die Luft als Benzo(a)pyren (50-32-8), Benzo(b)fluoranthen (205-99-2), Benzo(k)fluoranthen (207-08-9), Indeno(1,2,3-cd)pyren (193-39-5) zu messen.

UBA: Verordnungen der Bundesländer zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme und Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe: Qualitätsziele für 99 Stoffe der EG-Richtlinie 76/464/EWG im Wasser ($\mu\text{g/l}$) bzw. im Schwebstoff (mg/kg oder $\mu\text{g/kg}$), Vergleichswert: Jahresmittelwert.

¹ PAK: Summe Benzo-b-fluoranthen, Benzo-g.h.i-perylen, Benzo-k-fluoranthen, Fluoranthen (oder jeweils $0,025 \mu\text{g/l}$); Indeno-1.2.3-cd-pyren $0,025 \mu\text{g/l}$; Benzo-a-pyren $0,01 \mu\text{g/l}$

² Bei der Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) (Nr. 28) muss jede einzelne Umweltqualitätsnorm (UQN) eingehalten werden, d. h. die UQN für Benzo(a)pyren und die UQN für die Summe von Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen und die UQN für die Summe von Benzo(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren müssen eingehalten werden.

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

EU, Entwurf 2006 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juni 2006.

148.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **POPs-Protokoll:** Protokoll zu dem Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung betreffend persistente organische Schadstoffe (POP) mit dem Ziel, die Freisetzung persistenter organischer Schadstoffe zu begrenzen, zu verringern oder völlig zu verhindern. Hierzu sind Maßnahmen für PAK aufgeführt.
- **EU-Großfeuerungsanlagenrichtlinie 2001/80/EG:** und andere Richtlinien zu Maßnahmen zur Staubemissionsminderung bei Verbrennungen wirken sich auf PAK-Emissionen aus.
- **TA Luft (Ausgabe 2002):** begrenzt die Emissionen an krebserregenden Stoffen, zu denen auch Benzo[a]pyren gemäß der Klasse I nach Nr. 5.2.7.1 gehört, auf $0,15 \text{ g/h}$ oder $0,05 \text{ mg/m}^3$.
- **EU-Richtlinie 2004/107/EG** (4. Tochterrichtlinie zur EU-Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie 96/62/EG): Definition und Festlegung von Luftqualitätszielen und Kriterien zur Beurteilung der Luftqualität. Über die 4. Tochter-RL werden neben Quecksilber Arsen, Kadmium, Nickel auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe geregelt. Um die Eignung von Benzo[a]pyren, für das ein Richtwert von 1 ng/m^3 festgelegt wird, als Leitsubstanz abschätzen zu können, überwacht jeder Mitgliedsstaat an einer begrenzten Anzahl von Messstellen auch Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(j)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Dibenz(a,h)anthracen.

148.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999):** Es werden Vorsorgewerte und Prüfwerte u. a. für Benzo[a]pyren, für PAH und Naphthalin in Böden und Sickerwässer angegeben.

148.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** Umsetzung der EU-Richtlinien 2001/90/EG und der 2005/69/EG (10. VO zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 11.7.2006) zur Beschränkung von PAK in Kreosot und in Weichmacherölen, s. unten.

-
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** verbietet das Inverkehrbringen von PAK im Kreosot und in Weichmacherölen.
 - **EU-Richtlinie zur Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen 98/70/EG:** begrenzt die Konzentration von PAK auf 11 Massenprozent im Dieselkraftstoff.
 - **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** Für Teeröle/Kreosote wurden Beschränkungen ihrer Anwendung für gewerbliche und industrielle Anwendungen beschlossen, wie z. .B. Eisenbahn, Stromtransport, Telekommunikation, Zäune für landwirtschaftliche Zwecke — etwa Baumstützen —, Häfen, Wasserwege. Mittel zur Holzbehandlung müssen u. a. Benzo[a]pyren mit einer Massenkonzentration von weniger als 0,005 % (**2001/90/EG**) enthalten. Mit der Richtlinie **2005/69/EG** erfolgt eine Ergänzung der Beschränkungsrichtlinie dahin, dass für Weichmacheröle zur Herstellung von Reifen die Konzentration a) für Benzo[a]pyren < 1 ppm und für PAK < 10 ppm sein müssen.
 - **EU-Kosmetik-Richtlinie 76/768/EG:** Verbot des Einsatzes von Anthracen-Öl und Steinkohlenteer (97/45/EG) in kosmetischen Produkten.

149 Monitoring-Ergebnisse

Da PAK-Emissionen zu einem großen Teil aus Hausfeuerungen stammen, findet sich bei Luftimmissionsmessungen ein Jahresgang, der sich auch in den Gewässerwerten niederschlagen kann.

149.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

PAK lassen sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/MS, UV- oder HPLC/Fluoreszenz-Analytik bestimmen. Die Nachweisgrenzen sind unterschiedlich, bei den IKSE Labors lagen sie minimal bei 0,001 µg/l für die PAK im Gewässerproben und bei 2 µg/kg im Schwebstoff (IKSE 2005).

149.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Belastungen durch PAK erfolgt anhand der Umweltqualitätsnormen der Liste der prioritären Stoffe (Entwurf, 2006). Sie werden häufiger bei Benzo[a]pyren und Fluoranthen überschritten, bei Benzo[a]pyren treten auch häufiger Überschreitungen der akzeptablen Höchstkonzentration auf (BMU, 2006).

Tabelle 149-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von Umweltqualitätsnormen für den ökologischen Zustand (VO) und den chemischen Zustand der WRRL (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK = zulässige Höchstkonzentration) (BMU, 2006)

	Anthracen	Fluoranthen	Benzo(a)pyren	Benzo[b]fluoranthen
Zielwert VO	0,01 µg/l	0,025 µg/l	0,01 µg/l	0,025 µg/l
Überschreitungshäufigkeit (% der Messstellen)	< 10 %	10 - 25 %	10 - 25 %	< 10 %

	Benzo(a)pyren	Benzo[b]fluoranthen	Benzo[g,h,i]perylen	Benzo[k]fluoranthen
UQN	0,05 µg/l (ZHK)	0,03 µg/l	0,02 µg/l	0,03 µg/l
Überschreitungshäufigkeit (% der Messstellen)	10 - 25 %	< 10 %	< 10 %	10 - 25 %

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juni 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 149-2: Belastungssituation für PAK in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹¹⁹

	Ergebnisse Länderabfrage 2005		sonstige Monitoring-Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Bestandsaufnahme ¹²⁰	UQN – Juni 2005 ¹²¹		
PAK				
- Anthracen	relevant/nicht relevant (5/7)	nicht relevant- (8)	relevant relevant	relevant Relevanz offen
- Fluoranthen	relevant (11)	relevant (5)	relevant	relevant
- Naphthalin	relevant/nicht relevant (3/9)	nicht relevant (5)	relevant	relevant
- Benzo(a)pyren	relevant (7)	relevant/nicht relevant (5/4)		relevant
- Benzo[b]fluoranthen	relevant/nicht relevant (5/3)	relevant/nicht relevant (6/4)		Relevanz offen
- Benzo[g,h,i]perylen	relevant/nicht relevant (6/5)	relevant/nicht relevant (5/4)		Relevanz offen
- Indeno(1,2,3-cd)pyren	relevant/nicht relevant (5/5)	relevant/nicht relevant (6/2)		Relevanz offen
- Benzo[k]fluoranthen	relevant/nicht relevant (3/7)	relevant/nicht relevant (4/3)		Relevanz offen

149.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Gewässer-Monitoringdaten für PAK ergaben Konzentrationen, die zwischen 0,001 und 0,77 µg/l (Fluoranthen Elbe/Dessau) lagen. Die Werte für die Sedimentbelastung schwankten zwischen 0,003 und 38.476 µg/kg (Fluoranthen Gundbach), vergleiche Böhm zu weiteren Daten (Böhm et al., 2002).¹²² Im Gewässergütebericht Hamburg wurden punktuell hohe Belastungen mit PAKs bei Maximalbelastungen von 11.500 mg/kg TM für die Summe der 16 PAK nach EPA ausgewiesen (in Gewässersedimenten des Äußeren Veringkanals), mit höheren Konzentrationswerten in tieferen Sedimentschichten, was auf Kriegseinwirkung und der dort ansässigen Chemieindustrie zurückzuführen ist. Im Mittel weisen die innerstädtischen Gewässer eine höhere Belastung auf als die Elbe, vermutlich beeinflusst durch den Kfz-Verkehr im Hamburger Ballungsgebiet (Umweltbehörde Hamburg, 1999).

In einer Studie über PAK in Schwebstoffen und Sedimenten in Niedersachsen wurde für Sedimente zwischen 1995 und 2000 eine abnehmende Tendenz festgestellt, für die sich aber kein nachhaltiger Trend ableiten lässt. Die PAK- Belastung der Schwebstoffe

¹¹⁹ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

¹²⁰ Angaben von 12 Bundesländern

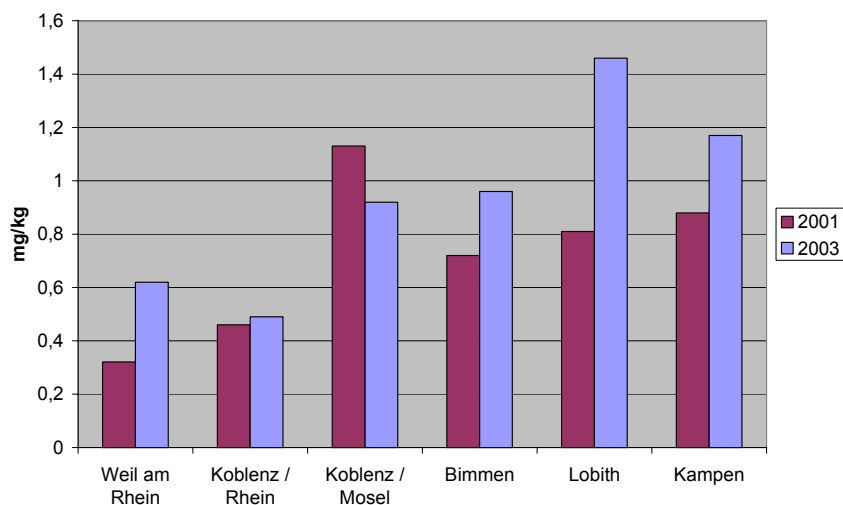
¹²¹ Angaben von 7 bzw. 9 Bundesländern

¹²² Die COMMPS-Daten sind unter www.ime.fraunhofer.de/download/commmps verfügbar.

wiesen nur geringe Konzentrationsschwankungen auf. Von 558 Sedimentanalysen wiesen 3% der Proben ökotoxikologisch wirksame Konzentrationen auf (Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, 2003).

Im Rhein ist die Erreichung der Qualitätsziele bezüglich Benzo(a)pyren und Fluoranthen unklar, denn in einigen Regionen (Duisburg, Emscher, Unteren Ruhr und Lippe) wurde das Qualitätskriterium überschritten, d. h. die Ziele werden wahrscheinlich für einige der PAK nicht erreicht (MUNLV, 2005).

Abbildung 149-1: Fluoranthen Median-Konzentrationen im Sediment im Rhein an Messstellen der IKSR in 2001 und 2003 (nach IKSR, 2003)



Die PAK, die im Messprogramm der IKSR für verschiedene Jahre einbezogen sind, weisen im Sediment keinen fallenden Trend auf, wie beispielsweise an den Fluoranthen-Konzentrationen zwischen 2001 und 2003 ersichtlich ist (s. Abbildung 149-1). Im Bericht der IKSR (2004) sind die PAK seit 1995 als "Messwerte in der Nähe der Zielvorgaben" eingestuft. Der Stoff Benzo(a)pyren hat zwischen 1995 und 2001 in den Jahren 1995, 1996 und 1999 die Zielvorgaben deutlich überschritten (IKSR, 2004). An der Elbe zeigen die Konzentrationswerte der nach EPA summierten 16 PAK (Tabelle 149-3) eine deutliche Anreicherung in den frischen schwebstoffbürtigen Sedimenten. Die PAK-Gehalte in diesem Kompartiment weisen flussabwärts einen fallenden Gradienten auf. Fluoranthen und Pyren gehören zu den PAK mit den höchsten Gehalten in frischen schwebstoffbürtigen Sedimenten (IKSE, 2004).

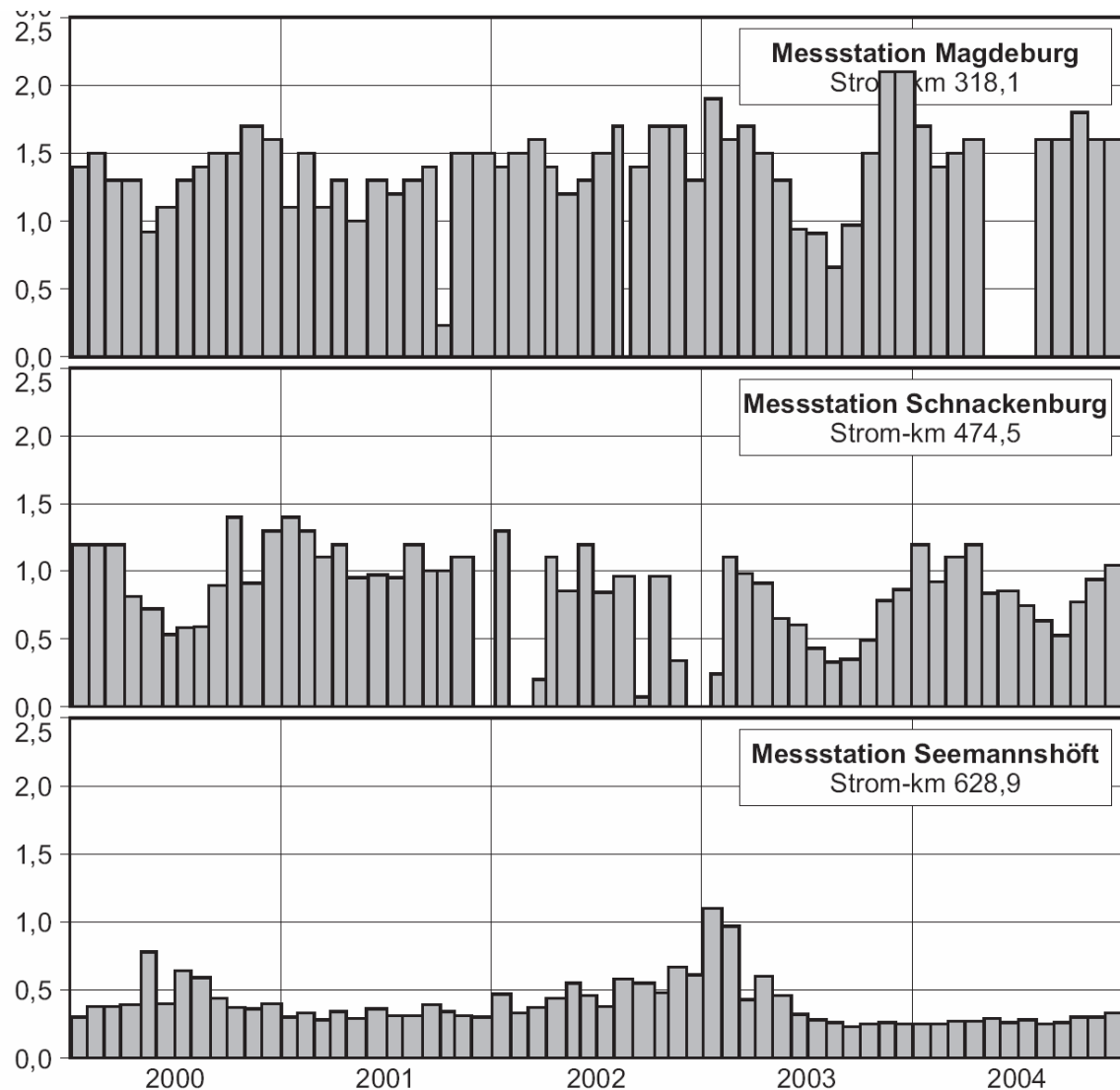
Tabelle 149-3: Konzentrationen der 16 PAK an den Hauptmessstellen der Elbe in 2004 (IKSE, 2004)

Summe PAK (EPA)	Wasser ($\mu\text{g/l}$)	Sediment (mg/kg)
Schmilka	0,02 - 0,5	7 - 11
Magdeburg	-	8 - 10
Schnackenburg	0,03 - 0,1	3 - 8
Seemanshöft	0,04 - 0,2	1 - 2

Der Höhe der PAK-Konzentrationen in den Sedimenten der Elbe ist gleich bleibend, wie beispielsweise für Fluoranthen zwischen 2000 und 2004 in Abbildung 149-2 dargestellt ist (IKSE, 2004).

Abbildung 149-2:

Fluoranthen in frischen schwebstoffbürtigen Sedimenten in der Elbe zwischen 2000-2004 (IKSE, 2004)



150 Produktion und Verwendung

150.1 Produktion in Deutschland und Europa

Naphthalin, Anthracen und Fluoranthen werden als reine Stoffe hergestellt und gehandelt. Die weitaus größte Menge an PAK entsteht unabsichtlich bei Verbrennungsprozessen.

Naphthalin wird überwiegend aus Steinkohlenteer gewonnen, in dem es zu etwa 10 % enthalten ist. Es werden auch petrostämmige Rohstoffe für die Naphthalinengewinnung genutzt (BUA, 1989, S.11). 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). Die Reinheit des technischen Produkts variiert, liegt aber generell > 95 %.

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):

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

Anthracen: Europaweit produzieren nur die Rütgers Werke in Deutschland reines Anthracen. Das technische Endprodukt enthält ca. 97 % Anthracen (EU, 2006a). Zwischen 1987 und 1998 sank die Anthracenproduktion von 8.000 t auf 1.600 t. Im Jahr 1999 erfolgte ein weiterer starker Rückgang der Jahresproduktion auf 550 t, hervorgerufen durch die europaweite Einstellung der Anthrachinon-Produktion. Die Produktion stieg im Jahr 2001 auf 1.150 t. Diese Menge wurde fast vollständig exportiert, nur etwa 7 t Anthracen wurden innerhalb der EU verwendet. Hiervon gingen bis 2003 ca. 6,8 t in die Synthese von Anthracen-9-aldehyd außerhalb Deutschlands; diese Produktion ist aber 2003 eingestellt worden. Derzeit werden in der EU nur 200 kg von einem Hersteller pyrotechnischer Produkte verwendet (EU, 2006a).

Anthracen ist über Anthrachinon das Ausgangsmaterial für Alizarin- und Indanthren-Farbstoffe, für Membranen, für organische Halbleiter, für die Feuerwerkstechnik und für Kunststoffe; in reiner Form wird es in Szintillationszählern eingesetzt (EU, 2000). Eine weitere nicht mehr aktuelle Verwendung von Anthracen-Öl und Steinkohlenteer ist die in kosmetischen Produkten (Seifen, Lotionen, Öle, Shampoos und Gele). Durch die EU Richtlinien 76/768/EC (Anthracen-Öl) und 97/45/EC (Steinkohlenteer) wurden diese Anwendungen verboten (EU, 2006a).

Fluoranthren ist im Durchschnitt zu 3 % in Steinkohlenteer enthalten. Die Gewinnung erfolgt durch Destillation von hochsiedenden Anthracenöl-Fractionen oder aus Pechdestillaten. Die Reinheit des technischen Produkts liegt bei ca. 95 %. Fluoranthren findet insbesondere Verwendung als Zwischenprodukt für Farbstoffe und Arzneimittel (Spasmolytika) (Franck und Stadelhofer, 1987, S.378). Die Produktion beträgt nur einige Tonnen pro Jahr (Rütgers, 2001).

Kreosot ist eine weitere wichtige Emissionsquelle für Naphthalin, Anthracen und Fluoranthren. In Deutschland werden jährlich ca. 4.000 Tonnen dieses Holzschutzmittels verwendet, davon sind ca. 10 % (400 t) Naphthalin, ca. 1,5 % Anthracen (60 t) und bis zu ca. 7 % (279 t) Fluoranthren (Böhm et al. 2002).

150.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

- **Straßenbeläge:** Da bei der Verarbeitung von Bitumen im Straßenbau, welches gegenüber dem früher verwendeten Teer um den Faktor 3.000 bis 10.000 geringere PAK Mengen enthält, bei hohen Verarbeitungstemperaturen von 180°C PAK-haltige Aerosole und Dämpfe entstehen, wird Bitumen bei abgesenkten Temperaturen eingebaut. Bei Temperaturen unter 80 °C traten praktisch keine Emissionen aus Bitumen auf und bei 150°C liegen die Emissionen noch bei ca. 1 mg/h. Aus Bitumen werden keine PAK durch Wasser herausgelöst (Rühl, 2006).
- **Wurfscheiben:** In einem Bericht von 1998 der Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz zu Bodenbelastungen auf Schießplätzen wurde darauf hingewiesen, dass die auf deutschen Schießständen eingesetzten Wurfscheiben

hohe Werte an PAK enthielten. Das Trägermaterial dieser Wurfscheiben besteht zu ca. 70 % aus Steinmehl und Zusätzen, die den Verarbeitungs- und Formungsprozess erleichtern. Als Bindemittel war in der Regel bis zu 30 % Steinkohlenpech oder Erdölpech enthalten. Beide Materialien enthalten in unterschiedlichem Umfang polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die PAK-Gehalte in den Wurfscheiben wurden mit 5.000 - 25.000 mg/kg angegeben, die Gesamtmenge pro Jahr auf 70 t PAK₁₂₃ (UMK, 1998). Durch freiwillige Vereinbarungen zwischen den jeweiligen Bundesländern und den Landesjagdverbänden werden nur noch Wurfscheiben eingesetzt, die weniger als 30 ppm PAK (EPA 16) enthalten. Der Bundesverband Schießstätten (BVS) bekommt über den Hersteller der Scheiben für jede Wurfscheibe einen Betrag von 0,1 Eurocent. Dieses Geld wird zur Analyse von Wurfscheiben und damit zur Qualitätssicherung eingesetzt (BVS, 2006).

- **Teerölfarben:** wurden früher als **Anstrich** für Schiffe oder Wasserbauten zum Korrosionsschutz verwendet. Nachdem die Problematik der PAK erkannt war, wurden übergangsweise PAK-arme Anstriche (Teer-Epoxidharze) eingesetzt. Heutzutage werden keine teerölbasierten Farben mehr eingesetzt, Rüttgers als einziger Teerölverarbeiter in Deutschland, stellt keine Komponenten mehr her (Rüttgers, 2005).
- **Spezialprodukte:** Für Naphthalin weist das Risk Assessment für Europa auf eine Reihe von Spezialprodukten wie Mottenkugeln, pyrotechnische Erzeugnisse (schwarzer Rauch) und Schleifscheiben hin (EU, 2001). In Deutschland wird in Mottenkugeln kein Naphthalin mehr verwendet (FoBiG, 2000).
- **Kreosot-behandeltes Holz:** Unter gewissen 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 aber nur bis auf eine Tiefe von einigen Zentimetern unter den Schwellen. Für die Schweiz wurde eine in den Eisenbahnschienen kumulierte Menge von 116.000 t Kreosot abgeschätzt (Kohler et al., 2003).
- **Gummiprodukte:** In Einzelfällen finden sich in den Gummitteilen von Produkten wie Elektrowerkzeugen, Taschenlampen oder Abflusspümpel PAK-Mengen von 1 bis 4 g pro kg Kunststoff, bei einem Fensterwischer wurden sogar 10,7 g/kg gefunden (Test, 2006). Je nach Produkt gelangen die austretenden Weichmacher über die urbanen Flächen oder sogar beim Abwaschen der aus den Gummiartikel austretenden Weichmacher in häusliche Abwasser.

151 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationslage für eine Einstufung;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

¹²³ Eine Standard-Wurfscheibe wiegt 105 g (nach dem Reglement des Internationalen Schießsport Verbandes, ISSF); nach Angaben des Verbandes werden in Deutschland ca. 30 Mio. Scheiben verbraucht.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-2 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 151-1: Relevante Emissionspfade für PAK – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			Nap	Ant	Flu	PAH	Anmerkungen
diffuse Quellen	S1	atm. Deposition	1	1	1	1	
	S2	Dränage, tiefes Grundwasser	3	2	1	1	
	S4	Transport/Infrastruktur ohne Kanal	1	1	1	1	Dieselruß, Reifenabrieb
	S5	Unfälle	1	1	1	1	Ölunfälle
	S6	Materialien/Bauten auf nicht kanalisierten Flächen	1	1	1	1	Kreosot imprägniertes Holz
	Punktquellen	S7	Bauten in kanalisierten Siedlungsgebieten	1	1	1	1
S8		Haushaltsabwässer	1	1	1	1	
S9		S9.1: Industrie (KMU)	3	1	1	1	(Kreosot)
		S9.2: große Einleitungen (IVU)	1	1	1	1	Metalle, NE, Chemie, Fasern
S10		Abfallbehandlung	1	1	1	1	
S11	Altlasten	1	1	1	1	Sedimente, Altlasten	
Luftemissionen	A1	Land und Forstwirtschaft	1	1	1	1	Waldbrände, Felder abbrennen
	A2	Verkehr und Infrastruktur	1	1	1	1	Pkw, Lkw
	A4	Haushalte/Konsumentenverbrauch	3	1	1	1	Hausbrand, Prod.: z. B. Wurftauben
	A5	Industrie – IVU	1	1	1	1	Eisen/Koks, Alu, Chemie (Kreosot), Ind. Verbr., O-Reinigung, Graphit
	A7	Abfallbehandlung/Deponien	3	3	3	1	

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für PAK sind in Tabelle 151-2 zusammengefasst.

Tabelle 151-2: Industrielle PAK Emissionen in Europa und Deutschland in die Luft und direkt bzw. indirekt ins Wasser (EPER, Daten für 2001)

PAK	Europäische Union								Deutschland								% D an EU
	Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	
1.1.	2.230	0,9	1.020	7,3	6	0,0	3.256	1,1	60,8	3	0,0	0,0	0,0	60,8	2,5	1,9	
1.2.	69.240	26,7	558	4,0	151	1,2	69.949	24,5	0	0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
1.3.	1.350	0,5		0,0	24	0,2	1.374	0,5	0	0	0,0	24,4	52,8	24,4	1,0	1,8	
2.1.ff	55.130	21,3	10.270	73,8	356	2,7	65.756	23,0	229	10	0,0	0,0	0,0	229	9,4	0,3	
3.1.ff	7.970	3,1		0,0		0,0	7.970	2,8	908	41	0,0	0,0	0,0	908	37,2	11,4	
4.1.	33.450	12,9	1.360	9,8	5	0,0	34.815	12,2	0	46	24,7	14,2	30,7	60,2	2,5	0,2	
4.2./4.3.	170	0,1	161	1,2	11	0,1	342	0,1	0	140	75,3	0,0	0,0	140	5,7	40,9	
4.5.		0,0		0,0	36	0,3	36	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
5.1./5.2.	880	0,3	259	1,9	80	0,6	1.219	0,4	0,0	0,0	0,0	7,6	16,5	7,6	0,3	0,6	
6.1.		0,0	6	0,0		0,0	6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
6.2.		0,0		0,0	12.280	94,3	12.280	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
6.4.		0,0	267	1,9	77	0,6	344	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
6.7.	85.170	32,9		0,0		0,0	85.170	29,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	
6.8.	3.340	1,3	21	0,2		0,0	3.361	1,2	1010	46	0,0	0,0	0,0	1010	41,4	30,0	
Σ	258.930	100	13.922	100	13.026	100	285.878	100	2.208	100	186	100	46	100	2.440	100	0,9

IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

- 1.1. Verbrennungsanlagen > 50 MW
- 1.2. Mineralöl- und Gasraffinerien
- 1.3. Kokereien
- 2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlag., Metallgew.
- 3.1.ff Herstellung von Zementklinker, Glas u. a.
- 4.1. Organische chemische Grundstoffe
- 4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel
- 4.5. Arzneimittel
- 5.1./5.2. Entsorgung gef. Abfälle
- 6.1. Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe
- 6.2. Herstellung von Textilien und Textilerzeugnissen (>10t/d)
- 6.4. Schlachthäuser (>50t/d), Milchproduktion (>200t/d), tierische (75t/d) u. pflanzliche Rohmaterialien (>300t/d)
- 6.7. Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel
- 6.8. Herstellung von Kohlenstoff oder Elektrographit

Bei den industriellen Direkteinleitern werden danach in Deutschland die größten Emissionsmengen von den Bereichen anorganische und organische chemische Grundstoffe verursacht. Die Luftemissionen stammen zu 46 % aus der Herstellung von Kohlenstoff/Elektrographit und zu 41 % aus der Zement bzw. Glasherstellung. Insgesamt liegt der Anteil der von Deutschland verursachten industriellen Emissionen für den Pfad Luft mit 8,2 t bei ca. 3,2 % der EU-Emissionen, für den Pfad Wasser (direkt) bei 1,3 % und den für Pfad Wasser (indirekt) bei 0,4 % (s. Abbildung 5-2).

Abbildung 151-1: Auswertung EPER-Daten für PAK: Anteile der verschiedenen Industriezweige an den direkten Emissionen ins Wasser 2001

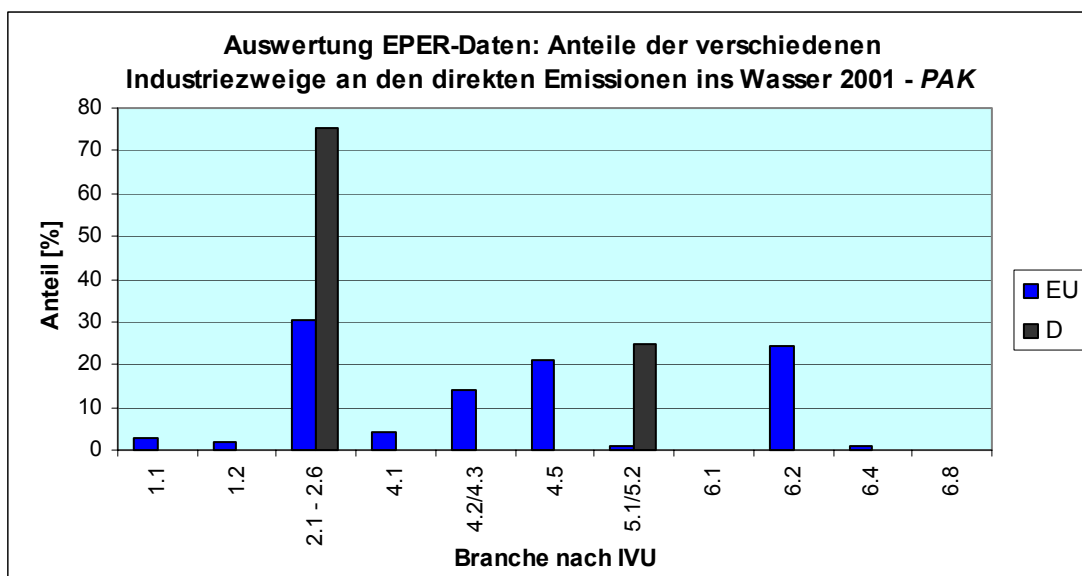
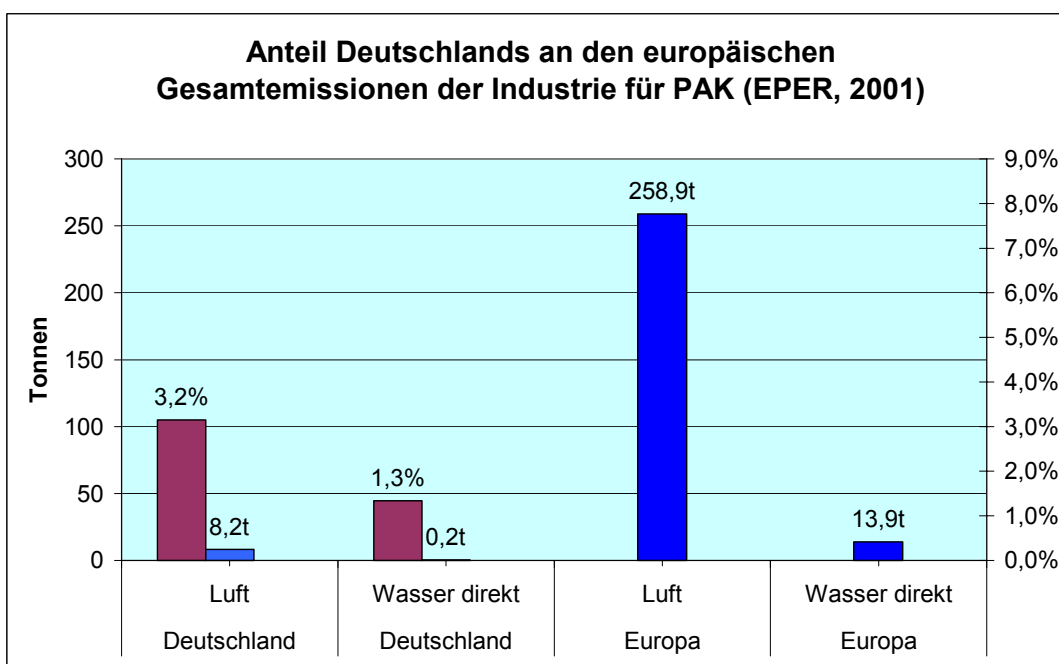


Abbildung 151-2: EPER: Industrielle PAK in der EU und in Deutschland (EPER-Daten 2001)



Die diffusen Eintragspfade sind für die PAH die bedeutendsten, da große Mengen als ungewollte Emission in die Luft gelangen. Durch nachfolgende Deposition gelangt ein

Teil dieser Mengen direkt oder über urbane Flächen indirekt in die Gewässer. Ein entsprechendes Emissionsinventar wird zurzeit erarbeitet. Daneben gibt es aber auch direkte Einträge, wie beispielsweise:

- **Außenbordmotoren:** Bei Außenbordmotoren werden die Abgase im Schraubenwasser eingeleitet und verwirbelt. In einer Studie des UBA ermittelte der TÜV Nord bei Tests in einem Bassin für 5 unterschiedliche Außenbordmotoren die entstehenden PAK. Für den Motor mit den höchsten Emissionen fanden sich nach 30 Minuten 215,6 mg PAK im Becken (Horn et al., 2005). Da es kein zentrales Register für die Sportboote in Deutschland gibt, wurde für den Gesamtbestand der Sportboote auf eine Erhebung für 2002 zurückgegriffen, nach der es 450.000 Kleinfahrzeuge gab (Marscheider-Weidemann et al., 2005). Die Aufteilung dieser Fahrzeuge in motorisierte und nichtmotorisierte Fahrzeuge sowie unterschiedlicher Motorentypen wurde auf Basis der Daten für den Bodensee, für den es eine ausführliche Schiffsstatistik gibt, hochgerechnet (Schiffsstatistik, 2004). Mit diesen Daten ergibt sich ein abgeschätzter PAK Eintrag in Oberflächengewässer von ca. 7,5 t/a für Deutschland¹²⁴.
- **Teerölfarben:** Korrosionsschutz-Anstriche aus Teer werden in Deutschland nicht mehr neu aufgetragen, sind aber als Altlasten noch im Einsatz. In einer Untersuchung zu Einträgen in den Rhein werden Einträge von ca. 3 Tonnen pro Jahr für 6 PAKs für die Jahre 1994-1996 angegeben (Gandrass et al., 2001). Die Einträge sind inzwischen geringer geworden, u. a. hat OSPAR in der PARCOM Empfehlung 96/4 den Einsatz von Ein-Komponenten Teerbeschichtungen bei Binnenschiffen verboten und die Niederlande die Nutzung von Teerölbeschichtungen in einem Gesetz von 1997 (RIZA, 1997; EU, 2006b) untersagt. Deutschland hat an OSPAR den Einsatz von 1,5 t Benzo[a]pyren als Schiffsanstrich gemeldet (OSPAR, 2004).
- **Hochwasserereignisse:** In der Folge von Hochwasserereignissen wie z. B. die Oderflut von 1997 wurden sehr hohe PAK-Konzentrationen nicht nur in der Nähe von Kraftwerken und großen Strassen gemessen sondern auch Einträge gefunden, die aus der Überflutung von städtischen und industriellen Mülldeponien resultierten (Witt et al., 2005)

In einer Studie für die EU zu ungewollten Emissionen von POP (BiPRO, 2006) werden für die EU 25 Einträge in Gewässer von > 900 t PAH ausgewiesen, vergleiche Tabelle 151-3. Die Abschätzung erfolgte über Emissionsfaktoren sowie Meldung von Mitgliedstaaten an OSPAR/UNEP wobei auch die beträchtlichen Unsicherheiten dargestellt werden, da Abschätzungen zum Teil auf einer Meldung basieren und ein „Crosscheck“ nicht möglich ist.

In einer Gebietsbilanz für den Hüller Bach (Einzugsgebiet 81,4 km²), einem der wichtigsten Zuflüsse der Emscher, wird eine Gesamtfracht von 775 kg/a an der Mündung bilanziert. Dabei zeigte sich unter anderem, dass die Frachten im Mischsystem durch wenige große Quellen bestimmt waren (Getta, 2005).

Tabelle 151-3: Jährliche PAK Einträge in Gewässer für die EU 25 (BIPRO, 2006)

Sektor	Abgeschätzte PAH Emission in Gewässer (t/a)	Datenbasis	Emissionsfaktor (mg/t)	Spannweite
Baggerungen	ca. 150	Meldungen an OSPAR		nicht verfügbar

¹²⁴ Die Hochrechnung der Erhebung ergab ca. 282.000 Segel- und Motorboote mit Motoren, Annahme von 12 Betriebsstunden für Segel- und 100 Betriebsstunden für Motorboote (im Mittel 62 Betriebsstunden).

Hafenarbeiten	ca. 100			nicht verfügbar
Off-shore Installationen	ca. 150			nicht verfügbar
Marine Transport	ca. 500	UNEP regional Bericht Mittelmeer		nicht verfügbar
Lichtbogenofen	0,14	BREF	2	1-3
Koks-Produktion	0,02	EPER Daten 2001		
Nicht-Eisenmetall Gießereien	1,3	BREF	390	50-1.000
Primäraluminium	2	BREF (Durchschnitt für Söderberg und fertiggebrannte Elektroden)	10-10.000	nicht verfügbar
Chemische Industrie	2	EPER Daten 2001		nicht verfügbar

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von Gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen" wurden u. a. PAK an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen anhand der Betriebsdaten untersucht. Für die untersuchten PAK lagen bereits im Zulauf die meisten Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze oder darunter. Ausnahmen waren für das GWK Köln-Stammheim nur Naphthalin, Phenanthren sowie für das Klärwerk Düsseldorf zusätzlich Pyren und Fluoranthen. Im Ablauf des Klärwerkes Düsseldorf treten nur Naphthalin und Phenanthren mit Befunden über der Bestimmungsgrenze auf. Die Eliminationsraten lagen für diese Stoffe bei mehr als 92 %, vergleiche Tabelle 109-4 (MUNLV, 2004). Für das GWK Köln-Stammheim lagen im Ablauf alle Daten unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Hohe Eliminationsraten von 93 % fanden sich auch in der Kläranlage Bottrop für die Summe der 6 TVO –PAK. Der Median der Zulaufkonzentration lag bei 4,7 µg/l und im Ablauf bei 0,35 mg/l (Getta, 2005).

Auch in einer aktuellen Literatursauswertung zu Abläufen von Kläranlagen finden sich Überschreitungen der Bestimmungsgrenze für PAK nur in je einem Einzelfall für Chrysen, Fluoranthen und Fluoren (Ivashechkin, 2005).

Tabelle 151-4: PAK im Abwasser von zwei Klärwerken in NRW (kg/a) (MUNLV, 2004)

	Zulauf [µg/l]	Ablauf [µg/l]	Elimination [%]
Großklärwerk Köln-Stammheim			
Naphthalin	0,12	< 0,02	> 83
Phenanthren	0,09	< 0,02	> 78
Klärwerk Düsseldorf-Süd			
Naphthalin	0,38	0,03	92
Phenanthren	0,42	0,03	93
Pyren	0,20	< 0,01	> 95
Fluoranthen	0,11	< 0,01-	->91

Aus der genannten Literatursauswertung geht zu PAK in Klärschlämmen hervor, dass sie in der Regel im Klärschlamm gefunden werden. Der Höchstwert betrug dabei 32 mg/kg TR für Phenanthren (Ivashechkin, 2005). In Tabelle 151-5 sind PAK-Konzentrationen im Klärschlamm des GWK Düsseldorf-Süd dargestellt. Die höchsten Konzentrationen

bestehen für die PAK, die auch die größten Zulaufkonzentrationen haben. Eine zeitliche Tendenz ist den Werten nicht zu entnehmen.

Tabelle 151-5: Verlauf der PAK Konzentrationen im Klärschlamm des Klärwerks Düsseldorf-Süd (MUNLV, 2004)

	MW 1996 n = 12 [mg/kg TS]	MW 1997 n = 12 [mg/kg TS]	MW 1998 n = 12 [mg/kg TS]	MW 1999 n = 12 [mg/kg TS]	MW 2000 n = 6 [mg/kg TS]	MW '96 – '00 [mg/kg TS]
Acenaphthen	0,67	0,34	0,27	0,17	0,26	0,34
Anthracen	0,14	0,18	0,32	0,43	0,13	0,24
Benz-(a)-anthracen	0,17	0,17	0,27	0,20	0,15	0,19
Chrysen	0,30	0,26	0,34	0,30	0,18	0,28
Dibenz-(a,h)-anthracen	0,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10
Fluoren	0,41	1,09	1,64	0,98	0,55	0,93
Naphthalin	0,10	0,36	1,49	0,75	2,91	0,91
Phenanthren	1,11	1,51	2,19	2,06	0,93	1,59
Pyren	0,40	0,59	1,16	1,58	0,62	0,89
Benzo-(a)-pyren	0,11	0,11	0,15	0,17	0,12	0,13
Benzo-(b)-fluoranthren	0,14	0,14	0,22	0,25	0,12	0,18
Benzo-(k)-fluoranthren	0,10	0,11	0,13	0,12	0,10	0,11
Benzo-(g,h,i)-perylen	0,10	0,13	0,16	0,24	0,14	0,15
Fluoranthren	0,57	0,62	1,22	1,12	0,67	0,86
Indeno-(1,2,3-cd)- pyren	0,11	0,11	0,14	0,14	0,12	0,12
Summe PAK	4,52	5,83	9,80	8,59	7,06	7,03

Luftemissionen der PAK

Für 1994 wurden die PAK Emissionen für Deutschland aus verschiedenen Herkunftsbereichen abgeschätzt, vergleiche Tabelle 151-6 (UBA, 2000). Während die Hausfeuerung mit ca. 932 t und 42 % der Gesamtemissionen die größte Emissionsquelle darstellte, war es im industriellen Bereich die Holzimprägnierung mit ca. 24 %.

Industrie: Durch die Umsetzung der neuen TA Luft aus dem Jahre 2002 wurden die industriellen Staubemissionen der Industrie und der Kraftwerke in Deutschland erheblich verringert, so dass die Werte aus der Tabelle 4-1 nicht mehr erreicht werden.

Holzimprägnierung: Beim Holzschutz wurde in der Vergangenheit der Benzo(a)pyren-Gehalt in Kreosot stark gesenkt. Die Anwendung von Kreosot ist auf spezielle industrielle Anwendungen beschränkt wurden, wie Leitungsmasten oder Bahnschienen. Beide Märkte sind rückläufig: für moderne Eisenbahnlinien mit Hochgeschwindigkeitszügen werden verstärkt schwerere Betonschwellen benötigt und Leitungsmasten werden durch Druckimprägnierung verstärkt und mit Salz behandelt (Böhm et al., 2002).

Hausbrand: Während sich die PAK-Mengen aus der Industrie seit 1994 verringert haben, nahmen die Emissionen aus dem Hausbrand nicht wie erwartet ab. Grund ist nach Untersuchungen des Umweltbundesamtes, dass sich zwar die Anzahl der Kohleheizungen in Deutschland stark reduziert hat, aber im gleichen Zeitraum die Holzheizungen so stark gewachsen sind, dass die Summe der Feinstaubemissionen gleich geblieben ist (UBA, 2006; Lahl et al., 2004).

Verkehr: Die Menge an emittierten PAK im *Straßenverkehr* hängt u. a. vom Motorentyp, dem Alter des Fahrzeugs, den Fahrgewohnheiten (Gelände und Straßenqualität) und der Außentemperatur ab. Die Emission von bereits im Kraftstoff vorhandenen und nicht verbranntem Benzo(a)pyren ist bei Dieselmotoren bedeutsam. Zahlen für Benzo(a)pyren zeigten, dass nur etwa 20 % der emittierten Menge während der Verbrennung entsteht (Howsam und Jones, 1998; LfU, 1999).

Tabelle 151-6: Abschätzung der PAK-Emissionen in Deutschland für 1994

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)
Kraftwerksfeuerung	0,6 (0,006)
Industrielle Feuerung	2,6 (0,03)
Holzimprägnierung	529 (0,1)
Zwischensumme für die Produktion	930 (4,1)
Entsorgung	0,031
Müllverbrennungsanlagen	0,023
Deponiegas-Verbrennung	0,008
Emissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen (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

Für ältere Dieselmotoren würde eine Verringerung der PAK im Dieselmotoren zu verringerten Emissionen führen. Bei modernen Motoren sind die PAK-Emissionen nach Untersuchungen von CONCAWE unabhängig von den Dieselmotorkonzentrationen, die derzeit bei max. 11 Gew. % PAK liegen (CONCAWE, 2005). Bei Dieselfahrzeugen sind durch Dieselpartikelfilter Reduktionen der Partikelmasse um über 90 % und der Partikelanzahl um nahezu 100 % möglich. Eine weitere PAK Quelle im Straßenverkehr ist Reifenabrieb, wodurch als Weichmacheröle eingesetzte PAK freigesetzt werden können. Durch die Beschränkung von PAK in Weichmacherölen und Reifen (2005/69/EG) ab dem 1.1.2010 ergibt sich mittelfristig ein Minderungspotenzial von 6-8 Tonnen (BMU, 2004).

Auch Seeschiffe tragen, zumindest lokal, stark zu den PAK Emissionen bei. Bei den gebräuchlichen Schiffsmotoren muss hinsichtlich der Abgaskonditionen und -zusammensetzungen zwischen langsam laufenden Zweitaktmotoren (ca. 1/3 der Einheiten mit ca. 2/3 der installierten Leistung) und mittelschnell laufenden

Viertaktmotoren (ca. 2/3 der Einheiten mit ca. 1/3 der installierten Leistung) unterschieden werden. Während der Liegezeiten im Hafen ist zwar der Hauptantrieb abgestellt, aber die verschiedenen Hilfsdiesel laufen für Ladevorgänge oder Gastbetrieb. Häufig wird als Treibstoff Rückstandsöl eingesetzt, welches im Mittel 2,2 % Schwefel und ca. 18 % PAK enthält (Grönkemi, 2003). In einer schwedischen Studie wurden die Emissionen von 7 Schiffen im Hafen von Stockholm untersucht (Cooper, 2003). Hierbei wurden bei einem Schiff 0,48 kg PAK gemessen. Hochgerechnet mit den ca. 47.500 Schiffsankünften von Schiffen über 5.000 BRZ in Deutschland (StaBu, 2006) ergäbe sich eine Emission von 22 Tonnen nur für die Hilfsdiesel.

152 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen unterschieden.

- **Luftemissionen/atmosphärische Deposition**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der Richtlinie 2004/107/EG (Luftqualität: Cd, Hg, Ni, PAK); Euro 5 Norm und Filter für Dieselfahrzeuge
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Emissionsminderung bei Hausbrand, für Holzöfen UBA-Vorschläge zur 1. BImSchV; lokal/regional Verringerung der Emission durch Hilfsdiesel von Seeschiffen in Häfen durch Landstromversorgung

- **urbane Flächen**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Teerörlrichtlinie (2001/90/EG), Beschränkung von PAK in Weichmacherölen und Reifen (2005/69/EG),
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser (EU-Kommunalabwasser-Richtlinie 91/271/EWG; Ansatzpunkt in Deutschland: neuer Anhang "Niederschlagswasser" zur AbwV für Neubaugebiete)

- **kommunale Kläranlagen**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** es werden schon hohe Eliminationsraten erreicht, eine weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlebehandlung) ist möglich

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Novellierung der 13. BImSchV mit neuem Grenzwert für Staub
- **zusätzliche Ansatzpunkte:**
auf EU-Ebene: IVU-Anlagen: bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung; Nicht-IVU-Anlagen: Informationsprozess vergleichbar der BREF-Erarbeitung für IVU-Anlagen;
in Deutschland: ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen (über Anhänge zur Abwasserverordnung).

- **Altlasten/Sedimente**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Überwachung der Klärschlämme
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Einheitlicher spezifischer gesetzlicher Rahmen zum Management von PAK-haltigen Sedimenten

- **Produkte:**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Weichmacheröle in Produkten, Vereinbarung zu PAK Konzentrationen in Wurftauben
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** bessere Überwachung von PAK Mengen in Gummiprodukten, um Nutzung von billigen Weichmacherölen zu verhindern

153 Literatur

- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BIPRO, Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen (2006): Identification, assessment and prioritisation of EU measures to reduce releases of unintentionally produced/released Persistent Organic Pollutants. Reference O7.010401/2005/419391/MAR/D4.Final Report, 25. Juli 2006.
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2004): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Reifen. Umwelt 5/2004, S. 295-296
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BUA (1989): Naphthalin, BUA-Stoffbericht 39 (Juni 1989), VCH: Weinheim
- BUA (1998): Naphthalin, BUA-Stoffbericht 39, Ergänzungsbericht (August 1998), VCH: Weinheim
- BVS, Bundesverband Schießstätten (2006): persönliche Mitteilung; Internet: www.bvsev.org
- CONCAWE (2005): Evaluation of automotive polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. Report 04/05. Brüssel Juni 2005l
- Cooper, D. A.(2003): Exhaust emissions from ships at berth. Atmospheric Environment 37, S. 3817 – 3830
- Entwurf (2006): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (KOM(2006)398 endgültig)
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)
- EU (2001): European Union Risk Assessment Report –Naphthalene. Final draft October 2001, rapporteur United Kingdom.
- EU (2006a): European Union Risk Assessment Report – Anthracene. Draft of 03-07-2006, Sponsor country: Greece
- EU (2006b): European Union Risk Assessment Report - COAL TAR PITCH, high temperature. Draft of April 2006, rapporteur The Netherlands
- EU- Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMPPS 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
- 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
- Gandrass, J.; Salomons, W. (2001): Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea. Project for the Port of Rotterdam. GKSS, Geesthacht
- Gestis (2006) GESTIS-Stoffdatenbank. <http://www.hvbg.de/d/bia/gestis/stoffdb/index.html>

- Getta, M.; Korber, H.-G. (2005): Gefährliche Stoffe in Gewässern des Emschergebietes. Vortrag auf der Tagung der Emschergenossenschaft „gefährliche Stoffe, neue Parameter“ am 16.3.2005 in Oberhausen
- Grönkemi, Projekt Grön Kemi: Clean ship – an opportunity for environmentally enhanced shipping. http://www.gronkemi.nu/skepp_eng.html; abgerufen am 6.9.2006
- Hellmann, H. (2003): Neuzeitlicher Schadstofftrend: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in aquatischen und terrestrischen Sedimenten. Acta hydrochim. hydrobiol. 31 (2), S. 85 -96
- Hellmann, H. (2003): Neuzeitlicher Schadstofftrend: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in aquatischen und terrestrischen Sedimenten. Acta hydrochim. hydrobiol. 31 2, 85–96
- Horn, M.; Steven, H.; Haberkorn, U.; Schulte, L.-E. (2005): - Schadstoff- und Lärmemissionen von Motorbooten – Grundlage für die Fortschreibung der U-Richtlinie 94/25/EG zur Begrenzung der Emissionen von Motorbooten. Im Auftrag des UBA, FKZ 201 45 109, RWTÜV Fahrzeug GmbH, Essen, Juli 2005
- 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
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2004): Gewässergütebericht der Elbe. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/04Guetebbericht.pdf> (abgerufen am 27.09.2006)
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSE: Internationale Kommission zum Schutz der Elbe: Informationsdokumente zum Internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005. <http://elise.bafg.de/servlet/is/6049/>
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2003): IKSR-Zahlentafeln. <http://had.bafg.de:8080/iksr-zt/tableauxIKSR.asp?S=0&JA=2003>
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2004): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2001 mit den Zielvorgaben. IKSR-Bericht Nr. 143d.
- Ivashechkin, P. (2005): Literaturswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Projekt AZ IV 9- 042 059 für das MUNLV.
- 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
- Kohler, M.; Künniger, T. (2003): Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from creosoted railroad ties and their relevance for life cycle assessment (LCA). Holz als Roh- und Werkstoff 61, S. 117–124
- Lahl, U.; Steven, W. (2004): Reduzierung von Partikelemissionen – eine gesundheitspolitische Schwerpunktaufgabe. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 64 (9), S. 381 - 385
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>

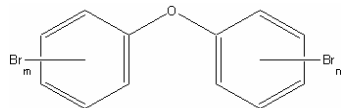
- LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (Hrsg.) (1997): Stoffbericht Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 34, Karlsruhe: LfU Bericht-Nr. 34/97
- LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (Hrsg.) (1999): Wirkungen von Emissionen des Kfz-Verkehrs auf Pflanzen und die Umwelt, Literaturstudie. Ökologische Umweltbeobachtung 1, Karlsruhe
- Marscheider-Weidemann, F.; Angerer, G.; Schleich, J.; Fischer, K.; Fetzer, T.: Verstärkter Einsatz von Schmier-, Verfahrens- und Treibstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe in umweltsensiblen Bereichen. Fraunhofer ISI, 2005
- Merck (2001). Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1.
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen.
- MUNLV (2005): Bestandsaufnahme Niederrhein - Umsetzung der WRRL in der FGE Rhein. <http://193.159.219.153/bestandsaufn/daten/niederrhein/index.html> (abgerufen am 27.09.2006)
- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (2003): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten niedersächsischer Fließgewässer (1995-2000). Oberirdische Gewässer 17/2003
- OSPAR, OSPAR Commission (2004): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Hazardous Substances Series. Update 2004. <http://www.ospar.org/>
- Parcom (1996): PARCOM Recommendation 96/4 for the Phasing Out of the Use of One-Component Coal Tar Coating Systems for Inland Ships. Oslo, Juni 1996
- Rippen (o.J.): Handbuch Umweltchemikalien. Loseblattsammlung, Ecomed Verlag, Landsberg
- RIZA (1997): Watersteemverkenning 1996. Doelgroepstudie en Beileidsanalyse Binnenvaart. R. H. van Waveren, I. Zeegers (Hrsg.). RIZA rapport 97.063. RIZA, The Netherlands.
- Rühl, R. (2006): Sachstandsbericht 2006 – Gesprächskreis Bitumen. <http://www.gisbau.de/bitumen/Sachstand.pdf>
- Rütgers, RÜTGERS Chemicals AG (2001): Persönliche Mitteilung.
- Rütgers, RÜTGERS Chemicals AG (2005) Persönliche Mitteilung
- Schiffsstatistik (2004): Bodensee-Schiffsstatistik 2004 unter: http://www.vorarlberg.at/vorarlberg/wirtschaft_verkehr/wirtschaft/maschinenwesen/start.htm
- StaBu, Statistisches Bundesamt (2001): Außenhandel. Fachserie 7, Reihe 2. Dezember und Jahr 2000. Wiesbaden
- StaBu, Statistisches Bundesamt (2006): Verkehr, Seeschifffahrt 2005. Fachserie 8, Reihe 5, S. 71
- Test (2006): Gift in Werkzeugen. Stiftung Warentest, http://www.stiftung-warentest.de/online/haus_garten/meldung/1365869/1365869.html
- UBA (2000): Abschlußbericht: Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan, Anhang 2. Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz. Stand 25.8.2000
- UBA (2006): Hintergrundpapier: Die Nebenwirkungen der Behaglichkeit: Feinstaub aus Kamin und Holzofen. Dessau, 9.3.2006, <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/holzfeuerung.pdf>
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2005): Release 2006, 7th Edition, on-line Version
- UMK (1998): Bodenbelastungen auf Schießplätzen. Bericht der UMK-Arbeitsgruppe als Material für Verwaltungsmaßnahmen. LfU, Stuttgart, November 1998 http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/berichte/so_umk1/umk01.html

Umweltbehörde Hamburg (1999): Gewässergütebericht Hamburg 1999: Beschaffenheit der Oberflächengewässer in Hamburg. Hamburger Umweltberichte 59/2000.

Witt, G.; Gründler, P.: The Consequences of the Oder Flood in 1997 on the Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Oder River. Acta hydrochim. hydrobiol. 33 (4), S. 301 -314

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Bromierte Diphenylether



Übersicht

Die Stoffgruppe der polybromierten bromierten Diphenylether (PBDE) besteht aus einer Vielzahl von Einzelverbindungen, von denen jedoch nur Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether kommerziell bedeutsam waren bzw. sind. PentaBDE ist im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft, Octa- und DecaBDE als prioritär.

In Deutschland werden PBDE weder produziert noch verarbeitet, gelangen jedoch über importierte Produkte wie Kunststoffe, PU-Schäume, Textilien und in Textilhilfsmitteln nach Deutschland. Zu Emissionen in die Umwelt kommt es bei der Anwendung der Zubereitungen sowie bei Nutzung und Entsorgung der Produkte. Alle PBDE sind in der Umwelt persistent. Die niedriger bromierten Verbindungen weisen daneben eine hohe Bioakkumulation und Toxizität auf. Wesentliche Emissionsminderungsmaßnahmen liegen in der Substitution. Aufgrund der Risiken für Mensch und Umwelt wurden 2004 EU-weite Vermarktungs- und Verwendungsverbote für Penta- und OctaBDE wirksam.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopoll - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt bromierte Diphenylether

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	354
2	Stoffspezifische Regelungen	355
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	355
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	355
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	356
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	356
3	Monitoring-Ergebnisse	356
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	356
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	357
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment/Biota	357
3.4	Monitoringprogramme	358
4	Produktion und Verwendung	358
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	358
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	359
5	Emissionen in Gewässer.....	359
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	361
7	Literatur	363

154 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 154-1: Stoffeigenschaften bromierte Diphenylether (BDE)

Hauptname:	PentaBDE ¹²⁵	OctaBDE ¹²⁶	DecaBDE ¹²⁷
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich	prioritär	prioritär
CAS- Nummer	32534-81-9	32536-52-0	1163-19-5
IUPAC- Name	Diphenylether, Penta-bromderivat	Diphenylether, Octa-bromderivat	Diphenylether, Deca-bromderivat
EINECS- Nummer	251-084-2	251-087-9	214-604-9
Summenformel	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	C ₁₂ Br ₁₀ O
Molekulargewicht	564,7	801,38	959,2
Aggregatzustand	flüssig (reines PentaBDE ist fest)	fest	fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>			
Farbe	Als Feststoff weiße Kristalle		
Wasserlöslichkeit	13,3 µg/l ¹²⁸	0,5 µg/l	< 0,1 µg/l
Dichte	2,25 – 2,28	2,9	3,0 (20°C)
Dampfdruck (21°C)	4,69 · 10 ⁻⁵ Pa	6,59 · 10 ⁻⁶ Pa	4,63 · 10 ⁻⁶ Pa
Schmelzpunkt	-7 bis -3 °C	70-257°C ¹²⁹	300-310°C
Siedepunkt	Zersetzung ab 200°C	Zersetzung bei erhöhten Temperaturen	Zersetzung ab 320°C
Flammpunkt	Nicht brennbar	Nicht brennbar	Nicht brennbar
Explosivität	Nicht explosiv	Nicht explosiv	Nicht explosiv
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Nicht leicht abbaubar, unter Umweltbedingungen vermutlich hydrolytisch stabil	Biotisch und abiotisch nicht abbaubar	Biotisch und abiotisch nicht abbaubar (Photolyseeffekt ist sehr gering)
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	556 801	144 544	150 900
Bioakkumulation: logPow BCF (Fisch)	6,57 ~ 27 400	6,29 Keine Akkumulation in Fisch	6,27 Geringes Bioakkumulationspotential
aquatische Toxizität NOEC _{Fisch} : NOEC _{Daphnie} :	8,9 µg/l 5,3 µg/l	8,8µg/l 2,8 µg/l	10,9 µg/l 3,5 µg/l

¹²⁵ Daten aus EU Riskassessment für PentaBDE (EU-RA PentaBDE, 2001); soweit nicht anders angegeben, gelten die Stoffeigenschaften für das kommerzielle Produkt, das bis zu 38 % Tetrabromdiphenylether sowie weitere bromierte Diphenylether enthält.

¹²⁶ Daten aus EU Riskassessment für OctaBDE (EU-RA OctaBDE, 2003); Die Stoffeigenschaften wurden für eine Zusammensetzung von 5,5 % HexaBDE, 42,3 % HeptaBDE, 36,1 % OctaBDE, 13,9 % NonaBDE und 2,1 % DecaBDE ermittelt. Die kommerziellen Produkte variieren je nach Hersteller in ihrer Zusammensetzung (PentaBDE < 0,1 %).

¹²⁷ Daten aus EU Riskassessment für DecaBDE (EU-RA DecaBDE, 2002); kommerzielle Produkte bestehen zu 97-98 % aus Decabromdiphenylether und zu 0,3 – 3,0 % aus anderen Bromdiphenylethern

¹²⁸ EU-RA PentaBDE, 2001 : 2,4 µg/l PentaBDE-Komponente und 10,9 µg/l TetraBDE-Komponente des kommerziellen Produktes

¹²⁹ je nach Zusammensetzung des kommerziellen Produkts variiert der Schmelzbereich

Hauptname:	PentaBDE125	OctaBDE126	DecaBDE127
Einstufung:			
Klassifizierung	Xn, R48/21/22 - R64 N, R50-53 130	T, Repr. Cat. 2 R61 Repr. Cat. 3 R62	Gegenwärtig keine Einstufung
R+S Sätze	R48/21/22 -64-50-53 S1/2-36/37-45-6 - 61130	R61-62 S53-45	

155 Stoffspezifische Regelungen

155.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Pentabromdiphenylether: prioritär gefährlich; Octa- und Decabromdiphenylether: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach § 7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Es gibt keine spezifischen Vorgaben für bromierte Diphenylether; halogenorganische Stoffe werden in der Regel als Summenparameter begrenzt (AOX).
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von bromierten Diphenylethern in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr (Gesamtmenge Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether).
- Risikobewertung nach **EU-Altstoffverordnung (793/93/EWG):** Für alle drei kommerziell genutzten bromierten Diphenylether liegen Risikobewertungsberichte vor (EU-RA PentaBDE (2001); EU-RA OctaBDE (2003); EU-RA DecaBDE (2002)). Für den Umweltteil über DecaBDE liegt mittlerweile eine überarbeitete Version vor (EU-RA DecaBDE (2004)).
- Polybromierte Diphenylether sind im Rahmen des Meeresschutzes auf der „**OSPAR List of Chemicals for Priority Action**“ aufgeführt und bewertet worden (OSPAR (2006)).

155.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Umweltbezogene Qualitätsziele wurden für deutsche Gewässer sowie im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet. Zum Vergleich ist in der Tabelle 155-1 auch der Schwellenwert der EU-Risikobewertung aufgeführt.

Tabelle 155-1: Qualitätsziele (QV) und Schwellenwerte für PentaBDE in Wasser

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	QV	A	0,53 µg/l	Empfehlung Frimmel et al.
	Richtwert PNEC	A	0,53 µg/l	EU-RA PentaBDE (2001)
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	A	0,0005 µg/l, kein ZHK	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“,

JD = Jahresdurchschnitt

UQN = Umweltqualitätsnorm

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 397 endgültig

Die vorliegenden Daten für OctaBDE und DecaBDE deuten auf eine geringe akute aquatische Toxizität hin. Unterhalb der Löslichkeit konnten keine Effekte beobachtet werden.

155.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- TA Luft (Ausgabe 2002): PentaBDE ist als schwer abbaubarer und akkumulierender Stoff als organischer Stoff der Klasse II nach Nummer 5.2.5. zuzuordnen. OctaBDE ist aufgrund der Einstufung als reproduktionstoxisch ebenfalls dieser Klasse zuzuordnen.

155.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 98/24/EG) legt ein Substitutionsgebot für CMR-Stoffe der Kategorie 1 und 2 fest (relevant für OctaBDE).
- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** Richtlinie 2003/11/EG zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether). Verbieta die Vermarktung und Verwendung von Penta- und OctaBDE als Stoffe sowie die Vermarktung und Verwendung von Erzeugnissen, die diese Stoffe enthalten. In Deutschland finden diese Beschränkungen ihre Umsetzung in der Chemikalienverbotsverordnung.
- **EU-RoHS-Richtlinie 2002/95/EG:** Verbieta die Verwendung bromierter Diphenylether als Flammschutzadditive in Elektronikgeräten. Mittlerweile wurde jedoch DecaBDE von diesem Verbot wieder ausgenommen (Entscheidung 2005/717/EG der Kommission vom 13. Oktober 2005).

156 Monitoring-Ergebnisse

156.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Die Analyse bromierter Diphenylether ist kompliziert, da es sich bei den kommerziellen Produkten um Stoffgemische handelt und die einzelnen Komponenten schwer zu differenzieren sind. Die Konzentrationen in der wässrigen Phase sind in der Regel sehr gering und die Proben müssen aufkonzentriert werden, wobei eine hohe

Blindwertproblematik besteht. Für PentaBDE liegt die geeignete Methode in der Extraktion und anschließenden GC/MS-Analytik, mit der die Substanz bis zu einer Grenze von < 0,2 ng/l nachweisbar ist (Kuch et al. (2001)). Schwieriger ist die Situation für die höher bromierten Verbindungen, für die derzeit keine ausreichende Analytik zur Verfügung steht (OSPAR 2004).

156.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt¹³¹.

Für bromierte Diphenylether kam die Länderabfrage zu dem Ergebnis, dass 7 von 14 Ländern kein oder kein ausreichend empfindliches Analyseverfahren zur Verfügung hatten. Insgesamt waren zu wenige Daten verfügbar um eine Aussage zur Relevanz dieser Stoffe für die deutschen Oberflächengewässer zu machen (Tabelle 156-1, die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 156-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage für bromierte Diphenylether

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
bromierte Diphenylether	7	k.A.	k.A.		unklar

156.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment/Biota

Für die EU-Risikobewertung lagen keine Monitoringwerte für die Wasserphase in Oberflächengewässern für bromierte Diphenylether vor. Dafür wurde über Ergebnisse mehrerer Sedimentuntersuchungen in EU-Ländern berichtet, in denen verschiedene Bestandteile von kommerziellem PentaBDE detektiert wurden.

Im Rahmen einer baden-württembergischen Studie ließen sich bromierte Diphenylether in 11 von 14 analysierten Vorfluterproben vor den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,11 ng/l und maximal 0,59 ng/l nachweisen und in 11 von 15 Vorfluterproben nach den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von 0,09 ng/l bis maximal 0,71 ng/l (Kuch et al., 2001).

Im Rahmen eines Monitoring Programms wurde DecaBDE in Sedimenten in geringen, aber steigenden Konzentrationen nachgewiesen (EU RA DecaBDE 2002).

Bei Regenwasseruntersuchungen in den Niederlanden wurden in einigen der Proben verschiedene bromierte Derivate gefunden, die den Zusammensetzungen der kommerziellen Penta- und OctaBDE-Produkte entsprechen. Mittlere Konzentrationen lagen bei 2-5 ng/l je Derivat, die Höchstkonzentrationen bei bis zu 9 ng/l (Peters (2003)).

Biomonitoring:

Bromierte Diphenylether sind in der Umwelt in der Muttermilch und im menschlichen Blut nachweisbar. Nach schwedischen Untersuchungen hat sich die Konzentration von bromierten Diphenylethern 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

¹³¹ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

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)). Bei einer Muttermilchstudie in Deutschland wurden 143 Proben untersucht. Die Summe von 9 PBDE lag im Mittel bei 2,2 ng/g Fett, womit die PBDE-Gehalte in Muttermilch in Deutschland im Vergleich zu anderen europäischen Ländern im unteren Bereich liegen. Vegetarierinnen wiesen mit 1,65 ng/g Milchfett allerdings eine niedrigere Konzentration in der Muttermilch auf als Mischköstlerinnen mit 2,47 ng/g Milchfett, was darauf hindeutet, dass Lebensmittel tierischer Herkunft eine wesentliche Belastungsquelle darstellen (Vieth et al. (2005)).

Im Fettgewebe von Meerestieren (u. a. Pottwale) wurden bis zu 100 µg/kg PBDE gefunden (SZ (1998); Ahrens/Krautter (1999)).

Kommerzielles PentaBDE wird in Süßwasserfischen in der Regel in etwas höheren Konzentrationen nachgewiesen als in Salzwasserfischen. Im Leberfettgewebe schwedischer Flussfische wurden bis zu 88 mg/kg des für PentaBDE typischen Gemisches gefunden. Analysen mehrerer PBDE-Kongeniere (BDE-47, BDE-99, BDE-100) im Leber- und Muskelgewebe von Fundern des Schelde Ästuarien in 2000 zeigten Konzentrationen von < 0,2-260 und 0,4-7,8 µg/kg (ww) (OSPAR (2004)). OctaBDE wurde in Klieschen, Flundern, Schollen und Muscheln nachgewiesen. Die Monitoringdaten deuten jedoch darauf hin, dass kommerzielles OctaBDE in messbaren Konzentrationen nur in Industriearealen gefunden wird (OSPAR (2004)).

DecaBDE wurde in der EU bisher kaum in Fischen, Muscheln oder Walgewebe in Konzentrationen über 0,001 mg/kg (ww) nachgewiesen (OSPAR (2004)). Allerdings wurde DecaBDE in den Eiern von in Schweden brütenden Wanderfalken gefunden, was darauf hindeutet, dass der Stoff bioakkumulieren kann (Sellström (2001)). Die Feststellung, dass auch in Organismen der Arktis, die weit entfernt von möglichen Emissionsquellen leben, DecaBDE nachgewiesen wird, spricht für einen weit reichenden atmosphärischen Transport auch dieses Kongeners (de Wit et al. (2004)).

156.4 Monitoringprogramme

Insbesondere die offenen Fragen in Hinblick auf DecaBDE haben zur Initiierung von internationalen Programmen geführt, die nicht nur ein verbessertes Monitoring zum Ziel haben, sondern auch Ansätze zur Emissionsminimierung beinhalten:

- Im Rahmen eines „Deca-Monitor“-Programms werden Sedimente in Großbritannien, den Niederlanden, Frankreich und Irland sowie Klärschlämme in Großbritannien und den Niederlanden untersucht. Auch Vogeleier in Großbritannien und der norwegischen Arktik sollen gemessen werden. Über 10 Jahre wird dazu alle 2 Jahre ein Bericht an die Fachbehörden der Mitgliedstaaten geschickt. Parallel dazu sollen im Rahmen eines freiwilligen Reduktionsprogramms industrielle Emissionen minimiert werden (RIVO (2005)).
- Ein 10-jähriges Biomonitoring-Programm, gefördert durch die Bromine Science and Environmental Forum, soll Konzentrationen im Blut der europäischen Bevölkerung messen. Dazu werden zunächst Blutkonzentrationen in 4 unterschiedlichen Ländern untersucht (Niederlande, Norwegen, UK und Spanien), um ggf. regionale Unterschiede festzustellen. Auf dieser Basis wird ein Land für die 10-jährige Studie ausgewählt (IRAS (2005)).

157 Produktion und Verwendung

157.1 Produktion in Deutschland und Europa

In der EU wird seit 1998 keines der drei kommerziellen Produkte mehr hergestellt (EU-RA OctaBDE 2003).

157.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

In der deutschen chemischen Industrie¹³² werden polybromierte Diphenylether aufgrund einer seit 1986 geltenden freiwilligen Verzichtserklärung nicht mehr hergestellt oder verwendet (Detzel et al. (1998)). Auf Anwenderebene wird DecaBDE dagegen weiterhin in importierten Flammschutzmittelformulierungen z. B. zur Textilveredlung bei technischen Textilien eingesetzt. Ersatzstoffe sind verfügbar, besitzen aber teilweise wie zum Beispiel HBCD¹³³ ebenfalls problematische toxische, ökotoxische und oder persistente Eigenschaften. Anorganische Flammschutzmittelalternativen sind technisch nur bedingt geeignet, insbesondere im Bereich der Textilveredlung kann eine ausreichende Haftung des Flammschutzmittels nur mit halogenorganischen Verbindungen erreicht werden (TEGEWA (2006)). Bromierte Diphenylether kommen als additive Flammschutzmittel in Kunststoffen und technischen Textilien zum Einsatz. In der EU gelten für Penta- und OctaBDE seit 2004 Verwendungsverbote, die auch den Import von Erzeugnissen mit einschließen, die diese Flammschutzmittel enthalten. Je nach Lebensdauer der Produkte werden aber die Erzeugnisse mit diesen Stoffen noch einige Zeit verwendet werden. Für DecaBDE bestehen derzeit keine regulativen Beschränkungen. Nach Einschätzung von EBFRI¹³⁴ (2003) liegt der EU-Verbrauch von DecaBDE in Textilien bei etwa 2500 t/a (2002), wovon die Hälfte im vereinigten Königreich verwendet wird. Der Anteil der Verwendung in Textilien wird mit 30 % angegeben und ist weitgehend stabil. Darauf basierend kann der Gesamtverbrauch von DecaBDE in der EU mit 8300 t/a abgeschätzt werden, wovon 5800 t/a in Kunststoffen eingesetzt werden. Der Gesamtverbrauch an DecaBDE ist leicht ansteigend, wobei ein Großteil im vereinigten Königreich zur Flammschutzbeschichtung von Möbeln eingesetzt wird, um die dort geltenden Anforderungen an den Brandschutz zu erfüllen (EU-RA DecaBDE 2004). Der Import von DecaBDE über Erzeugnisse wird in der Risikobewertung mit 1300 t/a abgeschätzt. Davon kommen etwa 900 t/a über Elektronikgeräte für Verbraucher aus Asien, 400 Tonnen davon in TV-Geräten, sowie 400 t/a in flammgeschütztem Polystyren.

158 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

¹³² Verband der chemischen Industrie (VCI), Verband der Kunststoffherstellenden Industrie (VKE), Verbandes der Hersteller von Textilhilfsmitteln (TEGEWA).

¹³³ HBCD: Hexabromcyclododekan, wird derzeit im Rahmen eines EU-Risk Assessments bewertet.

¹³⁴ European Brominated Flame Retardant Industry Panel

- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in **Tabelle 67-1** dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 158-1: Relevante Emissionspfade für bromierte Diphenylether – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

			PBDE	Anmerkungen
diffuse Quellen	S1	atm. Deposition	1	
Punktquellen	S7	Bauten in kanalisiertem Siedlungsgebieten	1	
	S8	Haushaltsabwässer	1	
	S9	S9.1: Industrie: KMUs S9.2: große Einleitungen (IVU)	1	Verarbeitung in Polymeren Raffinerien (Ergebnis EPER-Bericht 2003) Oberflächenbehandlung unter Verwendung organischer Lösemittel.
	S10	Abfallbehandlung	1	
Emissionen in die Atmosphäre	A4	Von Verbrauchsgütern	1	
	A5	Industrie – IVU	1	
	A6	Industrie – nicht IVU	1	
	A7	Aus Abfallbehandlung	1	

Relevante Emissionen von DecaBDE stammen aus der industriellen Verwendung des Stoffes. Die EU-Gesamtemissionen aus industriellen Anwendungen sind in Tabelle 158-2 angegeben. In Deutschland sind Einträge über den Einsatz importierter Textilhilfsmittel zu erwarten.

Tabelle 158-2: Einträge von DecaBDE in EU-Gewässer aus industriellen Anwendungen (EU-RA DecaBDE 2004)

Industrial sector	Estimated total EU emission	
	Emission to air (kg/year)	Emission to water ^a (kg/year)
Textile formulation production	1.7	81.8
Textile backcoating activities	2.1	84.5
Foamed rubber insulation production	24.4	0.002
Masterbatch and polymer production	56.6	6.6
Total	84.8	172.9

Für die Emissionen von DecaBDE aus Produkten wurden in der Risikobewertung die in Tabelle 158-3 angegebenen Werte berechnet. Im Rahmen einer Studie des Umweltbundesamtes zu Flammschutzmitteln in Bauprodukten und Konsumgütern konnten für DecaBDE nur geringe nicht quantifizierbare Emissionen nachgewiesen werden (UBA (2003)).

Tabelle 158-3: Einträge von DecaBDE in EU-Gewässer aus Produkten (EU-RA DecaBDE 2004)

Pfad	Emissionen EU-weit
Verdampfen aus Polymerprodukten	0,26-0,95 kg pro Jahr
Auswaschen aus Polymerprodukten	gering
Verlust von Polymer-Partikeln in die Umwelt	0,13 kg pro Jahr in die Luft 31,8 kg pro Jahr in Oberflächengewässer 95,9 kg pro Jahr in Böden (urban/industriell)
Emissionen aus Deponien	gering
Recycling elektronischer Geräte	0,099-7,9 kg pro Jahr in die Luft

Gebrauch von Textilien, Emissionen durch Auswaschen	18 kg pro Jahr in Oberflächengewässer
Entsorgung von Textilien	37,5 kg pro Jahr in die Luft 9340 kg pro Jahr in Oberflächengewässer 28125 kg/pro Jahr in Böden (urban/industriell)

Weiterhin sind durch ältere Produkte noch Emissionen von Penta- und OctaBDE zu erwarten. Niedrigbromierte PBDE, die im Brandfall auch vermehrt zur Bildung bromierter Dibenzodioxine und -furanen beitragen (Meyer et al. (1995)), können aber auch als Beiprodukte von DecaBDE emittiert werden.

Als Ergebnisse der Risikobewertungen auf EU-Ebene wurde ein Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen für PentaBDE im Hinblick auf die Anreicherung in der Nahrungskette identifiziert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen die Bewerter von OctaBDE hier jedoch aufgrund des Anteils von Hexabromdiphenylether im kommerziellen Produkt. Darüber hinaus wurde zusätzlicher Informationsbedarf in Hinblick auf die Toxizität und Expositionsbewertung von OctaBDE identifiziert. Bei der hochbromierten Verbindung DecaBDE wurde kein eindeutiger Bedarf für Risikominderungsmaßnahmen identifiziert. Allerdings sind auch hier einige Bewertungsfragen noch offen, insbesondere was den Abbau zu niedrigbromierten toxischeren Derivaten angeht. Außerdem wird DecaBDE trotz geringen Bioakkumulationspotenzials häufig in Raubtieren sowie in arktischen Gebieten nachgewiesen.

159 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen wie Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

Für Penta- und OctaBDE stellt das Vermarktungsverbot die weitreichendste Maßnahme dar. Im Hinblick auf aktuelle Verwendungen sind daher nur Maßnahmen für DecaBDE relevant.

• **urbane Flächen**

➤ **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser;
- Ansatzpunkt in Deutschland: Erarbeitung eines neuen Anhangs "Niederschlagswasser" zur Abwasserverordnung sowie
- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe unten);

• **kommunale Kläranlagen**

➤ **zusätzliche Ansatzpunkte:**

- weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlefiltration);
- Einschränkung der Verwendung des Klärschlammes in der Landwirtschaft sowie

- Verminderung der Emissionen aus Produkten (siehe unten);
- **Industrie**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:**
 - Umsetzung **IVU-Richtlinie** (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben);
 - **BREF für Raffinerien** (February 2003);
 - **BREF für Oberflächenbehandlung** von Metallen und Kunststoffen (Lösemittelanwendungen) (September 2005);
 - **BREFs für Abfallverbrennung** (Entwurf März 2001) und **Abfallbehandlung** (August 2005);
 - freiwillige **Verzichtserklärung** (1986) der deutschen chemischen Industrie (Detzel et al. (1998);
 - In einer freiwilligen Selbstverpflichtung unter OECD135 haben sich die Produzenten von DecaBDE im Juni 1995 u. a. darauf verpflichtet, den Reinheitsgrad von technischem DecaBDE zu erhöhen (> 97 %) und damit den Gehalt an OctaBDE-Verunreinigungen zu minimieren.
 - Gemeinsame Definition und Umsetzung einer Best Practise durch Hersteller und Anwender von DecaBDE (z. B. VECAP¹³⁶);
 - **freiwilliges Reduktionsprogramm** der Industrie zur Verminderung von Emissionen bei der industriellen Verarbeitung von DecaBDE (RIVO (2005), siehe auch Monitoringprogramme 0);
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:**
 - bei IVU-Anlagen: Bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung;
 - bei Nicht-IVU-Anlagen: Einführung eines zum BREF für IVU-Anlagen vergleichbaren Informationsprozesses;
 - in Deutschland ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen über die Anhänge zur Abwasserverordnung;
- **Produkte:**
 - **Wichtige laufende Maßnahmen**
 - Vermarktungsverbote für Penta- und OctaBDE-haltige Produkte;

¹³⁵ Voluntary Industry Commitment by the US and European Producers of Selected Brominated Flame Retardants covered under OECD's Risk Reduction Programme , JUNE 30, 1995

¹³⁶ VECAP-Initiative BSEF:

http://www.bsef.com/product_stew/vecap/index.php?/product_stew/vecap/vecap.php

- Verbot von Penta- und OctaBDE in Elektronikgeräten;
- Rücknahme und Verwertung von Elektronikaltgeräten (Elektro- und Elektronikaltgeräterichtlinie) einschließlich Konzentrationsgrenzen für Penta- und OctaBDE;
- Überwachung der Einhaltung der Beschränkungen beim Import von Erzeugnissen und Zubereitungen;
- **Wichtige laufende Maßnahmen Industrie:**
 - Freiwillige Substitution von bromierten Flammschutzmitteln;
 - Konstruktion von Bauteilen in einer Weise, dass der Bedarf an Flammschutzmitteln minimiert werden kann;
 - F&E für alternative Flammschutzmittel und nicht brennbare Materialien;
- **zusätzliche Ansatzpunkte EU:**
 - Einschränkung der Verwendung in Außenanwendungen;
 - Vorgaben für die Verbrennung und Deponierung von Abfällen, die bromierte Flammschutzmittel enthalten und/oder
 - zusätzliche Rücknahme- und Verwertungssysteme für flammgeschützte Altprodukte;
 - Differenzierte Abwägung von Brandschutzanforderungen für Produkte.
- **atmosphärische Deposition/Luftemissionen:**
 - **Wichtige laufende Maßnahmen Industrie:**
 - Freiwilliges Reduktionsprogramm der Industrie.
 - **zusätzliche Maßnahmen:**
 - Best Practise bei der Verwendung von DecaBDPE;
 - Qualitätskriterien für die Reinheit verwendeten DecaBDEs;
 - Verminderung der Emissionen aus Produkten und Altprodukten (siehe oben).

160 Literatur

- Ahrens/Krautter (1999): Ahrens, R.; Krautter, M. (1999): Dauergifte - Die Globale Bedrohung. Greenpeace, Hamburg
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- 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

- de Wit C, Alae M, Muir D (2004): ID-Nr. 632, 3811–3816, Tagungsbericht 'Organohalogen Compounds – Vol. 66, 2004'
- EBFRIP (2003): EBFRIP Submission to RPA for the risk reduction strategy
- EQS Penta (2005): Environmental Quality Standard - Substance data sheet (5a) Pentabromodiphenylether, final version, 15. Januar 2005
- EQS Octa (2005): Environmental Quality Standard - Substance data sheet (5b) Octabromodiphenylether, final version, 15. Januar 2005
- EQS Deca (2005): Environmental Quality Standard - Substance data sheet (5c) Decabromodiphenylether, final version, 15. Januar 2005
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU-RA PentaBDE (2001): European Union Risk Assessment Report: Diphenyl ether, pentabromo derivative, final report, August 2001, Rapporteur: United Kingdom
- EU-RA OctaBDE (2003): European Union Risk Assessment Report: Diphenyl ether, octabromo derivative, final report, 2003, Rapporteur: France and United Kingdom
- EU-RA DecaBDE (2002): European Union Risk Assessment Report: BIS(PENTABROMOPHENYL) ETHER (DECABROMODIPHENYL ETHER), final report, 2002, Rapporteur: France and United Kingdom
- EU-RA DecaBDE (2004): UPDATE OF THE RISK ASSESSMENT OF BIS(PENTABROMOPHENYL) ETHER (DECABROMODIPHENYL ETHER), Rapporteur: United Kingdom
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- IRAS (2005): A suitable human bio-monitoring programme to assess levels and trends of DecaBDE, Institute for Risk Assessment Sciences (IRAS), short description of the project
- Kuch, B.; Körner, W.; Hagemayer, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg.
- H. Meyer, M. Neupert, W. Pump, B. Willenberg (1995): Flame retardants determine recyclability". *Kunststoffe* 83 (1995) 253-257.
- OSPAR (2006): List of Chemicals for Priority Action (Update 2006): OSPAR CONVENTION FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT OF THE NORTH EAST ATLANTIC; www.ospar.org
- OSPAR (2004): OSPAR Priority Substances Series (2004): Certain Brominated Flame Retardants – Polybrominated Diphenylethers, Polybrominated Biphenyls, Hexabromo Cyclododecane; OSPAR Commission 2001 (2004 Update).
- Peters, R.J.B. (2003): Hazardous Chemicals in Precipitation, TNO-report, May 2003
- PRTR-Verordnung (2006): VERORDNUNG (EG) Nr. 166/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. Januar 2006 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates
- RIVO (2005): Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO), press release no. 01.05
- Sellström, U., Lindberg, P., Häggberg, L. And de Wit, C. (2001): Bromerade flamskyddsmedel funna i ägg av pilgrimsfalkar (*Falco peregrinus*) häckande i sverige, Rapport utgiven av Svenska Naturskyddsföreningen i samarbete med TCO-Utveckling AB, 2001.
- 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: Flammschutz in der Muttermilch, 25.8.
- TEGEWA (2006): persönliche Mitteilungen, Dr. Volker Schröder, 2006

UBA (2003): Sabine Kemmlein, Oliver Hahn, Oliver Jann: Emissionen von Flammschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern, Forschungsbericht 299 65 321, UBA-FB 000475, 2003

Vieth, Bärbel, Thomas Rüdiger, Barbara Ostermann, Hans Mielke (2005): Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE), Abschlussbericht, Bundesinstitut für Risikobewertung, Mai 2005

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Pentachlorbenzol

Übersicht

Pentachlorbenzol (PeCB) ist eine toxische, bioakkumulierende organische Verbindung, die im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurde. PeCB wird zwar in deutschen Gewässern nachgewiesen, die derzeit diskutierten möglichen EU-Qualitätsnormen für Oberflächengewässer werden jedoch eingehalten. In Deutschland und Europa wurde PeCB als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt. Inzwischen wird der Stoff jedoch nicht mehr hergestellt und nicht mehr angewandt. Aufgrund der geringen Abbaubarkeit und Immobilität ist dieser Stoff noch in Altlasten nachzuweisen, vornehmlich in Sedimenten. Die wichtigsten Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind die Sanierung relevanter Altlasten sowie auf internationaler Ebene die Aufnahme als Persistent Organic Pollutant (POP) in die Stockholm Konvention bzw. in das UNECE Protokoll.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Pentachlorbenzol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	368
2	Stoffspezifische Regelungen	369
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	369
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	369
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	370
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	370
3	Monitoring-Ergebnisse	370
3.1	Analytik	370
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	370
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment	371
3.4	Produktion in Deutschland und Europa.....	372
3.5	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	372
4	Emissionen in Gewässer.....	372
5	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	374
6	Literatur	374

161 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 161-1: Stoffeigenschaften von Pentachlorbenzol (GESTIS, 2006; Böhm et al., 2002)

Hauptname:	Pentachlorbenzol
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	608-93-5
EINECS- Nummer	210-172-0
Synonyme	PeCB, ZVB, QCB, Quintochlorbenzol
Summenformel	C ₆ H Cl ₅
Molmasse	250,28
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	weiß, farblos
Erscheinungsbild	Kristalle, Pulver
Geruch	Charakteristisch
Wasserlöslichkeit	unlöslich
Verteilungskoeffizient log ₁₀ K _{ow}	4,88-5,18
Fettlöslichkeit	löslich
relative Dichte	1,8342 (Wasser = 1)
Dampfdichte (Luft = 1)	8,60
Dampfdruck	0,00220 kPa (20,0°C)
Schmelzpunkt	86,0°C
Siedepunkt	277,0°C (bei 101,3 kPa)
Koc-Wert	58700 l/kg
Brennbarkeit	Leichtentzündlich
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolyse: vermutlich kein bedeutender Abbauweg aerober Abbau: vermutlich nicht bedeutend DT50 (Boden): 194 – 345 d anaerober Abbau DT50 (adaptiertes Sediment): 17 d Metabolite: 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, 1,3,5-Trichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Monochlorbenzol
Bioakkumulation	BCF-Werte in aquatischen Organismen im Bereich von 1.100 – 20.000; relativ hoher Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient; aufgrund dieser Stoffeigenschaften ist mit einer Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen;
Toxizität / Ökotoxizität	hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen; PNEC _{aquatische Organismen} : 0,2 µg/l (auf Basis eines NOEC-Wertes (Fisch) abgeleitet) abgeleiteter Wert für Sedimentbewohner: PNEC _{Sediment} : 0,004 mg/kg.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert	-
R+S Sätze	R11-22-50/53 S(2)-41-46-50-60-61

162 Stoffspezifische Regelungen

162.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Pentachlorbenzol: prioritär gefährlich.
- **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.
 - **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** Nach dem Abwasserabgabengesetz ist das direkte Einleiten von Abwasser in Gewässer in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt abgabepflichtig. AOX ist ein abwasserabgabenrelevanter Parameter.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL **76/464/EWG**): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden. Nach Anhang I, Liste I zählen hierzu u. a. organische Halogenverbindungen.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Pentachlorbenzol in die Luft: 1 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

162.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für PeCB sind Umweltqualitätsnormen bezüglich Oberflächengewässer von der EU vorgeschlagen worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 162-1: Vorschläge für Umweltqualitätsnormen für Pentachlorbenzol im Wasser

Gebiet	Status	Wert	Referenz
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	0,007 µg/l ZHK: 1 µg/l	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)	0,007 µg/l ZHK: nicht anwendbar ¹³⁷	EU, Entwurf 2006

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

162.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **TA Luft (Ausgabe 2002):** nach GESTIS (2006) ist PeCB zu behandeln wie Gesamtstaub (Kapitel 5.2.1). Die im Abgas enthaltenen staubförmigen Emissionen dürfen folgende Werte nicht überschreiten: Massenstrom: 0,20 kg/h oder Massenkonzentration: 20 mg/m³. Auch bei Einhaltung oder Unterschreitung eines Massenstroms von 0,20 kg/h darf im Abgas die Massenkonzentration von 0,15 g/m³ nicht überschritten werden.

162.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 2445/92/EWG (an nicht-EU-Staaten, ergänzt durch 3135/94/EG):** Quincozen mit einem Gehalt von mehr als 10 g/kg Pentachlorbenzol ist im Anhang I unter den Chemikalien aufgeführt, die in Europa verboten oder strengen Beschränkungen unterworfen sind.

163 Monitoring-Ergebnisse

163.1 Analytik

Gemäß Abwasserverordnung werden Benzol und Derivate in Anlehnung an DIN 38407-F 9-1 bestimmt. Pentachlorbenzol lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließende GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen (Böhm et al., 2002).

163.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Für PeCB bestehen keine Zielvorgaben der LAWA. Im Rahmen der Arbeiten zur Tochterrichtlinie der WRRL zu den prioritären Stoffen werden Qualitätsnormen

¹³⁷ Begründung nach Entwurf 2006: "Ist für die ZHK-UQN „nicht anwendbar“ angegeben, bieten die JD-UQN-Werte auch bei kurzfristigen Verschmutzungshöchstwerten ausreichenden Schutz, da sie deutlich niedriger sind als die auf der Grundlage der akuten Toxizität gewonnenen Werte."

erarbeitet, die als Mittelwert bzw. als Maximum in den europäischen Oberflächengewässern einzuhalten sind. Der Vergleich der in Deutschland gemessenen Konzentrationen mit den im Entwurf vom Juli 2005 genannten Werten ergab nach BMU (2006) keine Überschreitungen.

Tabelle 163-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006))

	UQN	ZHK-UQN
WRRL	0,007 µg/l	1 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	0 %	0 %

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen.

Tabelle 163-2: Belastungssituation für PeCB in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹³⁸

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamt Bewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005		
PeCB	3	nicht relevant (6)	nicht relevant (4)	nicht relevant	nicht relevant

Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

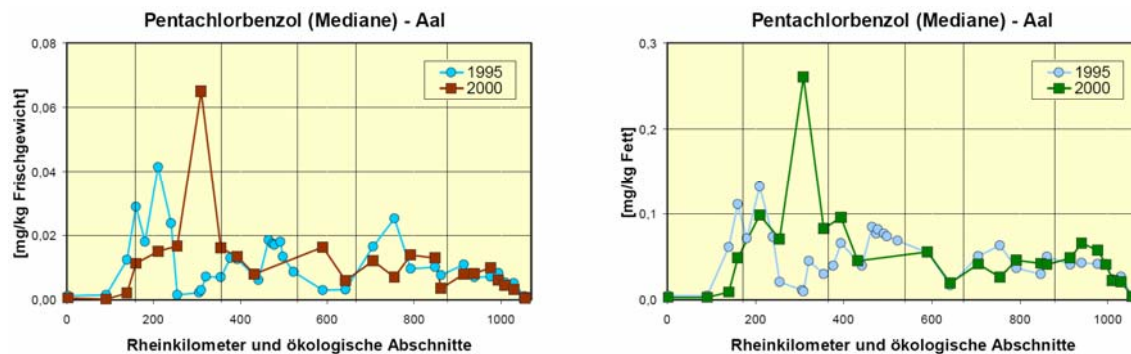
163.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Pentachlorbenzol wird in Oberflächengewässern Deutschlands nur an wenigen Messstellen überwacht (vgl. Auswertungen in Böhm et al., 2002). In Schwebstoffproben vom Oberrhein wurden Konzentrationen von < 2 bis 13 µg/kg gemessen (MUNLV, 2004). In Monatsmischproben von Schwebstoff aus der Elbe wurden Mediane der PeCB-Konzentrationen zwischen 4,4 µg/kg (Messstation Cumlosen) und 7 µg/kg (Messstation Schmilka) gemessen. In den unfiltrierten Proben lag der Maximalwert bei 0,0003 µg/l (Messstation Cuxhaven), sonst lagen die Werte meist unter der Bestimmungsgrenze (ARGE Elbe, 2004). Anhand der Zahlentafel der Elbe (2000 bis 2004) ist ein abnehmender Trend zu verzeichnen.

¹³⁸ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

In Aalen im Rhein haben die Pentachlorbenzol-Konzentrationen in der Summe der Messstellen zwischen 1995 und 2000 leicht zugenommen. Dieser Anstieg war nicht gleichmäßig verteilt, sondern im südlichen Oberrhein aufgetreten (Abschnitte 2 und 3) (s. Abbildung 163-1; IKSR, 2002a).

Abbildung 163-1: Mediane der Konzentrationen an Pentachlorbenzol in Aalen im Rheinverlauf (IKSR, 2002a)



163.4 Produktion in Deutschland und Europa

Die Herstellung von reinem Pentachlorbenzol 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 (vgl. Böhm et al., 2002). Allerdings wird PeCB in Deutschland und in der EU nicht produziert und verwendet. In der europäischen Datenbank ESIS ist Pentachlorbenzol nicht aufgelistet, d.h. es gibt keine Hersteller.

163.5 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Pentachlorbenzol wurde ausschließlich als Ausgangsprodukt bei der Herstellung des Fungizids Pentachlornitrobenzol (Quintozene) eingesetzt. Die Anwendung des Pflanzenschutzmittels ist in Deutschland seit 1992 vollständig verboten. Die ökonomische Bedeutung von Pentachlorbenzol als Vorstufe zu Pentachlornitrobenzol endete, nachdem in zahlreichen Ländern Beschränkungen für Quintozene umgesetzt wurden. In Finnland, Schweden, Dänemark, den Niederlanden, Belgien, Luxemburg, Österreich, Portugal und Italien besteht ein vollständiges Anwendungsverbot. In Irland, Großbritannien, Frankreich, Spanien und Griechenland kam Quintozene noch bis zum Auslaufen der Zulassung in der EU im Juni 2002 zum Einsatz. Bei der Produktion von Quintozene konnte die Verbindung über Abströme in die Umwelt gelangen. Bei der Chlorierung von Benzol entsteht 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 mit Pentachlorbenzol (ca. 1,8 Prozent; vgl. Böhm et al., 2002).

164 Emissionen in Gewässer

Die in der Tabelle 15-1 aufgelisteten Stoffeigenschaften zeigen, dass die Verbindung in Wasser sehr schwer löslich 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 (in geringen Konzentrationen) nachweisbar. Insbesondere bzgl. der Sedimentbelastungen dürfte es sich hauptsächlich um historische Einträge handeln. Pentachlorbenzol kann bei seiner Nutzung als Ausgangsprodukt für die Quintozene-Herstellung sowie als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Chlorierung von Benzol über Abströme in die Umwelt gelangt sein. Eintragsmengen sind nach Auskunft des VCI jedoch unbekannt (Böhm et al., 2002).

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationslage für eine Einstufung;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 164-1: Relevante Emissionspfade für PeCB – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004a)

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, direkte Dränung)	2	Landwirtschaftliche Anwendung von Hexachlorbenzol und Pentachlornitrobenzol, die Spuren von Pentachlorbenzol als Verunreinigung enthalten; beide Mittel sind in Deutschland nicht mehr zugelassen, mit Einträgen ist deshalb nicht mehr zu rechnen; bei positiven Befunden in Sedimenten dürfte es sich um historisch bedingte Einträge (Altlasten) handeln;
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiertem Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	2	
S8 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum	2	
S9 Industrielle Aktivitäten	2	(Keine bekannte Produktion oder Verwendung)
S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU)	2	
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)	2	(Keine bekannte Produktion oder Verwendung)
S10 Müllbehandlung	2	Bach WWF (2005) kann PeCB bei der Verbrennung von Kunststoff und chlorhaltigen Abfall entstehen.
S10.1 Deponien		
S10.2 Müllverbrennung		
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)	1	aufgrund der geringen Abbaubarkeit und Immobilität in Altlasten nachzuweisen, vornehmlich in Sedimenten.
S11.1 Belastete Sedimente		
S11.2 Belastete Böden		
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	2	
A5 Aus Industrie (IVU-Anlagen)	2	
A6 Aus Industrie (Nicht-IVU-Anlagen) Holzverbrennung/Krematorien	2	
A7 Aus Müllbehandlung/-entsorgung	2	
A8 Von kontaminierten Böden (Altlasten)	2	

* Einstufung des Emissionspfades in Kategorie 1 bzw. 2

Innerhalb des Europäischen Emissionsinventars EPER werden keine Emissionsdaten zu Pentachlorbenzol erhoben.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von Gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen" wurden an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen Messungen durchgeführt (MUNLV, 2004). In keiner der Proben (Zu- und Ablauf) konnte PeCB oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/l) nachgewiesen werden.

165 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

- **Industrie**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Aufnahme von PeCB als POP (Persistent Organic Pollutant) in die Stockholm Konvention bzw. im UNECE Protokoll in die Liste der zu verbietenden Stoffe (EU-Kommission, 2004b).

- **Produkte:**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Aufnahme als POP (s.o.).

- **Altlasten/Altbergbau**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Sanierung von PeCB-Altlasten in Sedimenten durch Ausbaggern aus dem Gewässerbett (insbesondere Abtrennung des feinkörnigen Materials, an das der Schadstoff vornehmlich gebunden ist).

166 Literatur

- ARGE Elbe (2004): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2004.
<http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/ZT04.pdf> (abgerufen am 09.10.2006)
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz.
http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin
- EU (2004a): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (26) pentachlorobenzene.
http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- EU-Kommission (2004b): Vorschlag für einen Beschluss des Rates zu Vorschlägen im Namen der Europäischen Gemeinschaft und der Mitgliedstaaten für Änderungen der Anlagen I bis III des Protokolls von 1998 zum Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung bezüglich persistenter organischer Schadstoffe und der Anlagen A bis C des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe. KOM(2004) 537 final, Brüssel, 4.6.2004
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2004/com2004_0537de01.pdf
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002a): Kontamination von Rheinfischen 2000. Bericht Nr. 124-d.
http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr124d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002b): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2000 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 123-d.
http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr123d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)

- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- MUNLV (Hrsg., 2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- WWF (2005): Stockholm Convention: "New POPs". <http://assets.panda.org/downloads/newpopsfinal.pdf> (abgerufen am 12.07.2006).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Pentachlorphenol

Übersicht

Pentachlorphenol (PCP) ist eine toxische, bioakkumulierende Verbindung, die im Rahmen der WRRL als prioritär eingestuft wurde. Die EU- Zielvorgaben für PCP in Oberflächengewässern wurden im Zeitraum 2002-2004 eingehalten. Die PCP-Produktion ist in Deutschland seit 1989 verboten. Die Verwendung von PCP ist ebenfalls in der EU (mit Ausnahmen) und in Deutschland verboten. Wichtige Emissionspfade sind der Import PCP- haltiger Produkte, Altlasten und die Metallindustrie (EPER). Der wichtigste Ansatzpunkt für Emissionsminderungsmaßnahmen ist die Einbeziehung von PCP in das POPs Abkommen, mit Auswirkungen auf Import-Produkte.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Pentachlorphenol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	378
2	Stoffspezifische Regelungen	379
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	379
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	380
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	380
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	381
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	381
3	Monitoring-Ergebnisse	382
3.1	Analytik	382
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	382
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	383
4	Produktion und Verwendung	383
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	383
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	383
5	Emissionen in Gewässer.....	384
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	387
7	Literatur	388

167 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 167-1: Stoffeigenschaften von Pentachlorphenol (GESTIS, 2006; ESIS, 2006; BUA, 1985; Rippen, o. J.; Römpf, 2006)

Hauptname:	Pentachlorphenol
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	87-86-5
EINECS- Nummer	201-778-6
Synonyme	Pentachlorophenol (Markennamen: Dowicide, Pentacon, Santophen)
Summenformel	C ₆ HCl ₅ O
Molmasse	266,3 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos
Aggregatzustand	fest
Geruch	geruchlos
Wasserlöslichkeit	19 mg/l (Mittelwert, 20 – 25°C)
Sorptionsverhalten K _{OC} -Wert (Boden):	14.300 l/kg
Dichte	1,98 g/cm ³
Dampfdruck	0,0051 Pa (20°C)
Schmelzpunkt	189°C
Siedepunkt	309-310°C
Henry-Konstante (atm*m ³ /mol)	3.4E-6
Verteilungskoeffizient: n-Octanol/Wasser (log K _{POW} -Wert)	3 (pH 7)
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	DT ₅₀ (in Wasser ohne Schlamm, ohne Licht, anaerob.): 80 d In Wasser photolytischer Abbau. Halbwertszeit: abhängig vom pH-Wert und liegt im Bereich wenige bis hundert Stunden. In Sedimenten: photochemischer Abbau entfällt, mikrobielle Abbau erscheint stark verzögert. Aerob wirkungsvoller als anaerob, mit sinkendem pH < 8 abnehmend. PCP kann von Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) metabolisiert werden. Minderung der PCP-Konzentration in Kläranlagen beträgt etwa 30 Prozent.
Bioakkumulation BCF Fisch (Carassius auratus)	1.000 Biokonzentrationsfaktoren (BCF) sind stark schwankend. 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.

Hauptname:	Pentachlorphenol
Toxizität / Ökotoxizität	Starkes Zellgift, stört die Funktion verschiedener Enzymsysteme, hemmt in Konzentrationen von 10^{-5} mol/l die Aufnahme von anorganischem Phosphat durch die Zelle vollständig und wirkt krebserregend. Pflanzen: PCP inhibiert das Zellwachstum und hemmt die Photosynthese sowie die Sauerstoff-Produktion. LC ₅₀ -Werte (96 Stunden) von Fischen: 0,03 bis 1 mg/l. LC ₅₀ bzw. EC ₅₀ für Mollusken, Crustaceen und Daphnien: <1 mg/l. Warmblüter: nicht-strukturspezifischer Inhibitor grundlegender metabolischer Prozesse. Resorbierung über die Haut und über den Verdauungs- und Atmungstrakt und Verteilung in den Geweben.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK ¹³⁹	Krebserzeugend Kategorie 2
R+S Sätze	R 24/25-26-36/37/38-40-50/53; S (1/2)-22-36/37-45-52-60-61

168 Stoffspezifische Regelungen

168.1 Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Pentachlorphenol: wird noch als prioritär gefährlich untersucht.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Abwasser aus der Herstellung, Verwendung und Formulierung von PCP darf nicht in Gewässer eingeleitet werden.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL **76/464/EWG**): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.
- **EU-Richtlinie 86/280/EWG:** Die PCP-Konzentration in Sedimenten, Mollusken, Schalentieren und/oder Fischen darf mit der Zeit nicht wesentlich ansteigen. Grenzwerte der Emissionsnormen für die Produktion von PCP.Na durch Hydrolyse von Hexachlorbenzol: im Monatsmittelwert: 25 g/t Produktionskapazität und 1 mg/l abgeleitetem Wasser; im Tagesmittelwert: 50 g/t Produktionskapazität und 2 mg/l abgeleitetem Wasser. Legt Qualitätsziele und Referenzmessverfahren fest.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.

¹³⁹ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

- **UN-POP Convention:** im Mai 2002 durch die Bundesrepublik Deutschland ratifiziert. Pentachlorphenol ist Kandidat zur Aufnahme in die Stoffliste (BMU, 2006b; EU-Kommission, 2004b).
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. PCP-Emissionen größer als 10 kg/Jahr in die Luft müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von PCP: in die Luft: 10 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Pentachlorphenol steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß der Informationen die in dieser Verordnung gefordert werden.

168.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 168-1: Zielvorgaben (ZV) für Pentachlorphenol im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	Trinkwasserversorgung	0,1 µg/l	LAWA, 1998
EU	ZV	EGQZ	2 µg/l	76/464/EWG
Rhein	ZV	Trinkwasserversorgung	0,1 µg/l	IKSR, 2004
EU Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,2 µg/l ZHK: 1 µg/l	EU, Entwurf 2005
EU Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,4 µg/l ZHK: 1 µg/l	EU, Entwurf 2006

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006a)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

EGQZ = gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ)

168.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- TA Luft (Ausgabe 2002): (Kapitel 5.2.7.1.1 Krebserzeugende Stoffe) Der Stoff ist derjenigen Klasse (I, II oder III) zuzuordnen, deren Stoffen er in seiner Wirkungsstärke am nächsten steht. Diese Bewertung kann mangels entsprechender Daten von uns nicht durchgeführt werden (GESTIS, 2006).

168.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Pflanzenschutzanwendungsverordnung (PflSchAnwV, 1992):** Pflanzenschutzmittel, die aus PCP bestehen oder ihn enthalten, dürfen nicht angewandt werden. Pflanzgut, in oder auf dem ein Pflanzenschutzmittel vorhanden ist, das aus dem Stoff besteht oder ihn enthält, darf nicht eingeführt werden.
- **EU-Pflanzenschutzmittelzulassungsrichtlinie 91/414/EWG:** (Verordnung 2076/2002/EG, Anhang I) Pentachlorphenol ist nicht in der Liste der als Wirkstoff in Pflanzenschutzmittel zugelassenen Substanzen aufgenommen.

168.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** Nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen: 1. der Stoff; 2. Zubereitungen mit einem Massengehalt von insgesamt 0,01 % an Pentachlorphenol, Pentachlorphenolsalzen und -verbindungen; 3. Erzeugnisse, die mit einer Zubereitung behandelt worden sind, die die oben aufgeführten Stoffe enthält. Das Verbot gilt nicht für Holzbestandteile von Gebäuden und Möbeln sowie Textilien, die vor dem 23.12.1989 behandelt worden sind.
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** Der Stoff, Zubereitungen mit einem Massenanteil von mehr als 0,01 % an Pentachlorphenol oder seinen Salzen und Verbindungen und Erzeugnisse, die mit Zubereitungen behandelt worden sind, die Pentachlorphenol oder seine Salze und Verbindungen enthalten, dürfen nicht hergestellt oder verwendet werden. Dies gilt nicht für Holzbestandteile und Textilien, die vor dem 23.12.1989 mit pentachlorphenolhaltigen Zubereitungen behandelt worden sind und nicht für Altholz.
- **Altholzverordnung (AltholzV, 2002):** setzt für eine stoffliche Verwertung Anforderungen für maximale Gehalte von Pentachlorphenol (3 mg/kg) fest.
- **Kosmetikverordnung (KosmetikV, 2005):** PCP darf nicht zum Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln verwendet werden. Eine Verwendung als Hilfsstoff ist zulässig, wenn er aus dem kosmetischen Mittel vollständig oder soweit entfernt werden kann, dass er darin nur als technisch unvermeidbarer und technologisch unwirksamer Rest in gesundheitlich unbedenklichen Anteilen enthalten ist.
- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** (geändert durch **EU-Richtlinie 1999/51/EG**) Pentachlorphenol, seine Salze und Verbindungen sind nicht zugelassen in einer Konzentration von 0,1 % Masse oder mehr in den in den Verkehr gebrachten Stoffen und Zubereitungen. (Ausnahmen bestehen für Frankreich, Irland, Portugal, Spanien und das Vereinigte Königreich bis zum 31. Dezember 2008 unter angegebenen Umständen)
- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 304/2003/EG:** Pentachlorphenol unterliegt dem Ausfuhrnotifikations- und PIC-Verfahren.

169 Monitoring-Ergebnisse

169.1 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. An den Messstationen der Elbe (IKSE, 2005) schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im Deutschen Teil zwischen 0,3 µg/kg und 3 µg/kg.

169.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schadstoffbelastungen erfolgt anhand der von der LAWA erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation. Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Der Vergleich der Zielvorgaben für organische Umweltchemikalien erfolgt in der Regel anhand des 90-Perzentils. In den Jahren 2002 bis 2004 wurden die Ziele für Pentachlorphenol überall eingehalten (Tabelle 169-1).

Tabelle 169-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben (zv T = Schutzgut „Trinkwasserversorgung“), b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006a))

	ZV T	EGQZ	UQN	ZHK-UQN
WRRL	0,1 µg/l	2 µg/l	0,2 µg/l	1 µg/l
Überschreitungen (% der Messstellen)	0	0	0	0

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 169-2: Belastungssituation für PCP in Deutschland (Länderabfrage in 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer; Monitoring-Ergebnisse von Flussgebietskommissionen etc.)¹⁴⁰

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
PCP	4	nicht relevant (11)	nicht relevant (5)	nicht relevant	nicht relevant

In Niedersachsen wurden 341 Wasserproben auf PCP untersucht, von denen 27 über der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L lag. Der Maximalwert betrug 0,2 µg/l (ISA RWTH, 2005).

169.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Die PCP-Konzentrationen betragen in den 70er und 80er Jahren in Oberflächengewässern typischerweise 0,1-1 mg/l (Römpp, 2006). 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). Im Rhein wurden die Zielvorgaben für PCP an allen Messstationen seit 1993 (Daten bis 2001) erreicht bzw. deutlich unterschritten (IKSR, 2004).

Die im Rahmen der COMMPS-Studie (EU-Kommission, 1999) für Deutschland für die Jahre 1994 – 97 ausgewerteten Monitoringdaten für Schwebstoffe und Sedimente ergaben mittlere Konzentrationen, die zwischen 9 und 98 µg/kg lagen (Maximum der Einzelmessung: 118 µg/kg). Die Daten für Schwebstoffe aus der Elbe im Jahr 2004 ergaben Medianwerte zwischen <0,04 µg/kg (Cuxhaven) und 5 µg/kg (Messstation Gorsdorf, Schwarze Elster), während die Wasser-Wochenmischproben Medianwerte bei <0,007 µg/l lagen (ARGE Elbe, 2004). Zwischen 2000 und 2004 ist damit eine deutliche Reduktion der Konzentrationen festzustellen.

In Klärschlämmen in Deutschland werden PCP-Mittelwerte von 0,015 - 0,074 mg/kg TS gefunden (UBA, 2000).

170 Produktion und Verwendung

170.1 Produktion in Deutschland und Europa

Die Produktion ist in Deutschland und in der EU verboten.

170.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Die Verwendung ist in Deutschland und in der EU verboten. Bis zum Jahr 2000 wurde PCP aus USA nach Großbritannien importiert und dort zu Pentachlorphenyl-Laurat (PCPL) weiterverarbeitet, welches ausschließlich zum Schutz von Industrietextilien

¹⁴⁰ An der Länderabfrage haben sich insgesamt 14 Bundesländer beteiligt, 12 Länder haben Angaben zur Bestandsaufnahme gemacht, 7 bzw. 9 Bundesländer zu den im Juni 2005 vorliegenden Qualitätsnormvorschlägen (UQN).

verwendet wird. Andere Anwendungen gab es in den Bereichen Holzschutz und Pflanzenschutz (WHO, 2003).

171 Emissionen in Gewässer

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 findet eine Verdunstung bis zu 20 Jahre nach der Anwendung statt.

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. 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).

Die WHO (2003) deutet auf die Emissionen aus der Verbrennung und Pyrolyse chlorhaltiger Abfälle, insbesondere PVC, als wichtige PCP Emissionsquelle. PCP entsteht auch in der Natur (OSPAR, 2001).

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 171-1: Relevante Emissionspfade für PCP – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	2	Es bestehen noch bedeutende Emissionen in die Luft von einer Industrie in Europa (EPER, 2001), aber es sind keine Informationen vorhanden über das Verhalten von PCP in der Atmosphäre und die Konzentration im Regenwasser um Folgen auf die Einhaltung der WRRL abschätzen zu können (Source Screening).
S5 Unfälle (Überlauf)	2	
S6 Materialien/Bauten auf nicht kanalisiertem Flächen	2	Unzureichende Informationen zu diesem Pfad vorhanden. Möglicherweise können PCPs aus importierten Produkten über diesen Pfad in Gewässer gelangen (Source Screening).
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiertem Flächen (Dächer, Farben) (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	2	Unzureichende Informationen zu diesem Pfad vorhanden. Möglicherweise können PCPs aus importierten Produkten über diesen Pfad in Gewässer gelangen (Source Screening).
S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum	2	Unzureichende Informationen zu diesem Pfad vorhanden. Möglicherweise können PCPs aus importierten Produkten über diesen Pfad in Gewässer gelangen (Source Screening).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU)		
- Behandlung von Holz	1	Anwendungsverbot in EU erst ab 2008.
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)		
- Behandlung schwerer Textilien	1	Anwendungsverbot in EU erst ab 2008.

S10 Müllbehandlung	2
S10.1 Deponien	
S10.2 Abfallentsorgung	

Quelle / Pfad	* Anmerkungen
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)	2
S11.1 Belastete Sedimente	
S11.2 Belastete Böden	
Emissionen in die Atmosphäre	
A3 Von Gebäuden	2
A4 Von Haushalten und Gebrauchsgegenständen	2
A6 Aus Industrie (Nicht-IVU-Anlagen) Holz-Verbrennung/Krematorien	2
A7 Aus Müllbehandlung/-entsorgung	2
A8 Von kontaminierten Böden (Altlasten)	2

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für PCP sind in Tabelle 19-2 zusammengefasst. Im EPER hat nur ein französisches Unternehmen aus der Metall-Industrie (Aubert & Duval, Les Ancizes) PCP- Emissionen (geschätzt) als Luftemissionen gemeldet. Nach dem EPER Bericht, in dem die der Industriestruktur gemäß wahrscheinlichen Emissionen geschätzt und mit den von der Industrie gemeldeten verglichen wurden, werden PCP- Emissionsmeldungen aus den Bereichen organische/anorganische Chemikalien und Oberflächenbehandlung vermisst (EPER, 2004). Meldungen aus der Metallindustrie wurden nicht erwartet.

Tabelle 171-2: EPER: Industrielle Pentachlorphenol-Emissionen in Europa (EPER, Daten von 2001)

Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I	Europäische Union	
	Luft	
	kg/a	%
2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen, Metallgewinnung	469	100
Σ	469	100

Zu den Branchen, in denen im EPER Emissionen zu erwarten waren, wurden keine Emissionen gemeldet, wie z. B. organische- und anorganische Grundstoffe, tierische Abfälle, und Behandlung von Oberflächen. Im EPER Review Report (2004) wird vermutet, dass PCP von den Industrien nicht in die Berichte mit einbezogen wurde. Für das Jahr 2000 wird ein PCP- Emissionswert für die EU von 705 Tonnen angegeben (Denier van der Gon, 2005).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von Gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen" wurden an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen Messungen durchgeführt (MUNLV, 2004). Wie der Tabelle 109-4 entnommen werden kann, wurden die von Rippen (Rippen, o.J.) als typische Konzentrationen im Zulauf angegebenen Werte (0,2 – 10 µg/l) stark unterschritten. Im Ablauf liegen die gemessenen Werte in allen Proben deutlich unterhalb des in der Literatur z. T. angegebenen Wertes von 1 µg/l. Eine rechnerische Eliminationsrate lässt sich wegen der Nähe der Konzentrationen an den Bestimmungsgrenzen nicht bestimmen (MUNLV, 2004).

Tabelle 171-3: Nachweis von PCP im Abwasser von zwei Klärwerken in NRW (MUNLV, 2004)

	Probenahmeart	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Großklärwerk Köln-Stammheim						
Gesamtzulauf	24h-Mischprobe	7	1	0,05	0,07	<0,05

Ablauf Filter	24h-Mischprobe	7	7	0,005	0,034	0,030
Klärwerk Düsseldorf-Süd						
Gesamtzulauf Messblock A	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,06	0,05
Ablauf Filter Messblock A	24h-Mischprobe	7	7	0,01	0,04	0,03
Gesamtzulauf Messblock B	24h-Mischprobe	5	-	0,05	<0,05	<0,05
Ablauf Filter Messblock B	24h-Mischprobe	5	-	0,005	<0,005	<0,005

In Untersuchungen an Abläufen kommunaler Kläranlagen in Hessen in den Jahren 2002 und 2003 (n = 9 bzw. 10) wurden keine Proben über der Bestimmungsgrenze (BG = 1 bzw. 0,1 µg/l) gefunden. In Sachsen waren im Jahr 2002 elf von 13 Proben über der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Der Maximalwert betrug 0,38 µg/l (ISA RWTH, 2005).

Bei Klärschlammuntersuchungen in Nordrhein-Westfalen in den Jahren 2001-2002 wurden keine PCP-Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,01 mg/kg TR) gefunden (n = 98). In Hessen jedoch waren in 2002 drei von neun Proben Klärschlamm über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,02 mg/kg TR) und in 2003 neun von neun Proben (BG = 0,037 mg/kg TR), mit Höchstwerten von 0,058 mg/kg TR bzw. 0,056 mg/kg TR und Mittelwerten von 0,039 mg/kg TR bzw. 0,014 mg/kg TR (ISA RWTH, 2005).

172 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **Industrie**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Aufnahme von PCP als POP (Persistent Organic Pollutant) in die Stockholm Konvention und im UNECE Protokoll in die Liste der zu verbotenden Stoffe (EU-Kommission, 2004b). Europaweites Anwendungsverbot in Holz und Textilien ab 2008.

- **Altlasten/Altbergbau**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Abwasserbehandlung der Einträge aus dem Holz und Textilien Bestand der mit PCP behandelt wurde.

- **Produkte:**

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Aufnahme von PCP als POP (Persistent Organic Pollutant) in die Stockholm Konvention und im UNECE Protokoll in die Liste der zu verbotenden Stoffe (EU-Kommission, 2004b; BMU, 2006b).
- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Eine Begrenzung des Imports PCP- haltiger Waren wäre schwer kontrollierbar, folglich ist ein Anwendungsverbot auf internationaler ebene notwendig, welches durch die Aufnahme von PCP als POP in die Stockholm Konvention bewerkstelligt werden könnte (Böhm et al., 2002). OSPAR (2001) hat einen qualitativen Vergleich verschiedener Emissionsminderungsmaßnahmen erstellt.

173 Literatur

ARGE Elbe (2004): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2004. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/ZT04.pdf> (abgerufen am 09.10.2006)

BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).

BUA – Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (1985): Pentachlorphenol, Stoffbericht Nr. 3 VCH: Weinheim.

BMU (2006a): Wasserwirtschaft in Deutschland.

BMU (2006b): Nationaler Durchführungsplan Bundesrepublik Deutschland. Stockholmer Übereinkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs), Berlin, 03.04.2006

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin

Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Persistent Organic Pollutants Protocol and cost of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the POP Protocol, TNO report B&O-A R 2005/194.

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.

EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 16.07.2006)

- EPER (2004): EPER Review Report. <http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf> (abgerufen am 03.07.2006).
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 16.07.2006)
- EU-Kommission (1999): Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment, COMMPS Procedure, ISBN 92-828-7981-X
- EU (2004a): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (27) Pentachlorophenol. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- EU-Kommission (2004b): Vorschlag für einen Beschluss des Rates zu Vorschlägen im Namen der Europäischen Gemeinschaft und der Mitgliedstaaten für Änderungen der Anlagen I bis III des Protokolls von 1998 zum Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung bezüglich persistenter organischer Schadstoffe und der Anlagen A bis C des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe. KOM(2004) 537 final, Brüssel, 4.6.2004 http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2004/com2004_0537de01.pdf
- EU (2006): Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}. http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2006_397_de.pdf
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06).
- 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.
- Haskoning, Consulting Engineers (2004): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD.
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2004): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2001 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 143-d.
- ISA RWTH (2005): Bericht zum Vorhaben: Literaturobwertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Berlin, 1998
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV, NRW.
- OSPAR (2001): Draft OSPAR Background Document on Pentachlorophenol, presented by Finland. January 2001.
- Rippen (o.J.): Handbuch Umweltchemikalien. Loseblattsammlung, Ecomed Verlag, Landsberg

Römpp (2006): Online Version des chemischen Lexikons unter www.roempp.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.

WHO (2003): Health Risks of Persistent Organic Pollutants from long-range transboundary air pollution. WHO Regional Office for Europe, Kopenhagen, DK. <http://www.euro.who.int/Document/e78963.pdf>

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Quecksilber

Übersicht

Quecksilber (Hg) ist ein toxisches, bioakkumulierendes Schwermetall, das im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurde. Die LAWA-Zielvorgabe für Hg in Oberflächengewässern wurde 2004 an 19 % der Messstellen nicht eingehalten. Deutschland produziert kein primäres Hg. Die in Deutschland eingesetzten Mengen sind deutlich rückläufig. Die wichtigsten aktuellen Verwendungen sind die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren, die Zahnmedizin, Knopfzellen und Leuchtstofflampen. Die Emissionen sind seit 1985 ebenfalls deutlich zurückgegangen. Die wichtigsten Emissionspfade sind die urbanen Flächen, Erosion und Drainage von landwirtschaftlichen Flächen sowie die kommunalen Kläranlagen. Die wichtigsten Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind Maßnahmen im Bereich der Regenwasserbewirtschaftung, erosionsmindernde Maßnahmen in der Landwirtschaft, produktbezogene Maßnahmen sowie eine Reduktion der Luftemissionen, um dadurch einen Rückgang der durch atmosphärische Deposition bedingten Belastungen zu

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Quecksilber

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	393
2	Stoffspezifische Regelungen	394
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	394
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	395
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	396
2.4	Bezogen auf Emissionen in Böden	396
2.5	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	397
3	Monitoring-Ergebnisse	398
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	398
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	398
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	399
4	Produktion und Verwendung	400
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	400
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	401
5	Emissionen in Gewässer.....	403
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	411
7	Literatur	412

174 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 174-1: Stoffeigenschaften von Quecksilber und Quecksilberoxid¹⁴¹
(Frimmel et al., 2002; Merck, 2001; Streit, 1991; Ullmann, 1990; GESTIS, 2006)

Hauptname:	Quecksilber (Hg)	Quecksilber(II)oxid
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich	prioritär gefährlich
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
Aggregatzustand	flüssig	fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>		
Farbe	silberweiß	rot und gelb (abhängig von der Größe der Kristalle)
Geruch	geruchlos	
Wasserlöslichkeit	0,0056 mg/l (20°C) steigt mit der Temperatur stark an	unlöslich
Fettlöslichkeit	Q.- Dampf und organische Verbindungen: gut	
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	
Brennbarkeit	keine	
Explosivität	keine	
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hg als Schwermetall nicht abbaubar	
Sorptionsverhalten (K _D -Wert)	Schwebstoffe: 124.000 bzw. 164.000 l/kg	
Bioakkumulation	Hoch für organische Quecksilberverbindungen und für HgCl ₂	
Toxizität/Ökotoxizität	Menschen: insbesondere Hg-Dämpfe sind äußerst giftig; Giftwirkung beruht auf der Blockierung von lebenswichtigen Enzymen, wodurch Körperzellen massiv geschädigt werden, (u. a. Schädigung des zentralen Nervensystems). Fische: Akkumulationsfaktoren für Methylquecksilber zwischen 1.000 und 10.000. Phytoplankton: Konzentration von 0,1 bis 0,2 ppm (Biokonzentrationsfaktor gegenüber Meerwasser: ca 10 ⁴). Hg-Akkumulationsfaktoren für Wasserpflanzen: 2.000 bis 20.000. Halbwertszeiten für Fische und Krebs: 2-3 Jahre.	
Wichtigste Verbindungen	Quecksilberdichlorid, Dimethylquecksilber, Quecksilber(II)oxid, sonstige organische Quecksilberverbindungen	
Einstufung:	Quecksilber (Metall)	Quecksilberverbindungen
Wassergefährdungsklasse	3	3
MAK-Wert ¹⁴²	0,1 mg/m ³ (Einatembar)	0,01 mg/m ³ (Einatembar)
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

¹⁴¹ Quecksilberoxid wurde beispielhaft als relevante Quecksilberverbindung ausgewählt.

¹⁴² Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

175 **Stoffspezifische Regelungen**

175.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Quecksilber: prioritär gefährlich.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien, u. a. 82/176/EWG, 84/156/EWG und 2000/76/EG und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. In den Anhängen sind branchenspezifische Anforderungen an Abwässer vor Vermischung angegeben, mit Grenzwerten im Allgemeinen bei 0,05 mg/l Hg, wie z. B. für die Chloralkalielektrolyse und die Metallbearbeitung.
- **Abwasserabgabengesetz (AbwAG, 2005):** Abwasserabgabe richtet sich nach der Schädlichkeit des Abwassers, u. a. nach dem Quecksilber-Gehalt.
- **EU-Oberflächenwasserrichtlinie 75/440/EWG:** Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,001 mg/l) und Leitwerte (0,0005 mg/l) für Quecksilber.
- **EU-Richtlinie zur Kontrolle der Oberflächengewässer 79/869/EWG:** Messmethoden, Probenahme, Analyse.
- **EU-Muschelgewässerrichtlinie 79/923/EWG:** Konzentration von Quecksilber in Muschelwasser und –fleisch darf sich nicht auf die Tiere oder die Qualität der Erzeugnisse schädlich auswirken. Halbjährliche Probenahme und Messung vorgeschrieben.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL **76/464/EWG**): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.
- **EU-Richtlinie über Quecksilberableitungen 82/176/EWG:** Grenzwerte und Qualitätsziele für Hg-Ableitungen aus dem Industriezweig Alkalichloridelektrolyse.
- **EU-Quecksilberrichtlinie 84/156/EWG:** Grenzwerte und Qualitätsziele für Hg-Einleitungen mit Ausnahme des Industriezweiges Chloralkalielektrolyse.
- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Quecksilber in Grundgewässer zu verhindern. Genehmigungspflicht u. a. für Ableitungen.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.

- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Parameterwert für Hg in Trinkwasser (1,0 µg/l).
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Emissionen größer als 10 kg Hg/Jahr in die Luft oder 1 kg Hg/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Hg in die Luft: 10 kg/Jahr; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

175.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1). In Tabelle 23-2 ist die Gewässergüteklassifikation für Hg für das Schutzgut mit der strengsten Zielvorgabe aufgeführt (Quecksilber: aquatische Lebensgemeinschaft). Die anzustrebende Zielvorgabe für die deutschen Gewässer ist die Güteklasse II.

Tabelle 175-1: Zielvorgaben (ZV) für Quecksilber im Wasser (µg/l) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,8 mg/kg / 0,04 µg/l	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	S	1 mg/kg / 0,05 µg/l	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	T	0,5 µg/l	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	F	0,1 µg/l	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	B	1 µg/l	LAWA, 1998a
Rhein	ZV		0,5 mg/kg	IKSR, 2000
Elbe	ZV	A	0,8 mg/kg	IKSE, 1998
Elbe	ZV	S	0,8 mg/kg	IKSE, 1998
Donau	ZV		1,6 mg/kg	StMUGV, 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,05 µg/l ZHK: 0,07 µg/l	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,05 µg/l ZHK: 0,07 µg/l	EU, Entwurf 2006
EG	Leitwert	T	0,0005 mg/l	Richtlinie 75/440/EWG
EG	Imperativ (Zwingender Wert)	T	1 µg/l	Richtlinie 75/440/EWG Richtlinie 98/83/EG

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, S = „Schwebstoffe/Sedimente“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“, B = „Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen“; kursiv: Gesamtkonzentrationen aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet (25 mg/l Schwebstoff).

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

Tabelle 175-2: Güteklassifikation von Hg im Schwebstoff nach der strengsten Zielvorgabe (für Quecksilber aquatische Lebensgemeinschaften) (LAWA, 1998a)

Güteklasse - GKL		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Hg	mg/kg	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	≤ 1,6	≤ 3,2	≤ 6,4	> 6,4

175.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchV - 13. Bundesimmissionsschutzverordnung (2004):** Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen (Umsetzung EU-Richtlinie 2001/80/EG). Emissionsgrenzwert für Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe: 0,03 mg Hg/m³.
- **EU-Großfeuerungsanlagenrichtlinie 2001/80/EG:** Maßnahmen zur SO₂ Emissionsminderung können auch die Hg-Emissionen verringern.
- **BImSchV - 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (2003):** (Umsetzung EU-Richtlinie 2000/76/EG) Festlegung von Grenzwerten für Müllverbrennungsanlagen (Tagesmittelwert: 0,03 mg/m³ Hg; Halbstundenwert: 0,05 mg/m³).
- **TA Luft (Ausgabe 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.
- **EU-Abfallverbrennungsrichtlinie 2000/76/EG:** legt für Abfallverbrennungsanlagen einen Emissionsgrenzwert von 0,05 mg/m³ Hg fest und für Abwasser aus der Abgasreinigung 0,03 mg/l (Umsetzung der abwasserspezifischen Anforderungen über Anhang 47 AbwV).
- **EU-Richtlinie 2004/107/EG** (4. Tochterrichtlinie zur EU-Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie 96/62/EG): Definition und Festlegung von Luftqualitätszielen und Kriterien zur Beurteilung der Luftqualität. Über die 4. Tochter-RL werden neben Quecksilber Arsen, Kadmium, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe geregelt.

175.4 Bezogen auf Emissionen in Böden

- **Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992)** (dient auch zur Umsetzung der **EU-Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG**): 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):** Höchstwert für Quecksilber in Bioabfällen und in aus Bioabfällen hergestellten Produkten: 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 (PflSchAnwV, 1992):** Vollständiges Anwendungsverbot für quecksilberhaltige Pflanzenschutzmittel.
- **EU-Richtlinie 91/689/EWG für gefährliche Abfälle:** Beim Nachweis von Hg erfolgt Einstufung als gefährlicher Abfall, sofern dieser bestimmte Eigenschaften des Anhangs III aufweist.

175.5 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1993):** (Umsetzung der EU-Richtlinien 48/94/EG, 60/94/EG, 59/96/EWG und 51/99/EWG) Quecksilberverbindungen und Zubereitungen, die Quecksilber enthalten, dürfen nicht in Antifoulingfarben, zum Schutz von Holz, zur Imprägnierung von schweren industriellen Textilien und zur Aufbereitung von Wasser eingesetzt werden.
- **Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** (Umsetzung der EU-Richtlinie 98/24/EG) Verbieta das Inverkehrbringen von Quecksilberverbindungen in Antifoulingfarben, zum Holzschutz, zur Imprägnierung schwerer industrieller Textilien und zur Wasseraufbereitung.
- **Verpackungsverordnung (VerpackV, 1998):** (Umsetzung der EU-Richtlinien 91/157/EG und 94/62/EG) Beschränkt die Konzentration von Hg in Verpackungen oder Verpackungsteilen. Hg darf weder bei der Fertigung noch beim Vertrieb bewusst als Bestandteil zugegeben werden.
- **EU-Verpackungsrichtlinie 94/62/EG:** begrenzt die Konzentration von Blei, Kadmium, Quecksilber und Chrom VI in Verpackungen kumulativ auf 100 Gewichtsppm.
- **Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV, 2003):** Hg-Gesamtwerte für Fische: 0,5 mg Hg/kg Frischgewicht.
- **Batterieverordnung (BattV, 1998):** (Umsetzung der **EU-Batterienrichtlinie 91/157/EWG**) Alte Batterien und Akkumulatoren müssen kostenlos an den Handel oder Rückgabestellen zurückgegeben werden, die sie verwerten oder entsorgen müssen. Geräte mit eingebauten schadstoffhaltigen Batterien sind verboten. Eine mühelose Entnahme der Batterie muss möglich sein. Batterien mit mehr als 0,0005 % Hg dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden. Ausgenommen sind Knopfzellen mit bis zu 2 % Hg.
- **Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG, 2006):** (Umsetzung der EU-Richtlinien 2002/95/EG und 2002/96/EG). Es ist verboten, neue Elektro- und Elektronikgeräte in Verkehr zu bringen, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent Quecksilber je homogenem Werkstoff enthalten.
- **EU-RoHS-Richtlinie 2002/95/EG:** Ab 1. Juli 2006 dürfen neu in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte kein Quecksilber enthalten. Ausnahmen: Kompaktleuchtstofflampen (5 mg pro Lampe), stabförmige Leuchtstofflampen (Halophosphat 10 mg, Triphosphat 5 mg, Triphosphat lange Lebensdauer 8 mg), stabförmige Leuchtstofflampen für spezifische Anwendungen.
- **EU-WEEE-Richtlinie 2002/96/EG:** Quecksilberhaltige Bauteile von getrennt gesammelten Elektro- und Elektronik-Altgeräten müssen entfernt werden.
- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** verbietet das Inverkehrbringen und die Verwendung von Quecksilberverbindungen in Pflanzenschutzmitteln, Holzschutzmitteln, Imprägnierungsmitteln und zur Aufbereitung von Brauchwasser.
- **EU-Pflanzenschutzmittelverordnung 79/117/EWG:** verbietet das Inverkehrbringen quecksilberhaltiger Pflanzenschutzmittel. Ausnahmen werden in folgenden EU-Richtlinien behandelt: 83/131/EWG, 85/298/EWG, 90/335/EWG und 91/188/EWG.

- **EU-Keramikgegenstände richtlinie 84/500/EWG:** beschränkt den Quecksilbergehalt in Keramikgegenständen in Berührung mit Lebensmitteln.
- **EU-Spielzeugrichtlinie 88/378/EG:** beschränkt die tägliche biologische Verfügbarkeit von Quecksilber in Spielzeug auf 0,5 µg Hg.
- **EU-Altfahrzeu gerichtlinie 2000/53/EG:** verbietet Quecksilber in Fahrzeugen seit 2003 und stellt Mindestanforderungen für Bauteile, die nachweislich Quecksilber enthalten.
- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 304/2003/EG:** Hg unterliegt dem Ausfuhrnotifikationsverfahren. Quecksilberverbindungen (Pestizide) unterliegen dem PIC-Verfahren. Für quecksilberhaltige kosmetische Seifen besteht Ausfuhrverbot.
- **EU-Altstoffverordnung 793/93/EWG:** Quecksilber steht in der Liste der Altstoffe, die in Mengen von mehr als 1000 Tonnen jährlich in der Gemeinschaft hergestellt oder in sie eingeführt werden. Hersteller und Importeure müssen der Kommission Angaben zu dem Stoff übermitteln gemäß den in der Verordnung geforderten Informationen.

176 Monitoring-Ergebnisse

176.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

DIN EN 1483 (Ausgabe August 1997): Bestimmungsverfahren ist die Kaltdampf-AAS. Im wässrigen Medium wird nur das Kation analytisch bestimmt. Mit der Atom-Emissionsspektrometrie lässt sich Quecksilber bis zu einer Bestimmungsgrenze von 0,0025 – 0,04 µg/l nachweisen (BLMP, 1999). An den Messstationen der Elbe schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im Deutschen Teil zwischen 0,02 µg/kg und 0,5 µg/kg (IKSE, 2005).

176.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der LAWA (1998b) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation (Tabelle 23-2). Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Die Güteklasse II und besser wurde in 2004 für Quecksilber (Schutzgut: aquatische Lebensgemeinschaften) an 81 % der LAWA-Messstellen, an denen Schwebstoffuntersuchungen für Quecksilber erfolgen, erreicht. Bei der Güteklassifikation für Quecksilber zeigte sich im Beobachtungszeitraum 1994 bis 2004 eine abnehmende Belastungssituation (UBA, 2006a). Der Vergleich der Mittelwerte der Jahre 2002 bis 2004 mit den Umweltqualitätsnormen zur Beurteilung des ökologischen Zustandes nach WRRL und den Qualitätskriterien der EU-Richtlinie 76/464/EWG ergibt keine Überschreitungen für Quecksilber. Auch an den wenigen Messstellen, an denen Daten in der filtrierten Probe erhoben wurden, wird für Quecksilber die Umweltqualitätsnorm eingehalten (BMU, 2006).

Tabelle 176-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben (GKL II), b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN: Mittelwert; ZHK: zulässige Höchstkonzentration; nach BMU, 2006)

	GKL II	EGQZ	UQN	ZHK-UQN
Zielwerte	0,8 mg/kg	1 µg/l ¹⁾	0,05 µg/l ²⁾	0,07 µg/l ²⁾
Überschreitungshäufigkeit	10 bis 15 % der Messstellen	Einhaltung	Einhaltung	Einhaltung

1) Gesamtwasserprobe; 2) filtrierte Probe

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 176-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben. Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 176-2: Übersicht über Monitoring-Ergebnisse für Quecksilber in Deutschland (Ergebnisse der Länderabfrage 2005 nach Lehmann, Vitoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer)¹⁴³

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbewertung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juli 2005		
Quecksilber	-	Relevant (7)	Relevant (7)	Relevant	Relevant

176.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Die natürliche Quecksilberkonzentration in anthropogen und geogen unbelasteten Fließgewässern liegt etwa im Bereich von 0,005 bis 0,02 µg/l. Ein erheblicher 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.

¹⁴³ Angaben zu Schwermetallen unter Vorbehalt (Gesamtwasserprobe)

Tabelle 176-3: Zeitliche Entwicklung der Quecksilberbelastung des suspendierten partikulären Materials (in mg/kg Trockenmasse; Mittelwerte; schattiert: Maximalwerte) (BMU, 1999; Daten ab 2001: ARGE Elbe; IKSR, 2001)

	1988	1990	1992	1994	1996	1999	2001	2002	2003	2004
Donau, Jochenstein	0,56	0,40	0,80	0,50	0,20	0,13				
Rhein, Kleve-Bimmen		0,60	0,72	0,39	0,58	0,47	0,49			
Weser, Bremen	0,58	0,58	0,58	0,28	10,29	0,25				
Elbe, Schnackenburg	16,3	21,1	11,9	17,5	4,1	3,6	3,5	3,4	2,5	2,8
Oder, Schwedt					2,5	1,2				

Für die Meeres- und Küstengewässer wurde in den Jahren 2002 bis 2004 keine Überschreitung der UQN (0,3 µg/l) für Quecksilber festgestellt (UBA, 2005).

177 Produktion und Verwendung

Hauptbasis der Quecksilbererzeugung sind sulfidische Erze, die in relativ geringen Gehalten Zinnober (HgS) enthalten. 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 Sekundär-Quecksilber aus unterschiedlichsten Verwendungen.

177.1 Produktion in Deutschland und Europa

Weltweit wichtigste Quecksilberproduzenten sind Spanien und Kirgistan, in der EU wird außerdem in Finnland Hg als Beiprodukt in der Zinkproduktion hergestellt (50 – 70 t Hg/a) und in den Niederlanden als Beiprodukt bei der Behandlung von Erdgas (ca. 10 t) (EU, 2002). Durch die Außerbetriebnahme von Chloralkalielektrolysebetrieben, die nach dem Amalgamverfahren betrieben werden, werden in den nächsten Jahren zusätzliche Hg-Mengen freigesetzt. In Deutschland gibt es keine Primärproduktion von Quecksilber, jedoch hat die Aufarbeitung quecksilberhaltiger Abfälle eine größere Bedeutung (Rauhut, 1996).

Tabelle 177-1: Quecksilber-Hersteller/Importeure in Europa

Land	Hersteller, Standort	Kommentare
Finnland	Outokumpu Zink Oyj, Kokkola	ESIS, 2006 (primärer Produzent: by-product)
Deutschland	Degussa AG, Frankfurt am Main	ESIS, 2006 (kein primärer Produzent)
	Merck KGaA, Darmstadt	ESIS, 2006 (kein primärer Produzent)
	Dmc ² , Degussa Metals Catalysts Cerdec AG, Hanau	ESIS, 2006 (kein primärer Produzent)
Spanien	Mayasa (Minas de Almadén y Arrayanes SA), Almadén	EU, 2004a (nicht im ESIS verzeichnet) (primärer Produzent)

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. Ausschlaggebend für die weltweit rückläufige Tendenz bei Verbrauch und Produktion waren Verwendungsbeschränkungen, Emissionsauflagen und Substitutionserfolge durch neue technische Lösungen in praktisch allen Einsatzgebieten (Metallstatistik, verschiedene Jahrgänge). Detaillierte Informationen über die Quecksilberrecycling-Produktion in Europa sind nicht vorhanden (Hylander and Meili, 2004). 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).

Tabelle 177-2: Quecksilber Produktion in Europa in t Hg/a (GTK, 2005; Instituto Geológico y Minero de Espana, 2003; UNEP, 2002; Hylander and Meili, 2002; Canadian Minerals Yearbook, 2003.)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Finnland	98	89	90	88	63	80	80	45	71,2	50,6	25	23,5
Spanien	643	393	1497	862	863	675	600	237	524	726		
EU primär	791	531	1648	1137	477	548	473	281				

Anm.: Die verschiedenen Literaturquellen weisen teils unterschiedliche Werte für dasselbe Jahr auf. Bspw. ist in manchen Jahren die gesamte Europäische Produktion geringer als die Einzelproduktion eines Landes.

177.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Von der EU-Kommission wurde in 2005 die "Gemeinschaftsstrategie für Quecksilber" vorgelegt, durch die die mit Hg verbundenen Risiken für die Umwelt und für die menschliche Gesundheit verringert werden sollen¹⁴⁴. Diese sieht verschiedene Maßnahmen vor, um u. a. die Emissionen zu verringern, Exporte aus der EU zu verbieten und den Wissensstand zu verbessern. Die wichtigsten aktuellen Verwendungen von Hg in Deutschland sind im Folgenden kurz beschrieben.

- **Chloralkalielektrolyse (Amalgamverfahren):** Chlor und Natronlauge werden durch Amalgam-, Diaphragma- und Membranverfahren gewonnen. Aus ökologischen Gründen und zur Kostensenkung bei neuen Anlagen ersetzt das Membranverfahren immer weiter das Amalgam-Verfahren. Nach der neuen TA-Luft (2002) dürfen Anlagen zur Herstellung von Chlor nicht mehr nach dem Amalgam-Verfahren errichtet werden. Deutschland ist mit Abstand der größte Chlor-Produzent Europas (Eurochlor, 2004). Nach einer Empfehlung der PARCOM soll bis zum Jahre 2010 vollständig auf das Amalgam-Verfahren verzichtet werden. Nach einer freiwilligen Selbstverpflichtung der in EUROCHLOR organisierten Unternehmen ist eine Stilllegung oder ein Umstieg der Amalgamanlagen zur Herstellung von Chlor und Natronlauge bis spätestens 2020 vorgesehen. In Deutschland wurden bis 2003 etwa 50 % der in 1991 bestehenden Kapazitäten nach dem Amalgam-Verfahren (2.478 kt/a Chlor) umgerüstet.¹⁴⁵
- **Zahnmedizin (Quecksilberamalgam):** Seit 1990 sind in Deutschland 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. U. a. aus Kostengründen haben sich bislang hochwertige Kunststoff-, Gold- und Spezialkeramikfüllungen nicht in dem Umfang durchgesetzt wie erwartet. Die derzeit in Deutschland in diesem Bereich eingesetzte Hg-Menge wird auf ca. 10 t geschätzt.

¹⁴⁴ Mitteilung der Kommission vom 28. Januar 2005, „Gemeinschaftsstrategie für Quecksilber“ [[KOM\(2005\) 20](#) - Amtsblatt C 52 vom 2. März 2005]

¹⁴⁵ nach: "German answers to the questions to be discussed at the stakeholder consultation meeting 08. September 2005."
Abgerufen unter <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/doc/germany.doc>

- **Leuchtstoffröhren:** Nach der Richtlinie 2002/95/EG darf Hg nach dem 01.07.2006 nicht mehr in Elektro- und Elektronikgeräten enthalten sein. Allerdings sind hier verschiedene Ausnahmen vorgesehen. Nach 2002/95/EG ist der Quecksilbergehalt in einfachen Leuchtstoffröhren auf 10 mg Hg/Röhre und in CFL (compact fluorescent tubes) auf 5 mg/Röhre begrenzt. In Neonröhren, UV-Lampen, HID (high-intensity discharge)-Lampen und in "high pressure sodium" kann der Hg-Gehalt noch deutlich höher liegen (Reichart, 2005; PRAM, 1997). 2002 lag die hier eingesetzte Menge in Deutschland bei unter 3 t Hg/Jahr (Böhm et al., 2002). Für 2005 wurde eine Menge von ca. 1 t geschätzt. Insgesamt wird erwartet, dass der Bedarf an Hg in der Lampenindustrie zunehmen wird (Reichart, 2005).
- **Batterien:** Bei den Primärbatterien (Leclanché-, Alkali/Mangan-Zellen) wird heute auf die Zugabe von Quecksilber verzichtet. Der Hg-Gehalt in Primärbatterien ist auf 0,0005 Gewichtsprozent begrenzt. Quecksilberoxid-Knopfzellen werden von den europäischen Batterieherstellern nicht mehr verkauft. In 2001 wurden letztmalig legal etwa 21 t Hg-Oxid-Knopfzellen in Verkehr gebracht (entsprechend ca. 8,4 t g; Reichart, 2005). In Knopfzellen dürfen inzwischen nur noch bis zu 2 Gew. % Hg enthalten sein. Damit ergibt sich bei 230 t Silberoxid-, Zink-Luft- und Alkalin-Mangan-Knopfzellen für 2003 ein Gehalt von maximal 4,6 t Hg, Reichart (2005) schätzt die tatsächliche Menge auf ca. 3,5 t. Über die vorgeschriebene Rückgabe wird nur circa ein Drittel der Batterien entsorgt, der Rest gerät in den Hausmüll (UBA, 2006b). Zusätzlich können über importierte Produkte Hg-haltige Batterien eingeführt werden.
- **Chemikalien und Reagenzien:** Quecksilber und Quecksilberverbindungen haben noch immer Bedeutung als Nachweismittel und Reagenzien in chemischen Labors. Rauhut (1996) ermittelte für das Jahr 1993 eine inländische Verwendung von 3 t und für das Jahr 2000 wird eine Verwendungsmenge von deutlich unter 2 t Hg abgeschätzt. Bis Anfang der 90er Jahre wurde Quecksilber als Katalysator in verschiedenen chemischen Prozessen verwendet, bis 1983 setzte man es noch aufgrund seiner fungiziden Wirkung in Schutzanstrichen ein. Auch in Schädlingsbekämpfungsmitteln (Saatgutbeizmittel) kamen in der Vergangenheit Quecksilberverbindungen zur Anwendung (Rauhut, 1996).
- **Messinstrumente, Medizintechnik:** In einer Vielzahl von Geräten wurde in der Vergangenheit Hg eingesetzt, u. a. Thermometer, Blutdruckmesser, Barometer und Manometer oder auch Druckventile. Die Geräte werden zunehmend durch Hg-freie Instrumente ersetzt. Im Rahmen der Hg-Strategie hat die EU in 2006 einen Richtlinienentwurf zum Verbot von Hg in Messinstrumenten vorgelegt¹⁴⁶.

Die Verwendung von Hg in elektrotechnischen Bauteilen (Schaltelemente) sowie die medizinische Verwendung spielt u. a. aufgrund der Anforderungen der Richtlinie 2002/95/EC keine Rolle mehr. Es ist zu erwarten, dass die Verwendungsmengen für Hg in der EU aufgrund der gesetzlichen Beschränkungen und den verfügbaren Substitutionsmöglichkeiten insgesamt zurückgehen werden. Da auch weltweit der Bedarf der Hauptanwender (Chloralkali-Industrie, Batteriehersteller) sinken wird, das Angebot

¹⁴⁶ Vorschlag KOM(2006) 69 vom 21. Februar 2006 für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates hinsichtlich der Beschränkung des Inverkehrbringens gewisser quecksilberhaltiger Messinstrumente.

aber eher steigen wird (freigesetzte Hg-Mengen aus dem Amalgamverfahren), besteht eine zunehmende Gefahr einer illegalen Nutzung von Hg.

Tabelle 177-3: Europäischer Quecksilberverbrauch in 2000 (European Commission DG Environment, 2004a)

Branche	EU-15 Hg Verbrauch (in t)
Chloralkali-Industrie	95
Zahnmedizin	70
Messung und Kontrolle	26
Elektrische Schaltelemente	25
Lampen	21
Batterien	15
Andere Kategorien	50
Gesamt	302

178 Emissionen in Gewässer

Quecksilber ist ein in der Erdkruste selten vorkommendes Schwermetall (Ullmann, 1990). Aufgrund seiner (früheren) technischen Bedeutung und wegen des Vorkommens von Quecksilber in vielen Rohstoffen, die in großen Mengen eingesetzt werden, übersteigen die anthropogenen Quellen die Einträge in die Gewässer, die durch die durchschnittlichen Gehalte in Böden bedingt sind. Die mit der Verarbeitung und Verwendung von Quecksilber bzw. von mit Quecksilber belasteten Rohstoffen 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 Quecksilber zuzuordnen. Eine Ausnahme bilden die Emissionen aus den Amalgam-Anlagen. In Tabelle 178-1 ist eine grobe weltweite Übersicht über natürliche und anthropogene Quellen von Quecksilberemissionen in die Luft dargestellt.

Tabelle 178-1: Vergleich der in die Atmosphäre emittierten, anthropogenen und natürlichen Quecksilberemissionen weltweit (1989; in t/a) (OSPAR, 2000).

Natürliche Quellen		Anthropogene Quellen	
Windgeblasener Staub	50	Kohleverbrennung	2100
Meersalz Spray	20	Bleiverbrennung	10
Vulkane	1000	Kupfer-/Nickelverbrennung	120
Waldbrände	20	Müllverbrennung	1200
Kontinentale Partikelmaterialien	20	Holzverbrennung	180
Kontinentale flüchtige Stoffe	610	Chloralkalielektrolyse	7
Meeres-Quellen	770		
Gesamt	2500	Gesamt	3600

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;

- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-2 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 178-2: Relevante Emissionspfade für Quecksilber – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle/Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	wichtige Luftemissionsquellen: Verbrennungsanlagen (Hg-Anteile in Mineralien wie Kohle), Müllverbrennungsanlagen (Hg in Produkten), industrielle Emissionen (Chloralkalielektrolyse)
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, direkte Dränung)	1	geogen, Klärschlamm, atmosphärische Deposition (Belastung im Klärschlamm abnehmend)
Punkt förmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiertem Flächen (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	2	Hauptverwendungsgebiete Hg: Chloralkalielektrolyse, Zahnmedizin, Knopfzellen, Leuchtstoff- und Energiesparlampen.
S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum	2	Atmosphärische Deposition ist wichtige Hg-Quelle für Abflüsse von versiegelten Flächen
S9 Industrielle Aktivitäten	1	Anwendungsbereiche: Knopfzellen, Leuchtstoff- und Energiesparlampen; Emissionen aus ungeordneter Entsorgung von Produkten z. B. über die Kanalisation; gespeicherte Mengen in Produkten aus früherer Herstellung (Messtechnik, Geräte); nach Wander (2004) stammt Hg im häuslichen Abwasser hauptsächlich aus Reinigungsaktivitäten.
S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU)	1	
Zahnmedizin	1	In Deutschland: Einsatz von Amalgam-Abscheidern
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)	1	Aus Verarbeitung von Quecksilber relativ geringe Emissionen. Industrie: mit Abstand am wichtigsten: Chem. Industrie (incl. Sodaherst.), dann Rauchgaswäschen, Anh. 48 (gefährl. Stoffe), Papierindustrie (EU, 2004a).
Chloralkalielektrolyse	1	Luft- und Wasseremissionen aus Amalgam-Anlagen (rückläufig).
Herstellung Primärer Batterien	2	
Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen, Metallgewinnung	1	Hg-Gehalte in Sekundärrohstoffen (Eisen, Stahl) (UNEP Mercury Assessment Report).
Entsorgung gefährlicher Abfälle	1	Müllverbrennung
Quecksilbergewinnung	2	In Deutschland keine Produktion, nur Recycling. Wichtigste Länder in Europa: Spanien, Finnland; in 1995 wurden bei einer Fördermenge von 1500 t Quecksilber in der Mine Almadén laut Schätzung ca. 4 t Hg direkt in die Atmosphäre emittiert (EU, 2002).
Organische chemische Grundstoffe	1	
Zellstoff, Papier, Pappe	1	
Verbrennungsanlagen > 50 MW	1	Kohle enthält geringe Mengen Hg, die bei der Verbrennung emittiert werden; Richtlinie 2001/80/EG zur SO ₂ Emissionsminderung wird auch Hg-Emissionen reduzieren (Matsakis, 2005).
Mineralöl- und Gasraffinerien	1	
Herst. von Zementklinker, Glas u. a.	1	sehr geringe Quecksilbergehalte in Mineralien
Anorg. chem. Grundstoffe oder Düngemittel	1	
Pflanzenschutzm., Biozide, Explosivstoffe	2	
Arzneimittel	2	
Vorbehandlung von Fasern oder Textilien	2	
Kokereien	2	
Kohlevergasung und Verflüssigung	2	
Schlachth., Milchprod., tierische u. pflanzl. Rohstoffe	2	
S10 Müllbehandlung		
S10.1 Deponien	2	
S10.2 Abfallentsorgung	1	
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)		
Diffuse Emissionsquellen		
S11.1 Belastete Sedimente	2	
S11.2 Belastete Böden	2	
S12 Geogene Quellen	1	Siehe S3: geogene Quellen.
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	2	Luftemissionen: Begleitelement bei Feuerungen, Eisen +Stahl, Müllverbrennung, Steine+Erden.
A3 Von Gebäuden	2	
A5 Aus Industrie (IVU-Anlagen)	1	

Quelle/Pfad	* Anmerkungen
Müllverbrennung	1 Emissionen aus der Müllverbrennung hängen u. a. von der Zusammensetzung des Mülls ab.
A6 Aus Industrie (Nicht-IVU-Anlagen) Holz-Verbrennung/Krematorien	1 Krematorien: Emission des in Zahn-Plomben enthaltenen und durch Nahrung aufgenommenen Hg (Matsakis, 2005) OSPAR (2006): Krematorien in Deutschland: 105 Krematorien setzen Techniken zur Hg-Abscheidung ein (Emissionen: 17,7 kg Hg, 21 setzen keine spezifischen Techniken ein (Emissionen: 18,3 kg Hg).
A7 Aus Müllbehandlung/-entsorgung	2 In Deutschland werden noch rund zwei Drittel der Batterien über den Hausmüll entsorgt (UBA, 2006b).
A8 Von kontaminierten Böden (Altlasten)	2

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für Hg sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Bei den industriellen Direkteinleitern werden danach in Deutschland die größten Emissionsmengen von den Bereichen anorganische und organische chemische Grundstoffe verursacht. Die Luftemissionen stammen zu über 50 % aus großen Verbrennungsanlagen. Insgesamt liegt der Anteil der von Deutschland verursachten industriellen Emissionen für den Pfad Luft bei 30 %, den Pfad Wasser (direkt) bei 5 % und den Pfad Wasser (indirekt) bei 8 % (s.

Tabelle 25-3). Nach EPER (2004) wurden bei der Prüfung der Daten Emissionsmeldungen zu Hg aus dem Bereich Verbrennung (Kokereien) in Spanien vermisst. Entec (2005) weisen darauf hin, dass die Emissionsdaten für Großfeuerungsanlagen unvollständig sind. Dies könnte auch der Grund für den hohen Anteil Deutschlands an den Gesamtemissionen im Bereich Luft sein.

Im Rahmen des EPERs nicht berücksichtigt werden die Emissionen kleiner Verbrennungsanlagen (unter 50 MW). Auf europäischer Ebene wurde dazu ein Emissionsinventar erarbeitet mit einer Unterteilung zwischen den Bereichen Haushalte, Industrie, Handel und Landwirtschaft (AEA Technology/NILU –Polska, 2005). Die Ergebnisse zeigen, dass dieser Bereich in erheblichem Umfang zu den gesamten Luftemissionen beiträgt, der Anteil wird auf EU-Ebene auf 16 % geschätzt (dabei bestehen deutliche Unsicherheiten bzgl. der eingesetzten Emissionsfaktoren und der eingesetzten Brennstoffe). Für Deutschland liegt der Anteil an den nach EPER gemeldeten Luftemissionen mit 32 % nochmals deutlich höher. Die höchsten spezifischen Emissionsfaktoren pro erzeugter Energiemenge gelten für die Verbrennung von Stein- und Braunkohle, danach folgt die Verbrennung von Holz. Die Ergebnisse für die EU und für Deutschland sind in Tabelle 178-5 zusammengefasst.

Tabelle 178-3: Industrielle Quecksilberemissionen in Europa und Deutschland in die Luft und direkt bzw. indirekt ins Wasser (EPER, Daten von 2001)

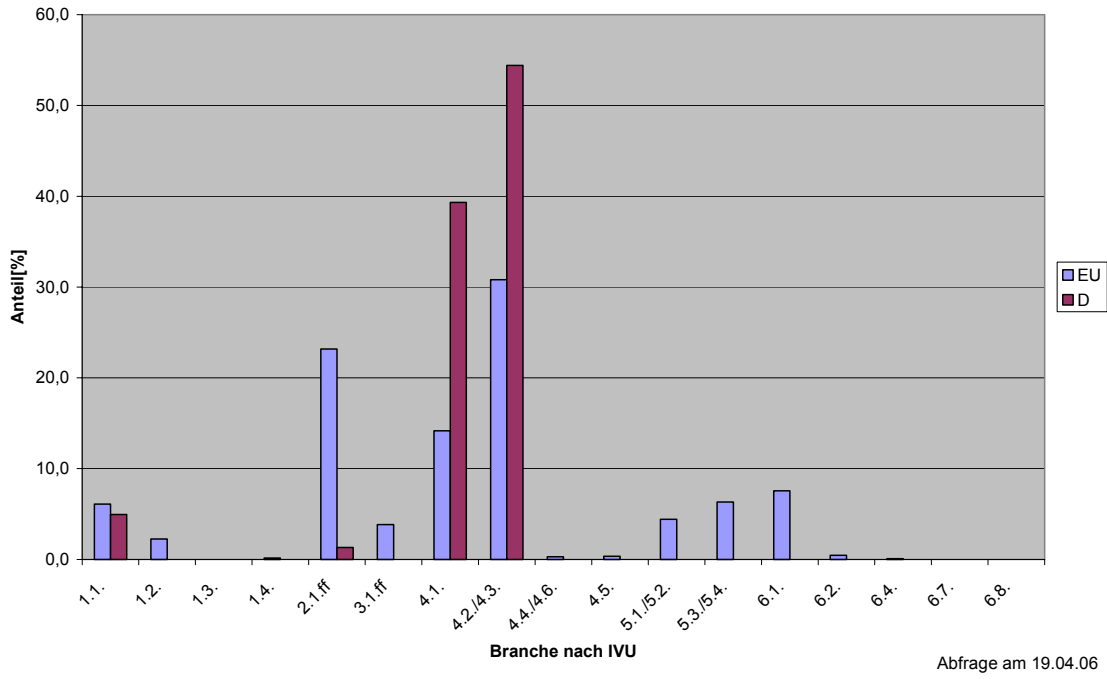
Hg	Europäische Union								Deutschland								% D an EU
	Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	
1.1.	7440	31	121	6,1	2,3	0,9	7564	29	3966	55	5,3	5			3972	54	53
1.2.	1130	5	45	2,3	2	0,8	1177	4,5	11	0,1					11	0,1	0,9
1.3.					1,6	0,7	1,6						1,6	3,4	1,6	0,0	100
1.4.			3,2	0,2			3,2										
2.1.ff	4870	20	461	23	9	3,6	5340	20	327	4,5	1,4	1,3	8,9	19	338	4,5	6,3
3.1.ff	2890	12	76	3,8			2966	11	781	11					781	11	26

4.1.	2230	9	282	14	15	6,2	2527	10	994	14	42	39	1,2	2,6	1037	14	41
4.2./4.3.	4170	17	613	31	57	23	4840	18	1061	15	58	54			1118	15	23
4.4./4.6.			6	0,3	1,6	0,7	7,6										
4.5.			7	0,3	31	13	38	0,1					28	60	28	0,4	74
5.1./5.2.	1060	4,4	88	4,4	43	18	1191	4,5	111	1,5					111	1,5	9,3
5.3./5.4.	59	0,2	126	6,3	7,3	3	192	0,7	18	0,2			7,3	15	25	0,3	13
6.1.	66	0,3	151	7,6	40	16	256	1									
6.2.			9	0,5	7,9	3,3	17	0,1									
6.4.	15	0,1	1,8	0,1	25	10	42	0,2									
6.7.	71	0,3					71	0,3									
6.8.	16	0,1					16	0,1									
Σ	24017	100	1988	100	243	100	26248	100	7269	100	106	100	47	100	7422	100	28

IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

- 1.1. Verbrennungsanlagen > 50 MW
- 1.2. Mineralöl- und Gasraffinerien
- 1.3. Kokereien
- 1.4. Kohlevergasungs- und –verflüssigungsanlagen
- 2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlag., Metallgew.
- 3.1.ff Herstellung von Zementklinker, Glas u. a.
- 4.1. Organische chemische Grundstoffe
- 4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel
- 4.4./4.6. Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Explosivstoffen
- 4.5. Arzneimittel
- 5.1./5.2. Entsorgung gef. Abfälle
- 5.3./5.4. Beseitigung ungefährlicher Abfälle
- 6.1. Herstellung von Erzeugnissen aus Zellstoff, Papier und Pappe
- 6.2. Herstellung von Textilien und Textilerzeugnissen (>10t/d)
- 6.4. Schlachthäuser (>50t/d), Milchproduktion (>200t/d), tierische (75t/d) u. pflanzliche Rohmaterialien (>300t/d)
- 6.7. Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel
- 6.8. Herstellung von Kohlenstoff oder Elektrographit

Abbildung 178-1: Auswertung EPER-Daten für Hg: Anteile der verschiedenen Industriezweige an den direkten Emissionen ins Wasser in 2001



K:\NIP\321249 - Prioritäre Stoffe II\3_Zwischenberichte_Papiere\fact sheets\Quecksilbertabellen.xls

Tabelle 178-4: EPER: Industrielle Quecksilberemissionen in der EU und in Deutschland (EPER-Daten 2001)

Pfad	EU (kg/a)	Deutschland (kg/a)	Deutschland
Luft	24.135	7.269	30 %
Wasser direkt	1.993	106	5 %
Wasser indirekt	623	47	8 %

Tabelle 178-5: Quecksilberemissionen aus kleinen Verbrennungsanlagen (< 50 MW) für unterschiedliche Sektoren in der EU und in Deutschland (AEA Technology/NILU –Polska, 2005) (in kg/a für 2002)

	Industrie	Handel	Haushalte	Landwirtschaft
Deutschland	2.025	89	218	27
EU	15.149	2.579	4.874	642

Für die Oberflächengewässer in Deutschland wurden detaillierte Untersuchungen zur Quantifizierung der Stoffeinträge für insgesamt 8 Schwermetalle durchgeführt (Fuchs et al., 2002; Böhm et al, 2001). Die in .

Tabelle 5-4: Bleieinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland für 1985, 1995 und 2000 in kg/a (Fuchs et al. 2002)

zusammengefassten Ergebnisse für Quecksilber zeigen insgesamt einen deutlichen Rückgang der Emissionen seit 1985. Die aktuell wichtigsten Emissionsquellen sind die landwirtschaftlichen Flächen über die Eintragspfade Erosion, Drainage und Abschwemmung, die niederschlagsbedingten Einträge von urbanen Flächen sowie die kommunalen Kläranlagen. Die im Rahmen dieser Arbeiten erhobenen Daten zu den Hg-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen sind in der Abbildung 178-3 dargestellt (unterer Teil; im oberen Teil ist der Prozentsatz der Messwerte dargestellt, der über der Bestimmungsgrenze liegt)

Tabelle 178-6: Quecksilbereinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland für 1985, 1995 und 2000 in kg/a (Fuchs et al. 2002)

Bezugsjahr	1985	1995	2000	Änderung
Industrie	21761	226	165	-99 %
Kläranlagen	3542	2015	1116	-68 %
Atmosphärische Deposition	1003	301	327	-67 %
Hofabläufe und Abdrift	3	2	2	-29 %
Abschwemmung	689	321	169	-75 %
Erosion	654	677	681	4 %
Drainagen	399	429	429	7 %
Regenwasserkanäle	776	652	669	-14 %
Mischwasserüberläufe	958	548	561	-41 %
Kanäle ohne Kläranlage	383	113	115	-70 %
Haushalte ohne Anschluss	31	11	11	-65 %
Grundwasser	446	411	411	-8 %
Emission Gesamt	30645	5706	4656	-85 %

Abbildung 178-2: Quecksilbereinträge in die Oberflächengewässer in Deutschland in 2000 (Fuchs et al., 2002)

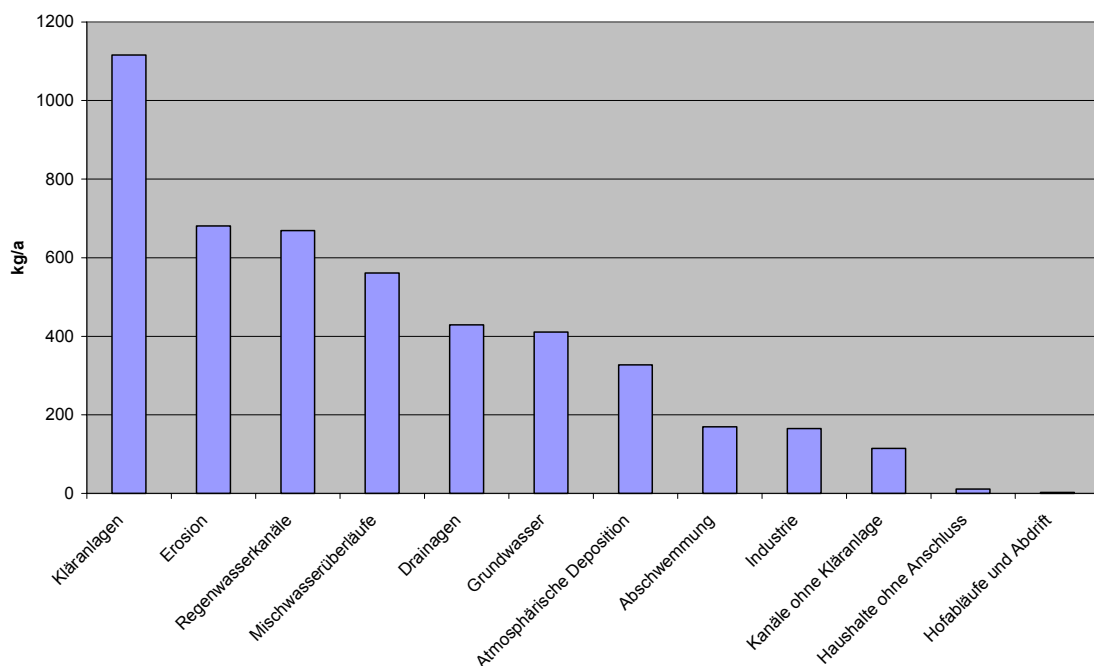
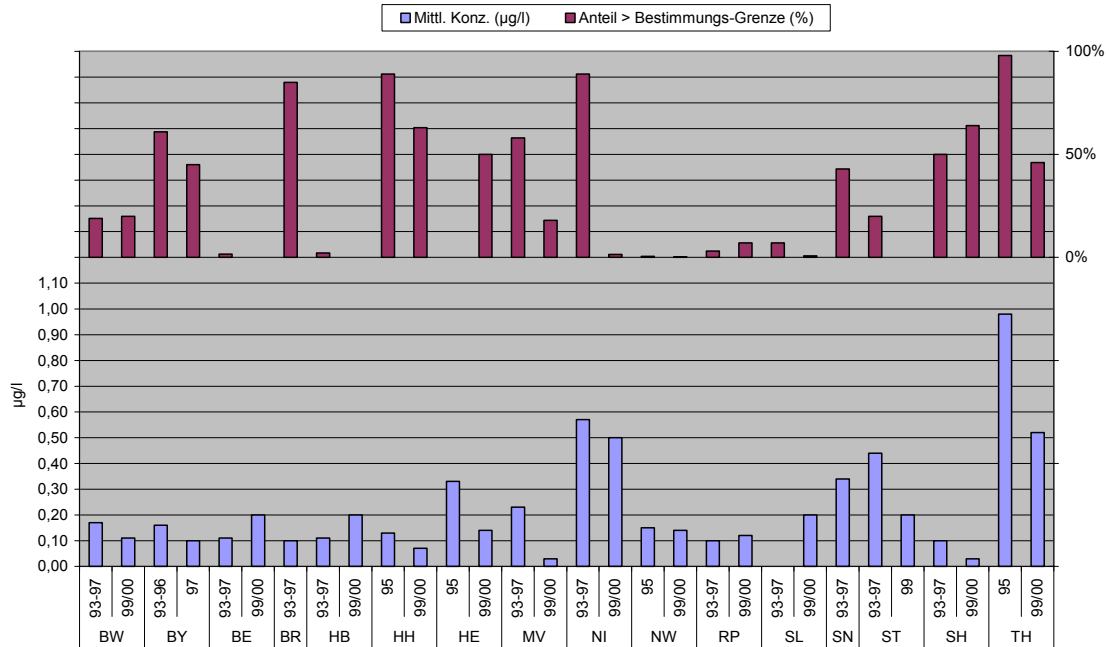


Abbildung 178-3: Mittlere Quecksilberablaufkonzentrationen kommunaler Kläranlagen in den Bundesländern (Fuchs et al., 2002)



K:\NP\321249 - Prioritäre Stoffe II\3_Zwischenberichte_Papiere\fact sheets\Quecksilbertabellen.xls

Die Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen für landwirtschaftlich verwertete Klärschlämme sind in Tabelle 39-5 aufgeführt. Die Daten zeigen einen deutlichen Rückgang der Hg-Belastungen bis 2000, in den letzten Jahren sind die Konzentrationen weitgehend konstant geblieben.

Tabelle 178-7: Mittlere Konzentrationen an Quecksilber in landwirtschaftlich verwerteten Klärschlämmen (in mg/kg Trockenmasse) (BMU, 2001; BMU, 2004)

1977	1982	1994	2000	2001	2002	2003	Entwicklung in % (1977-2000)	Grenzwert nach AbfklärV
4,8	2,3	1,6	0,9	0,8	0,7	0,7	-81	8

Zur Entwicklung der Luftemissionen von Quecksilber liegen Untersuchungen von Denier van der Gon et al. (2005) vor, die im Rahmen zweier Szenarien die zu erwartenden Emissionsminderungen aufgrund des Schwermetallprotokolls der Genfer Luftreinhaltekonvention abschätzen (s. Tabelle 25-6). Die Quecksilberemissionen werden voraussichtlich am wenigsten durch das Protokoll verändert, da Hg überwiegend in flüchtiger Form emittiert wird (90%) und die durch das Protokoll induzierten Maßnahmen zum größten Teil bei den staubförmigen Emissionen ansetzen (Denier van der Gon, 2005). Bei den Verbrennungsprozessen in Haushalten ist der Brennstoff mit der höchsten Relevanz für Quecksilber das Holz (60% der Emissionen). Nach der vollen Umsetzung des Schwermetallprotokolls werden in 2020 die größten Hg-Emissionsquellen in der EU Heiz- und Stromkraftwerke sowie die Herstellung von Zement sein.

Tabelle 178-8: Luftemissionen von Quecksilber in der EU-25 in 2000 sowie Projektionen bis 2020 hinsichtlich des Schwermetallprotokolls (Denier van der Gon et al., 2005; in t/a)

Szenarien:	2000	2010	2015	2020
------------	------	------	------	------

"Current Legislation and Ratification status"	344	328	325	326
"Full Implementation"	344	318	315	316

179 **Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen**

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **urbane Flächen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Regenwasserbewirtschaftung: Entsiegelung, Behandlung, Versickerung von Niederschlagswasser; Ansatzpunkt in Deutschland: Erarbeitung eines neuen Anhangs "Niederschlagswasser" zur Abwasserverordnung.
- **kommunale Kläranlagen**
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Abwasserbehandlung bei großen kommunalen Kläranlagen (Membranfiltration, Aktivkohlefiltration).
- **Industrie**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben; außerdem Revision der BVT-Blätter).
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:**
auf EU-Ebene: IVU-Anlagen: bessere Integration der Emissionsanforderungen für prioritäre Stoffe bei der BREF-Erstellung; Nicht-IVU-Anlagen: Informationsprozess vergleichbar der BREF-Erarbeitung für IVU-Anlagen (bzgl. Luftemissionen s.u.);
in Deutschland: ggf. weitergehende Anforderungen zur Abwasserbehandlung bei relevanten Branchen (über Anhänge zur Abwasserverordnung).
- **Landwirtschaft**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Verschärfung der EU-Klärschlamm-RL bzw. der Klärschlammverordnung.
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** Umsetzung erosionsmindernder Maßnahmen.
- **Produkte:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der Hg-Strategie der EU: Beschränkung des Inverkehrbringens quecksilberhaltiger Mess- und Kontrollinstrumente (Vorschlag der Kommission zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG); EU-weites Exportverbot für quecksilberhaltige Produkte ab 2011.
- **atmosphärische Deposition/Luftemissionen:**
 - **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung der Richtlinie 2004/107/EG zur Luftqualität (Cd, Hg, Ni, PAK); Umsetzung der Hg-Strategie der EU ([KOM\(2005\) 20](#)).
 - **zusätzliche Ansatzpunkte:** weitergehende Emissionsminderung bei Holzöfen, Krematorien und Feuerungsanlagen (Ansatzpunkte in Deutschland: bzgl.

Holzöfen 1. BImSchV, bzgl. Krematorien: 27. BImSchV, bzgl. Großfeuerungsanlagen: 13. BImSchV; ggf. Erweiterung auch für kleinere Feuerungsanlagen). Ersatz von Brennstoffe wie Kohle, Öl und Holz durch Erdgas, sowie Einsatz von Abfällen mit niedrigeren Hg-Gehalten, insbesondere bei der Zementherstellung.

180 Literatur

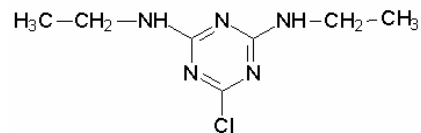
- AEA Technology/NILU –Polska (2005): Costs and environmental effectiveness of options for reducing mercury emissions to air from small-scale combustion installations. Final report. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/sci_final_report.pdf (abgerufen am 28.08.06)
- ARGE Elbe (verschiedene Jahrgänge): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2001, 2002, 2003, 2004. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/DDaten.php> (abgerufen am 10.10.2006)
- BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).
- BLMP, Bund/Länder-Messprogramm (1999): Nord- und Ostsee: Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 03 F 0188A.
- BMU (1999): Schutz von Flüssen und Seen. http://www.bmu.de/fb_gew/index.php?fb=2894
- BMU (2001): Umweltverträglicher Einsatz von Düngemitteln. Umwelt Nr. 12/2001.
- BMU (2004): Berichtspflicht der Länder nach Klärschlammverordnung und EU-Klärschlamm-Richtlinie. <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/document/downloadImage.do?ident=7232> (abgerufen am 18.07.2006)
- BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Atoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- Denier van der Gon, H. A. C.; van het Bolscher, M.; Visschedijk, A. J. H.; Zandveld, P. Y. J. (2005): Study to the effectiveness of the UNECE Heavy Metals Protocol and costs of possible additional measures Phase I: Estimation of emission reduction resulting from the implementation of the HM Protocol, TNO report B&O-A R 2005/193.
- Entec (2005): Preparation of the review relating to the Large Combustion Plant Directive. Final Report, Entec UK Limited
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)
- EPER (2004): EPER Review Report. <http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf> (abgerufen am 03.07.2006).
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU (2004b): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for (21) Mercury. http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title (abgerufen am 07.08.2006).
- EU- Kommission (2002): Bericht der Kommission an den Rat über aus der Chloralkaliindustrie stammendes Quecksilber. KOM(2002)489. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2002/com2002_0489de01.pdf

- EU- Kommission (2004a): Mercury Flows in Europe and the World: The impact of decommissioned chlor-alkali plants.
- EU- Kommission (2005): Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament KOM(2005)20. Gemeinschaftsstrategie für Quecksilber {SEC(2005) 101}.
- EU- Kommission (2006): Vorschlag zur Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates hinsichtlich der Beschränkung des Inverkehrbringens gewisser quecksilberhaltiger Messinstrumente {SEK(2006) 194}.
- Eurochlor (2004): Production of chlorine by country – 2004. <http://www.eurochlor.org/productionbycountry> (abgerufen am 30.06.2006)
- Europäisches Parlament (2005): Entschließung des Europäischen Parlaments zu der Gemeinschaftsstrategie für Quecksilber (2005/2050(INI)).
- 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.
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H.; Opitz, D. (2002): Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA-Texte 54/02, Berlin.
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- GTK (2005): Geological Survey of Finland. <http://www.gtk.fi> (abgerufen am 25.04.2006).
- Haskoning, Consulting Engineers (2004): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD.
- Helcom (2002): Implementing the Helcom Objective with regard to Hazardous Substances. Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission.
- Hylander and Meili (2002): 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. The Science of the Total Environment.
- Hylander and Meili (2004): Response to stakeholders questions. <http://europa.eu.int> (abgerufen am 28.04.2006).
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.
- IKSR (2001): Bestandsaufnahme 2001.
- Instituto Geológico y Minero de Espana (2003). Panorama Minero 2003. <http://www.igme.es> (abgerufen am 26.04.2006).
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- Matsakis, M. (2005): Draft Report on Community Strategy Concerning Mercury. Committee on the Environment, Public Health and Food Safety of the European Parliament.
- 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.
- MUNLV (2004): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV, NRW.
- Natural Resources Canada (2003). Canadian Minerals Yearbook.
- OSPAR (2006): Draft Overview Report on implementation of OSPAR Recommendation 2003/4 on Controlling the dispersal of Mercury from Crematoria.
- OSPAR Commission (2000, 2004 update): OSPAR Background Document on Mercury and Organic Mercury Compounds.
- 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.
- Reichart, A. (2005): Quecksilber – noch immer ein Problem. Umweltbundesamt, Dessau
- Royal Ministry of the Environment (2005): Norway's Action Plan for Reducing Mercury Releases.
- Smith, B. (2002): Removal and Stabilization of Mercury From Mixed Waste Debris Using Polymer Filtration Technology. Compendium of a presentation at the Breaking the Mercury Cycle Conference, organized by the Northeast Waste Management Officials' Association (NEWMOA).
<http://www.newmoa.org/prevention/mercury/breakingcycle/toc.cfm> (abgerufen am 14.05.2006).
- StMUGV (2000): Gewässerbeschaffenheit in Bayern – Fließgewässer. Bayrisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
- Streit, B. (1991): Lexikon Ökotoxikologie. VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft. Zeitraum 2002 — 2004. http://www.wasserblick.net/servlet/is/34533/Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf
- UBA (2006a): Daten+Fakten: Schwermetalle. www.umweltbundesamt.de (abgerufen am 22.05.2006).
- UBA (2006b): Batterieschrott gehört nicht in den Hausmüll. Umweltbundesamt Presseinformation 50/2006.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1990): 5th Edition, Vol. A16: Mercury, Mercury Alloys, Mercury Compounds, S.269-298, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- UNEP (2002): Global Mercury Assessment. <http://www.chem.unep.ch> (abgerufen am 14.04.2006).
- Wander, R. (2004): Quellenbezogene Analyse und Quantifizierung der Schmutzstofffrachten im Trockenwetter- und Regenwasserabfluss von Kanalisationssystemen. Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (unveröffentlicht).

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Simazin



Übersicht

Simazin ist ein Herbizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Obwohl Simazin in Deutschland nicht zugelassen ist und auch nicht mehr produziert wird, wurden die Zielvorgabe der LAWA für das Schutzgut Trinkwasser und für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften im Zeitraum 2001-2003 an einem Teil der Messstellen nicht eingehalten.

Auch auf EU-Ebene ist Simazin nicht mehr als Wirkstoff zugelassen. In der Vergangenheit wurde Simazin als Totalherbizid auf landwirtschaftlich nicht genutzten Flächen eingesetzt. Funde im Monitoring sind auf historische Belastungen zurückzuführen. Ggf. sind illegale Anwendungen durch angemessene Kontrollen zu begrenzen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann, r. Jochen Matthes (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Simazin

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	417
2	Stoffspezifische Regelungen	418
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	418
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	418
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte.....	419
3	Monitoring-Ergebnisse	419
3.1	Analytik	419
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	419
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	420
4	Produktion und Verwendung	421
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	421
4.2	Verwendungen	422
5	Emissionen in Gewässer.....	422
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	423
7	Literatur	424

181 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 181-1: Stoffeigenschaften von Simazin (GESTIS; EU Kommission (2005); Perkow (1999), Simazin monograph (1996))

Hauptname:	Simazin
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	122-34-9
IUPAC- Name	6-Chlor-N,N'-diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin
EINECS- Nummer	204-535-2
Summenformel	C7-H12-Cl1-N5
Molekulargewicht	201,66 g/mol
Aggregatzustand	Fest
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	weiß bis beige
Wasserlöslichkeit	6,2 mg/l (20°C)
Dampfdruck	$2,94 \times 10^{-3}$ mPa (25 °C)
Schmelzpunkt	227-228 °C
Siedepunkt	Zersetzung
Brennbarkeit	Keine
Explosivität	Keine
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Nicht leicht abbaubar. DT ₅₀ Wasser : 12 bis über 77 d DT ₅₀ Wasser/Sediment : ca. 100d DT ₅₀ Boden : 70 d
Sorptionsverhalten (K _{OC} -Wert)	103 – 155 l/kg 147
Bioakkumulation (log Pow)	log Pow = 2,2 BCF ~ 1
BCF (Fisch)	1
aquatische Toxizität	NOEC (Algen) = 5µg/l
Einstufung:	
Klassifizierung	Carc. Cat. 3 Xn: Gesundheitsschädlich N: Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	3 stark wassergefährdend
MAK-Wert	Nicht gelistet
R+S Sätze	R 40, 50/53 S (2), 36/37, 46, 60, 61

Toxizität und Umweltverhalten

Simazin ist ein Vorlaufherbizid für selektive als auch allgemeine Anwendungen. Es wirkt über Wurzel und Blätter durch Störung der Photosynthese. Gegenüber Algen zeigt Simazin entsprechend die höchste Toxizität. Simazin wurde als Substanz mit potenzieller endokriner Wirkung klassifiziert (EU-Kommission (2001)).

Simazin ist in Wasser unter Umweltbedingungen nur schwer abbaubar. Im Boden werden mäßige Abbauraten von einigen Monaten beobachtet. Bei einem logPow von 2,2 und einem BCF um 1 ist nicht mit Bioakkumulation zu rechnen.

182 **Stoffspezifische Regelungen**

1.34. **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Simazin: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach § 19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **EU-Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EG:** Mit der Entscheidung 2004/247/EG der Kommission im März 2004 wurde festgelegt, dass Simazin nicht als zugelassener Wirkstoff in den Anhang I der Richtlinie übernommen wird.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für alle Pestizide ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-Oberflächenwasserrichtlinie 75/440/EWG:** Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,001 mg/ bei einfacher physikalischer Aufbereitung und Entkeimung) für Pestizide (gesamt).
- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Simazin in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

1.35. **Qualitätsziele für Oberflächengewässer**

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 182-1: Zielvorgaben (ZV) für Simazin im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	T, A	0,1 µg/l	LAWA ¹⁴⁸
Rhein	ZV	A	0,06 µg/l	IKSR, 2000 ¹⁴⁸
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (Entwurf)		1 µg/l ZHK: 4 µg/l	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“,

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD-UQN = Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnorm

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 397 endgültig

1.36. Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Simazin sind in Deutschland (nicht jedoch auf EU-Ebene) Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln festgelegt: 1 mg/kg für Spargel, 0,1 mg/kg für Hopfen und alle anderen pflanzlichen Lebensmittel; 0,05 mg/kg für alle tierischen Lebensmittel.

183 Monitoring-Ergebnisse

1.37. Analytik

Simazin lässt sich durch Festphasenextraktion und anschließender GC/NPD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,01 µg/l nachweisen (EPA method 525).

1.38. Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt¹⁴⁹. Hinsichtlich der Relevanz von Simazin konnte die Länderabfrage aufgrund gegensätzlicher Angaben bzw. regionaler Belastungen keine Aussage treffen (4 Länder bezeichneten Simazin als relevant, 5 Länder bezeichneten es als nicht relevant),

Nach den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden die Zielvorgaben für Simazin an bis zu 10 % der Messstelle für die Trinkwasserversorgung und für die aquatischen Lebensgemeinschaften im Zeitraum von 2001-2003 überschritten (UBA (2004)).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 183-1 zusammengefasst (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 183-1: Ergebnisse der Länderabfrage

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring	Gesamtbewertung
	Unzureichend	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		

¹⁴⁸ UBA (2006)

¹⁴⁹ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

	e Analytik	me		Ergebnisse	
Simazin		relevant / nicht relevant (4/5)	nicht relevant (6)	relevant (UBA (2005), Nds; S-H, LAWA)	unklar

1.39. Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Simazin im Wasser der JD-UQN (1 µg/l) und der ZHK-UQN (4 µg/l) (EU-Entwurf 2006) nicht überschritten. Der höchste Mittelwert betrug 0,01680 µg/l (Speller Aa, 2002) und der höchste Maximalwert 0,08700 µg/l (Speller Aa, 2002). Insgesamt wurden 440 Messreihen berücksichtigt.

Bei detaillierten Untersuchungen zu prioritären Stoffen in Fließgewässern in **Bayern** im Zeitraum von 2000 bis 2002 waren 14 von 74 Messwerten über deren Bestimmungsgrenze von 10 µg/l. Der Maximalwert betrug 20 µg/l (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 2002). Eine Bewertung der dortigen Belastungssituation für Simazin ist schwierig, da hier die analytische Bestimmungsgrenze mit 10 µg/l weit über der vorgeschlagenen Qualitätsnorm von 0,06-1 µg/l liegt.

In einem Statusbericht zu gefährlichen Stoffen in **hessischen Oberflächengewässern** war nur ein geringer Anteil der Messwerte aus dem Jahr 2002 oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,03 µg/l. Die höchste nachgewiesene Konzentration lag bei 0,04 µg/l (Hessisches MULV (2003)).

Das Oberflächenwasser im **Rheineinzugsgebiet** wurde im Jahr 2003 auf Triazine untersucht. An allen untersuchten Entnahmestellen unterschritten die Werte die Analysegrenzen oder die Grenze von 0,1 µg/l und erfüllten damit die Norm und die Zielsetzungen.

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Laut des Berichts der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochtrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft wurde der Zielwert von Simazin (0,1 µg/l) in der Wasserphase in der Nordsee in den Jahren 2002 – 2004 nicht überschritten (UBA (2005)).

Die Stoffkonzentrationen im Wasser im Gebiet der Deutschen Bucht und das Elbe-Ästuar bis Stade waren zur Zeit des Elbe-Hochwassers im Sommer 2002 für Simazin erhöht (BSH (2003a)). Vor dem Elbe-Hochwasser wurde in Cuxhaven eine Simazin-Konzentration von 2,20 - 2,71 ng/l (2001 bis Mai 2002) gemessen. Nach dem Elbe-Hochwasser betrug die Simazin-Konzentration in Brunsbüttel 22,89 ng/l, in Cuxhaven 10,04 ng/l und in der Deutschen Bucht 1,65 ng/l (BSH (2003a)).

Im Rahmen des Bund-Länder-Messprogramms wurden in der Ostsee an den beiden Messstellen des mecklenburg-vorpommerischen Küstengewässers Simazin nachgewiesen: Im Kleinen Haff wurde ein Positivbefund (3 %) mit einer Konzentration von 0,092 µg/l und einer Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l gemessen. In der Unterwarnow wurde ein Positivbefund (3 %) mit einer Konzentration von 0,24 µg/l festgestellt. Damit wurde die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l überschritten. Darüber hinaus wurde Simazin von dem BSH in der Ostsee im August/September der Jahre 2000 bis 2002 mit einem Mittelwert von 3,38 ng/l und einer maximalen Konzentration von 5,08 ng/l (Bestimmungsgrenze 0,10 ng/l) nachgewiesen. Simazin wurde recht gleichmäßig auf allen Stationen in relativ hohen Konzentrationen im Bereich von 1,5 bis 4,5 ng/l gefunden, wobei von West nach Ost ein leichter Anstieg festzustellen ist. Diese gleichmäßige Struktur deutet auf diffuse Quellen wie atmosphärischen Eintrag oder Altlasten hin (BSH (2003b)).

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Obwohl der Wirkstoff Simazin in Pflanzenschutzmitteln nicht mehr zugelassen ist, wurden im Zeitraum von 1996 bis 2000 in 16 Bundesländern von den insgesamt 12.084 untersuchten Messstellen an 521 (4 %) Messstellen Simazin nachgewiesen. Davon wiesen 454 Messstellen eine Konzentration $\leq 0,1$ µg/l, 62 Messstellen eine Konzentration $> 0,1$ bis $\leq 1,0$ µg/l und 5 Messstellen $> 1,0$ µg/l Simazin auf. Mit diesen häufigen Positivbefunden oberhalb des Grenzwertes der TrinkwV nimmt Simazin den Rang 6 der häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und –Metabolite ein. Die Rangfolge richtet sich nach der Anzahl der Messstellen mit einer Konzentration $> 0,1$ µg/l (LAWA (2003)). Auch das Atrazin- und Simazin-Abbauprodukt Desisopropylatrazin wird häufig nachgewiesen, es steht auf Rang 8 (LAWA (2003)).

Die Ergebnisse der Messungen im Zeitraum 1990 – 2000 zeigen für Simazin eine Abnahme der Anzahl der Messstellen mit Befunden größer 0,1 µg/l, so dass Simazin von Rang 4 (1990 – 1995) auf Rang 6 der häufigen PSM-Wirkstoffe und –Metabolite fiel.

184 Produktion und Verwendung

1.40. Produktion in Deutschland und Europa

Simazin wird durch Reaktion von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-Triazine mit zwei Äquivalenten Ethylamin in Gegenwart eines sauren Akzeptors hergestellt.

1.41. Verwendungen

Simazin wurde auf landwirtschaftlich nicht genutzten Flächen als Totalherbizid, häufig im Gemisch mit Aminotriazol und anderen Herbiziden angewendet. Selektiv wirkt es gegen Gräser und breitblättrige Unkräuter in Mais und in tiefwurzelnden Kulturen, Spargel, Reben, Ziersträuchern und Baumschulen.

Auf EU-Ebene wurde Simazin nicht als Wirkstoff in den Anhang I der Pflanzenschutzmittelrichtlinie übernommen und ist damit nicht mehr in Pflanzenschutzmitteln zugelassen.

185 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- **Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- **Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- **Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 185-1: Relevante Emissionspfade für Simazin – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle/Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	Nachweis in Regenwasser weist auf Relevanz des Luftpfades hin
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiert Flächen (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	Verwendung gegen Grasbewuchs auf Gehwegen
S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Nutzen von Haushalten und Verbrauchern – Nutzen als Biozid	1	
S9 Industrielle Aktivitäten	1	
S9.1 Kleine und mittlere Unternehmen (KMU) sowie Formulierer als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)	1	
S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) – bei der Produktion von Simazin	1	
historisch bedingte Belastungen		
S11.1 historische Belastung von Sedimenten und Äckern	1	
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	
A5 Von Industrie, IVU Anlagen (Produktion von Simazin)	1	

* Einstufung des Emissionspfades in Kategorie 1 bzw. 2

Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Simazin im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,06 µg/l. Der Median von Simazin in Abläufen kommunaler Kläranlagen war unterhalb der oberen Bestimmungsgrenze. Es wurde eine maximale Konzentration von 1,02 µg/l (Hessen MULV (2000)) gemessen, die somit kleiner als der ZHK-UQN (4,0 µg/l) (EU-Entwurf 2006) war.

Durch den jahrelangen großflächigen Einsatz und bedingt durch die mäßige Persistenz der Substanz ist in vielen Ackerböden das Pestizid noch in geringen Konzentrationen enthalten, so dass diese historische Belastung den Hauptgrund für positive Befunde im Monitoring darstellen dürfte. Die Belastungen in Oberflächengewässern sollten abnehmen, da Simazin aus historischen Anwendungen inzwischen in tiefere Bodenschichten verlagert wurde. Der Rückgang der Belastung von Grundwässern ist im Vergleich zu Oberflächengewässern verzögert.

186 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Die weitreichendste Maßnahme zur Emissionminderung stellt die Nicht-Zulassung von Simazin auf EU-Ebene dar. Die gemessenen Belastungen der Oberflächen- und Grundgewässer sollte allmählich zurückgehen. Die Abnahme der Anzahl der Messstellen mit Befunden größer 0,1 µg/l im Monitoring (siehe Kapitel 1.39) deuten tatsächlich auf eine Abnahme der Belastungen hin.

Illegale Anwendungen von Simazin sind ggf. durch angemessene Kontrollen zu begrenzen. Auch wenn generell über das konkrete Ausmaß der Anwendung von verbotenen Pflanzenschutzmitteln nur wenige Informationen vorliegen, deuten die Ergebnisse verschiedener Berichte und Veröffentlichungen aus den letzten Jahren

darauf hin, dass Verstöße gegen Bestimmungen zum Umgang mit Pflanzenschutzmitteln nicht vernachlässigbar sind (BMU (2005)).

187 Literatur

- Agences de l'Eau (1999): Système d'Évaluation de la Qualité de l'Eau des Cours d'Eau, in: Les Etudes des Agences de l'Eau N° 64 SEQ-Eau (version 1) Annexe A – Grilles de seuils par altération avec justifications (Annexe 4: Classes d'Aptitude Pour Divers Micropolluants, Fonction "Potentialités Biologiques de l'Eau", Simazine - Fiche de Données). Agences de l'Eau, Janvier 1999. ISSN 1161-0425
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2002): Untersuchung prioritärer Stoffe an 99 Fließgewässerhauptmessstellen in Bayern
- BMU (2005): Feldbeobachtungen sowie Pflanzen- und Bodenuntersuchungen, Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Praxis: Begründung für die Notwendigkeit einer Sachverhaltsaufklärung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2005
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie: Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- EPA method 525: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Priority Substance No. 29 Simazine, January 2005
- EU-Kommission (2001): KOM(2001)262 „Mitteilung der Kommission zur Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken“ http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/com/2001/com2001_0262de01.pdf
- Frimmel et al. (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben.
- GESTIS (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 14.09.06).
- Hessisches MULV (2003): Ministerium für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz: Statusbericht - Gefährliche Stoffe nach der Wasserrahmenrichtlinie und der Richtlinie 76/464/EWG in hessischen Oberflächengewässern
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- Simazin monograph (1996): UK Rapporteur Monograph, Council Directive 91/414/EEC: Simazine, Volumes 1-3 (Report and Proposed Decision of the United Kingdom made to the European Commission under Article 7(1) of Regulation 3600/92), Levels 1-4, Annexes A & B; December 1996.
- UBA (2004): Umweltbundesamt, Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2004).

UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 — 2004. Einschließlich der dazugehörigen Datenbank. Stand: Dezember 2005.

UBA (2006): Umweltbundesamt: Wasser – Oberflächengewässer, Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm#3.

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Tributylzinn

Übersicht

Tributylzinnverbindungen (TBT) sind toxische, bioakkumulierende Substanzen, die im Rahmen der WRRL als prioritär gefährlich eingestuft wurden. Die LAWA-Zielvorgabe für TBT in Oberflächengewässern wurde im Zeitraum 2002 – 2004 häufig überschritten. Deutschland ist der weltweit bedeutendste Produktionsstandort für TBT. In den meisten Anwendungen ist es jedoch stark eingeschränkt oder rückläufig. Die wichtigste Anwendung von TBT ist der Einsatz als Antifoulingfarbe für Schiffskörper, der allerdings innerhalb der EU ab 2008 verboten ist. Die Auslaugung von Antifoulingfarben ist der mit Abstand wichtigste Emissionspfad in die Gewässer. Außerdem kann bei der Herstellung anderer zinnorganischer Verbindungen TBT als Verunreinigung entstehen und durch deren Verwendung als Stabilisator, Katalysator, etc. in geringen Konzentrationen in unterschiedliche Produkte gelangen (u. a. in Kunststoffen, Textilien). Ansatzpunkte für Emissionsminderungsmaßnahmen sind die Umsetzung des IMO-Verbots bzgl. der Anwendung als Antifoulingfarbe, die Reduktion der Emissionen aus Werften, die Sanierung belasteter Sedimente in Hafengebieten sowie Beschränkungen für den Import TBT-haltiger Produkte.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch
(Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Tributylzinn

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	428
2	Stoffspezifische Regelungen	429
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	429
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	430
2.3	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	430
3	Monitoring-Ergebnisse	432
3.1	Analytik	432
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	432
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	434
4	Produktion und Verwendung	434
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	434
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	435
5	Emissionen in Gewässer.....	439
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	446
7	Literatur	446

188 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 188-1: Stoffeigenschaften von TBT (Nehring, 2001; UBA, 2000; Kuch/Ballschmiter, 1999; Krinitz/Stachel, 1999; GESTIS, 2006; BUA, 2003)

Hauptname:	Tributylzinnoxid (TBTO)
Einordnung WRRL	prioritär gefährlich
CAS- Nummer	56-35-9 TBT (Kation): 36643-28-4
EINECS- Nummer	200-268-0
Synonyme	Hexabutyldistannoxane, Bis-[tri-n-butylzinn]-oxid
Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ OSn ₂
Molmasse	596,07 g/mol
<i>Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften</i>	
Farbe	farblos bis leicht gelblich
Erscheinungsbild	flüssig
Wasserlöslichkeit	0,75 mg/l (pH 6 – 6,6); 4 mg/l (pH 7, 20°C)
Fettlöslichkeit	in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich
Dichte (20°C)	1,17 g/cm ³
Dampfdruck	ca. 1 x 10 ⁻³ Pa (20°C) für das technische Produkt (8,5 x 10 ⁻⁵ – 1,6 x 10 ⁻² Pa)
Schmelzpunkt	< -45°C
Henry-Konstante (20°C)	H = 2 x 10 ⁻⁵ kPa x m ³ /mol (geschätzt)
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau) krinitz, kuch	DT50 (Süßwasser): 20-35 Wochen Durch Debutylierung Abbau bis zum Sn-Kation möglich. Im Sediment liegen die Halbwertszeiten in der anaeroben Schicht über einem Jahr. In biologischen Kläranlagen findet ein Abbau von TBT unter normalen Bedingungen nur in geringem Umfang statt.
Sorptionsverhalten K _{OC} -Wert	Sediment: 1.030 – 3.750 l/kg
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktoren > 1.000)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log K _{OW} -Wert)	3,2 (pH 6,0; 20°C; gem.)
Toxizität/Ökotoxizität	Sehr hohe Ökotoxizität. Allgemeines Stoffwechsel- und Zellgift, Schädigung der Zellmembranen sowie androgene, möglicherweise teratogene Wirkung. Hochgradig reizend für Haut und Schleimhäute. Verursacht Schwächung des Immunsystems. NOAEL (No Observed Adverse Effect Level): 0,025 mg/kg Körpergewicht/Tag. Hormonähnliche Wirkung in lebenden Organismen. Schnecken: Imposéx-Phänomen schon bei Konzentrationen <1ng/l.
Wichtigste TBT-Verbindungen	Tributylzinnoxid (TBTO); Tributylzinnnaphtenat (TBTN), Tributylzinnchlorid (TBTCl); Tributylzinnhydrid (TBTH)
Andere zinnorganische Verbindungen (nicht in der WRRL)	Triphenylzinnverbindungen, Mono- und Dibutylzinnverbindungen, Monoalkylzinnverbindungen.
Einstufung:	
Wassergefährdungsklasse	3
MAK-Wert ¹⁵⁰	0,05 mg/m ³ (bezogen auf TBTO)
R+S Sätze	R21, R25, R36/R38-48/23/25, R50/53

¹⁵⁰ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung sind MAK- und BAT-Werte als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

189 **Stoffspezifische Regelungen**

189.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG: Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Einstufung Tributylzinnverbindungen: prioritär gefährlich.**
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht **entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) festgelegt.** Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Für den Bereich Herstellung von Beschichtungsstoffen und Lackharzen wurde 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.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG (ehemals RL 76/464/EWG): Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter Stoffe (inkl. organischer Zinnverbindungen) in Gewässer soll beseitigt werden.**
- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von organischen Zinnverbindungen in Grundgewässer zu verhindern. Genehmigungspflicht u. a. für Ableitungen.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung):** Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Emissionen größer als 50 kg/Jahr ins Wasser müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von: Tributylzinn und Verbindungen in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Außerdem für zinnorganische Verbindungen in Gewässer: 50 kg/Jahr; in den Boden: 50 kg/Jahr; für Triphenylzinn und Verbindungen in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

189.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 29-1). Für Tributylzinn wurden in Deutschland nationale Zielvorgaben und Qualitätskriterien (QK) festgelegt.

Tabelle 189-1: Zielvorgaben (ZV) und Umweltqualitätsnormen für Tributylzinn-Kation im Wasser ($\mu\text{g/l}$) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	2 mg/kg / 0,0001 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	ZV	T	0,1 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998
Deutschland	QK		25 $\mu\text{g/kg}$	BMU, 2006
Rhein	ZV	A	0,001 $\mu\text{g/l}$	IKSR, 2000
Elbe	ZV		25 $\mu\text{g/kg}$	IKSE, 1998
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,0002 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 0,002 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EU Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,0002 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 0,0015 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“, kursiv: Gesamtkonzentrationen aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet (25 mg/l Schwebstoff).

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (KOM(2006)398 endgültig)

QK = national festgelegte Qualitätskriterien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EWG (BMU, 2006).

189.3 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV, 2005) und Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 2004):** Mit diesen Verordnungen wurde die EU-Richtlinie 89/677/EWG in nationales Recht umgesetzt. Danach besteht ein Verbot des Inverkehrbringens sowie ein Verwendungsverbot von zinnorganischen Verbindungen als biozider Wirkstoff in Farben, die zur Verhinderung des Bewuchses durch Mikroorganismen, Pflanzen oder Tiere an Gegenständen dienen (Antifoulingfarben) und für die Aufbereitung von Wasser im industriellen, gewerblichen oder kommunalen Bereich. Außerdem sind zinnorganische Verbindungen als giftig und umweltgefährlich eingestuft. 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 Abfallentsorgung und zur Wasserreinigung enthalten.
- EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** die **EU-Richtlinie 89/677/EWG** führte erstmals TBT in die Beschränkungsrichtlinie ein, die **EU-Richtlinie 1999/51/EG** hat die Anforderungen weiter verschärft: zinnorganische Verbindungen dürfen nicht als Stoffe oder Komponenten von Zubereitungen in den Verkehr gebracht werden, wenn sie als Biozide in anwuchsverhindernden Farben wirken, deren Bestandteile chemisch nicht gebunden sind. Weiterhin sind sie nicht zugelassen als Stoffe oder Komponenten von Zubereitungen zur Verhinderung des Bewuchses durch Mikroorganismen, Pflanzen oder Tiere an: a) Bootskörpern mit einer Gesamtlänge gemäß Definition in der Norm ISO 8666 von weniger als 25 m; Schiffen jeder Länge, die überwiegend auf Binnenwasserstraßen und Seen eingesetzt werden; b) Kästen, Schwimmern, Netzen sowie anderen Geräten oder Einrichtungen für die Fisch- und Muschelzucht; c) völlig oder teilweise untergetauchten Geräten oder Einrichtungen jeder Art. TBT-Verbindungen sind nicht zugelassen als Stoffe oder Komponenten von

Zubereitungen, die zur Aufbereitung von Brauchwasser im industriellen, gewerblichen und kommunalen Bereich, unabhängig von seiner Verwendung, bestimmt sind.

- **EU-TBTO-Richtlinie 2002/62/EG: erweitert die Beschränkungen durch 1999/51/EG auf alle in Gewässern eingesetzten Fahrzeuge unabhängig von ihrer Länge.**
- **EU-TBTO-Verbotsverordnung 782/2003/EG:** (zur Umsetzung des UNO-AFS-Übereinkommens) verbietet die Aufbringung von zinnorganischen Verbindungen, die als Biozide in Bewuchsschutzsystemen wirken, ab dem 1. Juli 2003. Ab dem 1. Januar 2008 dürfen Schiffe, die die Flagge eines Mitgliedstaats führen, unter der Hoheitsgewalt eines Mitgliedstaats betrieben werden oder einen Hafen oder eine Offshore-Plattform eines Mitgliedstaats anlaufen, keine zinnorganischen Verbindungen aufweisen bzw. es muss eine Deckschicht vorhanden sein, die als Barriere ein Auslaugen dieser Verbindungen verhindert.
- **IMO (International Maritime Organization): Convention on the control of harmful anti-fouling systems on ships (AFS-Convention) - Antifouling-Abkommen von 2001):** **Regelung sieht** ab dem 1. Januar 2003 Verbot der Verwendung von TBT-Anstrichen auf Schiffen und ab dem 1. Januar 2008 die Beseitigung aktiver TBT-Anstriche von Schiffen. **Regelung tritt allerdings erst 12 Monate nach Ratifizierung durch mindestens 25 Mitgliedsstaaten mit 25 % der Welttonnage in Kraft (Stand 30.09.06: 17 Mitgliedsstaaten mit 17,4 % Tonnagenanteil).**
- **Biozidgesetz (2002)** zur Umsetzung der **EU-Richtlinie 98/8/EC:** Integration der Anforderungen der EU-Richtlinie insbesondere hinsichtlich der Zulassung von Biozid-Produkten in das Chemikaliengesetz. Biozid-Produkte dürfen nur dann vermarktet und verwendet werden, wenn sie vorher zugelassen worden sind. Alte Biozid-Produkte (bereits vor dem 14. Mai 2000 in einem EU-Mitgliedstaat in Verkehr gebracht) werden im Rahmen eines 10-Jahres-Arbeitsprogramms bewertet, das durch unmittelbar geltende EU-Verordnungen, die „Review-Verordnungen“, geregelt wird. Nach der 1. Review-Verordnung (1896/2000) mussten Hersteller und Formulierer, die alte Wirkstoffe weiterhin vermarkten wollten, bis zum 28. März 2002 Daten beim Europäischen Büro für chemische Stoffe (ECB) vorlegen (Notifizierungs- bzw. Identifizierungsprogramm). Nach Inkrafttreten der 2. Review-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 2032/2003 dürfen Wirkstoffe, die weder identifiziert noch notifiziert wurden, nicht mehr in einem Biozid-Produkt vermarktet werden. Sie werden wie neue Wirkstoffe behandelt und sind komplett neu zuzulassen. Biozid-Produkte mit identifizierten Wirkstoffen dürfen ab 01.09.2006 nicht mehr vermarktet werden. Anhang III der Verordnung 2032/2003 enthält die Liste der alten Wirkstoffe, die identifiziert wurden, für die aber weder eine Notifizierung anerkannt worden ist, noch ein Mitgliedstaat sein Interesse bekundet hat. In dieser Liste sind 5 TBT-Verbindungen aufgeführt, d. h. diese Verbindungen dürfen ab 01.09.2006 nicht mehr vermarktet werden (RPA, 2005).
- **EU-Aus- und Einfuhrverordnung 304/2003/EG:** Tributylzinn unterliegt dem Ausfuhrnotifikationsverfahren und steht unter strenger Verwendungsbeschränkung.

190 Monitoring-Ergebnisse

190.1 Analytik

Tributylzinnverbindungen können mit flüssig/flüssig-Extraktion und anschließender GC/AED-Analytik (oder andere Methode) bei entsprechender Anreicherung bis zu einer Nachweisgrenze von 1 ng/l nachgewiesen werden (BUA, 2003, Frimmel et al., 2002). Die Bestimmung von Organozinnverbindungen im Wasser beschreibt die Norm DIN 38407-13 (Ausgabedatum 01.03.2001). An den Messstationen der Elbe (IKSE, 2005) schwanken die Bestimmungsgrenzen der Labore im deutschen Teil zwischen 1 µg/kg und 10 µg/kg.

190.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Schwermetallbelastungen erfolgt anhand der von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation (Tabelle 190-1). Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Bei Tributylzinn wurden für den Zeitraum 2002 bis 2004 sehr häufig Überschreitungen der Zielvorgabe und der vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen festgestellt (BMU, 2006).

Tabelle 190-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002-2004 von a) Zielvorgaben (ZV A = Schutzgut "Aquatische Lebensgemeinschaft", ZV T = Schutzgut "Trinkwasserversorgung"; Vergleichswert = 90-Perzentil), b) national festgelegte Qualitätskriterien (QK) der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den chemischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwert-Norm, ZHK-UQN (BMU, 2006))

	ZV A	ZV T	QK	UQN	ZHK-UQN
Zielwerte	0,0001 µg/l 2 µg/kg	0,1 µg/l	25 µg/kg	0,0002 µg/l	0,002 µg/l
Überschreitungshäufigkeit (% der Messstellen)	> 25 %	< 10 %	10 bis 25 %	> 25 %	> 25 %

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juli 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. In Tabelle 17-2 ist die Zahl der Bundesländer angegeben, die den jeweiligen Stoff als relevant (Überschreitungen von Qualitätsnormen) bzw. nicht relevant eingestuft haben (Angaben nach Lehmann, Vitoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden. In der Tabelle sind außerdem Angaben zur Verfügbarkeit ausreichend empfindlicher Analyseverfahren sowie zu zusätzlich vorliegenden Monitoring-Ergebnissen mit aufgeführt.

Tabelle 190-2: Übersicht über Monitoring-Ergebnisse für TBT in Deutschland (Ergebnisse der Länderabfrage 2005 nach Lehmann, Vitoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer)

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbe wertung
	Unzureichend e Analytik	Bestandsaufnah me	UQN-Juni 2005		
Tributylzinnver bindungen	7	relevant (5)	keine Aussage möglich	relevant	relevant

190.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

Am Rhein lagen die Messwerte für das Tributylzinnkation zwischen 1996 und 2001 in der Nähe der Zielvorgaben (IKSR, 2004). Teilweise traten allerdings auch Überschreitungen auf (IKSR, 2002b). In Sedimenten der Elbe ist der Trend von TBT gleich bleibend (ARGE, 2004). Die Daten für Schwebstoffe in der Elbe im Jahr 2004 ergaben Medianwerte zwischen $<4 \mu\text{g/kg}$ (drei Messstellen) und $72,7 \mu\text{g/kg}$ (Messstation Seemannshöft) (ARGE Elbe, 2004). Besonders hohe Belastungen wurden in der Nähe von Werften und Sportboothäfen festgestellt (vgl. Übersicht in Böhm et al., 2002). In BUA (2003) sind Messergebnisse zu TBT-Konzentrationen in Schwebstoffen zwischen 1999 und 2001 zusammengestellt mit Werten bis $> 1 \text{ mg/kg TG}$. Die Daten für Schwebstoffe aus der Elbe im Jahr 2004 ergaben Medianwerte zwischen $<4 \mu\text{g/kg}$ (drei Messstellen) und $72,7 \mu\text{g/kg}$ (Messstation Seemannshöft) (ARGE Elbe, 2004). In den Meeres- und Küstengewässern wurde der Zielwert für das Tributylzinn-Kation ($25 \mu\text{g/l}$) im Jahr 2003 an einer von zehn Messstellen überschritten (Messstelle Cuxhaven, Elbmündung). In Sedimenten der Ostsee wurde der Zielwert ($0,025 \text{ mg/kg}$) an keiner Messstelle in den Jahren 2002 bis 2004 überschritten (UBA, 2005). Im Messprogramm der IKSR wurde ab dem Jahr 2000 TBT in Aalen gemessen. In den meisten Proben lagen die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (i.d.R. $0,005 \text{ mg/kg FG}$). Auch die messbaren Konzentrationen lagen zum weitaus größten Anteil in der Nähe der Bestimmungsgrenze. Lediglich bei Koblenz waren auffallend höhere Gehalte (Median $0,07 \text{ mg/kg FG}$; Maximum $0,24 \text{ mg/kg}$) festzustellen (IKSR, 2002a).

191 Produktion und Verwendung

Unter den verschiedenen zinnorganischen Verbindungen spielen die mono-, di-, tri- und tetra-Substituierten die wichtigste Rolle. In der Liste der prioritären Stoffe der WRRL aufgeführt sind nur die Tributylzinnverbindungen. Produktionsbedingt können jedoch auch in anderen organischen Zinnverbindungen geringe Mengen an Tributylzinnverbindungen als Verunreinigung enthalten sein.

191.1 Produktion in Deutschland und Europa

Nach UBA (2000) war Deutschland der weltweit bedeutendste Produktionsstandort für TBTO (Produktionsvolumen Ende der 90'er Jahre: ca. 3.000 t/a). Über 95 Prozent der Produktion wurde exportiert, der Großteil als Rohprodukt, ein kleinerer Teil als formulierte Farbe. Hauptimporteure waren die Länder Südostasiens, wo sich ein Großteil der globalen Werftkapazitäten befindet. Die Europäische Marktstatistik für das Jahr 1996 ist in Tabelle 191-1, Angaben zu Hersteller und Importeuren in Tabelle 191-2 dargestellt. Zwischenzeitlich wurde die Produktionsmengen jedoch drastisch reduziert, insbesondere aufgrund der Verwendungsbeschränkungen im Hauptanwendungsgebiet Antifouling-Farben. Für 2006 wird vom wichtigsten europäischen Hersteller eine Produktionsmenge von 350 t angegeben, davon etwa 300 t für nicht biozide Anwendungen (Gerigk, 2006).

Tabelle 191-1: Europäische Marktstatistik für Produktion, Import und Export von TBTO in 1996 in t (UBA, 2000)

Produktion in der EU	Exporte aus der EU	Importe in die EU	Verbrauch in der EU
----------------------	--------------------	-------------------	---------------------

3.000	1.700	30	1.330
-------	-------	----	-------

Tabelle 191-2: Tributylzinn-Produzenten bzw. –Importeure in Europa nach Angaben der ESIS-Datenbank (2006)

Land	Hersteller, Standort
Niederlande	Elf Atochem Vlissingen B.V. , Vlissingen
Deutschland	Witco GmbH Polymerchemikalien + Kunstharze, Bergkamen ¹⁵¹

191.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

Nach Darstellung der ORTEPA (Organotin Environmental Programm Association) und den jeweiligen Industrieverbänden im VCI wurden in Deutschland inzwischen alle bioziden umweltoffenen Anwendungen zinnorganischer Verbindungen aufgegeben (siehe Tabelle 191-3). Allerdings befinden sich noch Reste behandelter Materialien (z. B. Dachbahnen, Schwertextilien) auf dem Markt und im Gebrauch und können damit TBT-Einträge in die Umwelt verursachen (Depot-Wirkung). Im Folgenden sind deshalb die wichtigsten Anwendungsgebiete beschrieben.

¹⁵¹ Witco galt als Weltmarktführer bei der Produktion von TBT-Verbindungen mit einem weltweiten Marktanteil von etwa 80 Prozent (Krautter et al., 2000) und einer Produktionsmenge von etwa 2.000-3.000 t/a (UBA, 1995). Die Nachfolgefirma "Chemtura Organometallics GmbH" hat die Produktionsmenge zwischenzeitlich sehr stark reduziert.

Tabelle 191-3:

Einsatzspektrum der Tributylzinnverbindungen in Deutschland (verändert nach UBA, 2000; Böhm et al., 2002)

Stoff	Verwendung	Menge
Biozide Anwendungen:		
TBTO	Antifouling-Farben	in der EU seit 2003 verboten
TBTB (Benzoat)	mikrobielle Desinfektion	TBT-Verbindungen sind in der EU nicht als Biozid zugelassen
TBT	Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber	
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	< 150 t/a (Europa)
	Polymer-Modifizierung im Bereich Synthesekautschuk	< 10 t/a (Europa)

Antifouling-Farben: die Anwendung von TBT als biozider Wirkstoff in Antifouling-Anstrichen für Schiffe wurde ab 2002 bzw. 2003 in Europa verboten (2002/62/EG, 782/2003/EG). Diese Anstriche sollen vermeiden, dass sich auf dem Rumpf des Schiffes unter Wasser aquatische Organismen wie Algen, Seepocken etc. festsetzen und dadurch eine beträchtliche Gewichtszunahme und erhöhte Oberflächenrauigkeit des Schiffes verhindern. Schon ab 1989 waren TBT-haltige Antifouling-Farben für Schiffe und Boote kleiner als 25 m in der EU und in Deutschland verboten (89/667/EWG, ChemVerbotsV, GefStoffV). Ab dem 1. Januar 2008 dürfen Schiffe mit aktiven TBT-Anstrichen EU-Häfen nicht mehr anlaufen. Das internationale AFS Abkommen soll zukünftig gewährleisten, dass auch der Eintrag durch ausländische Schiffe eingestellt wird. Da diese Anstriche je nach Art bis ca. 4 Jahre halten, ist in dieser Zeit noch mit Einträgen über diesen Pfad zu rechnen. Alternativen sind diverse ungiftige Schiffsanstriche und andere Bewuchsschutzmittel (DBU, 2004), unter anderem auch elektrochemische Verfahren (Bioplan, 2003).

Antifoulingfarben können grundsätzlich auch bei Kühlkreisläufen von Kraftwerken oder Industrieanlagen und bei Aquakulturanlagen eingesetzt werden (UBA, 2004). Der Einsatz von TBT in diesen Bereichen ist allerdings durch die o.g. Regelungen ebenfalls reglementiert.

Holzschutz: Nach UBA (2000) wurde der Einsatz für den industriellen Holzschutz in Deutschland bereits 1990 eingestellt. Allerdings wurde in der EU 2001 Tributylzinnoxid und -naphthenat in diesem Bereich mit einer Gesamtmenge < 100 t verwendet, eingesetzt überwiegend in UK, Frankreich und Spanien. Der einzige Hersteller in Europa (Crompton GmbH, jetzt Chemtura Organometallics GmbH) kündigte in 2003 an, dass er diese Produkte vom Markt zurückziehen werde (RPA, 2005).

Leder, Papier: Nach Angaben des Verbandes der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie (TEGEWA) wird TBT bereits seit mehr als 10 Jahren nicht mehr in der Leder- und Papierproduktion in Deutschland eingesetzt. Importierte Rohhäute sind heute fast ausschließlich mit NaCl konserviert, so dass auch kein Eintrag über importierte Ware zu erwarten ist (UBA, 2000). Zinnorganische Verbindungen werden auch als Katalysatoren in Silikon-beschichtetem Backpapier

verwendet. Nach Angaben der European Centre for Silicones (CES) wird dieses Silikon nicht von deren Mitgliedern geliefert (EU-SCF, 2003).

Silikon-Dichtmassen: In Silikondichtmassen für den Sanitärbereich wurde TBT in Deutschland bis 1999 verwendet (UBA, 2000). Es ist aber weiterhin noch mit einer geringen, aber kontinuierlichen Freisetzung aus verbauten Materialien zu rechnen. Untersuchungen von ÖKO-Test in 2001 wiesen TBT in 19 von 24 untersuchten Produkten nach. Nach Herstellerangaben gelangte das TBT über Verunreinigungen in die Produkte hinein (ÖKO-Haus, 2001).

Textilausrüstung: Die Verwendung zur bioziden Ausrüstung von Schwertextilien wurde nach Angaben der TEGEWA 1999 eingestellt. Im Kunststoffanteil beschichteter Textilien können 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 gelangen ferner auch über PVC-Aufdrucke (Flockdruck) auf die Textilstücke (z. B. T-Shirts) (UBA, 2000).

PIB-Dachbahnen: TBT wurde bis zum Jahr 1994 in Polyisobutylene-Dachbahnen zur Regenabdichtung von Flachdächern eingesetzt. Aus dieser Quelle sind innerhalb der nächsten Jahr(zehnt)e kontinuierliche Elutionsverluste und Umwelteinträge zu erwarten (UBA, 2000).

Desinfektionsmittel im Hygienebereich: Verwendungen TBT-haltiger Produkte zur Flächendesinfektion und zur Instrumentendesinfektion wurden in Deutschland in 1995 bzw. in 1990 beendet. Nach Auskunft des Industrieverbands Hygiene und Oberflächenschutz e.V. (IHO) gab es in Deutschland bereits 2000 keine Verwendung zinnorganischer Verbindungen mehr in den Bereichen Reinigungsmittel und Oberflächendesinfektion (UBA, 2000).

Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber: Zum Schutz vor Befall durch Mikroorganismen benötigen wasserbasierte Farben und Lacke eine Konservierung. Nach dem Statement der ORTEPA anlässlich der Anhörung im Jahr 2000 wurde dazu teilweise TBT eingesetzt. Aufgrund der EU-Regelungen für Biozidprodukte dürfen spätestens ab dem 01.09.2006 keine Tributylzinnverbindungen mehr eingesetzt werden. Zur Herstellung bestimmter Polyurethan-basierter Kleb- und Dichtstoffen werden jedoch verschiedene Dialkylzinnverbindungen als Katalysator (insbesondere DBTDL: Dibutylzinn-dilaurat) verwendet (UBA, 2000).

Sonstige antimikrobielle Anwendungen: TBTO wurde bis zu 1 % in antimikrobiellen Mitteln eingesetzt, die bei der Produktion von Polyurethanschaum und anderer Polymere beigemischt sowie bei der Beschichtung von Möbelpolstertextilien und Behandlung von Kopfkissenfedern verwendet wurden (RPA, 2005). Aufgrund der EU-weiten Beschränkungen für Biozide dürften diese Anwendungen zwischenzeitlich nicht mehr bestehen.

Nicht-Biozid-Anwendungen: Tributylzinnverbindungen (TBTH, TBTCl) werden als organische Synthesehilfsmittel für spezielle stereoselektive Reaktionen bei der Herstellung von Pharmazeutika verwendet. Das Synthesehilfsmittel wird dabei nach der Reaktion quantitativ abgetrennt und recycelt. Restmengen werden thermisch entsorgt (UBA, 2000). TBTCl und DBTCl können außerdem bei der Reifenherstellung eingesetzt werden zur Modifizierung von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) mit dem

Ziel, die Polymerstruktur des Kautschuks so zu verändern, dass der Rollreibungswiderstand von Reifen reduziert wird. Die Verbindungen dienen dabei als Reaktionsmittel und werden chemisch verändert (Böhm et al., 2002).

Auf europäischer Ebene wurde im Rahmen eines Risk-Assessment zu zinnorganischen Verbindungen die in 2002 verwendeten Mengen abgeschätzt (s. Tabelle 191-5). Die mengenmäßig wichtigsten Verbindungen sind die Mono- und Dibutylzinnverbindungen mit über 80 % der Anwendung als PVC-Stabilisator. Der Verbrauch von dreifach substituierten zinnorganischen Verbindungen wurde ebenfalls abgeschätzt und ist in Tabelle 191-4 wiedergegeben.

Tabelle 191-4: Geschätzter Verbrauch (t/a) zinnorganischer Verbindungen in der EU (als Chloride¹⁵²; RPA, 2005)

Anwendungsbereich	TBTC		DBTC	DOTC
PVC Stabilisatoren	25	(über Restgehalte von 0,2 % in Mono-, Dibutyl-, Octylzinnverbindungen)	1094	2538
Katalysatoren	9		1253	40
Biozide	87	(Holzschutz)	-	-
Gesamt:	121		2346	2578

¹⁵² DOTC = Dioctylzinnchloride; DBTC = Dibutylzinnchloride; TBTC = Tributylzinnchloride

Tabelle 191-5: Anwendungsgebiete und Mengen für dreifach substituierte organische Zinnverbindungen in der EU
(Schätzungen für das Jahr 2002) (RPA, 2005)

Anwendungsgebiet	Menge (t/a)
Biozide (Holzschutz) (50 % TBTO, 50 % TBT-naphtenat)*	< 100
Biozide in Antifouling-Anstrichen	1.250
Pestizide (50 t/a Tricyclohexylzinn, 50 t/a Trineophenylzinn)	100
Synthese	< 150
Gesamt	< 1.600

* eingesetzt überwiegend in UK, Frankreich und Spanien; nach Angabe des einzigen Herstellers in der EU wurden Produkte vom Markt zurückgezogen

192 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- Kategorie 2:** unzureichende Informationen;
- Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 32-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 192-1: Relevante Emissionspfade für Tributylzinn – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene (EU, 2004)

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S4 Verkehr und Infrastrukturen ohne Kanalanschluss	1	Einsatz als Antifouling.
S5 Unfälle	1	Verbunden mit der Applikation als Antifouling.
Punktförmige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiert Flächen (inkl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen) - Konserviertes Holz, Zusatzstoffe in Farben	1	In Deutschland zur Konservierung von Holz nicht mehr verwendet. Mögliche Emissionen durch früher behandeltes Holz bzw. durch importiertes Holz ¹⁵³ , etwa 5 Prozent des als Holzschutzmittel auf einen Stamm aufgetragenen TBTO entweicht in den umliegenden Boden (Kaiser et al., 1998). Frühere Verwendung in Polyisobutylendachbahnen zur Regenabdichtung von Flachdächern (UBA, 2000).
S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum - TBT-kontaminierte Stabilisatoren	1	TBT in Hausstaub in UK nachgewiesen in Konzentrationen zwischen 0,02 und 0,76 ppm. Vermutung, dass TBT aufgrund seines Vorkommens als Verunreinigung in anderen organischen Zinnverbindungen aber auch aufgrund von Verwendungen als Fungizid etc. vorkommt (Greenpeace, 2003).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU) - Schiffswerften	1	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. Beim Aufbringen der neuen Farbe erreicht 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).
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen) - Organische chemische Grundstoffe/Arzneimittel - Metallindustrie - Mineralöl- und Gasraffinerien - Anlagen zur Behandlung von Oberflächen oder von Stoffen unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln	1 1 1 1	Im Abwasser des wichtigsten europäischen TBT-Herstellers in Bergkamen wurden die TBT-Konzentrationen seit Mitte der 90er Jahre durch verschiedene Maßnahmen deutlich gesenkt. Durch eine in 2002 in Betrieb genommene verbesserte Abwasserbehandlung und eine weitere Ausbaustufe in 2005 wurden die Abwasserfrachten nochmals deutlich reduziert. Die Verarbeitung bzw. Verwendung von TBT als Hilfsreagenz in organischen Synthesen verläuft in geschlossenen Kreisläufen. Rückstände aus Pharmasynthesen werden in Deutschland ausnahmslos verbrannt, Einträge in die Umwelt sind nicht zu erwarten (UBA, 2000). In anderen organischen Zinnverbindungen (Mono- und Dialkylzinnverbindungen als PVC-Stabilisator) kann TBT als technische Verunreinigung enthalten sein (UBA, 2000). Die Menge an Verunreinigung wurde zwischenzeitlich von Herstellerseite aus abgesenkt (Stangl/Becker, 2002).
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten) S11.1 Belastete Sedimente S11.2 Belastete Böden	1	Kontaminierte Hafen-Sedimente.

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars, in dem allerdings nur der Summenparameter organische Zinnverbindungen erfasst wird, sind in Tabelle 19-2 zusammengefasst. Bei den industriellen Direkteinleitern stammen in Europa die größten Emissionen aus der Metallindustrie. Die Unternehmen, die dem EPER Emissionen organischer Zinnverbindungen gemeldet haben, sind in Tabelle 192-3 aufgezeichnet.

¹⁵³ 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.

Nach EPER (2004) wurden bei der Prüfung der Daten TBT-Emissionsmeldungen aus den Bereichen Biozide und Explosivstoffe, Papier und Zellstoff sowie Oberflächenbehandlung vermisst.

Tabelle 192-2: Industrielle Emissionen organischer Zinnverbindungen in Europa und Deutschland direkt und indirekt ins Wasser (EPER-Daten 2001)

	Europäische Union						Deutschland						% D an EU
	Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
IVU	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	
2.1.ff	2420	86			2420	76							
4.1.	322	11			322	10	322	100			322	58	100
4.5.			232	63	232	7			232	100	232	42	100
5.3./5.4.	69	2,5			69,5	2							
6.7.			135	37	135	4							
Σ	2810	100	367	100	3179	100	322	100	232	100	554	100	36

IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

2.1.ff Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen, Metallgewinnung

4.1. Organische chemische Grundstoffe

4.5. Arzneimittel

5.3./5.4. Beseitigung ungefährlicher Abfälle

6.7. Anlagen zur Behandlung von Oberflächen unter Verwendung organischer Lösemittel

K:\NIP\321249 - Prioritäre Stoffe II\3_Zwischenberichte_Papiere\fact sheets\Cadmiumtabellen.xls

Tabelle 192-3: Emissionen organischer Zinnverbindungen einzelner Unternehmen (kg/Jahr) (EPER, 2001)

Unternehmen	Land	direkt in Gewässer	indirekt in Gewässer
Hellenic Steel Co - Riva Group	Griechenland	450	
Ilva S.P.A. Stabilimento Di Genova Cornigliano	Italien	210	
IVECO S.p.A. Stabilimento di brescia	Italien		135
Sitindustrie International S.P.A.	Italien	728	
Schering AG	Deutschland		232
Thioplast Chemicals GmbH & Co.KG	Deutschland	137	
Infraserv GmbH & Co. Höchst KG - Industriepark Höchst, Zentrale Abwasserreinigung	Deutschland	185	
Lusosider Aços Planos S.A.	Portugal	1.030	
Plymouth City Council	Groß Britannien	69,5	
Gesamt		2.810	367

Im Risk Assessment (RPA, 2005) wurden Verwendungsmengen und Emissionen organischer Zinnverbindungen für verschiedene Anwendungsfelder erhoben. Ausgenommen blieb der Bereich der Antifouling-Farben. Die Ergebnisse für die untersuchten Bereiche sind in Tabelle 192-4 wiedergegeben. Danach ist der Einsatz als Holzschutzmittel der mit deutlichem Abstand wichtigste Bereich.

Tabelle 192-4:

Emissionen von TBT in den Anwendungsfeldern außer Antifouling (als Chloride in t/a; nach RPA, 2005)

Bereich	Luft	Oberflächengewässer und/oder Abwasser	Boden und/oder Abfall	Gesamt
Organozinn Herstellung	0,4	1,8	1,2	3,4
Stabilisatoren in PVC	0,01		0,01	0,02
Aus steifen PVC-Produkten	0,011	0,043	0,034	0,088
Aus flexiblen PVC-Produkten ¹⁵⁴				0,094
Emissionen aus der Produktion von Katalysatoren	0,001	0,006	0,0643	0,071
Emissionen über Katalysatoren bei der Anwendung		0,032	0,150	0,181
Emissionen aus Katalysatoren unter Verwendung der Produkte	0,032	0,032	0,087	0,151
Holzschutz (bei der Behandlung)	0,087	2,61	0	2,70
Holzschutz (im Gebrauch)	2,175	2,175	13,05	17,4
Summe	2,72	6,70	14,60	24,10

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 Kunststoffen¹⁵⁵. Diese Verbindungen werden als Stabilisatoren in speziellen Polyurethanen, Polyestern, RTV-Silikonem und PVC-Anwendungen eingesetzt. Bei einer angenommenen Migration von insgesamt 5 Prozent aus der Polymermatrix der Produkte wird ein maximaler TBT-Umwelteintrag von 875 kg/a über diesen Pfad abgeschätzt (UBA, 2000). Davon könnte ein Teil in die aquatische Umwelt gelangen.

Mögliche Eintragsquellen sind 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 (BgVV, 2000a). Als bisher gemessene Maximalkonzentration in Bekleidungstextilien (Polstereinsatz in Radlerhosen) wird ein Wert von 110 mg/kg angegeben (BgVV, 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 Silikondichtmassen nachgewiesen. Ursache der TBT-Belastungen können die in Mono- und Diorganozinnverbindungen

¹⁵⁴ Für flexible PVC Produkte (Bodenbelag, Wandbelag, Stahlbeschichtung, T-Shirt Aufdruck, u. a.) sind keine pfadbezogenen Emissionsdaten genannt.

¹⁵⁵ 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 TBTCI (Migration bei 40°C in die Raumluft). Untersuchungen zur Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Bodenbelägen im Auftrag des Verbandes kunststoffzeugender Industrie (VKE) ergaben für ein „worst case“-Szenario eine Emission von 0,013 mg/m²/Tag (FABES, 2000).

enthaltenen TBT-Verunreinigungen sein oder auch der Import TBT-belasteter Produkte aus anderen Staaten.

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, Wäscherei) zum anderen aber auch die Haushalte selbst zur Belastung nennenswert beitragen (Fürhacker et al., 1999)¹⁵⁶. Mersiowsky et al. (2001) untersuchten Deponiesickerwässer hinsichtlich der Belastung mit Organozinnverbindungen. TBT konnte dabei nur selten nachgewiesen werden mit Konzentrationen unter 1 µg/l. Im Rahmen des Forschungsvorhabens "Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von Gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen" wurden an zwei Abwasserbehandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen Messungen durchgeführt (MUNLV, 2004a). Es konnten im Zulauf und im Ablauf von beiden Anlagen keine TBT-Gehalte über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, jedoch im Faulschlamm, da sich TBT im Klärschlamm anreichert. Für Mono- und Dibutylzinn lagen die Werte in den Abwasserproben über der Bestimmungsgrenze (Monobutylzinn besitzt höchste Wasserlöslichkeit; MUNLV, 2004a). Für die Kläranlage Bottrop im Emschergebiet wurde im Zulauf 0,19 µg/l und im Ablauf 0,055 µg/l (Medianwerte) zinnorganischer Verbindungen gemessen (Eliminationsrate: 71 %; Getta, 2005). Bei TBT-Untersuchungen an Abläufen 13 sächsischer Kläranlagen lagen keine Proben im Jahr 2002 über der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l. Untersuchungen an Abläufen neun kommunaler Kläranlagen in Hessen im Jahr 2003 ergaben ebenfalls keine Werte über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,02 µg/l). Bei Untersuchungen an Klärschlämmen wiesen jedoch im Jahr 2002 sieben von 9 Proben TBT auf (Maximalwert: 0,042 mg/kg; Mittelwert: 0,028 mg/kg). Im Jahr 2003 wiesen alle neun Proben TBT auf mit einem Maximalwert von 0,0274 mg/kg und einem Mittelwert von 0,020 mg/kg (Übersicht bei ISA RWTH, 2005).

In einer umfangreichen Untersuchung von Klärschlämmen der Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen (80 % der Klärschlämme) konnte in fast allen Proben TBT nachgewiesen werden (s. Tabelle 192-6). In diesem Vorhaben wurden Proben aus 156 Kläranlagen untersucht, die aus Pressschlamm, Dickschlamm oder Dünnschlamm entnommen wurden (MUNLV, 2004b). Klärschlammuntersuchungen an 51 Kläranlagen in Deutschland (Zeitraum Mai 1999 bis Februar 2000) u. a. zu dem Gehalt an Organozinnverbindungen ergaben im Vergleich zu früheren Messungen und Literaturangaben einen Rückgang der Belastungen (in 46 von 50 Proben TBT-Konzentrationen > Nachweisgrenze; Mittelwert: 0,17 mg/kg TS; Median: 0,65 mg/kg TS). Zusätzliche Sielhautuntersuchungen zeigten für alle Organozinnverbindungen eine aus häuslichen Abwässern stammende Grundbelastung. In vorwiegend gewerblich oder industriell beeinflussten Probenahmestellen wurden signifikant höhere Konzentrationen an Dibutylzinnverbindungen und eingeschränkt auch Tributylzinnverbindungen festgestellt (Hartmann et al., 2004).

¹⁵⁶ Die Reinigungsleistung der Kläranlage konnte nicht genau bestimmt werden, da die Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenzen lagen.

Tabelle 192-5:

Untersuchungen zu organischen Zinnverbindungen im Abwasser und Faulschlamm von zwei Klärwerken in Nordrhein-Westfalen (24h-Mischproben; MUNLV, 2004a)

	Verbindung	Anzahl der Probenahmen	Befunde > BG	BG [µg/l]	Maximalwert [µg/l]	Median [µg/l]
Großklärwerk Köln-Stammheim						
Gesamtzulauf	Dibutylzinnkation	7	7	0,01	0,90	0,48
Ablauf Filter ¹⁵⁷		7	-	0,01	-	-
Gesamtzulauf	Monobutylzinnkation	7	7	0,01	0,37	0,23
Ablauf Filter		7	5	0,01	0,02	0,02
Klärwerk Düsseldorf-Süd						
Gesamtzulauf	Dibutylzinnkation	7	7	0,01	0,10	0,10
Ablauf Filter		7	-	0,01	-	-
Gesamtzulauf	Monobutylzinnkation	7	7	0,01	0,40	0,20
Ablauf Filter		7	7	0,01	0,08	0,07
Anlage	Stoff	n	Konzentration Median [µg/l]		Fracht Median [g/d]	
Belastung des Faulschlammes						
Köln	Tributylzinn	5	40		2,0	
Düsseldorf	Tributylzinn	1	68		1,2	

Tabelle 192-6:

TBT-Klärschlammuntersuchungen in Nordrhein-Westfalen (MUNLV, 2004b) (Konzentrationsangaben in mg/kg TR)

Untersuchte Proben	BG (mg/kg TR)	Proben > BG	Anteil Werte < BG in %	Untersuchte Kläranlagen	Zahl Kläranl. in denen TBT nachgewiesen wurde	Mittelwert Stoffkonzentration	Median	90. Perzentil	Maximum
198	0,005	193	3	156	151	0,033	0,027	0,065	0,3

Bei dem Einsatz von TBT als Antifouling-Mittel ist aufgrund der bestimmungsgemäßen Freisetzung des Stoffs nach Aufbringen auf den Schiffskörper 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 Emissionsrate von TBT aus SPC-Antifoulinganstrichen schwankt zwischen 0,1 und 2,8 µg/cm²*d (Krinitz/Stachel, 1999). Die vor 2002 geltenden Beschränkungen für TBT-haltige Anstriche von Booten 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)¹⁵⁸. Bei verschiedenen Kontrollen wurde auch festgestellt, dass trotz des seit mehreren Jahren bestehenden Verbots immer noch zinnorganische Antifouling-Farben für Sportboote verwendet wurden. Nach Angaben des schleswig-holsteinischen Umweltministeriums wurden bspw. im Februar 2000 bei 18 von 50 überprüften Booten unzulässige Antifoulingmittel ermittelt.

¹⁵⁷ "Ablauf Filter" entspricht Gesamtablauf der Anlage.

¹⁵⁸ Für den lokalen Bereich bspw. in Yachthäfen kam es jedoch zu deutlichen Verbesserungen.

Der Gesamteintrag von TBT in die Nordsee durch die Verwendung als Antifoulingfarbe wurde Ende der 90'er Jahre auf 45 t/a geschätzt (UMK-AG, 2000). Nach einer anderen Quelle lag der TBT-Eintrag in die Nordsee durch Schiffsverkehr bei 68 t/a, wobei der überwiegende Anteil dieser Emissionen während des Aufenthalts in Häfen entsteht (Davies et al., 1998). Für Niedersachsen wurde für die TBT-Belastung durch die das niedersächsische Wattenmeer passierende und niedersächsische Häfen anlaufende Schiffe eine Menge von 10-17 t pro Jahr angegeben. Dagegen wird der TBT-Eintrag ins Wattenmeer über die Flüsse mit ca. 100 kg/a als wesentlich geringer geschätzt (Niedersächsisches Umweltministerium, 2001). Diese Abschätzungen zeigen, dass die Auslaugung von Antifoulingfarben der in der Vergangenheit mit Abstand wichtigste Eintragsweg von TBT in die Umwelt darstellte, wobei zukünftig aufgrund des IMO-Verbots und der EU-Regelungen mit einem starken Rückgang der Einträge zu rechnen ist.

Die Relevanz der verschiedenen Anwendungsbereiche für den Eintrag von TBT in die Gewässer ist in Tabelle 192-7 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 %) ¹⁵⁹ 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 % 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 ist damit vermutlich Hauptverursacher der TBT-Belastungen in kommunalem Abwasser sein.

Tabelle 192-7: Relevanz der TBT-Anwendungsbereiche für Gewässerbelastungen

Anwendung	TBT-Verbrauchs-/ Emissionsmenge in Deutschland (D)	Eintragspfad	Trend
Antifoulingfarben	wichtigster Verwendungs- und Emissionsbereich in D; inzwischen national und auf EU-Ebene verboten (zur AFS-convention s. Kap. 2.3); Emissionen durch in Anwendung befindliche Anstriche bis Ende 2007	direkt; bei der Verarbeitung ggf. über Kläranlage	EU-weites Verbot ab 2003 bzw. 2008
Industrieller Holzschutz	in D und in der EU eingestellt; Emissionen durch Restbestände behandelter Hölzer und Importe möglich;	z.T. direkt, z.T. Kanalisation/ Kläranlage	abnehmend
Silikonichtmassen	in D bis 1999 geringe TBT-Mengen (< 10 t/a); (Rest-) Emissionen durch verbaute Materialien möglich	Kanalisation / Kläranlage	abnehmend

¹⁵⁹ Aufgrund der geringen Abbaubarkeit der TBT-Verbindungen wird davon ausgegangen, dass die bei der Abwasserbehandlung eliminierte Fracht vollständig in den Klärschlamm verlagert wird.

Textilausrüstung	in D seit 1999 eingestellt; ggf. Emissionen durch Textil-Importe sowie durch TBT-Verunreinigungen in anderen Organozinnverbindungen	Kanalisation / Kläranlage	unklar
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 Dispersionsfarben	in der EU verboten (Richtlinie 2002/62/EG)	Kanalisation / Kläranlage	abnehmend
Nicht-Biozid-Anw.: Org. 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	abnehmend aufgrund reduzierter TBT-Gehalte

193 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

- **Industrie**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Abwasserreinigung in Werften für den Übergangszeitraum, bis entsprechend dem IMO-Verbot keine TBT-haltigen Antifoulinganstriche mehr zu entfernen sind (eigener Anhang zur Abwasserverordnung für den Bereich Werften ist geplant).

- **Altlasten/Altbergbau**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Sanierung belasteter Sedimente in Gewässern bzw. Häfen (vgl. auch begonnene Arbeiten im Elbegebiet; ARGE, 2004).

- **Produkte:**

- **zusätzliche Ansatzpunkte:** Import von TBT-haltigen Textilien und Holz einschränken. Beschränkung sonstiger Verwendungen, wie z. B. Holzschutz.

194 Literatur

ARGE (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, 2004): Gewässergütebericht der Elbe 2004. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/04Guetebericht.pdf> (abgerufen am 29.06.2006)

ARGE Elbe (2004): Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See – Zahlentafel 2004. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/ZT04.pdf> (abgerufen am 09.10.2006)
 BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).

-
- 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).
- Bioplan (2003): Steuerbares elektrochemisches Bewuchsschutzsystem auf der Basis von pH-Änderungen. Auftraggeber: Umweltbundesamt.
- BMU- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Herrchen, M.; Klein, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA-Texte 68/02, Umweltbundesamt Berlin
- BUA (2003): BUA-Stoffbericht 238 (Ergänzungsberichte IX): Tributylzinnoxid (Bis-[tri-n-butylzinn]oxid). Beratungsgremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker.
- 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
- DBU – Deutsche Bundesstiftung Umwelt (2004): Ungiftige Schiffsanstriche ab sofort einsatzbereit. DBU Aktuell Nr. 1 / Januar 2004.
- EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)
- EPER (2004): EPER Review Report .
<http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf>
(abgerufen am 03.07.2006).
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/> (abgerufen am 25.04.2006)
- EU (2004): Source Screening of priority substances under the WFD. Results for Tributyltin.
http://forum.europa.eu.int/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/i-priority_substances/supporting_background/substance_screening&vm=compact&sb=Title
(abgerufen am 07.08.2006).
- EU-SCF – Scientific Committee on Food (2003): Potential risks from compounds used as catalysts in silicone-coated baking papers.
http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html
- FABES (Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen) (2000): Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Bodenbelägen. Untersuchungsbericht im Auftrag des Verbandes Kunststoffherstellender Industrie (VKE). München, Oktober 2000
- 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.
- 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
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 25.04.06).
- Gerigk, U. (2006): Persönliche Mitteilung, Chemtura Organometallics GmbH

-
- Getta, M., H.-G. Korber (2005): Art, Herkunft und Vorkommen gefährlicher Stoffe / endokrin wirksamer Substanzen in der aquatischen Umwelt. Fachtagung der Emscher Genossenschaft "Gefährliche Stoffe, neue Parameter", Oberhausen, 16.3.2005
- Greenpeace (2003): Consuming Chemicals – Hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 01/2003, Exeter, UK
- 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.
- Haskoning, Consulting Engineers (2004): Fact sheets on production, use and release of priority substances in the WFD.
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".
- IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (2005): Informationsdokumente zum internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002a): Kontamination von Rheinfischen 2000. Bericht Nr. 124-d.
- IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002b): Rhein: Bestandsaufnahme der Einträge prioritärer Stoffe 2000. IKSR, Koblenz
- IKSR (2004): Vergleich des Istzustandes des Rheins 1990 bis 2001 mit den Zielvorgaben. Bericht Nr. 143d. http://www.iksr.de/uploads/media/IKSR_Bericht_Nr_143d.pdf (abgerufen am 17.07.2006)
- ISA RWTH (2005): Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen. Bericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, NRW
- Kaiser, T.; Schwarz, W.; Frost, M. (1998): Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials. Berlin: Logos Verlag
- 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
- Kuch, H; Ballschmiter (1999): Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs. Arbeitsbericht Nr. 151/September 1999, Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- Lepper, P.; Sohn, H.; Steinhilber, 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

-
- Mersiowsky, I.; Brandsch, R.; Ejlertrsson, J. (2001): Organic Compounds in the Environment. J. Environ. Qual., Vol. 30, September-October 2001d
- MUNLV (2004a): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. MUNLV, NRW.
- MUNLV (2004b): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung.
- Nehring, S. (2001): Antifouling oder Bioinvasion: Das TBT-Dilemma. Wwt Awt 2/2001.
- 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
- RPA (2005): Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final Report prepared for the European Commission.
- Sattelberger, R. (2002): Organozinnverbindungen in der Aquatischen Umwelt. UBA- Österreich, BE-214.
- 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 (1995): Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe. Texte 38/95, Umweltbundesamt Berlin
- UBA (2000): 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 (2004): Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach DIN EN ISO 14024 zu ausgewählten Produktgruppen. Teilvorhaben 3: Biozidfreie Antifouling (AF)-Produkte. TEXTE 45/04, ISSN 0722-186X
- UBA (2005): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft. Zeitraum 2002 – 2004. http://www.wasserblick.net/servlet/is/34533/Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_RL76-464-EWG_02-04.pdf
- UMK-AG – Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (2000): Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan. Abschlussbericht. BMU, Bonn

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Trichlorbenzol

Übersicht

Trichlorbenzole werden in Deutschland produziert und nur noch als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Herbiziden und Farbstoffen sowie als Prozesslösemittel in geschlossenen Anlagen verwendet. In der Vergangenheit wurde 1,2,4-Trichlorbenzol außerdem als Lösungsmittel, Farbstoff-Carrier und Korrosionshemmstoff eingesetzt. 1,2,4-Trichlorbenzol ist als gesundheitsschädlich und umweltgefährlich eingestuft. Die Emissionen sind seit 1985 deutlich zurückgegangen. Der wichtigste Emissionspfad ist die atmosphärische Deposition.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch
(Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Trichlorbenzol

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	451
2	Stoffspezifische Regelungen	453
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	453
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer.....	454
2.3	Bezogen auf Emissionen in die Luft.....	456
2.4	Bezogen auf Emissionen aus Produkten	456
3	Monitoring-Ergebnisse	457
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	457
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften.....	457
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment	458
4	Produktion und Verwendung	459
4.1	Produktion in Deutschland und Europa.....	459
4.2	Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa	460
5	Emissionen in Gewässer.....	460
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	463
7	Literatur	464
195	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	

Trichlorbenzol kommt in drei unterschiedlichen Isomeren vor. In der Liste der prioritären Stoffe sind das Isomerengemisch und 1,2,4-Trichlorbenzol als Einzelstoff unter den zu überprüfenden prioritären Stoffen aufgeführt.

Tabelle 195-1: Stoffeigenschaften von Trichlorbenzol (Frimmel et al., 2002; Merck, 2001; Ullmann, 2006; Wijk et al., 2005)

Hauptname:	1,2,4-TCB	1,2,3-TCB	1,3,5-TCB	TCB
Einordnung WRRL	Prioritärer Stoff			
CAS- Nummer	120-82-1	87-61-6	108-70-3	12002-48-1
IUPAC- Name				
EINECS- Nummer	204-428-0	201-757-1	203-686-6	234-413-4
Atomgewicht	-			
Molekulargewicht	181,44 g/mol			
Aggregatzustand	flüssig	Flocken	Flocken	flüssig
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften				
Farbe	farblos			
Geruch	schwach aromatisch			
Wasserlöslichkeit	36 - 100 mg/l (20°C)			
Fettlöslichkeit				
Dichte	1,456 g/cm ³ (20°C)			
Dampfdruck	0,03 kPa (20°C)			
Schmelzpunkt	17°C	52-55°C	63-65°C	
Siedepunkt	213°C			
Brennbarkeit	erst bei höheren Temperaturen			
Explosivität	-			
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolyse: DT50: 3,4 Jahre Abbau im Flusswasser: 2,1 – 28 Tage			
Sorptionsverhalten (K _D -Wert)	Schwebstoffe: 300 - 760 l/kg			
Bioakkumulation	1,2,4-TCB besitzt mit lg K _{OW} = 4,10–44,21 u. BCF zwischen 50 u. 4420 ein Bioakkumulationspotential			
Toxizität / Ökotoxizität	Akute Toxizität: Ratte (oral) LD ₅₀ 756–1.112 mg/kg, Fische LC ₅₀ (96 h) 1,5–21 mg/L, Kleinkrebse (Daphnia magna) EC ₅₀ (48 h) 1,7–50 mg/L, Algen EC ₅₀ (96 h) 1,4 mg/L, Schadwirkungen an Bakterien je nach Testart 0,2 bis über 500 mg/L			
Einstufung:				
Wassergefährdungsklasse	3			
MAK-Wert ¹⁶⁰	MAK 3,8 mg/m ³ (alle Isomeren ohne 1,2,4-TCB: 38 mg/m ³)			
Kennzeichnung	Xn, N			
R+S Sätze	R 22-38-50/53 S (2-)23-37/39-60-61			

¹⁶⁰ Seit 1. Januar 2005 besteht mit dem Inkrafttreten der neuen Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept mit gesundheitsbasierten Grenzwerten (Arbeitsplatzgrenzwert, Biologischer Grenzwert). Die alten Bezeichnungen MAK-Werte und BAT-Werte sind bis zur vollständigen Umsetzung der Verordnung als Richt- und Orientierungsgrößen weiter zu verwenden (BGIA, 2006).

196 **Stoffspezifische Regelungen**

196.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Nach §7a ist eine wasserrechtliche Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser nur zu erteilen, wenn die Schadstofffracht entsprechend dem Stand der Technik verringert wird. Die entsprechenden emissionsbezogenen Anforderungen nach dem Stand der Technik werden in der **Abwasserverordnung (AbwV, 2004)** festgelegt. Die AbwV dient außerdem der Umsetzung diverser EG Richtlinien, u.a. 76/464/EWG und 86/280/EWG und legt Analyseverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung fest. Im Anhang 48 sind im Teil 10 Anforderungen für halogenorganische Verbindungen inklusive Trichlorbenzol angegeben. Der Grenzwert beträgt für die Herstellung von Trichlorbenzol (TCB) durch Dehydrochlorierung von HCH und/oder Verarbeitung von TCB 10 mg/l und bei der Herstellung und/oder Verarbeitung von Chlorbenzolen durch Chlorierung von Benzol 0,5 mg/l.
- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Trichlorbenzol: prioritär.
- **EU-Gewässerschutzrichtlinie 2006/11/EG** (ehemals RL **76/464/EWG**): Verschmutzung infolge der Ableitung gefährlicher Stoffe in Gewässer soll beseitigt werden.
- **EU-Richtlinie über Grenzwerte und Qualitätsziele für die Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe 86/280/EWG:** Für die Produktion von TCB durch Dehydrochlorierung von HCH und/oder Verarbeitung von TCB werden Grenzwerte von 10 g pro Tonne Produktionskapazität als Monatswert bzw. 20 g/t und 2 mg/l als Tageswert festgelegt. Bei der Produktion und/oder Verarbeitung von Chlorbenzolen durch Chlorierung von Benzol müssen 0,5 g pro Tonne Verarbeitungskapazität und 0,05 mg/l eingehalten als Monatswert eingehalten werden (Tageswerte 1g/t bzw. 0,1 mg/l). Das Qualitätsziel liegt bei 0,4 µg/l.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.
- **EU-EPER-Entscheidung 2000/479/EG:** Aufbau eines Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) gemäß EG-RL 96/61. Emissionen größer als 10 kg TCB/Jahr in die Luft müssen gemeldet werden.
- **EU-E-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Trichlorbenzol in die Luft: 10 kg/Jahr und in Gewässer: 1 kg/Jahr. Erstes Berichtsjahr ist 2007, die Berichte der Mitgliedsstaaten an die Kommission müssen danach innerhalb von 18 Monaten abgegeben werden.

196.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1). In Tabelle 2-2 ist die Gewässergüteklassifikation für die drei Trichlorbenzole für das Schutzgut mit der strengsten Zielvorgabe aufgeführt (Trinkwasserversorgung). Die anzustrebende Zielvorgabe für die deutschen Gewässer ist die Güteklasse II (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser – LAWA, 1998a).

Tabelle 196-1: Zielvorgaben (ZV) für Trichlorbenzole im Wasser ($\mu\text{g/l}$) bzw. Schwebstoff (mg/kg)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	1,2,3-TCB: 8 $\mu\text{g/l}$ 1,3,5-TCB: 20 $\mu\text{g/l}$ 1,2,4 TCB: 4 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Deutschland	ZV	T	1,2,3-TCB: 1 $\mu\text{g/l}$ 1,3,5-TCB: 0,1 $\mu\text{g/l}$ 1,2,4 TCB: 1 $\mu\text{g/l}$	LAWA, 1998a
Rhein	ZV	T, A, F	0,1 $\mu\text{g/l}$	IKSR, 1993
Elbe	ZV	A	1,2,3-TCB: 8 $\mu\text{g/l}$ 1,3,5-TCB: 20 $\mu\text{g/l}$ 1,2,4 TCB: 4 $\mu\text{g/l}$	IKSE, 1998
Elbe	ZV	T, F, B	1,2,3-TCB: 1 $\mu\text{g/l}$ 1,3,5-TCB: 0,1 $\mu\text{g/l}$ 1,2,4 TCB: 1 $\mu\text{g/l}$	IKSE, 1998
Donau	ZV		1,6 mg/kg	StMUGV, 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,4 $\mu\text{g/l}$ ZHK: 4,8 $\mu\text{g/l}$	EU, Entwurf 2005
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,4 $\mu\text{g/l}$ ZHK: nicht anwendbar¹⁶¹	EU, Entwurf 2006
EG	ZV		0,4 $\mu\text{g/l}$	Richtlinie 86/280/EWG

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, S = „Schwebstoffe/Sedimente“, T = „Trinkwasserversorgung“, F = „Berufs- und Sportfischerei“, B = „Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen“; kursiv: Gesamtkonzentrationen aus Schwebstoffzielvorgaben berechnet (25 mg/l Schwebstoff).

JD = Jahresdurchschnitt

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

UQN = Umweltqualitätsnorm

EU, Entwurf 2005 = Draft for consultation of the Directive on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy, Entwurf Juli 2005. (zitiert nach BMU, 2006)

¹⁶¹ Begründung nach Entwurf 2006: "Ist für die ZHK-UQN „nicht anwendbar“ angegeben, bieten die JD-UQN-Werte auch bei kurzfristigen Verschmutzungshöchstwerten ausreichenden Schutz, da sie deutlich niedriger sind als die auf der Grundlage der akuten Toxizität gewonnenen Werte."

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}

Tabelle 196-2: Güteklassifikation von Trichlorbenzolen in der Wasserphase nach der strengsten Zielvorgabe (für Trichlorbenzol Schutzgut Trinkwasserversorgung) (LAWA, 1998a)

Güteklasse - GKL		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
1,2,3-Trichlorbenzol	µg/kg	„0“	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8
1,3,5-Trichlorbenzol	µg/kg	„0“	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8
1,2,4-Trichlorbenzol	µg/kg	„0“	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8

Tabelle 196-3: Übersicht über Monitoring-Ergebnisse für die prioritären Stoffe in Deutschland (Ergebnisse der Länderabfrage 2005 nach Lehmann, Vietoris, 2006: Zahlen entsprechen Anzahl der Bundesländer)

	Ergebnisse Länderabfrage 2005			sonstige Monitoring-Ergebnisse	Gesamtbewertung
	unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme ¹⁶²	UQN – Juni 2005 ¹⁶³		
Trichlorbenzole		- (8)	- (5)	-	-

! : relevant; ? : unklar; - : nicht relevant; k. A.: keine Aussage möglich

196.3 Bezogen auf Emissionen in die Luft

- **BImSchV - 11. Bundesimmissionsschutzverordnung:** Verordnung über Emissionserklärungen und Emissionsberichte: Bei einer Überschreitung des Schwellenwertes von 10 kg Trichlorbenzol pro Jahr ist zu berichten.

196.4 Bezogen auf Emissionen aus Produkten

- **EU-Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:** in der 28. Änderungsrichtlinie zur Beschränkungsrichtlinie (2005/59/EG) wurde Trichlorbenzol beschränkt: Es darf nicht als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen in einer Massenkonzentration von 0,1 % oder mehr in den Verkehr gebracht oder verwendet werden, ausgenommen 1. als Synthese-Zwischenprodukt, 2. als Prozesslösemittel in geschlossenen chemischen Anwendungen für Chlorierungsreaktionen oder 3. zur Herstellung von 1,3,5-Trinitro-2,4,6-triaminobenzol (TATB).
- **Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV):** In dem Entwurf zur zehnten Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 8. März 2006 wird die Änderungsrichtlinie zur Beschränkungsrichtlinie umgesetzt: 1,2,4-Trichlorbenzol und Zubereitungen mit einem Massegehalt von 0,1 % oder mehr 1,2,4-Trichlorbenzol dürfen ab dem 15. Juni 2007 nicht in den Verkehr gebracht werden. Ausnahmen werden wie in der Beschränkungsrichtlinie aufgeführt.

¹⁶² Angaben von 12 Bundesländern

¹⁶³ Angaben von 7 bzw. 9 Bundesländern; Angaben zu Schwermetallen unter Vorbehalt (Gesamtwasserprobe); Angaben zu PAK unterschiedlich je nach Einzelsubstanz

197 Monitoring-Ergebnisse

197.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

DIN 38407-F 2 (Ausgabe Februar 1993): Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen. Mit der Gaschromatographie lassen sich die Trichlorbenzole bis zu einer Bestimmungsgrenze von 0,003 bis 0,1 µg/l im Wasser nachweisen (LFUG, 2002; IKSE, 2005).

197.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Die Bewertung von Trichlorbenzol-Belastungen erfolgt anhand der von der LAWA (1998b) erarbeiteten chemischen Gewässergüteklassifikation Tabelle 2-2). Seit 1992 werden an einer wachsenden Zahl von LAWA-Messstellen Schwebstoffuntersuchungen durchgeführt (1992:31; 2004:100). Die Güteklasse II und besser wurde für das 1,3,5-Trichlorbenzol in 2004 an bis zu 10 % der LAWA-Messstellen nicht erreicht (BMU, 2006). Für die anderen beiden Isomere wurde die Güteklasse erreicht.

Tabelle 197-1: Überschreitungshäufigkeit im Zeitraum 2002 - 2004 von a) Zielvorgaben (ZV A = schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“, ZV T = Schutzgut „Trinkwasserversorgung“), b) gemeinschaftlich geregelten Qualitätszielen der Tochterrichtlinien der Gewässerschutzrichtlinie 76/464 (EGQZ), c) Umweltqualitätsnormen für den ökologischen Zustand WRRL, Entwurf Juli 2005 (UQN = Mittelwertnorm, ZHK-UQN = Maximalwertnorm) (nach BMU, 2006)

Zielwerte für	ZV A	ZV T	EGQZ	UQN	ZHK-UQN
1,2,3-Trichlorbenzol	8 µg/l	1 µg/l	0,4 µg/l	0,4 µg/l	4,8 µg/l
1,3,5-Trichlorbenzol	20 µg/l	0,1 µg/l			
1,2,4-Trichlorbenzol	4 µg/l	1 µg/l			
Überschreitungshäufigkeit	Einhaltung	für 1,3,5-TCB: an bis zu 10 % der Messstellen	für 1,3,5-TCB: an bis zu 10 % der Messstellen	für 1,3,5-TCB: an bis zu 10 % der Messstellen	Einhaltung
EGQZ, UQN und ZHK beziehen sich auf die Summe Trichlorbenzole, Vergleichswert für EGQZ und UQN = 0,1 µg/l, für ZHK-UQN = 1,2 µg/l					

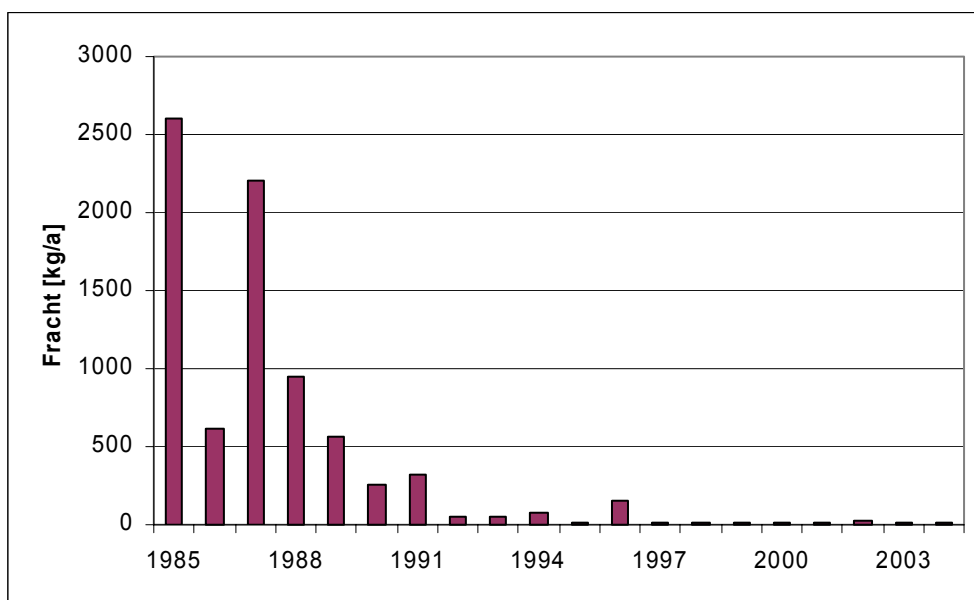
Die Belastungssituation der Oberflächengewässer hinsichtlich der prioritären Stoffe wurde von den Bundesländern im Rahmen der Bestandsaufnahmen zur Wasserrahmenrichtlinie bewertet. Teilweise wurden dazu zusätzliche Untersuchungsprogramme initiiert. Von Seiten der LAWA erfolgte in 2005 eine Länderabfrage zu den Bewertungsergebnissen. Zusätzlich wurde abgefragt, wie von Seiten der Bundesländer die Relevanz der prioritären Stoffe aufgrund der im Juni 2005 als Entwurf vorliegenden Qualitätsnormen eingeschätzt wird. 1,2,3-Trichlorbenzol

wurde von 8 Bundesländern bei der Bestandsaufnahme als nicht relevant eingeschätzt; auch bezüglich der Qualitätsnormen wurde Trichlorbenzol als nicht relevant eingeschätzt. (Angaben nach Lehmann, Vietoris, 2006). Zu beachten ist, dass in den Ländern teilweise unterschiedliche Analyse- und Auswertungsverfahren sowie unterschiedliche Bewertungskriterien verwendet wurden.

197.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer/Sediment

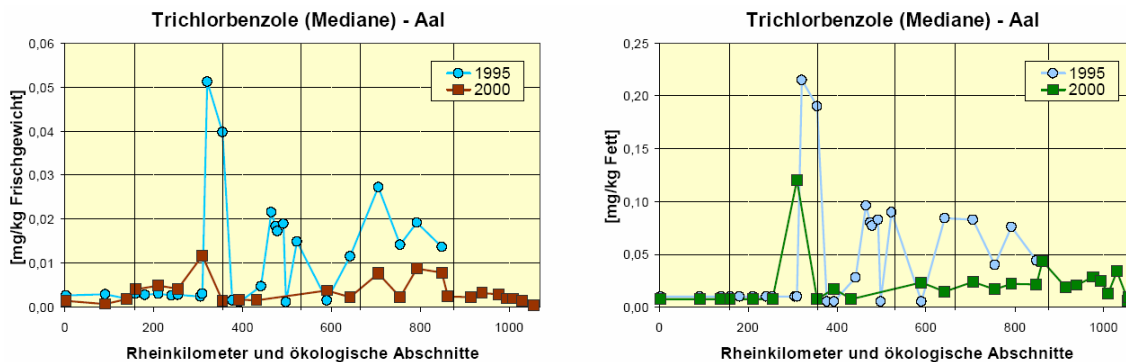
Die Konzentrationen von 1,2,4-Trichlorbenzol in der Umwelt sind tendenziell rückläufig. Dies wird deutlich, wenn man die Frachten in der Elbe seit den 80er Jahren betrachtet.

Abbildung 197-1: 1,2,4-Trichlorbenzol Schnackenburg Elbe (ab 1994 alle Zahlenangaben „kleiner als“, IKSE, 2006)



Im Rhein wurde Trichlorbenzol in Aalen gemessen, und bei 55 % lagen die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze (BG meist 0,005 mg/kg Fett) (IKSR, 2002). Die höchsten Konzentrationen waren in Gamsheim (Rh-km 309) festzustellen (s. Abbildung 197-2).

Abbildung 197-2: Mediane der Konzentrationen an Trichlorbenzol in Aalen im Rheinverlauf (IKSR, 2002)



198 Produktion und Verwendung

Alle Herstellungsprozesse von Trichlorbenzol führen zu einem Gemisch der drei isomeren Trichlorbenzole sowie höher und geringer ~~chlorierten~~-Benzolen. In der Vergangenheit wurde Trichlorbenzol sowohl in Form der einzelnen Isomere als auch als Mischung verkauft. Natürliche Quellen für Trichlorbenzole in der Umwelt sind nicht bekannt.

198.1 Produktion in Deutschland und Europa

Nachdem Atofina in Frankreich seine Produktion 2002 eingestellt hat, ist die Lanxess GmbH (früher Bayer AG) der einzige Hersteller in West-Europa (OSPAR, 2005). 1,2,4-Trichlorbenzol wird bei der direkten Chlorierung von Benzol zusammen mit Dichlorbenzol hergestellt (EuroChlor, 2002). In der Vergangenheit wurde TCB auch bei der Produktion von Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) hergestellt, indem die als Insektizid nicht aktiven Isomere zu TCB weiterverarbeitet wurden (EU, 2003). Die EU Produktion von 1,2,4-Trichlorbenzol lag 1994 schätzungsweise bei 7.000 bis 10.000 Tonnen. Die Produktion von 1,2,3-Trichlorbenzol betrug schätzungsweise 2.000 Tonnen, die von 1,3,5-Trichlorbenzol ca. 200 Tonnen. 50 – 80 % des produzierten TCBs wurde nach außerhalb Europas exportiert. Die 1,2,4-TCB-Produktion lag im Jahr 2003 bei 3.000 Tonnen und liegt derzeit deutlich darunter (Lanxess GmbH, 2006).

Tabelle 198-1: Produktion und Außenhandel von 1,2,4-Trichlorbenzol

Tonnen	1983	1988	1993	1995	2003
Produktion	17.000	14.000	9.000	6.000	3.000
Importe	500	-	-	-	-
Exporte	7.000	7.000	5.000	3.500	3.000

198.2 Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa

- **Zwischenprodukt in der Chemischen Industrie:** Trichlorbenzol wird in Europa nur noch von der Lanxess GmbH (vormals Bayer AG) in Deutschland hergestellt, welche das Produkt nur an Kunden abgibt, die vor der Lieferung in schriftlicher Form bestätigen, dass sie den Stoff nur als Zwischenprodukt einsetzen. Es dient zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Pigmenten und Farben.
- **Textilindustrie:** Trichlorbenzol wird nach Angabe des „Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity, and the Environment“ in Europa nicht mehr in der Textilindustrie eingesetzt (OSPAR, 2005). Bei einem Forschungsprojekt in Dänemark fanden sich aber sowohl 1,2,3- als auch 1,2,3,4-Trichlorbenzol in Textilien (EU, 2002). In Deutschland wird TCB seit 1996 nicht mehr zur Verwendung als Farbstoff-Carrier („Schlepper“) vermarktet (Bayer AG, 1996).
- **Transformatoröle:** In der Vergangenheit enthielten Transformatorenöle, die aus mittel- bis hochviskosem technischem PCB bestanden, zur Verringerung der Viskosität 10 bis 20 % Trichlorbenzol. Handelsnamen waren z. B. Arochlor 1242 (USA, Chloranteil 42 %, Siedebereich 325 - 366 °C), Clophen (BRD), Askarel (Mischung aus PCB mit Chlorbenzolen). Restbestände dieser Transformatoren, die durch Überdruckventile offene Anwendungen darstellen, sind noch im Einsatz (LfW, 2001).

199 Emissionen in Gewässer

Trotz der geringen Einträge aus industrieller Produktion werden, möglicherweise aufgrund von Abbauvorgängen (z. B. von Lindan oder höher chlorierten Benzolen, siehe BUA, 1990; BUA, 1987) bzw. sonstiger diffuser nicht spezifizierter Einträge in der Nordsee bis zu 6 ng/L, in westdeutschen Oberflächengewässern bis zu 0,18 µg/L, in Rheinsedimenten bis zu 1000 µg/kg, in der Atmosphäre bis zu 0,15 µg/m³ gemessen (Roempp, 2005). Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. -quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

Kategorie 1: Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;

Kategorie 2: unzureichende Informationslage für eine Einstufung;

Kategorie 3: Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 199-1: Relevante Emissionspfade für Trichlorbenzol – Ergebnisse der EU-Arbeiten

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	2	
Punktförmige Emissionsquellen		
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU)	1	
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)		Keine EPER-Meldungen
Produktion von TCB durch Dehydrochlorierung	1	
Produktion und/oder Verwendung von Chlorbenzolen durch Chlorierung	2	
Verwendung von TCB as Zwischenprodukt	1	
Verwendung von TCB als Farbstoffträger, Lösemittel, Korrosionsinhibitor, Schmiermittel, Klebstoff und Wämeträger-Medium	1	Keine Verwendung mehr
Herstellung von Pestiziden und Pflanzenschutzmittel	2	
Herstellung von Farben und Pigmenten	1	
S10 Müllbehandlung		
S10.1 Deponien	2	
S10.2 Abfallentsorgung	2	
S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)		
S11.1 Belastete Sedimente	2	
S11.2 Belastete Böden	2	
Emissionen in die Atmosphäre		
A5 Aus Industrie (IVU-	1	EPER Emissionen für zwei deutsche Standorte

Anlagen)		
A6 Aus Industrie (Nicht-IVU-Anlagen)	1	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Die Ergebnisse des europäischen Emissionsinventars EPER zu den industriellen Emissionen für Trichlorbenzol sind in Tabelle 19-2 zusammengefasst. Die beiden einzigen Meldungen, Luftemissionen aus der chemischen Industrie, stammen für die Clariant (4.1) und die BASF AG (4.2/4.3) aus Deutschland. Nach einem Bericht, zum EPER, in dem die der Industriestruktur gemäß wahrscheinlichen Emissionen geschätzt und mit den von der Industrie gemeldeten verglichen wurden, werden TCB-Emissionsmeldungen aus dem Bereich Oberflächenbehandlung vermisst (EPER, 2004).

Tabelle 199-2: Industrielle Trichlorbenzolemissionen in Europa und Deutschland an die Luft (EPER, für das Jahr 2001)

	Europäische Union								Deutschland								% D an EU
	Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		Luft		Wasser direkt		Wasser indirekt		Gesamt		
IVU	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	kg/a	%	
4.1	40	56	0	0	0	0	40	56	40	56	0	0	0	0	40	56	100
4.2/4.3	32	44	0	0	0	0	32	44	32	44	0	0	0	0	32	44	100
Σ	72	100	0	0	0	0	72	100	72	100	0	0	0	0	72	100	100

IVU Quellenkategorien nach IVU-Richtlinie 96/61/EG, Anhang I

4.1. Organische chemische Grundstoffe

4.2./4.3. Anorganische chem. Grundstoffe oder Düngemittel

Bei einer Untersuchung zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen in NRW wurden in keiner Probe Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l gemessen (MUNLV, 2004). Eine Untersuchung von Klärschlämmen in Hessen zeigte eine deutliche Abnahme im Zeitraum von 1985 bis 1988, vergl. Tabelle 199-3 (Kröber et. al., 1990).

Tabelle 199-3: 1,2,4-Trichlorbenzol in hessischen Klärschlämmen und Abwasser

		1985	1987	1988
Abwasser [ng/l]	Zulauf Bad Hersfeld		2.000	≤ 500
	Ablauf Bad Hersfeld		70	20
Klärschlamm [µg/kg TS]	Limburg	16.300	67	8
	Bad Hersfeld	17.900	4.600	20

Nach Hamburger Untersuchungen 1998 wurde für 1,2,4-Trichlorbenzol im Sediment in der Elbe, im Hafen und im größten Teil der innerstädtischen Gewässer ein Anstieg der Belastung registriert, nur im Billbrookkanal und im Billekanal - städtische Gewässer, die 1992/93 eine sehr hohe Sedimentbelastung von 1800 bzw. 1480 µg/kg aufwiesen - zeigte sich eine abnehmende Tendenz (Hamburg, 1999). 500 µg/kg wurden nicht überschritten.

200 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt. Es wird dabei zwischen den verschiedenen Emissionsquellen Luftemissionen/atmosphärische Deposition, urbane Flächen, kommunale Kläranlagen, industrielle Einleitungen, Altlasten und Produkte unterschieden.

• Industrie

- **wichtige laufende Maßnahmen:** Umsetzung IVU-Richtlinie (ab 30.10.2007 sind auch bestehende Anlagen auf der Grundlage der BVT zu betreiben; außerdem Revision der BVT-Blätter)
- **zusätzliche Ansatzpunkte:**
auf EU-Ebene: IVU-Anlagen: bessere Integration der

Emissionsanforderungen bei der BREF-Erstellung; Nicht-IVU-Anlagen:
Informationsprozesse (Leitfaden)

- **Produkte:**

- **wichtige laufende Maßnahmen: Beschränkungsrichtlinie 76/769/EWG:**
nur noch Nutzung von TCB als Synthese-Zwischenprodukt und in geschlossenen chemischen Anwendungen

201 Literatur

Bayer AG (1996): Risk assessment report on 1,2,4-trichlorobenzene. Draft June 1996.

BGIA (2006): BGIA Report 1/2006: Gefahrstoffliste 2006: Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. http://www.hvbg.de/d/bia/pub/rep/rep05/pdf_datei/biar0106/rep1_2006.pdf (abgerufen am 18.09.2006).

BMU, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2006): Wasserwirtschaft in Deutschland.

Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.

BUA: BUA-Stoffbericht, Nr. 53 (o-Dichlorbenzol), Weinheim: VCH Verlagsges. 1990.

BUA: BUA-Stoffbericht, Nr. 17 (1,2,4-Trichlorbenzol), Weinheim: VCH Verlagsges. 1987

EPER (2001): Europäisches Schadstoffemissionsregister. www.eper.de (abgerufen am 19.04.2006)

EPER (2004): EPER Review Report. <http://www.eper.cec.eu.int/eper/documents/EPER%20Review%20report,%20final.pdf> (abgerufen am 03.07.2006).

EU (2001): Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG

EU (2002): EU Risk reduction strategy for TCB-PBT properties of 1,2,4-trichlorobenzene prepared by the Danish EPA aus OSPAR 2005

EU (2003): EU RAR Final Risk Assessment Report 1,2,4-Trichlorobenzene. EU Final Report, Vol. 26, prepared by the Danish EPA

EuroChlor (2002): euro Chlor Risk assessment for the Marine Environment OSPARCOM Region – North Sea. 1,2,4-Trichlorobenzene. April 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

Hamburg (1999): Gewässergütebericht Hamburg 1999. http://fnh.hamburg.de/stadt/Aktuell/behoerden/bsg/hygiene-umwelt/umwelt/wasser/berichte/guetebericht_1999/guetebericht_1999_summary.html

IKSE – Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (1998): Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe".

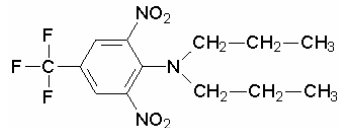
IKSE (2006): Persönliche Mitteilung

IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2000): Zielvorgaben 2000.

-
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2002): Kontamination von Rheinfischen 2000. Bericht Nr. 124-d. http://www.iksr.org/uploads/media/bericht_nr124d.pdf (abgerufen am 29.06.2006)
- Internationale Kommission zum Schutz der Elbe: Informationsdokumente zum Internationalen Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005. <http://elise.bafg.de/servlet/is/6049/>
- Kröber, B.; Häckl, M. (1990): Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche, organische Stoffe in Abwassereinleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen. Untersuchungszeitraum 1985 bis 1988. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft 96.
- Lanxess GmbH (2006): persönliche Mitteilung
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998a): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band II (Schwermetalle). Kulturbuchverlag, Berlin.
- LAWA - Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1998b): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin.
- Lehmann, M.; Vietoris, U. (2006): Prioritäre Stoffe – Ergebnisse Länderabfrage 2005. Vortrag im Rahmen des Workshops "Emissionsminderungsmaßnahmen für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Bestandsaufnahme und Handlungsoptionen", 30.05.2006, abrufbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/stoffhaushalt/ws-prio-stoffe.htm>
- LfUG, Sächsisches Landesamt für Umwelt- und Geologie: Bewertung der Gewässerbelastung im Elbeeinzugsgebiet. August Hochwasser 2002.
- LfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft): Merkblatt Nr. 3.8/1 - Untersuchung und Bewertung von Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Gewässerverunreinigungen - Wirkungspfad Boden-Gewässer. Stand 31. Oktober 2001
- Merck (2001). Sicherheitsdatenblatt. Aus CD-ROM 2001/1.
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen) (2004): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Düsseldorf, März 2004
- OSPAR: OSPAR Commission: OSPAR Hazardous Substances Series Trichlorobenzene - 2005 update
- Römpf (2002): Römpf Chemie Lexikon. G. Thieme Verlag, Stuttgart – RÖMMP Online.
- StMUGV (2000): Gewässerbeschaffenheit in Bayern – Fließgewässer. Bayrisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2006): Chlorinated Hydrocarbons, online version, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Wijk, D. van; Cohet, E.; Gard, A., Caspers, N.; Ginkel, C. van, Thompson, R., Rooij, C. de; Garny, V., Lecloux, A. (2006): 1,2,4-Trichlorbenzene marine risk assessment with special emphasis on the Ospamcom region North Sea. Chemosphere 62, 1294-1310

Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie

Datenblatt Trifluralin



Übersicht

Trifluralin ist ein selektives Bodenherbizid, das im Rahmen der Umsetzung der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde.

In deutschen Monitoringprogrammen für Grund- und Oberflächengewässer wurden die LAWA-Zielvorgaben für Trifluralin im Zeitraum von 2001-2003 weder für die Trinkwasserversorgung noch für Oberflächengewässer überschritten. Bei mindestens 50 % der Messstationen der Oberflächengewässer liegt jedoch die Bestimmungsgrenze oberhalb der Zielvorgabe.

Der Inlandabsatz für Trifluralin lag 2005 zwischen 100 und 250 Tonnen. Relevante Emissionspfade sind atmosphärische Deposition und Einträge über landwirtschaftliche Flächen. Die wichtigsten Ansatzpunkte zur Emissionsminderung sind Maßnahmen im Bereich der Landwirtschaft, wie verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis sowie die Förderung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen.

September 2006

Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Thomas Hillenbrand, Frank Marscheider-Weidemann, Manuel Strauch (Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung),
Kerstin Heitmann, Dr. Jochen Matthes (Ökopol - Institut für Ökologie und Politik)

Prioritäre Stoffe: Datenblatt Trifluralin

1	Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung	471
2	Stoffspezifische Regelungen	472
2.1	Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität	472
2.2	Qualitätsziele für Oberflächengewässer	473
2.3	Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte	473
3	Monitoring-Ergebnisse	474
3.1	Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)	474
3.2	Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften	474
3.3	Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment	474
4	Produktion und Verwendung	475
4.1	Produktion in Deutschland und Europa	475
4.2	Zulassung und Verwendungen	475
5	Emissionen in Gewässer	475
6	Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen	478
7	Literatur	479

202 Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung

Tabelle 202-1: Stoffeigenschaften von Trifluralin (GESTIS; EU Kommission (2005); Perkow (1999), ESIS (2006))

Hauptname:	Trifluralin
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	1582-09-8
IUPAC- Name	2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluoromethyl) aniline
EINECS- Nummer	216-428-8
Summenformel	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄
Molekulargewicht	335,28 g/mol
Aggregatzustand	Fest
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Farbe	Gelb bis orange
Wasserlöslichkeit	0,221 mg/l (20°C)
Dampfdruck	0,01 Pa (25°C)
Schmelzpunkt	49 °C
Siedepunkt	96-97 °C bei 2,4 hPa
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Im Wasser: hydrolysestabil bei pH 3, 6 und 9 (52 °C). Im Boden: DT50 = 170d.
Sorptionsverhalten (KOC-Wert)	8.700 l/kg
Bioakkumulation (log Pow, BCF)	logPow = 5,07BCF (Fisch): 5000 - 6000
Aquatische Toxizität	NOEC (Fisch) = 0,3 µg/l
Einstufung:	
Klassifizierung	Xi: reizend; N: umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	2
MAK-Wert	Nicht gelistet (TRGS 900)
R+S Sätze	R36-43-50/53 S2-24-37-60-61

Toxizität und Umweltverhalten

Trifluralin zeigt gegenüber Algen, Kleinkrebsen und Fischen annähernd die gleiche hohe Toxizität. Akute oder chronische Risiken für die menschliche Gesundheit wurden nicht festgestellt (OSPAR 2005).

Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit wird Trifluralin schnell adsorbiert oder in die Luft emittiert, wo es dem photolytischen Abbau ausgesetzt ist. In Wasser ist Trifluralin sehr stabil und in Sediment und Boden persistent. Der Stoff bildet unter aeroben Bedingungen einige stabile Metaboliten, eine Mineralisierung findet kaum statt.

Aufgrund der Persistenz in Sedimenten, des hohen Bioakkumulationspotenzials und der hohen aquatischen Toxizität wurde Trifluralin im Rahmen der OSPAR Konvention als PBT eingestuft (OSPAR 2005).

203 **Stoffspezifische Regelungen**

203.1 **Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität**

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG:** Ordnungsrahmen für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik und Festlegung der prioritären Schadstoffe. Trifluralin: prioritär.
- **Wasserhaushaltsgesetz (WHG, zuletzt geändert 2005):** Allgemeine Anforderungen an Pflanzenschutzmittel: Nach §19 ist in Wasserschutzgebieten das Eintragen von Pflanzenbehandlungsmitteln in Gewässer zu verhüten.
- **EU-Pestizidrichtlinie 91/414/EG:** Eine Entscheidung über die Aufnahme von Trifluralin in den Zulassungsanhang I der Richtlinie ist noch nicht gefallen. Die Ergebnisse des Peer Review wurden am 14. März 2005 veröffentlicht (EFSA (2005)).
- **Pflanzenschutzgesetz (PflSchG):** regelt den Pflanzenschutz und die Anwendung von sowie den Verkehr mit Pflanzenschutzmitteln. Auf Basis des PflSchG sind in Deutschland spezielle Auflagen und Anwendungsbestimmungen (siehe Kasten) für den Einsatz von Trifluralin festgelegt worden:

**Anwendungsbestimmungen nach PflSchG §15(2)¹⁶⁴
für Pflanzenschutzmittel, die den Wirkstoff Trifluralin enthalten**

- Anwendung nur in Kulturen bis zu einer maximalen Höhe, Aufwandmenge je Hektar sowie Anwendungshäufigkeit, wie sie sich aus der Gebrauchsanleitung ergibt.
- 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 m;
 - Gemüsekulturen: 20 m;
- Die Anwendungsbestimmung, mit der ein Abstand zum Schutz von Oberflächengewässern festgesetzt wurde, gilt nicht in den durch die zuständige Behörde besonders ausgewiesenen Gebieten, soweit die zuständige Behörde dort die Anwendung genehmigt hat.
- Anwendung von Mitteln mit dem Wirkstoff Trifluralin nicht mehr als einmal pro Jahr auf derselben Fläche.

- **EU-Richtlinie 75/440/EWG: Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser** für die Trinkwassergewinnung, u. a. zwingende Werte (0,001 mg/l bei einfacher physikalischer Aufbereitung und Entkeimung) für Pestizide.
- **EU-Grundwasserrichtlinie 80/68/EWG:** Mitgliedsstaaten sollen Maßnahmen ergreifen um u. a. die Einleitung von Pestiziden und Bioziden in Grundgewässer zu verhindern.
- **EU-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG:** Der Grenzwert für Pestizide in Trinkwasser ist 0,1 µg/l pro Pestizid. Der Summenparameter für die Summe aller Pestizide (einschließlich organischer Herbizide) ist 0,5 µg/l für alle gemessenen und quantitativ bestimmten Pestizide.
- **EU-IVU (IPPC) Richtlinie 96/61/EG** (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung): Industrielle und landwirtschaftliche Tätigkeiten in Anhang I unterliegen einer behördlichen Genehmigungspflicht. Die Genehmigungen sollen nach dem Konzept der besten verfügbaren Techniken (BAT) erteilt werden.

¹⁶⁴ VL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 10.07.06).

- **EU-PRTR Verordnung 166/2006/EG:** Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters (PRTR). Schwellenwerte zur Meldungspflicht der Freisetzung von Trifluralin in die Luft: entfällt; in Gewässer: 1 kg/Jahr; in den Boden: 1 kg/Jahr. Meldepflichtige Anlagen sind unter anderem Hersteller von Pflanzenschutzmitteln, Abfall- und Abwasserbewirtschafter sowie kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.

203.2 Qualitätsziele für Oberflächengewässer

Für Oberflächengewässer sind für verschiedene Schutzziele und mit unterschiedlichen juristischen Verbindlichkeiten Qualitätsziele festgelegt worden (s. Tabelle 2-1).

Tabelle 203-1: Zielvorgaben (ZV) für Trifluralin im Wasser (µg/l)

Gebiet	Status	Schutzgut	Wert	Referenz
Deutschland	ZV	A	0,03 µg/l	165
Deutschland	ZV	T	0,1 µg/l	165
Rhein	ZV	A	0,002 µg/l	IKSR, 2000
EG Oberflächengewässer	JD-UQN (draft)		0,03 µg/l ZHK: nicht anwendbar	EU, Entwurf 2006

Schutzgüter: A = „Aquatische Lebensgemeinschaften“, T = „Trinkwasserversorgung“

IKSR = Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

JD-UQN = Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnorm

ZHK = zulässige Höchstkonzentration

EU, Entwurf 2006 = Vorschlag der EU Kommission vom 17.07.2006, KOM(2006) 397 endgültig

203.3 Bezogen auf landwirtschaftliche Produkte

- **Rückstands-Höchstmengenverordnung (RHmV):** Für Trifluralin sind in Deutschland (nicht jedoch auf EU-Ebene) Höchstmengen an Rückständen auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen festgelegt. Für Blumenkohl gilt ein Wert von 3 mg/kg, für Karotten 1 mg/kg, für Kohl- und Speiserüben 0,5 mg/kg und 0,1 mg/kg für andere pflanzlichen Lebensmittel.

204 Monitoring-Ergebnisse

204.1 Analytik (Bestimmungsverfahren, -grenzen)

Trifluralin lässt sich nach Festphasenanreicherung und anschließender GC/ECD-Analytik bis zu einer Grenze von 0,025 µg/l nachweisen (Böhm et al. 2002).

204.2 Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften

Das Staatliche Umweltamt Herten (NRW) hat im Jahr 2005 eine Länderabfrage zum Stand der Überwachung der prioritären Stoffe durchgeführt¹⁶⁶. Die Ergebnisse der Befragung sind in Tabelle 204-1 zusammengefasst (die Zahlen geben die Anzahl der Länder zu der betreffenden Angabe an).

Tabelle 204-1: Übersichtstabelle zu den Ergebnissen der Länderabfrage

	Ergebnisse Länderabfrage			Sonstige Monitoring Ergebnisse	Gesamtbeurteilung
	Unzureichende Analytik	Bestandsaufnahme	UQN-Juni 2005		
Trifluralin		relevant / nicht relevant (2/3)	nicht relevant (6)	-	unklar

Nach den Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden die Zielvorgaben für Trifluralin an keiner Messstelle weder für die Trinkwasserversorgung noch für die Oberflächengewässer im Zeitraum von 2001-2003 überschritten. Jedoch liegt für mindestens 50 % der Messstellen der Oberflächengewässer die Bestimmungsgrenze oberhalb der Zielvorgabe (UBA (2004)).

204.3 Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment

Monitoring Ergebnisse: deutsche Fließgewässer

Der gemeinsamen Datenbank der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und des Umweltbundesamtes (UBA (2005)) zufolge wurde in den deutschen Fließgewässern im Zeitraum 2002 – 2004 für Trifluralin im Wasser der JD-UQN von 0,03 µg/l (EU, Entwurf 2006) möglicherweise überschritten, denn 30 Messreihen wiesen einen Mittelwert < 0,05 µg/l, fünf Messreihen einen Mittelwert < 0,06 µg/l und 15 Messreihen einen Mittelwert < 0,1 µg/l auf. Insgesamt wurden 187 Messreihen berücksichtigt.

In den 90er Jahren wurde Trifluralin in Oberflächenwasserproben aus Österreich, Belgien, Frankreich, Deutschland, Großbritannien und Italien untersucht. Obwohl viele Messergebnisse unter der Bestimmungsgrenze liegen (0,005 to 0,2 µg/l), können die oben aufgeführten Werte als repräsentativ für den normalen Gebrauch von Trifluralin angesehen werden.

Monitoring Ergebnisse: Nordsee und Ostsee

Laut des Berichts des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) zur Nordsee im Zeitraum 1999 – 2002 lagen die Stoffkonzentrationen von Trifluralin im Wasser im Gebiet

¹⁶⁶ Dr. Friederike Vietoris, Staatliches Umweltamt Herten, NRW: Prioritäre Stoffe – Ergebnisse der Länderabfrage 2005

der Deutschen Bucht und des Elbe-Ästuars bis Stade im Jahr 2002 unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,03 ng/l) (BSH (2003a)). Auch in der Ostsee lag die Konzentration von Trifluralin im Wasser im Zeitraum von 1999 – 2002 unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,005 ng/l) (BSH (2003b)).

Monitoring Ergebnisse: oberflächennahes Grundwasser Deutschlands

Trifluar in ist im Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel (LAWA (2003)) in der wirkstoffbezogenen Auswertung nicht aufgeführt. Folglich gehört es nicht zu den 20 häufig nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen in oberflächennahem Grundwasser Deutschlands.

Globaler Transport

In einer Untersuchung über das Vorkommen von verschiedenen Pestiziden in der Bering und Chukchi See (Nordpazifik) im Sommer 1993 wurde Trifluralin an der Schicht der Wasseroberfläche in Konzentrationen von 1150 pg/l (Bestimmungsgrenze 10 pg/l) nachgewiesen. Es wird angenommen, dass das Vorkommen von Trifluralin an diesen küstenfernen Standorten in der Arktischen See, trotz der Photodegradierbarkeit durch weiträumigen atmosphärischen Transport zustande kommt (OSPAR (2005)).

205 Produktion und Verwendung

205.1 Produktion in Deutschland und Europa

Trifluralin kann durch Reaktion von 4-Trifluor-Methyl-2,6-Dinitrochlorobenzol und Dipropylamin in Gegenwart von Natriumcarbonat hergestellt werden. Die Produktion von Trifluralin in der EU liegt relativ konstant bei etwa 6000 t/a, produziert durch eine Produktionsstätte bei Manerbio in Norditalien (OSPAR (2005)).

205.2 Zulassung und Verwendungen

In Deutschland sind derzeit drei trifluralinhaltige Produkte zugelassen (Zulassungsende Dezember 2006, Aufbrauchfrist bis Dezember 2007)¹⁶⁷. Trifluralin wird bevorzugt gegen Gräser und breitblättrige Samenunkräuter, ausgenommen Kamillearten, in Raps, Wintergerste und –weizen, Kohl, Tomaten und Sonnenblumen als Vorsaatbearbeitung angewendet. Auf der Basis der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005 wird für Trifluralin ein Inlandabsatz zwischen 100 und 250 Tonnen angegeben (BVL (2005)).

206 Emissionen in Gewässer

Im Rahmen der Arbeiten auf EU-Ebene zu den prioritären Stoffen wurden Emissionspfade bzw. –quellen nach ihrer Relevanz folgenden Kategorien zugeordnet:

- Kategorie 1:** Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei;
- Kategorie 2:** unzureichende Informationslage für eine Einstufung;
- Kategorie 3:** Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei.

¹⁶⁷ <http://psm.zadi.de/psm/jsp/ListeMain.jsp?page=1&ts=1165783156017>

Die Ergebnisse der Einstufung sind in Tabelle 5-1 dargestellt, wobei nur die Quellen/Pfade der Kategorie 1 und 2 aufgelistet sind.

Tabelle 206-1: Relevante Emissionspfade für Trifluralin – Ergebnisse der Arbeiten auf EU-Ebene

Quelle / Pfad	*	Anmerkungen
Diffuse Emissionsquellen		
S1 Atmosphärische Deposition	1	
S2 Durch Drainage und tiefes Grundwasser	2	
S3 Landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Abschwemmen, Erosion, versehentliches Verschütten, direkte Dränung, Reinigen der Sprühgeräte)	1	
Punktformige Emissionsquellen		
S7 Belastungen in Abwasser/ Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisiert Flächen (incl. Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)	1	Bedeutung der Punkteinträge durch nicht bestimmungsgemäßen Einsatz und über Hofabläufe (Reinigung von Spritzgeräten) unklar
S9 Industrielle Aktivitäten S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU, einschließlich des Ablaufs von landwirtschaftlichen Höfen)	1	In Deutschland keine industriellen Direkteinleitungen
S9 Industrielle Aktivitäten S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)	1	
Emissionen in die Atmosphäre		
A1 Aus Land- und Forstwirtschaft	1	Bedeutung des atmosphärischen Transportes unklar
A5 Aus Industrie (IVU Anlagen) bei der Produktion von Trifluralin	1	

* Einstufung des Emissionspfads in Kategorie 1 bzw. 2

Informationen zu Einträgen von Trifluralin in Gewässer in Deutschland (Source Screening D (2003)):

- Industrielle Direkteinleiter, Rhein (Jahr 2000) nicht nachweisbar
- Abdrift und Drainagen: ca. 0 kg/a
- Oberflächenabfluss: ca. 1 kg/a

Konzentrationen in den Abläufen kommunaler Kläranlagen Deutschlands

Laut einer Literaturschau zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser Deutschlands (Ivashechkin (2005)) beträgt die obere Bestimmungsgrenze von Trifluralin im Ablauf kommunaler Kläranlagen 0,05 µg/l. Der Median von Trifluralin in Abläufen kommunaler Kläranlagen war unterhalb der oberen Bestimmungsgrenze. Es wurde eine maximale Konzentration von 0,12 µg/l (Hessen (2002)) gemessen.

207 Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen

Im Folgenden sind die wichtigsten laufenden Maßnahmen sowie mögliche zusätzliche Ansatzpunkte für weitergehende Maßnahmen zusammengestellt.

- **Landwirtschaft**

- *wichtige laufende Maßnahmen:*

- Zulassungsverfahren (EU- Pestizidrichtlinie, deutsches Pflanzenschutzgesetz);
- Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz: Mit dem Ziel den Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln zu minimieren. Ansätze beziehen sich auf die Optimierung der Anwendung, die Förderung alternativer Pflanzenschutzmittel und eine Verbesserung der Überwachung und Beratung durch Behörden (BMVEL (2005), siehe auch zusätzliche Maßnahmen);
- Förderprogramme zur Unterstützung von Agrar-Umweltmaßnahmen;
- EU-Verordnung über Höchstwerte für Pestizidrückstände 396/2005.

- *zusätzliche Ansatzpunkte:*

- Einschränkung der Zulassung, Überprüfung und Anpassung der Anwendungsbedingungen und/oder der Qualifikation und Ausstattung der Anwender;
- **EU-Kommunikation „Thematische Strategie zum nachhaltigen Nutzen von Pestiziden“ (12.07.2006):** Ist eine der sieben thematischen Strategien des laufenden 6. EU-Umweltaktionsprogramms. Hier wird ein integrierter Ansatz besonders auch für den Schutz der Gewässer gefordert;
- **EU-Entwurf für eine Pestizid Rahmenrichtlinie (12.07.2006):** Fordert von den Mitgliedsstaaten Nationale Aktions-Pläne einzurichten;
- Verbesserung der Sachkunde der Anwender, verbesserte Verfahren und Techniken im Rahmen der guten fachlichen Praxis;
- Anwendung und dynamische Konkretisierung der Vorgaben des integrierten Pflanzenschutzes (hier v. a. verbindliche Anwendung des Schadschwellenprinzips) sowie verstärkte Anwendung nicht-chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen;
- Bereitstellung von Entscheidungshilfen durch Beratung und Prognosemethoden;
- Verstärkter Erosionsschutz durch Flurmaßnahmen und Berücksichtigung geeigneter Fruchtfolgen.
- Informationsangebote für Verbraucher, um die Nachfrage nach Produkten aus integriertem bzw. ökologischem Anbau zu fördern.

208 Literatur

- BMVEL (2005): Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz.
- Böhm, E.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- BSH (2003a): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Meeresumwelt 1999 – 2002, Nordsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BSH (2003b): Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Meeresumwelt 1999 – 2002, Ostsee. Bund-Länder-Messprogramm für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee.
- BVL (2005): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2005.
- BVL (2006): Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, <http://www.bvl.bund.de> (abgerufen am 28.07.06).
- EFSA (2005): European Food Safety Authority: Summary of the EFSA Scientific Report (2005), 28, 1-77, Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Trifluralin, finalized: 14 March 2005
- ESIS (2006): European Chemical Substances Information System <http://ecb.jrc.it/esis/esis.php?PGM=hpv> (abgerufen am 28.07.2006)
- EU Kommission (2005): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substances No. 33, Trifluralin, final version, Brussels, Januar 2005
- GESTIS Stoffdatenbank (2006): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 28.07.06).
- Ivashechkin, P. & Pinnekamp (2005): Literaturlauswertung zum Vorkommen gefährlicher Stoffe im Abwasser und in Gewässern, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen.
- LAWA (2003): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Feb. 2003.
- OSPAR (2005): OSPAR background document on trifluralin Update, OSPAR Commission 2005
- Perkow, W., Ploss, H. (1999): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3. Auflage, Berlin
- Source Screening D (2003): Source screening of priority substances under the WFD, Results for (33) Trifluralin (priority substance), comments Germany, May 2003.
- UBA (2004): Umweltbundesamt Daten der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.
- UBA (2005): Umweltbundesamt: Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft– Zeitraum 2002 – 2004. Stand: Dezember 2005.