

**Anhang A: Eigenschaften ausgewählter prioritärer Stoffe zur Eintragsmodellierung**

---

# **Leitlinie für die Bestandsaufnahme gefährlicher Stoffe**

- Eigenschaften ausgewählter prioritärer  
Stoffe zur Eintragsmodellierung

## **Vorläufiger Endbericht**

von

Felix Tettenborn

Frank Marscheider-Weidemann

Thomas Hillenbrand

Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI)

*Mai 2012*

## Inhalt

ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	IV
TABELLENVERZEICHNIS .....	IV
<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>A1 - SICHTUNG UND KLASSIFIZIERUNG DES VERFÜGBAREN DATENMATERIALS ZU DEN PRIORITÄREN STOFFEN IM HINBLICK AUF DIE RELEVANZ DER STOFFE FÜR DEUTSCHLAND .....</b>	<b>2</b>
<b>A2 - EIGENSCHAFTEN AUSGEWÄHLTER PRIORITÄRER STOFFE ZUR EINTRAGSMODELLIERUNG.....</b>	<b>3</b>
NONYLPHENOL (NP) .....	3
<i>Herstellung und Verwendung</i> .....	3
<i>Risikofaktoren</i> .....	3
<i>Umwelt</i> .....	4
<i>Aktuelle Regelungen</i> .....	4
<i>Relevante Eintragspfade</i> .....	4
<i>Stoffeigenschaften von Nonylphenol</i> .....	5
<i>NP Umweltkonzentrationen</i> .....	7
OP .....	10
<i>Herstellung und Verwendung</i> .....	10
<i>Umwelt</i> .....	10
<i>Stoffeigenschaften von Octylphenol</i> .....	11
<i>Aktuelle Regelungen</i> .....	12
<i>Konzentrationen OP</i> .....	12
DEHP .....	15
<i>Herstellung und Verwendung</i> .....	15
<i>Risikofaktoren</i> .....	15
<i>Umwelt</i> .....	15
<i>Aktuelle Regelungen</i> .....	16
<i>Stoffeigenschaften von DEHP</i> .....	17
<i>Konzentrationen DEHP</i> .....	18
<b>A3 - WEITERGEHENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR EMISSIONSBILANZIERUNG FÜR ALTBERGBAUSTANDORTE .....</b>	<b>19</b>
VERBESSERUNG DES METHODISCHEN KONZEPTS ZUR ERFASSUNG DER EINTRÄGE VON SCHWERMETALLEN IN ALTBERGBAUGEBIETEN .....	19
<i>Methode</i> .....	20
<i>Ergebnisse</i> .....	20
<i>Zusammenfassung des Vergleichs</i> .....	23
RELEVANZ VON ALTBERGBAUSTANDORTEN BZGL. SCHWERMETALLEINTRÄGE IN GEWÄSSER .....	24

<i>Maßnahmen zur Reduktion von Schwermetalleinträgen aus dem Altbergbau</i> .....	27
ZUSAMMENFASSUNG .....	29
<b>A6 - GEWÄHRLEISTUNG DER ANWENDBARKEIT DES MODELLS IN INTERNATIONALEN FLUSSGEBIETEN (SCHNITTSTELLEN, REGIONALE SPEZIFIKA)</b> .....	<b>31</b>
<b>A9 – PRÜFUNG VON KANDIDATENSTOFFEN</b> .....	<b>32</b>
<b>QUELLEN</b> .....	<b>33</b>
<b>ANHANG 1</b> .....	<b>37</b>
<b>ANHANG 2</b> .....	<b>44</b>
<b>ANHANG 3</b> .....	<b>47</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gesamtvergleich zwischen berechneten und modellierten Metallfrachten für den Zeitraum 2000-2005 in Kinzig, Messstelle Kehl .....	21
Abbildung 2: Gesamtvergleich zwischen berechneten und modellierten Metallfrachten für den Zeitraum 2000-2005 in der Erft, Messstelle Eppinghoven .....	22
Abbildung 3: Gesamtvergleich zwischen berechneten und modellierten Metallfrachten für den Zeitraum 2000-2005 in der Triebisch.....	22
Abbildung 4: Anteil der verschiedenen Eintragspfade an den Schwermetallemissionen in die Oberflächengewässer Deutschlands zwischen 2003-2005 (Fuchs 2010) .....	25
Abbildung 5: Mittlere Cd-Konzentrationen für die erfassten Bergbauwässer Deutschlands (AGA: Allgemeine Güteanforderung) .....	26
Abbildung 6: Jahreswassermengen für die erfassten Altbergbaustandorte Deutschlands .....	26
Abbildung 7: Mittlere Cd- Jahresfrachten für die erfassten Bergbauwässer Deutschlands .....	27

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stoffeigenschaften von Nonylphenol ( <i>Ahel et al. 1993; BUA 1988; EU 2002; GESTIS Stoffdatenbank 2006; Leisewitz &amp; Schwarz 1997; Nordic Council 1996</i> ).....	6
Tabelle 2: Umweltqualitätsnormen für Nonylphenol in Fließgewässer und Seen sowie Übergangsgewässer und Küstengewässer .....	7
Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen Nonylphenol im Rahmen des COHIBA-Projektes ( <i>Bachor et al. 2011</i> ).....	7
Tabelle 4: Ablaufkonzentrationen Nonylphenol bei zwei kommunalen Kläranlagen im deutschen Ostsee-einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 ( <i>Bachor et al. 2011</i> ).....	8

Tabelle 5: Nonylphenolkonzentrationen in Klärschlamm im deutschen Ostsee-einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 ( <i>Bachor et al. 2011</i> ) .....	8
Tabelle 6: Nonylphenolkonzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen, kompiliert von <i>Windhofer et al. (2009)</i> und <i>Dimitrova (2011)</i> ; Angaben in µg/l.....	9
Tabelle 7: Nonylphenolkonzentrationen in Industrieabwasser im deutschen Ostsee-einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 ( <i>Bachor et al. 2011</i> ) .....	9
Tabelle 8: Stoffeigenschaften von Octylphenol ( <i>Ahel et al. 1993; Brooke et al. 2005; BUA 1988; Frimmel et al. 2002; GESTIS Stoffdatenbank 2006; OSPAR 2003</i> ) .....	11
Tabelle 9: Umweltqualitätsnormen für Octylphenol .....	12
Tabelle 10: Bestimmungsgrenzen Octylphenol im Rahmen des COHIBA-Projektes .....	13
Tabelle 11: Ablaufkonzentrationen Octylphenol bei zwei kommunalen Kläranlagen im deutschen Ostsee-einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 .....	13
Tabelle 12: Octylphenolkonzentrationen im Klärschlamm im deutschen Ostsee-einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010.....	13
Tabelle 13: Octylphenolkonzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen, kompiliert von <i>Windhofer et al. (2009)</i> und <i>Dimitrova (2011)</i> ; Angaben in µg/l.....	14
Tabelle 14: Octylphenolkonzentrationen in Industrieabwasser im deutschen Ostsee-einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010.....	14
Tabelle 15: Umweltqualitätsnormen für DEHP .....	18
Tabelle 16: DEHP-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen, kompiliert von <i>Windhofer et al. (2009)</i> und <i>Dimitrova (2011)</i> ; Angaben in µg/l.....	18
Tabelle 16: Für den Vergleich berücksichtigte Altbergbaustollen .....	20

## **Einleitung**

Aufbauend auf den seit 2000 vorliegenden Erfahrungen zur Eintragsbilanzierung prioritärer Stoffe wurden stoffliche Grundlagen zur Erweiterung des Modellsystems MORE für weitere prioritäre Stoffe bearbeitet. Hierbei wurde die Klassifizierung der Stoffe bezüglich ihrer Relevanz für Deutschland und die Charakterisierung von Quellen und Eintragspfaden berücksichtigt.

Eine europaweite Verfügbarkeit ausgewählter stofflicher Eingangsdaten (Stoffkonzentrationen resp. parameterspezifische europaweit verfügbare Kenngrößen) wurde recherchiert, um eine Übertragung der in Deutschland gewonnenen Erkenntnisse auf europäische Ebene zu unterstützen. Zudem erfolgte im Rahmen des europäischen Diskussionsprozesses sowie bei der Erstellung von Hintergrundpapieren eine Unterstützung des Auftraggebers.

Abschließend wurde die Datenlage von Kandidatenstoffen geprüft.

Die Arbeiten erfolgten im Rahmen der Arbeitspakete A1-A9.

## **A1 - Sichtung und Klassifizierung des verfügbaren Datenmaterials zu den prioritären Stoffen im Hinblick auf die Relevanz der Stoffe für Deutschland**

Verschiedene Veröffentlichungen und Vortragsunterlagen wurden im Rahmen der Projektbearbeitung hinsichtlich ihrer Relevanz geprüft. Im August 2010 wurden die von der Kommission aktualisierten „Revised source screening“-fact sheets geprüft und kommentiert. Das Ergebnis ist in Anhang 1 beigefügt.



## **A2 - Eigenschaften ausgewählter prioritärer Stoffe zur Eintragsmodellierung**

In diesem Arbeitsschritt wurden u.a. Informationen aus dem beendeten EU Projekt SOCOPSE genutzt und Daten aus laufenden Arbeiten zu Materialflussanalysen im COHIBA Projekt ausgewertet.

Zu drei ausgewählten prioritären Stoffen (NP, OP, DEHP) wurden relevante Angaben zu Charakteristika, Umweltverhalten und Umweltkonzentrationen zusammengestellt. Die Stoffdaten wurden hierbei im Wesentlichen *Hillenbrand et al. (2006b)* entnommen und u.a. auf Basis von *Marscheider-Weidemann et al. und Mehtonen et al. (2011; 2011)* aktualisiert.

### **Nonylphenol (NP)**

Nonylphenol (NP) ist eine organische Verbindungen aus der Familie der langkettigen Alkylphenole und in Ethanol und Benzol löslich (*Jahn & RÖMPP-Redaktion 2012*). Die Bezeichnung "Nonylphenol" steht für eine Reihe von isomeren Stoffen mit Phenolringstruktur und einer Alkylkette mit C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>. Nonylphenole unterscheiden sich auf zwei Arten: Zum einen anhand der Position der Nonylgruppe auf dem Phenolring zum anderen anhand des Ausmaßes der Verzweigung der Nonylgruppe (*Mehtonen et al. 2011*). Die Verbindungen gehen stark exotherme Reaktionen mit starken Basen und starken Oxidationsmitteln ein (*Jahn & RÖMPP-Redaktion 2012*).

### **Herstellung und Verwendung**

Nonylphenol wird durch die Alkylierung von Phenolen hergestellt (*Jahn & RÖMPP-Redaktion 2012*). Erstmals wurde es im Jahre 1940 synthetisiert (*Soares et al. 2008*) und seitdem in verschiedenen Industrie- und Verbraucheranwendungen sowie in verschiedenen Produkten eingesetzt. Bis vor kurzem wurde Nonylphenol beispielweise in Reinigungschemikalien, für Industrie und Haushalt verwendet, außerdem in der Textil- und Lederverarbeitung, Kosmetika, Farben, Metallbearbeitung, Papier- und Zellstoffindustrie, landwirtschaftlichen Erzeugnissen und in der Kunststoffindustrie. Seit 2005 ist die Verwendung von NP für Anwendungen und Produkte, die eine erhebliche Emission in Abwasser haben in der EU stark eingeschränkt (*Mehtonen et al. 2011*).

### **Risikofaktoren**

Nonylphenol wird als gesundheitsschädlich und umweltgefährlich eingestuft. Nach ESI (2012) kann NP die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und das Kind im Mut-

terleib schädigen. Für Wasserorganismen ist Nonylphenol sehr giftig, in Gewässern kann es längerfristig erhebliche Schäden verursachen.

## **Umwelt**

Nonylphenol ist von Natur aus nur schwer biologisch abbaubar. Es kann Monate oder sogar länger dauern, bis es in Oberflächengewässern oder in Böden und Sedimenten abgebaut ist. Somit ist NP quasi als stabiles Endprodukt zu betrachten. Die Biokonzentrationen und -akkumulation von Nonylphenol sind für im Wasser lebenden Organismen und Vögel bedeutsam. Des Weiteren scheint es, als würde sich NP stärker in Muscheln als in Fischen anzureichern (*European Commission & European Chemicals Bureau 2002; Mehtonen et al. 2010*).

Nonylphenol wird jedoch nicht nur in Oberflächengewässern, Sedimenten und Organismen nachgewiesen sondern auch in Abwässern und Schlamm aus kommunalen Kläranlagen (*HELCOM 2009; Mehtonen et al. 2010*). Der wesentliche Eintrag von NP in Oberflächengewässern sowie die marine Umwelt stammt aus kommunalen und industriellen Abwassereinleitungen. Atmosphärische Deposition scheint einen geringeren Einfluss zu haben. Der Eintrag von NP in den Boden stammt vor allem aus der Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft (*Mehtonen et al. 2011*).

## **Aktuelle Regelungen**

*Hillenbrand et al. (2006c)* zusammenfassend und ergänzend ist als relevante europäische Rechtsvorschriften bzgl. Emissionen von NP die EU-Verordnung 793/93/EWG zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe zu nennen. Weitere Regelungen finden sich in Richtlinie 76/464/EWG, die jetzt in der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt ist (*European Parliament 2000*) Im Rahmen der WRRL ist Nonylphenol als „prioritärer gefährlicher Stoff“ eingestuft worden, was zur Folge hat, dass Einleitungen, Emissionen und Verluste innerhalb von 20 Jahren nach Verabschiedung der genannten Maßnahmen auf Gemeinschaftsebene zu beenden oder schrittweise einzustellen sind. Richtlinie 2008/105/EC regelt die Wasserqualitätsstandards in der EU. Darüber hinaus ist die Verwendung von Nonylphenol in der EU nach Richtlinie 2003/53/EC seit 01.01.2005 eingeschränkt (*Mehtonen et al. 2011*).

## **Relevante Eintragspfade**

Im Rahmen des COHIBA-Projektes wurden für das europäische Ostseeinzugsgebiet Stoffflussanalysen durchgeführt. Nach *Mehtonen et al. (2011)* sind die relevanten Eintragspfade auf Basis der COHIBA- Stoffflussanalyse:

- Gewerbliche- und häusliche Reinigung;  
Herstellung und Verwendung von Reinigungsmitteln
- Herstellung und Verwendung von Farben
- Textilindustrie in der EU und importierte Textilien von außerhalb der EU
- Lederindustrie
- Kommunale und industrielle Abwässer und Schlämme
- Niederschlagsablauf
- Metallverarbeitung

Basierend auf COHIBA-Emissionsdaten tragen nach *Mehtonen et al. (2011)* vor allem industrielle Quellen mit 75-80% zu den Gesamtemissionen von Nonylphenol und Nonylphenoletoxylaten in die Umwelt bei. Als relevante nichtindustrielle Quellen werden vor allem kommunale Kläranlagen genannt. Der diffuse Eintrag über die Lebensspanne von NP-enthaltenden Produkten (Kosmetik- und Hygieneprodukte, Textilien) wird laut *Mehtonen et al. (2011)* überwiegend über kommunale Kläranlagen erfasst.

Die Relevanz der verschiedenen Eintragspfade unterliegt nach *Mehtonen et al. (2011)* großen Unsicherheiten. Als Gründe werden u.a. dynamische Veränderungen bei industriellen Emissionen aufgrund sich ändernder regulierender Rahmenbedingungen, regionale Besonderheiten beim Konsumentenverhalten und bei urbanen Infrastruktursystemen genannt.

### **Stoffeigenschaften von Nonylphenol**

Angaben zu Stoffeigenschaften von Nonylphenol wurden auf Basis der in Tabelle 1 genannten Quellen in *Hillenbrand et al. (2006c)* und *Mehtonen et al. (2011)* zusammengetragen und sind diesen Quellen entnommen.

Tabelle 1: Stoffeigenschaften von Nonylphenol (Ahel et al. 1993; BUA 1988; EU 2002; GESTIS Stoffdatenbank 2006; Leisewitz & Schwarz 1997; Nordic Council 1996)

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 <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O
Molmasse	220,34 g/mol
Farbe	farblos
Erscheinungsbild	flüssig
Geruch	phenolisch, "medizinischer Geruch"
Wasserlöslichkeit	6 mg/l (20°C)
Sorptionsverhalten KOC-Wert	60.000 l/kg (geschätzt); 4-Nonylphenol: 32.400 l/kg (geschätzt)
Dichte	0,949 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Dampfdruck	10 Pa (20°C)
Schmelzpunkt	ca. +2°C
Siedepunkt	295 – 304 °C
Henry-Konstante	0,16 Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Brennbarkeit	schwer entzündlich (Flammpunkt 155 °C)
Explosivität	Explosionsgruppe IIA: Die Verbindung bildet mit Luft ein explosionsfähiges Gemisch.
Abbaubarkeit (bio- tischer und abioti- scher Abbau)	DT50 (Oberflächenwasser): 2,5 d; DT50 (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. Atmo- sphäre: Abbau über Hydroxyl-Radikale.
Bioakkumulation	hoch (Biokonzentrationsfaktor teilweise > 1.000) <sup>1</sup> Biokonz.faktoren in Biota: für unterschiedliche Organismenklassen zwischen 0,9 bis 10.000 (für aquatische Organismen z.T. hohe Bioakkumulations-Neigung). Anreiche- rung in Sedimenten und Schwebstoffen von Gewässern sowie im Klärschlamm.
Verteilungskoeffi- zient (log Kow-Wert)	3,28 (pH 7); 4,48 (Schüttelmethode); 4,2
Toxizität / Ökotoxizi- tät	NP für Fische, aquatische Wirbellose und Algen sehr toxisch. Die LC50- bzw. EC50- Werte liegen in der Größenordnung von 0,13 bis 1,4 mg/l (Fisch), von 0,18 bis 3,0 mg/l (Wirbellose) und von 0,027 bis 1,5 mg/l (Algen). Wachstum vieler Bodenbakte- rien wird durch NP gehemmt. Hormonähnliche Wirkung nachgewiesen. PNECWasser: 0,33 µg/l
Wichtige Verbindun- gen	4-Nonylphenol; Nonylphenoethoxylate (NPEO)
Wassergefährdungs- klasse	3
R+S Sätze	R 22-34-50/53-62-63; S 26-36/37/39-45-46-60-61

## NP Umweltkonzentrationen

Bei Überschreitung der EU-weiten Umweltqualitätsnormen (UQN) bzw. der nationalen Umweltqualitätsnormen müssen Maßnahmen zur Begrenzung der Stoffeinträge ergriffen werden. Daher ist die regelmäßige Überwachung der UQN ein wichtiges Instrument des Gewässerschutzes.

Laut UBA 2010 und UBA 2012 (*Arle et al. 2010; UBA 2012*) ergibt der Vergleich der Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) mit den Jahresmittelwerten 2008-2010 an den LAWA-Messstellen bei Nonylphenol vereinzelte Überschreitungen (keine Überschreitungen bei einem Vergleich mit Jahresmittelwerten von 2008 an über 70 Messstellen; <5 Überschreitungen bei einem Vergleich mit Jahresmittelwerten von 2008-2010 bei ca. 90 LAWA Messstellen). Auch die zulässigen Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) wurden 2008-2010 vereinzelt überschritten.

Tabelle 2: Umweltqualitätsnormen für Nonylphenol in Fließgewässer und Seen sowie Übergangsgewässer und Küstengewässer

	JD-UQN [µg/l]	ZHK-UQN [µg/l]
Nonylphenol	0,3	2

JD: Jahresmittelwert

ZHK: zulässige Höchstkonzentration

Im Rahmen des EU-Interreg-Projektes COHIBA wurden Nonylphenolkonzentrationen in zwei kommunale Kläranlagen, zwei Industriebetriebe, in Deponiesickerwasser und Niederschlagsabfluss im deutschen Ostsee-einzugsgebiet gemessen (*Bachor et al. 2011*). Die hierbei verwendeten Bestimmungsgrenzen für Nonylphenol lagen zwischen 0.1 und 0.35 µg/l (s. Tabelle 3). Sämtliche 12 Messwerte lagen oberhalb der Bestimmungsgrenzen mit einem Mittelwert von 0.46 µg/l (s. Tabelle 4). Nonylphenolkonzentrationen in Klärschlamm bewegten sich bei drei Messungen zwischen 2,23 und 3,04 mg/kg (Tabelle 5).

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen Nonylphenol im Rahmen des COHIBA-Projektes (*Bachor et al. 2011*)

	BG [µg/l]
4-Nonylphenol (mix.)	0.1-0.35
4-Nonylphenol monoethoxylate (mix.)	0.05-0.17
4-Nonylphenol diethoxylate (mix.)	0.02-0.07

Tabelle 4: Ablaufkonzentrationen Nonylphenol bei zwei kommunalen Kläranlagen im deutschen Ostsee Einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 (*Bachor et al. 2011*)

<b>Ablauf</b>	4-Nonylphenol (mix.)	4-Nonylphenol Monoethoxylat (mix.)	4-Nonylphenol Diethoxylat (mix.)
Anzahl Messungen gesamt (>BG)	12 (100%)	12 (25%)	12 (0%)
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ] (min.-max.)	0.46 (0.12-2.24)	0.06 (0.05-0.07)	#DIV/0!

Tabelle 5: Nonylphenolkonzentrationen in Klärschlamm im deutschen Ostsee Einzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 (*Bachor et al. 2011*)

<b>Schlamm</b>	4-Nonylphenol (mix.)	4-Nonylphenol Monoethoxylat (mix.)	4-Nonylphenol Diethoxylate (mix.)
Anzahl Messungen gesamt (>BG)	3 (100%)	3 (100%)	3 (100%)
<b>Mittelwert [<math>\text{mg/kg}</math>] (min.-max.)</b>	<b>2.66</b> <b>(2.23-3.04)</b>	<b>1.72</b> <b>(0.89-2.63)</b>	<b>0.64</b> <b>(0.43-1.02)</b>

*Windhofer et al. (2009)* und *Dimitrova (2011)* kompilierten Ablaufkonzentrationen von Nonylphenol von verschiedenen europäischen kommunalen Kläranlagen (s. Tabelle 6). Der Median der Veröffentlichungen der vergangenen acht Jahre schwankt hierbei zwischen 0,063 und 3,1  $\mu\text{g/l}$  mit einem Median von 0,31 und einem Mittelwert von 0,67  $\mu\text{g/l}$ . Zudem berichtet *Dimitrova (2011)* von einem in *Ad hoc AG Prioritäre Stoffe (2011)* dokumentierten Messprogramm in 40 sächsischen Kläranlagen, bei dem in dem Zeitraum 2006-2009 bei 338 Proben Konzentrationen zwischen 0,0025-9,4  $\mu\text{g/L}$  und einem Mittelwert von 0,268  $\mu\text{g/L}$  gemessen wurden. Ein Zusammenhang niedriger bzw. hoher Konzentrationen mit den Größenklassen der untersuchten Kläranlagen besteht laut *Dimitrova (2011)* nicht.

Tabelle 6: Nonylphenolkonzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen, kompiliert von *Windhofer et al. (2009)* und *Dimitrova (2011)*; Angaben in µg/l

Min	Max	Median	Mittelw.	Quelle	Jahr der Quelle	Kommentar
0,105	1,89	0,576	0,401	UBA	1995	
<0,1	3,6			Bätscher et al.	1999	
0,109	0,224	0,161	0,164	Hochenblum et al.	2000	
0,209	1,21	0,707	0,708	Hochenblum et al.	2000	Nonylphenol, unfiltriert
0,077	2,3	0,56	0,647	Spengler	2001	komm. Abwasser aus der Schweiz
0,012	4,4			BLFW	2001	
0,4	12			Hagemann	2002	6 Kläranlagen
	5,4	3,1		MUNLV	2003	KW Düsseldorf - Süd
	6	4,2		MUNLV	2003	GKW Köln - Stammheim
		1		Getta et al.	2005	
	1,8		0,52	NOVANA	2005	Dänemark Ablauf KA
	0,6			Jong et al.	2005	Niederlande
		0,1		MUNLV	2006	KW Düsseldorf - Süd
		0,45		MUNLV	2006	GKW Köln - Stammheim
		0,39		MUNLV	2006	KW Bottop Okt.-Nov.2004
		1		MUNLV	2006	KW Bottop Apr.-Mai 2004
	0,915	0,063		Glas et al.	2007	BaWü: 5 KA-Abläufe (städtisch gepr. EZG) September - März 2004/2005; 4 KA-Abläufe (landwirts. gepr. EZG), Juni-September 2005
0,18	1,6			Clara et al.	2007	
	5,4	3,1		UBA	2007	
0,04	0,84		0,14	Fahlenkamp et al.	2008	
	1,1	0,14	0,22	Windhofer et al.	2009	9 KA
0,12	2,24	0,2	0,54	Bachor et al.	2011	Wismar Wendorf
0,13	1,14	0,23	0,39	Bachor et al.	2011	Rostock Bramow

Nach *Bachor et al. (2011)* bewegten sich bei zwei beprobten Industriebetrieben (Holzverarbeitung, Kohlekraftwerk) rund 80% der Nonylphenolkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze zwischen 0,18 und 2,11 µg/l (s. Tabelle 7). Bei Niederschlagsabwasser und bei Deponiesickerwasser lagen die Nonylphenolwerte überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 7: Nonylphenolkonzentrationen in Industrieabwasser im deutschen Ostseeinzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010 (*Bachor et al. 2011*)

Ablauf	4-Nonylphenol (mix.)	4-Nonylphenol Monoethoxylate (mix.)	4-Nonylphenol Diethoxylate (mix.)
Anzahl Messungen gesamt (>BG)	12 (83%)	12 (25%)	12 (0%)
Mittelwert [µg/l] (min.-max.)	0.80 (0.18-2.11)	0.05 (0.05)	#DIV/0!

## OP

Octylphenol (OP) ist eine organische Verbindung aus der Familie der langkettigen Alkylphenole, ähnelt Nonylphenol (*Marscheider-Weidemann et al. 2011*) und ist in Alkalien, Alkohol, Aceton, Benzol, Ether, Tetrachlormethan löslich (*Jahn 2012*).

### Herstellung und Verwendung

Octylphenol wird aus Isoocten und Phenol hergestellt und dient zur Herstellung von modifizierten Phenol-Formaldehyd-Kunstharzen und Härtern für Epoxidharze (*Jahn 2012*). Ein Hauptteil von Octylphenol wird zu Octylphenolethoxylaten weiterverarbeitet, die in industriellen Tensiden und Textilhilfsmitteln [(*Fiege et al. 2000; Fischer et al. 2000*) in (*Jahn 2012*)] Anwendung finden. Octylphenol ist ein Korrosionsinhibitor, Bestandteil von Weichmachern, Schmierölzusätzen, Beschichtungsmaterialien und Antioxidantien für Polymere. Es stabilisiert Kunststoffe gegen ultraviolette Strahlungseinwirkungen, ist eine Komponente in photographischen Materialien und wird bei dem Hotmelt-offset-Druckverfahren eingesetzt (*Jahn 2012*). Hauptsächlich wird Octylphenol jedoch zur Herstellung von Phenolharzen (98% in der EU) (*Brooke et al. 2005*) verwendet und ist Bestandteil des Vulkanisationsverfahrens zur Herstellung von Gummireifen (*Marscheider-Weidemann et al. 2011*).

### Umwelt

Octylphenol ist schwer biologisch abbaubar und erfüllt die Voraussetzung für persistente bzw. stark persistente Stoffe. Octylphenol hat ein mäßiges Potenzial zur Bioakkumulation in Wasserlebewesen, ist aber sehr giftig für Wasserorganismen und kann potentiell erhebliche Störungen im Hormonsystem dieser verursachen (*OSPAR 2003*).

OP hat eine geringe Volatilität und eine geringe Wasserlöslichkeit und wird stark an organisches Material in Böden, Sedimenten und Schlamm adsorbiert. Gelangt OP direkt in die Atmosphäre wird es durch den Angriff von Hydroxyl-Radikalen schnell abgebaut (*Brooke et al. 2005*).

Als größte Emissionsquelle von OP wurden Gummireifen ermittelt, gefolgt von Emissionen die durch das Waschen von Textilien entstehen. Fast ein Viertel aller Emissionen entstehen durch "anderen" Quellen wie Lacke, Kunststoffe, Druckfarben, Pestizide usw. (*Marscheider-Weidemann et al. 2011*).



## Stoffeigenschaften von Octylphenol

Angaben zu Stoffeigenschaften von Octylphenol wurden auf Basis der in Tabelle 8 genannten Quellen in *Hillenbrand et al. (2006c)* und *Marscheider-Weidemann et al. (2011)* zusammengetragen und sind diesen Quellen entnommen.

Tabelle 8: Stoffeigenschaften von Octylphenol (*Ahel et al. 1993; Brooke et al. 2005; BUA 1988; Frimmel et al. 2002; GESTIS Stoffdatenbank 2006; OSPAR 2003*)

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 <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O
Molmasse	206,33 g/mol
Farbe	farblos
Erscheinungsbild	fest
Wasserlöslichkeit	12,6 mg/l (20,5°C)
Sorptionsverhalten KOC-Wert	Sediment: 3.500 – 18.500 l/kg
Dichte	0,9660 kg/l
Schmelzpunkt	72-74°C
Siedepunkt	280-283°C
Abbaubarkeit (bio- tischer und abiotischer Abbau)	DT50 (Flusswasser): 7 - 50 d
Verteilungskoeffizient n- Octanol/ Wasser (log Kow-Wert)	3,96
Bioakkumulation	Mäßiges Bioakkumulationspotenzial in Wasserlebewesen.
Toxizität / Ökotoxizität	LC50-Wert: 1,05 mg/l. PNECwasser: 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.
Wassergefährdungs- klasse	2
R+S Sätze	R 36/38 (4-Octylphenol); R34-50/53; S 26-28-36/37/39-45 (4.tert- Octylphe- nol) Nach der 31. ATP1 wird die Kennzeichnung für OP zukünftig Xi; R38 – Xi; R 41 – N; R 50-53 sein.

## Aktuelle Regelungen

Das Inverkehrbringen und die Verwendung von OP ist durch Richtlinie 76/769/EWG: 2003/53/EG geregelt (OP als Verunreinigung von NP). Im Rahmen der WRRL ist Octylphenol als prioritärer Stoff eingestuft worden. Richtlinie zur Umweltqualitätsnorm 2008/105/EC regelt die Wasserqualitätsstandards in der EU. Aktuell gibt es noch verschiedene nationale Abkommen zur Nutzung von OP in verschiedenen Sektoren. Der deutsche Verband TEGEWA hat 1998 die Vereinbarung getroffen, Alkylphenole in Chemikalien zur Abwasserbehandlung aus dem Verkehr zu ziehen. Jedoch bestehen diverse Regelungslücken wie z.B. im Textildruck (*Marscheider-Weidemann et al. 2011*).

Deutschland hat Octylphenol als besonders besorgniserregend identifiziert und seine Bewertung im August 2011 offiziell bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) eingereicht (*UBA 2011a*).

## Konzentrationen OP

Laut *Arle et al. (2010)* ergibt der Vergleich der Umweltqualitätsnorm (JD-UQN, s. Tabelle 9) mit den Jahresmittelwerten 2008 an rund 80 LAWA-Messstellen bei Octylphenol keine Überschreitungen. Zu 2010 liegen keine Angaben vor.

Tabelle 9: Umweltqualitätsnormen für Octylphenol

	JD-UQN [µg/l]	JD-UQN [µg/l]	ZHK-UQN [µg/l]
	Fließgewässer und Seen	Übergangs- und Küs- tengewässer	
Octylphenol	0,1	0,01	n.a.

JD: Jahresmittelwert

ZHK: zulässige Höchstkonzentration

n.a.: nicht anwendbar

Im Rahmen des EU-Interreg-Projektes COHIBA wurden Octylphenolkonzentrationen in zwei kommunalen Kläranlagen, zwei Industriebetrieben, in Deponiesickerwasser und Niederschlagsabfluss im deutschen Ostsee-einzugsgebiet gemessen. Die hierbei verwendeten Bestimmungsgrenzen für Octylphenol lagen zwischen 0.05 und 0.17 µg/l (s. Tabelle 10). Knapp die Hälfte der 12 Messwerte lag oberhalb der Bestimmungsgrenzen mit einem Mittelwert von 0.22 µg/l (s. Tabelle 11). Octylphenolkonzentrationen in Klärschlamm bewegten sich bei drei Messungen zwischen 0,13 und 0,21 mg/kg (Tabelle 12).

Tabelle 10: Bestimmungsgrenzen Octylphenol im Rahmen des COHIBA-Projektes

	<b>BG [<math>\mu\text{g/l}</math>]</b>
Octylphenol	0.05-0.17

Tabelle 11: Ablaufkonzentrationen Octylphenol bei zwei kommunalen Kläranlagen im deutschen Ostseeinzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010

<b>Ablauf</b>	Octylphenol
Anzahl Messungen gesamt (>BG)	12 (42%)
Mittelwert [ $\mu\text{g/l}$ ] (min.-max.)	0.22 (0.14-0.26)

Tabelle 12: Octylphenolkonzentrationen im Klärschlamm im deutschen Ostseeinzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010

<b>Schlamm</b>	octylphenol
Anzahl Messungen gesamt (>BG)	3 (100%)
<b>Mittelwert [mg/kg] (min.-max.)</b>	<b>0.16 (0.13-0.21)</b>

*Windhofer et al. (2009)* und *Dimitrova (2011)* kompilierten Ablaufkonzentrationen von Octylphenol von verschiedenen europäischen kommunalen Kläranlagen (s. Tabelle 13). Der Median der Veröffentlichungen der vergangenen sechs Jahre schwankt hierbei zwischen 0,017 und 0,44  $\mu\text{g/l}$  mit einem Median von 0,071 und einem Mittelwert von 0,13  $\mu\text{g/l}$ . Zudem berichtet *Dimitrova (2011)* von einem in *Ad hoc AG Prioritäre Stoffe (2011)* dokumentierten Messprogramm in 40 sächsischen Kläranlagen, bei dem in dem Zeitraum 2006-2009 bei 161 Proben Konzentrationen zwischen 0,005-0,45  $\mu\text{g/L}$  und einem Mittelwert von 0,02  $\mu\text{g/L}$  gemessen wurden. Ein Zusammenhang niedriger bzw. hoher Konzentrationen mit den Größenklassen der untersuchten Kläranlagen besteht laut *Dimitrova (2011)* nicht.

Tabelle 13: Octylphenolkonzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen, kompiliert von *Windhofer et al. (2009)* und *Dimitrova (2011)*; Angaben in µg/l

Min	Max	Median	Mittelw.	Quelle	Jahr der Quelle	Kommentar
0,057	0,241			UBA	1995	
0,053	0,147	0,091	0,096	Hochenblum et al.	2000	
0,017	0,2	0,049	0,089	Hochenblum et al.	2000	Nonylphenol, unfiltriert
	0,4	<0,1		MUNLV	2003	KW Düsseldorf - Süd
	<0,1	<0,05		MUNLV	2003	GKW Köln - Stammheim
<0,005	1,2			WELKER	2004	
		<0,03		MUNLV	2006	KW Düsseldorf - Süd Feb. 2004
		0,091		MUNLV	2006	KW Düsseldorf - Süd Jun 2004
		0,028		MUNLV	2006	GKW Köln - Stammheim
		0,071		MUNLV	2006	KW Bottop Okt.-Nov.2004
		0,44		MUNLV	2006	KW Bottop Apr.-Mai 2004
	0,058	0,017		GLAS ET AL.	2007	BaWü: 5 KA-Abläufe (städtisch gepr. EZG) September - März 2004/2005; 4 KA-Abläufe (landwirts. gepr. EZG), Juni-September 2005
0,01	0,04			Fahlenkamp et al.	2008	
	0,23			BACHOR ET AL.	2011	Wismar Wendorf
	0,26			BACHOR ET AL.	2011	Rostock Bramow

Bei zwei beprobten Industriebetrieben bewegten sich rund 50% der Octylphenolkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze zwischen 0,08 und 0,26 µg/l (s.Tabelle 14). Bei Niederschlagsabwasser und bei Deponiesickerwasser lagen die Octylphenolwerte überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 14: Octylphenolkonzentrationen in Industrieabwasser im deutschen Ostseeinzugsgebiet; Messungen zwischen Sept 2009-Aug 2010

<b>Ablauf</b>	octylphenol
Anzahl Messungen gesamt (>BG)	12 (50 %)
Mittelwert [µg/l] (min.-max.)	0.16 (0.08-0.26)

## DEHP

Diethylhexylphthalat (DEHP) oder auch Bis(2-Ethylhexyl)-Phthalat gehört zur Familie der Phthalsäureester und ist als additiver Weichmacher weit verbreitet. Die Gruppe der Phthalsäureester sind i.A. farblose, wenig wasserlösliche, schwer flüchtige Flüssigkeiten, deren flüssiger Aggregatzustand über einen großen Temperaturbereich (-50 C bis +384 C) erhalten bleibt (*Weber-Mußmann 2012*).

### Herstellung und Verwendung

DEHP wird durch die Veresterung von Phthalsäureanhydrid mit 2-Ethyl-Hexanol hergestellt. Laut (*Hillenbrand et al. 2006a*) wurde „DEHP [...] in großen Mengen und zu 97% als Weichmacher in PVC verwendet“. Flexibles PVC wird in vielen verschiedenen Artikeln wie z.B. Spielzeug, Baumaterial (z.B. Bodenbeläge), Kabeln, Profilen und Dächern sowie medizinische Produkte (Blutbeutel, Dialyseausrüstung usw.) verwendet (*UBA 2011b; Weber-Mußmann 2012*). Laut *UBA (2011b)* hat DEHP jedoch an Bedeutung verloren, da es aufgrund von Toxizitätseinstufungen und Verwendungsbeschränkungen beziehungsweise –verboten in den verschiedensten industriellen Prozessen durch andere Phthalate wie Di-iso-Nonylphthalate (DiNP) und Di-iso-decylphthalate (DiDP) substituiert wurde.

### Risikofaktoren

Bis(2-ethylhexyl)phthalat ist gemäß Verordnung EG 1272/2008 in die Reproduktionstoxizitätskategorie 1B eingestuft. Gemäß EU-Richtlinien 67/548/EWG bzw. 1999/45/EG kann es die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und das Kind im Mutterleib schädigen.

### Umwelt

Phthalate so auch DEHP sind nahezu ubiquitär. Ursachen hierfür sind u.a. hohe Produktions- und Anwendungsmengen (vor allem in der Vergangenheit) als auch eine Vielzahl von Einsatzbereichen. Die Freisetzung erfolgt bei der Herstellung und Verarbeitung sowie bei Nutzung und Entsorgung phthalathaltiger Gebrauchsgüter. Das „wash-out“ der Atmosphäre ist offensichtlich die Hauptquelle der Phthalate für die Gewässer. Dadurch kommt es zu diffusen Eintragsquellen in die Umwelt sowie zu Bio- und Geoakkumulationstendenzen [(*Koch 1995*) zitiert in (*Weber-Mußmann 2012*)].

Nach *Rippen (2000 zitiert in UBA 2005)* wird geschätzt, dass 10.000-150.000 t pro Jahr bzw. 1-5% (*Leisewitz & Schwarz 1997 zitiert in UBA 2005*) der gesamten DEHP-

Produktion direkt in die Umwelt gelangen. *Nach Fiege et al. (2000 zitiert in Weber-Mußmann 2012)* zeigen Untersuchungen an Sedimenten, dass der ehemals bedeutende Eintragspfad Abwassereinleitung heutzutage dank verbesserter Abwasserbehandlung keine Rolle spielt. Die Belastung der Sedimente mit Phthalate schwankt innerhalb weiter Grenzen stark. Auch in biologischem Material treten starke Schwankungen auf. Im Boden scheinen die Phthalate an Huminstoffe gebunden zu sein, was für ihre Mobilität wesentlich ist.

### **Aktuelle Regelungen**

Die Verwendung von DEHP ist nach Richtlinie (EU) Nr. 143/2011 eingeschränkt. Mit Hilfe der Bedarfsgegenständeverordnung Anlage 1 ist geregelt, dass DEHP nicht in Spielzeug und Babyartikel verwendet werden darf. DEHP, DiBP und DnBP sind auf der Kandidatenliste für besonders besorgniserregende Stoffe zur Autorisierung gelistet ([www.echa.europa.eu](http://www.echa.europa.eu)).

## Stoffeigenschaften von DEHP

Stoffeigenschaften von DEHP (*European Commission 2001; European Commission 2005; Frimmel et al. 2002; GESTIS Stoffdatenbank 2006; Merck 2012*)

Hauptname	Diethylhexylphthalat (DEHP)
Einordnung WRRL	prioritär
CAS- Nummer	117-81-7
IUPAC- Name	Bis(2-ethylhexyl)phthalat
EINECS- Nummer	204-211-0
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
Molekulargewicht	390,6
Aggregatzustand	flüssig
Farbe	farblos
Geruch	Nahezu geruchlos
Wasserlöslichkeit	3µg/l (24°C)
Dichte	0.980-0.985 g/ml
Dampfdruck	0.000034 kPa bei 20°C, steigt mit zunehmender Temperatur stark an ( <i>Kaiser et al. 1998</i> )
Schmelzpunkt	-55°C
Siedepunkt	230°C
Flammpunkt	195°C
Explosivität Explosionsgrenze	0.15 - 0.18 Vol.%
Abbaubarkeit (biotischer und abiotischer Abbau)	Hydrolyse: DT50 = 2000 Jahre Photodegradation in der Atmosphäre: DT50 = 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
Klassifizierung	Reprotox Kat. 2, T R60-61 (kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen - kann das Kind im Mutterleib schädigen)
Wassergefährdungsklasse	1
MAK-Wert	10 mg/m <sup>3</sup>
R+S Sätze	R60-61, S53-45

## Konzentrationen DEHP

Laut *Arle et al. (2010)* ergibt der Vergleich der Umweltqualitätsnorm (JD-UQN, s. Tabelle 15) mit den Jahresmittelwerten 2008 an über 110 LAWA-Messstellen bei DEHP vereinzelt Überschreitungen (<5).

Tabelle 15: Umweltqualitätsnormen für DEHP

	JD-UQN [µg/l]	JD-UQN [µg/l]	ZHK-UQN [µg/l]
	Fließgewässer und Seen	Übergangs- und Küs- tengewässer	
Bis(2-ethyl-hexyl)phthalat (DEHP)	1,3	1,3	n.a.

JD: Jahresmittelwert

ZHK: zulässige Höchstkonzentration

n.a.: nicht anwendbar

*Windhofer et al. (2009)* und *Dimitrova (2011)* kompilierten Ablaufkonzentrationen von DEHP von verschiedenen europäischen kommunalen Kläranlagen (s. Tabelle 16). Der Median der Veröffentlichungen der vergangenen sechs Jahre schwankt hierbei zwischen 0,15 und 0,7 µg/l mit einem Mittelwert von 0,39 µg/l.

Tabelle 16: DEHP-Konzentrationen im Ablauf kommunaler Kläranlagen, kompiliert von *Windhofer et al. (2009)* und *Dimitrova (2011)*; Angaben in µg/l

Min	Max	Median	Mittelw.	Quelle	Jahr der Quelle	Kommentar
<1	1,6			UBA	1995	
0,257	0,433	0,322	0,333	Hochenblum et al.	2000	
0,068	20			BRAUN ET. AL. (2001)	2001	
< 0,03	340	0,31		BRAUN ET. AL. (2001)	2001	kommunale und industrielle Einleiter
	0,32	0,16		MUNLV (2003)	2003	KW Düsseldorf - Süd
	2,75	1,51		MUNLV (2003)	2003	GKW Köln - Stammheim
		0,15		MUNLV (2006)	2006	KW Düsseldorf
		0,38		MUNLV (2006)	2006	GKW Köln - Stammheim
		0,7		MUNLV (2006)	2006	KW Bottop Okt.-Nov.2004
		0,23		MUNLV (2006)	2006	KW Bottop Apr.-Mai 2004
	1,77		0,865	HILLENBRAND ET AL. (2007)	2007	SN, 2002
0,06	5,79			Fahlenkamp et al.	2008	
	0,59		0,18	CLARA ET AL. (2009)	2009	9 KA
0,05	5,1	0,48	0,697	Ad hoc AG Priori- täre Stoffe (2011)	2010	SN, 40 KA, 2006-2009



## **A3 - Weitergehende Untersuchungen zur Emissionsbilanzierung für Altbergbaustandorte**

### **Verbesserung des methodischen Konzepts zur Erfassung der Einträge von Schwermetallen in Altbergbaugebieten**

Im Rahmen des UBA Forschungsvorhabens 204 24 218 „Modellbasierte Quantifizierung und internetbasierte Visualisierung der Einträge prioritärer Stoffe in die Flussgebiete Deutschlands“ (*dokumentiert in Fuchs et al. 2009*) wurden die direkten Einträge aus historischen Bergbaualtlasten aus Literatur, Internet, zusätzlichen Recherchen und Forschungsarbeiten u.a. zusammengestellt und diese Zusammenstellung mit den betroffenen Bundesländer abgestimmt. Für 57 von 123 Bergbaualtlasten konnten Schwermetalleinträge ermittelt, georeferenziert und in MONERIS aufgenommen werden.

Abhängig von den in den Ländern vorliegenden Informationen waren die Daten zu Bergbaualtlasten sehr unterschiedlich. Einige Ländervertreter schätzen den Eintrag durch Bergbaualtlasten als eher diffus ein, wie bspw. im Harz: "im Prinzip ist das ganze Gebirge durchlöchert und müsste insgesamt als Einleitung angesehen werden" (Quelle unbekannt).

Zur Überprüfung der Methodik wurden in 3 ausgewählten Teileinzugsflussgebieten (Unterer Clara Stollen (Witticher Talbach), BaWü; Burgfeyer Stollen (Veybach/Erft), NRW; Rothschnberger Stollen (Triebisch), SN) mit Altbergbaustandorten die in MONERIS vorliegenden Daten genutzt, um die Einträge zu berechnen. Diesen Emissionswerten wurden die verfügbaren Immissionswerte der in diesen Gebieten vorhandenen Oberflächengewässer gegenübergestellt, um zu zeigen, inwieweit „diffuse“ Altbergbau-Einträge tatsächlich erfasst sind und wie groß ein eventuell fehlender Anteil durch Altbergbaueinträge sein könnte.

Bezüglich Emissionsminderungsmaßnahmen wurden verschiedene Verfahren zur Reduktion von Schwermetalleinträgen aus Altbergbaustandorten miteinander verglichen. Zudem erfolgte ein Überschlag über die Relevanz individueller Altbergbaustandorte.

Die Arbeiten sind umfassend dokumentiert in *Bajas (2011)*.

## Methode

Für die in Tabelle 17 aufgeführten Stollen wurden Emissionsbilanzierungen für die Schwermetalle Cd, Ni, Pb und Hg durchgeführt.

Tabelle 17: Für den Vergleich berücksichtigte Altbergbaustollen

	Name	Modellgebiet	Größe Modellgebiet [km <sup>2</sup> ]	Gütemessstelle	Einzugsgebiet Pegel [km <sup>2</sup> ]	Namensgebendes Gewässer
A)	Unterer Clara Stollen (Witticher Talbach) Baden-Württemberg	20090	152	Kinzig bei Kehl	1066	Kinzig
B)	Burgfeyer Stollen (Veybach/Erft) Nordrhein- Westfalen	20745	310	Erft bei Eppinghoven	1536	Erft
C)	Rothschönberger Stollen (Triebisch) Sachsen	50264	143	Unterhalb der Stollen Einmündung	394	Triebisch

Die Frachtberechnung mittels MORE wurde für den Zeitraum 1983-2005 in Jahres-schritten durchgeführt. Um den Einfluss der Hydrologie abzumindern, wurden aus den jährlichen berechneten Frachten Mittelwerte für fünfjährige Zeiträume gebildet und damit Emissionsschätzungen durchgeführt. Die Cd- und Hg-Frachten wurden dabei ohne Retention modelliert, für Ni und Pb wurde basierend auf *Wander et al. (2010)* und *Fuchs et al. (2002)* eine mittlere Retention von 51% bzw. 39% angesetzt.

## Ergebnisse

A) Bei dem Vergleich der modellierten zu den berechneten Metallfrachten (s. Abbildung 1) ist ersichtlich, dass die Cd- und Pb- Frachten verhältnismäßig gut übereinstimmen, während die Ni- Frachten überschätzt sind. Möglicherweise können die Abweichungen darauf zurückgeführt werden, dass der Standort der Gütemessstelle nicht mit dem Berechnungspunkt aus dem Modell übereinstimmt. Zu der räumlichen Entfernung kommt in diesem Fall eine Gewässerbaumaßnahme in Form des Kinzigdamms bei Biberach zum Tragen, die im Modell nicht explizit berücksichtigt ist. Der Damm befindet sich Flussabwärts des Unteren Clara Stollen und oberhalb der Gütemessstelle Kehl. Hier kann möglicherweise eine verstärkte Retention des Ni stattfinden, was bei der Modellierung nicht berücksichtigt werden konnte. Da Cd ein eher mobiles Element ist, wird die im Wasser befindliche Cd- Fracht durch den Staudamm nicht im gleichen Maße beeinflusst wie bei Nickel. Die Ungenauigkeit bei Pb stammt möglicherweise aus der Unterschätzung des Pfades Altbergbau, da dieser Pfad bei der Modellierung nicht enthalten ist. Die Differenz beträgt 416 kg Pb/Jahr als Mittelwert für die Jahre 2000-2005.

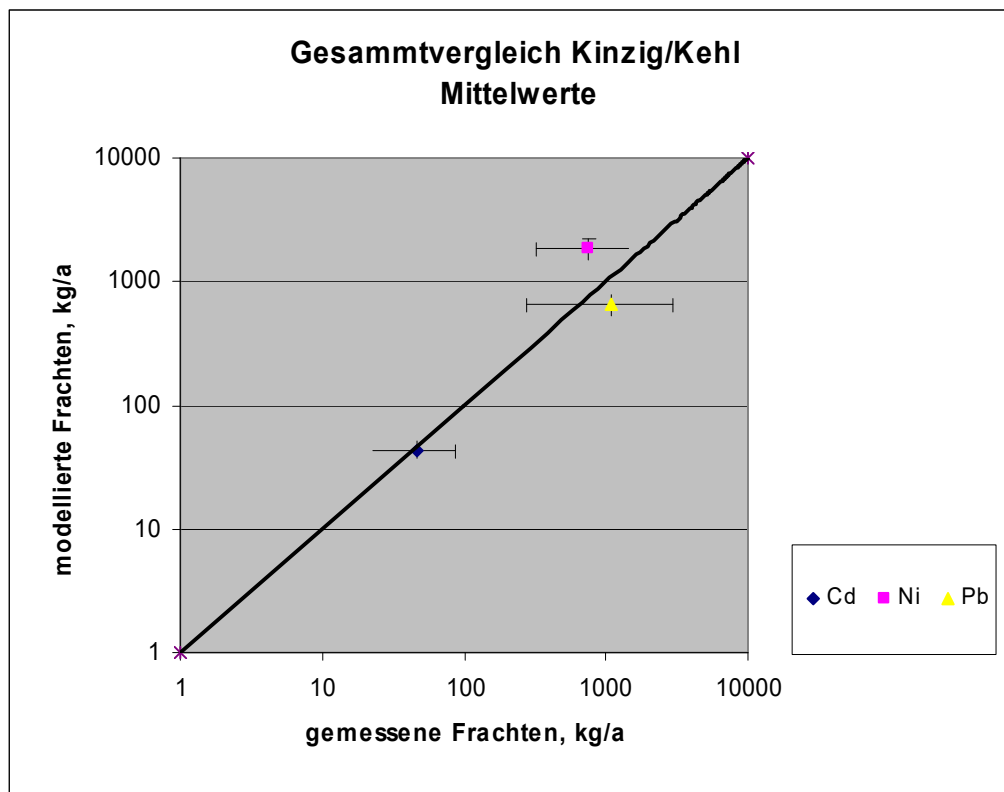


Abbildung 1: Gesamtvergleich zwischen berechneten und modellierten Metall-Frachten für den Zeitraum 2000-2005 in Kinzig, Messstelle Kehl

B) Der Burgfeyer Stollen entwässert in den Veybach bzw. in die Erft. Das Modellgebiet ist mit 310 km<sup>2</sup> deutlich größer als beim Unterer Clara Stollen. Aufgrund hoher Ni-Belastungen durch den Burgfeyer Stollen wurden bereits Kontaminationsminderungsmaßnahmen umgesetzt. Da für die Messstelle Eppinghoven keine Pegeldaten vorlagen, wurden die Abflussdaten der Messstation Neubrück benutzt.

Bei dem Vergleich der Mittelwertfrachte der vier betrachteten Metalle mit den jeweiligen modellierten Frachten ist eine starke Streuung vor allem bei Quecksilber erkennbar (s. Abbildung 2). Diese ist u.a. auf die starken Unsicherheiten der Gütedaten (Anzahl der Messungen pro Jahr, sich ändernde Bestimmungsgrenzen: BG 2002 = 0,2µg/l; ansonsten BG < 0,03 µg/l) zurückzuführen. Die Ursache für eine Unterschätzung der modellierten Blei-Fracht liegt möglicherweise in einem zu hoch angesetztem Retentionsfaktor für dieses Gebiet. Die Erft ist auf ihrer Strecke über 100 km fast vollständig ausgebaut. Hierdurch ist eine Reduktion der gemessenen Fracht durch Adsorption an organisches Material und an Tonminerale vermindert.

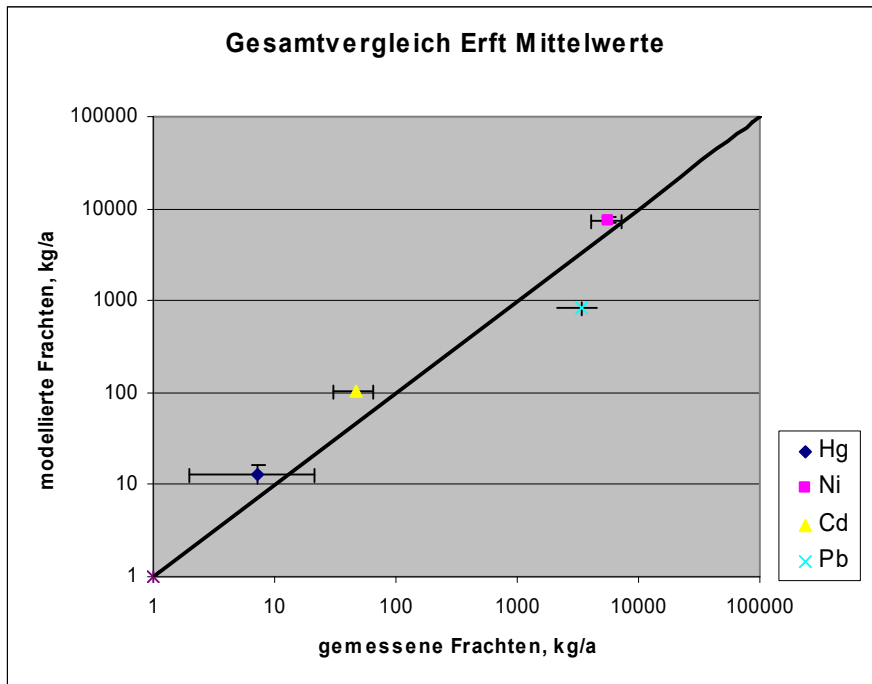


Abbildung 2: Gesamtvergleich zwischen berechneten und modellierten Metall-Frachten für den Zeitraum 2000-2005 in der Erft, Messstelle Eppinghoven

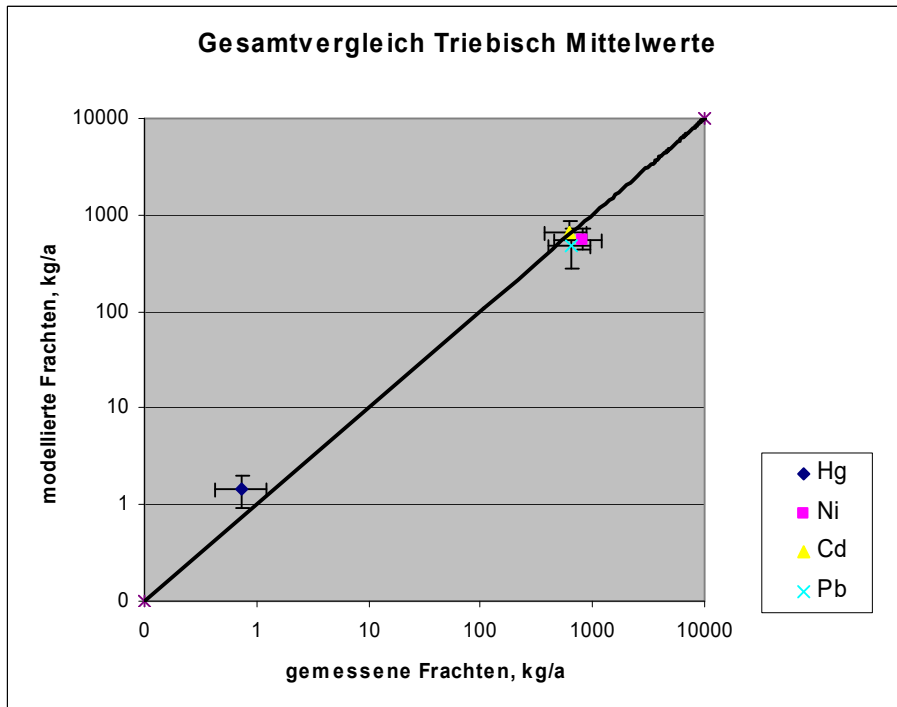


Abbildung 3: Gesamtvergleich zwischen berechneten und modellierten Metall-Frachten für den Zeitraum 2000-2005 in der Triebisch

C) Der Rothschönberger Stollen entwässert als zentraler Entwässerungsstollen des Freiburger Bergbaureviers in die Triebisch. Mit einer Länge von 50,9 km ist er der wichtigste und wasserreichste Stollen in Sachsen (*Degner 2003*). Das Modellgebiet erstreckt sich über eine Fläche von 143 km<sup>2</sup>.

Die Durchflussdaten wurden an der Messstelle Munzig gemessen. Die Gütedaten die in den Flussfrachtberechnungen eingehen, stammen von einer Messstelle unterhalb der Einmündung des Rothschönberger Stollenwassers in der Triebisch.

Die modellierten Frachten stimmen bis auf Quecksilber recht gut mit den berechneten Metallfrachten überein (s. Abbildung 3). Die Abweichungen bei Quecksilber können möglicherweise auf die große Anzahl von Quecksilber-Messwerten unter der Bestimmungsgrenze zurückgeführt werden.

### **Zusammenfassung des Vergleichs**

Bei dem Vergleich der modellierten und berechneten Metallfrachten für die drei Flussgebiete ergab sich keine einheitliche Systematik. Da die drei untersuchten Modellgebiete sich stark voneinander unterschieden, wäre für eine begründete statistische Aussage die Analyse weiterer Flussgebiete notwendig.

Gleichzeitig ist festzuhalten, dass die modellierten Frachten mit den gemessenen Frachten größenordnungsmäßig relativ gut übereinstimmen. Größere Differenzen ergaben sich bei Blei und Quecksilber. Blei wurde für alle drei betrachteten Gebiete unterschätzt. Bei Quecksilber sind die modellierten Frachten für die zwei Gebiete (für die Kinzig konnte nicht auf Quecksilber Messwerte zurückgegriffen werden) überschätzt.

Die gegebenen Abweichungen können verschiedene Gründe haben. Zum einen sind die gemessenen Flussfrachten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Eine bedeutende Rolle spielt dabei die Qualität der Input-Daten. Während regelmäßig gemessene Abflussdaten zu Verfügung stehen, sind die Gütedaten nicht kontinuierlich gemessen. In manchen Gebieten erfolgten zweiwöchige Gütemessungen, in anderen dagegen nur vier bis sechs Messungen pro Jahr. Die erfassten Einzelproben spiegeln daher nur eine Momentaufnahme wieder. So können die Schwermetallkonzentrationen bei einem Hochwasserereignis sehr hoch sein, da die Metalle aus dem Sediment mobilisiert werden. Diese Frachten können einen erheblichen Einfluss auf die Jahresfrachten haben. Die zur Verfügung stehenden Konzentrationswerte zeigen jedoch, dass solche Ereignisse selten erfasst werden. Zu der Unsicherheit der gemessenen Frachten tragen weiterhin die vielen Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze bei. Die Bestimmungsgrenzen sind in den verschiedenen Gebieten zum Teil unterschiedlich.

Eine andere Fehlerquelle der Immissionsmessungen entsteht durch die unterschiedliche Lage der Abfluss- und Gütemessstellen. Die örtlichen Gegebenheiten konnten im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht ermittelt werden. Als Inputdaten wurden ausschließlich die Veröffentlichungen der Länder- und Bundesbehörden genommen.

Bei den modellierten Daten sind relativ homogene Jahresfrachten im Vergleich zu den berechneten Jahresfrachten zu erkennen. Grund dafür ist, dass bei der Modellberechnung fünfjährige Mittelwerte genutzt werden, um den Einfluss der Hydrologie zu reduzieren. Allerdings beeinflussen die gemessenen Abflussdaten die berechneten Flussfrachten stark. Gleichzeitig wurden in MONERIS auch die Altbergbaueinträge als konstant über den gesamten Zeitraum angenommen. Es ist anzunehmen, dass in der Realität auch hier die Hydrologie eine Rolle spielt, was zu weiteren Unterschieden zwischen den modellierten und berechneten Frachten führt. Die im Modell den Altbergbaustandorten zugeordneten Emissionen sind punktförmigen Quellen zugeordnet. Diffuse Einträge, beispielsweise aus Haldensickerwasser, Oberflächenabfluss, kontaminiertem Grundwasser und luftbürtigen Depositionen auf die Gewässeroberfläche in Altbergbaugebieten können möglicherweise ebenfalls zu Einträgen in Oberflächengewässer führen, aber nur bedingt im Modell erfasst werden.

Ein metallspezifischer Retentionsfaktor wurde im Modell einheitlich für alle Flussgebiete abgeschätzt. Dieser kann die reale flussseitige Retention der Gebiete mit ihren lokalspezifischen Merkmalen allerdings nur bedingt wieder spiegeln.

Das Modell ist als allgemeines Instrument zur Berechnung von Belastungen in Oberflächengewässer sehr gut geeignet. Größenordnungsmäßig scheinen auch Einträge aus spezifischen Eintragspfaden selbst in kleinen Flusseinzugsgebieten gut mit der Realität überein zu stimmen. Lokale Besonderheiten können jedoch im Detail zu Differenzen zwischen modellierten Werten und Messwerten führen. Für eine genaue quantitative Bestimmung der Flussfrachten bedarf es weiterer Analysen sowohl über die Morphologie des Flusses, Schwermetallgehalte in Flusssedimenten als auch über die Wasserbeschaffenheit und diffuse Eintragspfade.

## **Relevanz von Altbergbaustandorten bzgl. Schwermetalleinträge in Gewässer**

Die in Deutschland erfassten Bergbaueinträge sind durch unterschiedliche Metallfrachten und Jahresabflussmengen charakterisiert. Wie die Abbildung 4 zeigt, sind Cadmium-Emission aus historischen Bergbauaktivitäten mit 22 % am Gesamteintrag von 9,2 Tonnen Cd/a die bedeutendste Eintragsquelle für den betrachteten Zeitraum. Demnach würde eine Verminderung der Cd-Emissionen durch diesen Pfad die Oberflächengewässer deutlich entlasten.

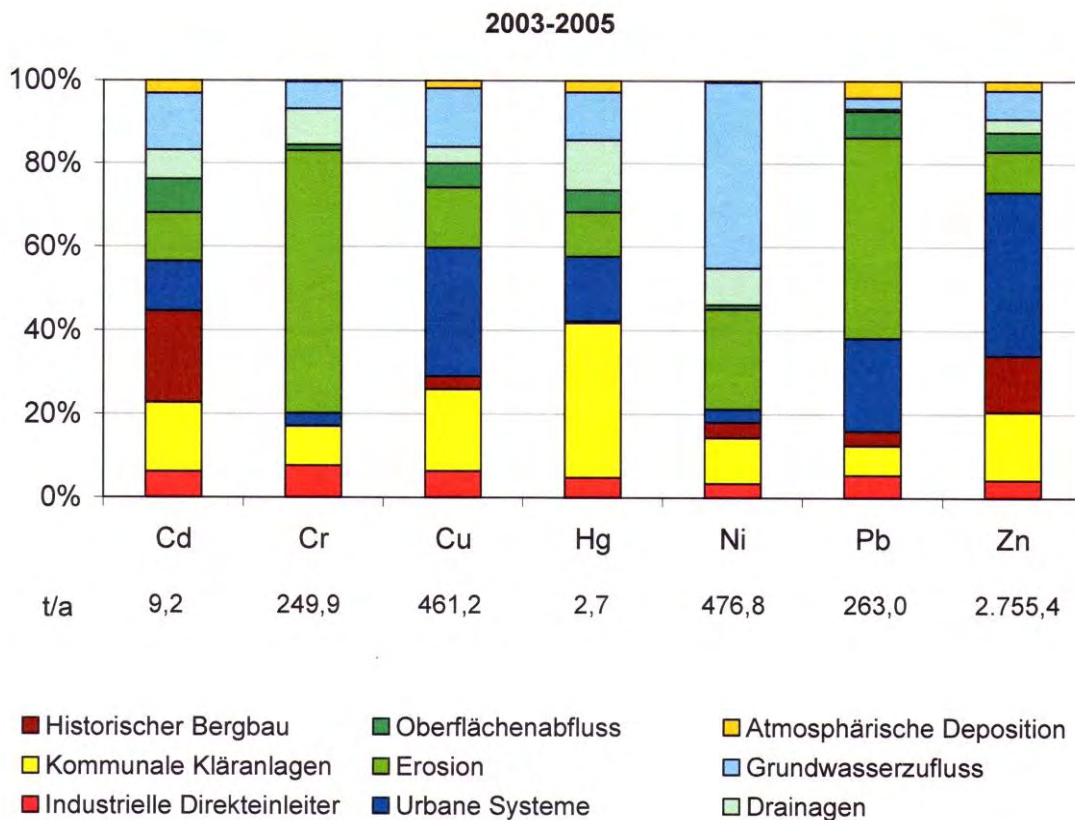


Abbildung 4: Anteil der verschiedenen Eintragspfade an den Schwermetallemissionen in die Oberflächengewässer Deutschlands zwischen 2003-2005 (Fuchs 2010)

In den erfassten Grubenwässern Deutschlands wurden Cadmiumkonzentrationen zwischen 0,1 µg/l und 5,00 mg/l gemessen, 40 % der erfassten Stollenwässer haben Cd-Konzentrationen > 1 µg/l (AGA Wert) (Abbildung 5).

Die Jahreswassermenge von 32% der Altbergbaustollen ist größer als 20 l/s (Abbildung 6), somit sind hier beispielsweise passive Aufbereitungsverfahren (s.u.) nicht mehr sinnvoll einsetzbar.

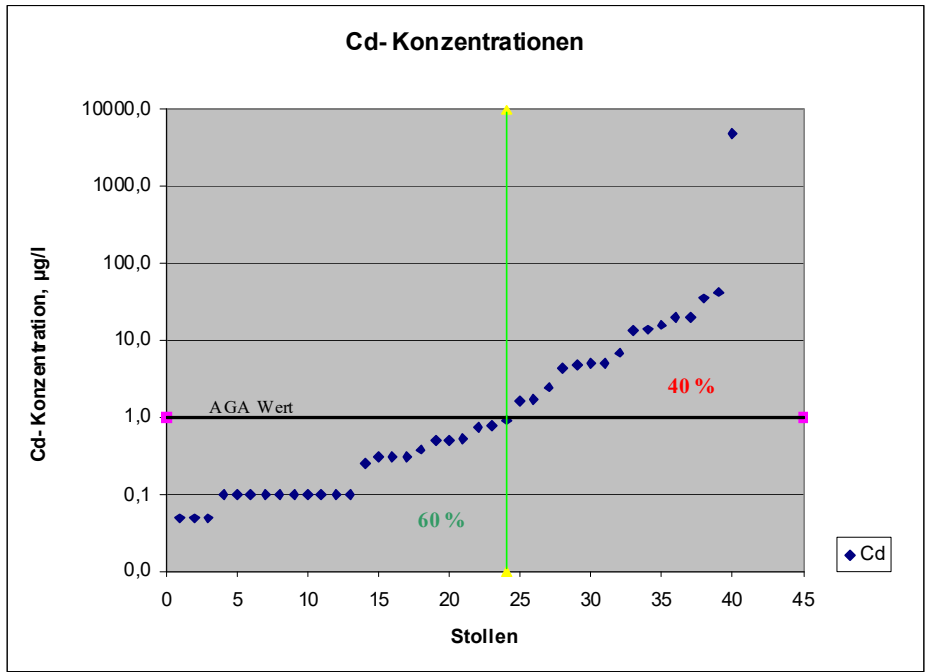
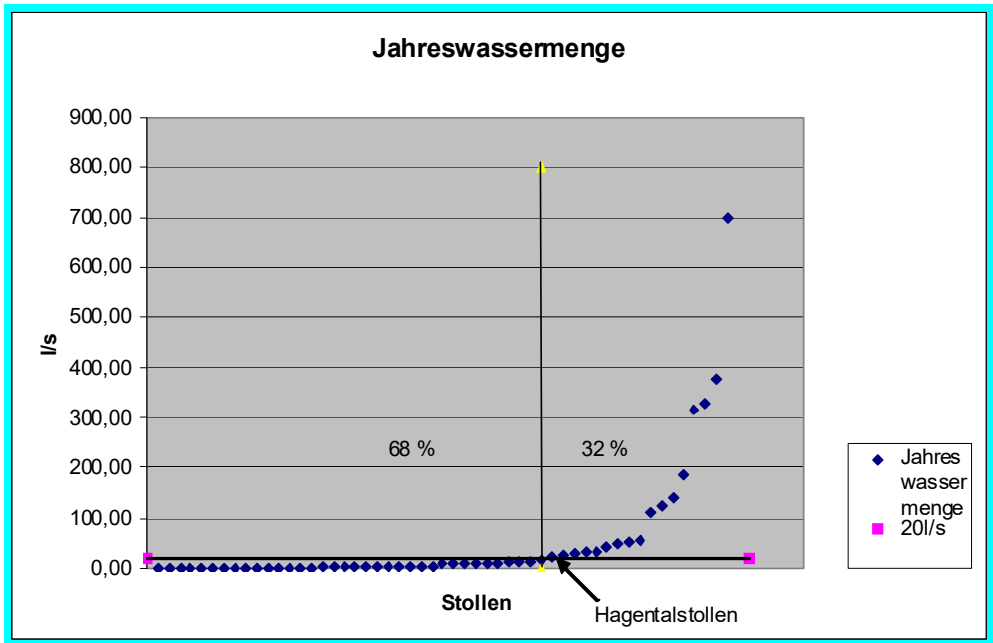


Abbildung 5: Mittlere Cd-Konzentrationen für die erfassten Bergbauwässer Deutschlands (AGA: Allgemeine Güteanforderung)





Die sich aus Konzentration und Abflussmenge ergebenden mittleren Cadmium Jahresfrachten sind in Abbildung 7 dargestellt. Es zeigt sich, dass rund 10% von 45 Altbergbaustandorten für mehr als 93% der Cadmiumeinträge verantwortlich sind. Vor allem die Elbe ist von hohen Cd- Einträgen aus dem Altbergbau betroffen. Durch eine Behandlung der sechs Altbergbaustandorte mit den höchsten Frachten könnten die Oberflächengewässer in Deutschland um fast 20% (1900 kg Cd/a) der Gesamt-Cadmium-Einträge entlastet werden.

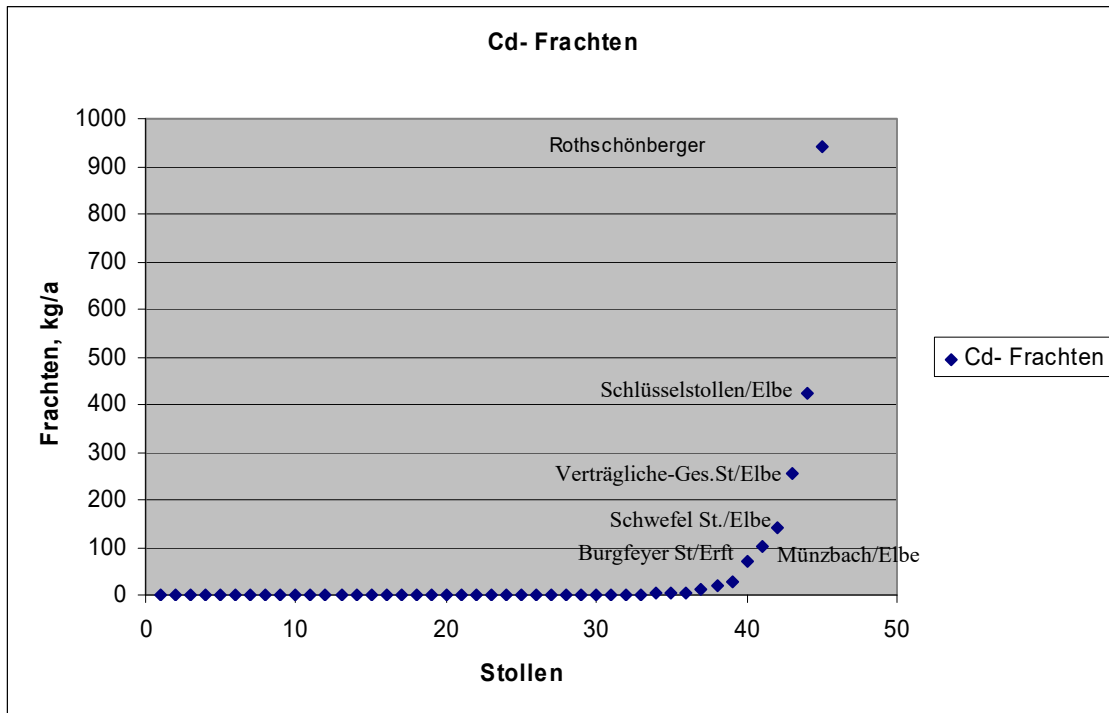


Abbildung 7: Mittlere Cd- Jahresfrachten für die erfassten Bergbauwässer Deutschlands

Auf Basis der zusammengetragenen Daten sind bei Nickel rund 10% von 37 Standorten für 97% der Einträge verantwortlich, bei Blei sind rund 5% von 38 Standorten für 94% der Einträge verantwortlich, bei Quecksilber sind 2 von 11 Standorten für 84% der Quecksilbereinträge in Gewässer verantwortlich.

### Maßnahmen zur Reduktion von Schwermetalleinträgen aus dem Altbergbau

Schwermetallelimination aus Grubenwässern kann je nach Beschaffenheit (Abflussmenge, Konzentrationen individueller Metalle, Gesamtkonzentration) auf unterschiedlichen Wegen stattfinden.

Sowohl aus ökologischer als auch aus finanzieller Sicht ist i.A. die Vorbeugung (At-Source Control) einer Verunreinigung die beste Variante. Diese Möglichkeit ist aber aufgrund lokaler Gegebenheiten und verschiedenartiger Aktivitäten nur bedingt einsetzbar.

Eine andere Maßnahmenkategorie ist die Migrationskontrolle, wobei die Verminderung der Menge ausgetragener Schadstoffe durch die Beeinflussung der Transferpfade erzielt wird. Diese Kategorien zählen zu der In-situ-Stabilisierung von Bergbaualtlasten.

Die dritte Maßnahmenkategorie ist die Wasserfassung und -behandlung. Diese Methoden zählen zu der On-site-Stabilisierung, und werden unter erheblichen finanziellen Mitteln eingesetzt. Ziel der Methoden ist die Entfernung von Acidität und von Metallen aus dem Grubenwasser. Ferner wird die Elimination von Schwebstoffen angestrebt, um die Trübung des Wassers zu begrenzen. Es sind aktive (bspw. Ionenaustausch, biologische oder elektrochemische Verfahren) und passive Prozesse zu unterscheiden.

Aktive Prozesse zeichnen sich durch den Einsatz von Energiezufuhr (thermische, elektrische) und/oder Chemikalien und eine ständige Steuerung und Kontrolle des Prozesses aus. Aktive Systeme werden bei hohen Schadstoffkonzentrationen, bei großen Wassermengen, bei Flächenknappheit und bei strengen Einleitungsvorschriften eingesetzt. Von Vorteil sind eine ständige Überwachung des Prozesses und die Möglichkeit des schnellen Eingreifens in die Aufbereitung. Nachteilig sind die hohen Prozesskosten (Chemikalien, Personal, Energie), die Benutzung von z.T. gefährlichen Stoffen, Entstehung von Produkten, die entsorgt werden müssen, sowie der Eingriff in die Natur (Infrastrukturaufbau).

Passive Prozesse tragen zu einer Verbesserung der Wasserqualität ohne eine kontinuierliche Energie- oder Chemikalienzufuhr bei. Es werden nur natürlich verfügbare Energiequellen (Gravitation, mikrobielle Stoffwechselenergie, Photosynthese) genutzt. Bei passiven Verfahren wird zwischen chemischen und biologischen Systemen unterschieden:

Chemische passive Systemen basieren i.A. auf einer Karbonatlösung, die zu einer Anhebung des pH-Wertes der Lösung und somit zur Metallausfällung führt. Zu den passiven Verfahren gehören Belüftung, aerobe Karbonatkanäle, anaerobe Karbonatkanäle und Großoberflächenfilter.

Biologische Verfahren basieren auf der Fähigkeit von Bakterien, Schadstoffe als Energiequelle zu nutzen, aber auch auf der Herstellung von Substanzen, die als Adsorbent für Metalle dienen können.

Das Prinzip der Behandlung von Grubenwässern in Feuchtgebieten beispielsweise ist dasselbe wie bei aktiven biologischen Reaktoren, allerdings ohne die genaue Steue-

rung der Prozessparameter. Sowohl natürliche als auch konstruierte Feuchtgebiete eignen sich zur Behandlung von Wässern, allerdings nur mit mittleren bis niedrigen Schadstoffkonzentrationen und gemäßigter Wasserzufuhr, da die mikrobiologischen Prozesse langsam ablaufen.

Für die Aufrechterhaltung der passiven Systeme ist eine seltene aber regelmäßige Instandhaltung nötig. Diese Verfahren sind naturnah und aus ökologischem Gesichtspunkt oftmals eine wünschenswerte Alternative. Die Akzeptanz für solche Methoden ist groß, da sie in der Regel ein angenehmes Erscheinungsbild darstellen und Lebensräume für zahlreiche Pflanzen und Tiere bieten.

Auch finanziell bieten die passiven Systeme meistens die günstigere Variante. Die laufenden Kosten sind gering, der Großteil der Kosten besteht i.A. in der Investition für Landerwerb, da ein großer Flächenbedarf i.A. für diese Systeme notwendig ist.

Nachteilig sind die geringe Leistungsfähigkeit bei hohen Schadstoffkonzentrationen, die hohen Investitionskosten (Gelände, Anlagenbau), die begrenzte Eingriffsmöglichkeit in den Prozess und die noch fehlende langjährige Erfahrung mit solchen Systemen.

Bei den meisten in Deutschland befindlichen Altbergbaustandorten sind passive Reinigungsmethoden sind für die Elimination von Cd, Ni, Hg und Pb anwendbar.

Auf Basis einer Kosten-Wirksamkeitsberechnung wurde von *Bajas (2011)* ermittelt, dass die Elimination von Cd und Gesamtmetallen mittels Ionentauscher ökonomisch die günstigste Variante für die Standorte Burgfeyer Stollen, Rothschönberger Stollen, Verträgliche Gesellschaft Stollen und Schlüsselstollen wäre. Andere Verfahren, wie beispielsweise eine alkalische Fällung oder RAPS („Reduction and Alkalinity Producing System“; eine Kombination von anoxischen Karbonatkanälen mit einer überlagernden Kompostschicht) würden nachgeschaltete Sedimentationsbecken benötigen, was die Gesamtkosten erhöhen würde. Für den Schwefel Stollen wäre nach den vorliegenden Berechnungen die alkalische Fällung die kostengünstigste Methode, sowohl für Cd als auch für die Gesamtmetalle.

## **Zusammenfassung**

Die Schwermetallemissionen aus deutschen Altbergbau-Standorten sind hinsichtlich der Ablaufkonzentrationen und der Abflussmengen und damit auch bzgl. der resultierenden Frachten sehr unterschiedlich. Einige zeichnen sich durch große Abflüsse und vergleichsweise hohe Schwermetallkonzentrationen aus, die eine deutliche Verschlechterung der Gewässergüte des jeweils als Vorfluter genutzten Gewässers verursachen. 40% der erfassten Altbergbauwässer haben Metallkonzentrationen größer

AGA (Allgemeine Güteanforderung). 32% der Standorte haben Abflüsse > 20 l/s. Beide Faktoren können zu hohen Schwermetallfrachten führen.

Der Vergleich der verfügbaren Daten zu den Eintragungsmengen und den im Gewässer nachgewiesenen Frachten für die drei Modellgebiete Kinzig, Erft und Triebisch hat zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Blei wurde im Modell für zwei Gebiete unterschätzt, für die Kinzig stimmten gemessene und modellierte Frachten miteinander überein. Nickel wurde in zwei Fällen über-, im Falle der Triebisch unterschätzt. Die Cadmiumfrachten waren für zwei Gebiete übereinstimmend und im Falle der Erft überschätzt, Quecksilber dagegen für die beiden Gebiete mit vorhandenen Messwerten überschätzt.

Die aktuell (unvollständig) erfassten Kontaminationen sind auf punktuelle Einleitungen in diesen Altbergbau-Regionen begrenzt. Die aus diffusen oder nicht erfassten Quellen stammenden Kontaminationen könnten ein bedeutender zusätzlicher Eintragungspfad für Schwermetalle aus dem Bereich Altbergbau sein. Allerdings gibt es für eine genauere Quantifizierung bislang keine ausreichenden Messdaten. Mit der Quantifizierung und Lokalisierung der Emissionen können Maßnahmen zur Minderung der Kontamination eingeleitet werden.

Für eine Cadmiumentlastung der deutschen Gewässer um 20 % (ca. 1900 kg/a) durch eine Ablaufreinigung der sechs am meisten kontaminierenden Altbergbaustollen Deutschlands wurden sowohl aktive als auch passive Verfahren betrachtet und hinsichtlich finanzieller, technischer und ökologischer Parameter untersucht. Hierbei hat sich bestätigt, dass passive Systeme alleine zur Reinigung von Grubenwässern mit hohen Schwermetallkonzentrationen und Abflüssen ungeeignet sind. Der Bedarf an hierfür benötigter Fläche wäre zu groß. Daher müssten aktive Verfahren mit passiven Reinigungssystemen kombiniert werden.

Insgesamt wurde nach den bislang vorliegenden Erfahrungswerten von den aktiven Reinigungssystemen der Ionentauscher als am wirtschaftlichsten befunden. Kombiniert mit einem vorgeschalteten Sedimentationsbecken erscheint es auch als das umweltfreundlichste Verfahren.

## **A6 - Gewährleistung der Anwendbarkeit des Modells in internationalen Flussgebieten (Schnittstellen, regionale Spezifika)**

Zum Informationsaustausch wurde, zusammen mit der Universität Karlsruhe, am IKSD Treffen der P & M Expert Group, am 25.3.2010 in Landshut teilgenommen und Vorträge gehalten. Das Fraunhofer ISI nahm außerdem am Treffen der „Drafting group on emissions“ im Januar 2010 teil, um die Ergebnisse zu PAK Emissionen zu referieren.

Des Weiteren erfolgten Zuarbeiten in Form der Entwicklung eines „Questionnaire on methodologies to develop the inventory of emissions, discharges and losses of priority substances“ (s. Anhang 2) sowie zum Inhalt des European Guidance Document "Priority Substances“. Zur Erstellung dieses Dokuments hat sich eine „Drafting group (DG) on the priority substances inventory guidance“ unter dem Vorsitz des Umweltbundesamtes gebildet. Diese DG hat sich bisher fünf Mal getroffen. Beim ersten Treffen am 16./17. September 2010 in Kopenhagen wurden zwei Vorträge gehalten und Arbeiten an einzelnen Kapiteln des Dokuments übernommen. Diese wurden am 20./21. Januar 2010 in Brüssel besprochen bzw. Änderungen festgelegt. Bei zwei weiteren Treffen 11./12. April 2011 in Rom und 25./26. Mai 2011 am Fraunhofer ISI im Zusammenhang mit den Flussgebietstagen des KIT wurde das Guidance Document weiter konkretisiert.

## **A9 – Prüfung von Kandidatenstoffen**

Im Rahmen der Überprüfung der prioritären Stoffe aus Anhang X der Richtlinie der Richtlinie 2000/60/EG hat die Kommission die in Anhang III der Richtlinie 2008/105/EG aufgeführten Stoffe geprüft. Ende Januar 2012 wurde dann ein Vorschlag zur 1. Fortschreibung der Tochter-RL 2008/105/EG von der Kommission vorgelegt.

Daher wurden für die 15 neuen prioritären/prioritär gefährlichen Stoffe des RL-Vorschlages UQN der Europäischen Kommission im Rahmen einer Kurzzusammenstellung bekannte Eintragsquellen, -pfade und -mengen für das UBA erstellt. Hierbei wurden für PFOS, HBCDD und Dioxine/ Furane/dioxinähnliche PCBs die Informationen aus dem COHIBA-Vorhaben berücksichtigt.

Die Zusammenstellung findet sich in Anhang 3.

## Quellen

- Ahel, M.; McEvoy, J.; Giger, W. (1993): Bioaccumulation of the Lipophilic Metabolites of Nonionic Surfactants in Freshwater Organisms. In: *Environment and Pollution*, vol 79, pp. 243-248
- Arle, J.; Blondzik, K.; Claussen, U.; Duffek, A.; Heidemeier, J.; Hilliges, F.; Hoffmann, A.; Koch, D.; Leujak, W.; Mohaupt, V.; Naumann, S.; Richter, S.; Ringeltaube, P.; Schilling, P.; Schroeter-Kermani, C.; Ullrich, A.; Wellnitz, J.; Wolter, R. (2010): *Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2, Gewässergüte*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und Umweltbundesamt, Berlin, Dessau, Germany, 2
- Bachor, A.; Schumann, A.; Röpke, A.; Schar, E.-M.; Dethloff, M.; Nakari, T.; Schultz, E.; Sainio, P.; Munne, P. (2011): *National report of the German results of COHIBA WP 3 work*, Agency for Environment, Nature Conservation and Geology - Mecklenburg-Vorpommern
- Bajas, E. (2011): *Schwermetalleinträge aus dem Altbergbau: Bilanzierung und Emissionsminderungsmaßnahmen*. Masterarbeit. Betreuung: Dockhorn, T.; Technische Universität Braunschweig, Fakultät 3 Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften; Marscheider-Weidemann, F.; Tettenborn, F.; Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI
- Brooke, D.; Watts, C.; Mitchell, R.; Johnson, I. (2005): *Environmental Risk Evaluation Report: 4-Tert-Octylphenol*
- BUA (1988): *Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13, Weinheim*
- Degner, T. (2003): *Prognose von geochemischen Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau-Stollen-Systeme am Beispiel des Freiburger Grubenreviers*. TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau
- Dimitrova, S. (2011): *Einträge prioritärer Stoffe aus Kläranlagen in die Gewässer (Auszüge)*. Betreuung: Fuchs, S.; Burger, D.; Institut für Wasser und Gewässerentwicklung, Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft, Institut für Geographie und Geoökologie (IfGG), Karlsruher Institut für Technologie
- ESIS: European chemical Substances Information System - Nonylphenol. <http://esis.jrc.ec.europa.eu/>, Suchwort: Nonylphenol,
- EU: Risk Assessment Report. 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol. <http://ecb.jrc.it> (abgerufen am 18.07.2006),
- European Commission (2001): *DEHP (2001): Consolidated Final Report: 2001, Rapporteur Sweden*
- European Commission. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive: Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet, Priority substance No. 12, Diethylhexylphthalat (DEHP), Final Version. (2005): Brussels.
- European Commission & European Chemicals Bureau (2002): *European Union Risk Assessment Report on 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. Final report.*

- European Parliament 2000/60/EG (2000): RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- Fiege, Helmut, Voges, Heinz-Werner, Hamamoto, Toshikazu, Umemura, Sumio, Iwata, Tadao, Miki, Hisaya, Fujita, Yasuhiro, Buysch, Hans-Josef, Garbe, Dorothea, and Paulus, Wilfried: Phenol Derivatives. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.  
[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a19\\_313/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a19_313/abstract).
- Fischer, Klaus, Marquardt, Kurt, Schlüter, Kaspar, Gebert, Karlheinz, Borschel, Eva-Marie, Heimann, Sigismund, Kromm, Erich, Giesen, Volker, Schneider, Reinhard, and Wayland Jr., Rosser Lee: Textile Auxiliaries. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. [http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a26\\_227](http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a26_227).
- 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*
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Behrendt, H.; Opitz, D. (2002): *Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands*, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe (TH); Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe; Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Berlin
- Fuchs, S.; Scherer, U.; Wander, R.; Behrendt, H.; Venohr, M.; Opitz, D.; Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Götz, T. (2009): *Modell-basierte Quantifizierung und internetbasierte Visualisierung der Einträge prioritärer Stoffe in die Flussgebiete Deutschlands*, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG), Karlsruher Institut für Technologie (KIT); Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (IGB), Berlin; Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe, 204 24 218
- GESTIS Stoffdatenbank: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Institut für Arbeitsschutz. <http://www.hvbg.de> (abgerufen am 15.06.06),
- HELCOM (2009): *Hazardous substances of specific concern to the Baltic Sea – Final report of the HAZARDOUS project*.
- Hillenbrand, Thomas, Marscheider-Weidemann, Frank, Strauch, Manuel, and Kerstin, Heitmann: *Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie, Datenblatt Diethylhexylphthalat (DEHP)*.  
<http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/stoffhaushalt/dehp.pdf>.
- Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Kerstin, H.; Schaffrin, D. (2006b): *Emissionsminderung für prioritäre und prioritärgefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie*, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI); Ökopol - Institut für Ökologie und Politik; Ecologic - Institut für Internationale und Europäische Umweltpolitik; Umweltbundesamt, Gesamtbericht: Emissionsminderung für prioritäre und prioritär gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie; UBA Forschungsbericht 203 21 280



- Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Kerstin, H.; Schaffrin, D. (2006c):  
 UBA, Gesamtbericht: Emissionsminderung für prioritäre und prioritär gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie; UBA Forschungsbericht 203 21 280, Texte 29/07
- Jahn, Ullrich: 4-tert-Octylphenol. Thieme RÖMPP Online; Georg Thieme Verlag KG. <http://www.roempp.com/prod/>, Suchwort: Octylphenol,
- Jahn, Ullrich and RÖMPP-Redaktion: Nonylphenol. Thieme RÖMPP Online; Georg Thieme Verlag KG. <http://www.roempp.com/prod/>, Suchwort: Nonylphenol,
- Kaiser, T., Schwarz, W., & Frost, M. (1998): *Einträge von Stoffen in Böden-eine Abschätzung des Gefährdungspotentials* Logos Verlag, Berlin,
- Koch, R. (1995): *Umweltchemikalien. Physikalisch- chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten*. 3. edn, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- 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.*
- Marscheider-Weidemann, F.; Andersson, H.; Dudutyte, Z.; Krupanek, J.; Leisk, Ü.; Mathan, C.; Mehtonen, J.; Menger-Krug, E.; Munne, P.; Nielsen, U.; Siewert, S.; Stance, L.; Tettenborn, F.; Toropovs, V.; Westerdahl, J. (2011): *COHIBA Guidance document no. 7, measures for emission reduction of octylphenol (OP) and octylphenoethoxylates (OPE) in the baltic sea area*
- Mehtonen, J.; Hedlund, B.; Boutrup, S.; Martin, G.; Mannio, J.; Haarich, M.; Aigars, J.; Garnaga, G.; Marciniowicz-Mykieta, M.; Zhokhova, N.; Durkin, M.; Laamanen, M. (2010): *Information Sheets on the Hazardous Substances identified in the HELCOM Baltic Sea Action plan-Occurrence in the Baltic Sea*
- Mehtonen, J.; Munne, P.; Londesbourough, S.; Andersson, H.; Dudutyte, Z.; Krupanek, J.; Leisk, Ü.; Marscheider-Weidemann, F.; Mathan, C.; Menger-Krug, E.; Nielsen, U.; Siewert, S.; Stance, L.; Tettenborn, F.; Toropovs, V.; Wenzel, H. (2011): *COHIBA guidance document no. 6, measures for emission reduction of nonylphenol (NP) and nonylphenoethoxylates (NPE) in the baltic sea areaC*
- Merck: Sicherheitsdatenblatt: Bis(ethylhexyl)phthalat. <http://www.merckmillipore.com/mda/de/catalog/index.html>, Suchwort: Bis(2-ethylhexyl)phthalat,
- Nordic Council. Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580). (1996):
- OSPAR (2003): *Octylphenol*, OSPAR Commission, (2004 update)
- Rippen, G. Umweltchemikalien. 5. (2000): Landsberg/Lech, Ecomed.
- Soares, A.; Guieysse, B.; Jefferson, B.; Cartmell, E.; Lester, J. N. (2008): Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. In: *Environment International*, vol 34, pp. 1033-1049

- UBA. Stoffmonographie Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) – Referenzwerte für 5oxo-MEHP und 5OH-MEHP im Urin, Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz [48:706–722]. (2005): Springer Medizin Verlag. ISBN DOI 10.1007/s00103-005-1086-6.
- UBA. REACH: Umweltbundesamt rät zur Regulierung von Octylphenol. Ittershagen, M. and Haufe, S. G. Amt empfiehlt ersten hormonell wirksamen Stoff für Bewertung nach EU-Chemikalienrecht. Presseinformation 40/2011. (2011a): [http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2011/pdf/pd11-040\\_reach\\_umweltbundesamt\\_raet\\_zur\\_regulierung\\_von\\_octylphenol.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2011/pdf/pd11-040_reach_umweltbundesamt_raet_zur_regulierung_von_octylphenol.pdf). Umwelt Bundes Amt.
- UBA (2011b): *Stoffmonographie für Phthalate - Neue und aktualisierte Referenzwerte für Monoester und oxidierte Metabolite im Urin von Kindern und Erwachsenen. Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes. Bekanntmachung des Umweltbundesamtes*, Springer-Verlag, 6·201
- UBA: Daten zur Umwelt - Organische Umweltchemikalien und Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern. Umweltbundesamt (UBA). <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeId=3170>, last access: 5-2012.
- Wander, R., Bajas, E., Marscheider-Weidemann, F., and Tettenborn, F. Besprechung KIT-ISI. (2010)
- Weber-Mußmann, Andrea: Phthalsäureester. Thieme RÖMPP Online; Georg Thieme Verlag KG. <http://www.roempp.com/prod/>. Suchwort:Phthalsäureester,
- Windhofer, G.; Clara, M.; Zessner, M.; Denner, M.; Gans, O.; Hanus-Ilmar, A.; Scharf, S.; Spira, Y. (2009): *Prioritäre Stoffe Emissionen aus kommunalen Kläranlagen. Auszug aus dem Endbericht zum Projekt "Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer: Emissionen aus kommunalen Kläranlagen"*, BMLFUW (Sektion VII), Ämter der neun Landesregierungen; Umweltbundesamt, Wien, Österreich

## Anhang 1

# Revised source screening of priority substances under the WFD

## Prüfung der überarbeiteten Ergebnisse

Fraunhofer ISI, August 2010

### Anthracen

Wichtige Änderungen	Kritische Punkte aus D-Sicht
Anthracen wird als "priority substance under review" bezeichnet	<i>Anmerkung: Anthracen ist als "prioritärer gefährlicher Stoff" in 2008/105/EG eingestuft</i>
S1 "Atmospheric deposition on the water surface" von category 1 in 2 geschoben	<p>Begründung im "source screening": ECHA (2008) reports that anthracene has a short half-life in air (3.4 hours) and readily volatilises from water. Therefore it could be concluded that atmospheric deposition is unlikely to cause failure of WFD objectives. However, ECB (2008) states that anthracene slowly volatilises from water and therefore it is possible that atmospheric deposition could contribute to the failure of a WFD objectives.</p> <p><i>Aber: ebenfalls ECHA (2008): Based on the reviewed information it can be concluded that in general degradation of anthracene is limited by its low water solubility and its strong tendency to adsorb to particles and organic matter.</i></p> <p><i>Nach eigenen Abschätzungen beträgt der Anteil der direkten atmosphärischen Depositionen auf Gewässer über 21 % aller PAK-16 Emissionen in Gewässer in Deutschland (Götz et al., 2009).</i></p> <p><b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b></p>
S4 "Due to transport and infrastructure without connection to canalisation/sewers (ships, trains, automobiles and airplanes and their respective infrastructures and maintenance outside the urban area)" von category 1 in 3 verschoben	<p>Begründung im "source screening": Anthracene emissions from transportation will result from the incomplete combustion of fossil fuels and will therefore be to atmosphere and will be counted under A2. Any discharges of unburnt fuel is accounted for under S5.</p> <p><i>Aber: Außenbordmotoren von Sportbooten verursachen direkte Gewässereinträge, da der Abgasstrom unmittelbar ins Schraubenwasser eingebracht wird (Horn et al. 2005). Horn et al. ermittelten Gewässeremissionen von 48 bis 216 mg PAK16 bei einer Betriebszeit von einer halben Stunde. Mit dem niedrigeren Wert und ca. 200.000 Booten mit Außenbordmotoren in Deutschland sowie einer unterstellten mittleren Nutzung von ca. 60 h im Jahr errechnet sich ein Gesamteintrag von ca. 1,2 t im Jahr.</i></p> <p><i>Aufgrund der wenigen vorliegenden Messungen ist dieser Wert allerdings mit starken Unsicherheiten behaftet (Götz et al., 2009).</i></p> <p><b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b></p>
S9 "Large industrial point sources, direct or via STP (IPPC installations)" von category 1	Begründung im "source screening": E-PRTR (2007) reports that 2.11 t/y of anthracene are discharged to water from IPPC facilities. Of this, 2.02 t/y originates from one aluminium manufacturing plant in Sweden. 67 kg/y are discharged from 20 thermal power stations and other combustion plants. The remaining 23 kg/y are discharged by 14 other installations. This indicates that the implementation of the IPPC Directive is

	<p>sufficient to ensure the achievement of WFD objectives from large industrial sources.</p> <p><i>Seit März sind im PRTR die Daten für 2008 verfügbar: Gesamtemission an Anthracen sind 1,17 t., die Hälfte (617 kg) von Kubikenborg Aluminium AB in Schweden. Bei PAK (4 Substanzen) hat diese Fa. ca. 2.5 t Wasseremissionen von 10,8 t insgesamt emittierten, der Rest verteilt sich auf 80 andere Firmen. Hier kann nicht von einer ausreichenden Beachtung der WFD Ziele ausgegangen werden.</i></p> <p><i>Im PRTR 2007 waren noch einige Fehler (auch in D, PAK in Papierfabrik), so dass man sich noch mit kategorischen Aussagen aus dem PRTR heraus zurückhalten sollte, bevor nicht mehr Daten (Zeitreihen) vorliegen.</i></p> <p>Warum beim source screening für Anthracen andere Einstufungen als für PAH?</p>
A1/A2/A5 Recent events have confirmed that forest fires incidentally are a source of concern for PAH's emissions to air. (See also S1)	<i>Siehe oben unter S1: --&gt; <b>deshalb bei Category 1 belassen.</b></i>
A4 "From households and other consumer use" von category 1 auf 3 verschoben.	<i>Entsprechend den Angaben des Schadstofffreisetzung- und -verbringungsregisters (PRTR 2007) für den Zeitraum 1990 bis 2005 besitzt der Hausbrand, v.a. Holzöfen, in Deutschland mit durchschnittlich &gt; 80 % den größten Anteil an den erfassten diffusen PAK-Gesamtemissionen in die Atmosphäre.</i> <b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b>

## PAK

Wichtige Änderungen	Kritische Punkte aus D-Sicht
<p>S 9.2/A5 → E-PRTR (2007) generally confirmed the picture on relevant IPPC installations in relation to PAH releases, although some sectors have been added and adjustments have been made according to IPPC categories. All IPPC activities which discharged according to E-PRTR (2007) more than 100 kg/y have been classified as category 1. E-PRTR confirms the relevance of the metal and non-ferrous sector, where information from OSPAR shows the importance of the PAH releases from the aluminium production (especially the plants with the Soderberg technique (1 plant within EU, some in Norway).</p>	<p><i>Es ist nicht sinnvoll, <u>nur</u> mit dem PRTR von 2007 zu argumentieren, da dieses noch Fehler enthält und noch keine Zeitreihen vorliegen, die es erlauben, Schwankungen einzuschätzen. Warum ist 100 kg/y die Grenze? Die PRTR Zahlen von 2008 sind nur zum Teil genutzt worden</i></p>

## Fluoranthen

Wichtige Änderungen	Kritische Punkte aus D-Sicht
	<i>Keine Anmerkungen, außer: auch hier sollten die PRTR-Daten für 2008 zusätzlich genutzt werden.</i>

## Naphthalin

Wichtige Änderungen	Kritische Punkte aus D-Sicht
Naphthalin wird als "priority substance under review" bezeichnet	<i>Anmerkung: Naphthalin ist <u>nicht</u> als "prioritärer gefährlicher Stoff" in 2008/105/EG eingestuft</i>
... it is also used in the production of creosote (a wood preservative), repellents (moth balls), pyrotechnics, grinding wheels, tar paints and waterproof membranes.	<i>..als Inhaltsstoff in Kreosot noch enthalten, aber nicht mehr in der EU in Produkten wie Mottenkugeln...</i>
S1 Atmospheric deposition on the water surface von Category 1 auf 3 verschoben.	<p>Begründung im "source screening": Naphthalene has an atmospheric half life of less than 1 day and readily volatilises from water (ECB 2003). Therefore the atmospheric deposition of naphthalene is unlikely to make a significant contribution to the failure of WFD objectives.</p> <p><i>Da Naphthalin zu den 16 EPA PAK gehört, gilt im Prinzip die gleiche Argumentation wie bei Anthracen: Nach eigenen Abschätzungen beträgt der Anteil der direkten atmosphärischen Depositionen auf Gewässer über 21 % aller PAK-16 Emissionen in Gewässer in Deutschland (Götz et al., 2009).</i></p> <p><b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b></p>
S4 Due to transport and infrastructure without connection to canalisation/sewers (ships, trains, automobiles and airplanes and their respective infrastructures and maintenance outside the urban area) von Category 1 auf 3 verschoben.	<p>Begründung im "source screening": Naphthalene emissions from transportation will result from the combustion of fossil fuels and will therefore be to atmosphere and will be counted under A2. Any discharges of unburnt fuel is accounted for under S5.</p> <p><i>Da Naphthalin zu den 16 EPA PAK gehört, gilt im Prinzip die gleiche Argumentation wie bei Anthracen: Außenbordmotoren von Sportbooten verursachen direkte Gewässereinträge, da der Abgasstrom unmittelbar ins Schraubenwasser eingebracht wird (Horn et al. 2005). Horn et al. ermittelten Gewässeremissionen von 48 bis 216 mg PAK16 bei einer Betriebszeit von einer halben Stunde. Mit dem niedrigeren Wert und ca. 200.000 Booten mit Außenbordmotoren in Deutschland sowie einer unterstellten mittleren Nutzung von ca. 60 h im Jahr errechnet sich ein Gesamteintrag von ca. 1,2 t im Jahr.</i></p> <p><i>Aufgrund der wenigen vorliegenden Messungen ist dieser Wert allerdings mit starken Unsicherheiten behaftet (Götz et al., 2009).</i></p> <p><b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b></p>
A1 → Recent events have confirmed that forest fires incidentally are a source of concern for PAH's – due to the incidental character classified as minor von Category 1 auf 3 verschoben.	<p><i>Man kann solch eine bedeutende Änderung der Einstufung nur durchführen, wenn die Quelle keine Rolle spielt. Hierzu ist eine Stoffflussanalyse von Brandereignissen notwendig.</i></p> <p><b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b></p>

<p>A2/A5 → Traffic combustion processes and combustion processes of IPPC installations are major sources to atmosphere. However, atmospheric deposition is unlikely to cause failure of WFD objectives. von Category 1 auf 3 verschoben.</p>	<p>s. Kommentar zu S1: <i>Nach eigenen Abschätzungen beträgt der Anteil der direkten atmosphärischen Depositionen auf Gewässer über 21 % aller PAK-16 Emissionen in Gewässer in Deutschland (Götz et al., 2009).</i></p>
--	--

### SCCP

<b>Wichtige Änderungen</b>	<b>Kritische Punkte aus D-Sicht</b>
<p>S9 Due to industrial activities S9.2 “metal working fluids” and “leather applications” have been classified as category 3 as the ban introduced under 2002/45/EC has been in force since 6 January 2004 and indications are that this application has ceased (ECHA 2009).</p>	<p><i>Kein Einwand, nur Anmerkung: trotz verschiedener Einsatzverbote in der Vergangenheit und Herstellungsstopp von SCCP in Dt. ist eine Reduktion der SCCP-Belastung in Oberflächengewässern bislang nicht nachgewiesen (s.u.)</i></p> <p><i>Hinweis bzgl. Einsatz von SCCP in Dt.: Für Dt. kann entsprechend Ausnahmeregelung lediglich der Einsatz in Transportbändern, die Untertage eingesetzt werden, bestätigt werden.</i></p>
<p>Data availability and uncertainties ... It is still difficult to assess the contribution of diffuse sources to the aquatic environment from the usage of products containing SCCPs.</p>	<p><i>Nach wie vor gibt es nur ungenügend Messdaten in deutschen Fließgewässern, die eine genauere Abschätzung der Situation bezüglich SCCP zulassen. Gleichzeitig wurden in stichprobenartig durchgeführten Messungen z.T erhebliche Konzentrationen nachgewiesen.</i></p> <p><b>Vorläufige Ergebnisse aus COHIBA-Projekt (WP3):</b> 2010 wurden in Dt. in je zwei kommunalen und industriellen Kläranlagen SCCP im Bereich von 3 – 20 µg/l gemessen. Von 8 Messwerten lag lediglich einer unterhalb BG (0,123 µg/l). Bei Deponiesickerwasser wurde eine Messung durchgeführt, die knapp über 100 µg/l SCCP lag, Ebenso wurde ein Niederschlagsabwasser untersucht, hier wurden knapp über 60 µg/l SCCP gemessen. Diese Werte sind noch nicht belastbar, eine Überprüfung und weitere Analysen folgen im weiteren Verlauf von COHIBA.</p>

### Cadmium

<b>Wichtige Änderungen</b>	<b>Kritische Punkte aus deutscher Sicht</b>
<p>“S9.2 Installations for the intensive rearing of poultry and pigs has been reduced to category 2 as E-PRTR (2007) shows no discharges of cadmium from this source.” --&gt; ähnlich für weitere Sektoren unter S9.2</p>	<p>s. PAK: <i>Einstufung nur aufgrund Ergebnisse E-PRTR von 2007 (mit 100 kg/y als Grenze)</i></p>
<p>S10.1: “Emissions from landfill are reported as 34.9 kg and have</p>	<p><i>in Tabelle fehlt die Einstufung in cat. 2</i></p>

therefore been classified as a category 2.”	
---	--

### Quecksilber

Wichtige Änderungen	Kritische Punkte aus deutscher Sicht
S3 “There is no recent evidence that diffuse emissions of mercury from agriculture, forestry or aquaculture are significant.” --> Einstufung in cat. 3 statt cat. 1	<i>nach Modellberechnungen mit Schwermetall-MONERIS spielt die Erosion eine wichtige Rolle hinsichtlich der Gewässerbelastungen</i> <b>--&gt; deshalb bei Category 1 belassen.</b>
S9.1 “has been classified as category 2 as discharges of mercury from dentist surgeries should be sufficiently controlled. However there is some doubt as to the level and effectiveness of the implementation of this legislation (COM 2005).” --> Einstufung in cat. 2 statt cat. 1	
S9.2: “Plants for the treatment of hazardous waste contribute 0.01% of emissions to water reported in E-PRTR 2007.” --> neue Einstufungen für verschiedene Branchen (S9.2 sowie S10 und A5) nach Ergebnissen von E-PRTR (2007)	<i>s. PAK: Einstufung nur aufgrund Ergebnisse E-PRTR von 2007</i>
“As a result the uncertainties in the assessment are significantly reduced. The main issues remaining relate to the household use of products, emissions from the manufacture of batteries and emissions from landfill and contaminated soils and sediments.”	<i>Weiterhin hohe Unsicherheiten hinsichtlich der Belastungen über verschiedene Eintragspfade aufgrund der niedrigen Konzentrationen und den damit verbundenen analytischen Problemen (z.B. Konzentrationen im kommunalen Abwasser, Erosion, urbane Flächen)</i>

### Nickel

Wichtige Änderungen	Kritische Punkte aus deutscher Sicht
<b>S9, A5, A1</b> “Due to the results of the E-PRTR inventory, various sectors have been added to the list of relevant IPPC categories”	<i>s. PAK: Einstufung nur aufgrund Ergebnisse E-PRTR von 2007</i>
<b>S9.1</b> “ScorePP (2008) indicates that there are significant sources of nickel to STP from smaller, non IPPC installations”	
<b>A6</b> “It is not clear that there are	



no emissions to air from non-IPPC installations.”	
---	--

**Blei**

<b>Wichtige Änderungen</b>	<b>Kritische Punkte aus deutscher Sicht</b>
<b>S3</b> “clay pigeon shooting” ergänzt (Einstufung weiterhin in cat. 1)	
<b>S9.2/A5/A7</b> “All IPPC activities which discharged according to E-PRTR more than 100 kg/y have been classified as category 1” --> neue Einstufungen für verschiedene Branchen (S9.2 sowie S10 und A5) nach Ergebnissen von E-PRTR (2007)	<i>s. PAK: Einstufung nur aufgrund Ergebnisse E-PRTR von 2007 (mit 100 kg/y als Grenze)</i>
<b>A2</b> “Use of leaded petrol is now controlled in the EU therefore this source to air has been significantly reduced.” --> Einstufung in cat. 3 statt cat. 1	

## Anhang 2

# Questionnaire on methodologies to develop the inventory of emissions, discharges and losses of priority substances

## Planning and preparatory work for concerning inventories and loads transported according to Article 5 of 2008/105/EC

1. Which authorities are involved (e.g. national, river basins, river catchment area, sub-units)?
2. What is the scale of data: national, river basins, river catchment area, sub-units?
3. Have any surveys already been conducted (either at regular intervals or for special reasons, e.g. river loads for PARCOM)?
4. Are the results been made publicly available?
5. Which year will you choose as reference period?  
 2008     2009     2010

## Water quality

6. Are there national water quality standard? For which substances?
7. From your point of view, which substances cause the biggest problems?
8. Are there any plans to change the monitoring concept for water quality (e.g. frequency of monitoring for substances which are consistently below the given identification limits?)

## Emission data

9. Apart from the national activities conducted as part of the European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR), do you have a national PRTR inventory which is more detailed than the E-PRTR in at least some areas?  
 No     Yes
- a. If yes, please describe the methodology where this differs from the E-PRTR?  
(Who conducts the measurements? Are calculated or estimated data permit-

ted? At what intervals does the survey take place? How accurate are the data? Are there given thresholds for reporting in the inventory?)

b. Which emission sources are included?

small enterprises  medium-sized enterprises,  
 households without connection to WWTP  old mining activities  docks   
transport. What other sectors?

c. Do you distinguish between pathways and sources? If yes, can you please give additional information about definitions of pathways and sources?

10. Are diffuse emissions included in your inventories (E-PRTR, national inventory)? How are diffuse sources defined?

11. Are there plans to improve your inventories in the future?

12. What are the main results for emission sources and substances? Where do you see deficiencies in the emission inventories? What do you think is particularly relevant?

13. Have studies been carried out to compare results of monitoring with results from emission inventories?

## Contact

14. Please give contact details for the relevant person(s).

## Anhang 3

# **Neuen prioritäre/prioritär gefährliche Stoffe des RL-Vorschlages der Europäi- schen Kommission**

- Erste Übersicht mit Stoffinformationen -

## **Arbeitspapier**

Felix Tettenborn

Frank Marscheider-Weidemann

Thomas Hillenbrand

Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI)

*April 2012*

## Inhalt

<b>HINTERGRUND</b> .....	<b>3</b>
<b>VORGEHEN</b> .....	<b>3</b>
<b>BETRACHTETE STOFFE</b> .....	<b>3</b>
ACLONIFEN .....	4
BIFENOX.....	5
CYPERMETHRIN .....	6
DICOFOL .....	7
HEPTACHLOR UND HEPTACHLOREPOXIT .....	8
QUINOXYFEN .....	9
CYBUTRYN .....	10
DICHLORVOS.....	11
TERBUTRYN.....	12
PERFLUOROCTANSULFONSÄURE (PFOS).....	13
HEXABROMCYCLODODECAN (HBCDD) .....	16
DIOXINE (PCDD,PCDF) .....	17
POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCBs) .....	19
17A-ETHINYLESTRADIOL (EE2).....	20
<i>Umweltkonzentrationen</i> .....	20
17B-ÖSTRADIOL (E2).....	21
<i>Umweltkonzentrationen</i> .....	21
DICLOFENAC .....	22
<i>Umweltkonzentrationen</i> .....	22
<b>WEITERE ANGABEN</b> .....	<b>23</b>
<b>FAZIT UND WEITERES VORGEHEN</b> .....	<b>24</b>

## Hintergrund

Am 31.1. 2012 hat die Europäische Kommission den Vorschlag zur 1. Fortschreibung der Tochter-RL 2008/105/EG vorgelegt. Die Mitglieder der Ratsarbeitsgruppe haben um eine vertiefte Diskussion jedes Stoffes auf der Liste gebeten. Die politische Diskussion konzentriert sich dabei insbesondere auf Informationen zur Relevanz (Exposition) und zur Verwendung der Stoffe in den Mitgliedstaaten und der EU.

## Vorgehen

Für die betrachteten Stoffe wurde im Rahmen einer Kurzevaluierung der Stand bezüglich Verbote bzw. Einschränkungen der Nutzung in Deutschland eruiert, diskutierte Umweltqualitätsnormen zusammengestellt und bislang gefundene Umweltkonzentrationen recherchiert.

## Betrachtete Stoffe

Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe:

- Aclonifen
- Bifenox
- Cypermethrin
- Dicofol (PHS)
- Heptachlor und Heptachlorepoxit (PHS)
- Quinoxyfen (PHS)

Wirkstoffe in Biozid-Produkten:

- Cybutryn
- Dichlorvos
- Terbutryn

Industriechemikalien:

- Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) (PHS)
- Hexabromcyclododecan (HBCDD) (PHS)

Nebenprodukte des Verbrennungsprozesses

- Dioxin und dioxinähnliche Verbindungen (PCDD, PCDF, dioxinähnl. PCBs) (PHS)

pharmazeutische Wirkstoffe:

- 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2)
- 17 $\beta$ -Östradiol (E2)
- Diclofenac

PHS: Einstufung als prioritärer gefährlicher Stoff



## Aclonifen

Aclonifen ist ein nach Durchführungsverordnung EU 540/2011 genehmigter Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln. Es bestehen Einschränkungen bei der Verwendung nach EG 1107/2009. Aclonifen wird zur selektiven Bekämpfung von Ungräsern und breitblättrigen Unkräutern in Winterweizen, Kartoffeln, Sonnenblumen, Mais, Erbsen und anderen Kulturen eingesetzt. In der Pflanze wird Aclonifen durch Hydroxylierung der Phenyl-Ringe abgebaut. Die Halbwertszeit beträgt ca. 2 Wochen. Aclonifen ist ein häufiger Wasserschadstoff (Roempp).

Laut 2008/116/EG wurde eine Bewertung der Auswirkungen des Stoffes auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt gemäß EG 451/2000 und EG 1490/2002 von Deutschland als berichterstattender Mitgliedstaat am 11. September 2006 an die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) übermittelt. Eine nähere Einsicht in die Bewertung erfolgte im Rahmen der Erstellung des vorliegenden Arbeitspapiers nicht.

Aclonifen ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

Laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis<sup>1</sup> betrug der Inlandsabsatz 2003 entsprechend Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz von Aclonifen zwischen 100-250 t, für Export wurden 2,5-10 t angegeben.

Aclonifen wird in Deutschland beispielsweise von Bayer CropScience Deutschland in dem Produkt Bandur eingesetzt<sup>2</sup>.

Angaben zu Umweltqualitätsnorm und Umweltkonzentrationen können auf Basis der vorliegenden Kurzevaluierung nicht gemacht werden.

---

1 [http://www.bvl.bund.de/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/01\\_Aufgaben/02\\_ZulassungPSM/01\\_ZugelPSM/05\\_Verzeichnis/psm\\_ZugelPSM\\_Verzeichnis\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/01_ZugelPSM/05_Verzeichnis/psm_ZugelPSM_Verzeichnis_node.html)

2 <http://agrار.bayer.de/schnellinformation.cms?ProductId=5b1b062d-5d4e-4fa6-94f4-9e0d00c8b1a8>

## **Bifenox**

Bifenox ist ein nach Richtlinie (EG) Nr. 2008/66 in Verkehr gebrachter Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln. Es bestehen Einschränkungen bei der Verwendung durch (EG) Nr. 1107/2009. Der Wirkstoff ist nach Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 in Pflanzenschutzmitteln genehmigt.

Bifenox ist ein Kontaktherbizid, das keine systemischen Eigenschaften besitzt. Es wird über Blätter und Wurzeln der behandelten Unkrautpflanzen aufgenommen und nach der Aufnahme nur geringfügig verlagert. Als Inhibitor der Protoporphyrinogen-Oxidase hemmt der Wirkstoff die Photosynthese der Pflanzen. Weiterhin trägt er unter dem Einfluß von Licht zur Bildung von Peroxiden bei, die in der Zellmembran zur Zerstörung der Lipid-Bestandteile führen. Die gestörte Photosynthese und der Verlust der intakten Zellmembran führt zum Absterben der Pflanzen. Bifenox wird gegen Unkräuter und Ungräser im Getreide-, Reis-, Mais- und Sojaanbau eingesetzt. Nicht bienengiftig bis zu einer Aufwandmenge von 750 g/ha in 400 L Wasser, nicht fischgiftig. Der Abbau im Boden erfolgt schnell. Es wird chemischer und mikrobiologischer Abbau beobachtet. Hauptmetaboliten sind die durch Ester-Spaltung entstandene freie Säure und das durch Reduktion der Nitro-Gruppe entstandene Anthranilat. Die Halbwertszeit beträgt 18 bis 20 Tage (Roempp).

Bifenox ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

Bifenox wird beispielsweise von FCS – Feinchemie Schwebda GmbH in dem Produkt FOX OS / FOX eingesetzt.<sup>3</sup>

Laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis betrug der Inlandsabsatz und der Export 2003 entsprechend Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz von Bifenox zwischen 100-250 t.

---

<sup>3</sup> [http://www.fcs-feinchemie.com/index.php?id=969&no\\_cache=1&tx\\_fcspromasconnect\\_pi1\[product\]=32#Wirkungsweise#](http://www.fcs-feinchemie.com/index.php?id=969&no_cache=1&tx_fcspromasconnect_pi1[product]=32#Wirkungsweise#)

## Cypermethrin

Cypermethrin ist ein nach Richtlinie 2005/53/EG in Verkehr gebrachtes Insektizid. Es bestehen Einschränkungen bei der Verwendung durch EG 1107/2009. Nach Durchführungsverordnung EU 540/2011 ist Cypermethrin ein genehmigter Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln.

Cypermethrin ist ein Insektizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung, das keine systemischen Eigenschaften besitzt. Wie alle Pyrethroide wirkt es am Nervensystem der Insekten, indem es die Natrium-Ionenkanäle der Neuronen blockiert. Natrium-Ionen können nicht mehr durch die Zellmembran transportiert werden, und somit wird die Reizleitung innerhalb der Neuronen gehemmt bzw. unterbrochen. Cypermethrin wird gegen eine große Anzahl von saugenden und beißenden Insekten in zahlreichen landwirtschaftlichen Kulturen, wie Getreide, Mais, Raps, Gemüse oder Obst, gegen Borkenkäfer in der Forstwirtschaft, gegen Insekten im Haus- und Hygienebereich, wie Mücken, Moskitos, Fliegen oder Schaben, sowie gegen Ektoparasiten an Vieh eingesetzt. Bienengiftig, fischgiftig, als umweltgefährdend eingestuft. Der Abbau im Boden erfolgt durch Hydrolyse der Ester-Bindung und weitere hydrolytische und oxidative Abbauschritte. Die Halbwertszeit schwankt stark in Abhängigkeit vom Bodentyp. In sandigen Böden beträgt sie ca. 60 Tage (Roempp).

WGK 3 (Rippen)

Cypermethrin ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

In Deutschland wird alpha-Cypermethrin beispielsweise von BASF in dem Produkt Fastac SC Super Contact<sup>4</sup> oder IRO<sup>5</sup> eingesetzt

Zeta-Cypermethrin wird beispielsweise von Belchim (BELGIEN) in dem Produkt Fury 10 EW<sup>6</sup> eingesetzt (Informationen über Produktion in Deutschland liegen aktuell nicht vor). Das Produkt wird in Deutschland parallel gehandelt von Realchemie<sup>7</sup>

Laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis betrug der Inlandsabsatz entsprechend Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz von alpha-Cypermethrin zwischen 25-100 t, der Inlandsabsatz von Cypermethrin zwischen 2,5-10 t.

---

4 [http://www.dehner-agrar.de/fileadmin/sicherheitsdatenblaetter/Fastac-SC-Super-Co.\\_9-III-537.pdf](http://www.dehner-agrar.de/fileadmin/sicherheitsdatenblaetter/Fastac-SC-Super-Co._9-III-537.pdf)

5 <http://www.pflanzenschutz-check.de/splitParams/16//f/0/024018-60> (Angaben wurden im Rahmen des vorliegenden Arbeitspapiers noch nicht überprüft)

6 <http://www.belchim.com/cms/publish/content/showpage.asp?pageid=689>

7 <http://www.realchemie.com/de/produkte/>

## **Dicofol**

Dicofol ist nach der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung von 1992 (BGBl. I S. 1887) (PflSchAnwV 1992) ein Wirkstoff der in Pflanzenschutzmitteln einem vollständigen Anwendungsverbot unterliegt. Nach 2008/764/EG ist die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit dem Wirkstoff Dicofol europaweit widerrufen worden.

Dicofol ist ein Akarizid mit Kontaktgiftwirkung gegen bewegliche Stadien von Spinnmilben aller Art und gegen deren Sommer Eier. Es zeigt ein breites Wirkspektrum und wird gegen eine Vielzahl von Spinnmilben im Obst-, Gemüse-, Wein-, Hopfen-, Zierpflanzen und Blumenanbau eingesetzt. Es wurde 1955 von Rohm & Haas 1955 eingeführt (Roempp).

Abwasserverordnung (AbwV) · Anhang 48 Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe · Teil 6 Anforderungen für DDT, Pentachlorphenol: (1) Bei der Herstellung, Verwendung und Formulierung von DDT (einschließlich Dicofol), Pentachlorphenol und seiner Salze anfallendes Abwasser darf nicht in Gewässer eingeleitet werden (Rippen).

Dicofol ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

## Heptachlor und Heptachlorepoxit

Heptachlor ist ein in der Vergangenheit weit verbreitet eingesetzter organischer Wirkstoff, dessen Herstellung, Verkauf und Anwendung inzwischen aufgrund internationaler Übereinkommen (SC-POP, LRTAP, EG 2037/2000) (weitgehend) verboten ist. Mit der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 tritt das Verbot in der EU in Kraft.

Common name für  $(\pm)$ -1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-methanoinden, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>, Mr 373,32, Schmp. 95 °C, von Velsicol Chemical Corp. in den 40er Jahren eingeführtes persistentes nicht-systemisches Organochlor-Insektizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung gegen Termiten, Ameisen und Bodeninsekten sowie gegen Hygieneschädlinge.

In-vivo-Oxidation von Heptachlor zu Heptachlorepoxit. Heptachlorepoxit besitzt eine höhere insektizide Potenz als Heptachlor selbst. Heptachlor reichert sich im Körperfett an; Ausscheidung in der Milch als Epoxid[1,2]. LD<sub>50</sub> (Ratte oral) 147–220 mg/kg[2]; MAK-Werte-Liste (2008): 0,05 mg/m<sup>3</sup> (einatembare Fraktion), krebserzeugend: Kategorie 4, Schwangerschaft: Gruppe D; TA-Luft: Klasse I (organische Stoffe), Massenkonzentration 20 mg/m<sup>3</sup>. Wassergefährdungsklasse WGK 3. ADI-Wert 0,5 µg/kg[3]. Starkes Fischgift. WHO-Toxizitätsklasse II. (Roempp)

Oberflächengewässerverordnung (OGewV) · Anlage 5 (zu § 2 Nummer 6, § 5 Absatz 4 Satz 2 und 3, § 9 Absatz 2 Satz 1) Umweltqualitätsnormen für flussgebietspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials: Heptachlor 0,1 µg/l (Rippen)

Grenzwert in Trinkwasser nach der Trinkwasser-Verordnung für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxit : 0,000030 mg/l (Rippen).

### **Auswertung PRTR-Daten 2010:**

Heptachlor wird im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt; Heptachlorepoxit dagegen nicht. Weder für Freisetzung in Luft, Freisetzung in Wasser noch für die Verbringung von Schadstoffen im Abwasser (in externe ABA) liegen Meldung aus Deutschland für PRTR vor (2009 nur drei Meldung insgesamt, alle aus Italien).

## Quinoxyfen

Quifenox ist ein nach Richtlinie (EG) Nr. 2004/60 in Verkehr gebrachter Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln. Es bestehen Einschränkungen bei der Verwendung durch EG 107/2009. Nach Durchführungsverordnung EU540/2011 ist der Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln genehmigt.

Quinoxyfen ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

Common name für 5,7-Dichlor-4-(4-fluorphenoxy)chinolin. Von Dow Elanco (jetzt Dow AgroSciences) entwickeltes und 1996 in den Markt eingeführtes Fungizid. Quinoxyfen wird heute beispielsweise von Dow AgroSciences in dem Produkt Fortress 250 eingesetzt.<sup>8</sup>

Quinoxyfen ist ein protektiv wirkendes Fungizid vor allem gegen Echten Mehltau, das systemische Eigenschaften besitzt. Der Wirkstoff wird über die Blätter der behandelten Pflanzen aufgenommen und in diesen akropetal und basipetal weitertransportiert. Außerdem erfolgt auch ein Transfer über die Gasphase. Auf diese Weise sind nicht nur die direkt besprühten Pflanzenteile, sondern auch nicht erreichte und neu gewachsene Teile vor Pilzbefall geschützt. Der Wirkstoff hemmt die Bildung der Haftorgane (Appressorien) gekeimter Mehltaukonidien. Dadurch können die Mehltausporen nicht in die Pflanze eindringen und sie infizieren.

Quinoxyfen wird zur Bekämpfung von Echtem Mehltau vor allem in Getreide- und Weinkulturen eingesetzt. Es wird oft Kombination mit anderen, kurativ wirkenden Fungiziden, wie Fenpropimorph eingesetzt.

Nicht bienengiftig, giftig für Fische und Wasserorganismen, als umweltgefährdend eingestuft. Der Abbau in der Umwelt erfolgt langsam. Auf Pflanzen wird vor allem photolytischer Abbau, in den Pflanzen auch hydrolytischer und enzymatischer Abbau beobachtet. Die Halbwertszeit im Boden schwankt zwischen 4 und 15 Monaten. Als Hauptmetabolit entsteht das in Position 3 hydroxylierte Chinolin-Derivat (Roempp)

Laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis betrug der Inlandsabsatz 2003 entsprechend Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz von Quinoxyfen zwischen 25-100 t und der Export zwischen 2,5-10 t.

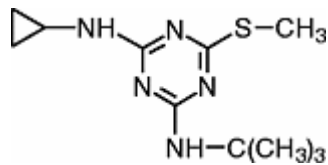
---

<sup>8</sup> [http://www.dowagro.com/de/produkte/PRODUKTSEITEN/33\\_fortress.htm](http://www.dowagro.com/de/produkte/PRODUKTSEITEN/33_fortress.htm)

## Cybutryn

Cybutryn wird als Biozid beispielsweise von BASF in dem Produkt Irgarol<sup>9</sup> eingesetzt (Algizid, das speziell für die Anwendung in Antifouling-Schiffsfarben konzipiert wurde). Auch in Fassadenfarben wird Cybutryn eingesetzt und wird auch ausgewaschen<sup>10</sup>. Dabei werden die chronischen Kriterien von 0,018 µg/l für Cybutryn und 0,17 µg/l für Terbutryn leicht überschritten.

Cybutryn = *N'*-*tert*-Butyl-*N*-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin.



C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S, Mr 253,37, gelbes Pulver, Schmp. 130–133 °C, Dampfdruck bei 25 °C 8,8 · 10<sup>-7</sup> hPa, Löslichkeit (g/L) bei 20 °C in Wasser (0,007), Xylol (50), Shellsol-A (80), Testbenzin (10), Butylglycol (150).

LD<sub>50</sub> (Ratte oral) >2000 mg/kg, (Ratte inhalativ) >4100 mg/m<sup>3</sup> (Exposition 4 h), fischtoxisch (LC<sub>50</sub> 1–4 mg/L).

Photosynthese-Hemmer, der in Konzentrationen zwischen 0,01–0,1 mg/L die Entwicklung von Meerwasser- und Süßwasseralgen unterbindet und zur Substitution der toxischen Zinn-organischen Verbindungen in Antifouling-Anstrichen vorgeschlagen wird. Die Substanz ist jedoch unwirksam gegen andere Fouling-Organismen (Schalentiere).

Die Substanz ist nach der Biozid-Produkte-Richtlinie notifiziert für die Produktarten 7, 9, 10, 21. Angaben zu in Verkehr gebrachten Stoffmengen konnten im Rahmen des vorliegenden Arbeitspapiers nicht eruiert werden.

Cybutryn ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

---

<sup>9</sup> <http://www.basf.com/group/corporate/de/brand/IRGAROL>

<sup>10</sup> Alexander Walser (2009): Gewässerbelastung durch Biozide aus Gebäudefassaden.

## Dichlorvos

Dichlorvos ist ein Insektizid, dessen Zulassung als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln nach Entscheidung (EG) Nr. 2007/387 widerrufen ist.

Dichlorvos ist ein Insektizid und Akarizid, das auf Grund seiner hohen Flüchtigkeit über die Gasphase als Atemgift, aber auch als Kontakt- und Fraßgift wirkt. Es zeichnet sich durch einen schnellen Wirkungseintritt (Knock-down-Effekt) aus. Wie alle Organophosphor-Insektizide wirkt es am Nervensystem der Insekten, indem es in den Synapsen das Enzym Acetylcholin-Esterase hemmt. Dadurch wird der Neurotransmitter Acetylcholin an der postsynaptischen Membran angereichert. Der entsprechende Teil des Nervensystems bleibt in Dauererregung. Es kommt zu Übererregungen, Lähmungserscheinungen, Blockierung des Atemzentrums und schließlich zum Tod. Dichlorvos wird wegen seiner hohen Flüchtigkeit bevorzugt im Gemüse-, Blumen- und Zierpflanzenanbau unter Glas eingesetzt. Weiterhin wird es gegen Schädlinge im Vorratsschutz, im Haushalts- und Hygienebereich gegen Motten, Fliegen und Mücken sowie zur Moskitobekämpfung eingesetzt.

Bienengiftig. Dichlorvos ist in die WGK 3 eingestuft, was insbesondere mit den hohen Fisch- und Daphnientoxizitäten begründet wird. Der Abbau an Pflanzen und im Boden erfolgt sehr schnell, vor allem durch Hydrolyse der Phosphorsäureester-Bindungen. Als Metaboliten entstehen Dimethylphosphat, Dichlorethanol, Dichloracetaldehyd und Dichloressigsäure. Die Halbwertszeit im Boden beträgt 10 Stunden (Roempp)

Laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis betrug der Inlandsabsatz 2003 entsprechend Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz von Dichlorvos zwischen 2,5-10 t und der Export zwischen 25-100 t.

Dichlorvos ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

### **Ältere Angaben aus Rippen:**

EMISSIONSQUELLEN UND EMITTIERTE MENGEN **Jährliche Produktionsmenge (weltweit):**

vor 1986: 50 000 - 100 000 t/a (?) [1]

ca. 1990: 3000 t/a (geschätzt)

### **Jährliche Produktionsmenge (Deutschland):**

1985: weniger als 1000 t/a [18]; ca. 80 % Export, kaum Import [25]

### **Jährliche Produktionsmenge (Europäische Union):**

EG (1977-79): 2000-4000 t/a [30]

EG (ca. 1989, 1992): in keinem Mitgliedsland Produktion mehr als 1000 t/a, Einfuhr in die EG weniger als 1000 t/a [64, 65]

EU (ca. 1999): Produktion und/oder Import 10-1000 t/a [103]

### **Jährliche Produktionsmenge (andere Länder):**

USA:

1974: 900 t/a (geschätzt) [16]

1976: 500-2000 t/a [53]

Westeuropa (ca. 1977): 1000 - 10 000 t/a [16]

Osteuropa (ca. 1977): Produktion, Import und Export < 100 t/a (geschätzt) [16]



Japan (1976): Produktion 1100 t/a [16]; Export 570 t/a [16]; Import 4 t/a [16]

Indien:

1977/78: Verwendung 250 t/a [33]

1978/79: Verwendung 280 t/a [33]

1979/80: Produktion 220 t/a [83]; Verwendung 300 t/a [33]

1980/81: Produktion 100 t/a [83]

**Verwendung:**

Insektizid und Akarizid; zur Parasitenbekämpfung an Tieren, zur Insektenbekämpfung innen und außen [16]; USA 1971: Verwendung 16 t/a im Ackerbau, 1100 t/a auf Tieren und in Ställen [16]; USA 1975: 80 % in Insektenstrips [16]; USA 1976: 15 % Verwendung in Haushalten, 15 % durch Behörden, 70 % durch Gewerbe [53]

Aufbringungsmenge 1500 g/ha [20]

Verwendung u.a. zur Bekämpfung der Lachslaus in der Lachszucht (Schottland 1987 2 t/a) [68]

**Sonstige Quellen und Emissionen, Emissionsfaktoren:**

Metabolit des Insektizids Trichlorphon (O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyethylphosphonat) (verwendet in Ställen, USA 1971 > 600 t/a) in Säugetieren [16]

**Schätzung des in die Umwelt gelangenden Anteils:**

100 %

**Insgesamt in die Umwelt eintretende Menge (Schätzung):**

weltweit 3000 t/a

**Nicht-anthropogene Quellen:**

unwahrscheinlich

## Terbutryn

Terbutryn ist ein Wirkstoff dessen Zulassung in Biozid-Produkten nach Verordnung (EG) Nr. 2076/2002 widerrufen ist. Wird wie Cybutryn auch in Fassadenfarbe eingesetzt und wird ausgewaschen.

Common name für N2-tert-Butyl-N4-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diamin, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S, Mr 241,35, Schmp. 104–105 °C, LD<sub>50</sub> (Ratte akut-oral) 2500 mg/kg. Von Geigy 1966 eingeführtes selektives Triazin-Herbizid zur Voraufbau-Anwendung gegen Unkräuter und Ungräser im Wintergetreide-, Zuckerrohr- und Sonnenblumenanbau, zur Nachaufbau-Anwendung im Maisanbau; in Kombination mit Terbutylazin zur Anwendung im Erbsen- und Kartoffelanbau. Terbutryn wird auch gegen Algen und Wasserpflanzen in Wasserstraßen, Reservoirs und Fischteichen eingesetzt. Wirkung: Photosynthese-Hemmer am Photosystem II. Zulässige Rückstandshöchstmenge: 0,05 mg/kg für alle pflanzlichen Lebensmittel (Römpp).

WGK 2 (Rippen)

Terbutryn ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

## Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

PFOS ist eine Industriechemikalie, die nach Verordnung EU 757/2010 in Anhang I der Verordnung EG 850/2004 aufgenommen ist. Infolgedessen ist deren Anwendung und Inverkehrbringung verboten.

Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

### TEXT aus COHIBA, DE national report:

According to information from the Draft Document "Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonate and its derivatives" (UNEP, 2010) Germany produced less than 60 tonnes of PFOS in 2003.<sup>11</sup>

PTFE manufacturing companies (Dyneon, Gendorf, South-Eastern Germany) planned to stop using PFOA by the end of 2008 as Dyneon has announced finding a replacement for PFOA (see Buser and Morf 2009).

According to the European Commission (EC, 2010), the following data for use of PFOS was found for Germany: 1.883 kg/year for all electroplating processes (6.7% released to water); stock in Germany of 6,87 t of PFOS in 916 tonnes of fire fighting foams.

According to Buser and Morf (2009) only 2% are released to water in a German facility. This would be 37,7 kg released to German waters. The number of IPPC relevant metal surface treatment facilities in Germany is 767<sup>12</sup>.

For the stock of fire fighting foams in Germany, using the emission factors from EU SFA, this would be 6,6 to 132 kg to surface water.

For the wastewater monitored in WP3, an average concentration of 1.3 ng/l (PFOS) and 7.8 ng/l (PFOA) was found. This is a low emission factor compared to values from the literature (including values from North-Rhine Westphalia (more densely populated, more

---

<sup>11</sup> This maybe Dyneon in Bavaria maybe others too. It is not known if production is still ongoing (for the exempted uses in EU). The OECD survey for 2009 states that production in OECD countries continued (OECD 2011).

<sup>12</sup> Only rough estimate, as not all these facilities have to apply PFOS. Number of permits granted, reconsidered and updated for „metal surface treatment“ in GER, see ENTEC UK Limited (2009): *Monitoring of Permitting Progress for Existing IPPC Installations*. Final Report. March 2009. Framework Contract. ENV.C.4./FRA/2007/0011. [http://www.google.de/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CB4QFJAA&url=http%3A%2F%2Fwww.eionet.europa.eu%2Fpublic%2Firc%2Fionet-circle%2Freporting%2Flibrary%3F1%3D%2Fippc%2Fippc\\_permitting%2Fmonitoring\\_09076i3pdf%2F\\_EN\\_1.0\\_%26a%3Dd&ei=pX1GTeeLJNHDSwag2cHF&usq=AFQjCNH\\_AVpNcURGS0YeLl\\_JioiKvBuIA](http://www.google.de/url?sa=t&source=web&cd=1&ved=0CB4QFJAA&url=http%3A%2F%2Fwww.eionet.europa.eu%2Fpublic%2Firc%2Fionet-circle%2Freporting%2Flibrary%3F1%3D%2Fippc%2Fippc_permitting%2Fmonitoring_09076i3pdf%2F_EN_1.0_%26a%3Dd&ei=pX1GTeeLJNHDSwag2cHF&usq=AFQjCNH_AVpNcURGS0YeLl_JioiKvBuIA)

industries)). This finding is consistent with the assumption that there is relatively little industrial activity in the German drainage area to the BS.

### Discussion of uncertainties:

There are many data gaps in the EU SFA. Recent regulatory actions and voluntary agreements have caused changes in industrial use patterns and the PFOS/PFOA content of products. These uncertainties also affect the regional distribution of activities. The information gives only a very rough picture at EU and regional levels.

There is no national inventory available of PFOS/PFOA for Germany. The data available in international reports is presented above. If data exists, the scaling to the Baltic drainage area has again a very high uncertainty, as this relatively small area is probably not representative for Germany. There is relatively little industrial activity and a relatively low population density and rapid changes following demographic trends.

Estimates for GER	PFOS
Metal plating	Use 1.883 kg/y, 37,7 - 126 kg released to water
Semiconductor industry	No estimate available, data gap
Photographic industry	No estimate available, data gap
MWWTPs	1,3 ng/l
Waste	No estimate available, data gap
Use of fire fighting foam	6,87 t of PFOS in 916 tonnes of fire fighting foams, 6,6 - 132 kg to surface water

### Chemikalienverbotsverordnung ((ChemVerbotsV) · Anhang (zu § 1)

#### **Abschnitt 32: Perfluorooctansulfonate (PFOS)**

Perfluorooctansulfonate (PFOS) C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> X [Säure (X = OH), Metallsalze (X = OM), Halogenide, Amide und andere Derivate	1. Stoffe nach Spalte 1 und Zubereitungen, die Stoffe nach Spalte 1 mit	Die Verbote nach Spalte 2 Nr. 1 bis 3 gelten nicht für: 1. Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische
---	---	---

einschließlich Polymere]	<p>einem Massengehalt von 0,005 % oder mehr enthalten,</p> <p>2. neue Erzeugnisse oder Teile davon, die Stoffe nach Spalte 1 mit einem Massengehalt von 0,1 % oder mehr enthalten, berechnet im Verhältnis zur Masse der strukturell oder mikrostrukturell verschiedenartigen Bestandteile, die PFOS enthalten, oder</p> <p>3. neue Textilien oder andere neue beschichtete Werkstoffe, die Stoffe nach Spalte 1 mit einem Gehalt von 1 µg/m<sup>2</sup> oder mehr des beschichteten Materials enthalten,</p> <p>dürfen ab dem 27. Juni 2008 nicht in den Verkehr gebracht werden.</p>	<p>Prozesse,</p> <p>2. fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten,</p> <p>3. Antischleiermittel für nichtdekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme, bei denen die PFOS-Emissionen in die Umwelt durch Einsatz der besten verfügbaren Technologien gemäß der Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (ABl. EG Nr. L 257 S. 26), zuletzt geändert durch die Verordnung (EG) Nr. 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates (ABl. EU Nr. L 33 S. 1), auf ein Mindestmaß reduziert wird,</p> <p>4. Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt</p> <p>und die für deren Herstellung erforderlichen Stoffe und Zubereitungen.</p>
--------------------------	--	---

### Ältere Angaben aus Rippen:

Jährliche Produktionsmenge (Deutschland): seit 2002: Produktion eingestellt [12]

2003: ca. 20-40 t/a (geschätzt) [Z]

### Jährliche Produktionsmenge (Europäische Union):

Säure: EU (ca. 1999): in keinem Mitgliedsland Produktion mehr als 10 t/a [2]

Kalium-Salz: EU (ca. 1999): in keinem Mitgliedsland Produktion mehr als 10 t/a [2]

Lithium-Salz: EU (ca. 1999): in keinem Mitgliedsland Produktion mehr als 10 t/a [2]

Ammonium-Salz: EU (ca. 1999): in keinem Mitgliedsland Produktion mehr als 10 t/a [2]

Diethanolamin-Salz: EU (ca. 1999): in keinem Mitgliedsland Produktion mehr als 10 t/a [2]

2000: Verbrauch < 500 t/a [Z, 8]

### Jährliche Produktionsmenge (andere Länder):

USA (2000): < 1820 t/a [Z, 8]

### Verwendung:

Tensid in Oberflächenreinigungs- und Oberflächenbehandlungsmitteln [1, Z] (Industrie- und Verbraucherprodukte [Z])

Imprägnierung der Oberflächen von Textilien, Leder, Teppichen [4, 7, 11, 12] und Polstern [4] (industrieller und privater Einsatz [Z])  
 fett- und wasserabweisende Oberflächenbeschichtung von Papier- und Kartonprodukten (auch bei Produkten, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen) [1, 4, 7, 11, 12]  
 Anwendung in Farben und Lacken [7, 11, 12]  
 Herstellung von Filmen, Fotopapier und Fotoplatten im Bereich der fotografischen Industrie (zur Staubabweisung, Senkung der Oberflächenspannung und der statischen Elektrizität) [7, 11, 12]  
 Oberflächenbehandlung im Herstellungsprozess in der fotografischen Industrie (z.B. bei Digitalkameras, Handys, Computern, Halbleitern) [7, 11]  
 in Reinigungsmitteln und Kosmetikprodukten [12]  
 in der Luft- und Raumfahrtindustrie in Hydraulikölen [7, 11, 12]  
 im Rahmen der Behandlung von Metalloberflächen (z.B. in Chrombädern) [7, 11, 12]  
 in geringem Umfang in Pestiziden gegen Käfer und Ameisen [Z]  
 in geringem Umfang in der Chirurgie für wasserabweisende Produkte [7, 11]  
 in geringem Umfang in Flammenschutzmitteln [Z]  
 Schmiermittel [4]  
 Einsatz in Feuerlöschschäumen [1, 7, 12]  
 zur Herstellung anderer perfluorierter Chemikalien [4, 11]  
**Sonstige Quellen und Emissionen, Emissionsfaktoren:**  
 EU: Emissionen ●PFOS-artiger Verbindungen [Z]:  
 2000: 175 t/a  
 2004: 10 t/a  
 GB (2006): Lagerung von ●PFOS in Feuerlöschschäumen Gesamtmenge 23 t [Z]  
 GB (2006): durchschnittliche Aufnahme über die Nahrung bei Erwachsenen 0,13 µg/(kg KG · d), bei hoher Exposition 0,22 µg/(kg KG · d) [5]  
**Insgesamt in die Umwelt eintretende Menge (Schätzung):**  
 2004: weltweit 30 t/a  
**Nicht-anthropogene Quellen:**  
 keine bekannt [11]

## Hexabromcyclododecan (HBCDD)

HBCDD ist eine Industriechemikalie die nach Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Anhang XIV den zulassungspflichtigen Stoffen zugeordnet ist.

Hexabromcyclododecan (HBCDD) ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

There is no German emission inventory available for HBCDD. Since 1997 there has been no production in Germany since 1997 (einecs RA 2008, p. 65).

### TEXT aus COHIBA, DE national report:

The main use of the flame retardant HBCDD is in insulating foams like XPS and EPS. According to the German Association of XPS producers (www.xps-waermedaemming.de; personal communication) there are no sites in the German BSC.

According to the EPS association (www.ivh.de, personal communication) there is one site in Wismar, the company Jackon in Wismar, that produces a low lambda expandable polystyrene, which is a HBCDD free foam, licensed from BASF to Jackon GmbH (for the production and sale of non-flame retardant Lowla®: www.jackon.de).

Emissions of HBCDs during demolition of buildings are seen as a major source. However, the disposal of construction material from demolition of buildings has not yet been evaluated in a German context.

## Dioxine (PCDD,PCDF)

- Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV):Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse dürfen nicht in Verkehr gebracht werden, wenn die Summe der Gehalte überstiegen wird
- Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG): Emmissionsbeschränkungen
- (EG) Nr. 850/2004, geregelt: Überwachung , Verringerung Freisetzung, Abfallwirtschaftsbestimmungen

Dioxine und Furane (PCDD, PCDF) werden als Teq in Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

- 27 PRTR-Betriebe haben Freisetzungen in Luft gemeldet. Davon können zugeordnet werden:
  - 20 PRTR-Betriebe der Metallindustrie
  - 5 PRTR-Betriebe dem Energiesektor
  - 1 PRTR-Betrieb der Chemischen Industrie
  - 1 PRTR-Betrieb der Mineralverarbeitenden Industrie (Kalkherstellung)
- 4 PRTR-Betriebe haben Freisetzungen in Wasser gemeldet. Alle 4 PRTR-Betriebe können der Chemischen Industrie zugeordnet werden.
- 3 PRTR-Betriebe haben Verbringung von Schadstoffen im Abwasser in externe ABAs gemeldet. Alle 3 PRTR-Betriebe können der Chemischen Industrie zugeordnet werden.

### TEXT aus COHIBA, DE national report:

Until the 1980s volumes of the order of magnitude of kilograms were released to the environment via dioxin-laced chemicals such as pentachlorophenol, polychlorinated biphen-

yls (PCBs), and certain herbicides. These substances have now been regulated through legislation banning their use. The major sources of air pollution by these substances used to be metal mining and waste incineration systems. Thanks to stringent limits and advanced technology, dioxin emissions from waste incineration plants have been reduced dramatically. Today, the thermic processes in metal mining, metalworking and other small sources have become the main sources responsible for dioxin emissions.

The following table provides an overview of the dioxin emission sources and volumes in Germany. The main emissions come from the Metallurgical industry.

Table 1: Dioxin emissions sources in Germany, annual dioxin volume in g I-TEQ

Sources	Annual emissions in g I-TEQ		
	1990	1994	2004
Metallurgical industry	737	270	55
Sintering plants	576	168	41.5
Other iron + steel production	38	10	11.5
Non-precious metals	123	92	2
Thermic waste treatment	400	32	2
Household waste		30	1
Industrial /Hazardous waste		2 <sup>1</sup>	1 <sup>2</sup>
Sewage sludge		< 0.1	<0.1
Cement production	NE	NE	0.8
Pulp and paper industry	NE	NE	0.3
Coke and anode production	NE	3	2
Power plants and industrial firing installations ( <i>GFA, TA-Luft</i> )	15	11	8
Small firing installations*	37	27	25
Transport	10	5	4
Crematories	4	2	0.1
Total emissions to air	1203	350	97
<sup>1</sup> hazardous waste, hospital waste <sup>2</sup> incl. scrap wood Source 1990 and 1994: Detzel et al. (1998); Berdowski et al. (1997) Source 2004: Rentz et al. (2008) * Source update: Central System of Emissions of the Federal Environment Agency, 18/01/2011			

## Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

PCBs sind organische Wirkstoffe, deren Herstellung, Verkauf und Anwendung auf Grundlage der Stockholmer Konvention 2001 weltweit verboten ist. Mit der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 tritt das Verbot in der EU in Kraft. Es bestehen Höchstgehalte in Lebensmitteln nach Verordnung (EG) Nr. 199/2006.

*Deutschland: Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC- Verbotsverordnung) vom 18. Juli 1989*

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) werden in Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

- 2 PRTR-Betriebe haben Freisetzungen in Luft gemeldet. 1 PRTR-Betrieb kann der Metallindustrie, 1 PRTR-Betrieb der Mineralverarbeitenden Industrie (Zementklinkerherstellung) zugeordnet werden.
- 2 PRTR-Betriebe haben Freisetzungen in Wasser gemeldet. Es handelt sich bei beiden PRTR-Betrieben handelt es sich um kommunale Abwasserbehandlungsanlagen.
- Die Abfrage nach Verbringung von Schadstoffen im Abwasser (in externe ABA) ergab für Polychlorierte Biphenyle (PCBs) keine Treffer



## 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2)

Ethinylestradiol wird beispielsweise von Jenapharm in dem Produkt Estradiol eingesetzt.

17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) ist bislang nicht in Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

### Umweltkonzentrationen

In einer von Winker und Behrendt (2008) erstellten Online-Datenbank<sup>13</sup> wurden aus verschiedenen Veröffentlichungen Stoffkonzentrationen zusammengestellt. Für Ethinylestradiol können folgende Daten zusammengestellt werden:

Tabelle 1: Umweltkonzentrationen Ethinylestradiol nach Winker und Behrendt (2008)

	Von [ng/l]	Bis [ng/l]	Anzahl der Werte
Oberflächenwasser	0,5	5	10
Grundwasser		5	1
Rohabwasser	0,5	3.300	6
Ablauf Kläranlage	0,5	1.100	4

In Bergmann et al (2011) werden folgende Werte genannt:

Tabelle 2: Umweltkonzentrationen Ethinylestradiol nach Bergmann et al (2011)

	Von [ng/l]	Bis [ng/l]	Anzahl der Werte
Oberflächenwasser	0,038	38	
Trinkwasser	0,05	50	17
Schlamm	15	15.000	5

---

<sup>13</sup> <http://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/pharma/index.html>

## 17 $\beta$ -Östradiol (E2)

17 $\beta$ -Östradiol (E2) ist bislang nicht in Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

Nach Weltin & Bilitewski (1999) liegt die Exkretion der Frauen in Deutschland an E2 bei 360 kg/a. Berechnungen in der Dissertation von L. Tennhardt (2004, TU Dresden) lassen auf etwa 670 kg/a an sekretierten, estrogenen Sexualsteroidhormonen durch die gesamte Bevölkerung Deutschlands schließen.

### Umweltkonzentrationen

In einer von Winker und Behrendt (2008) erstellten Online-Datenbank<sup>14</sup> wurden aus verschiedenen Veröffentlichungen Stoffkonzentrationen zusammengestellt. Für 17-beta-Estradiol können folgende Daten zusammengestellt werden:

Tabelle 3: Umweltkonzentrationen 17-beta-Estradiol nach Winker und Behrendt (2008)

	Von [ng/l]	Bis [ng/l]	Anzahl der Werte
Oberflächenwasser	0,5	5	10
Grundwasser		5	1
Rohabwasser	0,785	18	2
Ablauf Kläranlage	0,5	10	6

In Bergmann et al (2011) werden folgende Werte genannt:

Tabelle 4: Umweltkonzentrationen 17-beta-Estradiol nach Bergmann et al (2011)

	Von [ng/l]	Bis [ng/l]	Anzahl der Werte
Oberflächenwasser	0,003	3	
Trinkwasser	<0,01	<10	1
Schlamm	115	115.000	8

---

<sup>14</sup> <http://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/pharma/index.html>

## Diclofenac

Diclofenac ist ein vielfach verwendetes Analgetikum, das unter anderem von Ratiopharm als Dicolfenac Tabletten oder als Voltaren® von Novartis Pharma vertrieben wird.

Etwa 90 Tonnen des Wirkstoffes werden im Jahr in Deutschland verbraucht, wodurch etwa 63 Tonnen Diclofenac über den Urin in den Wasserkreislauf gespült werden<sup>15</sup>.

Diclofenac ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt.

## Umweltkonzentrationen

In einer von Winker und Behrendt (2008) erstellten Online-Datenbank<sup>16</sup> wurden aus verschiedenen Veröffentlichungen Stoffkonzentrationen zusammengestellt. Für Diclofenac können folgende Daten zusammengestellt werden:

Tabelle 5: Umweltkonzentrationen Diclofenac nach Winker und Behrendt (2008)

	Von [ng/l]	Bis [ng/l]	Anzahl der Werte
Oberflächenwasser	6	329	33
Grundwasser	2,5	3.400	21
Rohabwasser	733	4.000	13
Ablauf Kläranlage	270	1.760	15

In Bergmann et al (2011) werden folgende Werte genannt:

Tabelle 6: Umweltkonzentrationen Diclofenac nach Bergmann et al (2011)

	Von [ng/l]	Bis [ng/l]	Anzahl der Werte
Oberflächenwasser	3,1	3.100	
Trinkwasser	<0,05	<50	3
Schlamm	212	212.000	2

---

<sup>15</sup> Meißner, Marc, [Arzneimittel in der Umwelt: Natur als Medikamentendeponie](#), Dtsch Arztebl 2008; 105(24): A-1324.

<sup>16</sup> <http://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/pharma/index.html>

## **Weitere Angaben**

Im PRTR-Protokoll sind von den 15 Kandidatenstoffen nur einer neuen zwar zahlreiche neue Schadstoffe hinzugekommen sind, diese unterliegen aber in Deutschland großteils Produktion-, Anwendungs- oder sonstigen Verboten.

## Fazit und weiteres Vorgehen

Für die betrachteten Stoffe konnten im Rahmen einer Kurzevaluierung, deren Ergebnisse im vorliegenden Arbeitspapier zusammengestellt wurden, einige Daten bezüglich Verbote bzw. Einschränkungen der Nutzung in Deutschland und bislang gefundene Umweltkonzentrationen zusammengestellt werden.

Es zeigte sich aber, dass noch einige Daten-/Informationslücken bestehen. Nähere Informationen zu insbesondere zu Produktion, Verbrauch, Verwendungsbereiche und Emissionen in die Gewässer sowie zu möglichen Zielvorgaben/Qualitätszielen, Einhaltung der Zielvorgaben / Qualitätsziele, Emissionspfade, zeitliche Entwicklung der Gewässerbelastungen und Handlungsmöglichkeiten sollten im Rahmen einer umfassenderen Erstellung von Stoffdatenblättern für die 15 betrachteten Stoffe zusammengetragen werden.

In den Stoffdatenblättern sollten dezidierte Informationen zu folgenden Punkten zusammengestellt werden:

- Nomenklatur, Stoffeigenschaften, Einstufung und Kennzeichnung
- Stoffspezifische Regelungen
  - Bezogen auf Emissionen in Gewässer und Gewässerqualität
  - Qualitätsziele für Oberflächengewässer
  - Bezogen auf Emissionen in die Luft
  - Bezogen auf Emissionen in Böden
  - Bezogen auf Emissionen aus Produkten
- Monitoring-Ergebnisse
  - Analytik
  - Ergebnisse der Bestandsaufnahmen der Bundesländer und Flussgebietsgemeinschaften
  - Sonstige Ergebnisse Gewässer / Sediment
  - Produktion in Deutschland und Europa
  - Verwendungen und aktuelle Entwicklungen in Deutschland bzw. Europa
- Emissionen in Gewässer
- Ansätze für Emissionsminderungsmaßnahmen
- Literatur