



## Auswertungsbericht

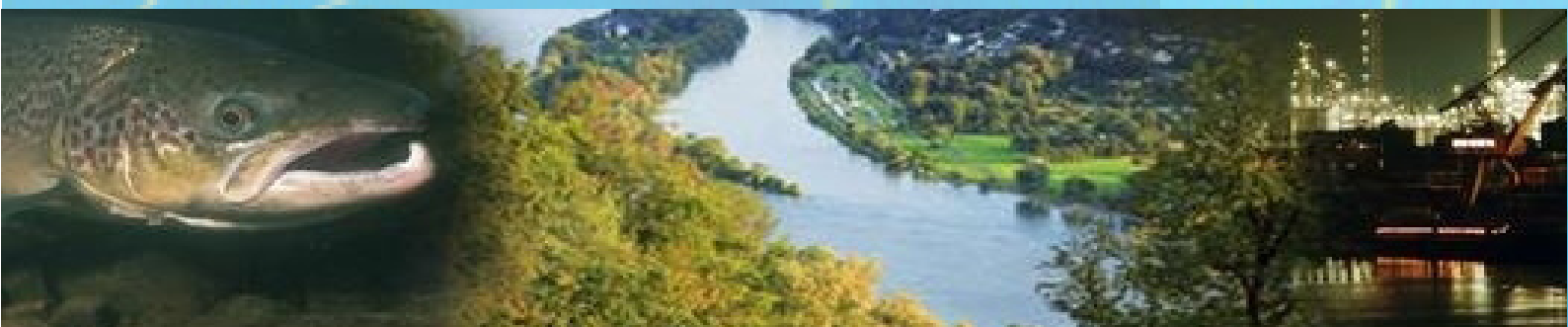
# Biozide und Korrosionsschutzmittel

Internationale  
Kommission zum  
Schutz des Rheins

Commission  
Internationale  
pour la Protection  
du Rhin

Internationale  
Commissie ter  
Bescherming  
van de Rijn

*Bericht Nr. 183*



## **Impressum**

### **Herausgeberin:**

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)

Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz

Postfach 20 02 53, D 56002 Koblenz

Telefon +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52

E-mail: sekretariat@iksr.de

[www.iksr.org](http://www.iksr.org)

ISBN 3-941994-15-8

© IKSr-CIPR-ICBR 2010

## Auswertungsbericht Biozide und Korrosionsschutzmittel

### 1. Einleitung

Biozide und Korrosionsschutzmittel umfassen ein breites Spektrum von Stoffen, die in einer großen Zahl von Anwendungen in Privathaushalten, im Gesundheitswesen, in Industrie und Gewerbe sowie in anderen Bereichen im Gebrauch sind.

Biozide (oder Biozid-Produkte) sind laut der europäischen Biozid-Richtlinie „Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in der Form, in welcher sie zum Verwender gelangen, und die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen“. Zu den weit verbreiteten Biozid-Produkten gehören z.B. Schutzmittel für Beschichtungen oder Kühlsysteme, Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel oder Holzschutzmittel. Derzeit sind ca. 18.000 Biozid-Produkte auf dem deutschen Markt. In der Schweiz werden jährlich schätzungsweise 7.400 Tonnen biozide Wirkstoffe eingesetzt (1 kg pro Einwohner und Jahr, wobei 40% dieser Stoffe im Wasser nicht schnell abgebaut werden). Diese Menge liegt etwa um einen Faktor fünf höher als die Verbrauchsmenge der Pestizide in der Schweiz. Aus der großen Anzahl eingesetzter Stoffe wurden drei besonders weit verbreitete und häufig nachgewiesene Stoffe als Indikatorsubstanzen für die Stoffgruppe Biozide ausgewählt:

- Carbendazim
- Mecoprop
- Diethyltoluamid (DEET)

Die Indikatorsubstanzen Mecoprop und Carbendazim – beides Biozidwirkstoffe - werden als Pflanzenschutzmittel (PSM) in der Landwirtschaft verwendet, weisen jedoch mengenmäßig vergleichbare oder überwiegend nicht-landwirtschaftliche Anwendungen auf. Bei Carbendazim sind die nicht-landwirtschaftlichen Anwendungen als Pilzhemmer in Silikondichtstoffen für die Einträge in die Gewässer von höherer Bedeutung. Mecoprop wird als Bauchemikalie in Flachdachabdichtungen eingesetzt.

Die Indikatorsubstanz Diethyltoluamid (DEET) ist ein Biozid, das als Insektenabwehrmittel unter Anderem in Privathaushalten breite Anwendung findet.

Korrosionsschutzmittel schützen Materialien gegen einen korrosiven Angriff und den damit verbundenen Verlust der Materialeigenschaften.

Vorgeschlagene Indikatorsubstanzen für die Gruppe der Korrosionsschutzmittel sind Benzotriazol und Butylhydroxytoluol (BHT). Benzotriazol wird in Kühlflüssigkeiten, Frostschutzmitteln und Enteisungsmitteln eingesetzt oder dient in Geschirrspülmitteln als Silberschutz. Dieser Stoff kann zudem weitere spezifische Anwendungen in Industrie und Gewerbe haben, z. B. Anwendung in Kühlschmiermitteln der Metallbearbeitung oder in fotografischen Entwicklern zur Verminderung von Schleierbildung auf dem Film. BHT wird in zahlreichen Verbraucherprodukten, z. B. Kosmetika oder Verpackungsmaterialien und unter der Bezeichnung *E 321* auch als zugelassener Lebensmittelzusatzstoff eingesetzt. Aus den Stoffdatenblättern geht jedoch hervor, dass keine verwendbaren Daten über BHT vorhanden sind. Deshalb wird auf BHT als Indikatorsubstanz verzichtet.

Bei zahlreichen Anwendungen von Biozidprodukten sowie von Korrosionsschutzmitteln ist eine relevante Emission in das aquatische System gegeben. Aufgrund des hohen Verbrauchs und der Stabilität dieser Stoffe überrascht es nicht, dass diese Stoffe in Oberflächengewässern, im Uferfiltrat (z.B. Benzotriazol) und teilweise auch im Trinkwasser nachgewiesen wurden. Aufgrund dieser Tatsache ist es angebracht, diesen Stoffgruppen bezüglich einer Beurteilung der Wasserqualität Aufmerksamkeit zu widmen. Biozide sind zudem - einsatzbedingt - biologisch aktive Substanzen und können somit eine potenzielle Gefährdung für Mensch und Umwelt darstellen. Die vorgeschlagenen

Indikatorsubstanzen unterscheiden sich deutlich bezüglich Anwendungsbereich und Eintrag in die Gewässer.

Die nachfolgenden Angaben basieren auf den Informationen aus dem Stoffdatenblatt.

## 2. Problemanalyse

Die Indikatorsubstanzen für die Stoffgruppe der Biozide (Carbendazim, Diethyltoluamid (DEET), Mecoprop) und Korrosionsschutzmittel (Benzotriazol) werden in Oberflächengewässern regelmäßig in Konzentrationen von wenigen Nanogramm pro Liter (ng/l) bis zu einigen Mikrogramm pro Liter ( $\mu\text{g/l}$ ) nachgewiesen. Die Konzentrationen schwanken stark je nach Stoff und Stoffgruppe und hängen von verschiedenen Faktoren ab, z.B. Verbrauchsmengen, Anwendung, Eintragspfad, Eliminierung bei Versickerung oder in der Kläranlage, Abbau und Verdünnung im Oberflächengewässer, Mobilität in der aquatischen Phase.

Folgende Aussagen können in Bezug auf die Wasserqualität gemacht werden:

- Die höchsten Konzentrationen an Bioziden, die in den Gewässern des Rheineinzugsgebiets nachgewiesen wurden, können in der Größenordnung von ökotoxikologisch relevanten Werten (z.B. Carbendazim) liegen. Die im kommunalen Abwasser gemessenen Konzentrationen überschreiten diese Werte deutlich.
- Insbesondere für die Indikatorsubstanz Benzotriazol werden Konzentrationen im Bereich von bis zu  $1 \mu\text{g/l}$  in Oberflächengewässern und bis zu  $10 \mu\text{g/l}$  in Kläranlagenabläufen und Gewässern mit einem hohen Abwasseranteil beobachtet.  $1 \mu\text{g/l}$  entspricht dem IAWR-Wert für schwer abbaubare Einzelstoffe. Benzotriazol wird zudem im Rohwasser von Trinkwassergewinnungsanlagen gefunden. Es existieren keine verbindlichen Umweltqualitätsnormen (UQN) für diesen Stoff.
- Im Vergleich zu anderen Stoffgruppen sind deutlich weniger Messdaten verfügbar, die eine breite Situationsanalyse ermöglichen.

Die betrachteten Indikatorsubstanzen werden verbreitet im Rheineinzugsgebiet nachgewiesen. In Nebenflüssen des Rheins mit einem hohen Anteil an (biologisch) gereinigtem kommunalem Abwasser sind Konzentrationen möglich, die zu nachteiligen Einwirkungen auf die Wasserlebewesen führen. Schwer abbaubare Stoffe wie Benzotriazol erschweren im Unterlauf des Rheins die Produktion von Trinkwasser aus Rheinwasser. Diese Beobachtungen unterstreichen den Bedarf für eine verbesserte Überwachung der Gewässerbelastung durch diese Stoffgruppen.

## 3. Analyse der Eintragspfade

Für die Emissionen sind insbesondere diejenigen Anwendungen maßgeblich, bei denen ein relevanter Stofftransfer ins Abwasser oder ins abfließende Regenwasser geschieht, wie z.B. bei der Auswaschung von Wurzelschutzmitteln aus Flachdächern, bei der Anwendung von Korrosionsschutzmitteln in Geschirrspülmitteln oder dem Aus- oder Abwaschen von Insektenabwehrmitteln oder Kosmetika bei Waschvorgängen sowie bei Abwässern aus indirekt einleitenden Betrieben. Alle Indikatorsubstanzen werden verbreitet im kommunalen Abwasser nachgewiesen.

Die Indikatorsubstanz Benzotriazol wird aufgrund ihrer Anwendung hauptsächlich über die Abwasserreinigung in die Gewässer eingetragen. Die Konzentrationen im kommunalen Abwasser liegen im Bereich von einigen Mikrogramm pro Liter, also deutlich über den in den Gewässern beobachteten Konzentrationen. Insofern sind die betrachteten Korrosionsschutzmittel bezüglich des Eintrags in die Gewässer vergleichbar mit den Humanarzneimittelwirkstoffen.

Die Indikatorsubstanz DEET wird ebenfalls in Privathaushalten (bzw. durch Privatpersonen) verwendet und daher primär über kommunale Kläranlagen in die Gewässer eingetragen. Eventuelle Direkteinträge (z.B. durch Freizeitaktivitäten) stellen ebenfalls einen möglichen Eintragspfad dar, der sich jedoch nur schwer quantifizieren lässt.

Die Indikatorsubstanz Carbendazim wird auch in der Landwirtschaft verwendet, wobei die Einträge aus diesen Quellen für das schweizerische Rheineinzugsgebiet vernachlässigbar zu sein scheinen. Für das gesamte Rheineinzugsgebiet sind keine Angaben vorhanden. Aus den Anwendungen im Siedlungsbereich resultiert jedoch ein kontinuierlicher Eintrag über kommunale Kläranlagen. Eine Unsicherheit besteht bezüglich der Einträge über Regenkanäle von Trennkanalisationen. Derartige Einträge wurden beobachtet, lassen sich aber nur schwer quantifizieren und generalisieren, da die genauen Anwendungsbereiche für diesen Wirkstoff nur grob bekannt sind.

Beim Wirkstoff Mecoprop sind die Einträge als Wirkstoff der Landwirtschaft vergleichbar mit Einträgen aus der Siedlungsentwässerung. Die Einträge über die Kläranlagen erfolgen in Pulsen als Folge der Auswaschung dieser Stoffe während Regenereignissen. Auch Einträge aus landwirtschaftlichen Flächen und aus Regenkanälen von Trennkanalisationen (z.B. Auswaschung aus dem Materialschutz im Freien) weisen eine komplexe Eintragsdynamik auf. Dies und die Tatsache, dass dieser Wirkstoff Einträge aus verschiedenen Anwendungen aufweist, verdeutlicht die Komplexität der Stoffeinträge von Biozidwirkstoffen.

Aufgrund der für verschiedene Stoffe festgestellten komplexen Eintragsmuster und der teilweise ungenügenden Datenlage muss für das Rheineinzugsgebiet eine vertiefte Situationsanalyse bezüglich Biozide und Korrosionsschutzmittel durchgeführt werden. Dies umfasst insbesondere eine systematische Erhebung der Anwendungsbereiche und Verbrauchsmengen.

#### **4. Mögliche Maßnahmen**

Handlungsoptionen bestehen in folgenden Bereichen:

- Maßnahmen an der Quelle;
- Information der Öffentlichkeit;
- Behandlung von Abwasserteilströmen;
- Zentrale Maßnahmen bei Kläranlagen;
- Anpassung von Messprogrammen.
- Erhebung von Anwendungsbereichen und Verbrauchsmengen.

Im Folgenden werden die potenziellen Maßnahmen näher präzisiert.

##### **Maßnahmen an der Quelle**

- Senkung der Gewässerbelastungen durch:
  - Aufklärung über sachgerechte Entsorgung;
  - Verwendung von umweltverträglicheren Rezepturen (Art des Schutzmittels, Konzentration, Zusammensetzung)
  - Ersatz durch umweltverträglichere Wirkstoffe

Maßnahmen an der Quelle sind insbesondere für Stoffe notwendig, die nicht über zentrale Kläranlagen in die Gewässer gelangen (z.B. über Regenkanäle aus Trennkanalisationen).

##### **Information der Öffentlichkeit**

Die Öffentlichkeit und die Fachkreise sollen über die fachgerechte Anwendung und Entsorgung sowie über die Umweltrelevanz und Einflüsse bestimmter Biozide und Korrosionsschutzmittel auf die Trinkwasseraufbereitung aufgeklärt werden.

## **Dezentrale Maßnahmen - Behandlung von Abwasserteilströmen**

Die industrielle und gewerbliche Produktion von Wirkstoffen wie auch die Verwendung solcher Wirkstoffe in unterschiedlichen Anwendungen in Industrie und Gewerbe kann ebenfalls zum Eintrag hoher Stofffrachten führen. Zur Minimierung dieser Einträge können folgende Maßnahmen in Betracht gezogen werden:

- Optimierung von abwasserrelevanten Prozessen in Industrie und Gewerbe
- Einsatz weitergehender Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen
- Ausreichende Dimensionierung von Mischwasserüberläufen
- Untersuchungsprogramme und branchenspezifische Erhebungen zu relevanten Indirekteinleitern im kommunalen Netz.

## **Zentrale Maßnahmen bei kommunalen Kläranlagen**

Der Einsatz weitergehender Reinigungsverfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen (Ozonung, Aktivkohle) erhöht die Eliminationsleistung der Kläranlagen. Die rund 3.200 Kläranlagen im Einzugsgebiet des Rheins haben eine Ausbaugröße von insgesamt mindestens 98 Millionen Einwohnergleichwerten. 191 dieser Kläranlagen (d.h. 6% aller Kläranlagen) verfügen über eine Ausbaugröße von über 100.000 Einwohnergleichwerten. Diese Kläranlagen verfügen aber über mehr als die Hälfte der gesamten Klärkapazität (54%) im Einzugsgebiet des Rheins. Mit einem Ausbau dieser 191 Kläranlagen mit den erwähnten weitergehenden Aufbereitungsverfahren könnten die Einträge der Biozide und Korrosionsschutzmittel (und vieler weiterer organischer Mikroverunreinigungen aus der Siedlungswasserwirtschaft) in den Rhein um mindestens 30 % reduziert werden.

Der Ausbau der größten Anlagen könnte durch das Formulieren emissionsseitiger Mindestanforderungen oder über Anreizsysteme durch die Staaten im Rheineinzugsgebiet gesteuert werden.

Dadurch würde die stoffliche Belastung im Unterlauf des Rheins deutlich reduziert und ein deutlich verbesserter Schutz der Trinkwassergewinnung entlang des Hauptstromes des Rheins gewährleistet. Der Ausbau der größten Anlagen kann durch das Formulieren emissionsseitiger Mindestanforderungen durch die Rheinanliegerstaaten gesteuert werden.

Ein Ausbau von kleineren bis mittleren Abwasserreinigungsanlagen (10.000 bis 100.000 EW) kann in Einzelfällen zur regionalen Verbesserung des ökologischen/chemischen Zustandes der Nebenflüsse des Rheins geprüft werden. Darüber hinaus hat die Verbesserung der Aufbereitungsleistung kleinerer/mittelgroßer Kläranlagen aufgrund der großen Anzahl Anlagen positive Auswirkungen auf den Schutz der Trinkwasserressourcen im Einzugsgebiet des Rheins

## **Anpassung von Messprogrammen und Bewertungssystemen**

- Basierend auf einer Beurteilung der Umweltrelevanz durch Stoffbilanzierungen, Risikobeurteilungen, einfache Modellabschätzungen, eventuelle Hinweise aus Zulassungsverfahren und vergleichbaren Methoden.
- Basierend auf den Ergebnissen neuer analytischer Methoden aus dem Forschungsbereich.
- Entwicklung der kumulativen Risikobewertung (für den mehrfachen Eintrag von Wirkstoffen aus verschiedenen Anwendungen) und der Möglichkeiten zur Berücksichtigung der Wirkung von Mischungen für die Zulassungsverfahren und für Stoffbilanzierungen
- Berücksichtigung der relevanten Biozide und Korrosionsschutzmittel sowie deren relevanter Metabolite bei der Beurteilung des ökologischen und chemischen Zustandes der Gewässer im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie durch EU-

Mitgliedstaaten sowie im Rahmen der schweizerischen Gewässerschutzgesetzgebung.

- Zur Beurteilung des ökologischen/chemischen Zustandes sowie zum Schutz von Trinkwasserressourcen müssen auf geeigneter institutioneller Ebene verbindliche Qualitätskriterien abgeleitet werden.

#### **Systematische Erhebung von Anwendungsbereichen und –mengen**

- Systematische Erhebung von Anwendungsbereichen und –mengen für die Durchführung von Risikobewertungen und Stoffbilanzierungen
- Klärung der Rechtsgrundlage bezüglich der Berücksichtigung von Daten über Herstellung und Formulierung aus dem Zulassungsverfahren

## **5. Fazit**

Zusammenfassung der effizientesten Maßnahmen, die weiter ausgearbeitet und geprüft werden sollen.

- **Maßnahmen an der Quelle** zur Reduktion der Belastung der Gewässer durch Aufklärung über sachgerechte Entsorgung; Verwendung von umweltverträglicheren Rezepturen; Ersatz durch umweltverträglichere Wirkstoffe
- **Information der Öffentlichkeit** und von Fachkreisen über die fachgerechte Anwendung und Entsorgung sowie über die Umweltrelevanz und die Auswirkungen auf die Trinkwasserproduktion im Rheineinzugsgebiet.
- **Dezentrale Maßnahmen:** Minimierung von Stoffeinträgen durch organisatorische Maßnahmen; Optimierung abwasserrelevanter Prozesse sowie eventueller Einsatz weitergehender Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen
- **Zentrale Maßnahmen:**  
Die Erfahrungen von Anlagen, auf denen weitergehende Reinigungsverfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen (zum Beispiel Ozonung, Aktivkohle) eingesetzt werden, sollen zusammengetragen und ausgewertet werden, um für zukünftige Entscheidungen nutzbar zu sein. Zentrale Maßnahmen an einer stark eingeschränkten Anzahl kommunaler Kläranlagen können zur Erreichung einer beispielsweise 30 %igen Verringerung der Einträge von Bioziden und Korrosionsschutzmitteln führen. Durch diese Maßnahmen könnte außerdem eine Verringerung eines breiten Spektrums anderer Mikroverunreinigungen aus der Siedlungsentwässerung im Rheineinzugsgebiet erreicht werden.
- **Anpassung von Messprogrammen** basierend auf Stoffbilanzierungen, Risikoabschätzungen, eventuellen Hinweisen aus dem Zulassungsverfahren oder basierend auf den Ergebnissen neuer analytischer Methoden aus dem Forschungsbereich.
- **Anpassung von Bewertungssystemen:** Entwicklung der kumulativen Risikobewertung für die Zulassung und Berücksichtigung von Korrosionsschutzmitteln und Bioziden bei der Beurteilung des ökologischen und chemischen Zustandes der Gewässer des Rheineinzugsgebietes
- **Systematische Erhebung von Anwendungsbereichen und –mengen**