Anhang G: Stoffdatenblätter der neuen prioritären Stoffe

Fraunhofer ISI

Neue prioritäre/prioritär gefährliche Stoffe der Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates

- Stoffdatenblätter -

von

Felix Tettenborn

Thomas Hillenbrand

unter Mitwirkung von

Eve Menger-Krug, Jutta Niederste-Hollenberg, Sarah Gärtner, Pamela Baur, Jonas Jäger

Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Juni 2014

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS V

TABELLENVERZEICHNIS VI

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VIII

1. HINTERGRUND 2

2. METHODISCHES VORGEHEN 4

3. STOFFBESCHREIBUNGEN 16

ACLONIFEN 17

Übersicht *17*

Stoffeigenschaften und Wirkweise *17*

Umweltrelevanz und Umweltverhalten *18*

Umweltkonzentrationen *19*

Stoffspezifische Regelungen *20*

Produktion und Verwendung *20*

Emissionen *22*

BIFENOX 23

Übersicht *23*

Stoffeigenschaften und Wirkweise *23*

Umweltrelevanz und Umweltverhalten *24*

Stoffspezifische Regelungen *25*

Produktion und Verwendung *25*

Emissionen *26*

CYPERMETHRIN 28

Übersicht *28*

Stoffeigenschaften und Wirkweise *28*

Umweltrelevanz und Umweltverhalten *29*

Umweltkonzentrationen *30*

Stoffspezifische Regelungen *30*

Produktion und Verwendung *31*

Emissionen *32*

DICOFOL – (PHS) 34

Übersicht *34*

Stoffeigenschaften und Wirkweise *34*

Umweltrelevanz und Umweltverhalten *35*

Stoffspezifische Regelungen *36*

Produktion und Verwendung *36*

Emissionen *37*
HEPTACHLOR – (PHS) **38**
Übersicht *38*
Stoffeigenschaften *38*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *39*
Umweltkonzentrationen *40*
Stoffspezifische Regelungen *40*
Produktion und Verwendung *41*
Emissionen *41*
QUINOXYFEN – (PHS) **42**
Übersicht *42*
Stoffeigenschaften und Wirkweise *42*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *44*
Umweltkonzentrationen *44*
Stoffspezifische Regelungen *44*
Produktion und Verwendung *45*
Emissionen *46*
CYBUTRYN **47**
Übersicht *47*
Stoffeigenschaften und Wirkweise *47*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *48*
Umweltkonzentrationen *49*
Stoffspezifische Regelungen *49*
Produktion und Verwendung *50*
Emissionen *51*
DICHLORVOS **52**
Übersicht *52*
Stoffeigenschaften und Wirkmechanismen *52*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *53*
Umweltkonzentrationen *54*
Stoffspezifische Regelungen *54*
Produktion und Verwendung *55*
Emissionen *56*
TERBUTRYN **57**
Übersicht *57*
Stoffeigenschaften *57*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *58*
Umweltkonzentrationen *58*
Stoffspezifische Regelungen *61*

Produktion und Verwendung *61*
Emissionen *62*
PERFLOUROCTANSULFONSÄURE (PFOS) – (PHS) 64
Übersicht *64*
Stoffeigenschaften *65*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *65*
Umweltkonzentrationen *66*
Stoffspezifische Regelungen *66*
Produktion und Verwendung *69*
Emissionen *70*
HEXABROMCYCLODODECAN (HBCDD) – (PHS) 74
Übersicht *74*
Stoffeigenschaften *74*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *75*
Stoffspezifische Regelungen *75*
Umweltkonzentrationen *75*
Produktion und Verwendung *76*
Emisionen *77*
DIOXIN UND DIOXINÄHNLICHE VERBINDUNGEN (PCDD, PCDF, DIOXINÄHNL. PCBS) – (PHS) 79
Übersicht *79*
Stoffeigenschaften *80*
Umweltrelevanz und Umweltverhalten *81*
Stoffspezifische Regelungen *82*
Produktion und Verwendung *84*
Emissionen *85*
QUELLEN 86

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Inlandsabsatz von Aclonifen in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)..... 21

Abbildung 2: Inlandsabsatz von Bifenox in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)..... 26

Abbildung 3: Inlandsabsatz von Cypermethrin, alpha-Cypermethrin und zeta-Cypermethrin in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)..... 32

Abbildung 4: Inlandsabsatz von Quinoxyfen in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)..... 45

Abbildung 5: Stoffffluss von Terbutryn..... 63

Abbildung 6: Stoffflüsse HBCDD basierend auf EU-Risk Assessment (2008) 78

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wichtige Stoffparameter und ihre Bedeutung 6

Tabelle 2: Gesundheits- und Umweltgefahrenklassen entsprechend Verordnung (EG) 1272/2008 (CLP- Verordnung) 8

Tabelle 3: Übersicht über die für die neuen prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe relevanten Richtlinien (RL) und Verordnungen (VO) auf EU-Ebene 9

Tabelle 4: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Aclonifen entsprechend Aclonifen EQS Dossier (2011) 18

Tabelle 5: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Bifenox entsprechend Bifenox EQS Dossier (2011) 24

Tabelle 6: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Cypermethrin entsprechend Cypermethrin EQS Dossier (2011) 29

Tabelle 7: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Dicofol entsprechend Dicofol EQS Dossier (2011) 35

Tabelle 8: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Heptachlor entsprechend Heptachlor EQS Dossier (2011) 39

Tabelle 9: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Quinoxyfen entsprechend Quinoxyfen EQS Dossier (2011) 43

Tabelle 10: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Cybutryn entsprechend Cybutryn EQS Dossier (2011) 48

Tabelle 11: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Dichlorvos entsprechend Dichlorvos EQS Dossier (2011) 53

Tabelle 12: Stoffdaten zu Terbutryn entsprechend Terbutryn EQS dossier (2011) und GESTIS (2014) 57

Tabelle 13: Terbutrynkonzentrationen in Kläranlagenabläufen nach Quednow und Püttmann (2007) 59

Tabelle 14: Terbutrynkonzentrationen in Gewässern 60

Tabelle 15: Stoffdaten PFOS entsprechend PFOS EQS dossier (2011) 65

Tabelle 16: „Umweltqualitätsnormvorschlag des Umweltbundesamtes für PFOS (Stand: UBA, 01/2011)“ (LANUV 2011) 68

Tabelle 17: Umweltqualitätsnorm für PFOS nach Anhang IIRichtlinie 2013/39/EU 68

Tabelle 18: „Übersicht der relevanten PFT-Indirekteinleiter nach den Anhängen der Abwasserverordnung (AbwV) und Maximalwerte (Summe PFOA + PFOS)“ (LANUV 2011) 69

Tabelle 19: Stoffdaten zu HBCDD entsprechend HBCDD EQS dossier (2011) und GESTIS (2014) 74

Tabelle 20: Retrospektive Untersuchung von Hexabromcyclododecan in Silbermöweneiern für ausgewählte Probenahmejahre (Umweltprobenbank 2014) 76

Tabelle 20: Summenformeln PCDD/F und PCB (ENTEC 2011)) 80

Tabelle 21: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der 17 WHO-PCDD/F; Minimal und Maximalwerte entsprechend Zusammenstellung von Hennecke et al. (2011) 80

Tabelle 22: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der 12 dl-PCB; Minimal und Maximalwerte entsprechend Zusammenstellung von Hennecke et al. (2011) 81

Tabelle 23: Rechtliche Regelungen zu Emissionsbeschränkungen von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (UBA 2014b) 83

Tabelle 24: Rechtliche Regelungen zum Verbot der Produktion, des Vertriebs und der Verwendung bestimmter Chemikalien und Produkte (UBA 2014b) 84

Abkürzungsverzeichnis

ABl. EU	***Amtsblatt der Europäischen Union***
ADI	***Acceptable daily intake***
BAFU	***Bundesanstalt für Umweltschutz (CH)***
BCF	***Biokonzentrationsfaktor***
BG	***Bestimmungsgrenze***
BImSchG	***Bundesimmisionsschutzgesetz (Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge)***
BVL	***Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit***
CAS	***Chemical Abstracts Service, u.a. mit Datenbanken von chemischen Verbindungen und deren eindeutigem Schlüssel***
CCD	***Charge-coupled Device***
dl-PCB	***dioxinähnliche PCB (dioxine-like PCB)***
DT_{50}	***Disappearance time: Zeit, die benötigt wird, bis 50 % der Substanz nicht mehr nachweisbar ist***
EC_{10}	***Effect Concentration: Effekte bei 10% der Gesamtproben: schwache aber signifikante Effekte***
EC_{50}	***Effect Concentration: Bei 50% der Proben treten Effekte auf***
ECHA	***European Chemicals Agency***
EFSA	**Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit** ***(European Food Safety Authority)***
EPS	***Expandable Polystyrene***
EQS	***Umweltqualitätsnorm (environmental quality standard)***
EU	***Europäisches Union***
FG	**Frischgewicht**
HBCDD	***Hexabromcyclododecan***
HELCOM	***Helsinki Kommission***
HIPS	***High Impact Polystyrene***
IKSR	***Internationale Kommission zum Schutz des Rheins***
JD	***Jahresdurchschnitt***
K_{OC}	***Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser***
K_{OW}	***n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient***
LAWA	***Länderarbeitsgemeinschaft Wasser***
MAK	***Maximale Arbeitsplatz-Konzentration***
MRL	***Maximum Residue Limits***
NOEC	***No-Observed Effect Concentration, die Konzentration bei der keine Langzeitwirkungen auf Meeres- oder Süßwasserlebewesen beobachtet werden kann***

OSPAR	***Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordost-Atlantiks***
PBT	***persistent, bioakkumulierend, toxisch***
PCB	***Polychlorierte Biphenyle***
PCDD	***polychlorierte Dibenzo-para-Dioxine***
PCDD/F	***Sammelbezeichnung fpr PCDD und PCDF***
PCDF	***polychlorierte Dibenzofurane***
PFC	***perfluorierten und polyfluorierten Chemikalien***
PFOS	***Perflouroctansulfonsäure***
PFOSF	***Perfluoroctansulfonylfluorid***
PFT	***perfluorierte Tenside***
POP	***Langlebige organische Schadstoffe (persistent organic pollutants)***
PS	***Prioritärer Stoff nach WRRL***
PSH	***Prioritär gefährlicher Stoff nach WRRL (priority hazardous substance)***
RAR	***Risk Assessment Report***
REACH	***Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals***
RL	***Richtlinie***
SVHC	***Substance of Very High Concern***
T	***toxic***
TCDD	***Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin - "Seveso-Gift"***
TEQ	***Toxizitätsäquivalenten***
vB	***very bioaccumulative***
VO	***Verordnung***
vP	***very persistent***
vPvB	***sehr persistent und sehr bioakkumulativ (very persistent and very bioaccumulative)***
WGK	***Wassergefährdungsklasse***
WRRL	***EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG)***
XPS	***Extruded Polystyrene***
ZHK	***zulässige Höchstkonzentration***

Fraunhofer
ISI

1. Hintergrund

Die Richtlinie der Europäischen Union (Richtlinie 2013/39/EU) vom 12.08.2013 zur Änderung der EU-Richtlinien 2000/60/EG (EU-Wasserrahmenrichtlinie, WRRL) und 2008/105/EG (EU-Richtlinie über sog. prioritäre Stoffe) wurde am 24.08.2013 im Amtsblatt der Europäischen Union verkündet (ABl. EU L 226/1) und ist am 13.09.2013 in Kraft getreten. Eine Umsetzung in nationales Recht muss innerhalb von zwei Jahren erfolgen.

Neben den bereits bestehenden 33 prioritären (PS) und prioritär gefährlichen (PHS) Stoffen, für die im Rahmen der Richtlinie 2008/105/EG Umweltqualitätsnormen (= Immissionsgrenzwerte für den guten Zustand von Oberflächengewässern) auf europäischer Ebene festgelegt wurden, und die in der Bundes-Oberflächengewässerverordnung bereits berücksichtigt wurden, werden durch die Richtlinie 2013/39/EU 12 neue Substanzen in den Anhang der RL aufgenommen. Hierbei handelt es sich um folgende Stoffe:

Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe:

- Aclonifen
- Bifenox
- Cypermethrin
- Dicofol (eingestuft als prioritär gefährlicher Stoff: PHS)
- Heptachlor (PHS)
- Quinoxyfen (PHS)

Wirkstoffe in Biozid-Produkten:

- Cybutryn
- Dichlorvos
- Terbutryn

Industriechemikalien:

- Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) (PHS)
- Hexabromcyclododecan (HBCDD) (PHS)

Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen

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

Die für die Stoffe festgelegten Grenzwerte sollen ab dem Jahr 2018 gelten. Bis 2027 soll durch die EU-Mitgliedsstaaten mittels zusätzlicher Maßnahmen- und Überwachungsprogramme ein guter chemischer Zustand der Oberflächengewässer in Bezug auf die aufgeführten Stoffe erreicht werden, d.h. die Grenzwerte müssen eingehalten werden.

Die pharmazeutischen Wirkstoffe der ursprünglichen Kandidatenliste (17α-Ethinylestradiol (EE2); 17ß-Östradiol (E2); Diclofenac) sollen zunächst auf eine neu einzuführende Beobachtungsliste (Watch List) gesetzt werden. Stoffe der Beobachtungsliste sollen von den EU-Mitgliedsstaaten in begrenztem Umfang überwacht werden.

2. Methodisches Vorgehen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmenge in die Gewässer in Deutschland" wurden detailliert alle zum Zeitpunkt 2001/2002 verfügbaren Informationen zur Produktion und Verwendung sowie zur Emissionssituation der 33 prioritären Stoffe erfasst und ausgewertet (Böhm et al., 2002). Diese Auswertungen wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens „Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie" durch Hillenbrand et al. (2007a) fortgeführt und resultierte in Stoffdatenblätter für die bisherigen 33 prioritären Stoffe bei Hillenbrand et al. (2007b).

Zur kompakten Darstellung der Informationen zu den 12 neuen prioritären und prioritär gefährlichen Stoffen der Richtlinie 2013/39/EU wurden die vorliegenden Informationen entsprechend zu Hillenbrand et al. (2007a) in stoffspezifische Datenblätter mit den nachfolgenden Inhalten zusammengefasst:

- Kurzbeschreibung
- Nomenklatur und Stoffeigenschaften mit
  - Hauptnamen und weitere Bezeichnungen, Stoffgruppe
  - CAS-Nummer, EG-Nummer
  - Summenformel, Atomgewicht/Molekulargewicht
  - Aggregatzustand, Farbe
  - Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften (Wasserlöslichkeit, Dichte, Dampfdruck, etc.)
  - Bioakkumulation
- Umweltrelevanz und Umweltverhalten mit Angaben zu
  - ggf. Wirkmechanismen
  - Persistenz/Abbaubarkeit
  - Bioakkumulationspotenzial
  - Toxizität/Ökotoxizität
- Stoffspezifische Regelungen
  - Bezogen auf Emissionen in Wasser und Gewässerqualität
  - Bezogen auf Emissionen in die Luft
  - Bezogen auf Emissionen in Böden
  - Bezogen auf Emissionen aus Gebrauchsgegenständen
  - Einstufung und Kennzeichnung

- Produktion und Verwendung
    - Produktion in Deutschland bzw. Europa
    - Verwendungen in Deutschland bzw. Europa
- Emissionssituation, nach Möglichkeit mit Angaben zu Umweltkonzentrationen
    - gewässerrelevante Emissionspfade, Emissionsmengen
- Literatur

Stoffbeschreibung und Erläuterung der Parameter

Da insbesondere bei der Nomenklatur und den Stoffeigenschaften häufig wiederkehrende Abkürzungen vorkommen und die Bedeutung der Angaben für den Laien zum Teil nicht direkt ableitbar ist, folgt in Tabelle 1 und nachfolgendend eine kurze Beschreibung der Parameter und ihrer Bedeutung.

Die **CAS-Nummer** ist eine Registrierungsnummer entsprechend des Chemical Abstracts Service (CAS) als international gebräuchlicher Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe. Die **EG-Nummer** ist der Schlüssel-Identifikator des Europäischen Chemikalienrechts (REACH[1]-Verordnung).

Über die **Wasserlöslichkeit** kann beispielsweise abgeschätzt werden, inwieweit ein Stoff über den Wasserpfad mobil ist und inwieweit Organismen mit einem im Wasser gelösten Stoff in Kontakt kommen können, woraus eine Gefährdung oder Wirkung abgeschätzt werden kann.

Der **Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient** gibt eine Aussage über die Fettlöslichkeit (Lipophilie) und Wasserlöslichkeit (Hydrophilie) eines Stoffes. Sofern ein Stoff besser in fettähnlichen Substanzen wie n-Oktanol löslich ist, ist der K_{ow} größer 1. Bei Hydrophilen Stoffen, ist er kleiner 1. Häufig wird auch der Logarithmus des K_{ow} angegeben, so dass log K_{ow} positiv für lipophile und negativ für hydrophile Substanzen ist. Stoffe mit hohen K_{ow} neigen dazu, sich im Fettgewebe von Organismen anzureichern.

1 http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm; http://www.reach-info.de

Tabelle 1: Wichtige Stoffparameter und ihre Bedeutung

Hauptname	Geläufige Bezeichnung entsprechend 2013/39/EU
Weitere Bezeichnungen	
Stoffgruppe	
CAS-Nummer	Registrierungsnummer entsprechend Chemical Abstracts Service (CAS)
EG-Nummer	Schlüssel-Identifikator des Europäischen Chemikalienrechts (REACH-Verordnung)
Summenformel	
Molekulargewicht in g/mol	
Schmelzpunkt in °C	
Wasserlöslichkeit	Masse des gelösten Stoffes in einer definierten Menge Lösungsmittel (hier Wasser) i.d.R. in mg/l bei einer definierten Temperatur
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW}	Dimensionsloser Verteilungskoeffizient zwischen Oktanol und Wasser
Sorptionsverhalten (log K_{OC})	Dimensionsloser Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser zur vereinfachten Beschreibung der Sorptionsfähigkeit eines Stoffes
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa	Maß für das Bestreben eines Stoffes bei einer definierten Temperatur, in die Gasphase überzutreten
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry-Konstante	Aufgrund unterschiedlicher Definitionen zum Teil unterschiedliche Größenordnungen und Einheiten. Im Folgenden i.A. in Pa*m³/mol
Bioakkumulation über den Biokonzentrationsfaktor (BCF)	Dimensionslose Größe dar, die das Verhältnis der Konzentrationen im Organismus im Vergleich zum Wasser darstellt

Damit verknüpft ist der **Biokonzentrationsfaktor (BCF)**, der die Anreicherung einer Substanz in einem aquatischen Organismus durch direkte Aufnahme aus dem umgebenden Wasser als Verhältnis zwischen der Konzentration einer Substanz im Versuchsfisch und der Konzentration im Wasser beschreibt. Der Aufnahmepfad über die Nahrung wird hierbei unberücksichtigt gelassen. Verbindungen mit einem BCF bei aquatischen Spezies größer 2000 erfüllen unter REACH das Teilkriterium für PBT, Verbindungen mit einem BFC größer 5000 das Teilkriterium vPvB-Stoffe; ab einem BCF von ≥ 500 besteht laut 1272/2008/EG (Einstufungs-, Kennzeichnungs- und Verpackungs-VO) ein Indiz für das Biokonzentrationspotenzial zu Einstufungszwecken.

Die **Sorptionsaffinität** eines Stoffes kann u.a. vereinfacht mit dimensionslosen und konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden und Wasser beschrieben werden (K_{oc} oder log K_{oc}).

Die **Persistenz** eines Stoffes, als Teilkriterium für eine Einordnung als „P", wird entsprechend REACH erfüllt, sofern die **Halbwertszeit (DT_{50})** in einem der folgenden Umweltkompartimente die angegebenen Zeiten überschreitet:

- Meerwasser: 60 Tage
- Süßwasser oder Flussmündungen: 40 Tage
- Meeressediment: 180 Tage
- Süßwasserwassersediment oder Flussmündungssediment: 120 Tage
- Boden: 120 Tage

Die **Toxizität** eines Stoffes, als Teilkriterium für eine Einordnung als „T", nach REACH gilt als erfüllt, wenn eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

- NOEC (No-Observed Effect Concentration, die Konzentration bei der keine Langzeitwirkungen auf Meeres- oder Süßwasserlebewesen beobachtet werden kann) < 0,01 mg/l
- karzinogen (Kategorie 1 oder 2), mutagen (Kategorie 1 oder 2) oder fortpflanzungsgefährdend (Kategorie 1, 2 oder 3)
- Belege für eine chronische Toxizität, die eine Einstufung mit dem Risikosatz (R) 48 (Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition) gemäß der Stoffrichtlinie 67/548/EWG bedingen

Der **Dampfdruck** gibt einen Hinweis über das Bestreben eines Stoffes in die Gasphase überzutreten, und zeigt somit seine Flüchtigkeit an.

Die **Henry-Konstante** dagegen ist ein Maß für die Gasaufnahmefähigkeit einer flüssigen Phase bzw. für die die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit. Da sich zwischen flüchtigem Stoff und der flüssigen Phase ein Lösungsgleichgewicht einstellt, beschreibt die Henry-Konstante die Fugazität bzw. Flüchtigkeit eines Stoffes. Bei dem Henry-Gesetz gibt es unterschiedliche Definitionen, weshalb bei der Henry-Konstante verschiedene Einheiten und Größenordnungen vorkommen können.

Relevante Parameter bzgl. Umweltverhalten

Die Umweltrelevanz und das Umweltverhalten werden auf Basis der Stoffeigenschaften beschrieben. Hierbei werden die verschiedenen Einstufungen nach Verordnung (EU) 944/2013 entsprechend der Gefahrenklassen, -kategorien und -kodierungen insb. bzgl. Gesundheitsgefahren und Umweltgefahren (Ausschnitt inkl. kleinster und größter Kategorie s. Tabelle 2) für die verschiedenen Bereiche nach Verordnung (EU) 1272/2008 aufgeführt, die diejenigen Kriterien beschreiben, die mit zu einer Einstufung der betrachteten Stoffe als prioritäre und prioritär gefährliche Stoffe geführt haben.

Tabelle 2: Gesundheits- und Umweltgefahrenklassen entsprechend Verordnung (EG) 1272/2008 (CLP- Verordnung)

Gefahren-klasse	Spektrum der Kategorien	Beschreibung
Gesundheitsgefahren		
Akute Toxizität	1	Lebensgefahr bei ..
	5	möglicherweise gesundheitsschädlich bei ...
Ätz-/Reizwirkung auf die Haut	1	Schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
	3	Leichte Hautirritationen
Schwere Augen-schädigung/-reizung	1	Schwere Augenschäden
	2B	Augenirritationen
Sensibilisierung der Atemwege/Haut	1	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen
	1	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen
Keimzell-Mutagenität	1A	Kann genetische Defekte verursachen
	2	Kann genetische Defekte verursachen
Karzinogenität	1A, 1B	Kann Krebs erzeugen
	2	Kann vermutlich Krebs erzeugen
Reproduktions-toxizität	1A, 1B	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen
	Lact.	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition)	1	Schädigt die Organe
	3	Kann die Atemwege reizen
Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition)	1	Schädigt die Organe
	2	Kann die Organe schädigen
Aspirationsgefahr	1	Kann bei Verschlucken/Eindringen in die Atemwege tödlich sein
	2	möglicherweise gesundheitsschädlich bei ...
Umweltgefahren		
Akut Gewässergefährdend	1	Sehr giftig für Wasserorganismen
	3	Gesundheitsschädlich
Chronisch Gewässergefährdend	1	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung
	4	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung

Vorgehen bezüglich stoffspezifischer Regelungen

Bei den stoffspezifischen Regelungen werden internationale/europäische und nationale Regelungen bezogen auf Stoffemissionen in die Umweltkompartimente Wasser, Luft und Boden, sowie auf Emissionen aus Gebrauchsgegenständen aufgeführt. Ein Überblick über die Vielzahl der für die betrachteten Stoffe relevanten Regelungen auf EU-Ebene gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: Übersicht über die für die neuen prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe relevanten Richtlinien (RL) und Verordnungen (VO) auf EU-Ebene

Nummer, (evtl. Populärname)	**Datum**	**Veröffentlicht im Amtsblatt (ABl)**	**vollständiger Titel**
RL 79/117/EWG[2]	21.12.1978	L 033 08/02/1979	Richtlinie über das Verbot des Inverkehrbringens und der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, die bestimmte Wirkstoffe enthalten
RL 91/414 EWG[2]	15.07.1991	L 230	Richtlinie über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln
RL 98/8/EG	16.02.1998	L 123	Richtlinie über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten
VO 451/2000/EG	28.02.2000	L 55	Verordnung mit Durchführungsbestimmungen für die zweite und dritte Stufe des Arbeitsprogramms gemäß Artikel 8 Absatz 2 der Richtlinie 91/414/EWG[2] des Rates
VO 2037/2000/EG[3]	29.06.2000	L 244	Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen
RL 2000/60/EG EU-Wasserrahmenrichtlinie	23.10.2000	L 327	Richtlinie zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
Anhang X der RL 2000/60/EG			Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik
RL 2002/32/EG	07.05.2002	L 140	Richtlinie über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung
RL 2002/70/EG	26.07.2002	L 209	Richtlinie zur Festlegung von Anforderungen an die Bestimmung der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln
RL 2002/69/EG	30.07.2002	L 209	Richtlinie zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen sowie zur Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Le-

[2] Inzwischen aufgehoben und ersetzt durch Verordnung EG 1107/2009

[3] Inzwischen aufgehoben und ersetzt durch Verordnung EG 1005/2009

			bensmitteln
VO 1490/2002/EG	14.08.2002	L 224	Verordnung mit weiteren Durchführungsbestimmungen für die dritte Stufe des Arbeitsprogramms gemäß Artikel 8 Absatz 2 der Richtlinie 91/414/EWG[2] des Rates und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 451/2000
VO 2076/2002/EG	20.11.2002	L 319	Verordnung zur Verlängerung der Frist gemäß Artikel 8 Absatz 2 der Richtlinie 91/414/EWG[2] des Rates und über die Nichtaufnahme bestimmter Wirkstoffe in Anhang I dieser Richtlinie sowie den Widerruf der Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit diesen Wirkstoffen
Anhang I der VO 2076/2002/EG			Verzeichnis der nicht in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommenen Wirkstoffe
Anhang II der VO 2076/2002/EG			Verzeichnis der Zulassungen gemäß Artikel 2 Absatz 3
RL 2004/60/EG	23.04.2004	L 120	Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG[2] des Rates zwecks Aufnahme des Wirkstoffs Quinoxyfen
VO 850/2004/EG	29.04.2004	L 158	Verordnung über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG
Anhang I der VO 850/2004/EG			Liste der verbotenen Stoffe
Anhang IV der VO 850/2004/EG			Liste der Stoffe, die Abfallwirtschaftsbestimmungen gemäß Artikel 7 unterliegen
VO 166/2006/EG E-PRTR-VO	18.01.2006	L 33/1 04.02.2006	Verordnung über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates. 18.1.2006. L 33/1
RL 2006/88/EG	24.10.2006	L 328	Richtlinie mit Gesundheits- und Hygienevorschriften für Tiere in Aquakultur und Aquakulturerzeugnisse und zur Verhütung und Bekämpfung bestimmter Wassertierkrankheiten
EMP 2006/794/EG	16.11.2006	L 322 22.11.2006	Empfehlung für das Monitoring der Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB
RL 2006/122/EG	12.12.2006	L 372	Richtlinie zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluoroctansulfonate)
Anhang der RL 2006/122/EG		27.12.2006 L 372/32	Änderung des Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG
VO 1907/2006 EG	18.12.2006	L 396	Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission

VO 1881/2006/EG	19.12.2006	L 364	Verordnung zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln
VO 1883/2006/EG	19.12.2006	L 364	Verordnung zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle der Gehalte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln
ENT 2007/387/EG	06.06.2007	7.6.2007 L 145	Enscheidung über die Nichtaufnahme von Dichlorvos in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und den Widerruf der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff
VO 1451/2007/EG	04.12.2007	L 325	Verordnung über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten
Anhang I der VO 1451/2007/EG			Identifizierte alte Wirkstoffe
Anhang II der VO 1451/2007/EG			Im Rahmen des Prüfprogramms zu prüfende Wirkstoffe
RL 2008/1/EG	15.01.2008	L 24	Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (kodifizierte Fassung)
RL 2008/66/EG	30.06.2008	L 171	Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Bifenox, Diflufenican, Fenoxaprop-P, Fenpropidin und Quinoclamin
ENT 2008/764/EG	30.09.2008	L 262	Entscheidung über die Nichtaufnahme von Dicofol in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und den Widerruf der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Stoff
RL 2008/116/EG	15.12.2008	L 337	Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Aclonifen, Imidacloprid und Metazachlor
RL 2008/105/EG	16.12.2008	L 348/84, 24.12.2008	Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG
Anhang I der RL 2008/105/EG			Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe
Anhang II der RL 2008/105/EG			Aktualisierung des Anhang X der Richtlinie 2000/60/EG (Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik)
Anhang III der RL 2008/105/EG			Liste der Stoffe, die einer Überprüfung zur Möglichen Einstufung als „prioritäre Stoffe" oder „prioritär gefährliche Stoffe" zu unterziehen sind
VO 1272/2008/EG	16.12.2008	L 353	Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

RL 2009/37/EG	23.04.2009	L 104	Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Chlormequat, Kupferverbindungen, Propaquizafop, Quizalofop-P, Teflubenzuron und Zeta-Cypermethrin
VO 552/2009/EG	22.06.2009	L 164	Verordnung zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang XVII
Anhang der VO 552/2009/EG			
VO 1005/2009/EG	16.09.2009	L 286	Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen (Neufassung)
VO 1107/2009/EG	21.10.2009	L 309	Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates
RL 2010/75/EU		L 334/17	Richtlinie über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)
VO 86/2010/EU	29.01.2010	L 26	Verordnung zur Änderung von Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 1005/2008 des Rates hinsichtlich der Begriffsbestimmung von Fischereierzeugnissen und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1010/2009 hinsichtlich des Informationsaustausches über Inspektionen von Drittlandsschiffen und der Verwaltungsvereinbarungen über Fangbescheinigungen
BS 2011/72/EU	8.2.2010	L 36/36 9.2.2010	Beschluss über die Nichtaufnahme bestimmter Wirkstoffe in Anhang I, IA oder IB der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten
RL 2010/75/EU	24.11.2010	L 334	Richtlinie über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung) (Neufassung)
VO 1141/2010/EU	7.12.2010	L 322/10 8.12.2010	Verordnung zur Festlegung des Verfahrens für die erneute Aufnahme einer zweiten Gruppe von Wirkstoffen in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und zur Erstellung der Liste dieser Wirkstoffe
VO 540/2011/EU	25.05.2011	L 153	Verordnung zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Liste zugelassener Wirkstoffe
SEC (2011) 1547	31.01.2012		Commission Staff Working Paper Impact Assessment Accompanying the document Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy
VO 528/2012	22.05.2012	L 167/1 27.6.2012	Verordnung über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten
DV 844/2012/EU	18.09.2012	L 252/26 19.9.2012	Durchführungsverordnung zur Festlegung der notwendigen Bestimmungen für das Erneuerungsverfahren für Wirkstoffe gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln

VO 899/2012/EU	21.09.2012	L 273/1 6.10.2012	Verordnung zur Änderung der Anhänge II und III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Rückstandshöchstgehalte für ... Dicofol, ... in oder auf bestimmten Erzeugnissen und zur Änderung der genannten Verordnung durch Festlegung des Anhangs V mit einer Liste der Standardwerte
DV 1197/2012/EU	13.12.2012	L 342	Verordnung zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Verlängerung der Genehmigungsdauer der Wirkstoffe Acetamiprid, Alpha-Cypermethrin, Ampelomyces quisqualis Stamm: AQ 10, Benalaxyl, Bifenazat, Bromoxynil, Chlorpropham, Desmedipham, Etoxazol, Gliocladium catenulatum Stamm: J1446, Imazosulfuron, Laminarin, Mepanipyrim, Methoxyfenozid, Milbemectin, Phenmedipham, Pseudomonas chlororaphis Stamm: MA 342, Quinoxyfen, S-Metolachlor, Tepraloxydim, Thiacloprid, Thiram und Ziram
VO 212/2013/EU	11.03.2013	L 68	Verordnung zur Ersetzung des Anhangs I der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich Ergänzungen und Änderungen der Einträge zu den Erzeugnissen, für die dieser Anhang gilt
RL 2013/39/EU	12.08.2013	L 226/1, 24.8.2013	Richtlinie zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik
Anhang I der RL 2013/39/EU			Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik
Anhang II der RL 2013/39/EU			Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe Teil A: Umweltqualitätsnormen (UQN)
VO 944/2013/EU	02.10.2013	L 261	Verordnung zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt
DV 945/2013/EU	02.10.2013	L 261	Durchführungsverordnung zur Genehmigung von Cypermethrin als alten Wirkstoff zur Verwendung in Biozidprodukten der Produktart 8 (Holzschutzmittel)
Anhang der DV 945/2013/EU			
DV 1124/2013/EU	08.11.2013	L 299	Durchführungsverordnung zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Bedingungen für die Genehmigung des Wirkstoffs Bifenox

Informationen zu Produktion und Verwendung

Um eine Aussage über die Relevanz der Stoffe für Deutschlang treffen zu können, werden stoffspezifisch vorliegende Informationen hinsichtlich Produktion und Verwendung sowie der Emissionssituation in Deutschland dargestellt. Diese Aussagen dienen als Grundlage für eine weitergehende Betrachtung im Rahmen einer Stoffflussanalysen zu einem späteren Zeitpunkt. Sofern möglich erfolgt eine Betrachtung aktueller Monitoring Daten.

Informationen zu Emissionsquellen und Eintragspfade

Hinsichtlich möglicher Emissionsquellen und Eintragspfade wurde auf EU-Ebene im Rahmen unterstützender und vorbereitender Arbeiten zur Klassifizierung der Substanzen als prioritäre und prioritär gefährliche Substanzen (source screening) ein allgemeines Schema zur systematischen Unterscheidung der unterschiedlichen Emissionsquellen und –pfade eingeführt, welches sich teilweise deutlich von den Ansätzen unterscheidet, die in Deutschland für die Berechnung von Schadstoffemissionen von Behrendt et al. (1999), Böhm et al. (2002), und Fuchs et al. (2002.) erarbeitet wurden. Eine Darstellung der wesentlichen Unterschiede findet sich in Hillenbrand et al. (2007a). Die auf EU-Ebene verwendeten Emissionspfade und Emissionsquellen stellen sich wie folgt dar:

- S1 Atmosphärische Deposition
- S2 Dränage und tiefes Grundwasser
- S3 landwirtschaftliche Aktivitäten (durch Auslaugung, Erosion, direkte Dränage)
- S4 Verkehr und Infrastrukturen ohne Kanalanschluss (Schiffe, Züge, Autos, Flugzeuge)
- S5 Unfälle
- S6 Materialien/Bauten auf nicht kanalisierten Flächen

Punktförmige Emissionsquellen

- S7 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Abflüsse von Materialien/Bauten auf kanalisierten Flächen (einschließlich Abfluss landwirtschaftlicher, mit dem Kanalsystem verbundener Nutzflächen)
- S8 Belastungen in Abwasser/Niederschlagswasser durch Haushalte und Konsum
- S9 Industrielle Aktivitäten
- S9.1 Kleine und mittlere Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (Nicht-IVU-Anlagen)
- S9.2 Große Punktquellen als Direkt- oder Indirekteinleiter (IVU-Anlagen)
- S10 Abfallbehandlung
- S10.1 Deponien
- S10.2 Abfallentsorgung (> 50t/d) und Deponien (>10t/d)

S11 Emissionen aus belasteten Böden (Altlasten)
S11.1 Belastete Sedimente
S11.2 Belastete Böden
S12 Geogene Quellen

Emissionen in die Atmosphäre
A1 aus Land- und Forstwirtschaft
A2 aus Verkehr und Infrastruktur
A3 aus Gebäuden
A4 aus Haushalten und anderem Konsumentenverbrauch
A5 aus Industrieanlagen (IVU-Anlagen)
A6 aus Industrieanlagen (Nicht-IVU-Anlagen)
A7 aus Müllbehandlung / -entsorgung (Deponien u. a.)
A8 von kontaminierten Böden (Altlasten)
A9 von anderen Emissionsquellen

Bei der Bewertung der Relevanz der verschiedenen Eintragspfade für die betrachteten Stoffe wird zwischen 3 Kategorien unterschieden:

Kategorie 1	Emissionsquelle/-pfad trägt zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei
Kategorie 2	unzureichende Informationen
Kategorie 3	Emissionsquelle/-pfad trägt nicht zu einem möglichen Verfehlen der WRRL-Ziele bei

In der nachfolgenden Beschreibung zu den neuen prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe wird auf die Emissionspfade und Emissionsquellen der Kategorien 1 (mögliche Verfehlung der Zielkriterien der WRRL) und 2 (aufgrund unzureichender Informationen, Relevanz unklar) aufgeführt.

3. Stoffbeschreibungen

Für die neuen 12 Stoffe der Richtlinie 2013/39/EU werden in den in folgenden Stoffbeschreibungen die jeweiligen Stoffeigenschaften, dem Umweltverhalten, der Stand bereits existierender stoffspezifischer Regelungen sowie - abhängig von der Datenverfügbarkeit - aktuelle Angaben zu Produktion, Verwendung und zu Umweltkonzentrationen zusammen gestellt.

Aclonifen

Übersicht

Aclonifen ist ein nach Richtlinie 2008/116/EG zugelassener Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff, der laut Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (2014) als Herbizid u.a. zur selektiven Bekämpfung von sog. Ungräsern und breitblättrigen Unkräutern im Bereich Ackerbau (u.a. Mais und Kartoffeln) und Gemüsebau (u.a. Speisezwiebeln, Möhren) Anwendung finden kann. Die Applikation findet in der Regel durch Aufsprühen auf den Boden statt, sodass trotz Pufferstreifen um Gewässer Einträge von Aclonifen durch Abläufe stattfinden können (Entec 2011).

Gründe für die Einordnung als prioritärer Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) bioakkumulatives Verhalten und toxische Wirkung, sowie Anzeichen von Persistenz (Details s.u.).

Stoffeigenschaften und Wirkweise

Aclonifen kommt in kristalliner Form mit einer geringen Wasserlöslichkeit vor. Die Abbauraten werden als moderat persistent bezeichnet (Uhl et al. 2012). Eine Übersicht über die wichtigsten Stoffdaten ist in Tabelle 4 gegeben. Ein Überblick über die einzelnen in Tabelle 4 aufgeführten Charakteristika ist in Kapitel 2, Methodisches Vorgehen, gegeben.

Die Wirkung von Aclonifen beruht darauf, dass beim Durchwachsen der mit einem Herbizidfilm versehenen Bodenoberfläche der Wirkstoff über den Sprossteil der keimenden Pflanze aufgenommen wird. Durch die Aufnahme von Aclonifen kommt es zu einer Störung der Chlorophyll-Synthese bzw. der Carotinoid-Synthese, sodass die Pflanze nicht mehr ausreichend vor einer möglichen photoloytischen Zerstörung geschützt werden kann (Kilinc et al. 2008).

In der Pflanze wird Aclonifen durch Hydroxylierung der Phenylringe abgebaut (Springer Umweltlexikon 2000).

Tabelle 4: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Aclonifen entsprechend Aclonifen EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Aclonifen**
Weitere Bezeichnungen	2-Chlor-6-nitro-3-phenoxyanilin
Stoffgruppe	chlorierter Diphenylether
Summenformel	$C_{12}H_9ClN_2O_3$
CAS-Nummer	74070-46-5
EG-Nummer	277-704-1
Molekulargewicht in g/mol	264,7
Schmelzpunkt in °C	81-82°C [4]
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	1,4 (nahezu unlöslich) [5]
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	4,37
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	3,7-4,0
Persistenz (DT_{50})	62,3 d (normalisierte Laborwerte) 149 (Feldversuche)
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	2.896
Toxizität (NOEC)	< 0,01 mg/l (Fisch, Algen)
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa (25°C)	$1,6 * 10^{-5}$ [6]
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry-Konstante in Pa*m³/mol	$3,03 * 10^{-3}$ [6]

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Nach Verordnung (EG) 1272/2008 und der Anpassung der Einstufung nach der Verordnung (EU) 944/2013 wird Aclonifen in die Karzinogenitätskategorie 2 (kann vermutlich Krebs erzeugen) eingeordnet. Desweiteren wirkt es sensibilisierend auf die Haut und wird der Kategorie 1A (kann allergische Hautreaktionen verursachen) zugeordnet. Aclonifen gilt als gewässergefährdend und wird entsprechend bzgl. akuter und chronischer aquatischer Toxizität in Kategorie 1 (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Wasserorga-

4 Springer Umweltlexikon 2000

5 Datenblatt Adonifen bei Sigma-Aldrich, abgerufen am 15.03.2014

6 Coscollà et al. 2010

nismen mit langfristiger Wirkung) eingestuft. Mit einer NOEC < 0,01 mg/l bei Fischen und Algen ist das Teilkriterium „T" für Toxizität nach REACH erfüllt (s. Kapitel 2).

Der hohe Adsorptionskoeffizienten, dargestellt als log K_{oc} in Tabelle 4 weist auf eine hohe Adsorptionsfähigkeit von Aclonifen an Bodenpartikel (Aclonifen EQS Dossier 2011).

Die mittlere, auf standardisierte Rahmenbedingungen normalisierte Boden-Halbwertszeit DT_{50}("Disappearance time": Zeit, die benötigt wird, bis 50 % der Substanz nicht mehr nachweisbar ist) wurde auf Basis von Laborversuchen mit 62,3 Tagen ermittelt. Gleichzeitig ergaben Feldversuche zum Teil Werte deutlich oberhalb des Schwellenwertes von 120 Tagen, demzufolge ein Stoff entsprechend REACH als persistent einzustufen ist. Laut Aclonifen EQS Dossier (2011) ist somit das „P"-Kriterium nach REACH erfüllt (s. Kapitel 2).

Aufgrund des hohen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) und des hohe Biokonzentrationsfaktors (BCF) gilt Aclonifen als bioakkumulativ (Aclonifen EQS Dossier 2011). Das Teilkriterium „B" für bioakkumulativ nach REACH ist erfüllt (s. Kapitel 2). Gleichzeitig ist der Effekt von Sekundärvergiftung (secondary poisoning) zu berücksichtigen.

Umweltkonzentrationen

Da der Hauptmarkt in Europa für Aclonife in Frankreich liegt, muss bei den überwiegend aus Frankreich vorliegenden Umweltkonzentrationen die intensive Nutzung von Aclonifen berücksichtigt werden (Aclonifen EQS Dossier 2011).

Bei einer Analyse der Atmosphäre über Straßburg (Frankreich), konnten Rückstände von derzeit genutzten Pestiziden festgestellt werden. In Proben, die zwischen im April und Mai 2007 genommen wurden, schwankte die Aclonifenkonzentration zwischen 0,64 und 4,50 ng/m³ Luft (Schummer et al. 2009). Ähnliche Werte ergaben sich bei einer Untersuchung der Außenluft an verschiedenen Standorten der Region Centre in Frankreich zwischen 2006 und 2008. Insgesamt konnte an allen Probestandorten, die in diesem Zeitraum untersucht wurden, eine Aclonifenkonzentration zwischen 0,23-4,15 ng/m³ gemessen werden (Coscollà et al. 2010).

Zwischen 2005 und 2006 wurden an 18 Standorten des Flusses Neste in Frankreich Wasserproben entnommen. Die Analyse aller Wasserproben ergab eine maximal enthaltene Aclonifenkonzentration von 1,65 µg/l (Morin et al. 2009).

In einer Studie von Tournebize et al. (2012) wurden Zu- und Ablauf von Pflanzenkläranlagen zweier Einzugsgebiete (Aulnoy und Bray) in Frankreich beprobt. Die verwendeten Aclonifenmengen in den Gebieten lagen zwischen 0,3 und 17,8 kg/a. Die durchschnittlichen Zulaufkonzentrationen der Pflanzenkläranlagen lagen bei 0,73 µg/l und 4,9 µg/l mit Maximalwerten bis 18 µg/l. Die Ablaufkonzentrationen lagen bei 0,17 und 3,53 µg/l. Ge-

ringere Ablaufkonzentrationen wurden zum Teil einer Verdünnung durch eine hohe hydrologische Pufferfähigkeit einer Anlage erklärt, die wiederum die Abbaubarkeit der untersuchten Pestizide erhöhte. Sorptions und Desorptionsprozesse wurden nicht näher betrachtet. Als ergänzende Maßnahmen zur Eintragsminderung werden ein generell geringerer Einsatz der Stoffe genannt, sowie Anpassungen beim Anlagenbetrieb (Behandlungsstrategie).

Stoffspezifische Regelungen

Aclonifen ist ein nach Durchführungsverordnung EU 540/2011 genehmigter Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln. Es bestehen Einschränkungen bei der Zulassungsfähigkeit von Aclonifenhaltigen Produkten, u.a. bzgl. Anwendungsbereich (nur als Herbizid zulässig), Schutz der Anwendersicherheit und Schutz von Vögeln, Säugetieren, Wasserorganismen und Nichtzielpflanzen.

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. Basierend hierauf und auf weiteren Hintergrundarbeiten und -dokumenten wurde Aclonifen in die EU-Richtlinie 2013/39/EU mit Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe in Oberflächengewässern aufgenommen. Die Parameter der Umweltqualitätsnormen, ausgedrückt als Jahresdurchschnitt (JD-UQN) oder als zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN), gelten für die Gesamtkonzentration aller Isomere.

Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für Aclonifen 0,12 µg/l und 0,012 µg/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer liegen ebenfalls bei 0,12 µg/l und 0,012 µg/l.

Aclonifen ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO (Verordnung über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters) aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Produktion und Verwendung

Aclonifen wird laut Entec (2010) in der EU durch einen Hersteller – die Rhone Poulenc Agrochimie in Lyon, Frankreich – in der EU produziert. Der Stoff wird durch eine Reaktion von 1,2-Dichlor-3-amino-4-nitrobenzol mit Phenol synthetisiert (Ullmann´s Agrochemicals 2007).

Im Jahr 2008 wurden in elf verschiedenen Ländern Europas insgesamt rund 1,3 t Aclonifen für die Düngung von landwirtschaftlichen Flächen verwendet (basierend auf Daten von Bayer CropScience in Entec 2010). Etwa 70 % der gesamt genutzten Aclonifenmenge Europas wird demnach in Frankreich verwendet, rund 4 % in Deutschland, der Rest in weiteren EU-Ländern (Entec 2010).

Laut BVL (2014) wird Aclonifen in Deutschland über das Produkt Bandur im Bereich des Ackerbau (u.a. Mais und Kartoffeln) und Gemüsebau (u.a. Speisezwiebeln, Möhren) eingesetzt. Zwischen 2008 und 2012 hat laut BVL, ein Pflanzenschutzmittelhersteller (Bayer CropScience Deutschland GmbH, Langenfeld) Absatz in Deutschland gemeldet (Seng 2014b).

Der deutsche Inlandsabsatz von Aclonifen lag laut Auskunft des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, in den Jahren 2002-2012 zwischen 100-250 t/a (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)), für die Ausfuhr wurden für die Jahre 2008-2012 2,5-10 t angegeben. Der Verlauf des Inlandsabsatzes ist in Abbildung 1 dargestellt.

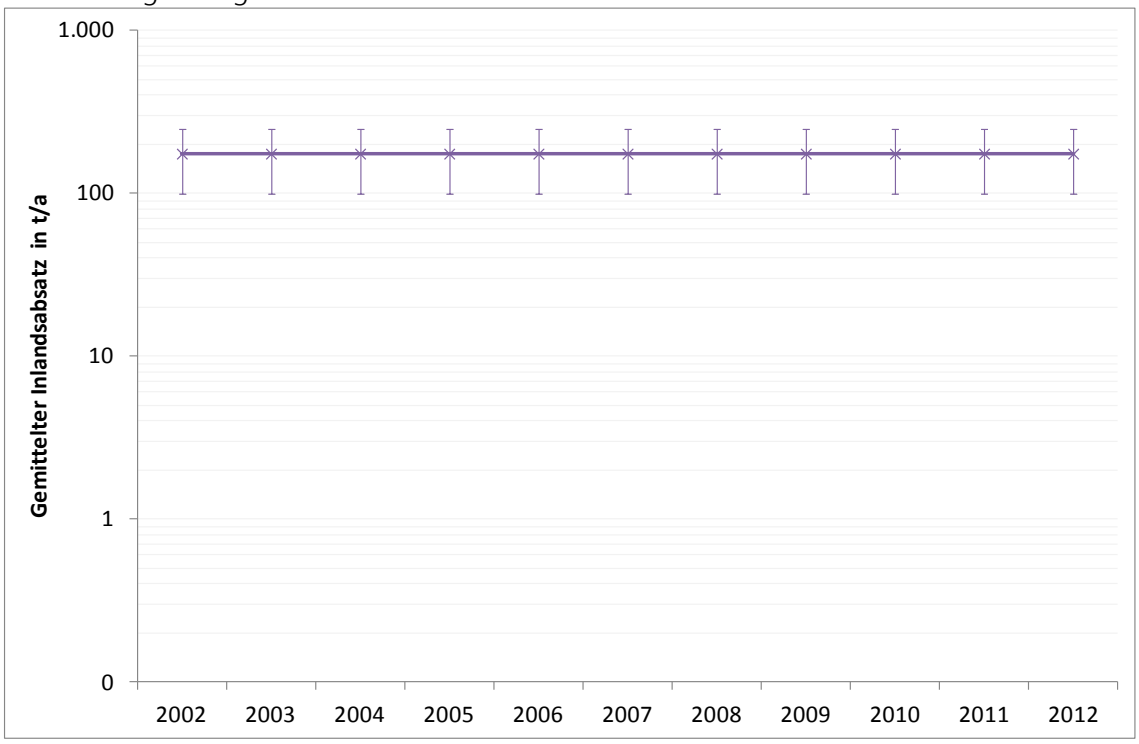


Abbildung 1: Inlandsabsatz von Aclonifen in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)

Emissionen

Die Anwendung von Aclonifen erfolg in der Regel durch Aufsprühen auf den Boden vor dem Austreiben der Pflanzen. Entsprechend können aus diesem Prozess durch Abdrift des Sprühnebels oder von einem Ablauf der Ackerflächen Emissionen resultieren. Gleichzeitig wurden für diese Bereiche bereits Maßnahmen, wie bspw. Pufferzonen um Gewässer, definiert, die entsprechende Emissionen mindern sollen. (Entec (2011)

Als Punktquellen können unbeabsichtigte Einträge bei Befüllung oder Reinigung der während der Applikation verwendeten Behälter vorkommen. Auch wenn diese laut einer Belgischen Studie (Leu et al. 2004) seltener vorkommen als diffuse Emissionen, können hierdurch hohe Einträge entstehen.

Grundsätzlich können laut Entec (2010) folgende Eintragswege in die Oberflächengewässer zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1, Definition s. Kapitel 2):

Diffuse Quellen

- Atmosphärische Deposition
- Drainage und Grundwasserleiter
- Landwirtschaftliche Bewirtschaftung (Auswaschen, Erosion, Leckage, direkte Drainageableitung)
- Unbeabsichtigte Einträge

Punktquellen

- Einträge in das Kanalisationssystem durch Abläufe von Gebäuden und befestigten Flächen
- Große industriele Punktquellen (direkt und indirekt)

Emissionen in die Luft

- aus der Land- und Forstwirtschaft

Darüber hinaus werden weitere Eintragswege aufgeführt (Kategorie 2), für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen. Diese betreffen vor allem den Bereich von Einträgen aus Altlasten.

Bifenox

Übersicht

Bifenox ist ein nach Durchführungsverordnung (EU) Nr. 1124/2013 zugelassener Wirkstoff in Kontaktherbiziden, der gegen Unkräuter und Ungräser im Getreide-, Reis-, Mais- und Sojaanbau eingesetzt wird. Bifenox wird durch Aufsprühen auf den Boden aufgetragen (Entec 2011). Dabei kann es durch Abflüsse zu Einträgen in die Gewässer kommen (EU Impact Assessment 2012).

Gründe für die Einordnung als prioritärer Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) die hohe Toxizität.

Stoffeigenschaften und Wirkweise

Bei Bifenox handelt es sich um einen schwach gelben, kristallinen Feststoff, der eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist. Bifenox ist sehr leicht flüchtig und wird im Wasser/Sediment schnell abgebaut (EQS Dossier 2011), weswegen er als nicht persistent eingestuft wird (Entec 2011). Tabelle 3 enthält die wichtigsten Stoffeigenschaften bezüglich Bifenox.

Bifenox ist ein Kontaktherbizid, das nur dort wirk, wo das Mittel mit der Pflanze in Kontakt kommt und nach der Aufnahme nur geringfügig verlagert wird. Der Stoff besitzt keine systemischen Eigenschaften, somit keine Wirkung auf die gesamte Pflanze. Als Inhibitor der Protoporphyrinogen-Oxidase hemmt der Wirkstoff die Photosynthese der Pflanzen. Außerdem trägt Bifenox 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 führen zum Absterben der Pflanzen (FCS 2007).

Im Boden kann Bifenox durch chemische und mikrobielle Prozesse abgebaut werden (Springer Umweltlexikon 2000).

Tabelle 5: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Bifenox entsprechend Bifenox EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Bifenox**
Weitere Bezeichnungen	Methyl 5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat
Stoffgrupe	Herbizide (chlorierter Diphenylether[7])
Summenformel	$C_{14}H_9Cl_2NO_5$
CAS-Nummer	42576-02-3
EG-Nummer	255-894-7
Molekulargewicht in g/mol	342,14
Schmelzpunkt in °C	84-89°C[8]
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	< 0,1 (bei pH 4, nahezu unlöslich)
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	3,64
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	3,85 (2,7-4,4)
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	BCF Werte von 460 (Filet), 1 500 (ganzer Fisch) und 2400 (Eingeweide) wurden für Fisch gefunden
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa (20°C)	$4{,}74 * 10^{-8}$
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry-Konstante in Pa*m³/mol (20°C)	$>1{,}62\ 10^{-4}$

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Laut Herstellerangabe (Material Safety Data Sheet) der Sigma-Aldrich-Gruppe wird Bifenox entsprechend 1272/2008/EG (Einstufungs-, Kennzeichnungs- und Verpackungs-VO) jeweils in Kategorie 1 (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) der akuten und chronischen Gewässergefährdung eingestuft.

Der hohe Adsorptionskoeffizient K_{oc} weist darauf hin, dass Bifenox stark an Boden- und Sedimentpartikel adsorbiert (Bifenox EQS Dossier 2011).

Die Halbwertszeit im Boden (DT_{50}) beträgt ca. 17,3 Tage (PPDB 2013). Demnach ist Bifenox nicht persistent (Definition s. Kapitel 2). Der Abbau erfolgt chemisch und mikrobiologisch. Hauptmetaboliten sind die durch Ester-Spaltung entstandene freie Säure und das durch Reduktion der Nitro-Gruppe entstandene Anthranilat.

[7] Vorkamp et al. 2013

[8] Springer Umweltlexikon 2000

Da der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient und der Biokonzentrationsfaktor (BCF) für Bifenox hoch sind, gilt Bifenox als bioakkumulativ (Bifenox EQS Dossier 2011).

Stoffspezifische Regelungen

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. Entsprechend Durchführungsverordnung (EU) Nr. 1124/2013 dürfen lediglich Anwendungen als Herbizid zugelassen werden.

Im Juli 2013 wurde in Dänemark die Nutzung von Bifenox verboten (Danish Ministry of the Environment 2012; Vorkamp et al. 2013).

Bifenox ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Bifenox wurde in die EU-Richtlinie 2013/39/EU mit Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe in Oberflächengewässern aufgenommen. Die Parameter der besagten Umweltqualitätsnorm, ausgedrückt als Jahresdurchschnitt (JD-UQN) oder als zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN), gelten für die Gesamtkonzentration aller Isomere. Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für Bifenox 0,012 µg/l und 0,0012 µg/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer liegen bei 0,04 µg/l und 0,004 µg/l.

Produktion und Verwendung

In Deutschland wird das Kontaktherbizid Bifenox laut Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit über die Produkte Fox OS (005912-00/FSG), Fox (024193-00/FSG; BAY), Isofox (006332-00/FSG) und InnoProtect Isofox (006332-60/FSG) im Bereich des Ackerbau (u.a. Raps und Getreide) angewendet.

Zwischen 2008 und 2012 hat laut BVL (2014) ein Hersteller (Feinchemie Schwebda GmbH in Köln) Absatz in Deutschland gemeldet (Seng 2014b). Der Inlandsabsatz in den Jahren zwischen 2004-2012 betrug entsprechend Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für Bifenox zwischen 25-100 t, für die Ausfuhr wurden 1,0-2,5 t angegeben (BVL 2014). Der Verlauf des Inlandsabsatzes ist in Abbildung 2 dargestellt. Die verwendete Menge von Bifenox in Europa beläuft sich auf mehr als 200 t/Jahr, wobei der größte Teil in Frankreich eingesetzt wird (EU Impact Assessment 2012).

Abbildung 2: Inlandsabsatz von Bifenox in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)

Emissionen

Die Anwendung von Bifenox erfolg in der Regel durch Aufsprühen auf den Boden vor dem Austreiben der Pflanzen. Entsprechend können aus diesem Prozess und einer Abdrift des Sprühnebels Emissionen resultieren. Emissionen aufgrund von Ablauf der Ackerflächen können aufgrund der hohen Sorptionsfähigkeit an den Boden vermutlich vernachlässigt werden (Entec 2011).

Als Punktquellen können unbeabsichtigte Einträge bei Befüllung oder Reinigung der während der Applikation verwendeten Behälter vorkommen. Auch wenn diese laut einer Belgischen Studie (Leu et al. 2004) seltener vorkommen als diffuse Emissionen, können hierdurch hohe Einträge entstehen.

Grundsätzlich können laut Entec (2010) folgende Eintragswege in die Oberflächengewässer zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1, s. Kapitel 2):

Diffuse Quellen

- Atmosphärische Deposition
- Drainage und Grundwasserleiter

- Landwirtschaftliche Bewirtschaftung (Auswaschen, Erosion, Leckage, direkte Drainageableitung)
- Unbeabsichtigte Einträge

Punktquellen

- Einträge in das Kanalisationssystem durch Abläufe von Gebäuden und befestigten Flächen
- Große industriele Punktquellen (direkt und indirekt)

Emissionen in die Luft

- aus der Land- und Forstwirtschaft

Darüber hinaus werden weitere Eintragswege aufgeführt (Kategorie 2), für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen, bspw. Einträge aus Altlasten.

Cypermethrin

Übersicht

Cypermethrin ist ein nach Durchführungsverordnung (EU) Nr. 945/2013 zugelassener Wirkstoff in Biozidprodukten, dessen Zulassung an zwei Bedingungen geknüpft ist: die Anwender müssen sichere Betriebsverfahren und geeignete organisatorische Maßnahmen befolgen und geeignete Risikominderungsverfahren zum Schutz des Bodens und der aquatischen Systeme beachten. Laut Entec 2010 findet Cypermethrin sowohl speziell als Insektizid (u.a. für tierische Anwendungen, die Konservierung von Holz), als auch als Pestizid (u.a. für Rapsölsamen, Frühlings- und Wintergetreide) Verwendung. Auch andere Getreidesorten, Baumwolle, Gemüse, Früchte und lagerfähige Lebensmittel können mit Cypermethrin behandelt werden.

Gründe für die Einordnung als prioritärer Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) die hohe Toxizität.

Stoffeigenschaften und Wirkweise

Cypermethrin ist ein kristalliner Feststoff, der eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweist. Cypermethrin wird im Boden schnell abgebaut, weswegen es als nicht persistent eingestuft wird (Entec 2011). Tabelle 6 enthält die wichtigsten Stoffeigenschaften von Cypermethrin.

Cypermethrin ist ein Insektizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung, das keine systemischen Eigenschaften besitzt. Der Stoff 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. Wie alle Pyrethroide wirkt Cypermethrin am Nervensystem der Insekten, indem es die neuronalen Natrium-Ionenkanäle beeinflusst. Die Öffnungszeit der Ionenkanäle wird verlängert und ein anhaltender Natrium-Einstrom findet statt. Dadurch kommt es bei den Arthropoden anfänglich zu Erregungszuständen (Hyperlokomotion), später folgen Koordinationsstörungen (Knock-down-Effekt) und schließlich Lähmung und Tod (Frey et al. 2010).

Tabelle 6: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Cypermethrin entsprechend Cypermethrin EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Cypermethrin**
Weitere Bezeichnungen	Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-Dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
Stoffgrupe	Pyrethroid Insektizide
Summenformel	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
CAS-Nummer	52315-07-8
EG-Nummer	257-842-9
Molekulargewicht in g/mol	416,3
Schmelzpunkt in °C	60-80°C [9]
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	0,004 (bei pH 7, nahezu unlöslich)
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	6,6
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	5,5
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	1.204
Toxizität (NOEC)	< 0,01 mg/l (Fisch, 24 d)
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa (20°C)	$1,9 * 10^{-7}$
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry-Konstante in Pa*m³/mol (20°C)	$2,0 * 10^{-2}$

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Laut Verordnung (EU) Nr. 1272/2008 wird Cypermethrin als akut toxisch eingestuft und der Toxizitätsklasse 4 zugeordnet. Desweiteren weist es eine spezifische Zielorgan-Toxizität auf und wird hier entsprechend in Klasse 3 eingeordnet. Cypermethrin ist akut und chronisch gewässergefährdend und wird jeweils in Kategorie 1 einsortiert (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung). Es hat zudem eine Ätz-/Reizwirkung auf die Haut und ist in Kategorie 2 zu finden. Cypermethrin wirkt sensibilisierend auf die Haut und ist der Klasse 1 zugeordnet. Der NOEC erfüllt das REACH-Teilkriterium „T" für toxisch (s. Kapitel 2).

Cypermethrin ist als bienengiftig, fischgiftig und als umweltgefährdend (WGK 3) eingestuft. Der hohe Adsorptionskoeffizient K_{oc} zeigt, dass Cypermethrin stark an Boden- und Sedimentpartikel adsorbiert (Cypermethrin EQS Dossier 2011). Der Abbau im Boden erfolgt durch Hydrolyse der Ester-Bindung und weitere hydrolytische und oxidative Abbau-

[9] Thieme Römpp 2014

schritte. Die Halbwertszeit schwankt stark in Abhängigkeit vom Bodentyp. In sandigen Böden beträgt sie ca. 60 Tage (Roempp).

Aus verschiedenen Studien, die laut Cypermethrin EQS Dossier durchgeführt wurden, weist Cypermethrin eine geringe mittlere Wasser-Halbwertszeit DT_{50} auf. In den meisten Untersuchungen lag sie bei unter einem bis einem Tag, was auf eine niedrige Persistenz hindeutet.

Wegen des hohen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und des relativ hohen Biokonzentrationsfaktors (BCF) ist davon auszugehen, dass Cypermethrin bioakkumulativ ist (Cypermethrin EQS Dossier 2011). Der BCF-Wert liegt jedoch unterhalb des REACH Teilkriteriums für Bioakkumulation von 2000 (s. Kapitel 2).

Umweltkonzentrationen

Gemessene Umweltkonzentrationen liegen laut ENTEC (2011), basierend auf Daten aus dem Review-Prozess für prioritäre Substanzen aus Spanien, Deutschland, Italien und UK bei 0,01 µg/l. Werte aus Frankreich liegen um einen Faktor 2 höher.

Stoffspezifische Regelungen

Cypermethrin ist ein nach Durchführungsverordnung EU 540/2011 genehmigter Wirkstoff in Insektiziden, der allerdings nur in Insektiziden zugelassen ist. Laut (EU) Nr. 945/2013 ist seine Zulassung an zwei Bedingungen geknüpft (s.o.: die Anwender müssen sichere Betriebsverfahren und geeignete organisatorische Maßnahmen befolgen und geeignete Risikominderungsverfahren zum Schutz des Bodens und der aquatischen Systeme beachten).

Nach 2009/37/EG wurde eine Bewertung der Auswirkungen des Stoffes auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt gemäß EG 451/2000 und EG 1490/2002 von Belgien als berichterstattender Mitgliedstaat am 10. Juli 2006 an die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) übermittelt. Basierend hierauf und auf weiteren Hintergrundarbeiten und -dokumenten wurde Cypermethrin in die EU-Richtlinie 2013/39/EU mit Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe in Oberflächengewässern aufgenommen. Die Parameter der besagten Umweltqualitätsnormen, ausgedrückt als Jahresdurchschnitt (JD-UQN) oder als zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN), gelten für die Gesamtkonzentration aller Isomere.

Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für Cypermethrin 0, 08 ng/l und 0,008 ng/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer liegen bei 0,6 ng/l und 0,06 ng/l.

Hinsichtlich einer Entscheidung der Kommission der europäischen Gemeinschaften, darf Cypermethrin in der Wollbehandlung die Gesamtmenge von 0,5 ppm nicht überschreiten.

Cypermethrin ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Produktion und Verwendung

Nach BVL (2014) finden Cypermethrin, alpha-Cypermetrhin und zeta-Cypermethrin Anwendung über die Produkte Cyperkill bzw. Cythrin, Fastac SC bzw. IRO und Fury bzw. Minuet im Getreideanbau. Weitere Anwendungsgebiete von Cypermethrin und alpha-Cypermethrin finden sich im Zierholz- und Gemüseanbau über die Produkte Fastac Forst, Fastac Forst Profi, Fastac SC Super Contact bzw. IRO sowie in der Forstwirtschaft (FORESTER, Cyperkill Forst, Fastac Forst) bei Laub- und Nadelholz gegen Borkenkäfer und dem großen braunen Rüsselkäfer. Die Produkte werden u.a. über die BASF[10,11], von Belchim[12] (BELGIEN) und von Realchemie[13] hergestellt.

Zusammengefasst lag der Inlandsabsatz der drei Pyrethroid-Insektizide Cypermethrin, alpha-Cypermethrin und zeta-Cypermethrin laut Auskunft des BVL in den Jahren 2002-2012 zwischen 2,5-100 t/a, seit 2008 mit einer steigenden Tendenz auf zuletzt 20-100 t/a (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)). Der Verlauf des Absatzes ist in Abbildung 3 dargestellt. 2012 betrug der Inlandsabsatz entsprechend Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für alpha-Cypermethrin zwischen 25-100 t, für die Ausfuhr wurden 10-25 t angegeben. Der Inlandsabsatz von Cypermethrin und zeta-Cypermethrin belief sich auf 2,5-10 t (BVL 2014).

Zwischen 2008 und 2012 hat laut BVL ein Hersteller (AGRIPHAR S.A. in Ougree, Belgien) Absatz von Cypermethrin in Deutschland gemeldet (Seng 2014b).

10 http://www.dehner-agrar.de/fileadmin/sicherheitsdatenblaetter/Fastac-SC-Super-Co._9-III-537.pdf

11 http://www.pflanzenschutz-check.de/splitParams/16/I/f/0/024018-60 (Angaben wurden im Rahmen des vorliegenden Arbeitspapieres noch nicht überprüft)

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

13 http://www.realchemie.com/de/produkte/

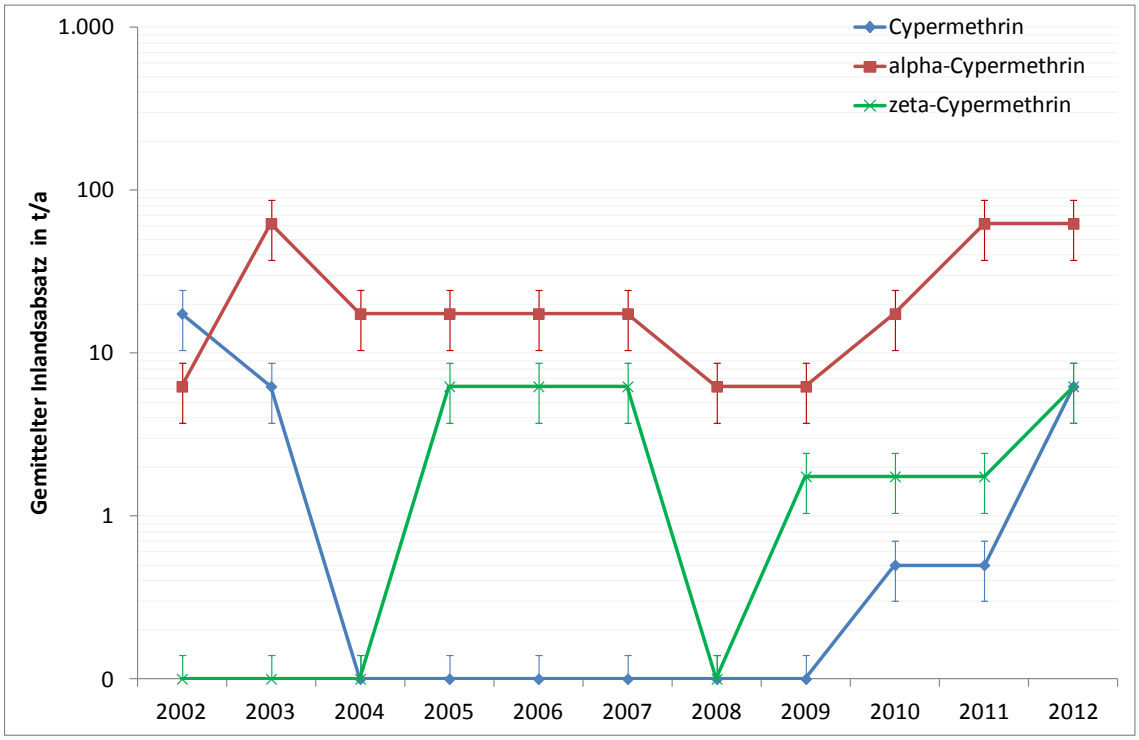


Abbildung 3: Inlandsabsatz von Cypermethrin, alpha-Cypermethrin und zeta-Cypermethrin in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)

Emissionen

Die Hauptemissionen von Cypermethrin kommen laut Entec (2010) aus landwirtschaftlichen Anwendungen aus Abdrift von Sprühnebel während der Applikation auf Acker- oder Waldflächen, über Austragung von mit Cypermethrin behandelten Schafen (bspw. bei Kontakt von kürzlich behandelten Schafen mit Wasser) oder bei der Anwendung in Lachsfarmen.

Weitere Emissionen können aus wollverarbeitenden Betrieben entstehen, in denen mit Cypermethrin behandelte Wolle verarbeitet wird.

Grundsätzlich können laut Entec (2010) folgende Eintragswege in die Oberflächengewässer zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1):

Diffuse Quellen

- Atmosphärische Deposition
- Drainage und Grundwasserleiter
- Landwirtschaftliche Bewirtschaftung (Auswaschen, Erosion, Leckage, direkte Drainageableitung)

- Unbeabsichtigte Einträge

Punktquellen

- Große industriele Punktquellen (direkt und indirekt)

Emissionen in die Luft

- aus der Land- und Forstwirtschaft

Darüber hinaus werden weitere Eintragswege aufgeführt (Kategorie 2), für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen, bspw. Einträge aus Altlasten oder Einträge in das Kanalisationssystem durch Abläufe von Gebäuden und befestigten Flächen.

Dicofol – (PHS)

Übersicht

Dicofol ist ein gesundheitsgefährdendes und hormonell wirksames Pestizid auf Basis von DDT. Es gehört zu den Chlorkohlenwasserstoff-Pestiziden und wurde bis in die 1990er Jahre bei Früchten und Gemüse angewendet. Mit der Einführung der Richtlinie 2008/764/EG ist die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit dem Wirkstoff Dicofol europaweit widerrufen worden.

Gründe für die Einordnung als prioritär gefährlicher Stoff durch die Änderung 2013/39/EU im Anhang III der Richtlinie 2008/105/EG sind laut EU Impact Assessment (2012) seine Toxizität, die möglicherweise für Menschen krebserzeugende und endokrine Wirkung, ähnlich wie DDT (EU Impact Assessment 2012).

Die Verwendung und das Inverkehrbringen von Dicofol sind in der EU bereits eingestellt oder sehr stark eingeschränkt. Dicofol wurde bereits 1991 nicht mehr als Wirkstoff in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG[2] („Pflanzenschutzmittel-Richtlinie") über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln aufgenommen. Damit sind die Verwendung und das Inverkehrbringen von Dicofol in der EU bereits eingestellt oder sehr stark eingeschränkt. Gleichzeitig scheint es internationale Anbieter zu geben, über die Dicofol auch in Deutschland online zu beziehen ist.

Der Stoff wurde zusätzlich für die Aufnahme in die Stockholm POP-Konvention[14] empfohlen (EU Impact Assessment 2012, UNEP 2013).

Stoffeigenschaften und Wirkweise

Dicofol kommt in farbloser kristalliner Form vor und ist nahezu wasserunlöslich. Eine Übersicht über die wichtigsten Stoffdaten ist in Tabelle 4 gegeben.

Dicofol ist ein Akarizid mit Kontaktgiftwirkung gegen bewegliche Stadien von Spinnmilben aller Art und gegen deren Sommereier. Es zeigt ein breites Wirkspektrum und wird gegen eine Vielzahl von Spinnmilben im Obst-, Gemüse-, Wein-, Hopfen-, Zierpflanzen und Blumenanbau eingesetzt.

14 Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe

Tabelle 7: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Dicofol entsprechend Dicofol EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Dicofol**
Weitere Bezeichnungen	2,2,2-trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol, Kelthane
Stoffgruppe	Organochlorinated acaricide
Summenformel	$C_{14}H_9Cl_5O$
CAS-Nummer	115-32-2(p,p'-isomer)
EG-Nummer	204-082-0
Molekulargewicht in g/mol	370.47
Schmelzpunkt in °C	77,5°C [15]
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	0.8 [16] (praktisch unlöslich [17])
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	4.08 [18]
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	Mean=3,7 [19]
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	25 000 [20]
Toxizität (NOEC)	< 0,01 mg/l (Fisch)
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa (25°C)	$5.3 * 10^{-5}$ [21]
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry - Konstante in Pa*m³/mol	0.015 [22]

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Nach Verordnung (EG) 1272/2008 und der Anpassung der Einstufung nach der Verordnung (EU) 944/2013 wird Dicofol als akut toxisch in die Kategorie 4 eingestuft und erhält die Gefahrenhinweis-Sätze H302 und H312. Desweiteren wirkt es sensibilisierend und reizwirkend auf die Haut und wird der Kategorie 1 bzw. 2 zugeordnet. Dicofol gilt als stark gewässergefährdend und wird entsprechend bzgl. akuter und chronischer aquatischer Toxizität in Kategorie 1 (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Was-

15 http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 (abgerufen am 16.03.14)
16 DEFRA, 1996
17 http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 (abgerufen am 16.03.14)
18 E.C., 2008a
19 Daly, 1987
20 Tilman, 1986
21 DEFRA, 1996
22 US-EPA, 1998

serorganismen mit langfristiger Wirkung) eingestuft. Das REACH Teilkriterium „T" Toxizität gilt laut EQS Dossier (2011) als erfüllt.

Die mittleren Boden-Halbwertszeit DT_{50} beträgt laut Dicofol EQS Dossier (2011) 93 Tage.

Aufgrund des hohen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizients und des hohe Biokonzentrationsfaktors (BCF) erfüllt Dicofol das REACH-Teilkriterium „vB" für sehr bioakkumulativ.

Stoffspezifische Regelungen

Pflanzenschutzmittel, die aus Dicofol bestehen oder Dicofol enthalten, dürfen in Deutschland, laut der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung (PflSchAnwV) Anhang 1, nicht verwendet werden. Ebenso darf kein Pflanzengut eingeführt werden, die dieses Pflanzenschutzmittel erhält.

Laut der EU-Verordnung Nr.212/2013 darf der Pestizidrückstand, also der maximaler Restgehalt von Dicofol, bei Zitrusfrüchten, Nüssen, Beeren, Gemüse und Pilze 0,02 bzw. 0,05 mg/kg nicht übersteigen.

Die duldbare tägliche Aufnahme von Dicofol wird durch den ADI-Wert (Acceptable daily intake) mit 0,002mg/kg Körpergewicht ausgedrückt.

Der EC-MRL (Maximum Residue Limits) Richtwert für Dicofol, der den Rückstand auf den Pflanzen beschreibt, liegt dagegen bei 0,02 mg/kg.

Laut EU Impact Assessment (2012) beträgt die UQN für Biota 33 µg/kg Biota (wet weight). Der JD-UQN-Wert für Binnenoberflächengewässer beträgt 1,3 ng/L, die JD-UQN für sonstige Oberflächengewässer beträgt 32 ng/l.

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

Mit UNEP (2013) wurde Dicofol zur Aufnahme in die Anhänge A, B und/oder C der Stockholm POP-Konvention vorgeschlagen.

Dicofol ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Produktion und Verwendung

Dicofol ist ein Milbenbekämpfungsmittel (Akarizid) und wurde in Pflanzenschutzmittel für Früchte, Gemüse, Getreide und Feldfrüchte und als Biozid verwendet. Dicofol wurde frü-

her vor allem aus DDT hergestellt und erstmals von der Firma Rohm & Haas auf den Markt gebracht (Römpp 1992).

Dicofol ist EU weit und in der Schweiz seit 2004 nicht mehr als Pflanzenschutzmittel zugelassen. Jedoch ist nicht klar ob es weiterhin in Italien produziert wird (EU Impact Assessment 2012).

Auf dem deutschen Markt wird Dicofol laut Auskunft des BVL seit mehr als 20 Jahren nicht mehr angeboten (Seng 2014a). Gleichzeitig scheint es internationale Anbieter zu geben, über die Dicofol auch in Deutschland online zu beziehen ist.

Emissionen

Da Dicofol nicht mehr im Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG[2] enthalten ist, sollte in der EU keine Anwendung mehr stattfinden (ENTEC 2011).

Entec (2010) führt lediglich unbeabsichtigte Einträge und große industriele Punktquellen (direkt und indirekt) als mögliche Eintragsquellen auf, die eine Einhaltung der Zielwerte der WRRL gefährden könnten. Darüber hinaus werden als weitere Eintragswege, für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen (Kategorie 2), Einträge aus Altlasten aufgeführt.

Nach den BVL-Veröffentlichungen von 2002, 2003, 2004 und 2006 wurden der EC-MRL Richtwert von Dicofol bei Probenahmen von Bohnen, Paprika, Birnen, Pfirsiche und Erdbeeren, die überwiegend aus anderen europäischen Ländern importiert wurden, teilweise deutlich überschritten.

Heptachlor – (PHS)

Übersicht

Heptachlor wurde früher als Chlorkohlenwasserstoff-Insektizid verwendet. Die Verwendung, Herstellung und das Inverkehrbringen des Stoffes ist jedoch heute aufgrund internationaler Übereinkommen (SC-POP[23], LRTAP[24], EG 2037/2000[3]) weitgehend verboten. Mit der EG-Verordnung Nr. 850/2004 Anhang I ist Heptachlor in der EU als persistenter organischer Schadstoff verboten.

Heptachlor ist nach der Umweltqualitätsnorm-Richtlinie 2008/105/EG und deren Änderung durch Richtlinie 2013/39/EU aufgrund seiner Eigenschaften als POP und seiner sehr hohen Toxizität auf aquatische Organismen, sowie des Verdachts auf Karzinogenität und endokriner Wirkung als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft (EU Impact Assessment 2012).

Stoffeigenschaften

Heptachlor kommt in weißer bis lohfarbener Kristall vor und ist in Wasser praktisch unlöslich. Heptachlor ist ein langlebiger und nur bedingt biologisch abbaubarer organischer Schadstoff (MITI; 1992). Eine Übersicht über die wichtigsten Stoffdaten ist in Tabelle 4 gegeben.

Heptachlor wirkt als Kontakt- und Fraßgift gegen Termiten, Ameisen und Bodeninsekten sowie gegen Hygieneschädlinge.

23 Stockholm Convention on POPs

24 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution

Tabelle 8: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Heptachlor entsprechend Heptachlor EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Heptachlor**
Weitere Bezeichnungen	1(3a),4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a[1],4,7,7atetrahydro-4,7-methanoindene, Velsicol 104
Stoffgruppe	Organochlorinated insecticide
Summenformel	$C_{10}H_5Cl_7$
CAS-Nummer	76-44-8
EG-Nummer	200-962-3
Molekulargewicht in g/mol	373,3
Schmelzpunkt in °C	95-96°C [25]
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	0.06 [26] (nahezu unlöslich) [27]
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	5,44-6,10 [28]
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	4-5,82 [29]
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	14.400 [30]
Toxizität (NOEC)	< 0,01 mg/l (Fisch)
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa (25°C)	5,3 * 10^{-5} [31]
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry - Konstante in Pa*m³/mol	29,8 bei 20°C [32]

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Aufgrund seines hohen K_{ow} reichert sich Heptachlor im Fettgewebe an und hat einen entsprechend hohen BFC, der das vB-Kriterium nach REACH erfüllt.

Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) liegt bei 0,05 mg/m³ (einatembare Fraktion) und ist entsprechend WHO in die Toxizitätsklasse II eingestuft. (Roempp)

25 http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 (abgerufen am 16.03.14)

26 WHO, 1984

27 http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0 (abgerufen am 16.03.14)

28 Verschueren, 2001; HSDB, 2001

29 HSDB, 2001

30 Veith et al., 1979

31 Verschueren, 2001

32 HSDB, 2001

Nach Verordnung (EG) 1272/2008 und der Anpassung der Einstufung nach der Verordnung (EU) 944/2013 wird Heptachlor in die Karzinogenitätskategorie 2 (kann vermutlich Krebs erzeugen) eingeordnet und erhält den Gefahrenhinweis-Satz H351. Des Weiteren wirkt es giftig bei Hautkontakt und wird in der Gefahrenkategorie „akute Toxizität" der Kategorie 3 zugeordnet. Heptachlor gilt als gewässergefährdend und wird entsprechend bzgl. akuter und chronischer aquatischer Toxizität in Kategorie 1 (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) eingestuft.

Umweltkonzentrationen

Eine Untersuchung durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN 2011) ergab bei 180 Messwerten keine Überschreitung der BG (Bestimmungsgrenze) von 0,8 ng/l.

Da die Konzentrationen von Heptachlor in Schwebstoffen (2005-2009) und Bodenproben (2002-2006) meist unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen wurden sie bei Schwebstoffanalysen und Analysen von Bodenproben für die Umweltprobenbank des Bundes nicht weiter untersucht (Weinfurtner 2011; Weinfurtner und Fliedner 21012).

Daten zu Konzentrationen in Fischen liegen in der UPB vor, sind aber nicht öffentlich (Rüdel 2014). Insgesamt ist aber laut Umweltbundesamt (2014c) Heptachlor in den Umweltproben aus terrestrischen, limnischen und marinen Ökosystemen in Deutschland nicht mehr nachweisbar.

Stoffspezifische Regelungen

Über die völkerrechtlichen Verbotsmaßnahmen der Stockholmer Konventionen über persistenten organischen Schadstoffe (POP-Konvention) ist Heptachlor in den meisten Ländern weltweit verboten. Mit der EG Verordnung Nr. 850/2004 ist Heptachlor seit dem 26. Mai 2004 in der EU verboten und sollte demnach nicht mehr in die Umwelt emittiert werden.

Heptachlor ist im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt und hat bzgl. Berichtspflicht bei Emissionen in der Luft, in die Gewässer sowie in den Boden jeweils den Schwellenwert von 1 kg/Jahr.

Die JD-UQN von Heptachlor für Oberflächengewässer liegt bei $2*10^{-7}$ µg/l, die JD-UQN für sonstige Oberflächengewässer beträgt $1*10^{-8}$ µg/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer beträgt 0,3 ng/l, die ZHK-UQN für sonstige Oberflächengewässer beträgt 0,03 ng/l. Für Biota beträgt die UQN 6,7 ng/kg Biota (EU Impact Assessment 2012).

Der ADI-Wert für Heptachlor beträgt laut JMPR[33] (1994) 0,001 mg/kg Körpergewicht/Tag.

In der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) Anlage 5 war für die Wasserphase von oberirdischen Gewässern, einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer, bislang eine UQN von 0,1 µg/l festgesetzt.

Umweltqualitätsnormen für flussgebietsspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials: Heptachlor 0,1 µg/l (Rippen). Der Grenzwert in Trinkwasser nach Trinkwasser-Verordnung liegt für Heptachlor bei 30 ng/l (Rippen).

Produktion und Verwendung

Durch das EU-Verbot von Heptachlor findet keine Produktion in der EU mehr statt. Laut EU Impact Assessment (2012) könnten jedoch noch Restposten vorhanden sein. Laut Auskunft des BVL wird Heptachlor seit mehr als 20 Jahren in Deutschland nicht mehr verkauft (Seng 2014a).

Emissionen

Emissionseinträge von Heptachlor könnten laut Entec (2010) nur durch Importe und Altlasten entstehen. Laut der E-PRTR-Datenbank gab es allerdings in Italien eine Schadstofffreisetzung von 23,7 kg Heptachlor im Jahre 2010 in das Gewässer des Po Basin durch eine Abwasserbehandlungsanlage. 2009 waren es 1,1 kg Heptachlor; 2008 27,6 kg (E-PRTR-Datenbank). In Spanien gelangten laut E-PRTR 2007 1,53 kg Heptachlor über eine Abwasserbehandlungsanlage in den Fluss Ebro.

Für Deutschland liegen weder für Freisetzung in Luft, Freisetzung in das Wasser noch für die Verbringung von Schadstoffen im Abwasser (in externe ABA) Meldungen für das PRTR vor (Umweltbundesamt (UBA)).

Laut Entec (2011) können atmosphärische Depositionen eine mögliche Quelle von Heptachloremissionen darstellen. Bei einem Eintrag in Gewässer ist jedoch von einer Adsorption an suspendiertes Material und an Bodensedimente auszugehen.

33 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, an international expert scientific group

Quinoxyfen – (PHS)

Übersicht

Quinoxyfen ist ein von Dow Elanco (jetzt Dow AgroSciences) entwickeltes und 1996 in den Markt eingeführtes Fungizid zur Bekämpfung von Pilzbewuchs an der Getreide- und Traubenernte (EU Impact Assessment 2012), das nach Richtlinie (EG) Nr. 2004/60 und Durchführungsverordnung EU 540/2011 als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln in Verkehr gebracht werden kann.

Da die Auftragung auf den Boden durch Aufsprühen erfolgt, kann es hierbei durch Abflüsse zu Einträgen in die Gewässer kommen. Auch die Auswaschung kontaminierter Böden und Sedimenten stellt eine potentielle Eintragsquelle dar (EU Impact Assessment 2012).

Gründe für die Einordnung als prioritär gefährlicher Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) die PBT- (persistent, bioakkumulativ und toxisch) und vPvB (sehr persistent und sehr bioakkumulativ) Eigenschaften von Quinoxyfen.

Stoffeigenschaften und Wirkweise

Quinoxyfen ist ein beiger Feststoff, der eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweist (Quinoxyfen EQS Dossier 2011). Quinoxyfen wird im Boden nicht schnell abgebaut, weswegen es als persistent eingestuft wird (EU Impact Assessment 2012). Tabelle 5 enthält die wichtigsten Stoffeigenschaften von Quinoxyfen.

Tabelle 9: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Quinoxyfen entsprechend Quinoxyfen EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Quinoxyfen**
Weitere Bezeichnungen	5,7-Dichlor-4-(p-fluorphenoxy)chinolin, Chinolin, 5,7-Dichlor-4-(4-fluorphenoxy)
Stoffgrupe	Fungizide
Summenformel	$C_{15}H_8Cl_2FNO$
CAS-Nummer	124495-18-7
EG-Nummer	613-138-00-7
Molekulargewicht in g/mol	308,14
Schmelzpunkt in °C	106-107,5°C [34]
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	0,128 bei pH 5 0,116 bei pH 6,45 0,047 bei pH 7 0,036 bei pH 9 ➔ nahezu unlöslich
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	4,66
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	4,26-4,46
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	BCF (Fisch, Oncorhynchus mykiss)= 5.040 BCF (Fisch, Oncorhynchus mykiss normalisiert bei 5% Lipid)= 7.450
Persistenz (DT_{50})	bis zu 508 d
Toxizität (NOEC)	6,36 µg/l
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa	$1,2 * 10^{-5}$ bei 20°C $2 * 10^{-5}$ bei 25°C
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry -Konstante in Pa*m³/mol (20°C)	0,0319

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 weitertransportiert. Da zudem auch ein Transfer des Wirkstoffs über die Gasphase erfolgt, werden auf diese Weise nicht nur die direkt besprühten Pflanzenteile, sondern auch nicht erreichte und neu gewachsene Teile vor Pilzbefall geschützt. Der Wirkstoff hemmt die Bildung der Haftorgane (primäre Appressorien) keimender Mehltausporen. Dadurch können die Mehltausporen nicht in die Pflanze eindringen und sie infizieren (Omya AG AGRO 1998).

[34] Thieme Römpp 2014

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Laut Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen wirkt Quinoxyfen hautsensibilisierend und wird entsprechend in Klasse 1 eingeordnet. Desweiteren ist es sowohl chronisch, als auch akut gewässergefährdend und wird jeweils der Klasse 1 (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) zugeordnet. der NOEC < 0,01 mg/l erfüllt das REACH-Teilkriterium „T" für toxisch.

Der hohe Adsorptionskoeffizient K_{oc} zeigt, dass Quinoxyfen stark an Sedimentpartikel adsorbiert (Quinoxyfen EQS Dossier 2011).

Die Boden-Halbwertszeit DT_{50} beträgt laut Quinoxyfen EQS Dossier (2011) bis zu 508 Tage. Somit weist Quinoxyfen eine hohe Persistenz im Boden auf und liegt über dem Schwellenwert von 120 Tagen, demzufolge ein Stoff entsprechend REACH als persistent einzustufen ist.

Wegen des hohen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizients und des hohen Biokonzentrationsfaktors (BCF) erfüllt Quinoxyfen das REACH Teilkriterium „vB" für sehr bioakkumulativ (Quinoxyfen EQS Dossier 2011).

Umweltkonzentrationen

In vier Weinbaugebieten in Italien wurden 2005 und 2006 die Oberflächenwasserbelastung durch Quinoxyfen untersucht (Merli et al. 2009). Nach einem Einsatz von 75-104 g/ha wurden Depositionen innerhalb der ersten 3 m um Rebreihen zwischen 0,32 und 1,14 mg/m² gemessen, am Flussufer lagen die Depositionen in einem Bereich von ≤ 0,001-0,49 mg/m².

Stoffspezifische Regelungen

Quinoxyfen ist ein nach Durchführungsverordnung EU 540/2011 und 1197/2012 bis April 2017 genehmigter Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln. Es bestehen Einschränkungen bei der Verwendung nach EG 1107/2009.

Quinoxyfen wurde in die EU-Richtlinie 2013/39/EU mit Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe in Oberflächengewässern aufgenommen. Die Parameter der besagten Umweltqualitätsnormen gelten für die Gesamtkonzentration aller Isomere.

Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für Quinoxyfen 0,15 µg/l und 0,015 µg/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer liegen bei 2,7 µg/l und 0,54 µg/l.

Quinoxyfen ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Produktion und Verwendung

Nach BVL (2014) kann eine Anwendung von Quinoxyfen über die Produkte Juwel Forte, Fortress und Fortress 250 in der Forstwirtschaft (nur Fortress 250), im Hopfen- und Getreide-Anbau sowie im Anbau von Zuckerrüben und Beerenobst stattfinden. Im Weinbau sind zudem die Mittel Vento Power bzw. Legend Power zugelassen.

Der Inlandsabsatz von Quinoxyfen lag laut Auskunft des BVL in den Jahren 2002-2012 zwischen 2,5-100 t/a, wobei seit 2006 eine abnehmende Tendenz auf zuletzt 2,5-10 t/a zu erkennen ist (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)). Der Verlauf des Absatzes ist in Abbildung 4 dargestellt.

Zwischen 2008 und 2012 haben laut BVL zwei Hersteller (Star Agro Analyse und Handels GmbH in Allerheiligen, Österreich; Dow AgroSciences GmbH in München) Absatz in Deutschland gemeldet (Seng 2014b).

Die Nutzungsmenge von Quinoxyfen beträgt in Europa 68 t/a (EU Impact Assessment 2012).

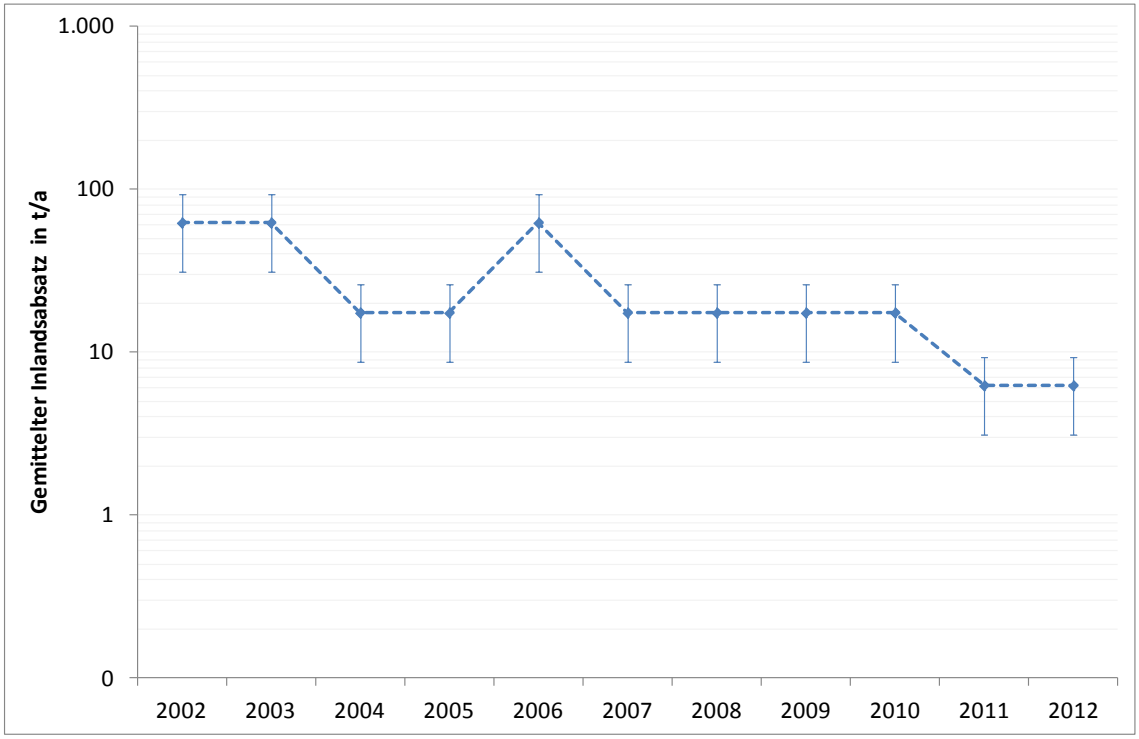


Abbildung 4: Inlandsabsatz von Quinoxyfen in Deutschland nach Daten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)

Emissionen

Die Applikation von Quinoxyfen erfolgt laut Entec (2010) in der Regel über Handsprühgeräte oder fahrbare Applikationsgeräte auf das Blattwerk. Entsprechend können aus diesem Prozess durch Abdrift des Sprühnebels oder von einem Ablauf der Ackerflächen Emissionen resultieren. Gleichzeitig wurden für diese Bereiche bereits Maßnahmen, wie bspw. Pufferzonen um Gewässer, definiert, die entsprechende Emissionen mindern sollen.

Als Punktquellen können unbeabsichtigte Einträge bei Befüllung oder Reinigung der während der Applikation verwendeten Behälter vorkommen. Auch wenn diese laut einer Belgischen Studie (Leu et al. 2004) seltener vorkommen als diffuse Emissionen, können hierdurch hohe Einträge entstehen.

Ferntransport spielt laut einer in Entec (2010) zitierten Studie keine vordergründige Rolle, kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich können laut Entec (2010) folgende Eintragswege in die Oberflächengewässer zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1):

Diffuse Quellen

- Atmosphärische Deposition
- Drainage und Grundwasserleiter
- Landwirtschaftliche Bewirtschaftung (Auswaschen, Erosion, Leckage, direkte Drainageableitung)
- Unbeabsichtigte Einträge

Punktquellen

- Große industriele Punktquellen (direkt und indirekt)

Emissionen in die Luft

- aus der Land- und Forstwirtschaft

Darüber hinaus werden weitere Eintragswege aufgeführt (Kategorie 2), für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen, bspw. Einträge aus Altlasten oder Einträge in das Kanalisationssystem durch Abläufe von Gebäuden und befestigten Flächen.

Cybutryn

Übersicht

Cybutryn wird seit Mitte der 1980er Jahre vor allem unter dem Markennamen Irgarol als Antifouling-Mittel in Boots- und Schiffsanstrichen im Binnen- und Seebereich gegen Algenbewuchs verwendet und hat zunehmend das EU-weit verbotene Tributylzinn (TBT) ersetzt (UBA 2013). Entsprechend finden Emissionen vor allem in Bereichen mit Freizeit- und Berufsschifffahrt statt, in denen Cybutryn-haltige Anstriche verwendet werden. Aufgrund der hohen Partikelaffinität ergibt sich häufig eine schnelle Verteilung und somit ein größerer betroffener Bereich (Entec 2011).

Gründe für die Einordnung als prioritärer Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) Toxizität, die langsame Abbaubarkeit mit einer Halbwertszeit von über 100 Tagen in Seewasser und in Sedimenten überwiegend in ein ebenfalls toxisches Abbauprodukt und die Persistenz im Sediment (Entec 2011).

Laut UBA (2008) gibt es Hinweise auf eine hormonelle Wirkung.

Stoffeigenschaften und Wirkweise

Cybutryn hemmt die Photosynthese der betroffenen Pflanzen und kann so den Bewuchs von Boots- und Schiffsrümpfen verhindern.

Tabelle 10: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Cybutryn entsprechend Cybutryn EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Cybutryn**
Weitere Bezeichnungen	N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine Irgarol® 1051, Irgarol® 1071, Irgaguard® D 1071
Stoffgrupe	Triazine
Summenformel	$C_{11}H_{19}N_5S$
CAS-Nummer	28159-98-0
EG-Nr.	248-872-3
Molekulargewicht in g/mol	253,37
Wasserlöslichkeit in mg/l	7
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	3,95
Sorptionsverhalten als K_{OC}	2,7-3,4 (3,15 für die Entwicklung der Qualitätsstandards-Werte verwendet)
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	160-250 (Fisch) 30.000 (Algen und Wasserpflanzen) 150.000 (Grünalgen) 744 – 1.520 (Süßwasserpflanze *Myriophyllum verticillatum)*
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa	keine Angaben
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten	keine Angaben

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Die Wasserlöslichkeit von Cybutryn ist mit 7 mg/l gering, gleichzeitig beträgt der log K_{OW} 3,95, entsprechend kann sich der Stoff gut im Fettgewebe von Organismen anreichern. Der log K_{OC} von 3,15 weist auf eine gute Sorptionsfähigkeit hin. Cybutryn ist im Wasser mit Halbwertszeiten in Seewasser von 100-350 Tagen stabil und zerfällt nur langsam durch Photolyse. Die Halbwertszeit in Sedimenten von See- und Binnengewässern beträgt zwischen 100 und 200 Tagen (Entec 2011). Das primäre Abbauprodukt, 2-methylthio-4-tert-butylamino-6-amino-s-triazine (M1/GS26575), wirkt auf Wasserpflanzen und Algen ebenfalls toxisch (EC 2012).

In einer Studie vom Umweltbundesamt wurde der toxische Effekt von Irgarol auf Wasserorganismen getestet. 60 Tage nach Zugabe des Irgarols in den Teich-Mesokosmen überlebten bei den höchsten Konzentrationen keine Pflanzen mehr. Der EC_{10}-Wert lag bei 0,06 µg/l für alle Aufwuchsorganismen, 0,01 µg/l für Grünalgen und 0,06 µg/l für *Myriophyllum verticillatum.* Die EC_{50}-Werte lagen zwischen 0,34 und 2,13 µg/l. In dersel-

ben Studie wurde die Halbwertszeit von Irgarol auf über 100 Tage geschätzt. (Kreusche 2008).

Umweltkonzentrationen

Bei Messungen von Irgarol 1051 (Cybutryn) in Nordsee und Ostsee durch Biselli et al. (2000) wurden in der Ostsee die höchsten Konzentrationen gemessen, da dort ein geringere Wasseraustausch stattfindet. Die Werte reichten bis zu 440 ng/l im Wasser und 220 ng/g Trockengewicht im Sediment. In der Nordsee wurden 11-170 ng/l und 3-25 ng/g gemessen.

Im „Impact Assessment" der Europäischen Kommission wurden die Auswaschungen von Cybutryn im Meer im Bereich des Kontinentalshelfs vor den Niederländischen Küsten im Jahr 2007 auf ca. 850 kg geschätzt. (EC 2012) mit Umweltkonzentrationen bis zu 4,2 µg/l in Küstenbereichen und 0,002-1,726 µg/l in deutschen Binnengewässern, in denen von 7 Proben in allen Fällen die Bestimmungsgrenze der Analytik überschritten wurde. Laut Buergi (2007) werden in der Schweiz jährlich 12 t Irgarol emittiert.

In einer Zeitreihenuntersuchung von 2006 bis 2012 wurden in Binnengewässern an Wasserinfrastrukturanlagen Schwebstoffproben des Umweltbundesamtes auf Irgarol untersucht hat (Schulz 2013). Die Proben stammten aus der Saar (Rehlingen), dem Rhein (Koblenz und Bimmen), der Elbe (Blankenese und Zehren) und der Saale (Wettin) und wurden an Kläranlagen und Regenwasserleitungen erhoben. Die Konzentrationen von Irgarol in den Schwebastoffen lagen zwischen <0,1 und 4,2 µg/kg.

Im Genfer See wurden Konzentrationen von 0,145 µg/l gemessen. In der Müritz wurden in den „Gewässerabschnitten mit höherem Sportboothafenanteilen bis zu 0,23 µg/l" gemessen (Umweltbundesamt (UBA) 2013).

Stoffspezifische Regelungen

In Dänemark, Schweden, Großbritannien und in den Niederlanden gibt es bereits Anwendungsbeschränkungen oder -verbote für Irgarol im Küstenbereich (Kreusche 2008). In allen vier Staaten ist der Einsatz von biozidhaltigen Anstrichen in Binnengewässern verboten. In Deutschland gibt es, bis auf regionale Verbote, keine allgemeine Einschränkung von biozidhaltigen Anstrichen, außer für TBT (Umweltbundesamt (UBA) 2013).

Laut Entec (2011) und UBA (2013) wird in den nächsten Jahren im Rahmen der EU-weiten Risikobewertung über den zukünftigen Einsatz von Irgarol als Antifoulingwirkstoff im Rahmen der Biozid-Richtlinie 98/8/EC entschieden. Laut Beschluss 2010/72/EU darf der Wirkstoff nicht für die Produktarten „9" für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte

Materialien verwendet werden und wird entsprechend nicht in den Anhängen I, IA oder IB der Richtlinie 98/8/EC aufgenommen.

Cybutryn wird im Anhang I der EC Verordnung 1451/2007 als „alter Wirkstoff" identifiziert und darf somit in Verkehr gebracht werden. Gleichzeitig steht Cybutryn im Anhang II derselben Verordnung als „im Rahmen des Prüfprogramms zu prüfende Wirkstoffe".

Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für Cybutryn 2,5 ng/l und 0,016 µg/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen ebenfalls 2,5 ng/l und 0,016 µg/l.

Produktion und Verwendung

Hersteller war bislang laut Entec (2011) Ciba Speciality Chemicals (inzw. zugehörig zu BASF) in der Schweiz.

Gängige Produkte sind Irgarol 1051, Irgarol 1071 und Irgaguard D 1071. Die Wirkstoffkonzentration in den Anwendungsprodukten variieren zwischen 1 und 6 % für Irgarol 1051 und 0,1 bis 1 % bei Irgarol® 1071 (EQS-Dossier 2011).

Cybutryn wird hauptsächlich als Antifoulingmittel oder Beschichtungsschutz in Boots- und Schiffsanstrichen benutzt. Aber auch an Mauerwerken, Leder und Fasern fanden Anwendungen statt (EC 2012 und Buergi 2007). In der EU werden jährlich ca. 10 t Cybutryn als Biozid eingesetzt (EC 2012). In der Schweiz wurden in der Vergangenheit 25 t/a (Buergi 2007) an Produktmengen eingesetzt.

Eine Anwendung zur Antifoulingbeschichtung fand laut Entec (2011) in folgenden Produkten statt, wobei die Anwendung in Boots- und Schiffsanstrichen rund 95% des Gesamtbedarfs ausmachen:

- Schiffsrümpfe
- Netzte von Fischfarmen
- Weitere Gerätschaften der marine Fischkultur
- Bojen und anderen kleinen Objekten
- Schleusentüren
- Hafenkonstruktionen
- Zulaufrohre (bspw. bei Kühlsystemen)
- Schiffssensoren
- Offshore-Konstruktionen

Weitere Anwendungen können laut Entec (2011) bei Fassadenanstrichen bestehen, allerdings liegen hierzu keine näheren Informationen vor.

Emissionen

Emissionen von Cybutryn können laut Entec (2011) vor allem bei marinen bioziden Anwendungen, insbesondere bei Applikation, während der Nutzungsdauer und bei Entfernung von Anstrichen von Wasserfahrzeugrümpfen entstehen. Lokale Emissionen können vor allem bei Anwendung in Docks ohne spezielle Vorrichtungen zur Aufbringen von Lacken, oder bei Anstrichen im Freien entstehen sowie beim Abtrag alter Beschichtungen entstehen.

Zusätzlich können Emissionen in die Umwelt durch Auslaugungsprozesse von Biozid-Anwendungen auf Gebäudefassaden entstehen.

Grundsätzlich können laut Entec (2010) folgende Eintragswege in die Oberflächengewässer zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1, s. Kapitel 2):

Diffuse Quellen

- Verkehr und Infrastrukturen ohne Kanalanschluss (Schiffe, Züge, Autos, Flugzeuge)
- Unfälle

Punktquellen

- Große industriele Punktquellen (direkt und indirekt)

Darüber hinaus werden Emissionen aus der Deponierung im Bereich der Kategorie 2 aufgeführt, für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen.

Dichlorvos

Übersicht

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. Die Zulassung als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln wurde mit der Entscheidung (EG) Nr. 2007/387 widerrufen.

Gründe für die Einordnung als prioritärer Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) die Toxizität gegenüber wirbellosen aquatischen Lebewesen und Fischen, sowie das Karzinogenitätspotential beim Menschen.

Stoffeigenschaften und Wirkmechanismen

Wie alle Organophosphor-Insektizide wirkt Dichlorvos 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.

Tabelle 11: Darstellung wichtiger Eigenschaften von Dichlorvos entsprechend Dichlorvos EQS Dossier (2011)

Hauptname	**Dichlorvos**
Weitere Bezeichnungen	2,2-Dichlorvinyl-dimethyl-phosphat DDVP
Stoffgrupe	Aliphatische Phosphor- und Phosphonsäureester
Summenformel	$C_4H_7Cl_2O_4P$
CAS-Nummer	62-73-7
EG-Nr.	200-547-7
Molekulargewicht in g/mol	221
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	18.000
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	1,9
Sorptionsverhalten als K_{OC}	37
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulationsfaktor BCF	1,2
Toxizität (NOEC)	< 0,01 mg/l (Fisch, 61 d)
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa	2,1
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry -Konstante in Pa*m³/mol (20°C)	0,026

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

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. Der Stoff ist als Bienengiftig eingestuft (Römpp)

Dichlorvos wirkt besonders auf wirbellose Wasserorganismen und Fische toxisch. Es soll karzinogene Wirkungen auf den Menschen haben (EC 2012). Die Wasserlöslichkeit von Dichlorvos beträgt 8,8 g/l bei 20°C und das Sorptionsverhalten bzw. der log P_{ow} liegt bei 1,43 (Perkow 2004, zitiert in IKSR[35] k.D). Der niedrigste NOEC-Wert wurde bei *Daphnia magna* festgestellt und betrug 0,006 µg/l (Bruns & Knacker 1998, zitiert in IKSR k.D)(Landeamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2007). Der niedrigste EC50-Wert lag bei 0,07 µg/l bei *Daphnia pulex* (U.S. EPA 1995, zitiert in IKSR

[35] www.iksr.org

k.D). Der K_{OC} beträgt 37 (Entec 2011). Der dadurch errechnete $K_{sed\text{-}water}$ liegt bei 1,73. Der gemessene BCF beträgt 1,2. Bei 20°C beträgt die Halbwertszeit im Wasser 31 h bei pH = 7 und 0,013 h bei pH = 13, bei 30°C beträgt die Halbwertszeit im Wasser 74 h bei pH =1, 50 h bei pH = 5, 18 h bei pH = 7 und 16 h bei pH = 9 (Entec 2011).

Umweltkonzentrationen

In einer Studie von Lerche et al. (2004) wurde anhand eines Statistischen Verfahrens ein Ranking von chemischen Substanzen erstellt. Die Daten die für die Erstellung des Rankings benutzt wurden, stammen aus dem japanischen *Pollutant Release and Transfer Register* (PRTR) von 1998 und 1999. Dichlorvos befindet sich unter den ersten 10 Chemikalien im Ranking. Dichlorvos wird somit von Lerche et al. (2004) als besorgniserregende Chemikalie eingestuft.

In einer Studie von Klementz (2003) werden Belastungen von Dichlorvos in Wasser, Luft und Boden in und um Gebäuden nach Applikation gemessen. Dazu wurde Dichlorvos durch Vernebelung in vier verschiedenen Versuchsgebäuden verteilt. Die Luftmessungen erfolgten in den Gebäuden auf jeweils 1,60 und 4 m Höhe sowie außen an Fenstern und Türen in 1,60 m Höhe und jeweils an der windabgewandten Seite aus 5, 10 ,20 und 50 m Entfernung. Die Messungen erfolgten in einem Zeitraum von 24 Stunden in zweistündigen Abständen. Gewässerbelastungen wurden anhand von Dichlorvos Konzentrationen in künstlichen Becken festgestellt. Diese wurden in 5, 20 und 50 m Abständen an der Windabgewandten Seite des Gebäudes verteilt. Die Wassermessungen erfolgten über einen Zeitraum von 48 Stunden. Bodendepositionen wurden mit Hilfe eines Filterpapiers eingefangen.

Bei den Luftmessungen lagen die maximalen Werte um die Gebäude bei 123 µg/m³, 16 µg/m³, 6 µg/m³ bzw. 0,6 µg/m³ für 5, 10, 20 und 50 m. Diese Werte sinken um einen Faktor 10 nach 12 Stunden.

Analysen des Wassers in direkter Umgebung zeigten nach 24 Stunden Konzentrationen von bis zu 50 µg/L. Weiter entfernt, wurden noch maximal 2µg/L gemessen.

Stoffspezifische Regelungen

Laut Entscheidung 2007/387/EG steht Dichlorvos nicht mehr im Anhang I der Pestizid Richtlinie 91/414/EWG[2], somit ist die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit Dichlorvos als Wirkstoff widerrufen. Entsprechend sollte die Anwendung von Dichlorvos rückläufig sein (Entec).

Entsprechend Beschluss 2012/254/EU wurde Dichlorvos für die Produktart 18 (Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden) nicht in Anhang I, IA oder IB der Richtlinie 98/8/EG aufgenommen (Europäische Union 2012). Somit ist auch die Abgabe von Biozidprodukten, die diesen Wirkstoff enthalten nicht mehr zulässig. Für die Zwecke von Artikel 4 Absatz 2 der Verordnung (EG) Nr. 1451/2007 werden Dichlorvos enthaltende Biozid-Produkte der Produktart 18 ab dem 1. November 2012 nicht mehr in den Verkehr gebracht (Europäische Union 2012).

Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für Dichlorvos 0,6 ng/l und 0,06 µg/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen 0,7 und 0,07 ng/l.

Dichlorvos ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Produktion und Verwendung

Dichlorvos wird seit 1961 hergestellt (Sekizawa und Eto 2012) und wurde als Insektizid und Akarizid zur Parasitenbekämpfung an Tieren, zur Insektenbekämpfung innen und außen sowie in der Fischzucht (u.a. zur Bekämpfung der Lachslaus in der Lachszucht (Schottland 1987 2 t/a) verwendet.

Laut dem EU draft assessment report ist Dichlorvos unter anderem Bestandteil des Produktes „Dichlorvos 550g/L EC" der Firma DENKA INTERNATIONAL B.V. Das Produkt wird als Insektizid in Gewächshäusern angewendet oder zum Schutz von Getreideernten oder Blumenzwiebeln. Dichlorvos wird in der Regel nicht auf Feldern und Äckern benutzt. In Gewächshäusern beträgt die Empfohlene maximale Anwendungsrate dreimal 0,99 kg AS[36]/ha in zwei Tagen. Für die Lagerung von Getreide werden 7,5 g/100 m^3 bzw. 7 g/Tonne empfohlen. Für die Lagerung von Blumenzwiebeln beträgt die maximale Anwendungsrate dreimal 2,2 g/100 m^3 in zwei Tagen (EFSA 2005).

Im Bundesland Brandenburg wurden im Jahr 1998/1999, 2001 und 2003 jeweils 51,1 kg, 52,1 kg und 2,88 kg Dichlorvos eingesetzt (LUAB 2003).

Laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis betrug der Inlandsabsatz in Deutschland 2003 entsprechend Meldungen gemäß § 19 Pflanzenschutzgesetz von Dichlorvos zwischen 2,5-10 t und der Export zwischen 25-100 t. Im Jahr 2006 betrug der Inlandsabsatz zwi-

[36] Active Substance

schen100-250 t. Im Jahr 2007 wird Dichlorvos zum letzten Mal aufgeführt mit einem Inlandsabsatz von 1-2,5 t.

Emissionen

Da mögliche Anwendungen von Dichlorvos in Europa auf den Innenraum beschränkt sind die Emissionswege in die Gewässer, bspw. über das kommunale Kanalisationssystem, stark eingeschränkt. Lediglich bei Anwendungen in Gewächshäusern könnten größere Einträge entstehen (Entec 2011).

Grundsätzlich können laut Entec (2010) folgende Eintragswege in die Oberflächengewässer zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1, s. Kapitel 2):

Diffuse Quellen

- Unfälle

Punktquellen

- Große industriele Punktquellen (direkt und indirekt)

Darüber hinaus werden Emissionen aus der Deponierung und Altlasten im Bereich der Kategorie 2 aufgeführt, für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen.

Terbutryn

Übersicht

Terbutryn kommt als Algizid in unterschiedlichen Produkten wie z. B. Dispersionsfarben (Fassadenanstriche und Dachfarbe) und Putzen zum Einsatz. Nach Verordnung 2076/2002/EG ist Terbutryn nicht als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln zugelassen.

Stoffkonzentrationen von Terbutryn in Farben und Putzen liegen bei 100-1500 ppm. In Farben liegen im Allgemeinen höhere Konzentrationen als in Putzen vor, gleichzeitig ist die Putzmenge pro Fläche in der Regel größer als bei Farben. Neben Terbutryn sind in der Regel weitere Biozide in einem Produkt enthalten, um eine Breitbandwirkung sicher stellen zu können.

Durch Niederschlag und Kondenswasser wird Terbutryn aus Fassaden und Dachflächen ausgewaschen, was zu Umweltbelastungen führt.

Der Grund für die Einordnung als prioritärer Stoff ist laut EU Impact Assessment (2012) seine Toxizität.

Stoffeigenschaften

Tabelle 12: Stoffdaten zu Terbutryn entsprechend Terbutryn EQS dossier (2011) und GESTIS (2014)[37]

Hauptname:	**Terbutryn**
CAS- Nummer	886-50-0
IUPAC- Name	2-(Ethylamino)-4-(tert-butylamino)-6-(methylthio)-1,3,5-triazin
Chemische Klasse	Triazine
EG-Nummer	212-950-5
Summenformel	$C_{10}H_{19}N_5S$
Molekulargewicht	241,36 g/mol
Aggregatzustand	fest
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit	25 mg/l (20°C) (Praktisch unlöslich in Wasser)
Schmelzpunkt	104 °C
Siedepunkt	154-160°C (0,08 mbar)
Brennbarkeit	brennbar; Zündtemperatur: 460°C
Explosivität	Staub kann mit Luft explosionsfähige Mischungen bilden
Sorptionsverhalten (K_{OC}-Wert Boden)	800-11660

37 http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$id=490296$t=document-frameset.htm3.0p=

(Meller 2002)	
Bioakkumulation (Meller 2002)	BCF (Asellus aquaticus) ≈ 30 BCF (Gammarus fossarum) ≈ 13 BCF (Lumbriculus variegatus) ≈ 9
aquatische Toxizität	LC50 Fisch (96 Stunden) 3 mg/l
Einstufung	
Klassifizierung	Xn Gesundheitsschädlich; N Umweltgefährlich
Wassergefährdungsklasse	WGK 2
MAK-Wert	20 mg/m³

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Durch den Einsatz von Terbutryn als Biozid in Fassadenanstrichen und Dachfarben gelangt Terbutryn vor allem über Siedlungen in die Umwelt. Der Stoff wird von den Fassaden und Dächern durch Schlagregenereignisse, aber auch durch Taubildung oder Kondenswasser ausgewaschen. Er gelangt über Dachrinnen und Hausdrainagen in den Regenwasserkanal und anschließend in die Oberflächengewässer oder durch Versickerung über den Boden ins Grundwasser, bzw. über den Pfad der Mischwasserkanalisation in die Kläranlage und von dort in die Gewässer.

Bei den Auswaschungsprozessen spielt zum einen die geringe Wasserlöslichkeit des Biozids eine wichtige Rolle, zum anderen die Zusammensetzung der Anstriche und der Putze, die einen Einfluss darauf haben, wie schnell und wie viel des Stoffes ausgetragen wird. Zudem wird die Freisetzung durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Laborversuche von Burkhardt et al. (2008a) ergaben, dass die ausgewaschene Fracht zwar im ersten Beregnungs-Intervall 1,5% der zugesetzten Biozidmenge (1700 mg/m²) umfasste, sich aber rasch verringerte, „beispielsweise auf 0.1% im 61. Intervall". „Auf eine reale Gebäudefassade übertragen" würden somit „10 Schlagregenereignisse ausreichen, um rund 1% der Biozidmenge auszuwaschen". Bezogen auf die gesamte Bewitterung wurden im Rahmen der Laborversuche 21% der Terbutryn-Menge im Putz ausgewaschen. Nach Hadlik et al. (2009c) wurden in einem Zeitraum von rund 10-20 Monaten nach Applikation eines Putzes oder einer Beschichtung die enthaltenen Biozide um eine Größenordnung (Faktor 10) ausgewaschen, d.h. von anfangs 100 Prozent Wirkstoff im Putz oder der Beschichtung sind nach ein bis zwei Jahren nur noch 10 Prozent enthalten.

Umweltkonzentrationen

In einem Freilandversuch von Burkhardt et al. (2008b) betrug die ausgewaschene Gesamtmenge von Terbutryn aus Fassaden nach 25 Jahren 0,1-0,5 kg/ha Siedlungsgebiet. Der Hauptaustrag fand innerhalb der ersten 3 bis 5 Jahren statt, so dass nach 5 Jahren ca.

23% des zuvor enthaltenen Terbutryn ausgewaschen war. Die ausgewaschene Menge ist letztlich abhängig von der Geschosszahl, den verschiedenen Fassadensystemen und der wohnlichen Nutzung. Bei neuen Gebäuden lagen die Terbutrynkonzentrationen im Fassadenabfluss 100 -770 µg/L (Burkhardt 2008a). Der Abfluss einer rund vier Jahre alten Fassade ergab eine Konzentration von rund drei bis vier Größenordnungen kleiner.

Bei einem Vergleich zwischen verkapselten und unverkapselten Biozidsystemen in hydrophoben Fassadenbeschichtungen lag der kumulierte Austrag des verkapselten Systems nach einem Jahr bei 24 mg/m² mit einem Gesamtaustrag von 1,5%. Bei dem unverkapselten System lag der Wert für den kumulierten Austrag innerhalb eines Jahres bei 59 mg/m² bzw. bei 3,7%. Die größten Austräge erfolgen innerhalb der ersten 10-20 Regenereignissen ("Anfangsauswaschung") (Breuer 2012).

Das Auswaschverhalten von Terbutryn aus Dachfarben verhält sich ähnlich wie bei den Fassadenfarben: Nach Junickel et al. (2008) wurden nach 600-700 Stunden Regen 95% des Terbutryn aus zwei verschiedenen Dachfarben ausgewaschen. Nach einem Bericht des Landesumweltamt NRW (LUA NRW 2005) betrug die Konzentrationen von Terbutryn im Dachablaufwasser aus Dachfarbe stammend bis zu 2 mg/L.

Entsprechend der zuvor genannten Ergebnisse hat die Altersstruktur der Gebäude im Einzugsbiet einen erheblichen Einfluss auf die Terbutryn-Konzentrationen im Regenwasserablauf von Siedlungsgebieten. In verschiedenen untersuchten Siedlungsgebieten fand Burkhardt et al. (2008a) Konzentrationen zwischen 0,01-0,14 µg/L bzw. 0,1-0,32 µg/L im Abfluss des Regenwasserkanals. Die Konzentration im Regenwasserkanal auf Höhe der Einleitung ins Gewässer betrug 0,04-1,8 µg/L.

Terbutryn-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen variieren zum Teil stark von Standort zu Standort, bspw. aufgrund der Anzahl und Größe der angeschlossenen Neubaugebiete. Eine Zusammenstellung einer Messkampagne zwischen Juni und September 2005 von Quednow und Püttmann (2007) ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Terbutrynkonzentrationen in Kläranlagenabläufen nach Quednow und Püttmann (2007)

Standort	**Terbutryn-Konzentration in µg/l**
Eberstadt	0,25-0,33
Darmstadt	0,08-0,09
Nauheim	0,12
Pfungstadt	0,03
Weinheim	1,72-2,53

Tabelle 14: Terbutrynkonzentrationen in Gewässern

Gewässer	Terbutryn-Konzentration in µg/l			Quelle
Sieg	0,028	Maximalwert	2000	Landesumweltamt NRW (2002)
Wupper	0,064	Maximalwert	2000	Landesumweltamt NRW (2002)
Lippe	0,041	Maximalwert	2000	Landesumweltamt NRW (2002)
Schwarzbach	0,063	Durchschnittswert aus 99 Proben	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Schwarzbach	0,246	Maximalwert	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Modau	0,58	Durchschnittswert aus 89 Proben	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Modau	3,1	Maximalwert	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Winkelbach	0,028	Durchschnittswert aus 330 Proben	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Winkelbach	0,554	Maximalwert	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Weschnitz	0,536	Durchschnittswert aus 77 Proben	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Weschnitz	5,6	Maximalwert	2003-2006	Quedneow, Püttmann (2009)
Donau	0,02	Maximalwert	2006	LfU Bayern (2007); (Kahle und Nöh 2009)
Main	0,11	Maximalwert	2006	LfU Bayern (2007); (Kahle und Nöh 2009)
Regnitz	0,14	Maximalwert	2006	LfU Bayern (2007); UBA (2009)
Altmühl	< 0,01	Maximalwert	2006	LfU Bayern (2007)
Elbe	0,003		2007	Quednow, Püttmann (2007)
Wupper	0,064		2007	Quednow, Püttmann (2007)
Argen	0,002	Maximalwert	2012	Triebskorn, Hetzenauer (2012)
Schussen	0,017	Maximalwert	2012	Triebskorn, Hetzenauer (2012)
Seefelder Aach	0,01	Maximalwert	2012	Triebskorn, Hetzenauer (2012)

Die maximalen Umweltkonzentrationen von Terbutryn in deutschen Fließgewässern liegen nach den vorliegenden Daten bis auf wenige Ausnahmen zwischen <0,01-0,55 µg/l.

Durchschnittswerte liegen bis auf wenige Ausnahmen in einem Bereich von 3-65 ng/l. Die in Tabelle 14 aufgeführten Ausnahmen (Modau, Weschnitz) rühren nach Quednow (2009) aus Punktquellen (z.B. Pigmentfabrik).

Stoffspezifische Regelungen

Laut der Verordnung EG Nr. 2076/2002 ist ab dem 31.12.2002 Terbutryn als Pflanzenschutzmittel in Deutschland nicht mehr zugelassen und nicht in Anhang I (für die Verwendung in Pflanzenschutzmitteln zulässige Wirkstoffe) der Richtlinie 91/414/EWG[2] aufgenommen.

In der Verordnung EG 1048/2005 ist Terbutryn im Anhang 2 aufgeführt als in das Prüfprogramm aufgenommener notifizierter alter Wirkstoff für die Produktarten 7, 9 und 10 (Beschichtungsschutzmittel, Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien, Schutzmittel für Mauerwerk).

Terbutryn ist seit Inkrafttreten der Richtlinie 2013/39/EU als prioritärer Stoff bezüglich der Wasserwirtschaft eingestuft mit einer JD-UQN von 0,065 µg/L für sowohl Binnen- als auch sonstige Oberflächengewässer und einer ZHK-UQN von 0,34 µg/L für Binnenoberflächengewässer und 0,034 µg/L für sonstige Oberflächengewässer.

In der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe ist Terbutryn (Kenn-Nr. 612) als wassergefährender Stoff der WGK 2 aufgeführt.

Terbutryn ist bislang nicht im Anhang II der E-PRTR-VO aufgeführt. Somit bestehen keine Berichtspflicht und auch keine Dokumentation von Emissionen in die Umwelt.

Produktion und Verwendung

Terbutryn ist ein Biozid und wird in Deutschland vor allem als Algizid in verschiedenen kunstharzgebundenen Fassadenanstrichen und -beschichtungen sowie in Dachfarben eingesetzt, um Algenbewuchs und Pilzbefall an Hausfassaden zu vermeiden (Burkhardt 2008a,b 2009a,b; Walser 2008). Nach Burkhardt (2008b) werden in der Schweiz jährlich bis zu 14 Mio. m² Fassadenflächen verputzt oder gestrichen, wovon über 95 % der kunstharzgebundenen Beschichtungen Filmkonservierungsmittel zum Schutz vor Algen und Pilzen enthalten. Zudem findet Terbutryn vermutlich teilweise noch in Haus und Garten Verwendung (Triebskorn 2012), beispielsweise als Algizid zur Kontrolle in Gartenteichen und Aquarien sowie in Antifouling-Farben und -Anstrichen (Quednow und Püttmann 2007). Früher wurde Terbutryn auch als Pestizid in der Landwirtschaft eingesetzt und war in vielen Pflanzenschutzmitteln enthalten. Die abgesetzte Menge lag laut (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)) allerdings bereits im Jahr 2002 unter

1 t/a. Seit Ende 2003 ist der Einsatz von Terbutryn in der Landwirtschaft in der EU nicht mehr zugelassen (European Council Directive 91/414/EWG[2] und European Commission Regulation (EC) 2076/2002) (Burkhardt 2009b, Quednow 2009). Nach Quednow und Püttmann (2007) sollen jedoch laut einer Greenpeace-Studie in Deutschland nicht zugelassene Pflanzenschutzmittel vertrieben worden sein. Ein illegaler Gebrauch an terbutrynhaltigen Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft kann nicht ausgeschlossen werden.

Laut EU-Risk-Assessment wurden in der EU 200 t/a Terbutryn vertrieben, nach Burkhardt (2013) entfallen hiervon 50-100 t/a auf Anwendungen in Deutschland. Die Tendenz des Terbutryn-Einsatzes ist abnehmend, da Alternativen zur Verfügung stehen.

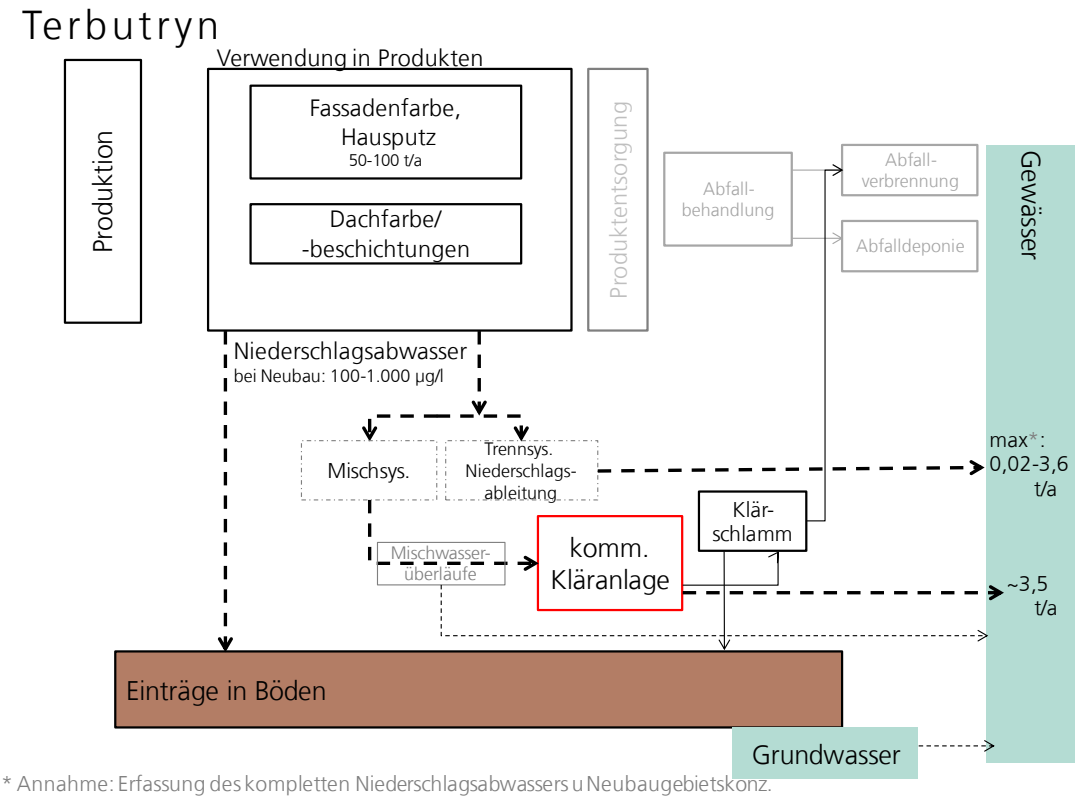
Emissionen

Die Haupteinträge von Terbutryn in die Gewässer stammen laut Entec (2011) vor allem aus der Anwendung als Biozid in Fassaden- und Dachanstrichen und -beschichtungen.

Laut Entec (2010) können vor allem unbeabsichtigte Einträge und große industriele Punktquellen (direkt und indirekt) zu einer Verfehlung der Ziele der WRRL führen (Kategorie 1). Zu den Eintragswegen, für die bislang noch keine ausreichenden Daten vorliegen, um eine Emissionsabschätzung durchzuführen (Kategorie 2), gehören

- Landwirtschaftliche Aktivitäten
- Einträge in das Kanalisationssystem durch Abläufe von Gebäuden und befestigten Flächen
- Einträge aus Altlasten

Der Stoffffluss von Terbutryn ist in Abbildung 5 dargestellt. Von den Anwendungen in Fassadenfarben, Putzanstrichen und Dachbeschichtungen wird Terbutryn über Niederschläge ausgetragen und gelangt somit über das Niederschlagsabwasser in die Kanalisation oder über Versickerung direkt in die Umwelt. Rechnet man die vorliegenden Konzentrationen im Niederschlagsabwasser und in Kläranlagenabläufen auf die Gesamtabwassermengen hoch, können auf beiden Eintragspfaden jeweils rund 3,6 t/a in die Gewässer eingetragen werden, wobei vor allem der Wert de Einträge über eine direkte Niederschlagsableitung sehr konservativ abgeschätzt wäre. Bei einer weniger konservativen Abschätzung könnten die Einträge aus diesem Bereich bei rund 20 kg liegen.



* Annahme: Erfassung des kompletten Niederschlagsabwassers u Neubaugebietskonz.

Abbildung 5: Stoffffluss von Terbutryn

Perflouroctansulfonsäure (PFOS) – (PHS)

Übersicht

PFOS ist eine synthetische Substanz und kommt natürlicherweise nicht vor. Es wird seit den 1950er Jahren produziert und fand in vielen Bereichen Anwendung, in der Industrie (z.B. Galvanik, Foto- und Halbleiterindustrie) sowie in Haushalten (z.B. Imprägnierungsmittel für Teppiche und Möbelleder, Beschichtung für Papiere) (OECD 2011, UBA 2009, UK_DEFRA 2004; POPRC 2006; OSPAR 2006).

Nachdem PFOS weltweit in Menschen und anderen Lebewesen nachgewiesen wurde, entschied sich der weltweit größte PFOS-Hersteller, das US-amerikanische Unternehmen 3M, im Jahr 2000 für einen freiwilligen stufenweisen Rückzug aus der Produktion und Nutzung von PFOS bis zum Ende des Jahres 2002. Diese Unternehmensentscheidung bewirkte einen erheblichen Rückgang der Nutzung von PFOS in der EU. In China dagegen steigen die Produktionsmengen (OECD 2011).

Perfluoroctansulfonat (PFOS) gehört zur Stoffgruppe der perfluorierten und polyfluorierten Chemikalien (PFC). Einige PFC werden auch häufig als perfluorierte Tenside (PFT) bezeichnet, deren bedeutendste Vertreter PFOS und PFOA mit jeweils acht Kohlenstoffatomen sind. Die sehr starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung ist bei hohen Temperaturen und auch bei Anwesenheit von starken Säuren und Basen stabil.

Perfluoroctansulfonat (PFOS, Summenformel $C8F17SO3^-$) ist das Anion der Perfluorctansulfonsäure (CAS 1763-23-1) und wird üblicherweise als Salz verwendet oder in Polymere eingebaut. Perfluoroctansulfonylfluorid (PFOSF, CAS 307-35-7) ist das gängigste Ausgangsmaterial für unterschiedliche PFOS-haltige Materialien

Neben den acht PFOS-Chemikalien nach Anhang B der Stockholm Konvention existieren noch viele weitere perfluorierte Verbindungen. In zahlreichen Anwendungen wurde PFOS als Baustein eines Polymers eingesetzt, aus dem PFOS durch Abbau wieder freigesetzt werden kann. Diese komplexeren Vorläufersubstanzen entstehen im Wesentlichen aus dem Zwischenprodukt PFOSF und den weiteren Verfeinerungsprozessen. PFOS-verwandte Substanzen können in der Umwelt zu PFOS umgewandelt werden. Die OECD (2002) zählt 172 Substanzen aus 22 Klassen von Perfluoralkylsulfonaten dazu.

Gründe für die Einordnung als prioritärer Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) seine Einordnung in Annex III, seine PBT-Eigenschaften und die POP-Klassifizierung.

Stoffeigenschaften

Tabelle 15: Stoffdaten PFOS entsprechend PFOS EQS dossier (2011)

Hauptname:	**Perfluoroctansulfonat (PFOS)**
CAS- Nummer	1763-23-1 (acid) 2795-39-3 (potassium salt) 29081-56-9 (ammonium salt) 29457-72-5 (lithium salt) 70225-39-5 (diethanolamine salt) 56773-42-3 (tetraethyl-ammonium salt) 251099-16-8 (didecyldimethyl-ammonium salt)
Chemische Klasse	Perfluorierte Substanzen
EG-Nummer	217-179-8 (acid) 220-527-1 (potassium salt) 249-415-0 (ammonium salt) 249-644-6 (lithium salt)
Summenformel	$C_8F_{17}SO_3$
Molekulargewicht in g/mol	500 (acid) 538 (potassium salt)
Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften	
Wasserlöslichkeit in mg/l (20°C)	570
Schmelzpunkt	≥ 400°C
Siedepunkt	unbekannt
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	keine verlässlichen Angaben vorhanden
Sorptionsverhalten als K_{OC}	66 (basierend auf unsicheren Daten)
Bioakkumulation in aquatischen Organismen als Bioakkumulations-faktor BCF	2796
Toxizität als NOEC	< 0,01 mg/l (Oryzias latipes / 14 d)
Flüchtigkeit als Dampfdruck in Pa	$3{,}31 * 10^{-4}$
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry -Konstante in Pa*m³/mol (20°C)	3.19×10^{-4} Pa

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

PFOS ist eine synthetische Substanz und kommt natürlicherweise nicht vor (UBA 2009). Die Abbaubarkeit unter natürlich vorkommenden Bedingungen ist sehr schlecht.

Für PFOS wird die Halbwertszeit in Wasser im Hinblick auf einen abiotischen Abbau durch Hydrolyse (bei 25 °C) auf mehr als 41 Jahre geschätzt. Hinweise auf einen nennenswerten abiotischen Abbau durch Photolyse liegen nicht vor; die geschätzte Halbwertszeit liegt bei

mehr als 3,7 Jahren. Auch ein biotischer Abbau findet weder unter aeroben noch unter anaeroben Bedingungen in nennenswertem Ausmaß statt. PFOS wird deshalb gemäß EU-Richtlinie 2006/122/EG als „vP" (very persistant)-Substanz eingestuft (LANUV 2011).

PFOS weist ferner ein hohes Bioakkumulationspotenzial auf. Im Hinblick auf die Anreicherung in Fischen wurde für den Blauen Sonnenbarsch ein Bioakkumulationsfaktor von 2.796 ermittelt. Bei Regenbogenforellen wurden Werte zwischen 690 (Skelett) und 3.100 (Blut) errechnet (jeweils bezogen auf die Konzentration im Wasser). Für Regenwürmer wird in der Literatur ein Bioakkumulationsfaktor von 60,5 angegeben (bezogen auf Testsubstrat bzw. Boden).

Ferner ist festgestellt worden, dass sich PFOS über die Nahrungskette sehr stark anreichert. Auf Grundlage des genannten Bioakkumulationsfaktors für den Blauen Sonnenbarsch wurde ein Biomagnifikationsfaktor von 5 berechnet, der sowohl für die Akkumulation von Fischen hin zu größeren Fischen als auch für die Akkumulation von großen Fischen hin zu Säugetieren und Vögeln gilt. Der Stoff wird daher gemäß der EU-Richtlinie 2006/122/EG als „vB" (very bioaccumulative) eingestuft (LANUV 2011).

Ausserdem ist PFOS toxisch und gemäß der EU-Richtlinie 2006/122/EG als „T" (toxic) eingestuft[38].

Umweltkonzentrationen

Trotz eingeschränkter Produktion und Nutzung sind Umweltbelastungen, beispielsweise die die Belastung von Möweneiern, bislang unverändert. Entsprechend Daten der Umweltprobenbank (2014) lagen PFOS-Konzentrationen in Möweneiern im Nordseegebiet zwischen 39 und170 ng/g Frischgewicht (FG), ohne dass ein zeitlicher Trend erkennbar ist.

In Fischproben (Brassen) lagen die Konzentrationen im Muskelgewebe zwischen 5 und 80 ng/g FG, in Leberproben zwischen 60 und 450 ng/g FG. Bei Leberproben von Aalmutter aus den Küstengebieten lagen die PFOS-Konzentrationen zwischen 4 und 15 ng/g FG (Theobald et al. 2011).

Stoffspezifische Regelungen

Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), deren Salze sowie Perfluoroctansulfonylfluorid (PFOSF) wurden in den Anhang B (Einschränkung der Herstellung und Verwendung) des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen aufgenommen. Aller-

[38] Zur Toxikologie von PFOS siehe Lau et al. (2007)

dings gibt es akzeptierte Anwendungen und spezifischen Ausnahmen. Akzeptierte Anwendungen sind:

- Fotografische Beschichtungen
- Antireflexionsbeschichtungen für fotolithografische Verfahren und fotografische Beschichtungen bei der Herstellung von Halbleitern
- Ätzmittel für Hochfrequenzhalbleiter
- Hydraulikflüssigkeit in der Luftfahrt
- Verwendung als Netzmittel in galvanotechnischen Systemen (insbesondere Cr(VI)-Verchromung in geschlossenen Systemen)
- Bestimmte medizinische Geräte (Ethylen-Tetrafluorethylen-Coploymer-Schichten, in-vitro-diagnostische Geräte und CCD (Charge-coupled Device)-Farbfilter
- Feuerlöschschäume
- Insektenköder für die Kontrolle von Blattschneideameisen.

Spezifische Ausnahmen sind:

- Fotomasken in Halbleitern und Flüssigkristallanzeigenindustrie;
- Verwendung als Netzmittel in sonstigen galvanotechnischen Systemen (insbesondere Cr(VI)-Verchromung in offenen Systemen);
- Elektronische Teile von einigen Farbdruckern und Farbkopierern;
- Insektizide für die Kontrolle von roten Feuerameisen und Termiten;
- Chemikalienbasierte Ölförderungsmaßnahmen;
- Teppiche;
- Leder;
- Textilien und Polsterungen
- Papier und Verpackungen;
- Beschichtungen und Beschichtungsadditive;
- Gummi und Kunststoffe.

Sowohl die akzeptierten Anwendungen als auch die spezifischen Ausnahmen werden spätestens 2015 und danach alle vier Jahre daraufhin überprüft, ob sie weitergeführt werden (UNEP POPS COP SC-4/17 2009).

PFOS, deren Salze, Halogenide, Amide und andere Derivate einschließlich Polymere sind seit dem Juni 2008 durch die Europäische Richtlinie 2006/122/EG und deren nationale Umsetzung („Elfte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen") als Stoff, in Gemischen und Erzeugnissen verboten, wobei bestimmte Ausnahmen vorgesehen sind. Dieses Verbot, wie auch die Ausnahmeregelungen, gingen im Juni 2009 in REACH, Anhang XVII ein (Verordnung 552/2009).

Bei der Änderung der europäischen POP-Verordnung (757/201022 und 756/201023) wurde der Schwellenwert von 0,005 auf 0,001 Gew.-% in Stoffen oder Zubereitungen gesenkt und die Vorgabe gemacht, dass die Ausnahmen gegebenenfalls an die Anwendung der besten verfügbaren Techniken (BVT), welche im Rahmen der Industrieemissionsrichtlinie 2010/75/EU24 gebunden sein sollen.

Weiterhin ist die zeitliche Befristung der Ausnahme für die Verwendung von PFOS als Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme unterschiedlich geregelt.

WRRL

Der Expertenkreis „Stoffe" der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) schlägt die in Tabelle 16 dargestellten vor, die entsprechend , gemäß der UQN-RL 2008/105/EG abgeleitet wurden (LANUV 2011).

Tabelle 16: „Umweltqualitätsnormvorschlag des Umweltbundesamtes für PFOS (Stand: UBA, 01/2011)" (LANUV 2011)

Aquatische Lebensgemeinschaften (Süßwasser)	JD-UQN: 2 µg/L MAC-UQN: 36 µg/L
Fischfressende Wasservögel	PNEC (JD): 0,043 µg/L
Fischkonsum durch den Menschen Korrespondierende Konzentration in Wasser	JD-UQN$_{biota.Human}$: 9 µg/kg (Fischmuskulatur) JD-UQN $_{fish-consm}$ 0,002 – 0,020 µg/L (Wasser)

UQN Umweltqualitätsnorm / Environmental Quality Standard; JD: Jahresdurchschnittswert / Average yearly concentration; MAC: maximal zulässige Konzentration / Maximum allowable concentration

Die Umweltqualitätsnorm nach Richtlinie 2013/39/EU, dargestellt in Tabelle 17 , liegt deutlich darunter.

Tabelle 17: Umweltqualitätsnorm für PFOS nach Anhang IIRichtlinie 2013/39/EU

JD-UQN Binnenoberflächengewässer	$6,5 \times 10^{-4}$	µg/l
JD-UQN Sonstige Oberflächengewässer	$1,3 \times 10^{-4}$	µg/l
ZHK-UQN Binnenoberflächengewässer	36	µg/l
ZHK-UQN Sonstige Oberflächengewässer	7,2	µg/l
UQN Biota	9,1	µg/kg Nassgewicht

Abwasserverordnung:

Weiterhin wird derzeit Anhang 28 der Abwasserverordnung novelliert und ist im Branchenkapitel 7.8.4, Papier- und Zellstoffindustrie, näher beschrieben. Unter anderem soll ein Maßnahmenpunkt für den „Verzicht auf den Einsatz von chemischen Additiven, die per- oder polyfluorierte Chemikalien enthalten oder zu deren Bildung beitragen" neu aufgenommen werden (LANUV 2011).

Tabelle 18: „Übersicht der relevanten PFT-Indirekteinleiter nach den Anhängen der Abwasserverordnung (AbwV) und Maximalwerte (Summe PFOA + PFOS)" (LANUV 2011)

AbwV Anhang		Anzahl Indirekteinleiter	Maximalwert SUM2PFT (PFOA+PFOS)
27	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung	8	456
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	1	6,9
38	Textilherstellung, Textilveredlung	2	1,7
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung	80	49.000
49	Mineralölhaltiges Abwasser	2	212
51	Oberirdische Ablagerung von Abfällen	9	5,2
53	Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)	2	230
55	Wäschereien	2	1,3
56	Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen	1	1,8
Sonstige		4	78

Werte in µg/l

Klärschlammverordnung:

In der Novellierung der Klärschlammverordnung sind perfluorierte Tenside (PFT) (als Summe von Perfluoroctansäure (PFOA) und PFOS) als Schadstoff mit einem Grenzwert von 0,1 mg/kg Schlammtrockenmasse enthalten (BMU 2011).

Produktion und Verwendung

Produktion (Industrie)

- Lanxess ist der einzige PFOS-Produzent in Deutschland (2010 ca. 3.000 kg PFOS, Zangl et al. 2012)
    - Laut Lanxess (2010) kann der prozentuale Mengenimport aus China sowie aus den restlichen Ländern der Welt auf ca. 1% der o.g. gehandelten Menge von Lanxess geschätzt werden (entspricht also ca. 30 kg).

Anwendung (Industrie)

- Galvanikprozesse
- Feuerlöschmittel (bis 2011)
- Fotoindustrie
    - nur noch bei der Herstellung von Foto-Negativen

    - Fotopapier und Fotoplatten sind mittlerweile frei von PFOS
    - in Deutschland erhältliches Fotomaterial (Filmnegative und Röntgenfilme) nach wie vor PFOS enthalten, da es zum Großteil importiert wird und PFOS im Ausland noch in einigen Fotomaterialien verwendet wird.
- Hydraulikflüssigkeiten in Flugzeugen
    - Neubau von Flugzeugen und den wartungsbedingten Austausch
    - Keine Informationen über Militär
- Halbleiterindustrie

"Alte" Konsumgüter mit langer Lebensdauer

- Möbelleder
- Teppich
- Textilien

Sekundäre Quellen

- Deponien
    - Alte Deponien (stillgelegt, entsprechen nicht dem heutigen Stand der Technik, vor ca. 1990)
    - Neue Deponien (bis 2005)
    - seit 2005 besteht Deponieverbot für unbehandelte Siedlungsabfälle (Müllverbrennung)
- Kläranlagen (Haushaltsabwasser, Niederschlagswasser, Indirekteinleiter)
- Niederschlagswassereinleitungen und Mischwasserentlastung (ohne Behandlung)
- Altstandorte und Altablagerungen sowie Standorte, die mit Löschschaummitteln kontaminiert wurden

Emissionen

Produktion (Industrie)

Aus den aktuellen Umfragen geht hervor, dass in Deutschland und auch in Italien noch PFOS als Aktivsubstanz hergestellt wird (Lanxess 2010, Zangl et al. 2012).

Nach Aussage von Lanxess (Lanxess 2010 in Zangl et al. 2012), dem einzigen PFOS-Produzenten in Deutschland, wurden 2010 ca. 3.000 kg PFOS (Originalsubstanz) über Zwischenhändler und Formulierer an deutsche Galvaniken (insbesondere in der galvanischen Hart-und Glanzverchromung) vermarktet.

Import

Nach Angaben von Lanxess (Lanxess 2010 in Zangl et al. 2012) kann der prozentuale Mengenimport aus China sowie aus den restlichen Ländern der Welt auf ca. 1% der o.g. gehandelten Menge von Lanxess geschätzt werden (entspricht also ca. 30 kg). Diese

Schätzung beinhaltet nicht die Menge, die mit importierten Produkten nach Deutschland gelangt.

Galvanikprozesse
Emissionsfaktor in die Umwelt ist mittel bis hoch (5% - 50%).

Der niedrigere Wert basiert auf Angaben der Industrie an die EC (European Commission. 29 January 2010. Implementation of the restriction on PFOS under the Directive 2006/122/EC – electroplating applications and fire fighting foams containing PFOS stocks). Auch in einer neuen deutschen Studie wird von einem niedrigeren Wert ausgegangen (Zangl et al. 2012, 6,7%).

Der höhere Wert basiert auf Angaben einer schweizer Studie (Buser and Morf 2009, 45% (20-80%)). Andere Studien geben höhere Werte an (99% in RPA (2004) and Bruinen de Bruin et al. 2010).

- Substitution mit H4PFOS (1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonic acid) technisch und ökonomisch unproblematisch (Poulsen et al. 2011, Fath et al. 2010) aber ökologisch kritisch
- Die Integrated pollution prevention and control Directive (IPPC[39]) greift nur, wenn das Volumen der Bäder 30 m³ überschreitet. Allerdings gibt es viele KMUs in diesem Sektor.
- Das BREF[40] Dokument stammt von 2006 und behandelt die PFOS Problematik nur ungenügend.
- Oftmals externe Dienstleister zur Behandlung schlammförmiger Abfälle und die Behandlung ist ausgerichtet auf Chromgehalte)

Feuerlöschmittel (bis 2011)
- Bestände mussten bis 2011 fachgerecht entsorgt werden
- Aktuell keine Emissionen von PFOS
- Substitution: Moderne/neue Feuerlöschmittel enthalten andere PFC (z.B. PFOA)
- „Legacy": Altstandorte und Altablagerungen sowie Standorte, die mit Löschschaummitteln kontaminiert wurden

Für die weiteren Verwendungen kann der Emissionsfaktor in die Umwelt als niedrig angenommen werden (<1%, siehe auch Menger-Krug et al. 2011).

Fotoindustrie

39 Integrated pollution prevention and control (IPPC Directive), Directive (2008/1/EC)

40 http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/brefdownload/download_STM.cfm

- nur noch bei der Herstellung von Foto-Negativen
- PFOS verbleibt zum Teil im Produkt
- stark sinkende Produktionsmengen
- Fotopapier und Fotoplatten sind mittlerweile frei von PFOS
- in Deutschland erhältliches Fotomaterial (Filmnegative und Röntgenfilme) kann nach wie vor PFOS enthalten, da es zum Großteil importiert wird und PFOS im Ausland noch in einigen Fotomaterialien verwendet wird.
- Emissionsfaktor zu Wasser niedrig (0.1%; for PFOS)[41]
- „Worst case" Emissionsfaktor in die Umwelt: Röntgenfilm

Hydraulikflüssigkeiten in Flugzeugen

- Neubau von Flugzeugen und den wartungsbedingten Austausch
- Keine Informationen über Militär
- Halbleiterindustrie
- Geschlossene Kreisläufe, PFOS verbleibt nicht im Produkt, feste Abfälle werden verbrannt

Neben den aktuellen Verwendungen verursachen "alte" Konsumgüter mit langer Lebensdauer andauernde Emissionen aus Haushalten (z.B. Siedlungsabfälle, häusliches Abwasser, Hausstaub). Dazu gehören:

- Möbelleder
- Teppich
- Textilien

Andauernde Emissionen werden auch von sekundären Quellen verursacht.

- Deponien
    - Alte Deponien (stillgelegt, entsprechen nicht dem heutigen Stand der Technik, vor ca. 1990)
    - Neue Deponien (bis 2005)
    - seit 2005 besteht Deponieverbot für unbehandelte Siedlungsabfälle (Müllverbrennung)
- Kläranlagen (Haushaltsabwasser, Niederschlagswasser, Indirekteinleiter)
- Niederschlagswassereinleitungen und Mischwasserentlastung (ohne Behandlung)
- Ggf. Müllverbrennungs- und Klärschlammverbrennungsanlagen

41 Laut "Submission of Annex E Information on PFOS and Its Precursors by the International Imaging Industry Association, the European Photo and Imaging Association, and the Photo-sensitized Materials Manufacturers' Association (31.01.06)" beträgt der Emissionsfaktor in die Umwelt 0,1%

    - Ggf. ist die thermische Verbrennung bei <1.300°C nicht vollständig (Zangl et al. 2012), allerdings findet LANUV 2011 keine messbaren Rückstände in Abluft oder Schlacke
- Altstandorte und Altablagerungen sowie Standorte, die mit Löschschaummitteln kontaminiert wurden (Flughäfen, Militärstandorte, Übungsgelände)

Hexabromcyclododecan (HBCDD) – (PHS)

Übersicht

HBCDD ist ein bromhaltiges Flammschutzmittel (70% Brom) und wird als solches in der Textilindustrie (bspw. Polstermöbel, Vorhänge) und in Dämmmaterialien (hier vor allem in Polystyrol- Dämmplatten zur Gebäudeisolation) verwendet (UBA 2014). Insgesamt existiert eine Vielzahl von verschiedenen HBCDD Stereoisomere mit zum Teil unterschiedlicher Toxizität und Umweltverhalten (EMPA 2013).

Gründe für die Einordnung als prioritär gefährlicher Stoff sind laut EU Impact Assessment (2012) die REACH-Einordnung als PBT und SVHC (Substance of Very High Concern), die Empfehlung als POP und die Schlussfolgerung des EU-RAR bzgl. Risiko für die aquatische Umwelt.

Stoffeigenschaften

Tabelle 19: Stoffdaten zu HBCDD entsprechend HBCDD EQS dossier (2011) und GESTIS (2014)[42]

Hauptname:	**Hexabromcyclododecan**
CAS- Nummer	3194-55-6
IUPAC- Name	602-109-00-4
EG-Nummer	221-695-9
Summenformel	$C_{12}H_{18}Br_6$
Molekulargewicht	641,7 g/mol
Aggregatzustand	fest
Wasserlöslichkeit	0,08 mg/l bei 20°C (praktisch unlöslich)
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW}	5,1-5,6
Sorptionsverhalten (log K_{OC}-Wert Boden)	4,66
BCF (Fisch)	18.100
Toxizität (NOEC)	3,1 µg/l (Daphnien)
Persistenz (DT_{50})	> 120 (belüfteter Boden)
Einstufung	
Klassifizierung	Xn
Wassergefährdungsklasse	2 - wassergefährdend

[42] http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$id=024410$t=document-frameset.htm3.0p=

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks, der schlechten Wasserlöslichkeit und der hohen Fettlöslichkeit adsorbiert HBCDD in Böden und Sedimente, wird aber nur geringfügig ausgewaschen und kann aus der Wasserphase kaum verdunsten. Studien von Wildlife International (zitiert in UNEP (2010)) weisen auf eine starke toxische Wirkung auf aquatischen Organismen hin. Weiterhin wurden toxische Wirkungen bei Regenwürmer und Seevögel festgestellt [diverse Quellen in (UNEP 2010)]. Aufgrund der Konzentrationen in Fischen und aquatischen Säugetieren, besteht ein Risiko einer Sekundärvergiftung (secondary poisoning).

HBCDD ist biologisch schwer abbaubar, hat eine hohe Persistenz, ist stark bioakkumulativ (vB) und wirkt toxisch auf Organismen (ECHA 2008b)(Westerdahl et al. 2011). Somit sind die PBT-Kriterien erfüllt.

Stoffspezifische Regelungen

Im Jahr 2011 wurde HBCDD aufgrund seiner PBT-Eigenschaften in den Anhang XIV der REACH-Verordnung (1907/2006) aufgenommen, was Herstellungs- und Anwendungseinschränkungen, bzw. ein Herstellungs- und Vermarktungsverbot ab 2015 in der EU zur Folge hat. Weiterhin wurde HBCDD auf die POP-Liste der Stockholmer Konvention gesetzt sowie am 9. Mai 2013 durch die UN-Chemikalienkonferenz in Genf mit einem Herstellungs- und Nutzungsverbot belegt, das nach einem Jahr in Kraft treten wird. Vertragsstaaten dürfen eine zeitlich begrenzte Übergangsphase beantragen um die Herstellung von Alternativen zu ermöglichen. Diese Ausnahme gilt nur für Dämmmaterialien in Gebäuden (UBA 2013). HBCDD-haltige Dämmplatten können entsprechend Abfallverordnung verbrannt, deponiert oder recycelt werden (Janssen 2013; Bossenmayer 2012).

Die JD-UQN-Parameter für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen für HBCDD 1,6 ng/l und 0,8 ng/l. Die ZHK-UQN für Binnenoberflächengewässer und sonstige Oberflächengewässer betragen 0,5 und 0,05 µg/l. die UQN für Biota beträgt 167 µg/kg.

Umweltkonzentrationen

HBCDD-Konzentrationen in den Sedimenten von Flüssen in Deutschland wurden in den Jahren 2002 und 2003 von Stiehl et al. (2008) beprobt. Die Konzentrationen lagen zwischen 1 und 20 µg/kg Trockengewicht.

Mittlere HBCDD-Konzentrationen im Muskelgewebe von Brassen im Belauer See (SH) lagen in den Jahren 2007-2010 zwischen 0,3 und 9,5 µg/kg FG (Rüdel et al. 2012).

Seit Ende der 1980er Jahre wurden HBCDD-Konzentrationen in Silbermöveneiern in verschiedenen Gebieten an der Nord- und Ostsee von Esslinger et al. (2011) beprobt. Während im Jahr 2000 die höchsten Konzentrationen gemessen wurden, nahmen die Werte seitdem ab (s. Tabelle 20).

Tabelle 20: Retrospektive Untersuchung von Hexabromcyclododecan in Silbermöweneiern für ausgewählte Probenahmejahre (Umweltprobenbank 2014)

Werte in ng/g Fett	**2000**	**2002**	**2004**	**2006**	**2008**
Heuwiese (Kubitzer Bodden)	96,8	95,1	84,9	66,9	24,9
Trischen (Meldorfer Bucht inkl. Trischen)	72,3	50,5	37,3	16,1	15,2
Mellum (Jadebusen inkl. Mellum)	106,6	76,5	84,1	84	55,6

Produktion und Verwendung

Von der Vielzahl der verschiedenen HBCDD Stereoisomere werden im technischen Bereich hauptsächlich eine Mischung von drei Diastereomeren verwendet (α, β und γ) (Westerdahl et al. 2011).

HBCDD wurde laut Entec (2011) in der EU ausschließlich von einer Firma in den Niederlanden hergestellt. Dort wurden im Jahr 2002 zwischen 5000 und 7000 t und im Jahr 2006 6000 t HBCDD hergestellt (European Commission 2008). Das Flammschutzmittel wird in Textilien, Dämmmaterialien und in Elektrogeräten verwendet. Hauptsächlich wird es in Polystyrolen wie EPS (Expandable Polystyrene) und XPS (Extruded Polystyrene) beigemischt. Anhand von Produktionszahlen hat das Europäische Risk Assessment ermittelt, dass jährlich 3.392 t HBCDD zur Herstellung von EPS, 1.730 t zur Formulierung von XPS, 1.054 t zur Textilbeschichtung in Form von einer polymeren Dispersion und 210 t für die Herstellung von HIPS (High Impact Polystyrene) eingesetzt werden. Demnach werden 53, 27 und 3 % des HBCDDs für die Herstellung von EPS, XPS und HIPS genutzt und 17 % für die Textilbeschichtung.

Das weltweite Marktvolumen betrug ca. 16.500 t in 2001, wovon mehr als die Hälfte in Europa genutzt wurde (9.500 t). In 2002 stieg der weltweite Bedarf auf 21.447 t und weiter auf 21.951 t in 2003 (BSEF). In 2006 wurden 11.580 t HBCDD in der EU verwendet, was zu einem Import von ca. 6000 t führte (ECHA 2008a). Laut dem Jahresbericht 2009 des VECAP wurden 2007 in der EU 10.879 t HBCDD umgesetzt (*total volume sold*) und 8.913 t im Jahr 2008 (VECAP 2009). Die im Jahr 2008 durchgeführte Studie VECAP basiert auf Angaben von ca. 93% der EBFRIP (European Brominated Flame Retardant Industry Panel) Mitglieder. Für das Jahr 2010 wurde der Gesamtumsatz von 98% der Mitglieder

des EBFRIP auf 7.500-10.000 t geschätzt; im Jahr 2011 und 2012 auf 10.000-12.500 t bei 97% bzw. 98% Mitgliedern (VECAP 2012).

Emisionen

Die HBCDD Einträge in die Umwelt auf verschiedenen Pfaden wurden im Risk Assessment (2008) aus verschiedenen Studien zusammengefasst. Die Einträge in Wasser und Luft wurden für die Bereiche der Herstellung, der Transformation, der Verwendung und der Entsorgung von HBCDD sowie HBCDD-haltigen Produkten berechnet. Laut Risk Assessment (2008) stammt der größte Anteil der Emissionen aus der *textil backcoating* Branche und gelangt durch Abwässer in die Umwelt. Aufgrund der Entsorgungsmaßnahmen von Dämmplatten (Deponie oder Verbrennung) wurde erst angenommen, dass direkte Einträge in Böden nur eine untergeordnete Rolle spielen. Aufgrund von falschem, nicht quantifizierbarem Umgang mit Verpackungsabfällen können Einträge in Böden aber unterschätzt werden (UNEP 2010). HBCDD-haltige Verpackungen bestehen meistens aus EPS und dienen dem Schutz von empfindlichen Geräten (European Commission 2008). Die Diffusion aus EPS und XPS Dämmplatten sowie aus Textilien ist ein potentieller aber nur schwer quantifizierbarer Eintrag in die Umwelt. Genaue Angaben über das Abfallmanagement von Dämmplatten liegen nicht vor. Aufgrund der starken Adsorptionsfähigkeit von HBCDD lagert es sich in Sedimenten und Klärschlamm an. Durch Deponieren oder die landwirtschaftliche Ausbringung von HBCDD-haltigen Klärschlämmen kann HBCDD in die Umwelt gelangen.

Nach dem weltweiten Verbot von HBCDD aufgrund der Stockholm-Konvention zu POP können vor allem frühere Verwendungen aus dem Gebäudebereich (Isolierungen mit HBCD-haltigen Polystyrolen) für Stoffeinträge in die Umwelt sorgen.

Die Sammlung HBCDD-haltiger Dämmstoffe soll bei Abbruch oder Sanierungsmaßnahmen getrennt erfolgen. Ein werkstoffliches Recycling findet nicht statt, zu entsorgende HBCDD-haltige Dämmstoffe werden verbrannt und somit einer thermischen Verwertung zugeführt (UBA 2014).

Sofern man die entsprechend Angaben des Risk Assessment (2008) für die EU anhand der Bevölkerungszahlen auf Deutschland überträgt, ergibt sich das in Abbildung 6 dargestellte Stoffflussdiagramm. Hierbei ist zu beachten, dass Eintragspfade, wie bspw. die Entsorgung von Verpackungsabfällen für Deutschland vermutlich eine eher untergeordnete Rolle spielen.

Aufgrund rückläufiger Einsatzmengen und dem Einsatz von Alternativstoffen und Dämmstoffen, die ohne chemische Brandschutzmittel auskommen, sowie einer geregelten Ent-

sorgung der HBCDD-haltigen Dämmstoffe bei Abbruch oder Rückbaumaßnahmen von Gebäuden ist mit abnehmenden Tendenzen bei den Einträgen in die Umwelt zu rechnen.

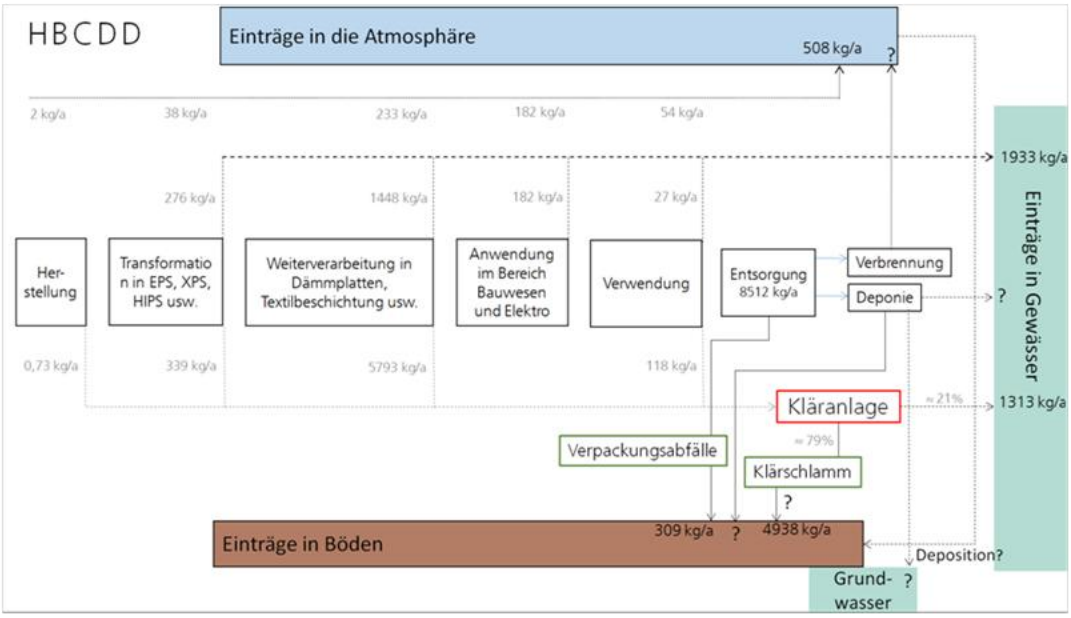


Abbildung 6: Stoffflüsse HBCDD basierend auf EU-Risk Assessment (2008)

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

Übersicht

Dioxin wird in der Regel als Sammelbezeichnung für chemisch ähnlich aufgebaute chlorhaltige aromatische Kohlenwasserstoffe (Dioxine und Furane) verwendet, zu denen 75 polychlorierte Dibenzo-para-Dioxine (PCDD) und 135 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) gehören, die ähnliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften besitzen. Dioxine entstehen als unerwünschte Verunreinigungen bei industriellen und thermischen Prozessen. (EU Impact Assessment 2012, UBA 2013)

Da zwölf von den insgesamt 209 Polychlorierte Biphenyle (PCB) denselben molekularen Wirkmechanismus mit einer sehr hohen Human- und Ökotoxizität wie Dioxine (PCDD/F) besitzen (Hennecke et al. 2011), werden sie als dioxinähnliche PCBs (dl-PCB) bezeichnet (Entec 2010, UBA 2013). PCB- Gemische, die auch immer Anteile von dioxinähnlichen PCB enthalten, wurden bis in die 1980er Jahren in Transformatoren, elektrischen Bauteilen, als Hydraulikflüssigkeit sowie als Weichmacher in Lacken, Dichtungsmassen, Isoliermitteln und Kunststoffen verwendet (UBA 2013).

Emissionen von PCDD/F stammen vor allem aus thermischen Prozessen. Emissionen von dl-PCB aus Altlasten.

Die weltweite Forschung und Entwicklung zu Dioxinen und PCB hat seit den 1980er Jahre stetig zugenommen, was sich in den Ergebnissen einer Recherche von Hennecke et al. (2011) zeigt, nach der in den Jahren zwischen 2002 und 2008 bereits jeweils über 500 Publikationen pro Jahr allein mit der Titel-Stichwortsuche „PCB or dl-PCB or PCDD or PCDF or PCDD/F or dioxin" über die Wissenschaftsdatenbank ISI Web of Knowledge gefunden wurden. Rund ein Viertel der Literatur wurde durch Erstautoren aus Deutschland erstellt. Hinzu kommt eine große Anzahl an „Grauer Literatur". Somit gehören Dioxine mittlerweile mit zu den am intensivsten untersuchten Umweltschadstoffen. Ein Überblick über aktuelle Veröffentlichungen und Untersuchungen gibt die Dioxindatenbank des Bundes und der Länder (UBA 2014). Entsprechend erfolgen im Folgenden lediglich Verweise auf laufende für Deutschland relevante Bestrebungen ohne eine explizite Auflistung der verschiedenen Umweltkonzentrationen.

Gründe für die Einordnung als prioritär gefährliche Stoffgruppe sind laut EU Impact Assessment (2012) ihre hohe Persistenz, ihr hohes Bioakkumulationspotential und ihre hohe Toxizität (Langzeitrisiko und Sekundärvergiftung) sowie Bedenken aufgrund der wahrscheinlichen Karzinogenität für den Menschen.

Stoffeigenschaften

Die Isomere der PCDD/F treten im Allgemeinen als Gemische auf. Aufgrund ihres molekularen Aufbaus sind sie recht stabile Verbindungen, wobei die Stabilität mit zunehmende Anzahl der enthaltenen Chloratome steigt.

Eine umfassende Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Dampfdrücke, Wasserlöslichkeiten, Henry-Konstanten, Octanol-Wasser-Verteilung, Sediment-Wasser Verteilung, Biokonzentrationsfaktoren) von PCDD/F und PCB findet sich in (Hennecke et al. 2011). Einen Überblick über die Minimal und Maximalwerte gibt Tabelle 22. Die Summenformeln der PCDD/F und PCB sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Summenformeln PCDD/F und PCB (ENTEC 2011))

PCDD	$C_{12}Cl_xH_yO_2$	x und y = 1–8
PCDF	$C_{12}Cl_xH_yO$	x = 4–8 und y = 0–4
PCB	$C_{12}Cl_xH_y$	x = 4–7 und y = 3–6

Tabelle 22: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der 17 WHO-PCDD/F; Minimal und Maximalwerte entsprechend Zusammenstellung von Hennecke et al. (2011)

	Von	**Bis**
Molekulargewicht in g/mol	322	444
Schmelzpunkt in °C	196	332
Wasserlöslichkeit in -logS, mol/L	6,9	9,6
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	7,0	8,6
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	5,6	9,0
Log K_{OA}	9,4	11,5
Flüchtigkeit als Dampfdruck in -logP, Pa	3,3	6,9
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry - Konstante in kPa*m³/mol	2,6	3,3

Tabelle 23: Zusammenfassende Darstellung wichtiger Eigenschaften der 12 dl-PCB; Minimal und Maximalwerte entsprechend Zusammenstellung von Hennecke et al. (2011)

	Von	**Bis**
Molekulargewicht in g/mol	292	361
Schmelzpunkt in °C	98	210
Wasserlöslichkeit in ng/mL bei 25°C	0,06	3,1
Fettlöslichkeit als log K_{OW}	6,3	7,8
Sorptionsverhalten als log K_{OC}	5,1	8,0
Log K_{OA} bei 20°C	9,9	11,5
Flüchtigkeit als Dampfdruck in –log pL, Pa	2,7	4,6
Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeiten als Henry Henry-Konstante in kPa*m³/mol	0,07	1,7

Zusammenfassend gehören zu den charakteristischen Eigenschaften

- die geringe Wasserlöslichkeit
- die hohe Fettlöslichkeit
- der geringer Dampfdruck (schwerflüchtig)
- eine hohe Adsorption an Schweb- (Wasser) und Sediment- (Boden) Teilchen
- eine hohe Persistenz
- eine geringe biologische Abbaubarkeit

Da Dioxine immer als Gemische von Einzelverbindungen vorliegen, werden für die toxikologische Bewertung eines Gemisches nach WHO 17 Verbindungen (7 Dioxine, 10 Furane) herangezogen, deren Wirkung in Toxizitätsäquivalenten (TEQ) im Verhältnis zu dem toxischsten Dioxin, dem 2,3,7,8 Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin (2,3,7,8 TCDD) ausgedrückt werden, das auch als Seveso-Gift bekannt ist (UBA 2013).

Umweltrelevanz und Umweltverhalten

Dioxine finden sich in nahezu allen Umweltkompartimenten. Aufgrund der hohen Adsorptionseigenschaften liegen Dioxine fast ausschließlich partikelgebunden vor. Eine Ausbreitung erfolgt somit überwiegend im Rahmen der Staubdeposition, durch die die Verweilzeit in der Atmosphäre bestimmt wird. Im Boden kommt die hohe Persistenz und die geringe biologische Abbaubarkeit der Dioxine zum Tragen. Aufgrund der hohen Fettlöslichkeit kann eine hohe Akkumulation über die Nahrungskette statt finden (HLUG 2005).

Stoffspezifische Regelungen

Das Umweltbundesamt hat auf seiner Internetplattform einen umfassenden Überblick über die rechtlichen Regelungen mit Bezug auf Dioxin/Furan und PCB Emissionen und Belastungen der Bereiche Luft, Boden, Klärschlamm, Wasser, Chemikalien und Produkte aus dem nationalen und internationalen Bereich zusammengestellt (UBA 2014b).

In Deutschland werden Dioxinemissionen aus Verbrennungsanlagen (Müllverbrennungsanlagen, Krematorien, Großfeuerungsanlagen, Gasturbinenanlagen, Stahlwerke, sonstige Metallurgische Anlagen, Abgase von biologischen Abfallanlagen) über das BImSchG geregelt. Die meisten Regelungen schließen dioxinähnliche PCB mit ein (UBA 2014b). Ein Überblick gibt Tabelle 24 des Umweltbundesamtes (2014b).

Auf europäischer Ebene werden die rechtlichen Regelungen zu Emissionen in der Richtlinie 2010/75/EU zusammengefasst (UBA 2014b).

Neben den Regelungen zu Emissionen gibt es diverse rechtliche Regelungen zum Verbot der Produktion, des Vertriebs und der Verwendung bestimmter Chemikalien und Produkte. Ein Überblick gibt Tabelle 25 des Umweltbundesamtes (2014b).

Weitere internationale und EU-Regulierungen und Konventionen, die Dioxine und dioxinähnliche Verindungen als *high priority substances* einordnen, umfassen nach EU Impact Assessment (2012) und UBA (2014b) u.a.:

- Verordnung 850/2004/EG vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG (VO (EG) Nr. 850/2004) geändert am 19.6.2012
- UNECE (United Nations Economic Commission for Europe, Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa)-Übereinkommens über Weiträumige Grenzüberschreitende Luftverschmutzung (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, LRTAP)
- Osloer und der Pariser Kommission (OSPAR) mit der Konvention zum Schutz des Nordostatlantiks
- Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt - GGVSEB) *) Vom 17. Juni 2009 (BGBl. I, Nr. 33, S. 1389), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. August 2010 (BGBl. I, Nr. 42, S. 1139).

Tabelle 24: Rechtliche Regelungen zu Emissionsbeschränkungen von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (UBA 2014b)

Gesetz / Verordnung	vom	Regelung für Dioxine
Bundes-Immissionsschutzgesetz BImSchG	Fassung vom 26.09.2002 zuletzt geändert 02.07.2013	Geregelt in den Bundesimmissionsschutzverordnungen (BImSchV)
13. Verordnung zur Durchführung des BImSchG (BImSchV): Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen - 13. BImSchV)	20.07.2004, zuletzt geändert 02.05.2013	Emissionsgrenzwert für Summe TEQ aus Dioxinen und dl PCB, berechnet mit den WHO-Toxizitätsequivalent-Faktoren (TEF) von 2005: **0,1 ng WHO-TEQ/Nm^3**
17. Verordnung zur Durchführung des BImSchG: Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV)	23.11.1990 zuletzt geändert 02.05.2013	Emissionsgrenzwert für Dioxine im Abgas von Müllverbrennungsanlagen: Summe TEQ aus Dioxinen und dl PCB, berechnet mit den WHO-TEF vom 2005: **0,1 ng WHO-TEQ/Nm^3.** Werte gelten auch für Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen sowie Anlagen zum Brennen von Kalk, in denen Abfälle oder Stoffe mitverbrannt werden
19. Verordnung zur Durchführung des BImSchG: (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz - 19. BImSchV) **ersetzt durch:**	17.01.1992 aufgehoben zum 14.12.2010	Verbot von Scavenger in Kraftstoffen für Kraftfahrzeuge, bei deren Verbrennung Dioxine entstehen - Verbot ist in der 10. BImSchV übernommen worden
10. Verordnung zur BImSchG: Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen - 10. BImSchV	08.12.2010 geändert 02.05.2013	
27. Verordnung zur Durchführung des BImSchG: Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung	19.03.1997 letzte Änderung: 02.05.2013	Grenzwerte für Dioxin im Abgas von Krematorien TEQ Dioxine I-TEF **0,1 ng I-TEQ/Nm^3**
Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft nach BImSchG (TA Luft)	24.07.2002	Grenzwert für Dioxin im Abgas **0,1 ng I TEQ/Nm^3**. Bei Anlagen für Stahl, Eisen und sonstige Metalle soll eine Konzentration von 0,1 ng/Nm^3 im Abgas angestrebt, 0,4 ng/Nm^3 dürfen nicht überschritten werden. Weitere organische Stoffe (schwer abbaubar und leicht anreicherbar und hoch toxisch) z.B. polybromierte Dibenzodioxine, polybromierte Dibenzofurane oder polyhalogenierte Biphenyle) sind die Emissionen unter Beachtung des Minimierungsgebotes zu begrenzen.
30. Verordnung zur Durchführung des BImSchG: Verordnung über Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen - 30. BImSchV)	20.02.2001 zuletzt geändert 27. April 2009	Emissionsgrenzwert im Abgasstrom: **0,1 ng I TEQ/Nm³**
1. Verordnung zur Durchführung des BImSchG: Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen - 1. BImSchV)	26.01.2010	Sonstige Brennstoffe dürfen nicht höhere Dioxin / Furangehalte erzeugen als Holz Stroh und ähnliches pflanzliche Stoffe, Pellets daraus und sonstige nachwachsenden Rohstoffe: **0,1 ng I TEQ/Nm³**

Tabelle 25: Rechtliche Regelungen zum Verbot der Produktion, des Vertriebs und der Verwendung bestimmter Chemikalien und Produkte (UBA 2014b)

Gesetz / Verordnung	vom	Regelung für Dioxine
Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG)	16.09.1980 zuletzt geändert am 23.07.2013	
PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung (wurde in die ChemVerbotsV überführt)	18.07.1989	Verbot der Produktion, Vertrieb und Verwendung von polychlorierten Biphenylen, Terphenylen (PCB, PCT) **ab 50 ppm** und VC (Vinylchlorid) als Treibgas
Pentachlorphenol-Verbotsverordnung (PCP-V) BGBl. I, S. 2235	12.12.1989	Verbot der Produktion, Vertrieb und Verwendung von PCP, von Zubereitungen mit mehr als **100 ppm PCP**, und Artikeln mit mehr als **5 ppm PCP**
Chemikalien-Verbotsverordnung ChemVerbotsV	24.10.1993 letzte Änderung 24.02.2012 (Dioxine sind seit 1994 in der ChemVerbotsV geregelt)	Grenzwerte für Dioxine und Furane, auch für bromierte Dioxine und Furane, keine TEQ-Summe, sondern nach Toxizität und Persistenz in Gruppen eingeteilt **von 1 bis 100 µg/kg Stoff/Erzeugnis***
Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)	26.11.2010	Nach § 4 Absatz 9 müssen dekontaminierte PCB-haltige Geräte gekennzeichnet werden

* Dioxine und Furane gruppiert nach toxischer Wirkung und Persistenz in 3 Gruppen: Quelle: Umweltbundesamt

Gruppe 1: Summe niedrigchlorierte Dioxine und Furane (Tetra, Penta ohne 1,2,3,7,8 Pentafuran) 1 µg/kg

Gruppe 2: Gruppe1 plus Hexa- und 1 Penta-chlorierte: 5 µg/kg

Gruppe 3: Gruppe 1 und 2 plus Hepta- + Okta-chlorierte: 100 µg/kg

bromierte Dioxine und Furane Gruppe 1 und 2 gleich geregelt; 3. Gruppe nicht geregelt

Produktion und Verwendung

Dioxine werden nicht für technische Anwendungen hergestellt, sondern entstehen als unerwünschte Nebenprodukte bei anthropogenen (bspw. Hausfeuerung) und natürlichen (bspw. Waldbrände) Verbrennungsprozessen, sofern Chlor und organische Bestandteile während eines bestimmten Temperaturbereiches (300-900°C) vorhanden sind. Zudem können Dioxine als Verunreinigungen in Produkten enthalten sein, bei deren Herstellung Chlor verwendet wird (bspw. Chlorphenole) (UBA 2013).

PCB wurden dagegen als technische Gemische „vor allem in Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen als Hydraulikflüssigkeit, sowie als Weichmacher in Lacken, Dichtungsmassen, Isoliermitteln und Kunststoffen verwendet" (UBA 2013). In den Gemischen sind in der Regel auch immer Anteile dioxinähnlicher PCB enthalten. Auch wenn PCB seit 1989, mit Ausnahmen nach ChemVerbotsV (2012), in Deutschland verboten ist, stellt vor allem die Entsorgung von PCB-haltigen Altprodukten ein Problem dar (UBA 2013).

Emissionen

Umwelteinträge finden nach wie vor über die Luft, über Produkte (Chemikalien, Papier), über Aschen, Schlacke und Klärschlamm statt. Allerdings konnten „durch die umfassende Eindämmung industrieller Emissionsquellen und durch Strategien zur Verringerung des Vorkommens dieser Stoffe [...] erreicht werden, dass Dioxine, Furane und PCB generell in geringeren Mengen in die Umwelt freigesetzt und der Mensch diesen Stoffen weniger stark exponiert ist“ (EC 2010).

Umwelteinträge fanden laut UBA (2013) in der Vergangenheit unter anderem über dioxinbelastete Herbizide im Kilogrammbereich statt. Während für den Eintrag in die Luft in der Vergangenheit die Metallgewinnung und Abfallverbrennungsanlagen die größten Emittenten waren, stehen heute thermische Prozesse der Metallgewinnung und -verarbeitung sowie Kleinquellen, bspw. dem unkontrollierten Verbrennen von lackiertem oder behandeltem Holz oder anderen Abfällen, im Vordergrund.

Durch die bisherigen Aktivitäten (Dioxinstrategie) konnten die Industrieemissionen von PCDD/F und dl-PCB in den vergangenen 20 Jahren um rund 80% verringert werden. Weitere Verringerungen werden durch Verschärfungen von Rechtsvorschriften in Bezug auf Industrieemissionen erreicht werden. Die verbleibenden Quellen sind laut (EC 2010) auf kleine industrielle und nicht industrielle Quellen gestreut und können wohl nur durch regionale und lokale Maßnahmen beseitigt werden.

Quellen

Bahadir M.; Parlar H.; Spiteller M. (Hrsg.) (2000): Springer Umweltlexikon. 2. Auflage. Verlag: Springer DE, 2000. ISBN 3642569986, 9783642569982, 1455 Seiten, S. 45, 180. http://books.google.de/books?id=MbM211w450IC&printsec=frontcover&hl=de&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Barek, J.; Cabalková, D.; Fischer, J.; Navrátil, T.; Pecková K.; Yosypchuk B. (2011): Voltammetric determination of the herbicide Bifenox in drinking and river water using a silver solid amalgam electrode. Environ Chem Lett. pp 83-86

BASF (05.2011): BASF supports new polymeric flame retardant. Promising results with new polymeric flame retardant for expandable and extruded polystyrene, zuletzt geprüft am 06.03.2014. http://www.basf.com/group/corporate/en/function/conversions:/publish/content/news-and-media-relations/news-releases/downloads/2011/P230-HBCD-e.pdf

Becker, A. M.; Gerstmann, S.; Frank, H. 2008. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. Chemosphere 2008, 72, 115–121.

BiPRO (2011): Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. Final Report No ENV.G.4/FRA/2007/0066; München, April 2011.

Biselli, Scarlett; Bester, Kai; Hühnerfuss, Heinrich; Fent, Karl (2000): Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea Marinas. In: Marine Pollution Bulletin 40 (3), S. 233–243. DOI: 10.1016/S0025-326X(99)00177-0.

BMU (2011): Grenzwerte für im Klärschlamm enthaltene Schadstoffe (Milligramm je Kilogramm Schlamm-Trockenmasse oder andere angegebene Einheit) http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/klaerschlammverordnung_grenzwerte_schadstoffe.pdf

Bossenmayer, Horst J. (2012): EPS-Hartschaum mit Wärmestrahlungsabsorber (Umwelt-Produktdeklaration nach ISO 14025), 11.12.2012, zuletzt geprüft am 06.03.2014. http://bau-umwelt.de/download/C3b1df8c5X13bdca59eb1X6a37/EPD_IVH_2009211_D.pdf

Buergi, Daniel (2007): Projekt BIOMIK: Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern. Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen, zuletzt geprüft am 27.03.2014. http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11215/index.html?lang=fr&download=NHzLpZeg7t,lnp6I0NTU042l2Z6ln1ae2IZn4Z2qZpnO2Yuq2Z6gpJCFeH16gGym162epYbg2c_JjKbNoKSn6A--

Bruinen de Bruin et al. 2010: Estimation of emissions and exposures to PFOS used in industry - An inventory of PFOS used in metal plating and fire fighting in NL, National Institute for Public Health and the Environment, RIVM Report 601780002/2009

BSEF, EBFRIP: Managing emissions of brominated flame retardants. a Proactive Industry Commitment to Good Practice. A Code of Good Practice for the use of Brominated Flame Retardants in the Plastics sector.

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz. Einzeldokumente für die Jahre 2002-2012. Braunschweig. Online verfügbar unter www.bvl.bund.de/psmstatistiken, zuletzt geprüft am 06.03.2014.

Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Marti, T.; Vonbank, R.; Simmler,H.; Boller, M. (2008a). Forschungsergebnisse zur Auswaschung von Bioziden aus Fassaden und zur Gewässerbelastung. ISK 2008 – 9. Internationale Baufach- und Sachverständigen-Tagung Ausbau + Fassade am 25. und 26. April 2008 in Nürnberg

Burkhardt, M., Zuleeg, S., Marti, T., Vonbank, H., Simmler, H., Boller, M. (2008b): Auswaschung aus Fassaden versus nachhaltige Regenwasserentsorgung? In: H. Venzmer, Forum Altbausanierung 2. Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Fraunhofer IRB Verlag, 2008, S. 101–110.

Burkhardt (2013). persönliche Mitteilung

Buser, A. and Morf, L. 2009. Substance Flow Analysis of PFOS and PFOA. Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Switzerland. Environmental studies no. 0922. Federal Office for the Environment, Bern: 144 pp.

BVL (2014): „Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 2014; Teil 1-7". 62. Auflage 2014, ISSN 0178-0603. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Braunschweig.

BVL 2002: „Details of Residues Exceeding EC-MRLs Surveillance sampling". Table D1. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/nbpsm/lm_nbpsm_2tab_d1.pdf?__blob=publicationFile&v=2

BVL 2003: "Table D1: Details of Residues Exceeding EC-MRLs Surveillance sampling". Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/nbpsm/lm_nbpsm_tab_d1.pdf?__blob=publicationFile&v=2

BVL (2004): Table D3: Details of Residues Exceeding EC-MRLs Follow-up enforcement sampling. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/nbpsm/lm_nbpsm_04tab_d3.pdf?__blob=publicationFile&v=2

BVL 2006: "Table D1: Details of Residues Exceeding EC-MRLs Surveillance sampling". Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/nbpsm/lm_nbpsm_eg2006-psm-tab-D1.pdf?__blob=publicationFile&v=2

BVL 2008: Website des Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/08_Produktchemie/psm_produktchemie_node.html

Coscollà, C.; Colin, P.; Yahyaoui., A.; Petrique, O.; Yusà, V.; Mellouki, A.; Pastor, A. (2010): Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). Atmospheric Environment 44. pp 3915-3925

Datenblatt Aclonifen bei Sigma-Aldrich, abgerufen am 15.03.2014. http://www.chemblink.com/MSDS/MSDSFiles/74070-46-5_Sigma-Aldrich.pdf

EU Durchführungsverordnung (EU) Nr. 1124/2013 der Kommission vom 8. November 2013 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Bedingungen für die Genehmigung des Wirkstoffs Bifenox

EU Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 Der Kommission vom 25. Mai 2011 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Liste zugelassener Wirkstoffe

EU Durchführungsverordnung (EU) Nr. 945/2013 der Komission vom 2. Oktober 2013 zur Genehmigung von Cypermethrin als alten Wirkstoff zur Verwendung in Biozidprdukten der Produktart 8

EC, Europäische Kommission (2010): Mittteilung über die Durchführung der Gemeinschaftsstrategie für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle (KOM(2001) 593) – Dritter Fortschrittsbericht. Brüssel.

ECHA (2008a): Data on manufacture, import, export, uses and releases of HBCDD as well as information on potential alternatives to its use. ECHA_2008_2_SR04_HBCDD_report_12_01_2009.doc.

ECHA (2008b): Support Document for identification of HBCDD and all major diastereoisomers identified as a substance of very high concern (SVHC support document).

EFSA (2005): Draft Assessment Report (DAR) Dichlorvos. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Italy for the existing active substance Dichlorvos of the second stage of review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC Volume 1. Ministry of Health Department of Food, Nutrition, and Veterinary Public Health, zuletzt geprüft am 13.03.2014.

EFSA (2005): Reasoned opinion of EFSA: Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for dicofol according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal 2011;9(8):2337. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2337.htm, zuletzt geprüft am 30.03.2014.

EFSA (2007): Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain [CONTAM] related heptachlor as an undesirable substance in animal feed. EFSA-Q-2005-184. http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/478.htm , zuletzt geprüft am 30.03.2014.

EFSA (2013): Scientific support for preparing an EU position for the 45th Session of the Codex Committee on Pesticide Residues (CCPR). EFSA Journal 2013;11(7):3312. European Food Safety Authority (EFSA). Parma, Italy, zuletzt geprüft am 30.03.2014. http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/3312.htm

EG Nr. 2076/2002: Verordnung zur Verlängerung der Frist gemäß Artikel 8 Absatz 2 der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und über die Nichtaufnahme bestimmter Wirkstoffe in AnhangI dieser Richtlinie sowie den Widerruf der Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit diesen Wirkstoffen. 2076/2002 EG. (23.11.2002)

EG-Verordnung Nr. 1107/2009: Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates. 21.10.2009. L 309.
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=activesubstance.detail

Entec (2010): "Aclonifen Source Screening and Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Bifenox Source Screening and Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Cybutryn: Source Screening and Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Cypermethrin: Source Screening and Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Dichlorvos: Source Screening and Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Dicofol Sources Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Dioxins Sources Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "HBCDD Sources Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Heptachlor Sources Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc:
https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Quinoxyfen Sources Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc: https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2010): "Terbutryn Sources Measures". Background document in support of the proposal. Available in the WFD public library in Circabc: https://circabc.europa.eu/w/browse/b55f4c81-d664-43db-8b27-264b26a7424b

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Aclonifen". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Comber, S.; Bateman, I.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Bifenox". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Comber, S.; Bateman, I.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Cybutryn". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Sobey, M.; Mistry, R.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Cypermethrin". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Comber, S.; Bateman, I.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Dichlorvos". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Dicofol". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Sobey, M.; Mistry, R.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Dioxins". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Mistry, R.; Sobey, M.; Clarke, S.; Musgrave, H.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: HBCDD". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Mistry, R.; Warwick, O.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Heptachlor". European

Commission (DG Environment). Main Contributors: Mistry, R.; Sobey, M.; Comber, S.; Musgrave, H.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Quinoxyfen". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Bateman, I.; Clarke, S.; Houldin, M. Entec UK

Entec (2011): "Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance Assessment: Terbutryn". European Commission (DG Environment). Main Contributors: Musgrave, H.; Tattersall, C.; Clarke, S.; Comber, S.; Houldin, M. Entec UK

Entscheidung der Kommission vom 30. November 2009 zur Festlegung der Umweltkriterien für die Vergabe des gemeinschaftlichen Umweltzeichens für textile Bodenbeläge (Bekannt gegeben unter Aktenzeichen K(2009) 9523) (2009/967/EG)

E-PRTR Datenbank: http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx

E-PRTR-VO 166/2006/EG: Verordnung über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates. 18.1.2006. L 33/1
http://www.thru.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Downloads/E-PRTR-VO_dt.pdf

EQS dossier 2011 on Aclonifen. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Bifenox. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Cybutryn. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Cypermethrin. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Dichlorvos. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Dicofol. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Dioxin and Dioxin-Like PCBs. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on HBCDD. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Heptachlor. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Quinoxyfen. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

EQS dossier 2011 on Terbutryn. Prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). Reviewed by the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER).

Esslinger, S.; Becker, R.; Jung, C.; Schröter-Kermani, C.; Bremser, W.; Nehls, I. (2011): Temporal trend (1988–2008) of hexabromocyclododecane enantiomers in herring gull eggs from the german coastal region. Chemosphere. Volume 83, Issue 2, March 2011, Pages 161–167

EU-Impact Assessment (2012). Impact Assessment accompanying the document "Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy". Commission Staff Working Paper SEC(2011)1547. Brussels 31.1.2012

EU-Pesticides-Database:
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=activesubstance.detail

Europäische Union (2012): Beschluss der Kommission vom 10. Mai 2012 über die Nichtaufnahme von Dichlorvos in Anhang I, IA oder IB der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten für die Produktart 18 (Bekanntgegeben unter Aktenzeichen C(2012) 3016)Text von Bedeutung für den EWR, zuletzt geprüft am 13.03.2014.

Europäische Union (2013): Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der WasserpolitikText von Bedeutung für den EWR, zuletzt geprüft am 13.03.2014.

European Commission (2008): Risk Assessment Hexabromocyclododecane. Final Report.

Fath 2008: Minimierung des PFT Eintrags in die Galvanikabwässer – Minimizing PFT emission to galvanizing waste water

FCS (2007): "FOX OS das Nachauflauf-Herbizid für den Raps". Technische Information

Frey, Hans-Hasso; Löscher, W. (Hrsg); Althaus, Felix R. (2010): Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie für die Veterinärmedizin. Verlag: Georg Thieme Verlag, 2010. ISBN 3830410794, 9783830410799. 672 Seiten. S 503.

Hadlik, M.; Erfurth,U.; Schläpfer, W.; Weißert, M.; Staub, H. (2009c): Erstaunliche Ergebnisse einer internationalen Fachtagung - Biozide und Nanopartikel. Bautechnik. Greenbuilding 11/09

Hennecke, Dieter; Rolf-Alexander; Becker, Leonie (2011): Expositionsbetrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB. Literaturstudie. Fraunhofer IME; Justus-Liebig-Universität Gießen. Dessau-Roßlau (UBA Texte, 57/2011).

Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Heitmann, K.; Schaffrin, D. (2007a): Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie. UBA-TEXTE 27/07, Umweltbundesamt, Dessau. In: www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3310.pdf.

Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Heitmann, K.; Schaffrin, D. (2007b): Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Stoffdatenblätter. UBA-TEXTE 27/07, Umweltbundesamt, Dessau. In: www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3312.pdf.

HLUG (2005): Dioxine und Furane. Umweltatlas Hessen – Ein Angebot des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie. http://atlas.umwelt.hessen.de/servlet/Frame/atlas/luft/ik/qualitaet/dioxin_furan/dioxin.htm

http://eur-lex.europa.eu/Result.do?arg0=aclonifen&arg1=74070-46-5&arg2=&titre=titreettexte&chlang=de&RechType=RECH_mot&Submit=Suche

http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=36792&brand=FLUKA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Ffluka%2F36792%3Flang%3Dde

Huset C.A., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.-P.E., Ort C., Giger W., Field J.A. 2008: Occurrence and Mass Flows of Fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. Environmental Science & Technology 42(17): 6369–6377

ICL Industrial (2013): Sicherheitsdatenblatt FR-122P, 05.10.2013, zuletzt geprüft am 06.03.2014.

Janssen, C. (2013): Informationen nach REACH, Artikel 33 in Anlehnung an das Format des Sicherheitsdatenblattes, 15.11.2013, zuletzt geprüft am 06.03.2014.

JMPR 1992, 1994, 2011. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues

Jungnickel, C.; Stock, F.; Brandsch, T.; Ranke, J. (2008). Risk Assessment of Biocides in Roof Paint - Part 1: Experimental Determination and Modelling of Biocide Leaching from Roof Paint. Subject Area 7.1 Biocide Leaching from Roof Paint. Env Sci Pollut Res 15 (3) 2008

Kahle, Maren; Nöh, Ingrid (2009): Biozide in Gewässern: Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Dessau-Roßlau (UBA Texte, 09/2009).

Kilinc, Ö.; Reynaud S.; Perez L.; Tissut M.; Ravanel P.(2008): Physiological and biochemical modes of action of the diphenylether aclonifen. Pesticide Biochemistry and Physiology 93. pp 65-71

Klementz, D. (2003): Pflanzenschutzmittelemissionen aus Gebäuden: Messung der Emisssion und der damit verbundenen Belastung von Wasser, Boden und Luft in unmittelbarer Gebäudenähe. Teil 2/2: Vorratslager. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Biologische Bundeanstalt für Land- und Forstwirtschaft, zuletzt geprüft am 13.03.2014.

k-online.de: BASF: Unterstützung für neues polymeres Flammschutzmittel. Online verfügbar unter http://www.k-onli-ne.de/cipp/md_k/custom/pub/content,oid,29285/lang,1/ticket,g_u_e_s_t/~/BASF_Unterst%C3%BCtzung_f%C3%BCr_neues_polymeres_Flammschutzmittel.html.

LANUV (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen LANUV-Fachbericht 34 Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2011.

Lerche, Dorte; Matsuzaki, Sanae Y.; Sørensen, Peter B.; Carlsen, Lars; Nielsen, Ole John (2004): Ranking of chemical substances based on the Japanese Pollutant Release and Transfer Register using partial order theory and random linear extensions. In: Chemosphere 55 (7), S. 1005–1025, zuletzt geprüft am 13.03.2014.

LfU Bayern (2007). Chemikalien in der Umwelt –Medium Wasser. Fachtagung am 03. Mai 2007 – UmweltSpezial. Bayerisches Landesamt für Umwelt. ISBN 10: 3-940009-16-4 Augsburg.

LUA NRW (2002) Gewässergütebericht 2001 – Nordrhein-Westfalen, Berichtszeitraum 1995-2000. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen

LUA NRW (2005). Merkblätter, Band 51. Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben - eine Risikoabschätzung. Verfasser: Menge, D. Projektbeteiligte: Jungnickel, C.; Mölter, K.; Ranke, J. Stock, F.. ISSN 0947-5788 (Merkblätter). Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen 2005

Meller, Michael (2002): Bioakkumulation und Biomagnifikation sedimentgebundener Schadstoffe in einer aquatischen Labornahrungskette. Dissertation. Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt. Fachbereich Biologie und Informatik.

Menger-Krug, Eve, Mathan, Cindy; Marscheider-Weidemann, Frank (2011): COHIBA Guidance Document No. 4: Measures for Emission Reduction of PFOS and PFOA in the Baltic Sea Area. COHIBA Project Consortium, www.cohiba-project.net

Merli, A.; Reeves, G.; Meregalli, G.; Piccinini, A.; Negri, I.; Carmignano, P.; Balderacchi, M.; Capri, E. (2009): Surface-water exposure to quinoxyfen: Assessment in landscape vineyards. Journal of Hydrology 383. pp 62-72

Morin, S.; Bottin, M.; Mazzella, N.; Macary, F.; Delmas, F.; Winterton, P.; Coste, M. (2009): Linking diatom community structure to pesticide input as evaluated through a spatial contamination potential (Phytopixal): A case study in the Neste river system (South-West France). Aquatic Toxicology 94 pp 28-39

OECD (2011): PFCs: Outcome of the 2009 survey. Survey of the production, use and release of PFOS, PFOA, PFCA, their related substances and products/mixtures containing these substances- Series on Risk Management No. 25. OECD Environment, Health and Safety Publications. Environment Directorate. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. Paris 2011. ENV/JM/MONO(2011)1

Omya AG AGRO (1998): „Technische Informationen FORTRESS"

Pistocchi, A. and Loos, R. (2009) A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA. Environ. Sci. Technol. 43: 9237–9244

Poulsen P.B., Jensen A.A., Technology F., Wallström E., Aps E. 2005: More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA, Danish EPA.

PPDB: Pesticide Properties DataBase. University of Hertfordshire.

Quednow, K.; Püttmann, W. (2007). Monitoring terbutryn pollution in small rivers of Hesse, Germany. Journal of Environmental Monitoring 2007, 9, 1337–1343 | 1337

Quednow, K.; Püttmann, W. (2009). Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn, and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements. AREA 2.2 • MONITORING OF CHEMICALS IN WATER • RESEARCH ARTICLE. Environ Sci Pollut Res (2009) 16:630–640

Rantuch, Peter; Martinka, Jozef (2013): The appropriate fire retardant for application in expanded polystyrene. Institute of Safety, Environmental and Quality, Faculty of Materials Science and Technology, Slovak University of Technology, zuletzt geprüft am 06.03.2014.

Richtlinie 2004/60/EG der Kommission vom 23. April 2004 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme des Wirkstoffs Quinoxyfen

Richtlinie 2008/116/EG der Kommission vom 15. Dezember 2008 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Aclonifen, Imidacloprid und Metazachlor

Richtlinie 2008/66/EG der Kommission vom 30. Juni 2008 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Bifenox, Diflufenican, Fenoxaprop-P, Fenpropidin und Quinoclamin

Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

Richtlinie der Kommission 2009/37/EG vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates zwecks Aufnahme der Wirkstoffe Chlormequat, Kupferverbindungen, Propaquizafop, Quizalofop-P, Teflubenzuron und Zeta-Cypermethrin

Rüdel H.; Müller, J.; Quack, M.; Klein, R. (2012): Monitoring of hexabromocyclododecane diastereomers in fish from European freshwaters and estuaries. Environmental Science and Pollution Research. ISSN 0944-1344. 19/3. pp 772–783

Rüdel, Heinz (2014): AW: Umweltkonzentrationen und Biotawerte zu den neuen PS/PHS. Information per E-Mail am 30.6.2014

Sangchan, W.; Bannwarth, M.; Ingwersen, J.; Hugenschmidt, C.; Schwadorf, K.; Thavornyutikarn, P.; Pansombat, K.; Streck, T. (2013): Monitoring and risk assessment of pesticides in a tropical river of an agricultural watershed in northern Thailand. Environ Monit Assess 186:1083–1099

Schröder, H. Fr., Gebhardt, W., Hayashi, D., Chittka, U., Pinnekamp, J., (2010): Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung unter Einsatz weitergehender physikalisch-chemischer Verfahren KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, ISSN: 1866-0029, Jg.: 57, Nr.4

Schulz, Volker (2013): Zeitreihenuntersuchung von Irgarol und den Azolfungiziden Tebuconazol und Propiconazol in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB), zuletzt geprüft am 27.03.2014.

Schummer, C.; Mothiron, E.; Appenzeller, Brice M.R.; Rizet, A.-L.; Wennig R.; Millet, M. (2009): Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. Environmental Pollution 158. pp 576-584

Seng, Mirijam (2014a): Absatz Dicofol und Heptachlor in Deutschland. Braunschweig, 03.03.2014. E-Mail an Felix Tettenborn.

Seng, Mirijam (2014b): Absatzmengen Aclonifen, Bifenox, Cypermethrin und Quinoxyfen in Deutschland. Braunschweig, 05.03.2014. E-Mail an Felix Tettenborn.

Sigmma-Aldrich-Gruppe (2014): Material Safety Data Sheet Bifenox http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=31477&brand=FLUKA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Ffluka%2F31477%3Flang%3Dde

Stiehl, T.; Körner, A.; Ricking, M.; Sawal, G.; Warmbrunn-Suckrow, E.; Lepom, P. (2008): PBDE and HBCD levels in surface sediments from German rivers. Organohalogen Compd. 70:1590–1593. http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2008/08-718.pdf. Abgerufen im Juni 2014

Theobald, N; Schäfer, S.; Baaß, A.-C. (2011): Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, im Auftrag des Umweltbundesamtes, FKZ 30102038

Thieme Römpp 2014. Online-Enzyklopädie im Themenfeld Chemie. https://www.thieme.de/de/thieme-connect/roempp-online-5005.htm

Tournebize, J.; Passeport, E.; Chaumont, C.; Fesneau, C.; Guenne, A.; Vincent, B. (2012): Pesticide de-contamination of surface waters as a wetland ecosystem service in agricultural landscapes. Ecological Engineering 56. pp 51– 59

Triebskorn, R.; Hetzenauer, H. (2012). Mikroverunreinigungen in den drei Bodenseezufl üssen Argen, Schussen und Seefelder Aach – eine Literaturstudie. Environmental Sciences Europe 2012, 24:8. http://www.enveurope.com/content/24/1/8

UBA 2009, UBA Background paper "Do without Per- and Polyfluorinated Chemicals and Prevent their Discharge into the Environment": http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3818.pdf

Uhl, T.; Drobny, H. G.; Hidding, C. (2012): "Herbizide III - DuPontTM Arigo®und Collage®: neue Maisherbizide auf der Basis von Sulfonylharnstoffen. in 58. Deutsche Pflanzenschutztagung " Pflanzenschutz – alternativlos", 10.-14. September 2012, Braunschweig

Ullmann's Agrochemicals. Band 1. Verlag: Wiley, 2007. ISBN: 3527316043, 9783527316045. 932 Seiten. S 784

Umweltbundesamt (UBA) (2008): Hintergundpapier "Vom Ersatzstoff zum Problemfall? – Der Antifouling-Wirkstoff Irgarol". http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3527.pdf

Umweltbundesamt (UBA) (2009): UBA Background paper "Do without Per- and Polyfluorinated Chemicals and Prevent their Discharge into the Environment": http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3818.pdf

Umweltbundesamt (UBA) (19.03.2013): Fate-Studie Irgarol - Verhalten und Verbleib von Chemikalien in aquatischen Systemen. http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalienforschung-im-uba/fliess-stillgewaesser-simulationsanlage/projekte/fate-studie-irgarol

Umweltbundesamt (UBA) (08.05.2013): Weltweites "Aus" für Flammschutzmittel HBCD. Verbot wirkt nach einem Jahr Übergangsfrist. Rathmann, Marc; Stallmann, Martin.

Umweltbundesamt (UBA) (2013): Fate-Studie Irgarol. Verhalten und Verbleib von Chemikalien in aquatischen Systemen. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalienforschung-im-

uba/fliess-stillgewaesser-simulationsanlage/projekte/fate-studie-irgarol, zuletzt geprüft am 21.03.2014

Umweltbundesamt (UBA) (2013): Dioxine. Hg. v. Umweltbundesamt (UBA). Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine, zuletzt aktualisiert am 11.03.2014, zuletzt geprüft am 11.03.2014.

Umweltbundesamt (UBA) (2014): Dioxindatenbank des Bundes und der Länder. Liste aktueller Veröffentlichungen, Untersuchungen sowie Thesen auf Basis vorhandener Literatur. http://www.dioxindb.de/d_berichte.htm, zuletzt abgerufen am 30.03.2014

Umweltbundesamt (UBA) (2014b): Dioxine - Rechtliche Regelungen. http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine/rechtliche-regelungen, zuletzt abgerufen am 30.03.2014.

Umweltbundesamt (UBA) (2014c): Hat das Verbot persistenter Pflanzenschutzmittel zu einer Entlastung der Umwelt geführt? https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/selected_results/12309. Abgerufen im Juni 2014

Umweltbundesamt (UBA): Thru.de. Dessau-Roßlau. Online verfügbar unter http://www.thru.de.

Umweltprobenbank (UPB) (2014): http://www.umweltprobenbank.de. Herausgeber: Umweltbundesamt

UNEP (2010): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting. Risk profile on hexabromocyclododecane.

UNEP (2013): Proposal to list dicofol in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. UNEP/POPS/POPRC.9/3. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

Van der Putte, I., Murin, M., van Velthoven, M., and Affourtit, F. 2010. Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfuorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. RPS Advies B.V., European Commission Enterprise and Industry Directorate-General, TOX08.7049.FR03

VECAP (2009): Measurable achievements. Annual progress report 2009.

VECAP (2012): Maintaining momentum. European Annual Progress Report 2012.

Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates

Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission

Verordnung (EU) Nr. 944/2013 der Kommission vom 2. Oktober 2013 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt

Vorkamp, K.; Bossi, R.; Bester, K.; Bollmann, Ulla E.; Boutrup, S. (2013): New priority substances of the European Water Framework Directive: Biocides, pesticides and brominatedflame retardants in the aquatic environment of Denmark. Science of the Total Environment 470-471. pp 459-468

Weinfurtner, K (2011): Auswertung der chemischen Analysen von Bodenproben 2002 und 2006 der Umweltprobenbank des Bundes. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME). Schmallenberg. Auftraggeber: Umweltbundesamt.

Weinfurtner, K.; Fliedner, A. (2012): Umweltprobenbank des Bundes - Auswertung der Analysen von Schwebstoffproben aus den Jahren 2005 bis 2009. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME). Schmallenberg. Auftraggeber: Umweltbundesamt.

Westerdahl, Jenny; Andersson, Hanna; Dudutyte, Zita; Krupanek, Janusz; Leisk, Ülle; Marscheider-Weidemann, Frank et al. (2011): COHIBA Guidance Document No.5 for hexabromocyclododecane (HBCDD). Measures for reducing emissioms of hexabromocyclododecane (HBCDD) to the baltic sea (5).

Zangl et al. 2012: Nationale Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – PBDE und PFOS in Erzeugnissen und im Recyclingkreislauf