

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 24 233
UBA-FB 000298



**Einsatz
umweltverträglicher
Chemikalien in der
Kühlwasserkonditionierung**

von

Dipl. Geogr./Hyd. Stefan Gartiser
Dipl. Hyd. Elke Urich

Hydrotox GmbH, Freiburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

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

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

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

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

Redaktion: Fachgebiet II 3.2
Dr. Joachim Heidemeier

Berlin, Dezember 2002

Berichts – Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 000298	2.	3.
4. Einsatz umweltverträglicher Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung		
5. Autor(en) (Name, Vorname(n)) Gartiser, Stefan und Elke Urich	6. Abschlußdatum des Vorhabens 31.10.2001	
	7. Veröffentlichungsdatum	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Hydrotox GmbH Bötzingen Str. 29, D-79111 Freiburg	9. UFOPLAN-Nr. 200 24 233	
	10. Seitenzahl 106 + 91 (Anhang)	
	11. Literaturangaben 103 + 71 (Anhang)	
12. Fördernde Institutionen (Name, Adresse) Umweltbundesamt Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin	13. Tabellen 20	
	14. Abbildungen 11	
15. Zusätzliche Angaben Das Vorhaben wurde in Form einer Zuwendung auf Kostenbasis als Anteilfinanzierung (80 %) an die Empfänger vergeben (Zuwendungsbescheid Z 1.6-25106/182 vom 31.01.00)		
16. Kurzfassung In Deutschland werden etwa 32 Mrd. m³ Kühlwasser aus industriellen Anlagen und Kraftwerken abgeleitet, die teilweise mit Konditionierungsmitteln (Biozide, Härtestabilisatoren, Korrosionsschutzmittel) behandelt wurden. Im Rahmen des Projektes wurden die Einträge von Kühlwasserchemikalien bewertet, indem die eingesetzten Chemikalien aus Produktunterlagen ermittelt, die Einträge an Kühlwasserchemikalien über Verbrauchsdaten in über 180 Kühlanlagen bilanziert und die für eine Bewertung der Umweltrelevanz erforderlichen Basisdaten recherchiert wurden. Darüber hinaus wurden Kühlwasserproben bzw. Produkte hinsichtlich ihrer biologischen Effekte untersucht und die Elimination von Kühlwasserbioziden im Standversuch unter definierten Bedingungen bestimmt. Die Ökotoxizität der untersuchten Kühlwasserproben war meist gering, wenn die Inaktivierungszeit der Biozide berücksichtigt wurde. Die Gentoxizität des Kühlwassers eines Unternehmens der chemischen Industrie im <i>umu</i>-Test konnte auf ein Biozid auf Basis von Isothiazolinonen und Bronopol zurückgeführt werden. Versuche zur Elimination von Bioziden im Standversuch mittels des Leuchtbakterientests ergaben eine deutliche Abhängigkeit von der Inokulumkonzentration und ermöglichten eine bessere Einschätzung der Eliminationsfaktoren biologischer Abbau und Adsorption. Die Bilanzierung der Chemikalienfrachten bestätigte, dass die Hauptmengen in offenen industriellen Kühlanlagen anfallen, während lediglich in <10% der Anlagen mit Durchflussskühlung überhaupt Konditionierungsmittel eingesetzt wurden. Eine Hochrechnung der Verbrauchsdaten für Deutschland ergab Gesamtfrachten von rd. 4.000 t/a an oxidativen sowie 125 t/a an nicht oxidativen Bioziden. Hinzu kommen rd. 1.500-2.200 t/a an Phosphonsäuren, 45-135 t an Molybdat und 113-216 t an Zink. Zu den eingesetzten Chemikalien wurden Stoffdatensätze erstellt, die eine erste Abschätzung der Umweltrelevanz unter Verwendung verschiedener Ansätze der Risikobewertung ermöglichen.		
17. Schlagwörter Kühlwasser, Konditionierungsmittel, Biozide, Abbaubarkeit, Inaktivierung, Phosphonate, Phosphonsäuren, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, Zink, Biotest, Ökotoxizität, Gentoxizität, Leuchtbakterientest, Daphnientest, umu-Test, Ames-Test, Bilanzierung, Fracht,		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 000298	2. Water economy	3.
4. Report Title Use of environmentally compatible cooling water treatment chemicals		
5. Autor(s) (Family Name(s), First Name(s)) Gartiser, Stefan; Urich, Elke;		6. Report Date
		7. Publication Date
8. Performing Organisation(s) (Name, Address) Hydrotox GmbH Boetzinger Str. 29 D-79111 Freiburg		9. UFOPLAN-No. 200 24 233
		10. No. of Pages 106 + 91 (annex)
		11. No. of References 103 + 71 (annex)
12. Sponsoring Agency (Name, Address) German Federal Environmental Agency t Postfach 33 00 22, D-14191 Berlin (Germany)		13. No. of Tables 20
		14. No. of Figures 11
15. Supplementary Notes This project was commissioned in form of a grant on the basis of costs as partial financing to the recipients (Grant Decision Z 1.6-25106/182 of 31.01.00)		
In Germany about 32 billion m³/a cooling water are discharged from industrial plants and power industry. These are conditioned partly with biocides, scaling and corrosion inhibitors. Within the research project the significance of cooling water chemicals was evaluated, identifying the chemicals from product information, calculating their loads from consumption data of more than 180 cooling plants and investigating the basic data needed for an environmental hazard assessment. Additionally, the effects of cooling water samples and products were determined in biological test systems. Batch tests were performed under defined conditions in order to measure the inactivation of cooling water biocides. Generally the cooling water samples only showed low ecotoxicity, considering the inactivation time of the biocides. With systematic backtracking, the genotoxicity of the cooling water from one company in the <i>umu</i>-test could be attributed to one biocide with Isothiazolinones and Bronopole as ingredients. The inactivation of biocides, as measured with the luminescent bacteria toxicity test, showed a strong correlation with the inoculum concentration and enabled a better estimation of the importance of the elimination factors degradation and adsorption. The balance of chemical loads confirmed that the principal amounts came from open recirculation cooling systems, whereas only <10% of the plants with once-through cooling water used conditioning chemicals at all. The extrapolation of consumption data for Germany resulted in total loads of about 4.000 t/a oxidative and 125 t/a non oxidative biocides. Additionally an input of about 1.500-2.200 t/a phosphonic acids, 45-135 t/a molybdate and 113-216 t/a zinc was calculated. Basic substance data sheets were documented for all chemicals applied, enabling first assessments of environmental relevance using several approaches of hazard assessment.		
17. Keywords cooling water, treatment chemicals, biocide, degradation, elimination, phosphonates, phosphonic acids, polycarboxylates, polycarbonic acids, zinc, bioassay, ecotoxicity, genotoxicity, <i>Vibrio fischeri</i> assay, <i>Daphnia</i> test, <i>umu</i> -assay, Ames test, balance, load		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	5
2	Kenntnisstand	6
2.1	Grundlagen	6
2.2	Mengenbetrachtung	7
2.3	Anforderungen an die Kühlwassereinleitung	9
2.4	Generelle Umweltbelastungen durch Kühlsysteme	10
2.5	Kühlwasserkonditionierung	12
2.5.1	Dispergiermittel und Härtestabilisatoren	12
2.5.2	Korrosionsinhibitoren	13
2.5.3	Biozide	14
3	Aufgabenstellung und Untersuchungsstrategie	18
4	Methoden	20
4.1	Laboruntersuchungen	20
4.1.1	Kühlwasserproben	20
4.1.2	Produktuntersuchungen	24
4.1.3	Chemische Parameter	24
4.1.4	Leuchtbakterientest nach DIN 38412-34 und Nr. 404 der AbwV	24
4.1.5	Algentest nach DIN 38412-33 und Nr. 403 der AbwV	25
4.1.6	Daphnientest nach DIN 38412-30 und Nr. 402 der AbwV	25
4.1.7	Ames-Test in Anlehnung an DIN 38415-4	25
4.1.8	<i>umu</i> -Test nach DIN 38415-3 und Nr. 410 der AbwV	26
4.1.9	Elimination von Bioziden	27
4.2	Bilanzierung	28
4.2.1	Beschaffung der Produktunterlagen	28
4.2.2	Bilanzierung der Einträge an Kühlwasserchemikalien	29

4.2.3	Abschätzung der Jahresfrachten für Deutschland	31
4.3	Literatur- und Datenbankrecherchen	33
5	Ergebnisse	36
5.1	Kühlwasseruntersuchungen.....	36
5.2	Produktuntersuchungen.....	38
5.2.1	Öko- und Gentoxizität	38
5.2.2	Identifizierung der Ursache der Gentoxizität in Betrieb 6.....	38
5.2.3	Abnahme der bioziden Wirkung im Leuchtbakterientest.....	41
5.3	Auswertung der Produktunterlagen	52
5.4	Auswertung der Fragebögen	53
5.4.1	Offene Kreislaufkühlung	54
5.4.2	Durchflussskühlung	56
5.4.3	Geschlossene Kreislaufkühlung.....	58
5.4.4	Abschätzung der Gesamtfrachten für Deutschland	58
5.4.5	Gesamtbetrachtung und Vergleich	64
5.5	Eliminierung von Chemikalien in Kühlsystemen und Kläranlagen	70
5.6	Behördliche Überwachung von Kühlwassereinleitungen	70
5.7	Literatur- und Datenbankrecherchen	71
6	Bewertung	74
6.1	Beschaffenheit von Kühlwasser.....	74
6.2	Emissionspfad von Kühlwasserchemikalien	75
6.3	Eliminationsverhalten von Kühlwasserbioziden	75
6.4	Wirkstoffauswahl.....	77
6.4.1	Biozide	77
6.4.2	Kühlwasserkonditionierungsmittel.....	82

7	Empfehlungen.....	89
7.1	Energiesparmaßnahmen	89
7.2	Technische Lösungen.....	89
7.3	Prozessführung.....	91
7.4	Bewertung und Auswahl von Kühlwasserchemikalien	93
7.4.1	Wassergefährdungsklassen, VCI-Konzept für offene Kühlsysteme.....	93
7.4.2	"Benchmarking"-Konzept.....	94
7.4.3	Anlagenspezifische Bewertung von Kühlwasserchemikalien.....	95
7.4.4	TEGEWA-Konzept für Indirekteinleiter	96
7.4.5	Ausblick	96
8	Quellenangaben.....	99
9	Danksagung	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kühlwassereinleitungen nach Einzugsgebieten (1995) [Mio. m ³].....	7
Tabelle 2: Abflussbilanz der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1992.....	7
Tabelle 3: Verhältnis genutztes/abgeleitetes Kühlwasser (1995).....	9
Tabelle 4: Kenndaten der untersuchten Betriebe.....	23
Tabelle 5: Bestimmung der Elimination von Kühlwasserbioziden	28
Tabelle 6: Zusammenfassung der Abwasseruntersuchungen	37
Tabelle 7: Ergebnisse der Produktuntersuchungen	39
Tabelle 8: Ursache der Gentoxizität im Kühlwasser von Betrieb 6	40
Tabelle 9: Dosierung von Bioziden in der Kreislaufkühlung.....	42
Tabelle 10: Versuchsübersicht zum Abklingverhalten von Kühlwasserbioziden	43
Tabelle 11: Elimination von BCDMH in Abhängigkeit vom Inokulum	50
Tabelle 12: Kenndaten der erfassten Kühlanlagen	53
Tabelle 13: Gesamtmengen der erfassten Chemikalien in der offenen Kreislaufkühlung	55

Tabelle 14: Verbrauchsdaten in Anlagen mit Durchflussskühlung.....	57
Tabelle 15: Kühlwassernutzung von Wärmekraftanlagen (1995).....	60
Tabelle 16: Konzentrationen kontinuierlich eingesetzter Konditionierungsmittel (Konzentration im Kreislaufwasser in mg/l).....	61
Tabelle 17: Chemikalieneinsatz in der offenen Kreislaufkühlung in Deutschland.....	63
Tabelle 18: Gesamtfracht von Kühlwasserchemikalien in der Durchfluss- kühlung der Lebensmittelindustrie	64
Tabelle 19: Vergleich der geschätzten Verbrauchsdaten einiger Biozide mit anderen Ländern (Angaben in kg/a Wirkstoffbasis)	69
Tabelle 20: Summarische Bewertung der Ökotoxizität und Abbaubarkeit von Kühlwasserchemikalien	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Untersuchungsstrategie	19
Abbildung 2: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von Isothiazolinonen.....	44
Abbildung 3: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von QAV	45
Abbildung 4: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von DBNPA (10 mg/l)	46
Abbildung 5: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von DBNPA (48 mg/l)	46
Abbildung 6: Leuchtbakterienhemmung von Glutardialdehyd (30-160 mg/l).....	48
Abbildung 7: Leuchtbakterienhemmung von Glutardialdehyd (30-1000 mg TS/l)	48
Abbildung 8: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von Bronopol	49
Abbildung 9: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von BCDMH (4 mg/l)	51
Abbildung 10: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von BCDMH (37 mg/l)	51
Abbildung 11: Anteil der bioziden Wirkstoffe in 101 Produkten	52

Abkürzungsverzeichnis

AbwV	Abwasserverordnung
AMPA	Aminomethylenphosphonsäure
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
ATMP	Aminotrimethylenphosphonsäure
ATV	Abwassertechnische Vereinigung e. V.
BAT	Best available techniques = beste verfügbare Techniken
BCDMH	1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BIG	Brandweerinformatiecentrum Gevaarlijke Stoffen
BUA	Beratergremium für umweltrelevante Schadstoffe
CAS	Chemical Abstracts
CHEMIS	Chemikalieninformationssystem des BgVV
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBNPA	Dibromnitrilopropionamid
DTPMP	Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure
DOSE	Dictionary of Substances and Their Effects
ECDIN	Environmental Chemicals Data and Information Network
EnviChem	Data Bank of Environmental Properties of Chemicals
EC ₅₀	50% Effektkonzentration
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDTMP	Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure
EQS	Environmental Quality Standard = Umweltqualitätsziele
EU	Europäische Union
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften
GSBL	Gemeinsame Stoffdatenbank Bund/Länder
G _A	Kleinste Verdünnungsstufe, ab der eine Hemmwirkung der Algenbiomasseproduktion unter 20% gemessen wird.
G _{EA}	Kleinster Verdünnungsfaktor, bei dem im Ames-Test eine Induktionsdifferenz gegenüber der Lösemittelkontrolle von <80 (TA100) bzw. <20 Revertanten (TA98) bestimmt wird
G _{EU}	Kleinster Verdünnungsfaktor, bei dem im <i>umu</i> -Test eine Induktionsrate <1,5 gemessen wird

VIII

G _L	Kleinsten Verdünnungsfaktor, ab dem die Lichtemission der Leuchtbakterien um weniger als 20% gehemmt wird
G _D	Kleinsten Verdünnungsfaktor, ab dem 90% der Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten
HSDB	Hazardous Substances Data Bank
HEDP	Hydroxyethandiphosphonsäure
IR	Induktionsrate im Ames- und <i>umu</i> -Test
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVU-Richtlinie	EU-Richtlinie integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
KBwS	Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC ₅₀	50% letale Konzentration
MG	Molekulargewicht
MQ	Mittlere Abfluss
NTA	Nitrilotriacetat
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OSPAR	Oslo/Paris Convention for the protection of the marine environment of the North East Atlantic
PBTC	Phosphonobutantricarbonsäure
PEC	Predicted environmental concentrations
PNEC	Predicted no effect concentration
QAV	quarternäre Ammoniumverbindungen
RTECS	Register of Toxic Effects of Chemical Substances
SCAS-Test	Semi-continuous activated sludge Test
TEGEWA	Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V.
VCI	Verband der Chemischen Industrie
VGB	Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V.
WF	Wachstumsfaktor im <i>umu</i> -Test
WGK	Wassergefährdungsklasse
VwVwS	Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe

0 Zusammenfassung

In Kraftwerken und industriellen Prozessen wird bei der Nutzung und Umwandlung von Energie Abwärme erzeugt, die über Kühlsysteme aus den Prozessen abgeführt werden muss. Als wichtigstes Wärmeträgermedium wird hierfür Wasser eingesetzt. In Deutschland werden etwa 27 Mrd. m³/a Kühlwasser aus Kraftwerken überwiegend mit Durchflussskühlung abgeleitet. Aus industriellen Kühlanlagen kommen etwa 5 Mrd. m³ hinzu, wobei rd. 376 Mio. hiervon aus Anlagen mit offener Kreislaufkühlung stammen. Bei gleicher Kühlleistung beträgt der Wasserverbrauch in der offenen Kreislaufkühlung nur etwa 2-5% des Bedarfs für die Durchflussskühlung. Allerdings muss das Zusatzwasser meistens mit Bioziden, Härtestabilisatoren, Dispergatoren und/oder Korrosionsschutzmitteln konditioniert werden, um Betriebsstörungen durch Ablagerungen (Scaling), Korrosion und Biomassewachstum (Fouling) zu verhindern.

Im Rahmen des Projektes wurden die Einträge von Kühlwasserchemikalien bewertet, indem die eingesetzten Chemikalien aus Produktunterlagen ermittelt, die Einträge an Kühlwasserchemikalien über Verbrauchsdaten in über 180 Kühlanlagen bilanziert und die für eine Bewertung der Umweltrelevanz erforderlichen Basisdaten recherchiert wurden. Darüber hinaus wurden 12 Kühlwasserproben aus 7 Betrieben sowie 11 Produkte hinsichtlich ihrer biologischen Effekte untersucht. Die Inaktivierung von acht Kühlwasserbioziden wurde anhand der Abnahme der Leuchtbakterientoxizität im Standversuch bei unterschiedlichen Inokulumkonzentrationen (30-1000 mg TS/l) bestimmt.

Die Ökotoxizität der untersuchten Kühlwasserproben im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest war meist gering, wenn die Inaktivierungszeit der Biozide berücksichtigt wurde. Die Gentoxizität des Kühlwassers eines Unternehmens der chemischen Industrie im *umu*-Test konnte auf ein Biozid auf Basis von Isothiazolinonen und Bronopol zurückgeführt werden. Im Ames-Test zeigte keine der untersuchten Kühlwasserproben Auffälligkeiten, obwohl einige Produkte auf Basis von Isothiazolinonen im Ames-Test mutagen waren. Versuche zur Elimination von Bioziden im Standversuch mittels des Leuchtbakterientests ergaben, dass Isothiazolinone und quarternäre Ammoniumverbindungen (QAV) mit Zunahme der Inokulumkonzentration aufgrund ihrer Adsorption an den Belebtschlamm deutlich besser eliminiert

werden. Beim 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid (DBNPA) war hingegen die Zunahme der Hydrolyse mit dem pH-Wert geschwindigkeitsbestimmend. Der Abbau von Glutaraldehyd verlief weitgehend unabhängig von der Inokulumkonzentration. Von den oxidativen Bioziden zeigte Bromchlordimethylhydantoin (BCDMH) nur eine geringe Abhängigkeit von der Inokulumkonzentration, während Bronopol bei geringem TS-Gehalt auch nach 8 Tagen eine deutliche Toxizität zeigte. Die Randbedingungen für die Bestimmung von Abklingkurven, über die gemäß Anhang 31 der Abwasserverordnung der Zeitraum festgelegt wird, für den die Abflutung nach einer Stoßbehandlung mit nicht oxidativen Bioziden zu schließen ist, sind daher genauer zu definieren. Abklingkurven, die unter den Versuchsbedingungen des VCI-Arbeitskreises "Biozide in Kühlkreisläufen" mit hoher Inokulumkonzentration (Belebtschlamm, 500 mg TS/l) erstellt wurden, begünstigen die Elimination durch Adsorption und entsprechen vom Design einem inhärenten Abbautest. Vergleichbar hohe Biomassekonzentrationen finden sich in Kühlkreisläufen normalerweise nicht. Wenn, insbesondere zur Bewertung von Direkteinleitungen, zusätzliche Informationen hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit gefordert werden, sollten Ergebnisse zur leichten biologischen Abbaubarkeit und/oder Abklingkurven mit niedrigerer Inokulumkonzentrationen (z.B. 30 mg TS/l entsprechend den Bedingungen der OECD 301 Tests auf "readily biodegradability") angefordert werden.

Die Bilanzierung der Chemikalienfrachten bestätigte, dass die Hauptmengen in offenen industriellen Kreislaufkühlanlagen anfallen, während lediglich in weniger als 10% der Anlagen mit Durchflussskühlung überhaupt Konditionierungsmittel eingesetzt werden. Eine Hochrechnung der Verbrauchsdaten für Deutschland ergab Gesamtfrachten von rd. 4.000 t/a an oxidativen (überwiegend Chlor, Chlorabspalter, BCDMH und Wasserstoffperoxid) sowie 125 t/a an nicht oxidativen Bioziden (überwiegend Isothiazolinone, DBNPA und QAV). Hinzu kommen rd. 1.500-2.200 t/a an Phosphonsäuren, 45-135 t an Molybdat und 113-216 t an Zink.

Die Erhebungen an realen Kühlanlagen zeigten, dass noch ein deutliches Verbesserungspotential besteht. In 34 der erfassten 110 Anlagen mit offener Kreislaufkühlung wurde Grundwasser und in 12 Anlagen Trinkwasser (in drei Anlagen sogar mehr als 100.000 m³ Trinkwasser pro Jahr) für Kühlzwecke verwendet. Abweichend von den Vorgaben des Anhangs 31 wurden in einigen Anlagen mit offener Kreislaufkühlung und Durchflussskühlung kontinuierlich Biozide zugegeben. Hierunter war ein salz-

wassergekühltes Kraftwerk sowie Betriebe der chemischen und Lebensmittelindustrie. Bei letzteren sind jedoch hygienische Vorgaben (Produktschutz) und weniger die Verhinderung von Biofouling maßgebend. Die Entsorgung des Umlaufwassers geschlossener Kühltürme erfolgte nach Angaben der Betreiber oftmals über die kommunalen Kläranlagen, im Einzelfall auch über Direkteinleitungen. Für zwei Drittel der Kühlanlagen mit Biozideinsatz lagen keine Leuchtbakterientestergebnisse vor, obwohl über 40% hiervon direkt einleiten. Nur in Einzelfällen wurde angegeben, dass zumindest Abklingkurven zu den eingesetzten Bioziden vorlägen. Im Regelfall wird lediglich der Zeitraum, für den die Abflutung des Kühlwassers nach einer Stoßbehandlung mit Bioziden zu schließen ist, in Absprachen mit den Herstellerfirmen von Konditionierungsmitteln festgelegt.

Es sind aber auch Praxisbeispiele dokumentiert, bei denen der Chemikalieneinsatz bereits durch einfache technische oder organisatorische Maßnahmen (Reinigung, Beschattung von Kühltürmen) um bis zu 90% reduziert werden konnte.

Zu den eingesetzten Chemikalien wurden Stoffdatensätze auf Grundlage umfangreicher Literatur- und Datenbankrecherchen erstellt, die eine erste Abschätzung der Umweltrelevanz ermöglichen. Zu einigen Wirkstoffen (u.a. Butylbenzotriazol, Chlortolyltriazol, Tetraalkylphosphoniumchlorid) bestehen erhebliche Datenlücken. Mit Hinweis auf das Referenzdokument der EU-Kommission zur "Anwendung der besten verfügbaren Techniken in industriellen Kühlsystemen" werden verschiedene Ansätze zur Auswahl und Optimierung des Einsatzes von Kühlwasserchemikalien beschrieben. Es wird deutlich, dass diese nicht von den komplexen wärmetechnischen Prozessen, dem Wasserdargebot und den örtlichen Gegebenheiten getrennt betrachtet werden dürfen. Es wird vorgeschlagen, für die Bewertung von Kühlwasserchemikalien emissions- und immissionsbezogene Kriterien zu kombinieren. Vorteile emissionsbezogener Ansätze auf Grundlage der Einstufung in Wassergefährdungsklassen anhand von Gefahrensätzen des Gefahrstoffrechts sind, dass neben der aquatischen Ökotoxizität auch andere Schutzgüter, wie Gesundheitsaspekte und der Bodenschutz berücksichtigt werden. Zudem wird eine unzureichende Datenlage aus Vorsorgegründen in der Bewertung mitberücksichtigt. Um das Hauptaugenmerk auf die emittierten Frachten zu lenken, müssten jedoch sowohl die Einsatzmengen als auch die Elimination in der Kühlanlage sowie (für Indirekteinleiter) in der kommunalen Kläranlage stärker berücksichtigt werden, wie es das TEGEWA-

Konzept für Indirekteinleiter vorsieht. Vorteile immissionsbezogener Ansätze wie des "Benchmarking"-Konzeptes auf Grundlage der erwarteten Umwelt- und Effektkonzentrationen sind, dass substanzinhärente Eigenschaften wie Abbaubarkeit und Ökotoxizität verknüpft und die örtlichen Gegebenheiten berücksichtigt werden. Allerdings liegt der Fokus auf der aquatischen Ökotoxizität und den aus der Chemikalienbewertung abgeleiteten Qualitätszielen für Oberflächenwasser, so dass das Gebot der Frachtminimierung bei ausreichender Wasserführung des Vorfluters zurücktritt. Eine denkbare Weiterentwicklung des "Benchmarking"-Konzeptes besteht in der Bestimmung von Toxizitätsfrachten ($\text{toxicity loads} = \text{Effektkonzentrationen} \times \text{Fracht}$). Voraussetzung für eine Bewertung von Kühlwasserchemikalien ist eine eindeutige Zuordnung der eingesetzten Chemikalien in den Produktunterlagen und die Schließung vorhandener Datenlücken.

1 Einleitung

In Kraftwerken und in vielen industriellen Prozessen wird bei der Nutzung und Umwandlung von Energie Abwärme erzeugt, die aus den Prozessen abgeführt werden muss. Aufgrund der hohen Wärmekapazität wird hierbei oftmals Wasser als Wärmeträger genutzt. Neben Oberflächenwasser aus Flüssen und Seen werden auch Meer-, Grund- und Trinkwasser oder betriebliche Wässer für Kühlzwecke verwendet. Zusätzlich zu den organischen und anorganischen Bestandteilen dieser Wässer gelangen aufgrund der hohen Luftdurchsätze bei Kühltürmen auch Luftverschmutzungen in das Kühlwasser, die zu Ablagerungen, mikrobiologischem Wachstum und Korrosionsprozessen führen können. Um dem entgegen zu wirken wird das Kühlwasser oftmals aufbereitet und/oder mit Dispergiermitteln, Korrosionsschutzmitteln und Bioziden konditioniert. Da eine Abwasserbehandlung von Kühlwässern nicht üblich ist, gelangen diese Chemikalien in den Abwasserkanal oder bei Direkteinleitern unmittelbar in die Vorfluter.

Im Rahmen des Projektes sollte eine systematische Bewertung der Einträge von Kühlwasserchemikalien in Oberflächengewässer der Bundesrepublik Deutschland erhoben werden. Hierzu wurden die eingesetzten Chemikalien aus Produktunterlagen ermittelt, die Einträge an Kühlwasserchemikalien über Verbrauchsdaten in über 180 Kühlanlagen bilanziert und die für eine Bewertung der Umweltrelevanz erforderlichen Basisdaten recherchiert. Darüber hinaus wurden Kühlwasserproben bzw. Produkte hinsichtlich ihrer biologischen Effekte untersucht und die Abnahme der bioziden Wirkung von Kühlwasserbioziden im Standversuch unter definierten Bedingungen bestimmt.

2 Kenntnisstand

2.1 Grundlagen

Bei den Kühlsystemen unterscheidet man zwischen Durchlaufkühlung, offener und geschlossener Kreislaufkühlung und deren Kombinationen (Held und Schnell 2000, Anonym 2001c). Unter Durchlaufkühlung versteht man den Gebrauch von Kühlwasser ohne Rückführung, d. h. das erwärmte Kühlwasser wird direkt in ein Gewässer abgeleitet. Oftmals wird die Durchlaufkühlung in Kombination mit einem Kühlturm verwendet, in dem das Kühlwasser verrieselt wird, um einen Teil der Wärme über die Verdunstungskühlung abzuführen (=Ablaufkühlung). Der Kühlwasserbedarf der Durchlaufkühlung ist groß. Als Faustzahl für Kraftwerke muss beispielsweise bei einer Aufwärmspanne von 10°C mit rd. 3,5 m³/s Wasserbedarf je 100 MW installierter elektrischer Leistung gerechnet werden (Fichte et al. 2000).

Unter offener Kreislaufkühlung versteht man einen zur Luft offenen Kühlkreislauf, wobei das zur Kühlung benutzte Wasser hauptsächlich durch Verdunstung abkühlt. In erster Näherung kann angenommen werden, dass bei der offenen Kreislaufkühlung 70% der Wärmemenge über Verdunstung entzogen werden. Die Verdunstung ist abhängig von der Kühlleistung und den klimatischen Bedingungen. Als Faustzahl kann für Mitteleuropa ein Verdunstungsverlust von 1,1% bis 1,6% des Wassermengenstroms (Umlaufwasser) je 10°C Temperaturerhöhung angenommen werden (Fichte et al. 2000, Sommer 1988). Hinzu kommen Spritzwasserverluste von rd. 0,1% des Wassermengenstroms. Hierbei werden die Kühlwasserbestandteile üblicherweise um den Faktor 2-4 aufkonzentriert, wobei der Eindickungsfaktor über die Abflutung (Ableitung des Kühlwassers in den Vorfluter oder die Kläranlage) eingestellt wird. Die Verdunstungsverluste und die Abflutung werden durch Zusatzwasser ersetzt, wobei bei gleicher Kühlleistung lediglich 2-5% des für die Durchlaufkühlung benötigten Frischwassers verbraucht werden.

Ferner gibt es geschlossene Kühlsysteme (Trockenkühltürme), die abwasserfrei betrieben werden und üblicherweise bei einem Prozesstemperaturniveau oberhalb 50°C eingesetzt werden. Bei Hybridkühlsystemen werden Verfahren der Nasskühlung und der Trockenkühlung kombiniert.

2.2 Mengenbetrachtung

Die Einleitung von Kühlwässern in Oberflächengewässer stellt eine wesentliche wasserwirtschaftliche Größe dar. Aus der Wasserhaushaltsbilanz geht hervor, dass rund 40% des abflussbildenden Niederschlags in Deutschland für Kühlzwecke verwendet wird, wobei sich aufgrund regionaler Industrieschwerpunkte und der variierenden Wasserführung der Hauptvorfluter deutliche Unterschiede in den Flussgebieten ergeben. So liegt der Kühlwasseranteil von Elbe und Rhein bei über 60%, der Anteil der Donau hingegen lediglich bei rd. 10% (Tabelle 1; Tabelle 2).

Tabelle 1: Kühlwassereinleitungen nach Einzugsgebieten (1995) [Mio. m³]

Einzugsgebiet	Donau	Rhein	Maas	Ems	Weser	Elbe	Küste und Meer	Oder	Summe
Kühlwassereinleitungen des Bergbaus und verarbeitenden Gewerbes	536,7	3.621,7	17,1	34,8	175,9	597,4	16,7	45,5	5.045,9
davon Direkteinleiter	500,5	3.527,7	15,1	33,0	156,4	532,8	15,6	45,4	4.826,4
davon Indirekteinleiter	36,3	93,9	2,0	1,8	19,6	64,6	1,2	0,1	219,4
Kühlwassereinleitungen der Wärmekraftwerke für die öffentliche Versorgung	1.974,6	12.603,0	k.a.	62,1	4.647,8	7.178,9	880,3	1,0	27.347,7

Quelle: Statistisches Bundesamt Fachserie 19, Reihe 2.2, 1998, umgerechnet

Maas=Summe der Abwässer von Rur, Schwalm und Niers

Tabelle 2: Abflussbilanz der Bundesrepublik Deutschland für das Jahr 1992

	Donau	Rhein	Maas	Ems	Weser	Elbe	Küste und Meer	Oder	Summe
mittlerer Zufluss in die BRD [m ³ /s]	579	1225				253		nicht bekannt	2057
mittlerer Abfluss aus der BRD [m ³ /s]	1346	2043	32	111	347	610	201	11	4701
Abfluss vom Gebiet der BRD [m ³ /s]	767	818	32	111	347	357	201	11	2644
Kühlwassereinleitungen insgesamt [m ³ /s]	80	514	1	3	153	247	28	1	1027
Anteil Kühlwasser am MQ inkl. der Zuflüsse in die BRD	6%	25%				40%	14%	nicht bekannt	22%
Anteil Kühlwasser am MQ vom Gebiet der BRD	10%	63%	2%	3%	44%	69%	14%	13%	39%

Quellen: Statistisches Bundesamt Fachserie 19, Umweltökonomische Gesamtrechnungen, August 1994

Statistisches Bundesamt Fachserie 19, Reihe 2.2, 1998, in m³/s umgerechnet

MQ = mittlerer Abfluß im Jahr 1992, bezogen auf das Gesamteinzugsgebiet des jeweiligen Flußgebietes

Die Wärmekraftwerke für die öffentliche Versorgung haben mit rd. 84% den größten Anteil an den Kühlwassereinleitungen. Nur 219 Mio. m³ Kühlwasser aus meist kleineren Betrieben werden indirekt über kommunale Kläranlagen eingeleitet, so dass der Kühlwasseranteil im kommunalen Abwasser 2-3 Vol.% beträgt. Der überwiegende

Anteil des Kühlwassers (>99%) wird demnach direkt in die Vorfluter eingeleitet. Die in der Kühlwasserkonditionierung eingesetzten Chemikalien gelangen somit unmittelbar in den Vorfluter, so dass von diesen ein besonderes Risikopotential ausgehen kann, sofern sie nicht im Kühlsystem selbst eliminiert werden.

Bei Betrachtung der verschiedenen Kühlwasser einleitenden Branchen (vgl. Tabelle 3) wird deutlich, dass neben den Wärmekraftwerken für die öffentliche Versorgung insbesondere die chemische Industrie, der Bergbau und die Metallindustrie Haupt-einleiter sind. Aus dem Verhältnis zwischen dem genutzten und dem abgeleiteten Kühlwasser errechnet sich ein "Nutzungsfaktor". Dieser Faktor vermittelt einen Eindruck, wie hoch der Anteil der offenen Kreislaufkühlsysteme in den jeweiligen Branchen ist (Die Angaben zur Kühlwassernutzung umfassen auch die im Kreislauf umgewälzten Mengen und die Mehrfachnutzung für verschiedene Zwecke).

Tabelle 3: Verhältnis genutztes/abgeleitetes Kühlwasser (1995)

	als Kühlwasser genutztes Wasser		
	als Kühlwasser genutztes Wasser	unbehandelt abgeleitetes Kühlwasser	Nutzungsfaktor *)
	*1000 m ³	*1000 m ³	
Wärme- und Kälteanlagen für öffentliche Versorgung	61.759.994	27.347.665	2,3
Bergbau u. Gew. v. Steinen und Erden	5.616.335	812.998	6,9
Ernährungsgewerbe und Tabakverarbeitung	905.610	161.889	5,6
Textil- und Bekleidungsgewerbe	176.554	145.123	1,2
Ledergewerbe	4.170	317	13,2
Holzgewerbe	41.723	11.609	3,6
Papier-, Verlags- u. Druckgewerbe	683.511	390.528	1,8
Kokerei, Mineralölverarbeitung	2.415.387	127.419	19,0
Chemische Industrie	11.333.036	2.488.627	4,6
Herst. v. Gummi- u. Kunststoffwaren	640.606	65.111	9,8
Glasgewerbe, Keramik, Verarb. v. Steinen u. Erden	382.479	28.497	13,4
Metallerzeugung u. -bearb., Herst. v. Metallerzeugnissen	5.091.455	616.186	8,3
Maschinenbau	236.904	26.284	9,0
Herst. v. Büromaschinen, DV-Gerät. u. -Einr.; Elektrotechnik	393.444	59.964	6,6
Fahrzeugbau	1.143.730	108.069	10,6
Herst. v. Möbeln, Schmuck, Musikinstr.usw., Recycling	50.581	3.261	15,5
Summe industrielle Kühlsysteme	29.115.525	5.045.882	5,8
Gesamtsumme alle Kühlsysteme	90.875.519	32.393.547	2,8

Quelle: Statistisches Bundesamt Fachserie 19, Reihe 2.2, 1998

*) Der hier angegebene Nutzungsfaktor bezieht sich auf das abgeleitete Kühlwasser und nicht auf das Zusatzwasser!

2.3 Anforderungen an die Kühlwassereinleitung

Die Einleitung von Kühlwasser in Gewässer wird in Deutschland über den Anhang 31 zur Abwasserverordnung geregelt. Dieser legt u.a. fest, dass

- mit Ausnahme der Phosphonate und Polycarboxylate nur leicht abbaubare Komplexbildner eingesetzt werden dürfen,
- Chrom-, Quecksilber- und metallorganische Verbindungen sowie Mercaptobenzthiazol nicht abgeleitet werden dürfen,
- die Konzentrationen von Chlor, AOX, CSB, Phosphor und Zink begrenzt sind,

- die Stoßbehandlung mit mikrobiziden Stoffen in der Frischwasserkühlung auf oxidierend wirkende Biozide (Chlor, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid, Ozon) limitiert wird,
- die Abschlammung von Kühlwasser aus der Kreislaufkühlung nach einer Stoßbehandlung mit mikrobiziden Stoffen erst dann erfolgen darf, wenn die Bakterienleuchthemmung eine Verdünnungsstufe von $G_L=12$ nicht überschreitet.

Der Anhang 31 wird derzeit revidiert, er soll im Jahr 2002 in Kraft treten (Anonym 2001). Ein zugehöriges Hintergrundpapier (Entwurf des Bund/Länder GK 21/41 mit dem letzten Stand vom 17.12.2001) soll ebenfalls 2002 veröffentlicht werden.

Im Zuge der Umsetzung der EU-Richtlinie 96/61/EG über die "integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung" (IVU-Richtlinie) wurde ein umfangreiches "Referenzdokument zur Anwendung der besten verfügbaren Techniken ("best available techniques", BAT) in industriellen Kühlsystemen" erarbeitet, das über das Internet verfügbar ist (<http://eippcb.jrc.es>). Ziel der IVU-Richtlinie ist es, den Betrieb von Anlagen so zu optimieren, dass unter Berücksichtigung der Energieeffizienz und Abfallvermeidung keine erheblichen Umweltverschmutzungen verursacht werden. Hierbei sollen Maßnahmen zur Entlastung eines Umweltkompartiments (z.B. Wasser) nicht zu Belastungen eines anderen (z.B. Luft) führen. Das Referenzdokument bietet eine umfangreiche Dokumentation zur Auswahl von Kühlsystemen, zu technischen Beschreibungen und zu potentiellen Umweltauswirkungen. Es wird deutlich, dass das Kühlsystem nicht getrennt vom industriellen Prozess und vom Standort betrachtet werden darf. Durch Optimierung des Gesamtprozesses können oftmals erhebliche Energiemengen eingespart werden, zudem sollte die überschüssige Energie so weit wie möglich - beispielsweise für Fernwärme - genutzt werden. Obwohl im Referenzdokument Ansätze zur Bewertung des Chemikalieneinsatzes in Kühlsystemen beschrieben sind (vgl. 7.4), fehlt bislang eine systematische Darstellung der hierfür benötigten Grunddaten sowohl auf der Eintragsseite (Verbrauchsdaten) als auch auf der Stoffseite (Abbaubarkeit, Ökotoxizität, Gentoxizität, Bioakkumulation).

2.4 Generelle Umweltbelastungen durch Kühlsysteme

Beim Betrieb von Kühlanlagen besteht ein komplexes Spannungsfeld verschiedener Nutzungsinteressen und Umweltkonflikte. Der Wasserverbrauch ist bei der Durch-

flussskühlung am höchsten und kann bei größeren Kraftwerken mehrere m^3/s betragen. In Abhängigkeit von den Maschenweiten der Rechen im Zulauf zur Kühlanlage und der Fließgeschwindigkeit können erhebliche Mengen insbesondere von Jungfischen angesogen und getötet werden (bis zu 25 Fische je 1000 m^3 , (Anonym 2000). Die Temperaturerhöhung in den Oberflächengewässern führt zu einer Abnahme der Sauerstofflöslichkeit im Wasser bei gleichzeitiger Erhöhung der Stoffwechselaktivität. Da dies zu einer Verschiebung des Artenspektrums in den Gewässer führen kann (LAWA 1991), werden Wärmelastpläne für die Gewässer aufgestellt. Die EU-Richtlinie 78/659/EWG legt für Salmoniden- und Cyprinidengewässer u.a. maximal zulässige Temperaturerhöhungen ($1,5^\circ\text{C}$ bzw. 3°C) und Höchsttemperaturen ($21,5^\circ\text{C}$ bzw. 28°C , während der Laichzeit von Kaltwasserfischen für bestimmte Gewässer 10°C) fest (78/659/EWG 1978).

Bei Kühltürmen wird ein Großteil der Wärmelast über latente Wärme (Verdunstung) und eine Erhöhung der Lufttemperatur abgeführt, was zu Veränderungen des lokalen Mikroklimas führen kann (VDI 3784: 1986). Bei großer Kraftwerksleistung werden Naturzug-Nasskühltürme eingesetzt, bei denen die Bauhöhe für einen ausreichenden Auftrieb des Luftstroms sorgt. Bei Ventilatorenkühltürmen werden die benötigten Luftmengen hingegen mittels Zwangsbelüftung durch Ventilatoren zugeführt, für deren Betrieb elektrische Energie aufgebracht werden muss (entsprechend 0,5-2% der abgeführten Wärmemenge, (Anonym 2000). Bei der offenen Kreislaufkühlung ist der Wasserverbrauch gegenüber der reinen Durchlaufkühlung bei gleicher Kühlleistung üblicherweise um ca. 95%-98% reduziert, gleichzeitig erhöht sich jedoch die für die Pumpen aufzubringende elektrische Energie um etwa 50% auf ca. 1,5% der abgeführten Wärmemenge. Die Verdunstungsverluste können mit rund 0,4-0,7 l/s je 1000 MW elektrische Leistung angenommen werden (Wunderlich 1978b). Dies führt zu einer Aufkonzentration der Wasserinhaltsstoffe, so dass oftmals eine Aufbereitung des Wassers und/oder eine Konditionierung des Kühlwassers erforderlich ist, die wiederum zu einem Chemikalieneintrag in die Gewässer führt.

Vordringlichstes Ziel der Betriebsführung von Kühlanlagen ist jedoch deren Effizienz und der Schutz der Anlage gegenüber Ablagerungen (Scaling), Korrosion und Biomassewachstum (Fouling). Die Belagbildung auf der Kühlwasserseite eines Wärmetauschers oder einer Rohrleitung behindert den Wärmeübergang und erhöht den Druckverlust, so dass die Leistung deutlich herabgesetzt wird, was letztlich durch

einen höheren Wasserverbrauch bzw. erhöhtem Einsatz von Energie kompensiert werden muss. So verschlechtert eine Kalkablagerung von 0,5 mm den Wärmeübergang in Kondensatoren um etwa 20% (Todutza und Steinlein 1990). Durch Korrosionsvorgänge können nicht nur die Anlagen geschädigt werden, sondern es erhöht sich auch die Gefahr von produktionsseitigen Leckagen. Zudem belasten die Korrosionsprodukte letztlich ebenfalls die Gewässer.

Eine Kontrolle des Biomassewachstums wird auch mit dem Ziel durchgeführt, die von Kühlanlagen ausgehenden mikrobiologischen Risiken zu minimieren. So ist bekannt, dass wärmeliebende, humanpathogene Keime, insbesondere *Legionella pneumophila*, der Auslöser einer schweren Lungenentzündung (Legionärskrankheit), in Kühlanlagen vorkommen (States et al. 1987, Kusnetsov et al. 1997, Werner und Pietsch 1991, Howland und Pope 1983, Kusnetsov et al. 1993). Es liegen Richtlinien für die Legionellenbekämpfung in Kühlsystemen vor (Anonym 2001a).

2.5 Kühlwasserkonditionierung

Zur Verhinderung von Ablagerungen in Kühlkreisläufen werden Dispergiermittel und Härtestabilisatoren eingesetzt. Ferner werden Korrosionsschutzmittel und Biozide angewendet, wobei zwischen den einzelnen Gruppen Übergänge bestehen (z.B. wirken Phosphate härtestabilisierend und korrosionsinhibierend).

2.5.1 Dispergiermittel und Härtestabilisatoren

Das Ausfällen von Salzen aufgrund der Überschreitung der Löslichkeit wird als Scaling bezeichnet. In Kühlsystemen sind insbesondere Ausfällungen von Calciumcarbonat und Calciumphosphat, in geringerem Umfang auch von Calciumsulfat und von Silikaten von Bedeutung. Die Wasserhärte kann durch gezielte Entkalkung (Fällung mit Calciumhydroxid) reduziert werden. Die Resthärte wird entweder durch Umwandlung der Carbonathärte in Nichtcarbonathärte mittels Säuren (überwiegend Salzsäure und Schwefelsäure) oder durch Zugabe von Härtestabilisatoren wie Orthophosphat, Polyphosphaten und Phosphonsäuren stabilisiert. Die leichte Hydrolysierbarkeit von Polyphosphaten zu Orthophosphat und die damit verbundene Gefahr von Calciumphosphatausfällungen führte zur Entwicklung von stabilen Phosphonsäuren, die unterstöchiometrisch zugesetzt werden (Andres et al. 1980). Die wichtigsten im Kühlwasserbereich eingesetzten Phosphonsäuren sind Aminotri-

methylenphosphonsäure (ATMP), Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP) und Phosphonobutantricarbonsäure (PBTC). Organische Polymere auf Basis von Polyacrylsäure, Polymetacrylsäure, Polymaleinsäure und Polyacrylamid (sogenannte Polycarboxylate) haben ebenfalls eine gewisse härtestabilisierende Wirkung und werden oftmals in Kombination mit Phosphonsäuren eingesetzt.

Die Gipshärte kann u.a. mit Carboxymethylcellulose stabilisiert werden. In geringerem Umfang werden auch Komplexbildner (NTA) eingesetzt; EDTA ist hingegen wegen der schlechten Abbaubarkeit de facto von der Anwendung ausgeschlossen.

Weitere Ablagerungen können durch Fällung von suspendierten organischen und anorganischen Partikeln und Eisenoxiden verursacht werden. Um dem entgegen zu wirken werden oftmals Dispergiermittel auf Basis der oben erwähnten Polycarboxylate sowie niedermolekularer anionischer Säuren (u.a. Succinate) eingesetzt. Zu unterscheiden sind Naturprodukte wie Lignine und Tannine und synthetische Polymere der Polyacryl-, Polymetacryl-, Polymaleinsäure sowie Sulfonate. Der Übergang zwischen den Härtestabilisatoren und den Dispergiermitteln ist fließend.

2.5.2 Korrosionsinhibitoren

Die Korrosion von Metallen wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff, den Salzgehalt (insbesondere Chloride) und einen niedrigen pH, aber auch durch Ablagerungen begünstigt oder ausgelöst. Bei der Sauerstoffkorrosion lösen sich an der Metalloberfläche, die als Anode fungiert, Metallionen, während als kathodische Reaktion Sauerstoff zum Hydroxidion reduziert wird und lokal einen hohen pH erzeugt (Anonym 1991). Von besonderer Bedeutung ist die mikrobiell induzierte Korrosion, die durch saure Stoffwechselprodukte sowie durch anoxische/anaerobe Verhältnisse im Inneren von Biofilmen verursacht wird. Sulfatreduzierende Bakterien der Gattung *Desulfovibrio* wirken korrosiv, indem sie Sulfat unter Bildung von Schwefelwasserstoff reduzieren. Letztgenannte haben in Kühlkreisläufen die größte Bedeutung (Koppensteiner 1973). Aber auch durch Schwefelbakterien (*Thiobacillus*), Eisenbakterien (*Ferrobacillus*, *Gallionella*) und nitrifizierende Bakterien (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*) kann Korrosion ausgelöst werden.

Passivierende (anodische) Korrosionsinhibitoren wie Phosphate, Phosphonate, Nitrit, Silikat und Molybdat bilden eine passivierende Schutzschicht auf der Metallober-

fläche. Der Einsatz von Chromat ist nicht mehr zulässig. Kathodische Inhibitoren wie Zink oder auch Calciumcarbonat, in gewissem Umfang auch Orthophosphat, bilden hingegen unlösliche, die Metalloberfläche schützende Ablagerungen, indem sie u.a. mit den korrosiven Hydroxylionen reagieren. Speziell für Kupfer und Kupferlegierungen werden 1,2,3-Triazole als Inhibitoren eingesetzt. Mercaptobenzthiazole dürfen gemäß Anhang 31 zur AbwV nicht mehr für diesen Zweck verwendet werden.

2.5.3 Biozide

Die durchschnittliche Temperatur in Kühlwasserkreisläufen beträgt etwa 35°C und liegt damit knapp unterhalb des Temperaturoptimums der meisten Mikroorganismen (Mattila-Sandholm und Wirtanen 1992). Biozide werden zur Kontrolle von biologisch induzierten Ablagerungen und Korrosionsvorgängen eingesetzt. Für Kühlwassersysteme sind Algizide, Bakterizide und Molluskizide relevant.

2.5.3.1 Biologie in Kühlsystemen

Das Wachstum der autotrophen Algen ist an das Vorhandensein von Mineralnährstoffen, Kohlendioxid und Lichtenergie gebunden, das Wachstum der heterotrophen Bakterien an organische Substanz, die sich aus abgestorbenen Algen und/oder der Vorbelastung des Wassers bzw. der Luft zusammensetzt. Prinzipiell können auch abbaubare Konditionierungsmittel als Kohlenstoffquelle fungieren. Viele Bakterien scheiden einen stark wasserhaltigen Schleim aus Polysacchariden aus, der zur Bildung von Biofilmen an Oberflächen führt (Biofouling). Biofilme verschlechtern den Wärmeübergang, fördern die Korrosion und erschweren die Bekämpfung mittels Bioziden. Protozoen wie Ciliaten oder Amöben besiedeln als Konsumenten entsprechend belastete Kühltürme, aber auch höhere Organismen wie Muscheln und Schnecken kommen in Kühltürmen vor und können zu ernsthaften Störungen führen.

In der Durchflusskühlung werden aufgrund der kurzen Aufenthaltszeit und der Forderung einer raschen Elimination schnell wirkende oxidative Biozide eingesetzt, in der offenen Kreislaufkühlung auch nicht oxidative, stabilere organische Biozide.

2.5.3.2 Oxidative Biozide

Das meist gebrauchte oxidierende Biozid ist aufgrund seiner Wirksamkeit bei niedrigem Preis Chlor bzw. Chlorbleichlauge (Natriumhypochlorit). Bei den in Kühlkreis-

laufen üblichen pH-Werten > 8 lässt die biozide Wirkung der hypochlorigen Säure (HOCl) als aktive Verbindung nach, während die hypobromige Säure auch bei pH 9 noch wirksam ist. Die hypobromige Säure wird in der Regel vor Ort durch Zugabe von Natriumbromid zu Natriumhypochlorit (NaOCl) erzeugt. Die Anwendung freier Halogene als Biozid führt in Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung (u.a. DOC- und Ammoniumkonzentration), vom pH-Wert und der Kontaktzeit zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten wie Trihalomethane, Chlor- und Bromamine sowie adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX).

Bei der Aufbereitung von Trinkwasser wird Chlor teilweise durch Chlordioxid ersetzt, um die Bildung von AOX, insbesondere von Halogenmethanen zu vermindern. Chlordioxid reagiert deutlich schwächer mit komplexen organischen Molekülen und Ammonium und bildet dem zu Folge weniger AOX. Vereinzelt wird Chlordioxid auch im Kühlwasserbereich eingesetzt, wobei es vor Ort meist durch Reaktion von Chlorgas mit Natriumchlorit (NaClO_2) erzeugt wird. Insbesondere in der offenen Kreislaufkühlung kommen oftmals organische Chlor- und Bromabspalter zur Anwendung. Hier ist vor allem das rasch hydrolysierende Biozid 1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin (BCDMH) zu nennen. Vereinzelt werden auch verwandte Verbindungen wie das 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin oder das 1,3-Dichlor-5-ethyl-5-methylhydantoin eingesetzt.

Ozon ist ein hochwirksames oxidativ wirkendes Biozid. Üblicherweise wird Ozon dem Kühlwasser kontinuierlich in sehr geringen Konzentrationen von 0,1 bis 0,3 mg/l zugegeben (Wasel-Nielen und Baresel 1997, Viera et al. 1999). Die Herstellung erfolgt direkt vor Ort mittels Hochspannung. Wasserstoffperoxid ist im Vergleich zu den anderen oxidativen Bioziden erst bei höheren Konzentrationen (> 15 mg/l, vgl. van Donk und Jenner 1996) wirksam und hat eine kurze Halbwertszeit. Selten wird auch Peressigsäure als organischer Sauerstoffabspalter im Kühlwasserbereich eingesetzt. Unter ungünstigen Bedingungen ist die Peressigsäure korrosiv. Die Verbindung ist leicht biologisch abbaubar.

2.5.3.3 Nicht oxidative Biozide

Nicht oxidative Biozide werden nahezu ausschließlich in der offenen Kreislaufkühlung eingesetzt, bei der die Kontaktzeit des Kühlwassers mit dem Biozid für eine ausreichende Wirkung sorgt. In der Regel wird das Biozid hierbei stoßweise zugegeben.

Eines der wichtigsten nichtoxidativen Kühlwasserbiozide besteht aus einer Mischung der zur Stoffgruppe der Isothiazolinone gehörenden Verbindungen 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, die schon im Konzentrationsbereich unter 1 mg/l wirksam sind. Die Isothiazolinone hydrolysieren langsam ($t_{1/2} = 7$ d bei 30°C und pH 8) und sind biologisch nicht leicht abbaubar. Quarternäre Ammoniumverbindungen (QAV) wirken aufgrund ihrer Bindung an die Zellmembran und sind ebenfalls nicht leicht biologisch abbaubar. In der Kläranlagenpassage werden sie durch Adsorption an den Belebtschlamm weitgehend eliminiert. Wichtigster Vertreter im Kühlwasserbereich ist das Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid.

Auch der Einsatz von Dibromnitrilopropionamid (DBNPA) in der Kühlwasserbehandlung ist weit verbreitet. Die Verbindung hydrolysiert rasch zu den teilweise noch biozid wirkenden Verbindungen Dibromacetonitril, Dibromacetamide, Monobromnitrilopropionamid und Cyanoacetamid. Zur Gruppe der organischen Bromverbindungen sind auch die Substanzen 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) und Beta-brom-beta-nitrostyrol zu rechnen.

Glutardialdehyd wird ebenfalls relativ häufig im Kühlwasserbereich eingesetzt. Der Wirkmechanismus beruht auf der Denaturierung von Eiweißen. Glutardialdehyd ist gegenüber aquatischen Lebewesen im Vergleich zu den anderen Bioziden weniger toxisch, die Einsatzkonzentration ist entsprechend höher. Die Verbindung ist leicht biologisch abbaubar. Speziell zur Bekämpfung des Algenwachstums werden auch weitere Biozide wie Kupfersulfat sowie Photosynthesehemmer auf Basis von Triazinderivaten eingesetzt.

Um die Gefahr einer Resistenzausbildung der Mikroorganismen gegenüber den eingesetzten Bioziden zu verringern, werden oftmals auch Kombinationsprodukte aus mehreren Bioziden eingesetzt.

2.5.3.4 Elimination der bioziden Wirkung

Eine prinzipielle Forderung an Kühlwasserbiozide ist, dass ihre Schädlichkeit oder biozide Wirkung in relativ kurzer Zeit abnehmen muss, da ansonsten insbesondere durch direkt eingeleitetes Kühlwasser toxische Wirkungen im Gewässer zu befürchten sind. Dies setzt eine rasche Hydrolyse und/oder biologische Abbaubarkeit der Biozide voraus. Bei Indirekteinleitungen über kommunale Kläranlagen ist sicherzustellen, dass die biologische Abwasserreinigung nicht gehemmt wird und die Biozide in der Kläranlage zurückgehalten werden. Vorzugsweise sollten die Biozide biologisch abgebaut werden, die Elimination durch Adsorption an den Belebtschlamm (vgl. QAV) schützt zwar den Vorfluter der Kläranlage, kann jedoch zu einer Problemverlagerung führen, wenn der Klärschlamm in der Land- oder Forstwirtschaft ausgebracht wird.

Die Elimination der bioziden Wirkung kann entweder im Labor oder vor Ort an der konkreten Kühlanlage bestimmt werden. Für die Erstellung solcher sog. "Abklingkurven" im Labor gibt es jedoch bislang keine allgemeinverbindlichen Vorschriften. Von Seiten der Herstellerfirmen wurden hier Standversuche mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen an Belebtschlamm (0,5 g TS/l) vorgeschlagen, um den Einfluss eines hypothetischen Biofilms im Kühlkreislauf zu simulieren (Scheidel et al. 1996). Andere Autoren bestimmten die Abklingkurven hingegen im Standversuch ohne Zugabe eines Inokulums (Gartiser und Scharmann 1993, Gellert und Stommel 1995, Baltus et al. 1999).

3 Aufgabenstellung und Untersuchungsstrategie

Gemäß der Projektbeschreibung wurden folgende Ziele festgelegt:

- Abschätzung des Eintrages von Kühlwasserkonditionierungsmitteln in Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland
- Ermittlung der eingesetzten Kühlwasserchemikalien und Recherchen hinsichtlich deren Ökotoxizität, Gentoxizität, Bioakkumulation und Abbaubarkeit
- Ermittlung der derzeitigen Praxis der behördlichen Überwachung in den verschiedenen Bundesländern
- Erweiterung der Datenlage zur Ökotoxizität, Gentoxizität und biologischen Abbaubarkeit der eingesetzten Kühlwasserchemikalien durch eigene Messungen
- Erarbeitung von Vorschlägen zur Reduzierung und Optimierung des Einsatzes von Kühlwasserchemikalien
- Erarbeitung einer Empfehlung zur Auswahl von Kühlwasserchemikalien nach dem Stand der Technik

Die Untersuchungsstrategie baut auf drei Pfeilern auf (siehe Abb. 1):

- Literatur- und Datenbankrecherchen zu den Inhaltsstoffen handelsüblicher Kühlwasserkonditionierungsmittel
- Bilanzierung der Frachten und Konzentrationen von Kühlwasserkonditionierungsmitteln in Betrieben
- Direkte Testung von Kühlwasserproben, Produkten und Wirkstoffen hinsichtlich Ökotoxizität und Gentoxizität sowie Bestimmung der Eliminierbarkeit von Bioziden (Abklingkurven)

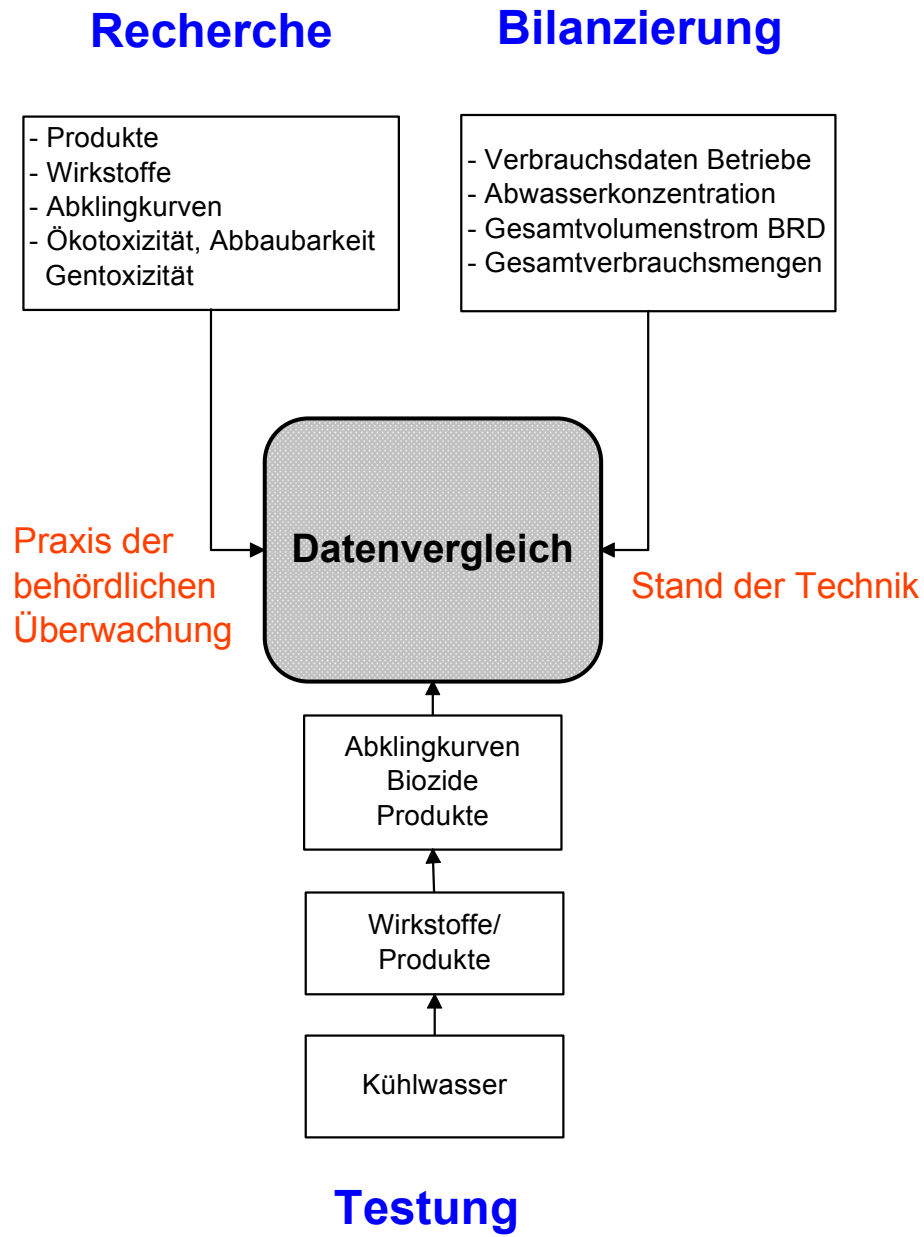


Abbildung 1: Untersuchungsstrategie

4 Methoden

4.1 Laboruntersuchungen

4.1.1 Kühlwasserproben

Es wurden Kühlwasserproben von sieben Betrieben in Süd- und Nordbaden untersucht, die alle über offene Kreislaufkühlsysteme verfügen. Die Probenahme erfolgte als qualifizierte Stichprobe direkt aus der Kühltasse bzw. auf der Rücklaufseite des Kreislaufs (DIN 38402 1991). Die Kenndaten der untersuchten Kühlwässer hinsichtlich des Wasserverbrauchs und der eingesetzten Produkte sind in Tabelle 4 beschrieben.

a) Betrieb 1, Elektroindustrie

Der Betrieb eines Halbleiterherstellers verfügt über sechs Kühltürme mit einer gesamten Kühlleistung von 2,5-3 MW. Der untersuchte Kühlturm hat eine Leistung von 1,2 MW und führt die Abwärme einer Kälteanlage ab. Als Besonderheit wird das Konzentrat der Wasseraufbereitung (Umkehr-Osmose-Anlage mit einer Leitfähigkeit von 700 $\mu\text{S/cm}$) als Kühlwasser verwendet. Zur Härtestabilisierung und Korrosionsinhibierung wird ein Produkt auf Basis von Natriumphosphonaten, Natriummolybdat, Natriumpolycarboxylaten und Triazolen kontinuierlich zudosiert. An Bioziden kommen bei Bedarf im Sommer Isothiazolinone zum Einsatz. Durch regelmäßige mechanische Reinigung der Kühlwanne und eine ausreichende Beschattung der Kühltürme konnte die eingesetzte Menge im Vergleich zu vorangegangenen Jahren um mehr als 90% reduziert werden, der Jahresverbrauch an Isothiazolinonen auf Wirkstoffbasis betrug im Jahr 2000 etwa 0,4 kg/a. Zum Zeitpunkt der Beprobung erfolgte keine Biozid-Zugabe.

b) Betrieb 2, Kunststoff verarbeitende Industrie

Die Firma stellt Kunststoffformteile für die Autoindustrie her und verfügt über mehrere Kühltürme mit insgesamt 6700 kW Leistung, die mit Grundwasser gespeist werden. Als Biozid wird eine quarternäre Ammoniumverbindung stoßweise nach Bedarf zugegeben, die Abflutung wird anschließend drei Tage geschlossen. Der Einsatzzeitpunkt wird nach Augenschein des Algenwachstums entschieden. Zusätzlich werden

Korrosionsschutzmittel und Härtestabilisatoren auf Basis von Phosphonsäuren, Zinkchlorid und Dispergiermitteln kontinuierlich zugegeben.

Die erste Probenahme vom 19.07.00 erfolgte zwei Monate nach einer Stoßbehandlung mit Bioziden, die zweite und dritte Probe wurden direkt nach der Biozidzugabe bzw. nach der Abklingzeit von drei Tagen entnommen. Neben dem Kühlwasser wurde das in der Dampferzeugung anfallende Abwasser untersucht, dem Hydrazin zudosiert wird.

c) Betrieb 3, Kunststoff verarbeitende Industrie

Die Firma stellt PVC-Folien her und verfügt über einen Kühlturm mit einer Kapazität von 2,3-9,2 MW. Es werden ca. 250 m³/Woche vollentsalztes Kühlwasser zugegeben. Im nicht beschatteten Kühlturm treten Probleme mit Algen auf. In diesem Fall wird eine "heterocyclische Schwefel/Stickstoff-Verbindung" (Isothiazolinon) stoßweise zugegeben (Gesamtfracht 0,8 kg/a auf Wirkstoffbasis).

d) Betrieb 4, Kunststoffindustrie

Der Betrieb eines Herstellers von Klebefolien verfügt über vier Kühltürme, um Lösemittel aus Aktivkohlefiltern thermisch rückzugewinnen. Etwa viermal jährlich wird stoßweise ein Präparat auf Basis von Isothiazolinonen zugegeben (ca. 30 Liter Produkt/a). Nach einer Rückhaltezeit von 24 h wird nach Angaben des Betreibers der G_L-Wert von 12 sicher unterschritten. Als Härtestabilisator werden Polycarboxylate und Phosphonocarboxylate kontinuierlich zudosiert. Zum Zeitpunkt der ersten Probenahme erfolgte keine Biozidzugabe, die zweite Probe wurde 24 h nach einer Biozidbehandlung nach Öffnung der Abflutung entnommen.

e) Betrieb 5, Kunststoff verarbeitende Industrie

Der Betrieb stellt geschäumte Polystyrol- und Polypropylen-Verpackungen her und verfügt über drei Kühltürme. Zum Schäumen der Kunststoffe werden 10-12 t enthärtetes Kesselspeisewasser/h (Wasserdampf) benötigt. Das Kesselspeisewasser wird mit einem Korrektivmittel behandelt, der abkondensierte Dampf (Kondensat) gelangt produktionsbedingt in das offene Kühlsystem. Hierüber werden auch Feststoffe aus dem Produktionsprozess eingetragen, die über Beutelfilter (Tuchfilter) aus dem Kühlwasserstrom entfernt werden. Diese Filter werden täglich gereinigt. Zweimal pro

Woche werden je 60 Liter eines Biozidproduktes auf Basis von Wasserstoffperoxid und quarternären Ammoniumverbindungen zugegeben. Die Kühlwasserprobe wurde im Filterablauf sieben Stunden nach einer Stoßbehandlung entnommen.

f) Betrieb 6, Chemische Industrie

Der Betrieb verfügt über zwei Kühlwasserkreisläufe, die beide beprobt wurden. Der Werkskreislauf (KW1) hat vier zwangsbelüftete Kühltürme und wird mit einem geringen Eindickungsverhältnis von 1,1 gefahren. Der zweite Kreislauf (KW2) versorgt die zentrale Kälteversorgung und wird mit einem höheren Eindickungsverhältnis von 3,0 betrieben. Beide Kreisläufe werden kontinuierlich mit dem Biozid 1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin behandelt. Bei Bedarf wird zusätzlich ein Produkt auf Basis von 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Isothiazolinonen zugegeben. Zur Korrosionsinhibierung werden Phosphonsäuren und Tolyltriazol kontinuierlich zudosiert.

g) Betrieb 7, Chemische Industrie

Der Pharmaka herstellende Betrieb richtete für die Erweiterung der Kältezentrale eine neue Kühlanlage ein. Ein Teil des für die Nachspeisung benötigten Trinkwassers wird über Ionentauscher vollentsalzt. Das Kühlwasser wird zweimal wöchentlich für mehrere Stunden mit dem Biozid 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin behandelt. Zur Korrosionsinhibierung werden Phosphonsäuren und Triazole kontinuierlich zugegeben. Die Probenahme erfolgte 24 h nach der letzten Biozidbehandlung nach dem Öffnen der Abflut.

Tabelle 4: Kenndaten der untersuchten Betriebe

Firma	Wasserverbrauch		Prinzip	Produkte	Ableitung		Wirkstoff 1	Konz. [%]	Fracht [kg]	Wirkstoff 2	Konz. [%]	Fracht [kg]	Wirkstoff 3	Konz. [%]	Fracht [kg]	Wirkstoff 4
Branche	[kW]	[m³/a]	[m³/ a*kW]	Ein- dickungs- verhältnis	Produkte	Biozidzu- gabe	Produkt									
Nr. 1 Elektro- industrie	2.500	14.402	5,8	OK	Biozid 1 Produkt		10	KA	CMI	MI	2,4	0,2	Phosphonate	2,4	0,2	Na.molybdat (ohne Konz.)
Nr. 2 Kunststoffverarbeitung	6.700	1.761	0,3	OK	Biozid 3 Produkt	S	660	KA	QAV	ATMP	15,1	339,8	Polyoxy- carbonsäure	20,1	452,3	Zinkchlorid (ohne Konz.)
				1,8	Produkt		2250		HEDP	HEDP	30,0	1243,4	1,4-Butindiol	9,9	410,3	
Nr. 3 Kunststoffverarbeitung	3.000	13.000	4,3	OK	Biozid 4 PO ₄ ³⁻	S	40	KA	CMI	MI	0,9	0,4		0,9	0,4	
Nr. 4 Folienherstellung	18.710	23.579	1,3	OK	Produkt		900	O	Orthophosphat	Phosphon- carbonate	100,0	24,0				
Nr. 5 Kunststoffverarbeitung	4.000	2.600		3,0	Biozid 2	S	30		CMI/MI	QAV						
				OK	Biozid 5 NaOH Produkt	S	6240 3120 1200	KA	H ₂ O ₂ NaOH Polyethoxylat	Nichtion. Tensid	25,0	780,0				
Nr. 6 Chemische Industrie							7020		NaOH	Tolyltriazol	3,5	245,7	Phosphon- säure	3,0	210,6	
Kreislauf 1	6.300	720.000	114,3	OK/1,1	Biozid 6 Biozid 7 NaOCl	K S	644 125 2000	O und KA	Phosphon- säuren BCDMH Bronopol Natrium- hypochlorit	MI	25,1 9,0 13,0	161,6 11,3 260,0	CMI	1,8	2,3	
Kreislauf 2	43.500	120.000			Produkt		7350		NaOH	Tolyltriazol	3,5	257,3	Phosphon- säure	3,0	220,5	
					Produkt		1000		Phosphon- säuren BCDMH Bronopol	MI	25,1 9,0	583,1 2,3	CMI	1,8	0,5	
Nr. 7 Chemische Industrie	6.000	58.000	9,7	OK	Produkt	S	2323 25	KA	Phosphon- säuren BCDMH	Phosphon- säure	17,5 75,0		Triazole	6,3		
				max. 4,0	Biozid 8	S	Pla- nungs- stadium		Polycarbon- säure BCDMH					2,5		

Wasserverbrauch: G=Grundwasser; RO=Reverse Osmose; VE=vollentsalztes Wasser; TW=Trinkwasser; Biozidzugabe: K= kontinuierlich; S=Stoßbehandlung; Ableitung: O=Oberflächenwasser; KA=kommunale Kläranlage; Wirkstoffe: CMI: 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazolin-3-on; MI: 2-Methyl-2H-isothiazolin-3-on; Triazole: 1-Brom-3-Chlor-5,5-dimethylhydantoin; Bronopol: 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol; HEDP: 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure; ATMP: Amino-trimethylphosphonsäure

4.1.2 Produktuntersuchungen

Insgesamt wurden fünf Biozide und ein Korrosionsschutzmittel, alle Wirkstoffe, die in den untersuchten Betrieben eingesetzt werden, hinsichtlich Mutagenität, Genotoxizität und Ökotoxizität untersucht. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden weitere vier Produkte sowie das Biozid Bronopol im *umu*-Test geprüft, um die Herkunft der Genotoxizität im Abwasser eines Betriebes durch systematisches "Backtracking" zu bestimmen. Ein weiterer Schwerpunkt wurde auf die Bestimmung des Abklingverhaltens der wichtigsten im Kühlwasserbereich eingesetzten Biozide im Leuchtbakterientest gelegt (vgl. 4.1.9).

4.1.3 Chemische Parameter

pH-Wert: Messgerät pH 196 der Fa. WTW GmbH in Weilheim.

Leitfähigkeit: Messgerät pH-LF 3001 der Fa. Neukumelektronik GmbH in Straubenhardt.

CSB: Rundküvettest Dr. Lange: Zweistündige Oxidation mit Kaliumdichromat, Schwefelsäure, Silber- und Quecksilbersulfat bei 148 °C in Anlehnung an DIN 38409 H41.

Chlor frei und gesamt: Rundküvettest Dr. Lange: Reaktion mit Diphenyl-p-phenylendiamin (DPD) unter Bildung eines Farbstoffes, Gesamtchlorbestimmung nach Zugabe von Kaliumjodid.

4.1.4 Leuchtbakterientest nach DIN 38412-34 und Nr. 404 der AbwV

Bestimmt wurde die Toxizität von Abwasserinhaltsstoffen auf die marinen Bakterien der Gattung *Vibrio fischeri*, die ein natürliches Leuchten (Biolumineszenz) zeigen, das eng mit der Stoffwechselaktivität gekoppelt ist. Eine Abnahme der Leuchtintensität stellt ein Maß für die toxische Einwirkung auf die Bakterien dar. Die Testdurchführung erfolgte mit dem System LUMIS-tox der Fa. Dr. Lange, Düsseldorf. Die flüssiggetrockneten Bakterien vom Stamm *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 wurden ebenfalls von der Fa. Dr. Lange bezogen (LCK 482). Die Abwasserproben wurden ohne weitere Vorbehandlung mit Kochsalz bis zu einer 2%igen Lösung aufgesalzen und der pH-Wert auf 7,0 +/- 0,2 eingestellt. Als Testergebnis wird die kleinste Ver-

dünnungsstufe (G_L -Wert), bei der die Lichtemission um weniger als 20% gehemmt wird, angegeben.

4.1.5 Algentest nach DIN 38412-33 und Nr. 403 der AbwV

Es wurde die chronische Hemmwirkung der Kühlwasserproben auf das Wachstum von *Scenedesmus subspicatus*, einer planktonischen Süßwasseralge bestimmt. Hierzu wird eine Verdünnungsreihe der Kühlwasserprobe ohne weitere Aufbereitung unter Zugabe einer Algennährlösung mit einer definierten Algensuspension (entsprechend 10^4 Zellen/ml) angeimpft und unter definierten Licht- und Temperaturverhältnissen inkubiert. Nach 72 Stunden wird die Zellzahl als Maß für die Biomasse mikroskopisch bestimmt. Als Ergebnis gilt die kleinste Verdünnungsstufe (G_A -Wert), ab der eine Hemmwirkung der Biomasseproduktion unter 20% gemessen wird.

4.1.6 Daphnientest nach DIN 38412-30 und Nr. 402 der AbwV

Es wurde die akute giftige Wirkung von Abwasser auf *Daphnia magna* STRAUS (Crustacea, Klon 5 des Bundesgesundheitsamtes) bestimmt. Als Maß wird der Verdünnungsfaktor G_D ermittelt, ab dem innerhalb von 24 h keine akute Toxizität auf die Daphnien festgestellt wird. Der G_D -Wert entspricht dem Verdünnungsfaktor, um den ein Abwasser verdünnt werden muss, damit 90% der Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten. Der pH-Wert der Proben wurde mit Salzsäure oder Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH von 7,0 - 7,5 eingestellt, eine weitere Vorbehandlung fand nicht statt.

4.1.7 Ames-Test in Anlehnung an DIN 38415-4

Der Ames-Test ist ein bakterieller Mutagenitätstest mit *Salmonella typhimurium*. Bei den Salmonellen-Bakterienstämmen handelt es sich um Mangelmутanten, die nicht in der Lage sind, auf histidinfreiem Medium zu wachsen. Diese histidinbedürftigen Mutanten können wieder rückmutieren (Reversion) und auf Minimalagarplatten Kolonien bilden. Jeder Salmonella-Stamm hat eine spezifische Spontanmutationsrate. Die darüber hinausgehende Anzahl der rückmutierten Bakterien (Revertanten) ist ein Maß für das mutagene Potential einer Substanz oder einer Probe. Bestimmte Mutagene werden in höheren Organismen erst durch Metabolisierung aktiviert (Promutagene) oder inaktiviert. Dem bakteriellen System werden deshalb die hierfür benötig-

ten Enzyme mit dem Rattenleberextrakt S9 (Fa. Moltox) zugegeben. Die angewendete Testversion basiert auf einer vereinfachten Version der OECD-Richtlinie 471 mit den Teststämmen TA 98 und TA 100. Der Stamm TA 98 erfasst Frameshiftmutagene (Rastermutagene), der Stamm TA 100 hingegen Basenpaarsubstitutionsmutagene (Punktmutationen). Die Kühlwasserproben wurden über einen Membranfilter (0,45 µm) sterilisiert. Es konnte bis zu 1 ml Kühlwasser pro Petrischale zugegeben werden. Aufgrund des erheblichen Aufwandes wurden die Proben zunächst im Screening-Test mit nur einer Testkonzentration untersucht. Eine Probe wird nach DIN 38415-4 dann als mutagen bezeichnet, wenn in einem der Stämme mit oder ohne S9 eine Induktionsdifferenz zur Lösemittelkontrolle von 80 (TA 100) bzw. 20 Revertanten (TA 98) induziert wird und eine Konzentrations-Wirkungs-Beziehung gegeben ist. Der G_{EA} -Wert entspricht der niedrigsten Verdünnungsstufe, bei der die für den Stamm festgelegte Induktionsdifferenz nicht überschritten wird. Da die Abwasserprobe im Test um Faktor 3 mit Medien/Inokulum verdünnt wird, ist der niedrigste G_{EA} -Wert = 3 (nicht mutagen). Die Revertantenzahl der Negativkontrollansätze soll für TA 100 im Bereich von 80-180 und für TA 98 im Bereich von 15-40 Revertanten pro Platte liegen.

Bei der Wirkstoff- bzw. Produkttestung wurde eine Probe in Anlehnung an die zugrunde liegende OECD-Norm dann als mutagen gewertet, wenn die Induktionsrate (Verhältnis der Revertantenzahlen in Testplatten gegenüber Negativkontrollansatz) einen Faktor von 2 überschritt und eine Dosis-Wirkungsbeziehung gegeben war.

4.1.8 *umu*-Test nach DIN 38415-3 und Nr. 410 der AbwV

Der *umu*-Test ist ein Gentoxizitätstest mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* TA 1535/pSK 1002. Die Bakterien werden mit verschiedenen Konzentrationen des Kühlwassers exponiert. Hierbei induzieren Gento-xine das sogenannte *umuC*-Gen, das zum SOS-Reparatursystem der Zelle gehört, welches einer Schädigung der bakteriellen Erbsubstanz entgegenwirkt. Durch die Kopplung des *umuC*-Gens mit dem *lacZ*-Gen für die β -Galaktosidase kann indirekt die Aktivierung des *umuC*-Gens durch Farbstoffbildung mit o-Nitrophenyl-Galactopyranosid (ONPG) bei 420 nm nachgewiesen werden. Die Induktionsrate (IR) entspricht der Zunahme der Extinktion bei 420 nm gegenüber der Negativkontrolle. Bei der Berechnung der Induktionsraten wird der Wachstumsfaktor, der über die optische Dichte

bei 600 nm bestimmt wird, berücksichtigt. Eine Hemmung des Bakteri-enwachstums drückt sich in einem gegenüber der Kontrolle erniedrigten Wachstumsfaktor (WF) aus. Bei Wachstumsfaktoren unter 0,5 (50% Wachstumshemmung) werden die Ergebnisse nicht gewertet. Als Ergebnis gilt der kleinste Wert der Verdünnungsstufe G (G_{EU} -Wert), bei dem eine Induktionsrate $< 1,5$ gemessen wird. Werden bei Zusatz von S9 unterschiedliche Induktionsraten gemessen, so ist der höhere der beiden Werte maßgebend ($=G_{EU}$ -Wert).

4.1.9 Elimination von Bioziden

Für die Erstellung der Abklingkurven im Labor gibt es bislang keine allgemeinverbindlichen Vorschriften. Von Seiten der Herstellerfirmen wurden hier Standversuche mit verhältnismäßig hohen Konzentrationen an Belebtschlamm (0,5 g TS/l) vorgeschlagen, um den Einfluss eines hypothetischen Biofilms im Kühlkreislauf zu simulieren (Scheidel et al., 1996). Allerdings wurde auf einem UBA-Workshop zum bearbeiteten Projekt übereinstimmend festgestellt, dass derart hohe Biomassekonzentrationen in Kühlkreisläufen nicht üblich seien (vgl. Tabelle 5, (Gartiser und Urich 2001).

Um den Einfluss der Inokulumkonzentration auf das Abklingverhalten von Bioziden zu bestimmen, wurden verschiedene Inokuli eingestellt. Als Testsystem wurde der Zahn-Wellens-Test nach DIN EN 29888 bzw. Nr. 408 der AbwV entsprechend adaptiert. Die Ansätze mit Belebtschlamm wurden mit einer anorganischen Nährlösung nach DIN EN 29888 beaufschlagt, alle Ansätze wurden unter ständigem Rühren mittels Aquariumpumpe belüftet.

Tabelle 5: Bestimmung der Elimination von Kühlwasserbioziden

Inokulum	Konzentration	Bemerkungen
Belebtschlamm	1 g TS/l	obere Konz. Zahn-Wellens-Test
"	0,5 g TS/l	Vorschlag VCI AG "Mikro- bizide in Anhang 31"
"	0,2 g TS/l	untere Konz. Zahn-Wellens-Test
"	0,03 g TS/l	OECD 301 A, B, C und F "readily biodegradation"
Ablauf Nachklärung	-	Modell für mikrobiologisch aktives Inokulum mit geringem TS-Gehalt
Leitungswasser	-	Überwiegend abiotische Hydrolyse

Die Startkonzentrationen der Biozide wurden anhand verschiedener Angaben zu den effektiven Wirkstoffkonzentrationen im Kühlwasser festgelegt (Baltus und Berbee 1996; Anonym 1994; Fielden und Iddon 1997) und zum Teil nach aktualisierten Angaben der Hersteller (Klautke 2001) nochmals reduziert (Tabelle 9). Als Endpunkt wurde die Leuchtbakterientoxizität nach Filtration über Papierfaltenfilter bei Verdünnungsstufe 12 (Vorgabe Anhang 31 zur AbwV) bestimmt. Bei geringer Toxizität wurde zusätzlich bei Verdünnungsstufe 2 getestet.

4.2 Bilanzierung

4.2.1 Beschaffung der Produktunterlagen

Insgesamt wurden etwa 100 Firmen der Chemischen Industrie angeschrieben, die auch im Kühlwasserbereich eingesetzte Produktgruppen anbieten (u.a. Algizide, Antifoulings, Bakterizide, Korrosionsschutzmittel, Dispergiermittel, Biozide, Inhibitoren, Wasserchemikalien). Die Adressen wurden über entsprechende Handbücher, zu einem großen Teil aber auch über Angaben der Betreiber von Kühlanlagen ermittelt. Insgesamt 49 Firmen antworteten, dass sie nicht im Kühlwasserbereich tätig seien. Von 22 Firmen wurden Produktunterlagen unterschiedlicher Qualität (von wenig aus-

sagekräftigen Sicherheitsdatenblättern bis zu detaillierten Produktbeschreibungen mit Ökologiegutachten) zugesandt. Um die Inhaltsstoffe weiterer, im Rahmen der Bilanzierung (vgl. Kap. 4.2.2) ermittelten Produkte zu erfahren, wurden die Betreiber von etwa 50 Kühlanlagen gebeten, Sicherheitsdatenblätter zur Verfügung zu stellen. Insgesamt wurden so Unterlagen zu 418 Produkten von 35 Herstellern beschafft und ausgewertet. Die in diesen Unterlagen dokumentierten Wirkstoffe dienten als Basis für die Literatur- und Datenbankrecherchen (vgl. 4.3).

4.2.2 Bilanzierung der Einträge an Kühlwasserchemikalien

Die Jahreseinträge an Kühlwasserchemikalien der bei der Kühlwasserprobenahme berücksichtigten Firmen wurden vor Ort ermittelt. Um die Datenbasis zu verbreitern, wurde ein Fragebogen für die Betreiber von Kühlanlagen entworfen, über den das verwendete Kühlsystem, die Kühlleistung, die Herkunft des Wassers, der Jahresverbrauch an Kühlwasserchemikalien auf Produktbasis, die Art der Biozidzugabe und die Überwachungsparameter abgefragt wurden. Dieser wurde zunächst an alle Gewerbeaufsichtsämter in Baden-Württemberg und anschließend an die Umweltbehörden aller Bundesländer (i.d.R. Umweltministerien) geschickt. Nach Weitergabe des Fragebogens an die untergeordneten Behörden bzw. an die Betreiber von Kühlanlagen wurden diese entweder direkt oder über die Behörden an uns zurückgesandt. Zum Teil wurden Hydrotox von Seiten der Behörden auch Adressenlisten der Betreiber von Kühlanlagen zur Verfügung gestellt, die daraufhin direkt kontaktiert wurden. Schlussendlich konnten 182 Fragebögen von 176 Betrieben ausgewertet werden. Aufgrund fehlerhafter oder unvollständiger Daten mussten etwa 1/3 der Firmen telefonisch oder per e-mail nochmals kontaktiert werden. In den meisten Fällen gelang es daraufhin, konsistente Datensätze zusammenzustellen.

Nicht abgefragt und daher auch nicht systematisch bilanziert wurden Verbrauchsdaten zum Chemikalieneinsatz in der Wasseraufbereitung (Entcarbonisierung, Flockung, Herstellung von VE-Wasser, Regeneration der Ionentauscher). Gleichwohl wurden einige Verbrauchsdaten von den Betrieben übermittelt und ausgewertet.

Über die Jahresverbrauchsdaten der Kühlwasserkonditionierungsmittel (auf Produktbasis) und die Rahmenrezepturen in den Produktunterlagen konnten die Frachten an

definierten Wirkstoffen und Chemikalien abgeschätzt werden. Sofern dort nur Größenordnungen der Wirkstoffkonzentrationen dokumentiert waren, wurde wie folgt vorgegangen: Bei Angaben "Kleiner als" bzw. "Größer als" wurde die nächst kleinere bzw. größere Konzentration nach der Kommastelle für die Bilanzierung verwendet, bei Konzentrationsspannen wurde der Mittelwert eingesetzt. Beispiel:

<u>Angabe Sicherheitsdatenblatt</u>	<u>Annahme Bilanzierung</u>
< 10%	9,9%
> 10%	10,1%
10% - 20%	15%

Wenn keine Konzentrationsangabe, sondern nur die Wirkstoffgruppe in den Produktunterlagen gelistet war, wurden Erfahrungswerte zu Einsatzkonzentrationen aus der Literatur oder zu den vorhandenen Einsatzkonzentrationen und Produktrezepturen verwendet. Beispielsweise konnten für quarternäre Ammoniumverbindungen und Polycarboxylate keine Konzentrationsangaben aus den Produktunterlagen entnommen werden.

Alle Daten wurden einer Plausibilitätskontrolle unterzogen. So wurde der Jahreswasserverbrauch pro installiertem kW Kühlleistung als Kenngröße berechnet und folgende Einteilung getroffen:

<u>Kühlsystem</u>	<u>spez. Wasserverbrauch [m³/(kW*a)]</u>
Durchflussskühlung	100 - 1000
Offene Kreislaukkühlung	1 - 100
Geschlossenes Kühlsystem	0 - 1

Abweichungen von diesen Faustzahlen weisen auf fehlerhafte Angaben oder auf Besonderheiten wie dem Einsatz von Hybridkühltürmen, einer geringen Jahreslaufzeit und ähnliches hin. Zusätzlich wurden die berechneten Wirkstoffkonzentrationen im Abwasser der einzelnen Betriebe mit Einsatzkonzentrationen aus der Literatur verglichen (Anonym 1994, Baltus und Berbee 1996, Fielden und Iddon 1997). Bei nicht plausiblen Konzentrationen wurden die Betreiber der Anlagen kontaktiert.

4.2.3 Abschätzung der Jahresfrachten für Deutschland

Um die Größenordnung des Gesamtverbrauchs an Kühlwasserchemikalien für Deutschland zu ermitteln, wurden die Fragebögen der 176 Betriebe getrennt nach Durchflussskühlung, offener und geschlossener Kreislaufkühlung ausgewertet. Der Chemikalieneinsatz in der geschlossenen Kreislaufkühlung, der bei Erstfüllungen ohnehin nur bedingt einem Jahresverbrauch zuzuordnen ist, wurde als nicht abwasserrelevant angenommen, da die Konzentrate bei einem Wechsel in der Regel über den Abfallpfad entsorgt werden. Aufgrund der prinzipiellen Unterschiede zwischen industriellen Kühlsystemen und Kraftwerken (vgl. 5.4.4.1) wurden diese getrennt berechnet. Für die übrigen Kühlanlagen wurde der prozentuale Anteil der Betriebe, in denen ein bestimmter Wirkstoff bzw. eine Wirkstoffgruppe eingesetzt wird, erfasst. Anschließend wurden die Mittelwerte und Mediane der Konzentrationen (auf Wirkstoff-, nicht auf Produktbasis) über den Jahreswasser- und Wirkstoffverbrauch berechnet. Der Bezug der Verbrauchsmengen auf das Zusatzwasservolumen ist hierbei eine Hilfsgröße, um die zeitliche Komponente zu berücksichtigen. (Prinzipiell könnte der Wirkstoffverbrauch auch auf das Abwasservolumen bezogen werden, dieses war jedoch in der Regel nicht bekannt.) Bei Wirkstoffen, die nicht kontinuierlich eingesetzt werden, liegt die mittlere berechnete Konzentration meist deutlich unter den tatsächlichen Konzentrationen im Anwendungsfall. In Einzelfällen, wie bei der stoßweisen Zugabe oxidativer Biozide in das Kreislaufwasser, können sich jedoch rechnerisch auch höhere Konzentrationen ergeben, wenn das Systemvolumen größer ist als das Zusatzwasservolumen (vgl. 5.4.5). Die Abschätzung der Gesamtfrachten der nicht kontinuierlich eingesetzten Chemikalien (Biozide) für Deutschland erfolgte dann anhand folgender Formel:

$$F_x = \text{Konz}_x * A_x * Q_x / 1000$$

mit

F_x	Wirkstofffracht [kg/a]
Konz_x	Median der bilanzierten Konzentration [mg/l]
A_x	relativer Anteil der Betriebe, die den Wirkstoff einsetzen (z.B. 0,01 entspricht 1%)

Q_x	Wasserverbrauch für Kühlzwecke [m^3/a]
x	Kühlprinzip ($x = D$ für Durchflussskühlung und $x = OK$ für offene Kreislaufkühlung)

Diese Abschätzung geht von vereinfachenden Annahmen aus, die kurz erläutert werden:

- Die Aufteilung der Anlagen in Durchflussskühlung, offene und geschlossene Kreislaufkühlung ist nicht immer eindeutig. Es besteht ein fließender Übergang.
- Die Abschätzung der Gesamtfrachten über den Anteil der Betriebe, die im vorhandenen Datensatz diesen Wirkstoff zugeben, setzt voraus, dass die spezifischen Verbrauchszahlen unabhängig von der Größe der Kühlanlage sind. Dies gilt jedoch nur mit Einschränkungen. So werden z.B. bei größeren Anlagen tendenziell eher oxidative und bei kleineren Anlagen eher nicht oxidative Biozide eingesetzt. Neben einer getrennten Betrachtung von industriellen Kühlanlagen und Kraftwerken war eine weitere Unterteilung in verschiedene Größenklassen jedoch aufgrund der begrenzten Datenbasis nicht zweckmäßig.
- Prinzipiell ist davon auszugehen, dass in den verschiedenen Industriebranchen unterschiedliche Ansprüche an die Kühlwasserkonditionierung gestellt werden. So werden in der Lebensmittelindustrie aufgrund der Hygieneanforderungen tendenziell höhere Verbrauchszahlen an Bioziden beobachtet als in anderen Branchen. Die begrenzte Datenbasis lässt eine getrennte Betrachtung jedoch nicht zu.

Eine Anfrage an die Herstellerfirmen mit der Bitte, die Gesamtfrachten anhand der Produktumsätze mit Kühlwasserkonditionierungsmitteln in Verbindung mit den Rahmenrezepturen und dem jeweiligen Marktanteil zu berechnen, führte nicht zum gewünschten Erfolg (Gartiser und Urich 2001).

Für die kontinuierlich zudosierten Konditionierungsmittel (Phosphonate, Polycarboxylate) wurden nicht die bilanzierten, sondern die von der Industrie übermittelten praxisüblichen Einsatzkonzentrationen (vgl. Tabelle 16) verwendet. Die Jahresfrachten an Hilfsstoffen (N-methyl-2-pyrrolidon, Alkohole) sowie anorganischen pH-Regulatoren und Fällungsmitteln wie Fe(III)Cl_3 zur Zusatzwasseraufbereitung wurden

nicht auf die Bundesrepublik Deutschland hochgerechnet, da die Verbräuche in den Betrieben nicht systematisch erfasst wurden.

4.3 Literatur- und Datenbankrecherchen

Die Kühlwasserchemikalien, zu denen Literatur- und Datenbankrecherchen durchgeführt werden sollten, wurden anhand der Produktunterlagen ermittelt. Nicht berücksichtigt wurden Chemikalien der Wasseraufbereitung (anorganische Säuren und Laugen, Salze zur Regeneration der Ionentauscher) sowie Hilfsstoffe/Lösungsvermittler wie Alkohole, von denen keine spezifische biozide, dispergierende oder korrosionsinhibierende Wirkung ausgeht. Mit Hilfe folgender Datensammlungen bzw. Datenbanken wurden Recherchen zu den einzelnen Wirkstoffen durchgeführt:

Stoffdatensammlungen und Faktendatenbanken

- Roth: Wassergefährdende Stoffe, ecomed-Verlag, Landsberg
- Verschueren: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, van Nostrand Reinhold (1996)
- Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe (KBwS): Dokumentation wassergefährdender Stoffe, Hirzel-Verlag, Stuttgart
- Merck Index 12th Ed. (1996)
- Ash: Handbook of Water Treatment Chemicals, Gower House (1996)
- Paulus: Microbicides for the Protection of Materials, Chapman&Hall (1993)
- Rossmore: Handbook of Biocide und Preservative Use, Chapman&Hall (1995)
- Chemfinder, ECDIN und andere Internet-Datenbanken
- Dictionary of Substances and Their Effects (DOSE)
- International Uniform Chemical Information Database (IUCLID)
- Hazardous Substances Data Bank (HSDB)
- Data Bank of Environmental Properties of Chemicals (EnviChem)
- Register of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)

- Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften (GESTIS)
- PhysProp und Biolog/Biodeg (On-Line Datenbanken der Syracuse Research Cooperation, SRC, <http://esc.syrres.com>)

Literaturdatenbanken

- Biological Abstracts
- Current Contents
- MEDLINE

Die Gefahrensätze (R-Sätze) gemäß Gefahrstoffverordnung wurden in der Datenbank GESTIS recherchiert, in der neben der offiziellen Einstufung gemäß Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG auch Selbsteinstufungen erfasst sind (<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>) Darüber hinaus wurden – mit unterschiedlichem Erfolg – weitere Internet-Recherchen in Datenbanken der U.S. Environmental Protection Agency (EPA), des U.S. National Institute of Health (NIH) und der National Library of Medicine (u.a. in der Datenbank GENE-TOX) durchgeführt. Die vorliegenden Daten wurden mit der internen gemeinsamen Stoffdatenbank Bund/Länder (GSBL), in der auch die UBA-Neustoffdatenbank, die Datenbank der KBwS (RIGOLETTO), die Datenbank des BgVV Chemis sowie die Datenbank BIG des Feuerwehrinteraktionszentrums in Geel (Belgien) enthalten sind, abgeglichen und ergänzt.

Eine vorläufige Liste der Rechercheergebnisse wurde in Vorbereitung des UBA-Workshops zum bearbeiteten Projekt an die teilnehmenden Firmen mit der Bitte verteilt, Datenlücken zu schließen (Gartiser und Urich 2001). Daraufhin konnte der Datenpool nochmals erweitert werden. Sofern keine zitierfähigen Daten vorlagen, wurden auch produktspezifische Angaben der Sicherheitsdatenblätter nach Rückfrage bei den Herstellern berücksichtigt. Die Rechercheergebnisse sind im Anhang wiedergegeben. Es bleibt festzustellen, dass es nicht das Ziel dieser Arbeit war, eine vollständige Stoffbewertung im Sinne eines „Risk Assessment“ gemäß Chemikaliengesetz oder Biozid-Verordnung durchzuführen. Als Maßgabe für die Auswahl der Stoffdaten wurde daher die Abwasserrelevanz der Daten herangezogen. Zusätzlich

wurden die orale Säugertoxizität und die Gefahrstoff-Sätze (R-Sätze), die für die Einstufung in Wassergefährdungsklassen benötigt werden, recherchiert (Anonym 2000). Den Organismen, die in der behördlichen Überwachung durch Aufnahme in die Parameterliste der Abwasserverordnung von Bedeutung sind, wurde ein höherer Stellenwert eingeräumt. Hierdurch sollte die Vergleichbarkeit mit den praktischen Untersuchungen an Abwasserteilströmen, Produkten und Wirkstoffen gewährleistet werden.

5 Ergebnisse

5.1 Kühlwasseruntersuchungen

Die Ergebnisse der untersuchten Abwasserproben sind in Tabelle 6 dargestellt. Insgesamt wurden 12 Kühlwasserproben und ein Kondensat aus der Dampferzeugung getestet. Der pH der Kühlwasserproben lag zwischen 7,9 und 9,5; die Leitfähigkeit zwischen 121 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Verwendung von VE-Wasser im Betrieb 2) und 10130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Verwendung des Konzentrates der Umkehrosmoseanlage in Betrieb 1).

Die Ökotoxizität der Kühlwasserproben im Algen-, Leuchtbakterien- und Daphnientest war meist gering ($G_{A/L/D}$ -Werte von 1 bis 3). Nach einer Stoßbehandlung mit quarternären Ammoniumverbindungen (Betrieb 2) und Isothiazolinonen (Betrieb 6) wurden Werte bis Verdünnungsfaktor $G_L=196$ bestimmt. Nach den praxisüblichen Abklingzeiten von einem bis drei Tagen war die Ökotoxizität im Kühlwasser der Betriebe 4, 7 und 2 jedoch vollständig eliminiert. Im Kühlwasser des Betriebes 5 wurde sieben Stunden nach Zugabe von QAV und Wasserstoffperoxid eine geringfügig erhöhte Ökotoxizität bestimmt, die jedoch größtenteils auf den produktionsbedingten Eintrag von Feststoffen zurück zu führen ist. Auch bei kontinuierlicher Zugabe von Bromchlordimethylhydantoin wurde im Ablauf des Kühlwassers von Betrieb 6 keine Ökotoxizität beobachtet. Im Ames-Test (Screening) wurde keine mutagene Wirkung bestimmt, allerdings war eine Kühlwasserprobe nach Stoßbehandlung mit Isothiazolinonen toxisch (Betrieb 6). Dieselbe Probe erwies sich als einzige im *umu*-Test als gentoxisch ($G_{EU}=6$).

Tabelle 6: Zusammenfassung der Abwasseruntersuchungen

Firma Nr./Branche		Nr. 1 Elektro- industrie	Nr. 2 Kunststoffverarbeitung				Nr. 3 Kunststoff- verarbeitung	Nr. 4 Folienherstellung		Nr. 5 Kunststoff- verarbeitung	Nr. 6 Chemische Industrie			Nr. 7 Chemische Industrie
		KW	KW	KW nach Biozidzugabe	Abschleim- wasser nach Abklingzeit	Dampf- erzeugung	KW	KW	KW	KW	KW 1	KW 2	KW	
Biozide (Stoßbehandlung)		(Isothia- zolinone)	(QAV)	QAV			(Isothia- zolinone)	(Isothia- zolinone)	24 h nach Stoßbe- handlung mit Isothia- zolinonen	H ₂ O ₂ /QAV	BCDMH, (Bronopol, Isothia- zolinon), NaOCl	BCDMH, Bronopol, Stoß- behandlung mit Isothia- zolinonen	BCDMH	Isothia- zolinone
Probenahme		27.06.00	19.07.00	11.10.00	14.10.00	19.07.00	19.07.00	12.07.00	17.07.01	27.07.00	11.12.00	11.12.00	16.07.01	17.07.01
pH		9,5	8,7	8,60	9,00	7,6	8,1	8,8	8,6	8,7	8,3	7,9	7,8	9,0
Leitfähigkeit		10130	1640	2160	121	31600	130	720	831	240	735	2170	2220	1620
CSB		52	24	67	50	1721 (filtriert)	17	14	11	302 (unfilt.) 138 (filtriert)	<15	138	55	23
Ames-Test TA98 - S9	IF	1,0	1,0	1,1	1,0	0,9	1,0	0,8	1,1	0,9	0,86	tox.	0,87	1,01
Ames-Test TA98 + S9	IF	1,0	1,3	1,0	0,7	1,0	1,2	1,0	0,8	1,0	0,87	1,04	0,95	0,93
Ames-Test TA100 - S9	IF	1,1	1,1	0,8	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,12	tox.	1,09	1,09
Ames-TestTA 100 + S9	IF	1,0	0,9	0,9	1,1	1,1	1,0	0,9	1,0	0,7	0,92	1,07	1,14	1,1
umu-Test - S9	G _{EU}	1,5	3	tox.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	6	1,5	1,5
umu-Test + S9	G _{EU}	1,5	1,5	tox.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	6	1,5	1,5
Algentoxizität	G _A	2	2	192	2	4	2	2	1	32 (unfilt.)	3	64	2	1
Leuchtbakterientoxizität	G _L	2	2	48	2	2	2	2	2	4	2	192	2	2
Daphnientoxizität (24 h)	G _D	2	1	96	1	4	1	1	1	384 (unfilt.) 2 (filtriert)	1	24	1	1

IF: Induktionsfaktor

KW: Kühlwasser

5.2 Produktuntersuchungen

5.2.1 Öko- und Gentoxizität

Die Ergebnisse hinsichtlich Mutagenität, Gentoxizität und Ökotoxizität der in den Betrieben eingesetzten Produkte sind in Tabelle 7 dargestellt. Das Biozidprodukt 1 auf Basis von Isothiazolinon erwies sich im Ames- und im *umu*-Test als mutagen bzw. gentoxisch. Der maximale Induktionsfaktor wurde zu 11,1 (TA100) bestimmt. Das Biozidprodukt 2 auf Basis einer nicht näher spezifizierten "Heterocyclischen Schwefel/Stickstoffverbindung" hatte ein vergleichbares Wirkspektrum und ist dem zu Folge vermutlich ebenfalls der Gruppe der Isothiazolinone zuzuordnen. Das Biozidprodukt 3 zeigte im TA98 und im *umu*-Test ebenso eine Erhöhung der Induktionsfaktoren, obwohl dies für die Wirkstoffgruppe der quarternären Ammoniumverbindungen nicht bekannt ist (vgl. Anhang). Vermutlich ist ein anderer Bestandteil des Produktes hierfür verantwortlich. Die effektiven Konzentrationen (EC_{50}) im Leuchtbakterien- und Daphnientest liegen in der Größenordnung von 1 bis 34 $\mu\text{l/l}$; das im Betrieb 1 eingesetzte Korrosionsschutzmittel erwies sich als nur gering ökotoxisch.

5.2.2 Identifizierung der Ursache der Gentoxizität in Betrieb 6

Im Kühlwasser des Kreislaufs 2 von Betrieb 6 wurde im *umu*-Test ein gentoxischer Effekt ermittelt. Zum Zeitpunkt der Probenahme wurde das Kühlwasser kontinuierlich mit 1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin (BCDMH) sowie mit zwei weiteren Produkten, enthaltend Tolyltriazol, Phosphonsäure und Nonylphenolethoxylat, behandelt. Am Probenahmetag wurde zusätzlich ein Kombinationspräparat auf Basis von 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) und Isothiazolinonen stoßweise zugegeben (5 Liter auf 50 m³ Systemvolumen). Um die Herkunft der gentoxischen Wirkung zuzuordnen, wurden alle Produkte im *umu*-Test untersucht. Da für Bronopol noch keine *umu*-Testergebnisse vorlagen, wurde es zusätzlich als Reinsubstanz (Fluka-Chemika 17728) getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Produktuntersuchungen

Name	Einsatz im Betrieb	Wirkstoffe	Dosierung µl/l	Ames-Test TA98		Ames-Test TA100		umu-Test		Leucht- bakterientest		Daphnientest	
				Maximaler IF -S9	+ S9	Maximaler IF -S9	+ S9	Maximaler IF -S9	+ S9	EC10 [µl/l]	EC50 [µl/l]	EC10 [µl/l]	EC50 [µl/l]
Biozid 1	1	Isothiazolinon	200-500	1,6 (20 µl/Pl)	1,4 (20 µl/Pl)	11,1 (20 µl/Pl)	1,7 (4 µl/Pl)	3,2 (42 µl/Pl)	2,0 (42 µl/Pl)	1,15	3,74		
Korrosions- schutz-mittel 1	1	NaOH, Triazole	100-200 Nachspeisung	1,2 (80 µl/Pl)	1,7 (20 µl/Pl)	1,5 (500 µl/Pl)	1,3 (160 µl/Pl)	1,0	1,5 (333 µl/Pl)			100-500	500-1000
Biozid 2	4	Heterocyclische Schwefel- /Stickstoff- verbindungen	100 Stoßbehandl.	1,3 (20 µl/Pl)	1,9 (20 µl/Pl)	10,1 (20 µl/Pl)	1,5 (4 µl/Pl)	2,9 (21 µl/Pl)	2,9 (42 µl/Pl)	0,6	2,3	1,6	5
Biozid 3	2	QAV	10-100	1,4 (100 µl/Pl)	2,1 (100 µl/Pl)	1,0	1,1	0,9 (5,2 µl/Pl)	1,8 (42 µl/Pl)	1,3	2,8	0,1	0,6
Biozid 4	3	nicht bekannt	100-250	1,5 (20 µl/Pl)	1,7 (10 µl/Pl)	1,4 (20 µl/Pl)	1,0	1,6 (333 µl/Pl)	1,3 (21 µl/Pl)	5,8	29,5	0,2	34
Biozid 5	5	H ₂ O ₂ , QAV	100-200	1,6 (20 µl/Pl)	1,8 (5 µl/Pl)	1,2 (5 µl/Pl)	1,0	1,6 (21 µl/Pl)	1,6 (333 µl/Pl)	0,6	2,5	0,8	1,8

IF: Induktionsfaktor

Tabelle 8: Ursache der Gentoizität im Kühlwasser von Betrieb 6

Produkt	Inhaltsstoffe	Konzentration	Induktions- faktor IF Wachstums- rate WR	Verdünnungsstufe G (- S9)												Verdünnungsstufe G (+ S9)											
				1,5	3	6	12	24	48	96	192	1,5	3	6	12	24	48	96	192								
Biozid 6	1-Bromo-3-Chloro-5,5-Dimethyl-hydantoin	50 mg/l	IF	0,53	0,54	0,78	0,77	1,00	1,00	1,11	0,96	0,69	0,87	0,93	0,85	0,84	1,05	0,96	0,90								
Lösungs- vermittler für Biozide	Nonylphenol-ethoxylat	50 µl/l	WR	1,38	1,35	1,23	1,24	0,95	1,04	0,91	1,12	1,13	1,01	1,01	1,04	1,05	0,97	0,92	0,93								
			IF				0,84	0,77	1,03	0,94	0,93	0,82	0,85	1,00	0,76	0,83	0,82	0,98	0,78								
Korrosions- schutzmittel 2	Tolyltriazol Phosphonsäure	200 µl/l	WR	Trübung			1,17	1,24	0,89	1,04	1,06	1,00	1,01	1,00	1,19	1,13	1,07	0,98	1,05								
			IF	0,71	0,80	0,86	0,80	0,72	0,73	0,78	0,75	0,73	0,78	0,93	0,94	0,79	0,80	0,66	0,79								
Biozid 7	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	100 µl/l	WR	1,21	1,23	1,21	1,16	1,10	1,00	0,98	1,01	1,00	1,03	0,99	0,94	1,07	1,03	1,01	1,04								
			IF	2,09	1,12	1,18	1,19	1,11	1,03	0,94	0,83	2,05	1,21	1,11	1,05	1,09	0,93	1,10	1,06								
Chemikalien- fachhandel	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)	20 mg/l	WR	0,50	0,73	0,78	0,85	0,94	1,05	0,89	0,92	0,55	0,79	0,94	0,96	1,02	1,03	0,89	0,96								
			IF	tox.	tox.	2,63	1,78	1,35	1,04	1,24	1,02	tox.	2,20	1,53	1,26	1,13	1,05	1,09	1,06								
			WR	0,15	0,39	0,58	0,87	0,99	0,98	0,88	0,93	0,39	0,73	0,88	0,97	1,01	1,01	0,99	0,94								

Es zeigte sich, dass weder das Biozid 1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin noch das Korrosionsschutzmittel oder der Lösungsvermittler die im Abwasser gefundenen gentoxischen Effekte erklären können. Das Biozid 7 erwies sich hingegen als schwach gentoxisch, wobei die maximalen Induktionsfaktoren von 2,0 mit einer starken Abnahme der Wachstumsfaktoren (Wachstumsfaktor $>0,5$) einhergehen. Aus der Produktprüfung ist bekannt, dass die Isothiazolinone 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on gentoxisch sind (vgl. 5.2.1). Allerdings wurden dort Induktionsfaktoren bis 3,2 bestimmt. Die Substanztestung von Bronopol ergab, dass dieses nicht oxidative Biozid gleichfalls einen schwachen Effekt im *umu*-Test induziert (bis Induktionsfaktor 2,6), wobei auch hier die toxische Wirkung im Ergebnis berücksichtigt werden muss.

Die gentoxische Wirkung im Kühlkreislauf 2 des Betriebes 6 ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Biozid 7 zurückzuführen, wobei die Effekte sowohl durch die Isothiazolinone als auch durch Bronopol erklärt werden können.

5.2.3 Abnahme der bioziden Wirkung im Leuchtbakterientest

5.2.3.1 Ausgangskonzentration

Nach Anhang 31 der Abwasserverordnung darf nach einer Stoßbehandlung mit Bioziden die Abflutung erst dann geöffnet werden, wenn die Leuchtbakterientoxizität Verdünnungsstufe $G_L=12$ unterschreitet. Da bislang keine allgemeinverbindlichen Vorschriften für die Bestimmung des Abklingverhaltens von Kühlwasserbioziden im Standversuch vorliegen, wurden verschiedene Randbedingungen hinsichtlich der Ausgangs- und Inokulumkonzentration simuliert (vgl. 4.1.9). Ziel war es, den Einfluss der Biomasse auf die Eliminationsfaktoren Abbau und Adsorption zu bestimmen.

Die Ausgangskonzentration der Biozide wurde an die effektiven Einsatzkonzentrationen aus Literatur- und Herstellerangaben angeglichen (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9: Dosierung von Bioziden in der Kreislaufkühlung

Wirkstoff	Konzentration Aktivsubstanz [mg/l]			
	1)	2)	3)	4)
Quellennachweis:				
oxidative Biozide				
Chlor/Aktivchlor ⁵⁾	0,1 - 0,2			0,1 - 0,2
Natriumhypochlorit		1 - 5	1-5	
1-Brom-3-Chlor-5,5-dimethylhydantoin	2 - 7	0,2 - 5	0,2 - 5	1 - 4
Ozon	0,015 - 0,2	0,015 - 0,2	0,02 - 0,2	0,1 - 0,2
Wasserstoffperoxid	-	1 - 5	1 - 5	>50
nicht oxidative Biozide				
Glutardialdehyd	25 - 50	11 - 200	1 - 50	25 - 50
2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid (DBNPA)	4 - 10	1 - 50	1 - 50	4 - 10
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)	1 - 25	1 - 25	200 - 1500 (?)	1 - 25
β-Brom-β-nitrostyrol	1 - 5	4 - 20		1 - 5
Isothiazolinone	1 - 5	1 - 30	1 - 30	1 - 2
Methylenbisthiocyanat	2 - 6	0,8 - 5	0,75 - 5	2 - 6
Quarternäre Ammoniumverbindungen	3 - 50	5 - 40	6 - 10	3 - 15

¹⁾ Baltus and Berbee: Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsysteme. RIZA, 1996

²⁾ Consultants in Environmental Sciences: Biocides in Cooling Water Systems, April 1994

³⁾ Fielden and Iddon: Use Category Document - Water Treatment Chemicals, Env.Agency, 1997

⁴⁾ Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Klautke, BetzDearborn GmbH vom 06.07.01

⁵⁾ Sollkonzentration ohne Berücksichtigung Chlorzehrung

Ein Überblick über die durchgeführten Versuche und die wichtigsten Ergebnisse ist Tabelle 10 zu entnehmen. In den Abbildungen 2-10 sind die Abklingkurven wiedergegeben.

Tabelle 10: Versuchsübersicht zum Abklingverhalten von Kühlwasserbioziden

	Wirkstoff- konzentration mg/l	Zeit bis Hemmung bei G12 <20%		vgl. Abb. Nr.
Nicht-oxidative Biozide				
Isothiazolinone	100 µl/l (Anwendungs- konzentration)	2 d	>7d	2
Quarternäre Ammoniumverbindung	50 µl/l (Anwendungs- konzentration)	3 h	3 h	n. d.
Quarternäre Ammonium- verbindung und Wasserstoffperoxid	100 µl/l (Anwendungs- konzentration)	3 h	3 h	n. d.
Alkyldimethyl- benzylammoniumchlorid	10	2 d	3 d	3
2,2-Dibrom-3- nitrilopropionamid (DBNPA)	10	48 h	48 h	4
	48	7 d	>14 d	5
Glutaraldehyd	30		3 d	6
	60		3 d	
	120		6 d	
	160		7 d	
oxidative Biozide				
1-Brom-3-Chlor-5,5- Dimethylhydantoin	4	1 h (G2)	1 h (G2)	8
	37	44 h (G2)	44 h (G2)	9
2-Brom-2-nitro-propan-1,3- diol (Bronopol)	35	4 d	>8 d	10

n. d.: nicht dargestellt

5.2.3.2 Nicht oxidative Biozide

Isothiazolinone

Das Biozid auf Basis von Isothiazolinonen (Biozid 2) wurde in der Anwendungskonzentration laut Herstellerangaben getestet. Es ist eine deutliche Abhängigkeit von der Inokulumdichte zu erkennen. Während die Leuchtbakterientoxizität bei der höchsten Inokulumkonzentration bereits innerhalb eines Tages vollständig reduziert wurde, konnte bei der niedrigsten Konzentration (Ablauf Nachklärung einer kommunalen Kläranlage) auch nach sieben Tagen keinerlei Elimination beobachtet werden (Abbildung 2). Im parallel durchgeführten Daphnientest zeigte das Produkt bei einer Verdünnungsstufe von 12 ein ähnliches Abklingverhalten (Daten nicht dargestellt). Der Adsorption kommt hier als bestimmendem Eliminationsfaktor eine besondere Bedeutung zu.

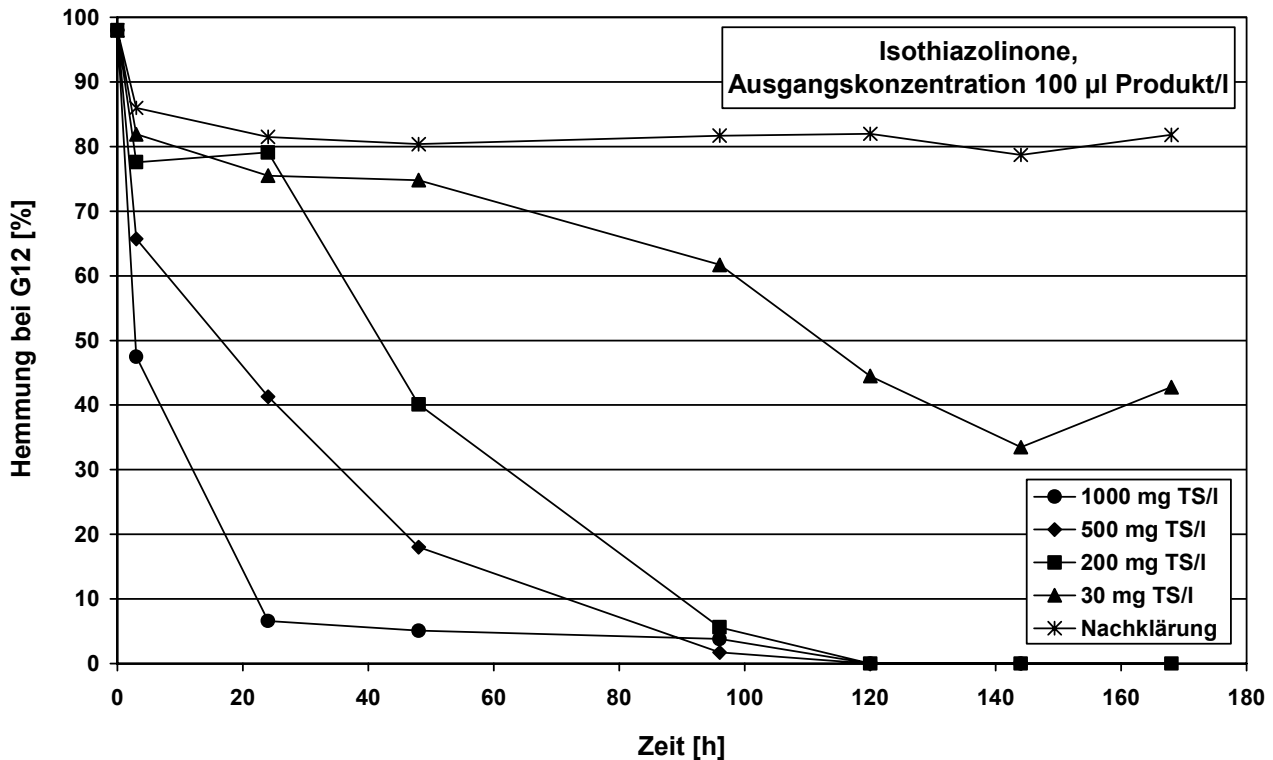


Abbildung 2: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von Isothiazolinonen

Quarternäre Ammoniumverbindungen

Zwei Produkte mit quarternären Ammoniumverbindungen (Biozid 3 und Biozid 4 als Kombinationsprodukt mit Wasserstoffperoxid) wurden in ihrer Anwendungskonzentration laut Herstellerangaben untersucht. Beide Produkte zeigten jedoch bereits drei Stunden nach Versuchsbeginn keine Leuchtbakterientoxizität mehr (vgl. Tabelle 10). Ein weiteres Produkt wurde in einer definierten Konzentration von 10 mg Alkyl-dimethylbenzylammoniumchlorid getestet. In Abhängigkeit von der Inokulumkonzentration ergaben sich zwei typische Kurvenverläufe. Ab 200 mg TS/l wurde bereits drei Stunden nach Versuchsbeginn eine 70%ige Abnahme der Leuchtbakterienhemmung erreicht, dagegen verzögerte sich die Abnahme bei 30 mg TS/l und in der Nachklärung auf drei Tage (Abbildung 3). In erster Näherung sind der biologische Abbau und die Adsorption des quarternären Ammoniumchlorids als gleichwertige Eliminationsfaktoren anzusehen.

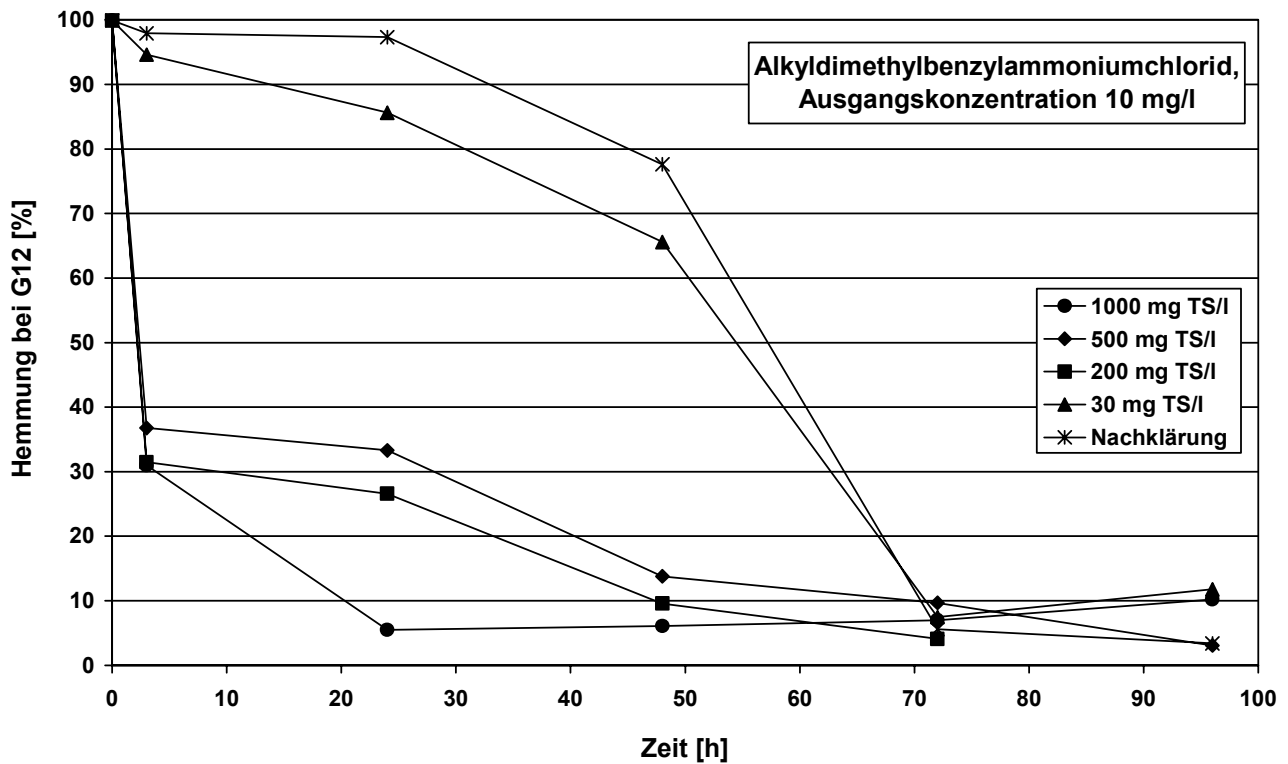
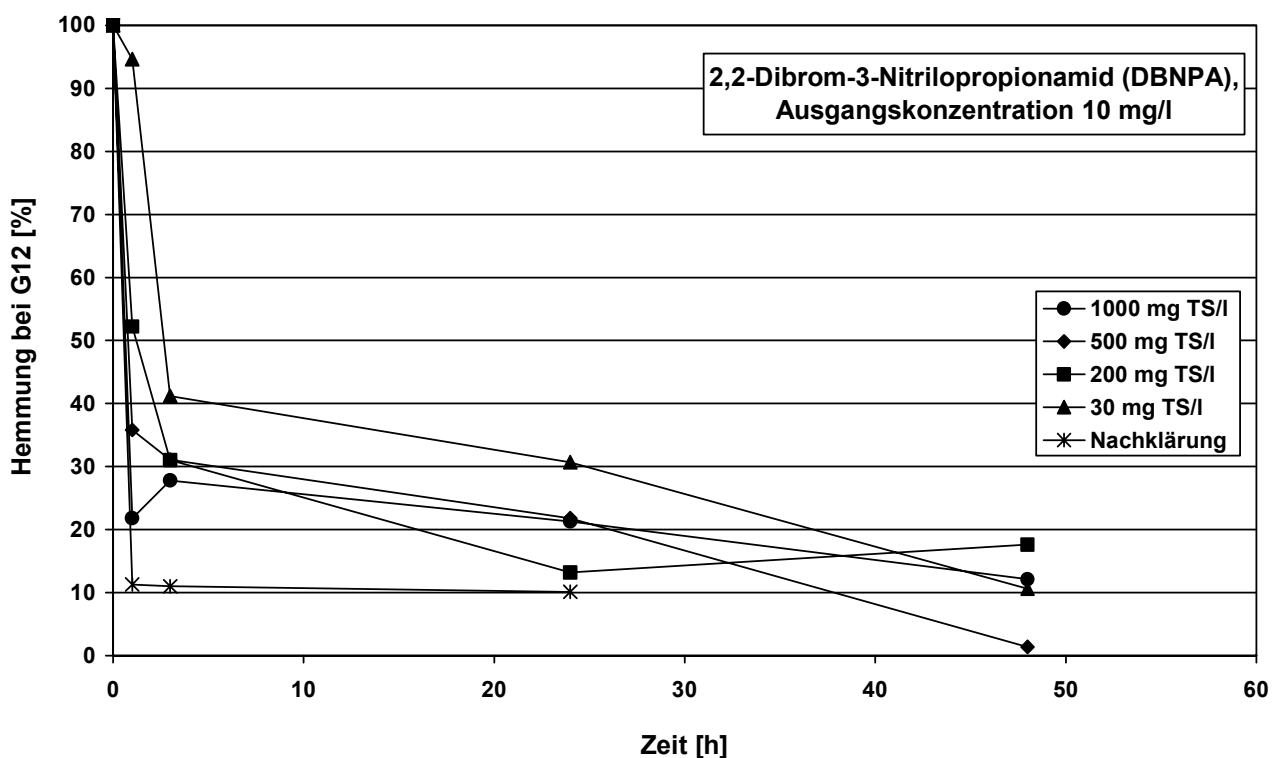


Abbildung 3: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von QAV

Dibromnitrilopropionamid (DBNPA)

Das Biozid Dibromnitrilopropionamid wurde in zwei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 mg/l nahm die Leuchtbakterienhemmung für alle Inokulumkonzentrationen innerhalb von drei Stunden rasch ab, um



sich dann deutlich zu verlangsamen. Der Schwellenwert von 20% Hemmung wurde im Versuchsansatz mit dem Nachklärwasser bereits nach einer Stunde unterschritten, in den Ansätzen mit Belebtschlamm wurden hierfür hingegen bis zu 48 Stunden benötigt (Abbildung 4). Noch deutlicher fällt dieser Unterschied bei der höheren Ausgangskonzentration von 48 mg/l auf: Hier wurde die Leuchtbakterienhemmung in der Nachklärung innerhalb von 24 Stunden vollständig eliminiert, während in den Ansätzen mit Belebtschlamm in Abhängigkeit von dessen Konzentration bis über 14 Tage benötigt wurden (Abbildung 5). Der Grund hierfür ist in der pH-abhängigen Hydrolysegeschwindigkeit der Verbindung zu sehen. Es ist bekannt, dass DBNPA im alkalischen Bereich wesentlich schneller hydrolysiert als im neutralen Bereich. Während die pH-Werte in den Ansätzen mit Nachklärwasser zwischen 7,6 und 8,2 lagen, wurde in den Ansätzen mit Belebtschlamm pH 7,4 bis 7,6 gemessen (Daten nicht dargestellt).

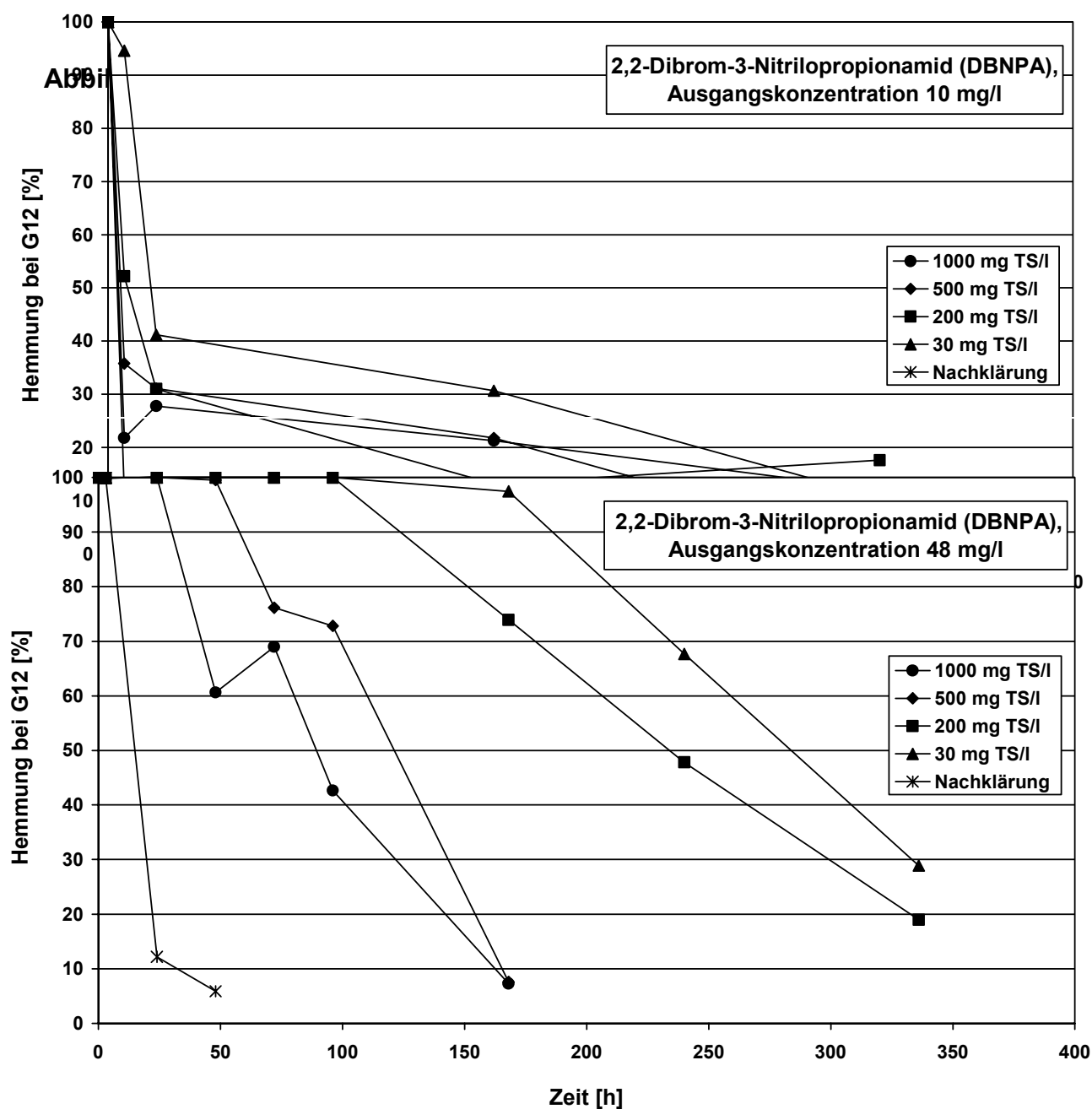


Abbildung 5: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von DBNPA (48 mg/l)

Glutaraldehyd:

Zunächst wurde der Einfluss der Glutaraldehydkonzentration bei gleichem Inokulumgehalt (30 mg TS/l Belebtschlamm) untersucht. Während die Leuchtbakterienhemmung unterhalb von 60 mg/l Glutaraldehyd innerhalb von drei Tagen vollständig abgebaut wurde (Abbildung 6), verlängerte sich die lag-Phase bei höheren Konzentrationen auf sechs (120 mg/l) bzw. sieben Tage (160 mg/l). In einem zweiten Versuch wurde der Einfluss der Inokulumkonzentration bei gleicher Wirkstoffkonzentration (160 mg/l) bestimmt. Die Höhe der Einsatzkonzentration ist, wie sich nachträglich herausstellte, nur in einer von vier Datenquellen bestätigt worden (Tabelle 9). In der Nachklärung nahm die Leuchtbakterienhemmung bei dieser Konzentration auch nach sieben Tagen nicht ab, bei der höchsten Inokulumkonzentration von 1 g TS/l wurde die Hemmwirkung hingegen nach drei Tagen vollständig eliminiert (Abbildung 7).

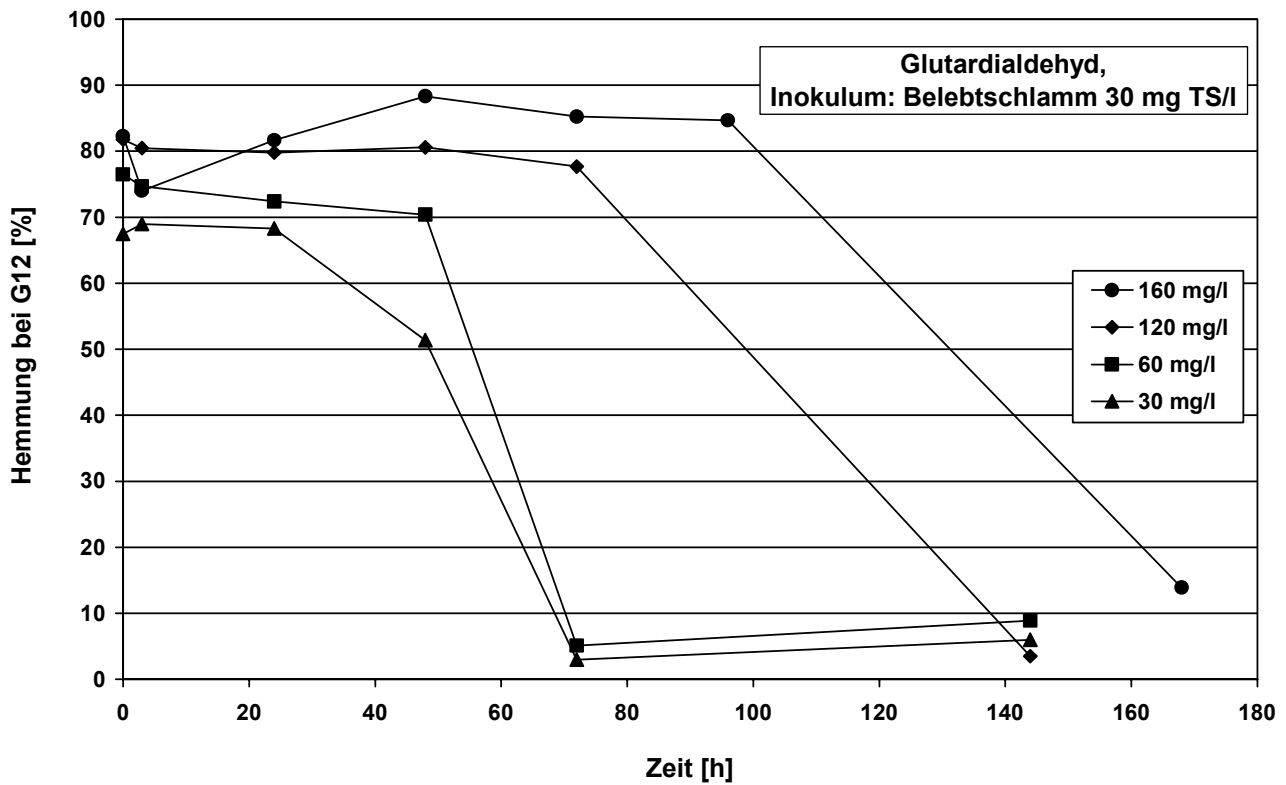


Abbildung 6: Leuchtbakterienhemmung von Glutardialdehyd (30-160 mg/l)

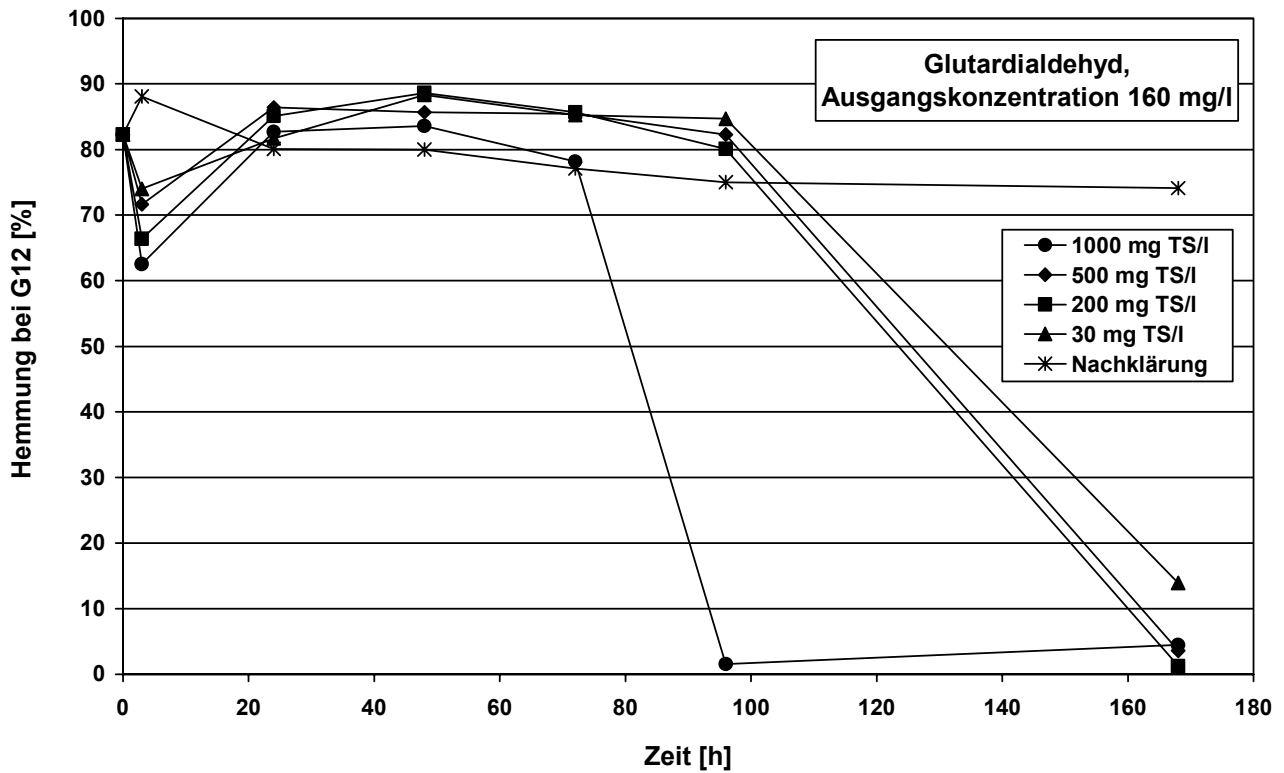


Abbildung 7: Leuchtbakterienhemmung von Glutardialdehyd (30-1000 mg TS/l)

Bromnitropropandiol (Bronopol)

Das Formaldehyd abspaltende Biozid 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol wurde in einer Konzentration von 25 mg/l untersucht. Es ergab sich eine strikte Abhängigkeit des Eliminationsverhaltens von der Inokulumdichte. Bei einer Inokulumkonzentration von 1 g TS/l wurde die Leuchtbakterienhemmung innerhalb eines Tages weitgehend abgebaut, bei 30 mg TS/l oder im Ablauf der Nachklärung blieb die Hemmwirkung auch über acht Tage stabil.

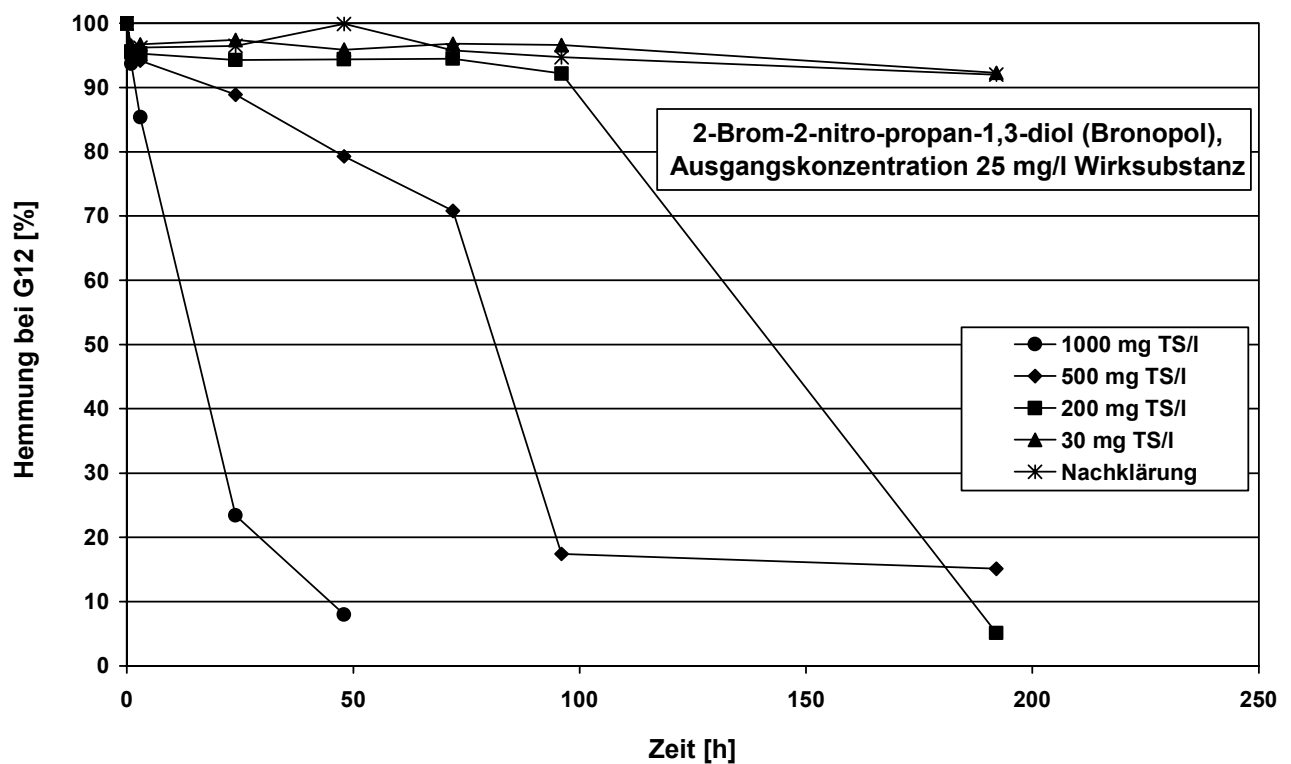


Abbildung 8: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von Bronopol

5.2.3.3 Oxidative Biozide

Bromchlordimethylhydantoin (BCDMH)

Bromchlordimethylhydantoin wird als festes Granulat eingesetzt, indem ein Teilwasserstrom durch den mit BCDMH gefüllten Filter geleitet wird. Da sich das Granulat in der für den Zahn-Wellens Test benötigten mineralischen Nährlösung als schlecht löslich erwies, wurde der Wirkstoff in Leitungswasser gelöst. Das Abklingverhalten wurde für zwei Ausgangskonzentrationen bestimmt. Aufgrund der bekannten Instabilität der Verbindung wurden zusätzliche Gesamtchlorbestimmungen durchgeführt. Bei der geforderten Verdünnungsstufe 12 war für beide Konzentrationen keine Leuchtbakterienhemmung feststellbar, so dass die unverdünnten Proben (G=2) untersucht wurden. Bei einer Wirkstoffkonzentration von 4 mg/l (1 mg Gesamtchlor) war für alle Inokulumkonzentrationen bereits nach drei Stunden keine Leuchtbakterientoxizität mehr messbar (Abbildung 8). Bei einer Wirkstoffkonzentration von 37 mg/l (10 mg/l Gesamtchlor) konnte innerhalb der ersten sechs Stunden eine deutliche Abhängigkeit der Elimination von der Inokulumkonzentration beobachtet werden. Anschließend lag die Hemmwirkung für alle Versuchsansätze mit Inokulum zwischen 10 und 30%, während die Leuchtbakterienhemmung des Ansatzes in Leitungswasser auch nach 45 h noch bei 90% lag (Abbildung 9). Die Abnahme der Leuchtbakterientoxizität ging mit der Abnahme der Gesamtchlorkonzentration einher (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: Elimination von BCDMH in Abhängigkeit vom Inokulum

Freies Chlor in mg/l					
	500 mg TS/l	200 mg TS/l	30 mg TS/l	Ablauf Nachklärung	Leitungswasser
0 h	2,08	0,48	0,17	0,98	4,98
3 h	1,11	0,13	0,15	0,49	5,55
20 h	0,12	0,05	0,10	0,30	4,78
44 h	0,11	0,07	0,05	0,04	0,57
Gesamtchlor in mg/l					
	500 mg TS/l	200 mg TS/l	30 mg TS/l	Ablauf Nachklärung	Leitungswasser
0 h	4,92	3,81	2,62	4,09	8,30
3 h	2,70	2,48	0,82	2,92	8,65
20 h	0,72	0,49	0,17	1,13	6,45
44 h	0,14	0,09	0,07	0,07	0,61

Ausgangskonzentration 9,9 mg/l Gesamtchlor

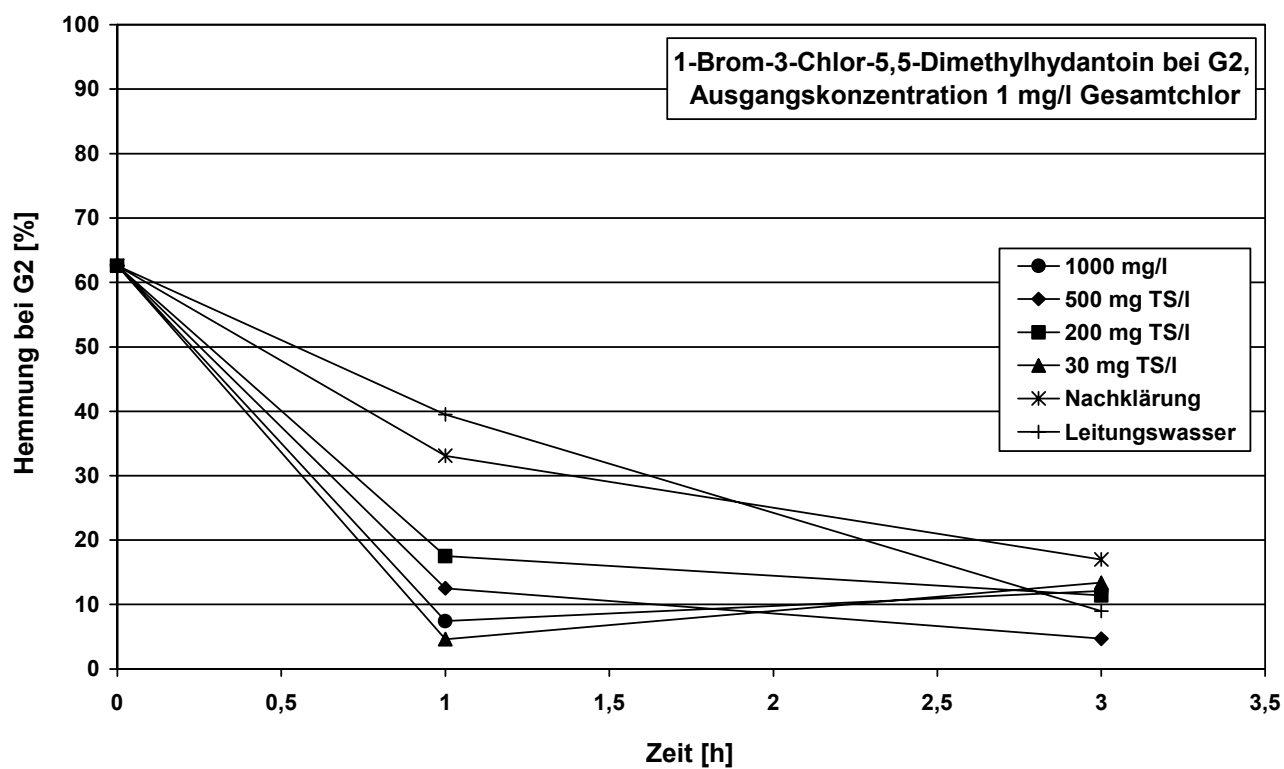


Abbildung 9: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von BCDMH (4 mg/l)

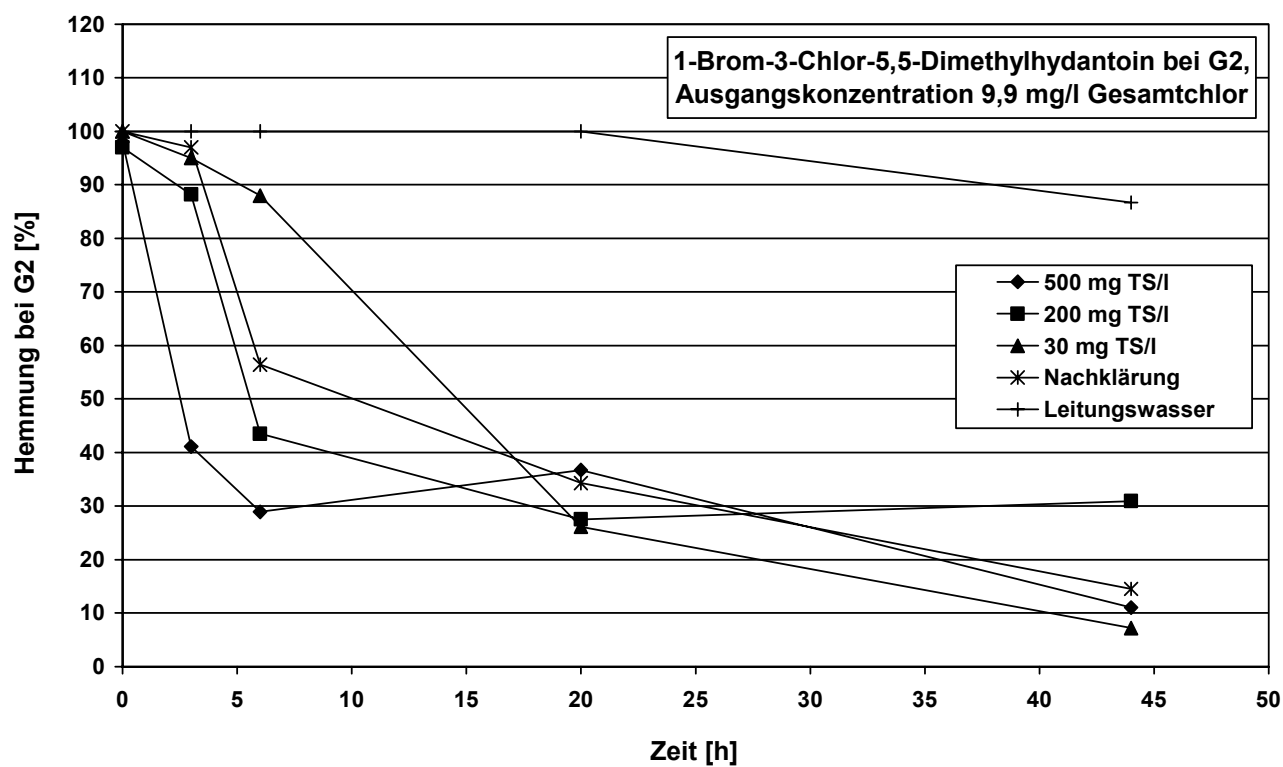


Abbildung 10: Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von BCDMH (37 mg/l)

5.3 Auswertung der Produktunterlagen

Im Rahmen der Studie wurden Unterlagen zu insgesamt 418 Produkten für die Kühlwasserkonditionierung von rd. 35 Herstellerfirmen zusammengetragen. Insgesamt 101 Produkte hiervon enthielten Biozide. Die Qualität der Unterlagen reichte von schlecht dokumentierten Sicherheitsdatenblättern bis hin zu detaillierten ökologischen Gutachten. Es wurden nur wenige Abklingkurven zu Kühlwasserbioziden zur Verfügung gestellt. Da alle marktführenden Firmen Unterlagen bereitstellten, sind schätzungsweise etwa 80% des Gesamtmarktes erfasst.

In der Abbildung 11 sind die Wirkstoffgruppen der Kühlwasserkonditionierungsmittel dokumentiert.

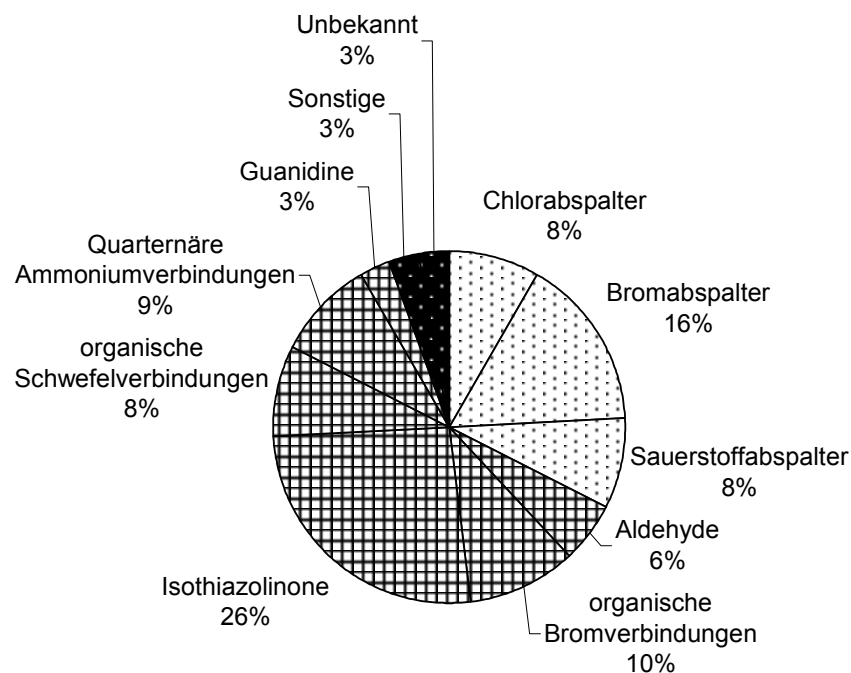


Abbildung 11: Anteil der bioziden Wirkstoffe in 101 Produkten

5.4 Auswertung der Fragebögen

Insgesamt wurden 182 Fragebögen zu Kühlanlagen von 176 Betrieben ausgewertet. Hiervon waren 110 Anlagen der offenen Kreislaufkühlung, 48 Anlagen der Durchflussskühlung und 24 Anlagen der geschlossenen Kreislaufkühlung zuzuordnen. Die wichtigsten Kenndaten der Datensätze sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12: Kenndaten der erfassten Kühlanlagen

		Kühl- anlagen [n]	Kühl- leistung MW	Wasser- verbrauch [1000 m ³ /a]	mittlerer spez. Wasser- verbrauch [m ³ /(kW*a)]	eingesetzte Produkte [t/a]	Kühlanlagen mit		
							Biozid- einsatz [n]	Konditio- nierung [n]	Bioziden + Konditio- nierung [n]
offene Kreislauf- kühlung	Kraftwerke	10	4.817	40.380	6	83	5	8	4
	industrielle Kühlsysteme	100	2.051	35.421	20	778	69	72	62
Durchflussskühlung		48	18.936	5.985.084	501	23	4	4	2
geschlossene Kreislaufkühlung		24	198	13	0,6	7 *)	4	16	4
Summe		182	26.002	6.060.898		891	82	100	72

[n]: Anzahl

*) z.T. Einmalbefüllung

Der Wasserverbrauch für Kühlzwecke von rd. 6 Mrd. m³ entspricht 19% des gesamten, unbehandelt abgeleiteten Kühlwassers (Stat. Bundesamt 1998). Lediglich 76 Mio. m³ sind der offenen Kreislaufkühlung zuzuordnen. Insgesamt war fest zu stellen, dass eine eindeutige Zuordnung der kontinuierlich eingesetzten Wirkstoffe sowie deren Konzentrationsbereiche aus den Produktunterlagen meist nicht möglich war, oftmals war nur die Wirkstoffgruppe angegeben. Bei den stoßweise zugegebenen Bioziden sind die Wirkstoffbezeichnung und der Konzentrationsbereich hingegen besser dokumentiert, da diese als Gefahrstoffe in den Sicherheitsdatenblättern aufgeführt werden.

5.4.1 Offene Kreislaufkühlung

In den erfassten Kühlanlagen wurden insgesamt 891 t an Kühlwasserkonditionierungsmitteln auf Produktbasis eingesetzt. Nicht enthalten sind hierin die Chemikalien zur Rohwasseraufbereitung (Entcarbonisierung, Fällung und pH-Einstellung) wie anorganische Säuren und Laugen. Für diesen Zweck wurden insgesamt 53 t an Schwefelsäure, 4 t an Salzsäure, 0,2 t an Natriumhydroxid, 145 t an Eisen(III)chlorid (bezogen auf die Reinsubstanzen) sowie 2 t an organischen Flockungshilfsmitteln (bezogen auf die Produkte) verbraucht. Die Gesamtfrachten an definierten Wirkstoffen, die in den 110 Anlagen zur offenen Kreislaufkühlung eingesetzt wurden, sind in Tabelle 13 wiedergegeben. Hierbei sind die Chemikalien, die keiner Gruppe zugeordnet werden konnten bzw. die Produkte, zu denen keine Konzentrationsangaben vorlagen, nicht berücksichtigt, so dass es sich hier um Minimalwerte handelt. Von den 10 erfassten Kraftwerken mit offener Kreislaufkühlung wird in Übereinstimmung mit Anhang 31 kein Zink oder Molybdat eingesetzt, so dass eine von den industriellen Kühlanlagen getrennte Betrachtung der Kraftwerke gerechtfertigt erscheint.

Tabelle 13: Gesamtmengen der erfassten Chemikalien in der offenen Kreislaufkühlung

	Industrielle Kühlsysteme	Kraftwerke
	[t/a] ¹⁾	[t/a] ²⁾
oxidative Biozide		
Chlor	52,3	
Natriumhypochlorit	27,7	8,2
Calciumhypochlorit	0,01	
Trichlorisocyanursäure	0,03	
Ammoniumbromid/Natriumbromid	?	
Natriumhypobromit	0,5	
1-Brom-3-Chlor-5,5-dimethylhydantoin	1,6	0,7
Wasserstoffperoxid	9,7	
Ozon	0,2	
Kaliummonopersulfat	0,1	
Peroxyessigsäure	0,3	
nicht oxidative Biozide		
2,2-Dibrom-3-nitropropionamid	0,1	
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)	0,01	
Isothiazolinone	0,6	
S-Triazine	?	
Dodecylguanidinhydrochlorid (DGH)	0,01	
Methylen-bis-thiocyanat	0,1	
Quarternäre Ammoniumverbindungen	?	
Konditionierungsmittel		
Phosphonsäuren	6,6	1,7
Phosphate	0,7	
Triazole	2,4	?
Polycarboxylate	>7,7	>0,3
Natriummolybdat	1,0	
Zinksalze	11,9	
Hilfsmittel/Wasseraufbereitung		
N-Methyl-2-pyrrolidon	0,2	
Alkohole	2,4	
Fe(III)Cl ₃		145,2
anorganische Laugen	1,6	0,1
anorganische Säuren	42,2	4,9

¹⁾ 100 industrielle Kühlanlagen mit offener Kreislaufkühlung

²⁾ 10 Kraftwerke mit offener Kreislaufkühlung

5.4.2 Durchflussskühlung

Die erfassten 48 Anlagen mit Durchflussskühlung sind zu je etwa einem Fünftel den Branchen Lebensmittelindustrie, chemische Industrie und Energieerzeugung zuzuordnen. Die übrigen Anlagen gehören zur Kunststoff-, Metall- und Papierindustrie sowie sonstigen Bereichen. Lediglich in sechs der 48 Anlagen wird das Kühlwasser konditioniert. Diese Anlagen sollten einzeln betrachtet werden (siehe Tabelle 14). In einem Lebensmittel verarbeitenden Betrieb werden Konserven nach der Sterilisation mittels Wasser gekühlt. Um eine Kontamination bzw. Korrosion der Dosen zu verhindern, werden dem Kühlwasser kontinuierlich Fettalkoholethoxylate, Natriumethylhexanoat und Chlor bzw. Natriumhypochlorit zugegeben. Auch in einem weiteren Lebensmittelkonserven herstellenden Betrieb werden dem Kühlwasser kontinuierlich Korrosionsschutzmittel (Natriummolybdat; Alkoholethoxylate) und Härtestabilisatoren (Phosphoncarbonsäuren) zugesetzt. In einem Betrieb, der Verbandsmaterialien herstellt, wird das Kühlwasser mit Isothiazolinonen und Phosphonsäuren behandelt. Die Bereitstellung des Kühlwassers ist hier durch sehr hohe Härtegrade (25 °dH) und Mangangehalte erschwert.

In einem Betrieb der chemischen Industrie wird dem Kühlwasser kontinuierlich Chlor zugesetzt. Natriumhypochlorit findet bei einem mit Meerwasser gekühlten Wärmekraftwerk Verwendung. In einem großen thermischen Kraftwerk wird Eisen(II)sulfat eingesetzt, das in geringen Konzentrationen (0,05-1 mg/l) im See- und Brackwasserbereich durch Bildung einer Eisenhydroxydschutzschicht antikorrosiv wirkt (Wunderlich 1978a).

Insgesamt ergibt sich für den Einsatz und die Auswahl von Konditionierungsmitteln bei Anlagen mit Durchflussskühlung ein sehr heterogenes Bild.

Tabelle 14: Verbrauchsdaten in Anlagen mit Durchflusskühlung

Nr.	Branche	Kapazität [MW]	Wasserverbrauch [1000 m³/a]	Wasserverbrauch [m³/(a*KW)]	Wasserherkunft		Biozid- zugabe	Verbrauch Produkt [kg/a]	Ablei- tung	Chemikalie 1	Chemikalie 2	Chemikalie 3	Chemikalie 4			
										[kg]	[kg]	[kg]	[kg]			
37	Lebensmittel- industrie	?	17		sonst.	Produkt 1	keine	2.400	KA	Natriummolyb- datdihydrat	132,0	Cocoimino- propionat	132,0	Alkanol- ethoxylat	Phosphon- carbonsäure	132
65	Lebensmittel- industrie	?	314 240		O G	Produkt 2 Produkt 3 Chlor	S K	1.300 502 300	O und KA	Fettalkohol- alkoxylat NaOCl Chlor	258,7 at 50,7 NaOH 300,0	Natrium-2- ethylhexano	63,7 49,7			
68	Wärme- kraftwerk	3.400	420.000	124	M	Natrium- hypochlor	S	12.000	M	NaOCl	1560,0					
83	Wärme- kraftwerk	1.486	1.040.000	700	(M)	Eisen(II)- sulfat		450.000	O	Eisen(II)sulfat						
120	Verbands- material	0,2	55	275	G	Produkt 4	K	430	O	5-Chlor-2- methyl-4- isothiazolin-3- Phosphonsäur en	6,5	2-Methyl-4- isothiazolin- 3-on Butanphos- phonotricar- bonsäure	2,2			
134	Chemische Industrie	?	7.000		O	Chlor	K	4.380	O	Chlor	4380,0					

Wasserherkunft: G=Grundwasser; O=Oberflächenwasser; M= Meerwasser; (M)=Brackwasser

Biozidbehandlung: K=kontinuierlich, S=Stoßbehandlung

Ableitung: O=Oberflächenwasser; KA=kommunale Kläranlage; M=Meer

5.4.3 Geschlossene Kreislaufkühlung

Bei den 24 erfassten geschlossenen Kühlanlagen handelt es sich meist um eher kleine Anlagen mit unter 10 MW Kühlleistung. In acht Anlagen wird das Kühlwasser nicht konditioniert. Insgesamt ergibt sich ein Chemikalieneinsatz von 13 t auf Produktbasis, der jedoch nur zu einem geringen Teil ($< 0,5$ t) definierten Chemikalien zuzuordnen ist. Ein Großteil der Produkte besteht aus nicht näher charakterisierten Frostschutzmitteln. Zur Korrosionsinhibierung werden Molybdate und Zinksalze, Phosphonsäuren sowie Triazole zugegeben. An Bioziden werden quarternäre Ammoniumverbindungen, Organobromverbindungen und Isothiazolinone eingesetzt. Die Abschätzung der Gesamtmengen wird zusätzlich dadurch erschwert, dass es sich teilweise um Erstfüllungen geschlossener Kreisläufe handelt und das Umlaufwasser in der Regel im Abstand von mehreren Jahren gewechselt wird. Nach Angaben der zurückgesandten Fragebögen entsorgen ca. 1/3 der Betreiber das Kühlwasser nach Gebrauch, 2/3 der Betriebe leiten es über kommunale Kläranlagen, im Einzelfall auch über Oberflächenwasser ab.

5.4.4 Abschätzung der Gesamtfrachten für Deutschland

5.4.4.1 Wasserverbrauch für Kühlzwecke

Gemäß Aufgabenstellung sollte anhand der Verbrauchszahlen der erfassten Kühlanlagen eine Hochrechnung der Gesamtfrachten an Konditionierungsmitteln auf Wirkstoffbasis für Deutschland durchgeführt werden. Hierbei geht der Wasserverbrauch für Kühlzwecke, der vom Statistischen Bundesamt erhoben wird, direkt ein (Stat. Bundesamt 1998). Das Statistische Bundesamt unterscheidet jedoch nicht zwischen Anlagen der Durchflusskühlung und solchen der offenen Kreislaufkühlung, so dass einige Annahmen getroffen werden mussten.

a) Bergbau und verarbeitendes Gewerbe

Im Jahr 1995 wurden 376 Mio. m³ Kühlwasser nach Rückkühlung und 4.981 Mio. m³ ohne Rückkühlung abgeleitet (Stat. Bundesamt 1998). Während die abgeleitete Menge ohne Rückkühlung in erster Näherung dem eingesetzten Wasser entspricht, muss für die Anlagen mit Rückkühlung der Verdunstungsverlust berücksichtigt werden. Bei einem mittleren Eindickungsfaktor von drei werden etwa 1/3 des eingesetzten Wassers abgeleitet während 2/3 verdunsten. Daraus ergibt sich rechnerisch

eine Gesamtmenge von 1,1 Mrd. m³ für Rückkühlwerke eingesetztes Wasser. Allerdings werden hierbei auch Durchflusskühlanlagen mit Ablaufkühlung erfasst.

Eine andere Herangehensweise stützt sich auf die Angaben des Statistischen Bundesamtes über die Gesamtnutzung des Kühlwassers und den Nutzungsfaktor für Mehrfach- und Kreislaufnutzung (Stat. Bundesamt 1998). Bei der „Gesamtnutzung“ wird das Kreislaufwasser entsprechend der Anzahl der Umläufe mehrfach gerechnet, unter "Mehrfachnutzung" versteht man die weitere Verwendung des Kühlwassers für andere Zwecke (z.B. zur Reinigung). Aus der Gesamtnutzung des Kühlwassers (29,1 Mrd. m³) und dem Nutzungsfaktor von 4,8 (Statistisches Bundesamt Fachserie 19, Reihe 2.2 (1995), 3.1) errechnet sich, dass etwa 6 Mrd. m³ Frischwasser für Kühlzwecke eingesetzt werden. Zieht man hiervon die Menge des einfach genutzten Wassers (ohne Rückkühlung) ab, ergibt sich, dass rd. 1 Mrd. m³ Wasser für die offene Kreislaufkühlung und 5 Mrd. m³ Wasser für die Durchflusskühlung eingesetzt werden. In der Größenordnung stimmen diese Daten mit den oben genannten Faustzahlen überein. Mit diesen Werten wurden die Hochrechnungen durchgeführt.

b) Kühlwasserversorgung der Wärmekraftwerke für die öffentliche Versorgung

Die Wärmekraftwerke für die öffentliche Versorgung nehmen eine Sonderstellung ein und werden vom Statistischen Bundesamt und auch im Anhang 31 getrennt betrachtet. Die Betriebsführung ist im Vergleich zu den industriellen Kühlsystemen einheitlicher, der Hauptbedarf an Kühlwasser fällt bei den Turbinenkondensatoren an, Nebenkühlstellen werden in der Regel in geschlossenen Systemen betrieben. Bei Großkühlsystemen moderner Kraftwerke mit Kondensatoren aus nicht rostenden Stählen oder Titan ist der Zusatz an Korrosionsinhibitoren nicht notwendig. Großkühltürme von Kraftwerken sollten so konstruiert und betrieben werden, dass der regelmäßige Einsatz von Mikrobiziden nicht notwendig wird (Fichte et al. 2000). Das gesamte genutzte Kühlwasser (einschließlich Mehrfach- und Kreislaufnutzung) betrug 1995 rd. 61 Mrd. m³, der Nutzungsfaktor lag bei etwa 2,2 (Stat. Bundesamt 1998). Auf Anfrage wurde der Anteil der Mehrfach- und Kreislaufnutzung, der sich aus den veröffentlichten Daten nicht ableiten lässt, vom Statistischen Bundesamt mitgeteilt (Herr Knichel 2001). Über die abgeleitete Kühlwassermenge, abzüglich des einfach genutzten Kühlwassers, errechnet sich der Anteil des für die Mehrfach- und Kreislaufnutzung eingesetzten Kühlwassers in erster Näherung zu 4% des gesamten abgeleiteten Kühlwassers (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15: Kühlwassernutzung von Wärmekraftanlagen (1995)

	Genutztes Kühlwasser	Abgeleitetes Kühlwasser	
	[1000 m ³]	[1000 m ³]	[%]
Mehrfachnutzung	458.861	1.126.255	4
Kreislaufnutzung	34.354.663		
Einfachnutzung	26.946.470	26.946.470	96
Summen	61.759.994	28.072.725	100

Quellen: (Herr Knichel 2001); (Stat. Bundesamt 1998)

Aufgrund dieser Überlegungen wird für die weiteren Berechnungen angenommen, dass 1 Mrd. m³ Kühlwasser aus der offenen Kreislaufkühlung und 27 Mrd. m³ Kühlwasser aus der Durchflussskühlung abgeleitet werden. Bei einem angenommenen Eindickungsfaktor von 2 werden demnach rd. 2 Mrd. m³/a an Frischwasser für die offene Kreislaufkühlung von Kraftwerken eingesetzt.

5.4.4.2 Offene Kreislaufkühlung

Die Vorgehensweise für die Berechnung der Chemikalienkonzentrationen und des prozentualen Anteils der Betriebe, die eine bestimmte Chemikalie bzw. Chemikaliengruppe einsetzen, ist in Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Die Gesamtfrachten ergeben sich aus der Gesamtmenge des eingesetzten Kühlwassers von 1 Mrd. m³ für den Bergbau und das verarbeitende Gewerbe. Die Wärmekraftwerke, die etwa 2 Mrd. m³ an Zusatzwasser einsetzen, werden getrennt betrachtet.

Kontinuierlich zudosierte Konditionierungsmittel

Eine erste Entwurfsfassung der Bilanzierung wurde an die Teilnehmer des Workshops vom 18.05.01 zur Kommentierung gesandt. Von einigen Teilnehmern wurde die Höhe der bilanzierten Einsatzkonzentrationen und Frachten insbesondere für die kontinuierlich zudosierten Kühlwasserkonditionierungsmittel wie die Phosphonate angezweifelt. Daraufhin wurde die Bilanzierung dieser Verbindungen zusätzlich anhand der praxisüblichen Einsatzkonzentrationen (vgl. Tabelle 16) vorgenommen. Da sich die praxisüblichen Konzentrationen auf das Kreislaufwasser beziehen, erfolgte die Abschätzung der Gesamtfracht hierbei nicht über das Frischwasservolumen, sondern das tatsächlich abgeleitete Kühlwasser (376 Mio. m³ von industriellen Kühlanlagen, 1 Mrd. m³ von Kraftwerken). Der Verbrauch an Hilfsstoffen (N-methyl-2-

pyrrolidon, Alkohole) sowie anorganischen pH-Regulatoren und Fällungsmitteln wie Fe(III)Cl_3 wurde nicht systematisch erfasst und daher nicht auf den Gesamtverbrauch für Deutschland hochgerechnet. Unter der Stoffgruppe Polycarboxylate wurden verschieden bezeichnete Verbindungen (Polycarboxylat, Polycarbonsäure, Alkylepoxycarboxylat, Polyoxycarbonsäure, Polymaleinsäure, Maleinsäure/Co-polymer, Acrylsäure-Co-polymer, Acrylsäure-Ter-polymer) zusammengefasst. Die weniger bedeutenden niedermolekularen Säuren wurden hiervon ausgenommen.

Tabelle 16: Konzentrationen kontinuierlich eingesetzter Konditionierungsmittel (Konzentration im Kreislaufwasser in mg/l)

Wirkstoff	Industrielle Kühlkreisläufe ¹⁾	Kraftwerke ^{2), 3)}	Korrosionsinhibitoren ⁴⁾	Härtestabilisatoren/Dispergiermittel ⁴⁾	Kreislaufwasser ⁵⁾
Phosphonate (~ ppm P) ⁶⁾	3 - 8 (~ 0,8 - 2)	1,5 - 3 (~ 0,4 - 0,8)	5 - 20 (~ 1,3 - 5)	2 - 10 (~ 0,5 - 0,8)	6 - 12 (~ 1,5 - 3)
Phosphate (~ ppm P)	12 - 15 (~ 4 - 5)	6 (~ 2)	5 - 25 (~ 1,6 - 8)	k.A.	7 - 15 (~ 2,2 - 4,8)
Polycarboxylate und Polycarbonsäuren	6 - 12	2 - 7	-	5 - 20	20 - 50
Zink	1 - 3	-	2 - 10	-	3 - 4
Molybdat	5 - 7	-	2 - 15	-	k.A.
Triazolverbindungen	1 - 2	1 - 2	1 - 5	-	k.A.

k.A. = keine Angaben, "-" = keine Verwendung für diesen Zweck

¹⁾ Persönliche Mitteilung Dr. Klautke, BetzDearborn GmbH vom 09.01.02

²⁾ Persönliche Mitteilung Dr. Olkis, ONDEO Nalco GmbH vom 10.12.01

³⁾ Persönliche Mitteilung Dr. Hater, Henkel Surface Technologies vom 13.12.02

⁴⁾ Fielden et al. (1997)

⁵⁾ Wunderlich (1978)

⁶⁾ Übliche P-Gehalte von Phosphonaten liegen zwischen 10 und 30%, aufgrund der mengenmäßig wichtigsten Verbindungen HEDP und ATMP mit 30% P-Anteil wurde ein mittlerer Gehalt von 25% angenommen.

Stoßweise Zudosierung von Kühlwasserbioziden

Die für kontinuierlich zudosierte Chemikalien angewandte Bilanzierung ließ sich für die üblicherweise stoßweise zugegebenen Biozide nicht anwenden, da dies zu einer groben Überschätzung der Frachten geführt hätte. Um die zeitliche Komponente zu berücksichtigen, wurden die Gesamtfrachten wie in 4.2.3 beschrieben über die Verbrauchszahlen und den dokumentierten Frischwassereinsatz ermittelt. Die berechnete Konzentration stellt hier eine Hilfsgröße dar, die nicht notwendigerweise der Konzentration im Kreislaufwasser (nach einer Stoßbehandlung) entspricht.

Für die Biozidgruppen quarternäre Ammoniumverbindungen (QAV), Triazinderivate und Guanidine lagen keine Konzentrationsangaben für die entsprechenden Produkte vor. Es wurde davon ausgegangen, dass diese Biozide wie auch Isothiazolinone in der Regel stoßweise in größerem Abstand zugegeben werden. Der Median der berechneten Wirkstoffkonzentration von Isothiazolinonen liegt bei 0,08 mg/l (vgl. Tabelle 17). Dieser Wert wurde entsprechend der höheren Einsatzkonzentrationen von QAV und Triazinderivaten hochgerechnet auf 0,26 mg/l (QAV) bzw. 0,533 mg/l (Triazine/Guanidine). Hierbei wurde angenommen, dass die effektiven Wirkstoffkonzentrationen von Isothiazolinonen, QAV und Triazine/Guanidine 3, 10 und 20 mg/l entsprechen (vgl. auch Tabelle 9). In Tabelle 17 sind die bilanzierten Gesamtmengen an Kühlwasserchemikalien in der offenen Kreislaufkühlung für Deutschland getrennt für industrielle Kühltürme und Kraftwerke dargestellt. Für die kontinuierlich eingesetzten Konditionierungsmittel werden zum Vergleich sowohl die Frachten wiedergegeben, die sich über die praxisüblichen Konzentrationen errechnen, als auch diejenigen, die anhand der bilanzierten Konzentrationen ermittelt wurden.

Tabelle 17: Chemikalieneinsatz in der offenen Kreislaufkühlung in Deutschland

	Industrielle Kühlsysteme			Kraftwerke			Summe
	Median der Wirkstoffkonzentration [mg/l]	Anteil der Betriebe [%]	Fracht [t/a]	Median der Wirkstoffkonzentration [mg/l]	Anteil der Betriebe [%]	Fracht [t/a]	Gesamtfracht
oxidative Biozide ¹⁾							
Chlor	4,6	4	184				184
Natriumhypochlorit	2,4	11	264	2,05	10	(410)	(674)
Calciumhypochlorit	14,6	1	(146)				(146)
Trichlorisocyanursäure	1	1	(10)				(10)
Ammoniumbromid/Natriumbromid	?	2					?
Natriumhypobromit	1,1	4	(44)				(44)
1-Brom-3-Chlor-5,5-dimethylhydantoin	3,4	11	374	3,64	20	(1456)	(1830)
Wasserstoffperoxid	23,6	5	(1180)				(1180)
Ozon	0,3	1	(3)				(3)
Kaliummonopersulfat	1,1	1	(11)				(11)
Peroxyessigsäure	5	1	(50)				(50)
nicht oxidative Biozide ¹⁾							
2,2-Dibrom-3-nitropropionamid	0,66	3	20				20
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bron)	0,02	2	0,4				0,4
Isothiazolinone	0,08	26	21				21
S-Triazine	0,53	2	11	0,5	10	(100)	(111)
Dodecylguanidinhydrochlorid (DGH)	0,69	1	(7)				(7)
Methylen-bis-thiocyanat	0,08	3	2				2
Quarternäre							
Ammoniumverbindungen	0,267	4	11	0,267	10	(53)	(64)
Konditionierungsmittel, praxisübliche Konzentrationen ²⁾							
Phosphate	14	8	421	6	0	0	421
Phosphonsäuren	6	42	948	2,3	30	690	1638
Triazole	1,5	22	124	1,5	30	450	574
Polycarboxylate	9	36	1218	4,5	10	(450)	(1668)
Molybdat	6	6	135	-	-		135
Zink	2	15	113	-	-		113
Konditionierungsmittel, bilanzierte Konzentrationen ¹⁾							
Phosphate	2	8	160	-	0		160
Phosphonsäuren	4,6	42	1932	0,4	30	240	2172
Triazole	1,1	22	242	?	30		242
Polycarboxylate	?	36	?	?	10		
Molybdat	0,752	6	45	-	-		45
Zink	1,44	15	216	-	-		216

¹⁾ Bezogen auf den Frischwasserverbrauch (1000 Mio m³ für die industrielle Kühlung, 2000 Mio m³ für Kraftwerke)

²⁾ Bezogen auf das abgeleitete Wasser (376 Mio. m³ für industrielle Kühlung, 1000 Mio. m³ für Kraftwerke)

In Klammern gesetzte Werte beruhen auf einer unsicheren Datenbasis

5.4.4.3 Durchflussskühlung

Die Datengrundlage für die Abschätzung der Gesamtfrachten an Chemikalien, die in der Durchflussskühlung eingesetzt werden, ist für eine zuverlässige Schätzung nicht ausreichend, da in den meisten Anlagen nicht konditioniert wird. Eine Hochrechnung

der Gesamtfrachten anhand der aufgeführten sechs Anlagen (vgl. Tabelle 14) ist sehr fehlerbehaftet, da es sich um Einzelfallbeispiele handelt.

Allenfalls ist eine branchenbezogene Auswertung für die Lebensmittelindustrie zulässig, wobei auch diese Zahlen nur bedingt valide sind (Tabelle 18). In der Lebensmittelindustrie werden nach den in Tabelle 3 dokumentierten Daten etwa 3,2% des Kühlwassers der verarbeitenden Industrie verbraucht, dem entsprechen etwa 160 Mio. m³ Kühlwasser für die Durchflussskühlung (3,2% von 5 Mrd. m³). In einem Wärmekraftwerk werden 1,6 t/a Aktivchlor zur Aufbereitung von Ostseewasser zudosiert. Dieser Wert ist jedoch nicht für die mit Flusswasser gekühlten Wärmekraftwerke repräsentativ. Nach einer Schätzung des Bund/Länder Arbeitskreises Kühlwasser werden etwa 50 t/a an Chlor in Wärmekraftwerken mit Durchflussskühlung eingesetzt (Piegsa 2001a). Lediglich in einem Betrieb der Chemischen Industrie wird kontinuierlich Chlor zugegeben. Im Ablauf der Anlage ist nach Angaben des Betreibers kein Chlor nachweisbar, die AOX-Werte unterschreiten mit rd. 50 µg/l deutlich den Grenzwert.

Tabelle 18: Gesamtfracht von Kühlwasserchemikalien in der Durchflussskühlung der Lebensmittelindustrie

	Chemikalienkonzentration [mg/l]	Anteil der Betriebe [%]	Gesamtfracht ¹⁾ [t/a]
Natriummolybdatdihydrat	7,8	8	104
Chlor und Chlorabspalter	0,6	8	8
Fettalkoholalkoxylat	0,5	8	6
Cociminopropionat	7,8	8	104
Phosphoncarbonsäuren	7,8	8	104

¹⁾ Kühlwasserbedarf der Branche 160 Mio. m³

5.4.5 Gesamtbetrachtung und Vergleich

Die Bilanzierung des Chemikalieneinsatzes in der offenen Kreislaufkühlung ergibt einen Verbrauch von rd. 4100 t/a an oxidativen und 125 t/a an nicht oxidativen Bioziden. Für den Einsatz in der Durchflussskühlung kommen rd. 50 t an Chlor/Chlorabspaltern hinzu. Die bilanzierten Chlorkonzentrationen in vier Anlagen mit offener Kreislaufkühlung liegen mit rd. 4 bis 5 mg/l deutlich über den in Tabelle 9

angegebenen 0,2 mg/l. Allerdings hängt die Einsatzkonzentration in erster Linie von der Chlorzehrung ab, und der Wert von 0,3 mg/l bezieht sich auf die angestrebte Restchlorkonzentration im Kreislaufwasser. Die bilanzierte Chlorkonzentration von 4,6 mg/l wurde aus nur drei Angaben von Betreiberfirmen errechnet, diese Zahlen sind möglicherweise nicht repräsentativ. Die Natriumhypochlorit-Konzentration (2,1-2,4 mg/l Aktivchlor) wurde hingegen aus 10 Angaben errechnet und ist somit valider. Weitergehende Recherchen zu den Kühlanlagen, in denen Chlor eingesetzt wurde, ergaben jedoch, dass die hydraulischen Bedingungen mit berücksichtigt werden müssen. Exemplarisch seien zwei Fallbeispiele beschrieben:

In einem Betrieb der Chemischen Industrie mit zwei offenen Kühlsystemen (Eindickungsfaktor 2,5 - 3,0) werden täglich 100 kg Flüssigchlor stoßweise auf ein Umlaufvolumen von insgesamt 48.000 m³/h gegeben und die Abflutung für 4 h geschlossen. Die gemessene Chlorkonzentration nach der Stoßbehandlung liegt bei 0,3 bis 0,8 mg/l. Bezieht man die Jahresverbrauchsmenge an Aktivchlor von 30.000 kg/a jedoch auf das eingesetzte Frischwasser von 6,5 Mio. m³/a, erhöht sich die hypothetische Konzentration "im Zulauf" auf 4,6 mg/l. Der Grund liegt darin, dass die zugeführte Frischwassermenge geringer ist als das Systemvolumen (das dem Betreiber nicht bekannt ist).

In einem weiteren, ebenfalls der Chemischen Industrie zuzurechnenden Betrieb werden täglich je etwa 20 kg Flüssigchlor in drei Kühlkreisläufen (Eindickungsfaktor 2,0 - 2,5) automatisch stoßweise zudosiert, bis ein freier Chlorgehalt im Kreislaufwasser von 0,3 mg/l erreicht ist (entspricht 2,9 mg/l bezogen auf das Kreislaufwasser). Das Systemvolumen beträgt insgesamt 21.000 m³, die mittlere Zusatzwassermenge 9.378 m³/d. Rechnerisch wird das Systemvolumen (auch ohne Berücksichtigung der Verdunstung) nur alle zwei Tage ausgetauscht, die hypothetische Chlorkonzentration "im Zulauf" erhöht sich dadurch auf 6 mg/l.

Demnach können bei stoßweise in das Kreislaufwasser zudosierten Chemikalien, wenn der Verbrauch auf das Volumen an Zusatzwasser bezogen wird, deutlich höhere hypothetische Konzentrationen errechnet werden, als es der Anwendungskonzentration entspricht.

Während der Verbrauch an Natriumhypochlorit (für Deutschland einschließlich Chlor) in derselben Größenordnung liegt wie in den europäischen Nachbarländern, ist der deutlich höhere Verbrauch an Wasserstoffperoxid und Peroxyessigsäure in Deutschland auffallend (vgl. Tabelle 19, nach Anonym 2000). Allerdings wurden die Frachten für Deutschland aus nur fünf Angaben des Einsatzes von H₂O₂ bzw. aus einer Nennung der Anwendung von Peroxyessigsäure extrapoliert. Wasserstoffperoxid wird in hohen Wirkstoffkonzentrationen (bis 50 mg/l) und häufig

kontinuierlich eingesetzt, so dass die großen Frachten zunächst plausibel erscheinen. Dennoch sind die errechneten Verbrauchszahlen für Deutschland vermutlich zu hoch, da Wasserstoffperoxid überwiegend in kleineren bis mittleren Kühlsystemen eingesetzt wird. Eine Begrenzung des Einsatzes auf einzelne Industriezweige, wie von einigen Mitarbeitern der Herstellerfirmen vermutet, konnte hingegen nicht bestätigt werden.

Von Seiten der Herstellerfirmen wurde angemerkt, dass die für BCDMH ermittelten Frachten ebenfalls zu hoch seien, da dieses Biozid überwiegend in kleineren Anlagen eingesetzt würde. Die Bilanzierung ergab, dass BCDM in 13 von 110 Anlagen mit offener Kreislaufkühlung mit einer Kühlleistung von insgesamt 140 MW und einem Wasserverbrauch von insgesamt 1,5 Mio m³ eingesetzt wurde. In der aus zwei Kühltürmen bestehenden größten Anlage (Chemische Industrie) wurden bei einer Gesamtleistung von 50 MW und einem Wasserverbrauch von 840.000 m³ rd. 750 kg/a an BCDMH verbraucht. Bei den beiden Kraftwerken handelt es sich um kleine Anlagen (Heizkraftwerke) mit Kühlleistungen unter 25 MW.

Die Herstellung von Natriumhypobromit erfolgt überwiegend vor Ort über die Reaktion von Natriumbromid mit Natriumhypochlorit. Der Verbrauch an Natriumhypochlorit wurde in Tabelle 17 berücksichtigt, zu Natriumbromid lagen keine Konzentrationsangaben vor. Die in Tabelle 17 bilanzierte Gesamtfracht an Natriumhypobromit stützt sich nur auf ein einzelnes Produkt auf Basis eines stabilisierten Natriumhypobromits. Ebenso ungenau ist die Hochrechnung der Verbrauchszahlen für Calciumhypochlorit. Dessen Einsatz (als Feststoff) in Kühlsystemen ist ungewöhnlich, aber für einen Praxisfall belegt.

Bei den nicht oxidativen Bioziden sind die Verbrauchsdaten von quarternären Ammoniumverbindungen, Isothiazolinonen, Dibromnitrilopropionamid und Methyl-(bis)thiocyanat mit den Angaben für England vergleichbar. Für einige Biozide wie β -Brom- β -nitrostyrol oder Glutaraldehyd wurden für Deutschland keine Verbrauchszahlen ermittelt, obwohl Produkte mit diesen Wirkstoffen auf dem Markt sind. Demgegenüber wurden andere Biozide wie Triazinderivate, Guanidine und Bronopol, für die in vorliegender Studie relevante Frachten ermittelt wurden, in den Nachbarländern nicht erfasst. Die Gesamtfracht an Triazinen wird maßgeblich von dem eher untypischen Einsatz in einem der erfassten Kraftwerke und dem hohen Wasserverbrauch für Kraftwerke insgesamt bestimmt und erscheint unrealistisch hoch. In erster

Näherung dürfte der Gesamtverbrauch maximal in derselben Größenordnung liegen wie der anderer nichtoxidativer Biozide (rd. 10-20 t/a).

Zur Härtestabilisierung und Korrosionsinhibierung werden in der offenen Kreislaufkühlung rd. 1.600-2.200 t an Phosphonsäuren verbraucht. In einer älteren Arbeit wird von einem Verbrauch von etwa 3.900 t an Phosphonaten für Europa (ohne Jahresangabe) für die Kühlwasserkonditionierung berichtet (Gledhill und Feijtel 1992, Meerkerk und Puijker 1997). Horstmann et al. (1986) schätzten die Phosphonatfracht aus Kühlkreisläufen für Deutschland (alte Bundesländer) auf 3.400 t/a, wenn für alle Kühlwasserkreisläufe eine Phosphonatkonzentration von 5 mg/l angenommen und für Indirekteinleiter eine 50%ige Elimination der Phosphonate angesetzt wird (Horstmann und Grohmann 1986). Da bei dieser Abschätzung der Eindickungsfaktor nicht berücksichtigt wurde, wurde die Zahl später auf 1.200 t/a korrigiert (Hässelbarth 1987). Die Produktionsmenge von PBTC in Deutschland wird mit 1.000-10.000 t/a angegeben, die Verbrauchsmengen werden auf 500-1.000 t/a geschätzt. Hiervon werden 40% in Kühlsystemen eingesetzt (UNEP) 1996). Somit liegt die im Rahmen des Projektes errechnete Gesamtfracht an Phosphonaten in einer realistischen Größenordnung. (Der Gesamtverbrauch an Phosphonaten in allen Anwendungsbereichen wird für die U.S.A. auf ca. 20.000 t/a geschätzt, vgl. Nowack und Stone 1999). Knepper et al. (2002) schätzten anhand der Angaben des Melderegisters für Wasch- und Reinigungsmittel den Verbrauch an ATMP, HEDP, EDTMP, PBTC und DTPMP als Komplexbildner für diesen Einsatzzweck in Deutschland auf 11.100 t/a. Für den Bereich Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel kommen nochmals 472 t/a hinzu. Aber auch diese Zahlen sind aufgrund der Nichterfassung von Rezepturänderungen in der Datenbank fehlerhaft und vermutlich deutlich zu hoch (Kleinstück 2002).

An Schwermetallen werden in der offenen Kreislaufkühlung rd. 45-135 t Molybdän in Form von Natriummolybdat und 110-220 t Zink meist in Form von Zinkchlorid eingesetzt.

Eine Erhebung der Zinkeinleitungen aus dem Kühlwasserbereich für Nordrhein-Westfalen ergab hingegen eine Gesamtfracht von nur 5 t Zink/a aus Kühlwassereinleitungen für die Einzugsgebiete von Rhein, Lippe und Ruhr (Piegsa 2001a).

Insgesamt liegen jedoch nur wenige Vergleichszahlen vor, über die die Zuverlässigkeit der Bilanzierung geschätzt werden könnte. Wunderlich (1978) schätzte den Ver-

brauch an Härtestabilisatoren, Korrosionsinhibitoren und Dispergiermitteln in der Kühlwasserkonditionierung auf 12.000 bis 20.000 t/a (auf Wirkstoffbasis). Hinzurechnen sind noch die Biozide, wobei 95% der Biozide in der Kreislaufkühlung eingesetzt wurden. Die angewandten Biozide verteilten sich auf Chlor und anorganische Chlorverbindungen (95%), Acrolein (1%), quaternäre Ammoniumverbindungen (2%) und andere (zusammen 2%, Wunderlich 1978a). Grundlage der Schätzung waren die damals vorhandenen Kühlsysteme (Ablauf-, offene Rückkühlung), sowie die Konzentration der Wirkstoffe entsprechend der wahrscheinlichsten Dosierung und Fahrweise (Wunderlich 2002).

Prinzipiell könnte auch die Größe der Kühlanlagen in die Abschätzung der Gesamtfrachten von Kühlwasserkonditionierungsmitteln mit berücksichtigt werden, um die Fracht beispielsweise von Bioziden wie Wasserstoffperoxid oder BCDMH, die überwiegend in kleineren Anlagen eingesetzt werden, nicht zu überschätzen. Allerdings liegen nur für die 314 Wärmekraftwerke der öffentlichen Versorgung Daten zur Größenklasse bezüglich des Wasseraufkommens vor (von < 5 Mio m³/a bis >500 Mio. m³/a, vgl. Stat. Bundesamt 1998). Um die Systematik und Nachvollziehbarkeit der Bilanzierung zu bewahren, wurde bewusst darauf verzichtet, einen ohnehin willkürlichen "Größenfaktor" hinsichtlich des angenommenen gesamten Wasserverbrauchs mit einzubeziehen. Um einen solchen Faktor einzuführen, müsste die Datenbasis deutlich vergrößert werden. Stattdessen wurden zweifelhafte Bilanzierungsdaten in Tabelle 17 entsprechend gekennzeichnet.

Tabelle 19: Vergleich der geschätzten Verbrauchsdaten einiger Biozide mit anderen Ländern (Angaben in kg/a Wirkstoffbasis)

Gruppe	Wirkstoff	UK ¹⁾	NL ¹⁾	F	D ²⁾
oxidative Biozide					
auf Chlorbasis	Chlor				184.000
	Natriumhypochlorit	731.000	2.100.000	817.000	674.000
	Calciumhypochlorit				146.000
	Natriumdichlorisocyanurat	19.300			10.000
	Chlordioxid	13.000			
auf Brombasis	Natriumbromid	356.000			
	1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (BCDMH)	286.000			1.830.000
	Natriumhypobromit				44.000
	Ozon	0			3.000
	Wasserstoffperoxid	910			1.180.000
	Kaliummonopersulfat				11.000
	Peressigsäure	975			50.000
Gesamtmenge oxidativer Biozide		1.407.185	2.100.000	817.000	4.132.000
nicht oxidative Biozide					
QAV	Dimethylcocobenzylammoniumchlorid	23.400			
	Benzylalkylammoniumchlorid	21.400			
	Gesamtmenge QAV	71.152			64.100
Isothiazolinone	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	13.200			
	Gesamtmenge Isothiazolinone	18.000	2.250		20.800
	halogenierte Bisphenole (Dichlorophen, Fentichlor)	12.150			
Sonstige	Thiocarbamate	56.800			
	Glutardialdehyd	56.400	15.000		
	Tetraalkylphosphoniumchlorid	9.500			
	2,2-Dibrom-3-nitrilo-propionamid	17.200	10.000		19.800
	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol				400
	S-Triazine				11.000
	Dodecylguanidinhydrochlorid				6.900
	Methylen(bis)thiocyanate (MBT)	2.270			2.400
	β-Brom-β-nitrostyrol	231			
	Fettamine ³⁾			20.000	
	Andere	4.412			
Gesamtmenge nichtoxidativer Biozide		248.115	27.250	20.000	125.400

Quellen:

UK, F: IPPC Reference Document on the application of BAT to Industrial Cooling Systems (11/2000)

NL: IKSIR Synthesebericht Antifoulings und Kühlwassersysteme (Entwurf 15.11.2001)

D: Umweltbundesamt, Berichtsentwurf F+E 200 24 33, Januar 2001

1) Alle Kühlwassersysteme

2) Nur Kreislaufkühlsysteme; Angabe NaOCl als Cl₂

3) Verbrauch an Fettaminen in einem Kraftwerk an der Küste

5.5 Eliminierung von Chemikalien in Kühlsystemen und Kläranlagen

Ein Großteil der Biozide und Konditionierungsmittel wird im Kühlsystem neben der beabsichtigten Reaktion durch Hydrolyse, Adsorption, biologischen Abbau oder Verflüchtigung eliminiert und ist somit nicht gewässerrelevant. Dies trifft insbesondere für die oxidativ wirkenden Biozide zu, wobei teilweise stabilere Desinfektionsmittelnebenprodukte (u.a. Trihalomethane, AOX, Bromat) zu berücksichtigen sind. Bei den nicht oxidativ wirkenden Bioziden wird die Elimination der Leuchtbakterientoxizität als Kriterium der Inaktivierung herangezogen, wobei die Eliminationsfaktoren in der Regel nicht differenziert werden.

Organische Korrosionsschutzmittel, Dispergiermittel und Härtestabilisatoren werden nicht auf leichte biologische Abbaubarkeit hin entwickelt, sondern sollen im Kühlsystem stabil sein. Die Zufuhr leicht abbaubarer Kohlenstoffquellen in Kühlsysteme wäre kontraproduktiv, da diese als Substrat für die Biomasseneubildung dienen. Dennoch erfahren auch schwer bzw. nicht abbaubare Verbindungen eine gewisse Elimination in Kühlsystemen. So wird für die Phosphonsäure 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (PBTC) beispielsweise angegeben, dass in Gegenwart von oxidativen Bioziden (Chlor, Brom, Ozon) sowie durch Photolyse im Mittel 20% der PBTC beim Einsatz in Kühlsystemen abgebaut werden (BUA 1996).

Für indirekt eingeleitete Kühlwässer ist zudem die Eliminationsleistung der kommunalen Kläranlage zu berücksichtigen, für die im Abschnitt 6.4.2 einige Beispiele aufgeführt werden. Im Anhang sind die stoffspezifischen Daten zur Hydrolyse, Adsorptionsneigung (Wasserlöslichkeit, log Pow) sowie zur Elimination bzw. biologischen Abbaubarkeit dargestellt, aus denen sich zumindest überschlägig das Verhalten im Kühlturm und in kommunalen Kläranlagen abschätzen lässt.

5.6 Behördliche Überwachung von Kühlwassereinleitungen

Die Ableitung von Kühlwasser wird als Abwassereinleitung angesehen und über den noch gültigen Anhang 31 zur Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift geregelt, der im Jahr 2002 revidiert und ebenfalls als Anhang 31 in die Abwasserverordnung aufgenommen werden soll (Anonym 2001). Im Rahmen der Firmenbefragungen (vgl. Abschnitt 5.3) wurden die zuständigen Behörden gebeten, Angaben zu der üblichen Praxis der Überwachung von Kühlwassereinleitungen zur Verfügung zu stellen. Besonders interessierten hierbei die Erfahrungen mit dem Leuchtbakterientest, da die-

ser schon seit 1994 als maßgebender Test zur Festlegung der Abflutungspausen für Kühlsysteme mit nichtoxidativen Bioziden rechtlich fixiert ist. Die Antworten der Behördenvertreter (in der Regel der unteren Wasserbehörden) waren sehr uneinheitlich. In einigen Bezirken werden nur die Direkteinleiter, in anderen alle Betriebe ab einem bestimmten Volumenstrom berücksichtigt. Angaben zur Leuchtbakterientoxizität werden oftmals nur bei Direkteinleitern gefordert. Eine systematische Darstellung der Erfahrungen und Ergebnisse gibt es jedoch nicht. In persönlichen Gesprächen mit Behördenvertretern wurde mitgeteilt, dass von Kühlwassereinleitungen in der Regel keine wesentlichen Schadstofffrachten erwartet würden. Zudem würden Kühlwassereinleitungen oftmals zusammen mit anderen betrieblichen Teilströmen erfasst, so dass eine getrennte Aufschlüsselung der Daten für Kühlsysteme mit einem sehr hohen Aufwand verbunden wäre.

In den an die Betriebe verteilten Fragebögen wurden die gemessenen Abwasserparameter (behördliche Überwachung und/oder Eigenkontrolle) ebenfalls abgefragt. Von 156 Betrieben mit offener Kreislaufkühlung oder Durchlaufkühlung, die dementsprechende Angaben zur Verfügung stellten, lagen lediglich für 23% Angaben zur Leuchtbakterientoxizität vor. Teilweise stützten sich die Angaben auch auf Einzelmessungen früherer Jahre, die nicht regelmäßig wiederholt werden. Auch wenn nur diejenigen Kühlsysteme betrachtet werden, in denen bekanntermaßen Biozide eingesetzt werden, ergibt sich ein ähnliches Bild: Lediglich für 1/3 dieser Kühlanlagen (n= 52) lagen Leuchtbakterien-Testergebnisse vor. In 2/3 der Kühlsysteme mit Biozideinsatz werden keine Leuchtbakterientests durchgeführt, obwohl über 40% hiervon direkt einleiten. Nur in Einzelfällen wurde angegeben, dass zumindest Abklingkurven zu den eingesetzten Bioziden vorlägen.

Insgesamt ist nach diesen Daten ein deutliches Defizit bei der Durchführung von Leuchtbakterientests zur Bewertung von Kühlwassereinleitungen festzustellen.

5.7 Literatur- und Datenbankrecherchen

Die Ergebnisse der Recherchen zu den umweltrelevanten Stoffeigenschaften der Kühlwasserchemikalien sind im Anhang aufgeführt. Neben den Literatur- und Datenbankrecherchen werden auch Herstellerangaben als „persönliche Mitteilung“ dokumentiert. Die Herstellerdaten konnten i. d. R. nicht anhand von Originaldaten verifiziert werden.

Die zusammenfassende Bewertung der Ökotoxizität und Abbaubarkeit ist in Tabelle 20 wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist die aquatische Ökotoxizität der Biozide sehr hoch, während die Korrosionsschutzmittel und Härtestabilisatoren als relativ "ungiftig" bezeichnet werden können. Mit Ausnahme von Glutaraldehyd ist für keines der organischen Biozide bzw. Konditionierungsmittel eine leichte Abbaubarkeit nachweisbar. Lediglich für quarternäre Ammoniumverbindungen wurde in einigen Studien ein vollständiger Abbau (ohne Einhaltung des 10 Tage Fensters) ermittelt. Teilweise bestehen noch erhebliche Datenlücken. Zu einigen der eingesetzten Triazolverbindungen (u.a. Butylbenzotriazol, Chlortolyltriazol) und Phosphonsäuren (Hydroxyphosphonoessigsäure, Tetraalkylphosphoniumchlorid) liegen nahezu keine Angaben vor. Zu PBTC und ATMP liegen hingegen umfangreiche Stoffdosiers vor (UNEP 1996, ohne Jahresangabe). Auch über einige Biozide wie das mit dem BCDMH verwandte 1,3-Dichlor-5-ethyl-5-methylhydantoin oder über das QAV Dimethylcocobenzylammoniumchlorid ist wenig bekannt.

Tabelle 20: Summarische Bewertung der Ökotoxizität und Abbaubarkeit von Kühlwasserchemikalien

	Daphnien	Fische	Bakterien	Biol. Abbau
Biozide				
Chlor	3	3	3	
Natriumhypochlorit	2	2-3	1-0	
BCDMH	3	3		+ (DMH)
Ozon	3	3		
Wasserstoffperoxid	2	1	1-2	
Glutardialdehyd	2	2	2	+++
Org. Bromverb.	2-3	1-3	3	+
Isothiazoline	3	3	3	+
Org. Schwefelverb.	2-3	2-3		+
QAV	3	1-2	1-3	+ - ++
Korrosionsschutzmittel und Härtestabilisatoren				
Phosphonsäuren	0	0	0	+
Triazole	0	1	0	+
Polycarboxylate	0	0	0	+
Triethanolamin	0	0-1	0	+
Zink- /Kupfersalze	3	2-3	1	
Molybdate	0	0		
Silikate	0	0	0	

Die Einstufung der Ökotoxizität erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der GefahrstoffVO:

Bewertungszahl	Bewertung	LC ₅₀ bzw. EC ₅₀
0	Unschädlich	>100 mg/l
1	Schädlich	10-100 mg/l
2	Giftig	1-10 mg/l
3	sehr giftig	<1 mg/l

Die Einstufung der biologischen Abbaubarkeit erfolgte nach folgenden Kriterien:

+++	Leichte biol. Endabbaubarkeit nachgewiesen
++	biologisch abbaubar ohne Einhaltung des 10 Tage Fensters
+	biologisch schwer abbaubar oder widersprüchliche Ergebnisse

6 Bewertung

6.1 Beschaffenheit von Kühlwasser

In der Regel war bei den untersuchten Kühlwässern keine Ökotoxizität nachweisbar. Nach einer Stoßbehandlung mit Bioziden wurden höhere Toxizitäten bestimmt, die jedoch innerhalb der festgelegten Abklingzeit vollständig eliminiert wurden. Lediglich in einem Betrieb mit kontinuierlichem Biozideinsatz (BCDMH) wurden nach zusätzlicher Stoßbehandlung mit Isothiazolinon hohe Toxizitäten ermittelt. Die Abflutung wurde in diesem Fall zwar nicht geschlossen, es handelte sich jedoch um einen Indirekteinleiter, so dass von keiner direkten Gefährdung der Oberflächengewässer auszugehen war.

In Deutschland wurden erste Ergebnisse zur Ökotoxizität von mit Bioziden behandelten Kühlwasserproben von Börnert und Hagendorf (1992) präsentiert. Während bei einem Indirekteinleiter die Wirksamkeit eines nicht näher spezifizierten Biozides nach 4 Stunden weitgehend abgeklungen war, wurden bei einem anderen auch nach 4 Stunden noch G_L - bzw. G_A -Werte von bis zu 192 bestimmt (Börnert and Hagendorf 1992). Gellert und Stommel (1995) untersuchten das Kühlwasser von 41 Produktionsanlagen und stellten bei Anlagen der Durchlaufkühlung keine Überschreitung des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes hinsichtlich Leuchtbakterientoxizität ($G_L \leq 12$) fest. Bei Anlagen der Kreislaufkühlung mit Natriumhypochlorit-Stoßbehandlung korrelierte die Leuchtbakterientoxizität mit der Chlorkonzentration (bis zu 2,75 mg/l). Die höchste Toxizität wurde unmittelbar nach der Behandlung eines Kreislaufwassers mit Methylenbisthiocyanat gemessen ($G_L=1024$). Nach 5 Tagen war die Leuchtbakterientoxizität auch dieses Biozides vollständig abgebaut (Gellert und Stommel 1995). Diehl und Hagendorf (1998) stellten mit 248 Testergebnissen die bisher umfangreichste Datensammlung zur Ökotoxizität von Kühlwasser vor. Die Mediane der Daphnien-, Leuchtbakterien- und Algentoxizität lagen bei $G_D=6$, $G_L=1$ und $G_A=6$, die Maxima bei $G_D=128$, $G_L=16$ und $G_A=32$. Im Vergleich zu den anderen Biotests erwies sich der Leuchtbakterientest demnach als weniger empfindlich. (Diehl und Hagendorf 1998). In einer niederländischen Studie wurde das Kühlwasser von 14 Betrieben untersucht und ein klarer Zusammenhang zwischen der Wirkstoffkonzentration und der Ökotoxizität von Kühlwasserproben ermittelt. Generell wiesen die mit den nicht oxidativen Bioziden Isothiazolinon, DBNPA, β -Brom-nitrostyrol und

Methylenbisthiocyanat behandelten Kühlwässer höhere Toxizitäten (bis zu einer Verdünnung um Faktor 769) auf als mit den oxidativ wirkenden Biozide Natriumhypochlorit und Ozon (< Verdünnung um Faktor 2, vgl. Baltus et al. 1999).

6.2 Emissionspfad von Kühlwasserchemikalien

Der wichtigste Emissionspfad von Kühlwasserchemikalien bzw. deren Reaktionsprodukte (z.B. AOX) ist der Vorfluter bzw. bei Indirekteinleitern die kommunale Kläranlage. In offenen Kühlkreisläufen kann ein Teil der oxidativ wirkenden Biozide über den Kühlturm ausgestrippt werden (vgl. 6.4.1 Beispiel Chlor, Chlordioxid). Daneben werden auch wassergelöste Chemikalien in Form mitgerissener Wassertröpfchen emittiert (etwa 0,01% des Wasserdurchsatzes). Diese enthalten neben den zur Konditionierung eingesetzten Chemikalien auch Salze und Keime des Kühlwassers (VDI 3784: 1986).

6.3 Eliminationsverhalten von Kühlwasserbioziden

Die Angabe der Abklingzeit, für die die Abflutung nach einer Stoßbehandlung mit nicht oxidativen Bioziden zu schließen ist, stellt nach Anhang 31 AbwV eine Möglichkeit dar, den Aufwand für direkte Messungen der Leuchtbakterientoxizität vor Ort zu begrenzen. Umso wichtiger ist es, die Versuchsbedingungen hierfür genau festzulegen. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen, dass die Vorhersage der Abnahme der bioziden Wirkungen nicht von der Inokulumkonzentration getrennt betrachtet werden darf. Bei niedriger Belebtschlammkonzentration (30 mg TS/l) war die Leuchtbakterienhemmung von Isothiazolinonen und Bronopol auch nach 7 Tagen nicht vollständig abgebaut, während bei der höchsten Konzentration (1 g TS/l) eine Abnahme innerhalb eines Tages auf $G_L < 12$ beobachtet wurde, wobei hier der Elimination durch Adsorption eine besondere Bedeutung zukam. Nach Aussagen von Kühlturmbetreibern und Herstellern von Kühlwasserconditionierungsmitteln ist eine Schließung der Abflut um mehr als 24 h i. d. R. nicht praktikabel.

In der Publikation von German et al. (1996) werden vier Abklingkurven von Kühlwasserbioziden im Leuchtbakterientest dargestellt. Die Standversuche wurden mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage (0,5 g TS/l) angeimpft, die Bestimmung der Leuchtbakterienhemmung wurde, wie auch in vorliegender Studie, bei einer Verdünnung von 12 bestimmt. Methylenbisthiocyanat (20 mg/l) zeigte eine

Hemmwirkung von rd. 80%, die auch nach 24 Stunden nicht vollständig eliminiert wurde. Demgegenüber verursachten eine quarternäre Ammoniumverbindung, Isothiazolinon und eine Dibromnitrilopropionamid-Formulierung (Produkt-konzentrationen 10, 70 bzw. 100 mg/l) schon zu Versuchsbeginn lediglich Hemmwirkungen von 27% bis 50%, so dass unter diesen Versuchsbedingungen selbst gegenüber Einzelspezies wie den Leuchtbakterien keine effektive biozide Wirkung zum Tragen kommt. Nach zwei bis drei Stunden wurde bei allen drei Verbindungen der Schwellenwert von 20% Hemmwirkung unterschritten (German et al. 1996).

In einer niederländischen Studie wurde die Abnahme der Leuchtbakterienhemmung von Kühlwasserbioziden in Hinblick auf Hydrolyse als Eliminationsfaktor untersucht. Hierbei wurde für die Kühlung genutztes Oberflächenwasser ohne weiteres Inokulum verwendet, dessen Zooplankton über Filtration bei 25 µm entfernt wurde. Innerhalb von 96 h wurde die Leuchtbakterienhemmung von DBNPA (12,5 mg/l), β -Brom- β -nitrostyrol (2,5 mg/l) und β -Brom- β -nitrostyrol/Methylenbisthiocyanat (4 und 2,2 mg/l) vollständig abgebaut, während für Isothiazolinon (1,5 mg/l) und Glutardialdehyd (50 mg/l) nur eine geringe Elimination beobachtet wurde (Baltus et al. 1999).

Gartiser und Scharmann verwendeten nicht konditioniertes Kühlwasser ohne weitere Inokulumzugabe, um das Abklingverhalten von drei Bioziden in ihrer Anwendungskonzentration zu bestimmen. Für das Biozid auf Basis von Isothiazolinon nahm der G_L -Wert zwar innerhalb von 13 Tagen von $G_L=128$ auf $G_L=16$ ab, erreichte jedoch nicht den gesetzlich vorgeschriebenen Schwellenwert $G_L=12$. Die Leuchtbakterientoxizität des Biozides auf Basis von Wasserstoffperoxid wurde innerhalb von 3-6 Tagen vollständig abgebaut. Ein gegen das Algenwachstum eingesetzter Farbstoff lag bereits in der Anwendungskonzentration unterhalb des Schwellenwertes von $G_L=12$ (Gartiser und Scharmann 1993).

Die Frage der Festlegung der Versuchsbedingungen zur Bestimmung der "Abklingkurven" von Kühlwasser bleibt noch offen. Abklingkurven, die unter den Versuchsbedingungen des VCI-Arbeitskreises "Biozide in Kühlkreisläufen" mit hoher Inokulumkonzentration (Belebtschlamm, 500 mg TS/l) erstellt wurden, begünstigen die Elimination durch Adsorption und entsprechen vom Design einem inhärenten Abbautest. Vergleichbar hohe Biomassekonzentrationen finden sich in Kühlkreisläufen normalerweise nicht. Die Biomasse in wasserführenden Systemen liegt überwiegend sessil in Form von Biofilmen vor. Die Keimzahl im Wasser liegt um drei bis vier Zehnerpo-

tenzen darunter. Biofime in wasserführenden Systemen erreichen selten Dicken über 1 mm und bestehen zu 98% bis 99% aus Wasser. Der Hauptanteil der Trockenmasse besteht aus extrazellulären Polysacchariden, nur maximal 10% des Trockengehaltes liegt in Form von Zellen vor (Cloete und Brözel 1992). Eine vergleichende Bestimmung des Abklingverhaltens von Kühlwasserbioziden im Labortest und in realen Anlagen ist wichtig, um die Daten richtig zu interpretieren. Hierzu liegen jedoch kaum publizierte Ergebnisse vor. Grundsätzlich ist bei Messungen an realen Anlagen zu beachten, dass die Abnahme der Leuchtbakterientoxizität nicht auf eine Verdünnung durch Zusatzwasser zurückzuführen ist. Daher ist die Abflutung während solcher Versuchsserien zu schließen. Wenn, insbesondere zur Bewertung von Direkteinleitungen, zusätzliche Informationen hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit gefordert werden, sollten Ergebnisse zur leichten biologischen Abbaubarkeit und/oder Abklingkurven mit niedrigerer Inokulumkonzentrationen (z.B. 30 mg TS/l entsprechend den Bedingungen der OECD 301 Tests auf "readily biodegradability") angefordert werden.

6.4 Wirkstoffauswahl

6.4.1 Biozide

Die Auswahl der Biozide hängt u.a. von den Organismen ab, deren Wachstum kontrolliert werden soll. Speziell zur Bekämpfung des Algenwachstums werden u.a. Kupfersulfat, quarternäre Ammoniumverbindungen und Photosynthesehemmer auf Basis von Triazinderivaten eingesetzt. Zum Teil liegen aber auch widersprüchliche Erfahrungsberichte über das Wirkungsspektrum von Kühlwasserbioziden vor. So wird berichtet, dass Glutaraldehyd und quarternäre Ammoniumverbindungen nur gegenüber Algen effektiv eingesetzt werden können, während Isothiazolinone gegen Bakterien die beste Wirkung zeigten. Mit Methylenbisthiocyanat konnte die Biofilmbildung nicht effektiv verhindert werden (Mattila-Sandholm und Wirtanen 1992). Muscheln können in Kühlsystemen nicht wirksam mit Chlorabspaltern bekämpft werden, da sie sich durch Schließen der Schalen schützen. In diesen Fällen werden nicht oxidative Biozide wie QAV eingesetzt. In einer Untersuchung erwiesen sich Isothiazolinone aber auch QAV und Thiocarbamate als uneffektiv gegenüber verschiedenen aus Kühlwasser isolierten Amöben, denen eine Rolle bei der Verbreitung von pathogenen *Legionellen* zugeschrieben wird (Wirtorganismus). Im Gegenteil konnte teilweise sogar eine wachstumsfördernde Wirkung beobachtet werden (Srikanth und Berk 1993).

Im Folgenden werden die wichtigsten Biozide vorgestellt.

Chlor und Natriumhypochlorit

Das in Form von Chlor und Natriumhypochlorit zugeführte Aktivchlor ist das wichtigste oxidative Biozid für Kühlanlagen. Bei Kühlanlagen, die Meerwasser als Wärmeträger nutzen, wird üblicherweise kontinuierlich 0,5-1,5 mg/l Chlor zudosiert. Dies ist nach dem Referenzdokument zur IVU-Richtlinie auch BAT (Anonym 2000). Aufgrund der im Salzwasser enthaltenen Bromide werden hierbei andere Desinfektionsnebenprodukte erzeugt als bei der Frischwasserchlorung. In einer französischen Studie wurden Bromoform, Dibromacetonitril, Tribromphenol und Dibromessigsäure als Hauptkomponenten identifiziert (Allonier et al. 1999). Die VGB-Kühlwasserrichtlinie empfiehlt bei kontinuierlicher Dosierung 0,1 mg/l (Brackwasser) bzw. 0,25 mg/l freies Chlor (Meerwasser) einzustellen, bei Stoßchlorung werden Konzentrationen von 2-3 mg/l freies Chlor eingesetzt (Fichte et al. 2000). Bei den in Kühlkreisläufen üblichen pH-Werten > 8 lässt die biozide Wirkung von Chlor im Wasser nach, weil das Dissoziationsgleichgewicht von der hypochlorigen Säure zugunsten des weniger wirksamen Hypochlorit-Ions (OCl^-) verschoben wird. In diesem Fall ist es günstiger, die schwächer dissoziierende hypobromige Säure (HOBr), die bis pH 9 gegenüber dem nur gering mikrobiozid wirkenden Hypobromit-Ion (OBr^-) dominiert, anzuwenden. Die hypobromige Säure wird in der Regel vor Ort durch Zugabe von Natriumbromid zu Natriumhypochlorit (NaOCl) erzeugt. Da ein zunehmender Anteil der hypochlorigen Säure bei der Kühlturmpassage mit abnehmendem pH gestrippt wird (rd. 30-40% bei pH 6 und rd. 10% bei pH 8,5, Holzwarth et al. 1984, Baltus und Berbee 1996) wird empfohlen, chlorabspaltende Biozide in der offenen Kreislaufkühlung trotz der geringeren Wirksamkeit bei pH-Werten über 8 einzusetzen (Anonym 2000).

Die Anwendung freier Halogene als Biozid führt in Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung (u.a. DOC- und Ammoniumkonzentration), vom pH-Wert und der Kontaktzeit zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten wie Trihalomethane, Chlor- und Bromamine sowie adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX).

Chlordioxid

Bei der Aufbereitung von Trinkwasser wird Chlor teilweise durch Chlordioxid ersetzt, um die Bildung von AOX, insbesondere von Halogenmethanen zu vermindern. Chlordioxid reagiert deutlich schwächer mit komplexen organischen Molekülen und Ammonium und bildet demzufolge weniger AOX. Vereinzelt wird Chlordioxid auch im Kühlwasserbereich eingesetzt, wobei es vor Ort meist durch Reaktion von Chlorgas mit Natriumchlorit (NaClO_2) erzeugt wird. Chlordioxid ist wesentlich flüchtiger als die hypochlorige Säure und kann demzufolge leichter aus offenen Kühlanlagen ausgestrippt werden (Anonym 1991, Groshart und Balk 2000).

BCDMH

Unter den organischen Chlor- und Bromabspaltern wird bevorzugt 1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin (BCDMH) eingesetzt. Als eigentlich aktive Verbindung wird hierbei die hypobromige bzw. hypochlorige Säure zeitlich verzögert freigesetzt.

BCDMH hydrolysiert rasch und wird aufgrund der limitierten Wasserlöslichkeit meist in einem separaten Teilstrom (über BCDMH gefiltertes Kühlwasser) zugegeben (van Donk und Jenner 1996). Der organische Rest der Hydrolyse, das 5,5-Dimethylhydantoin, gilt als schwer biologisch abbaubar, hat jedoch eine geringe Neigung zur Adsorption (Anonym 1994). Es wird berichtet, dass die biozide Wirkung von 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin um das 10- bis 20fache über der von Chlorabspaltern liegt (Mattila-Sandholm und Wirtanen 1992). Vereinzelt werden auch verwandte Verbindungen wie das 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin oder das 1,3-Dichlor-5-ethyl-5-methylhydantoin eingesetzt.

Ozon

Ozon ist ein hochwirksames oxidativ wirkendes Biozid. Während Ozon in der Badewasserbehandlung einen festen Platz behaupten kann, liegen nur wenige Praxiserfahrungen hinsichtlich des Einsatzes von Ozon in der Kühlwasserbehandlung vor (Schmittecker et al. 1997, Schmittecker et al. 1999, Wasel-Nielen und Baresel 1997). In der Erhebung von Kühlwasserdaten in der Praxis (vgl. 5.3) wurde lediglich ein Betrieb erfasst, in dem Ozon als Biozid eingesetzt wird. In einer Studie der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg wurden folgende Vorteile der Kühlwasserbehandlung mit Ozon gegenüber der mit Chlor und nichtoxidativen Bioziden

herausgestellt: effektive Hemmung des Biowachstums, keine Lagerhaltung erforderlich, da Ozon vor Ort erzeugt wird, keine Bildung von AOX, Einhaltung des CSB-Grenzwertes, Erhöhung der Ozonkonzentration in der bodennahen Luft um maximal $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Schweitzer 1995). Die chemischen Reaktionen von Ozon in Wasser wurden von (Rice und Wilkes 1992) beschrieben. Demnach zerfällt Ozon bei pH-Werten über 8 zu freien Hydroxylradikalen, die zwar eine stärkere oxidierende Wirkungen haben als Ozon selbst, gleichzeitig aber auch eine kurze Halbwertszeit von wenigen Mikrosekunden aufweisen. Insbesondere bei hohen Konzentrationen an Hydrogencarbonat als Radikalfänger ist die desinfizierende Wirkung von Ozon bei pH-Werten >9 gering. Bei der Ozonierung von Bromid-haltigem Wasser wird das Bromid zum Hypobromit-Ion (OBr^-) oxidiert, das rasch zur ebenfalls bioziden hypobromigen Säure (HOBr) hydrolysiert oder zum gentoxischen Bromat (BrO_3^-) oxidiert wird. Als Desinfektionsnebenprodukte werden demnach Verbindungen wie Bromat, Bromoform oder Monobromamin gebildet, die teilweise eine gentoxische Wirkung aufweisen (Rice und Wilkes 1992, Gunten und Hoigné 1994). Vergleichsmessungen zur Mutagenität von Desinfektions-nebenprodukten von Ozon, Chlor und Chlordioxid in der Trinkwasseraufbereitung mit dem Ames-Test ergaben jedoch eine wesentlich höhere Mutagenität nach der Desinfektion mit Chlor. Bei einer Dosierung von 3 mg/l Ozon wurde zwar eine leichte Erhöhung der Mutationsrate festgestellt, die jedoch bei höheren Ozonkonzentrationen (10 mg/l) wieder abgebaut wurde (Kool und Hrubec 1986).

Üblicherweise wird Ozon dem Kühlwasser kontinuierlich in sehr geringen Konzentrationen von $0,1$ bis $0,3 \text{ mg/l}$ zugegeben (Wasel-Nielen und Baresel 1997)(Viera et al. 1999). Die Herstellung erfolgt direkt vor Ort mittels Hochspannung mit einem Energieaufwand von rd. 10 kWh je kg Ozon. Für Kühlanlagen der Energieerzeugung müssten somit bis zu $0,1\%$ der erzeugten Energie für die Ozonherstellung aufgebracht werden (Anonym 2000). Durch die hohe Oxidationskraft der beim Ozonzerfall intermediär gebildeten Hydroxylradikale können beim Einsatz hoher Konzentrationen Kunststoff- oder Holzeinbauten angegriffen werden. Auch organische Konditionierungsmittel, beispielsweise Dispergiermittel, können durch Ozon abgebaut werden. Um den Ozongehalt niedrig halten zu können, sollte das Kühlwasser einen möglichst geringen Gehalt an organischen Stoffen aufweisen.

Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ist im Vergleich zu den anderen oxidativen Bioziden erst bei höheren Konzentrationen wirksam (>15 mg/l, vgl. van Donk und Jenner 1996). Angaben mit niedrigeren effektiven Konzentrationen werden von Seiten der Industrie angezweifelt (siehe Tabelle 9). Wegen des eisen- bzw. kupferkatalysierten Zerfalls hat es nur eine kurze Halbwertszeit. In einigen Fällen konnte die Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid durch die Verwendung spezieller Katalysatoren verbessert werden.

Selten wird auch Peressigsäure als organischer Sauerstoffabspalter im Kühlwasserbereich eingesetzt. Die Verbindung ist leicht biologisch abbaubar, jedoch unter ungünstigen Bedingungen korrosiv.

Isothiazolinone

Eines der wichtigsten nichtoxidativen Kühlwasserbiozide besteht aus einer Mischung der zur Stoffgruppe der Isothiazolinone gehörenden Verbindungen 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, die schon im Konzentrationsbereich unter 1 mg/l wirksam sind. Der Wirkmechanismus beruht auf der Inhibierung von Zellproteinen (Groshart & Balk, 2000). Die Isothiazolinone hydrolysieren langsam ($t_{1/2} = 7$ d bei 30°C und pH 8) und sind biologisch nicht leicht abbaubar. In Versuchen mit Laborkläranlagen wurde eine geringe Mineralisierung der Verbindungen ($<25\%$) nachgewiesen (Baltus & Berbee, 1996; Krzeminski et al., 1975). Nicht veröffentlichte Prüfberichte der Thor GmbH in Simulationstests (Wasser/Sediment-Test nach BBA IV 5-1) belegen zwar einen raschen Primärabbau der untersuchten Isothiazolinone, es wurden jedoch lediglich etwa 10% zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert. 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on bilden somit stabile Metabolite, die zu einem Großteil an das Sediment im Testsystem adsorbiert vorliegen (Schoester 2001).

Isothiazolinone werden rasch an Biomasse gebunden. Adsorption und Bioakkumulation in der Biomasse sind wesentliche Eliminationsfaktoren. Untersuchungen mit den Bakterien *Pseudomonas aeruginosa* und *P. fluorescens* ergaben, dass die Konzentration an 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazol-3-on in den Zellen um den Faktor 400 höher lagen als außerhalb (Diehl und Chapman 1999).

Quarternäre Ammoniumverbindungen

Quarternäre Ammoniumverbindungen (QAV) wirken aufgrund ihrer Bindung an die Zellmembran und sind ebenfalls nicht leicht biologisch abbaubar. In der Kläranlagenpassage werden sie durch Adsorption an den Belebtschlamm weitgehend eliminiert. Mit adaptiertem Inokulum bzw. nach längeren Versuchszeiten wird von einer weitgehenden Mineralisation von QAV berichtet. Wichtigster Vertreter im Kühlwasserbereich ist das Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid.

Organische Bromverbindungen

Das nicht oxidativ wirkende Dibromnitrilopropionamid (DBNPA) hydrolysiert rasch zu den teilweise noch biozid wirkenden Verbindungen Dibromacetonitril, Dibromacetamide, Monobromnitrilopropionamid und Cyanoacetamid. Es liegen nur substanzspezifische Abbaudaten vor (Blanchard et al., 1987). Die Substanz selbst ist vermutlich schwer biologisch abbaubar (Groshart & Balk, 2000). Zur dieser Gruppe sind auch die Verbindungen 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) und Beta-brom-beta-nitrostyrol zu rechnen, zu denen jedoch keine Abbaudaten vorliegen. Bronopol wird langsam ($t_{1/2}=14$ d bei 30°C und pH 8), β -Brom- β -nitrostyrol hingegen rasch ($t_{1/2}=20$ min bei 30°C und pH 8) hydrolysiert (Baltus und Berbee 1996).

Glutardialdehyd

Glutardialdehyd wird eher selten im Kühlwasserbereich eingesetzt. Der Wirkmechanismus beruht auf der Denaturierung von Eiweißen. Glutardialdehyd ist gegenüber aquatischen Lebewesen im Vergleich zu den anderen Bioziden weniger toxisch, die Einsatzkonzentration ist entsprechend höher. Die Verbindung ist leicht biologisch abbaubar.

6.4.2 Kühlwasserkonditionierungsmittel

Phosphate

Phosphate und Polyphosphate werden bereits seit langer Zeit als Korrosionsschutzmittel eingesetzt. Bei sehr weichen Wässern wird oftmals eine Kühlwasserbehandlung mit Zinkionen oder anorganischen Phosphaten für einen befriedigenden Korrosionsschutz für Stahl praktiziert. Die Einsatzkonzentration von Orthophosphat zur Korrosionsinhibierung liegt bei maximal 15 mg/l. Das entspricht einer Konzentra-

tion an Phosphor von etwa 5 mg/l. Nach Einschätzung einiger Herstellerfirmen wurde in vorliegender Studie die bilanzierte Fracht anorganischer (Poly)phosphaten eher unterschätzt. Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. Selbst wenn der Verbrauch an Phosphorsäure (wie geschehen) zu den Phosphaten dazugerechnet wird, ist im Vergleich zu den organischen Phosphonsäuren für deutlich weniger Betriebe der Einsatz anorganischer Phosphorverbindungen belegt. Die Auswertung der Produktunterlagen ergab, dass Phosphate überwiegend in Kombination mit Phosphonsäuren und/oder Polycarboxylaten sowie mit Zink bzw. Molybdaten eingesetzt werden. Daher ist erklärbar, dass die bilanzierten Phosphatkonzentrationen niedriger sind, als es der Einsatzkonzentration bei alleiniger Verwendung entspricht. So wurde beispielsweise eine gute Schutzwirkung von unlegiertem Stahl in Kühlkreisläufen durch Natriumpolyphosphat sowie von Natriumpolyphosphat oder Polyacrylat in Verbindung mit Zinksulfat bestimmt. Die ausschließliche Zugabe von Zinksulfat verringerte die Korrosionsgeschwindigkeit nicht (Naumann und Schimke 1991). Daher liegen die berechneten Konzentrationen (1,8 mg/l) auch unter den Werten, die für den alleinigen Einsatz von Phosphat benötigt werden (siehe Tabelle 16). Auffallend ist die häufige Zugabe anorganischer Phosphate im Bereich Kesselspeisewasser.

Phosphonsäuren

Phosphonsäuren werden in weit unterstöchiometrischen Konzentrationen zur Härtestabilisierung (Treshold-Effekt) und in höheren Konzentrationen als Korrosionsschutzmittel eingesetzt. Sie sind biologisch schwer abbaubar und gegenüber Hydrolyse stabil. Im Konzentrationsbereich von 5-20 mg/l haben einige Phosphonsäuren gute Eigenschaften als Korrosionsinhibitoren bei Stahl (All-Organic-Fahrweise). In Verbindung mit Zink wird hingegen nur etwa die Hälfte der Phosphonsäurekonzentration für eine korrosionsinhibierende Wirkung benötigt.

Unter den Phosphonsäuren, die anhand der Produktunterlagen eindeutig zuzuordnen waren, lag die Häufigkeitsverteilung HEDP > Hydroxyphosphonoessigsäure > PBTC >> ATMP und DTPMP. In etwa deckt sich dies mit der Häufigkeit der in der Bilanzierung erfassten Phosphonsäuren (Hydroxyphosphonoessigsäure > HEDP >> ATMP = PBTC = DTPMP). Dennoch können aufgrund der schlechten Dokumentation die überwiegenden Verbrauchszahlen zu Phosphonsäuren nicht einzelnen Wirkstoffen zugeordnet werden.

Die Elimination von PBTC in Kläranlagen erfolgt nach Laborversuchen zu 0-60% durch Adsorption sowie zu 60-100% durch Flockungsfällung (P-Elimination (BUA) 1996). Metzner et al. bestimmte die Eliminierbarkeit von HEDP und ATMP in kommunalen Kläranlagen zu ca. 50% (Metzner 1990).

Die Elimination weiterer Phosphonate in kommunalen Kläranlagen wird größenordnungsmäßig mit 50% angegeben. Adsorptionsversuche mit radioaktiv markierten Phosphonsäuren bei umweltrealistischen Konzentrationen ergaben, dass 23-70% EDTMP bzw. 80-90% DTPMP an verschiedene Belebtschlämme adsorbiert wurden (Gledhill und Feijtel 1992). Prinzipiell beeinflussen Phosphonate die Phosphatfällung als dritter Reinigungsstufe, da sie selbst mit Eisen(III)-Ionen Komplexe bilden. Dieser Einfluss wird jedoch durch höhere Flockungsmittelkonzentrationen kompensiert (Horstmann und Grohmann 1986). Die Abhängigkeit der Adsorption von Phosphonsäuren an Tonminerale vom pH-Wert und der Konzentration an Schwermetallen wurde von Nowack et al. (1999) untersucht. Demnach nimmt die Adsorption oberhalb von pH 8 deutlich ab. Während Kupfer und Eisenionen nur einen geringen Einfluß auf die Adsorption ausübten, nahm diese in Anwesenheit von Calcium deutlich zu (Nowack und Stone 1999). Im Ablauf von sieben kommunalen Kläranlagen mit Phosphatfällung wurden meist Phosphonatkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (rd. 2 µg/l) ermittelt. Die Elimination in der Kläranlage lag bei über 80% (Nowack 1998).

Zum Verhalten der Metabolite von Phosphonsäuren liegen nur wenige Arbeiten vor. In einer neueren holländischen Studie wurden die Zu- und Ablaufkonzentrationen der Aminomethylenphosphonsäure (AMPA), einem Abbauprodukt von ATMP, in 5 kommunalen Kläranlagen bestimmt, im Ablauf wurden teilweise höhere Konzentrationen gemessen. (Meerkerk und Puijker 1997). Der Anteil der Kühlwasserkonditionierung (Direkteinleiter) an der Gesamtfracht von AMPA in einem Teileinzugsgebiet der Maas wurde auf etwa 28% geschätzt. In derselben Größenordnung liegt der Beitrag der kommunalen Kläranlagen. Eine weitere Quelle für AMPA ist u.a. das Abbauprodukt des Pflanzenschutzmittels Glyphosat (Meerkerk und Puijker 1997).

Nowack et al. (2001) untersuchten zwei Diphosphonate, die beim katalytischen Abbau von ATMP in Gegenwart von Mangan(II)-Ionen und molekularem Sauerstoff entstehen. Auch diese Verbindungen wurden in der Kläranlage effektiv (>80%) eliminiert (Nowack 2001).

Im Oberflächenwasser übertrifft der Photoabbau von Phosphonsäuren den biologischen Abbau bei weitem, insbesondere wenn diese in Form von Eisenkomplexen vorliegen (Gledhill und Feijtel 1992, Steber und Hater 1997). Allerdings wird hierbei zunächst der Primärabbau der Substanzen bestimmt. Verschiedene Studien belegen einen deutlichen Photoabbau von Phosphonsäuren in Anwesenheit äquimolarer Mengen an Eisenionen (rd. 44% bis 82% bei pH 7 in 17 Tagen unter Beleuchtung mit natürlichem Sonnenlicht, Gledhill und Feijtel 1992). Unveröffentlichte Daten der Bayer AG zur Photoabbaubarkeit von PBTC, HEDP und ATMP ergaben bei einer Prüfkonzentration von 10 mg/l in Anwesenheit von 0,2 mg/l Eisenionen einen PBTC-Abbau von 53-81%, jedoch einen vernachlässigbaren Abbau von HEDP und ATMP innerhalb von 24 h. Ohne Zugabe von Eisenionen war kein Photoabbau von PBTC festzustellen, hingegen förderte auch die Anwesenheit von Nitrat den Photoabbau. Adsorptionsversuche mit radioaktiv markiertem PBTC (1 mg/l) ergaben, dass 95% an den Belebtschlamm adsorbieren (Kleinstück 2001). Die Photolyse der Eisen(III)komplexe von ATMP und DTPMP führt jedoch im Gegensatz zum Eisen(III)komplex von EDTA nicht zu biologisch abbaubaren Verbindungen (Nowack und Baumann 1998). Als weiterer relevanter Abbaumechanismus in natürlichen Gewässern wird die katalytische Oxidation in Anwesenheit von Mangan-Ionen und Sauerstoff diskutiert (Nowack und Stone 2000).

Die analytische Bestimmung von Phosphonsäuren und ihrer Metabolite in Oberflächengewässern ist bisher durch die relativ hohen Bestimmungsgrenzen von rd. 2-13 µg/l nach den Methoden von Klinger et al. (1999) und Nowack (2001) limitiert. Da jedoch zu erwarten ist, dass Phosphonsäuren in Oberflächenwasser anzutreffen sind, wurde ihre Elimination in der Trinkwasseraufbereitung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass alle Phosphonate bei der Fällung mit Eisen(III)- oder Aluminiumsalzen unter praxisrelevanten Bedingungen entfernt werden. Mittels Ozon werden nur die stickstoffhaltigen Phosphonsäuren vollständig umgesetzt, wobei als Oxidationsprodukte das Herbizid Glyphosat und dessen Hauptabbauprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA) gebildet werden (Klinger et al. 1998).

Polycarboxylate

Unter Polycarboxylaten werden im Allgemeinen wasserlösliche, negativ geladene Polymere (Polyelektrolyte) verstanden, die (neben Zeolithen) überwiegend als Phosphatersatzstoff im Waschmittelbereich eingesetzt werden. Hierbei handelt es

sich um Homopolymere der Acrylsäure sowie um Co-Polymere von Acrylsäure und Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht (MG) von etwa 70.000 (Opgenorth 1992). Eine Zuordnung zu definierten Verbindungen mit entsprechenden CAS-Nummern ist nicht gegeben, so dass keine gezielten Stoffrecherchen durchgeführt werden konnten und auf allgemeinere Arbeiten zurückgegriffen werden musste. Diese Stoffgruppe ist daher nicht im Anhang aufgeführt.

In Deutschland werden etwa 20.000 t/a Polycarboxylate in Waschmitteln eingesetzt (Kaiser et al. 1998). Im Kühlwasserbereich werden Härtestabilisatoren und Dispergiermittel der Polyacrylate, Polymethacrylate und Polymaleinate, sulfonierte Copolymere und Polyacrylamide unter der gemeinsamen Gruppe Polycarboxylate zusammengefasst (Piegsa 2001b). Polycarboxylate mit MG von 500-20.000 werden im Kühlwasserbereich zur Härtestabilisierung, höhermolekulare (bis MG 50.000) zur Dispergierung eingesetzt (Andres et al. 1980). In den Produktunterlagen werden diese Verbindungen oftmals auch unter Polycarbonsäuren geführt. Alle Verbindungen sind schwer biologisch abbaubar, wobei ein geringes Molekulargewicht den Abbau fördert. So wird das Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure bei einem MG um 70.000 lediglich zu 20% und bei einem MG um 1.000 zu 45% nach 30-90 Tagen abgebaut (Opgenorth 1992). In kommunalen Kläranlagen werden Polycarboxylate überwiegend durch Fällung mit Härtebildnern und Adsorption an den Belebtschlamm eliminiert, wobei in Laborversuchen (Zahn-Wellens-Test, SCAS-Test, Laborkläranlage) Werte bis zu 98% für höhermolekulare Verbindungen bestimmt wurden. Unterhalb eines MG um 10.000 nimmt die Adsorptionsneigung eines Copolymers aus Acrylsäure und Maleinsäure deutlich ab (Opgenorth 1992). In einer neueren Arbeit zur Abbaubarkeit von zwei radioaktiv markierten Polycarboxylaten auf Basis von Acryl- und Methacrylsäure und Styrol wurde bei MG um 55.000 bzw. 7.000 im CO₂-Entwicklungstest (OECD 301 B) eine vernachlässigbare Mineralisation bestimmt. Im SCAS-Test (semicontinuous activated sludge test nach OECD 302 A) lagen < 1% der Polycarboxylate in der Wasserphase vor, der überwiegende Anteil (96-99%) wurde an den Belebtschlamm adsorbiert (Jop et al. 1997).

Die aquatische Ökotoxizität von Polycarboxylaten ist im Allgemeinen gering. Der EC₅₀ gegenüber Daphnien, Fische liegt > 200 mg/l für das Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure mit MG= 4500 bzw. MG 70.000 (Kaiser et al. 1998, Opgenorth 1992). Im Belebtschlamm-Atmungshemmtest (OECD 209) wurde bis zu einer Kon-

zentration von 3.200 mg/l keine signifikante Hemmwirkung gegenüber dem Belebtschlamm festgestellt (Jop et al. 1997). Ähnliche Daten werden von (Guiney et al. 1996) berichtet. Auch die im Waschmittelbereich eingesetzten Polycarboxylate haben eine geringe Ökotoxizität. Ein Potential zur Remobilisierung von Schwermetallen und zur Bioakkumulation wurde nicht beobachtet (Schöberl und Huber 1988). Dispergiermittel auf Basis der Acrylsäure mit MG um 45.000 waren im Belebtschlamm-Atmungshemmtest, Leuchtbakterientest und Algentest mit EC_{50} Werten <100 mg/l gering ökotoxisch. Für Wasserkrebse der Art *Ceriodaphnia dubia* wird allerdings von chronischen Effekten aufgrund physikalischer Schäden berichtet. Der NOEC (no effect concentration) lag hier bei 1 mg/l (Guiney et al. 1996).

Triazole

Triazole werden überwiegend als Korrosionsschutzmittel für Kupfer und seine Legierungen eingesetzt. Die wichtigsten Verbindungen sind Benzotriazol und Tolyltriazol (Andres et al. 1980). Die Triazole weisen im Allgemeinen eine geringe aquatische Ökotoxizität auf. Zur Abbaubarkeit bzw. Eliminierbarkeit liegen nur wenige Daten vor, generell gelten Triazole als nicht leicht abbaubar. Bei den Tolyltriazolen scheint die Abbaubarkeit von der Stellung der Methylgruppe abzuhängen. Während das 5-Methyl-1H-benzotriazol in Kühltürmen abgebaut werden soll, bleibt das 4-Methyl-1H-benzotriazol stabil (Cornell et al. 2000). Diese Angaben stimmen mit den Zahn-Wellens-Testergebnissen überein (96% Elimination für das 5-Methyl-, 0% für das 4-Methyl-1H-benzotriazol, vgl. Anhang). Zu mehreren Verbindungen bestehen deutliche Datenlücken hinsichtlich Ökotoxizität und Eliminierbarkeit.

Schwermetalle

Zink und Molybdän werden als Korrosionsinhibitoren auch in offenen industriellen Kühlkreisläufen eingesetzt. Wenn diese Schwermetalle indirekt eingeleitet werden ist die Elimination in der Kläranlage durch Adsorption zu berücksichtigen. Dass eine beträchtliche Adsorption an den Belebtschlamm stattfindet, ist bekannt und führte zur Festlegung von Grenzwerten gemäß Klärschlammverordnung (bei Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzte Böden für Zink 200 mg/kg).

Zink

Zinksalze dürfen nach Anhang 31 nicht in offenen Kühlsystemen der Kraftwerke eingesetzt werden. Die Auswertung der Fragebögen bestätigte, dass dies auch eingehalten wird. In industriellen Kühlsystemen wird Zink oftmals in Verbindung mit Phosphaten oder Phosphonaten eingesetzt. In Kombination mit Phosphat wird der pH im Kreislaufwasser durch Zugabe von Mineralsäuren im neutralen Bereich gehalten, um die übermäßige Abscheidung von schwer löslichem Zinkhydroxid oder Calciumphosphat zu vermeiden. Im Gegensatz dazu ist bei der Anwendung von Phosphonaten die Säurezugabe nicht erforderlich (Piegsa 2001b).

Eine Bilanzierung der Zink-Frachten im Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen ergab, dass je etwa 50% mit dem Überschussschlamm eliminiert werden bzw. mit dem Abwasser in den Vorfluter gelangen (Kroiss und Zessner 2001). Zink ist ein essentielles Spurenelement für Tiere und Pflanzen, wirkt jedoch in höheren Konzentrationen toxisch. Der Zinkgehalt im Ablauf industrieller Kühlkreisläufe ist nach Anhang 31 auf 4 mg/l begrenzt.

Molybdän

Von verschiedenen Herstellerfirmen wurde angemerkt, dass Molybdate überwiegend in geschlossenen Systemen eingesetzt werden. Dennoch ist der Einsatz in offenen Systemen für 6 Anlagen (aus der Lebensmittelindustrie, Automobilindustrie, Chemischen Industrie und einem Stahlwerk) belegt, so dass die Frachten nicht vernachlässigt werden dürfen. Der Einsatz in offenen Systemen deckt sich auch mit den Beschreibungen zu einigen Produkten. Molybdän ist ein essentielles Spurenelement für Pflanzen und ist im Enzym zur Stickstofffixierung (Nitrogenase) aber auch in verschiedenen tierischen Enzymen enthalten. Geringe Mengen an Molybdaten werden daher teilweise Düngemitteln zugesetzt. Höhere Konzentrationen können jedoch sowohl für Pflanzen als auch für Weidetiere toxisch sein (Parker 1986). Im Vergleich zu Zinksalzen ist die aquatische Ökotoxizität von Molybdaten deutlich reduziert. Untersuchungen zur Adsorption von Molybdaten an Belebtschlamm liegen nicht vor, es ist aber zu vermuten, dass es zu einer Anreicherung an den Belebtschlamm kommt.

7 Empfehlungen

Kühlanlagen sind Teile komplexer wärmetechnischer Prozesse und zudem vom Wasserdargebot und den örtlichen Gegebenheiten abhängig. Eine Optimierung der Kühlung und der Auswahl der Konditionierungsmittel sollte daher immer den Gesamtprozess mit einschließen.

7.1 Energiesparmaßnahmen

Kühlanlagen werden dazu eingesetzt, überschüssige Wärme aus dem industriellen Prozess abzuführen, die unter dem Verbrauch von Primärenergie erzeugt wurde. Eine rationelle Nutzung der Energie führt somit nicht nur zur Kostenersparnis, sondern verringert neben den Emissionen an Treibhausgasen auch den Aufwand und damit verbundenen Chemikalieneinsatz in Kühlanlagen. Bei der Prozessoptimierung sollten betriebsinterne Maßnahmen zur Energieeinsparung daher oberste Priorität haben. Daneben gilt die Nutzung der industriellen Abwärme zur Fernwärmeversorgung als das mit Abstand umweltschonendste System für die Bereitstellung von Niedertemperaturwärme. Daher wird der verstärkte Ausbau der Fernwärmeerzeugung mit Nutzung der industriellen Überschusswärme gefordert (Roth et al. 1996).

7.2 Technische Lösungen

Im Referenzdokument "Industrielle Kühlsysteme" sind die verschiedenen technischen Möglichkeiten zur Optimierung von Kühlanlagen ausführlich dargestellt, so dass hier nur die wesentlichen Elemente angesprochen werden. Die Auswahl des Kühlsystems hängt von den örtlichen Gegebenheiten wie z.B. der Kapazität des zu nutzenden Oberflächenwassers ab. In der Umfrage zu Kühlanlagen wurde erstaunlicherweise festgestellt, dass in 34 der erfassten 110 Anlagen mit offener Kreislaufkühlung Grundwasser und in 12 Anlagen Trinkwasser für Kühlzwecke verwendet wird. Immerhin in 3 Anlagen wurden mehr als 100.000 m³ Trinkwasser pro Jahr hierfür benötigt. Die Wasserbereitstellung kann also einen erheblichen Kostenfaktor darstellen und standortbestimmend sein.

Hinsichtlich der Werkstoffauswahl gilt, dass es entsprechend der Komplexität der Kühlwassersysteme keinen idealen Werkstoff gibt. Dieser muss hingegen nach den spezifischen Anforderungen ausgewählt werden. In der VGB-Kühlwasserrichtlinie

werden Werkstoffempfehlungen für Rohre, Wärmetauscher und Wasserkammern in Hinblick auf die Wasserbeschaffenheit (Chloridgehalt) beschrieben.

Aus den Erfahrungsberichten der in die Studie einbezogenen Betriebsangehörigen wurde deutlich, dass bereits durch einfache Maßnahmen der kostenintensive Einsatz von Kühlwasserbioziden zum Teil um 90% gesenkt werden konnte. Die Ausrichtung des Kühlturms zur Sonne spielt z.B. eine entscheidende Rolle für das Algenwachstum als Primärproduzent von Biomasse. Bereits durch die Lage des Kühlturms und/oder die nachträgliche Beschattung kann das Algenwachstum deutlich reduziert werden.

Kühlwasservorbehandlung: Durch Aufbereitung des Zusatzwassers können Schwebstoffe mittels Filtrationsverfahren entfernt, die Carbonathärte durch Zugabe von Säuren verringert und/oder der Salzgehalt des Zusatzwassers über Ionentauscher reduziert werden. Hierdurch wird der erforderliche Chemikalieneinsatz reduziert und es können höhere Eindickungsfaktoren eingestellt werden. Allerdings müsste bei einer vergleichenden Betrachtung auch der Chemikalieneinsatz für die Entcarbonisierung und Regeneration der Ionentauscher berücksichtigt werden. So schwankt der Regeneriermittelbedarf für Salzsäure und Natronlauge zwischen 110% und 250% und für Kochsalzlösung (NaCl) zwischen 150% und 300% der nach der Stöchiometrie erforderlichen Menge (Greiner et al. 1987, Kohler 2000). Bei Kraftwerken beschränkt sich die Aufbereitung des Zusatzwassers aufgrund des hohen Wasserbedarfs in der Regel auf die primär störenden Stoffe (mechanische Reinigung über Filtration, Entcarbonisierung mittels Schwefelsäure oder Kalkhydrat (Fichte et al. 2000).

Teilstromfiltration: Der Chemikalieneinsatz in der offenen Kreislaufkühlung kann auch reduziert werden, indem ein Teilstrom kontinuierlich mittels Filtertechnik gereinigt wird. So wurden Konzepte entwickelt, das Potential zur Bildung von Biofouling in Kühlsystemen durch Entzug von Nährstoffen zu verringern. Durch einen vorgeschalteten rückspülbaren Sandfilter wird die Entstehung des Biofilms gezielt in ein gut beherrschbares System verlagert und so die nachgeschaltete Kühlanlage geschützt. Der biologisch abbaubare Kohlenstoff konnte in einer Anlage mit dieser Technik auf ein Viertel des Ausgangswertes gesenkt werden. Die Schichtdicke des Biofilms nahm entsprechend um 90% ab (Griebe und Flemming 1996). Durch die Reinigung von 1-3% des Umlaufwassers über einen kontinuierlich betriebenen

Sandfilter reduziert sich der Verbrauch an Natriumhypochlorit um 70-80% (Daamen et al. 2000). Die VGB-Kühlwasserrichtlinie empfiehlt gegebenenfalls die Teilstromfiltration von bis zu 5% der Umwälzmenge unter Verwendung von Kiesfiltern (Fichte et al. 2000). Nach Kunz (1993) sind Wasserkreisläufe "als Bioreaktoren aufzufassen, bei denen das Wachstum nicht stattfinden soll". Aufgrund der Beobachtung, dass sich viele Organismen gegen die Besiedelung durch Bakterien wehren, indem das Milieu eisenfrei gehalten wird, besteht sein biotechnologisches Konzept zur Limitierung des Biomassewachstums darin, die Konzentration an Eisenionen im Kühlsystem gezielt zu verringern (Kunz 1993).

Strömungsgeschwindigkeit: Stillstandszeiten, Stagnationsphasen und zu geringe Strömungsgeschwindigkeiten sind zu vermeiden, um die Gefährdung durch Biomassebildung, Korrosion und Scaling zu minimieren. Im Referenz-Dokument der EU zu industriellen Kühlsystemen werden Strömungsgeschwindigkeiten von 1,8 m/s als BAT-Maßnahme beschrieben, um Kondensatoren und Wärmetauscher zu schützen (Anonym 2000). Andererseits sollen auch zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten wegen möglicher Erosionskorrosionserscheinungen und der Ausbildung einer Schutzschicht vermieden werden. In der VGB-Kühlwasserrichtlinie wird ein Geschwindigkeitsbereich von 0,5-3 m/s empfohlen (Fichte et al. 2000).

Chemikalienfreie Verfahren: Vereinzelt wird von Versuchen berichtet, physikalische Verfahren zur Kühlwasserbehandlung einzusetzen. So wurden in Laborexperimenten elektrische Impulse erfolgreich zur Kontrolle von Salzwasserpolyphen (Hydrozoa arge) eingesetzt (Abou-Ghazala und Schoenbach 2000). Auch durch kurzfristige Behandlung mit Hitze oder durch Ultraschall soll die Biologie in Kühlsystemen kontrolliert werden können (Anonym 2001c). Entsprechende Erfahrungsberichte liegen jedoch nicht vor.

7.3 Prozessführung

Im Rahmen der Betriebsbegehungen berichteten verschiedene Mitarbeiter, dass der Chemikalieneinsatz durch die regelmäßige Reinigung der Kühltürme und Verrieselungseinbauten deutlich reduziert werden konnte. Es ist bekannt, dass Biofilme wesentlich resistenter gegenüber Bioziden sind als planktonische Mikroorganismen. Zudem beseitigt das Abtöten vorhandener Biofilme nicht diese selbst, so dass die Möglichkeit einer raschen Wiederbesiedlung und Fortsetzung des Biofouling gege-

ben sind. Daher wird mittels Dispergiermitteln versucht, den toten Biofilm abzulösen, was oftmals aber auch nur bedingt gelingt (MacDonald et al. 2000). Sofern die Entstehung von Biofilmen mit akzeptablen Dicken nicht im Vorfeld verhindert werden kann, sind mechanische Reinigungsmethoden zielführender. Die VGB-Kühlwasser-richtlinie empfiehlt die kontinuierliche Reinigung der Kühlrohre mit Kugeln oder Bürsten. Eine Vielzahl von Kugelkörpern (Schwamm, Granulat- oder Polierkugeln), die mit unterschiedlichen Materialien beschichtet sind (Bimsstein, Kunststoff, Naturkautschuk, Korund), sind auf dem Markt erhältlich (Fichte et al. 2000).

Auf dem Markt sind auch selbstreinigende Wärmetauscher, bei denen Partikel von einem bis drei mm Durchmesser mit dem Kühlwasserstrom mitgeführt und vor dem Ablauf z.B. über Hydrozyklone wieder abgeschieden werden (interner Kreislauf, u.a. Klarex Technology B.V., the Netherlands). Es wurden vollautomatische Anlagen zur Reinigung von Kondensatoren mittels Druckluft entwickelt. Größere Flächen werden über Hochdruck-Wasserstrahlen (50-200 bar) gereinigt, für Rohre werden automatische Reinigungssysteme (Bürstenreinigung, Schwammkugel-Reinigung, Swallreinigung) angeboten (Paikert 1986).

Die Schließung der Abflutung nach einer Stoßbehandlung mit Bioziden bis zu deren erwiesenen Inaktivierung ist ein wichtiges Instrument, die Kläranlage und den Vorfluter zu schützen. Ein weiterer Vorteil der Schließung der Abflutung ist, dass die Kontaktzeit des Biozides mit dem Kühlwasser und damit auch seine Wirksamkeit gesteigert wird.

In einer genauen Dosierung von Kühlwasserchemikalien an den tatsächlichen Bedarf besteht ein großes Einsparpotential. So wurden verschiedene Schnellmethoden entwickelt, um die mikrobiologische Aktivität von Kühlwasserproben zu überwachen (Monitoring). Ein möglicher Endpunkt hierfür ist der Gehalt an Adenosintriphosphat (ATP) im Kühlwasser, der über Umsetzung von Luciferin unter Freisetzung von Licht bestimmt werden kann (Marczewski et al. 1995, Hild 2000). Daneben wurde aber auch die Leuchtbakterientoxizität zur Überprüfung einer vorhandenen bioziden Wirkung verwendet. Bei G_L -Werten >2 ergab sich eine deutliche Reduktion der Gesamtkolonienzahl (Schaaf ohne Jahresangabe). Verschiedene Firmen bieten Messgeräte zur Bestimmung der Leuchtbakterientoxizität an (u.a. Dr. Lange Lumismini, Merck ToxAlert[®], FH-Furtwangen, BetzDearborn BioscanTM). Nach bisherigen Erfahrungen werden diese Techniken jedoch kaum in der Praxis eingesetzt. Demgegenüber ist

eine kontinuierliche Leitfähigkeitsmessung im Ablauf offener Kreislaufkühlanlagen Stand der Technik, um die Abflutung und damit den Eindickungsfaktor einzustellen. Daneben lässt sich auch die Dosierung der Chemikalien über online Messungen steuern. Phosphonsäuren können über online Phosphatanalysatoren bestimmt werden (Elfering und Schmitz 1995).

7.4 Bewertung und Auswahl von Kühlwasserchemikalien

Prinzipiell gibt es vier Ansätze, mit denen das Gefährdungspotential durch Kühlwasserchemikalien bewertet und als Instrument für die Wirkstoffauswahl eingesetzt werden könnte. Im Referenzdokument der Europäischen Kommission sind hiervon drei eingehend dargestellt, so dass hier nur die Grundzüge und mögliche Verknüpfungen erläutert werden (Anonym 2000).

7.4.1 Wassergefährdungsklassen, VCI-Konzept für offene Kühlsysteme

Das Konzept des Verbandes der Chemischen Industrie ist nicht für die Bewertung von Kühlwasserchemikalien, sondern für Maßnahmen bei möglichen Leckagen mit wassergefährdenden Stoffen entwickelt worden. Es sieht Maßnahmen für die Überwachung und Umschaltung bei der Frischwasser- und offenen Kreislaufführung sowie Alternativen zur Durchlaufkühlung in Abhängigkeit von der Wassergefährdung der Stoffe, die bei Leckagen über das Kühlwasser eingetragen werden könnten, vor. Grundlage ist die an das europäische Gefahrstoffrecht angeglichenen Ableitung von Wassergefährdungsklassen aus Gefahrensätzen (R-Sätzen), die in der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe vom 17. Mai 1999 (VwVwS) dargelegt und von der Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe präzisiert ist (Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe 1999). Hierbei wird jedem für das Schutzgut aquatische Umwelt in Verbindung mit den Schutzgütern menschliche Gesundheit und Bodenschutz relevanten R-Satz eine bestimmte Punktzahl zugeordnet. Die Punkte aller für einen bestimmten Stoff vergebenen R-Sätze werden zu einer Gesamtpunktzahl addiert, wobei Datenlücken hinsichtlich Ökotoxizität, Abbaubarkeit/Bioakkumulation oder akuter oraler/dermalen Säugertoxizität mit zusätzlichen Vorgabewerten berücksichtigt werden. Mit dieser Gesamtpunktzahl kann gemäß der VwVwS die Wassergefährdungsklasse des Wirkstoffes abgeleitet werden. Bei Zubereitungen wird dann in der Regel über die Berücksichtigungsgrenzen (Summe der

prozentualen Anteile von WGK-Stoffen) eine Wassergefährdungsklasse des Produktes bestimmt (Anhang 4 VwVwS).

Das VCI-Konzept verknüpft die Gesamtpunktzahl mit erforderlichen Kühlwasser-sicherungsmaßnahmen (Anonym 2001b, Anonym 2000, Piegsa 2001b). Bei Stoffen mit einer Gesamtpunktzahl > 5 (entspricht WGK 2) sollten in Abhängigkeit von den Erfordernissen des Einzelfalls umgehend Maßnahmen zur Überwachung der Durchlaufkühlungen in Angriff genommen und das Kühlwasser gegebenenfalls in Abwasserbehandlungsanlagen (in der Regel kommunale Kläranlagen) eingeleitet werden. Das Konzept gilt jedoch nur für Direkteinleiter.

Obwohl das VCI-Konzept nicht für die Auswahl von Kühlwasserchemikalien unter Umweltgesichtspunkten vorgesehen ist, könnte der emissionsbezogene Ansatz der Berücksichtigung von Wassergefährdungsklassen ein mögliches Instrument für eine vergleichende Bewertung von Kühlwasserchemikalien sein. Da die Zuordnung von Wassergefährdungsklassen besonders die Unfallsituation berücksichtigt, müsste das Konzept jedoch weiterentwickelt werden, um beispielsweise die hohe Ökotoxizität einer Chemikalie über eine erwiesene rasche Elimination in Kühlsystemen oder Kläranlagen zu relativieren. Zudem müssten bei Zubereitungen die Berücksichtigungsgrenzen (Summe der prozentualen Anteile von WGK-Stoffen) für die Ableitung von WGK eingebunden werden.

7.4.2 "Benchmarking"-Konzept

Unter Benchmarking versteht man einen kontinuierlichen Prozess, in dem zu definierende Bewertungsparameter mit denen einer Referenzsituation (Benchmark) verglichen werden. Hierzu werden Daten vergleichbarer Situationen gesammelt und in Form eines relativen "Rankings" mit den Zielvorgaben der Referenzsituation verglichen, so dass jeder Teilnehmer erkennen kann, "wo er steht" bzw. wie weit er von den Zielvorgaben entfernt ist. Im Referenz-Dokument der EU "Industrielle Kühlsysteme" wurde dieses Instrument auf das in der EU übliche Verfahren der Risikobewertung von Chemikalien angewandt, das im Technical Guidance Document beschrieben ist (Commission 1996). Grundlage ist das Verhältnis der zu erwartenden Umweltkonzentration (predicted environmental concentration, PEC) zur Schwellenkonzentration, unterhalb der keine Effekte erwartet werden (predicted no effect concentration, PNEC). Die PEC wird hierbei aus Emissionsszenarien über die Eintrags-

mengen, die Eliminationsfaktoren und die Verdünnung berechnet, die PNEC wird in der Regel aus den Labor-Ökotoxizitätstests unter Annahme bestimmter Sicherheitsfaktoren (bis zu Faktor 1000) bestimmt. In Sonderfällen wird die PNEC auch durch Modellökosysteme sowie Feldstudien ergänzt. Im Anhang V der Wasser-Rahmen-Richtlinie der EU (2000/60/EG) soll das Verfahren zur Ableitung von PNEC eingesetzt werden, um die durch die Mitgliedstaaten festzulegenden chemischen Qualitätsnormen zu definieren, wobei auch Daten zur Persistenz und Bioakkumulation berücksichtigt werden (environmental quality standards, EQS). Das "benchmarking"-Konzept sieht nun eine relative Bewertung der eingesetzten Kühlwasserchemikalien, entsprechend ihrer Verhältnisse von PEC/PNEC bzw. PEC/EQS vor. Eine denkbare Weiterentwicklung des Konzeptes zur Bewertung von Substanzgemischen besteht in der Einführung einer Index-Nummer (=Summe der PEC/PNEC-Verhältnisse der Einzelkomponenten).

Vorteile dieses immissionsbezogenen Verfahrens sind, dass substanzinhärente Eigenschaften der Chemikalien verwendet werden können und die örtlichen Gegebenheiten berücksichtigt werden. Allerdings liegt der Fokus auf der aquatischen Ökotoxizität. Indirekte negative Wirkungen auf den Menschen werden nicht berücksichtigt, sofern keine aus der Chemikalienbewertung der EU abgeleiteten offiziellen EQS vorliegen. Ein weiterer Nachteil ist, dass die PEC von der Wasserführung der Vorfluter abhängig ist, so dass tendenziell die Verdünnung als Problemlösung ("dilution as solution") angesehen werden könnte, während das eigentliche Ziel der Frachtbegrenzung zurücktritt. Zudem sind Vorbelastungen des Vorfluters durch andere Einleitungen nur mit hohem Aufwand einzubeziehen. Während die Elimination in Kläranlagen auch für adsorptiv gebundene Chemikalien voll angerechnet wird, finden andere Expositionspfade z.B. über eine landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes keine Berücksichtigung. Das "Benchmarking"-Konzept erscheint daher zwar als ein vielversprechender Ansatz, der jedoch noch weiterentwickelt werden sollte.

7.4.3 Anlagenspezifische Bewertung von Kühlwasserchemikalien

Das Benchmarking-Konzept wurde u.a. von Baltus et al. zu einem Instrument weiterentwickelt, mit dem insbesondere der Einsatz und die Auswahl von Kühlwasserbioziden optimiert werden können (Baltus und Berbee 1996, van Donk und Jenner 1996, Baltus et al. 1999). Grundlage ist eine Erweiterung des Benchmarking-Konzeptes auf

konkrete Kühlanlagen. Während im Benchmark-Prozess eine erste Vorauswahl der Biozide auf Grundlage des relativen "Rankings" erfolgt, werden in der Optimierungsphase alle verfügbaren Techniken zur Prozessführung, Dosierung, Behandlung und Überwachung berücksichtigt. Nachfolgend werden die lokalen Auswirkungen auf die Umwelt abgeschätzt und Maßnahmen ihrer Reduzierung, beispielsweise durch Aufbereitung des Zusatzwassers, Dosierung, Schließung der Abflutung oder Monitoring festgelegt.

7.4.4 TEGEWA-Konzept für Indirekteinleiter

Die TEGEWA hat gemeinsam mit dem Gesamtverband der Deutschen Textilveredelungsindustrie ein Bewertungskonzept zur Klassifizierung von Textilhilfsmitteln nach ihrer Gewässerrelevanz entwickelt und 1997 in einer Selbstverpflichtung festgeschrieben (Noll und Reetz 1998). Grundlage ist eine Klassifizierung der Textilhilfsmittel in drei Klassen von wenig bis stark abwasserrelevant in Abhängigkeit ihres Anteils an akkumulierbaren Stoffen (Einstufung in R 53), ihrer Gewässertoxizität (LC₅₀ Daphnien), ihrer leichten biologischen Abbaubarkeit (OECD 301 Tests) und ihrer Eliminierbarkeit in Kläranlagen (Zahn-Wellens-Test). Bestimmte Problemstoffe (kanzerogene, erbgutverändernde und reproduktionstoxische Stoffe) führen von vorneherein zu einer Einstufung in Klasse 3, andererseits werden Textilhilfsmittel, die schädlich für Wasserorganismen (R 52) und nicht leicht abbaubar sind (R 53) dennoch in Klasse 1 eingestuft, wenn eine weitgehende Elimination in Kläranlagen stattfindet. Vom Aufbau her ähnelt das TEGEWA-Konzept der Einstufung wassergefährdender Stoffe, trägt aber der Elimination in kommunalen Kläranlagen Rechnung.

7.4.5 Ausblick

Aus Sicht des Forschungsnehmers wäre eine Kombination eines emissionsbezogenen Ansatzes auf Grundlage der Einstufung in Wassergefährdungsklassen bzw. des TEGEWA-Konzepts mit dem immissionsbezogenen "Benchmarking"-Ansatz ein mögliches Instrument, um eine Vorauswahl von geeigneten Kühlwasserchemikalien zu treffen. Die Einstufung in Wassergefährdungsklassen umfasst neben der aquatischen Ökotoxizität auch Gesundheitsaspekte. Zudem werden bei unzureichender Datenlage aus Vorsorgegründen zusätzliche Vorgabewerte vergeben. Allerdings müssten, um das Hauptaugenmerk auf die emittierten Frachten zu legen, sowohl die Einsatzmenge als auch die Elimination im Kühlsystem sowie (für Indirekteinleiter) in

der kommunalen Kläranlage stärker berücksichtigt werden. Das TEGEWA-Konzept schließt daher die Elimination in der Abwasserbehandlungsanlage mit ein. Die Gesamtfracht sollte jedoch ebenfalls mit berücksichtigt werden, damit beispielsweise effektive Biozide mit hoher aquatischer Toxizität aber niedriger Einsatzkonzentration nicht prinzipiell schlechter bewertet werden als weniger effektive Biozide mit hohen Frachten. Die Gesamtfracht geht beim "Benchmarking"-Konzept zwar in die Bewertung ein, wird aber durch die Verdünnung im Vorfluter relativiert. Ziel müsste jedoch das Minimierungsgebot der Einleitung von Gefahrstoffen bei gleichzeitiger Einhaltung der Umweltqualitätsziele sein. Um den Gedanken des "Benchmarking" in diese Richtung zu lenken, wäre ein relatives Ranking von Kühlwasserchemikalien in Richtung von Toxizitätsfrachten ($\text{toxicity loads} = \text{Effektkonzentrationen} \times \text{Fracht}$) möglich.

Im Allgemeinen gilt die emissionsbasierte Abwasserbewertung als der striktere, dem Vorsorgeprinzip verpflichtete Ansatz, während der immissionsbezogene Ansatz zunächst die Definition von Qualitätskriterien erfordert. Es gibt aber durchaus Versuche, beide Strategien zu verknüpfen. Auch in der EU-Wasserrahmenrichtlinie hat der "kombinierte Ansatz" Elemente von emissions- (Emissionskontrollen für prioritäre Stoffe) und immissionsbezogenen Kriterien (Umweltqualitätsnormen), vgl. auch Reemtsma und Klinkow (2001).

Weitergehende Konzepte zur Bewertung von Abwassereinleitungen auf Basis der Ökotoxizität, Bioakkumulation, Abbaubarkeit und Gentoxizität wurden u.a. von Reemtsma und Klinkow entwickelt und werden derzeit bei OSPAR diskutiert (Reemtsma und Klinkow 2001, Commission 2000).

Um eine qualifizierte Bewertung von Kühlwasserchemikalien vorzunehmen, müssen deren Identität und Eigenschaften bekannt sein. Im Anhang sind einige wesentliche Daten hinsichtlich Ökotoxizität, Gentoxizität und biologischer Abbaubarkeit, die in umfangreichen Stoffrecherchen ermittelt wurden, zusammen mit den Gefahrensätzen und physiko-chemischen Eigenschaften gelistet. Es sei betont, dass dieser Datensatz nur eine erste Abschätzung der Umweltrelevanz von Kühlwasserchemikalien berücksichtigen kann und nicht für eine vollständige Bewertung nach Chemikalienrecht ausreicht.

Die Optimierung des Einsatzes von Kühlwasserchemikalien muss in jedem Fall unter Berücksichtigung der lokalen Verhältnisse und der verfügbaren Techniken zur Prozessführung, Dosierung, Behandlung und Überwachung erfolgen. Die verschiedenen oben beschriebenen Bewertungsstrategien können nur allgemeine Grundsätze wiedergeben. Für die geforderte Verknüpfung des emissions- mit dem immissionsbezogenen Ansatz müssten diese Strategien weiterentwickelt werden.

8 Quellenangaben

78/659/EWG. 1978. Richtlinie des Rates 78/659/EWG vom 18. Juli 1978 über die Qualität von Süßwasser, das schutz- oder verbesserungsbedürftig ist, um das Leben von Fischen zu erhalten.

Abou-Ghazala, A. und K. H. Schoenbach. 2000. Biofouling prevention with pulsed electric fields. *IEEE Transactions on Plasma Science* **28**:115-121.

Allonier, A.-S., M. Khalanski, V. Camel und A. Bermond. 1999. Characterization of Chlorination Byproducts in Cooling Effluents of Coastal Nuclear Power Stations. *Marine Pollution Bulletin* **38**:1232-1241.

Andres, O., F. J. Angenend, G. Greul, A. Schiffers, K. Schluck, W. Sielhorst und H. J. Tiefenthal. 1980. Der Einsatz von Kühlwasserbehandlungsmitteln in Kraftwerken und ihr Einfluß auf die Umwelt. RWE-ERFA-TC Arbeitskreis Konditionierung.

Anonym. Entwurf einer Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und der Anpassung der Anlage des Abwasserabgabengesetzes vom 22.10.2001, BMU WA I3-21110-1/5

Anonym. 1991. Betz Handbook of Industrial Water Conditioning, 9th ed. Betz Laboratories, Inc., Trevose, USA.

Anonym. 1994. Biocides in Cooling Water Systems. Consultants in Environmental Sciences Limited by order of the U.K. Department of the Environment, Kent, U.K.

Anonym. 2000. Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems. European Commission Joint Research Centre, European IPPC Bureau.

Anonym. 2001a. Code of practice for the control of legionella bacteria in cooling towers. Institute of Environmental Epidemiology, Ministry of the Environment, WHO collaborating centre for environmental epidemiology, Singapore.

Anonym. 2001b. "Sicherheitskonzept für Kühlwasserströme in der Chemischen Industrie". Verband der Chemischen Industrie e. V.

Anonym. 2001c. Synthesebericht Antifoulings und Kühlwassersysteme (Entwurf). Internationale Kommission zum Schutz des Rheins.

Baltus, C. A. M. und R. P. M. Berbee. 1996. Het gebruik van biociden in recirculatietoelatesystemen. 96.036, Rijksinstitute voor Integral Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA, Lelystad.

Baltus, C. A. M., L. C. M. Kerkum und P. G. M. Kienhuis. 1999. Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit recirculatietoelatesystemen. RIZA rapport 99.025, Rijksinstitute voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Lelystad.

Börnert, W. und U. Hagendorf. 1992. Biologische Testverfahren zur Feststellung gefährlichen Abwassers im Sinne §7a WHG (Zwischenbericht für den Zeitraum vom 01.01.1089 - 30.06.1991). F+E 102 05 147 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) 1996. 2-Phosphono-1,2,4-butantricarbonsäure (PBTC). in BUA-Stoffberichte 180-183. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.

- Statistisches Bundesamt, S. 1998. Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung im Bergbau und Verarbeitenden Gewerbe und bei Wärmekraftwerken für die öffentliche Versorgung 1995, Fachserie 19, Reihe 2.2, Wiesbaden, Mai 1998
- Cloete, T. E. und V. S. Brözel. 1992. Practical aspects of biofouling control in industrial water systems. *International Biodeterioration & Biodegradation* **29**:299-341.
- Commission, E. 1996. Technical Guidance Documents in Support of the Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Part II, Chapter 3: Environmental Risk Assessment. Office for Official Publications of the European Community, Luxembourg.
- Commission, O. 2000. Oskar Background Document concerning the elaboration of programmes and measures relation to Whole Effluent Assessment. Oskar Commission, The Executive Secretary, London.
- Cornell, J. S., D. A. Pillard und M. T. Hernandez. 2000. Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**:1465-1472.
- Daamen, E. J., J. W. Wouters und J. T. G. Savelkoul. 2000. Side stream biofiltration for improved biofouling control in cooling water systems. *Wat. Sci. Tech.* **41**:445-451.
- Diehl, K. und U. Hagendorf. 1998. Datensammlung Bioteste. UBA-Texte 9/98, Umweltbundesamt, Berlin.
- Diehl, M. A. und J. S. Chapman. 1999. Association of the biocide 5-chloro-2-methylisothiazol-3-one with *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas fluorescens*. *International Biodeterioration & Biodegradation* **44**:191-199.
- DIN 38402. 1991. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Allgemeine Angaben (Gruppe A) Probenahme von Kühlwasser für den industriellen Gebrauch (A22).
- Elfering, R. und T. Schmitz. 1995. Gesteuerte Kühlwasserkonditionierung. *Chemie Technik* **24**:48-49.
- Fichte, W., H.-J. Krabbe, H.-G. Seipp, J. Wasel-Nielen und R. Truppat. 2000. VGB-Kühlwasserrichtlinie "Wasserbehandlung und Werkstoffeinsatz in Kühlsystemen. VGB-R 455 P, VGB Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e.V., Essen.
- Fielden, T. und M. Iddon. 1997. Use Category Document - Water Treatment Chemicals. Environmental Agency-Chemicals Assessment Unit, Ecotoxicology and Hazardous Substance National Centre, Wallingford, Oxon.
- Gartiser, S. und R. Scharmann. 1993. Biologische Testverfahren im Bereich des Abschlammwassers von Kühlturmkreisläufen. *wasser abwasser praxis*:402-407.
- Gartiser, S. und E. Urich. 2001. Protokoll des UBA-Workshops zu F+E FKZ 2002433 "Einsatz umweltfreundlicher Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung" am 18.05.01. Hydrotox GmbH, Freiburg.
- Gellert, G. und A. Stommel. 1995. Untersuchung über die Hemmwirkung von Kühlwasser auf die Lichtemission und auf das Wachstum von Leuchtbakterien. *Korrespondenz Abwasser* **42**:1324-1333.

- German, R., P. Scheidel, H. Steinlein und E. Weindel. 1996. Abklingverhalten von Mikrobiziden im Kühlwasser - Entwicklung einer Simulationsmethode. *Chemie Technik* **25**:52-55.
- Gledhill, W. E. und T. C. J. Feijtel. 1992. Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment applications. Pages 261-285 in O. Hutzinger, editor. *The handbook of environmental chemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Greiner, G., P. Thomas, H. Kittel und R. Truppat. 1987. Merkblatt "Abwasser und feste Rückstände aus Wasseraufbereitungsanlagen und wasser-/dampfberührten Systemen in Wärmekraftwerken - Anfall und Verbleib", Verlag technisch-wissenschaftlicher Schriften edition. VGB Technische Vereinigung der Frosskraftwerkbetreiber e.V., Essen.
- Griebe, T. und H.-C. Flemming. 1996. Vermeidung von Bioziden in Wasseraufbereitungs-Systemen durch Nährstoffentnahme. *Vom Wasser*:217-230.
- Groshart, C. P. und F. Balk. 2000. Biocides. Association of River Waterworks RIWA, Amsterdam.
- Guiney, P. D., J. E. McLaughlin und J. Hamilton. 1996. Dispersion Polymers. Pages 147-165 in J. D. Hamilton und R. Sutcliffe, editors. *Ecological assessment of polymers*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Gunten, U. v. und J. Hoigné. 1994. Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environ. Sci. Technol.* **28**:1234-1242.
- Hässerbarth 1987: Schreiben des Inst. für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes an Dr. Kleinstück, Bayer AG, vom 23.07.1987
- Held, H. D. und H. G. Schnell. 2000. Kühlwasser. Vulkan-Verlag, Essen.
- Hild, W. 2000. Keine Chance für Biofouling - Kontrolle der mikrobiologischen Aktivität in Kühlwassersystemen. *Verfahrenstechnik* **34**:36-39.
- Holzwarth, G., R. G. Balmer und L. Soni. 1984a. The Fate of Chlorine and Chloramines in Cooling Towers. *Water Res.* **18**:1421-1427.
- Holzwarth, G., R. G. Balmer und L. Soni. 1984b. The Fate of Chlorine in Recirculating Cooling Towers. *Water Res.* **18**:1429-1435.
- Horstmann, B. und A. Grohmann. 1986. Der Einfluß von Phosphonaten auf die Phosphatelimination. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.* **19**:236-240.
- Howland, E. B. und D. H. Pope. 1983. Distribution and Seasonality of *Legionella pneumophila* in Cooling Towers. *Current Microbiology* **9**:319-324.
- Jop, K. M., P. D. Guiney, K. P. Christensen und E. M. Silberhorn. 1997. Environmental fate assessment of two synthetic polycarboxylate polymers. *Ecotoxicology and environmental safety* **37**:229-237.
- Kaiser, T., W. Schwarz, M. Frost und W. Pestemer. 1998. Evaluierung des Gefährdungspotentials bisher wenig beachteter Stoffeinträge in Gewässer. F+E-Nr. 296 72 036, Umweltbundesamt, Berlin.
- Klautke, S. B. 2001. Persönliche Mitteilungen vom 04.04.01. BetzDearborn, Willich.

- Knepper, T., J. Driemler, A. Maes, J. Müller, and D. Soßdorf. 2002. Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer. Umweltbundesamt F+E-Bericht 299 24 284 UBA-Texte 03/02, Umweltbundesamt, Berlin.
- Knichel, H. 2001. Persönliche Mitteilung vom 30.05.01 zum Thema Kühlwasserversorgung der Wärmekraftanlagen. Statistisches Bundesamt Zweigstelle Bonn
- Kleinstück, D. 23.Mai 2001. persönliche Mitteilung Dr. Kleinstück (Bayer-AG) und technische Berichte SP-IOW-W.0033/99/3 und SP-IOW-W.0034/99/1.
- Kleinstück, D. 07.03.2002. persönliche Mitteilung Dr. Kleinstück (Bayer-AG)
- Klinger, J., F. Sacher, H.-J. Brauch und D. Maier. 1998. Verhalten organischer Phosphonsäuren bei der Trinkwasseraufbereitung. *Vom Wasser* **91**:15-27.
- Klinger, J., F. Sacher, H.-J. Brauch und D. Maier. 1999. Determination of organic phosphonates in aqueous samples using liquid chromatography/particle-beam mass spectrometry. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **25**:79-86.
- Kohler, R., editor. 2000. Merkblatt ATV-DVWK-M706, Teil 1 "Abwasser, das bei der Wasseraufbereitung anfällt". GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef.
- Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe, K. 1999. Einstufung wassergefährdender Stoffe auf der Basis der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe (VwVwS) vom 17.05.1999 (LTwS-Nr. 10). Umweltbundesamt, Berlin.
- Kool, H. J. und J. Hrubec. 1986. The influence of an ozone, chlorine and chlorine dioxide treatment on mutagenic activity in (drinking) water. *Ozone Science and Engineering* **8**:217-234.
- Koppensteiner, D. G. 1973. Biologische Probleme in Kühlwasserkreisläufen. *wasser luft und betrieb* **17**:424-427.
- Kroiss, H. und M. Zessner. ohne Jahr. Treatment and sludge disposal-what are the challenges? Proceedings of the Euro-Case workshop "waste water sludge as a challenge", Austrian Academy of Sciences and the European Council of Applied Sciences and Engineering - Vienna 25 June 2001, Institute for Water Quality and Waste Management, Vienna University of Technology. (www.euro-case.org/Activities/wastewater_sludge_010425/Kroiss.pdf).
- Kunz, P. M. 1993. Wasser aus Kühlwasserkreisläufen. *awt abwassertechnik*:51-53.
- Kusnetsov, J. M., P. J. Martikainen, H. R. Jousimies-Somer, M.-L. Väisänen, A. I. Tulkki, H. E. Ahonen und A. I. Nevalainen. 1993. Physical, Chemical and Microbiological Water Characteristics Associated with the Occurrence of *Legionella* in Cooling Tower Systems. *Wat. Res.* **27**:85-90.
- Kusnetsov, J. M., A. I. Tulkki, H. E. Ahonen und P. J. Martikainen. 1997. Efficacy of three prevention strategies against legionella in cooling water systems. *Journal of Applied Microbiology*:763-768.
- Landesarbeitsgemeinschaft Wasser, H. 1991. Grundlagen für die Beurteilung von Kühlwassereinleitungen in Gewässer, Berlin.
- MacDonald, R., M. Santa und V. S. Brözel. 2000. The response of a bacterial biofilm community in a simulated industrial cooling water system to treatment with an anionic dispersant. *Journal of Applied Microbiology*:225-235.

- Marczewski, G., P. Scheidel und M. Walker. 1995. Schnelle Bestimmung vor Ort. Kontrolle der mikrobiologischen Aktivitäten in Kühlwassersystemen. CAV **3**:28-30.
- Mattila-Sandholm, T. und G. Wirtanen. 1992. Biofilm Formation in the Industry: A Review. Food Reviews International **8**:573-603.
- Meerkerk, M. A. und L. M. Puijker. 1997. Onderzoek naar de herkomst van AMPA in het oppervlaktewater. RIWA Samenwerkende Rijn- en Maaswaterleidingbedrijven.
- Metzner, G. 1990. Verhalten von organischen Komplexbildnern auf Phosphonsäurebasis in Kläranlagen. in Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie: 323-336, R. Oldenbourg Verlag, München
- Naumann, G. und D. Schimke. 1991. Laboruntersuchungen zur Korrosion von unlegiertem Stahl in Kühlwässern. Werkstoffe und Korrosion **42**:8-11.
- Noll, L. und H. Reetz. 1998. Gewässerökologisch orientierte Klassifizierung von Textilhilfsmitteln. Melliand:633-635.
- Nowack, B. 1998. Water Res. **32**:1271-1279.
- Nowack, B. 2001. Determination of phosphonic acid breakdown products by high-performance liquid chromatography after derivatization. Journal of Chromatography A **942**:185-190.
- Nowack, B. und U. Baumann. 1998. Biologischer Abbau der Photolyseprodukte von Fe(III)EDTA. Acta hydrochim. hydrobiol. **26**:104-108.
- Nowack, B. und A. T. Stone. 1999. The influence of metal ions on the adsorption of phosphonates onto Goethite. Environ. Sci. Technol. **33**:3627-3633.
- Nowack, B. und A. T. Stone. 2000. Degradation of nitrilo(methylenephosphonic acid) and related (aminio)phosphonate chelating agents in the presence of manganese and molecular oxygen. Environ. Sci. Technol. **34**:4759-4765.
- Opgenorth, H.-J. 1992. Polymeric Materials Polycarboxylates. Pages 338-350 in O. Hutzinger, editor. The handbook of environmental chemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- Paikert, P. 1986. Verschmutzung in Kondensatoren und Kühltürmen. Chem.-Ing.-Tech., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **58**:709-715.
- Parker, G. 1986. Molybdenum. Pages 217-235 in O. Hutzinger, editor. The handbook of environmental chemistry. Springer-Verlag, Berlin.
- Piegsa, W. 2001a. Persönliche Mitteilung zur Kühlwasserkonditionierung in der Durchflussskühlung. Staatliches Umweltamt Herten, NRW.
- Piegsa, W. L. 2001b. Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 31 - Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung - der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Bund-/Länder-Gesprächskreis 21/41 "Anhang 31 AbwV", Herten.
- Reemtsma, T. und N. Klinkow. 2001. Untersuchungsstrategie für gefährliche Stoffe in Abwassereinleitungen der Industrie. F+E-Vorhaben 299 22 297, Berlin.
- Rice, R. G. und J. F. Wilkes. 1992. Fundamental aspects of ozone chemistry in recirculating cooling water systems -- data evaluation needs. Ozone Science and Engineering **14**:329-365.

- Roth, H., K. Lucas, W. Solfrian und F. Rebstock. 1996. Die Nutzung der industriellen Abwärme zur Fernwasserversorgung - Berichtstext. F+E 104 07 312, Umweltbundesamt, Berlin.
- Schaaf, M. Der LUMISTox Leuchtbakterientest zur Abschätzung der Biozidwirksamkeit in Kühlwasser. Dr. Lange Anwendungsbericht Bio Nr. 105, Dr. Bruno Lange GmbH, Düsseldorf.
- Scheidel, R. G., H. Steinlein und W. Weindel. 1996. Abklingverhalten von Mikrobiziden im Kühlwasser. Chemie Technik **25**:402-407.
- Schmittecker, B. M., K. P. Henke, , und R. Bergmann. 1999. Kühlwasserbehandlung mit Ozon. VGB Kraftwerkstechnik **79**:82-87.
- Schmittecker, B. M., K.-P. Henke und R. Bergmann. 1997. Kühlwasserbehandlung mit Ozon - Betriebserfahrungen aus dem Großkraftwerk-. VGB Kraftwerkstechnik **77**:976.
- Schöberl, P. und L. Huber. 1988. Ökologisch relevante Daten von nichttensidischen Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln. Tenside Surfactants Detergents **25**:99-107.
- Schoester, D. 2001. persönliche Mitteilung von Frau Dr. Schiester (Thor GmbH) vom 27.06.01 und Prüfbericht CHE 1224-1154-042 vom 10.2.96.
- Schweitzer, P.-H. 1995. Behandlung von Kühlwasserkreisläufen mit Ozon. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Referat 34-Arbeitsschutz, Karlsruhe.
- Sommer, S. 1988. Einsatz von Serienkühltürmen. Sonderdruck aus "Technische Mitteilungen" **81**:3-9.
- Srikanth, S. und S. G. Berk. 1993. Stimulatory Effect of Cooling Tower Biocides on Amoebae. Applied and Environmental Microbiology **59**:3245-3249.
- States, S. J., L. F. Conley, S. G. Towner, R. S. Wolford, T. E. Stephenson, A. M. McNamara, R. M. Wdowsky und R. B. Yee. 1987. An Alkaline Approach to Treating Cooling Towers for Control of *Legionella pneumophila*. Applied and Environmental Microbiology **53**:1775-1779.
- Steber, J. und W. Hater. 1997. Ökologische Beurteilung von Kühlwasserbehandlungsmitteln. VGB Kraftwerkstechnik **77**:976.
- Todutza, K. und H. Steinlein. 1990. Minderung des Einsatzes von Konditionierungsmitteln in Kühlsystemen im Hinblick auf die Gewässerentlastung. Schlußbericht zum FE-Vorhaben Nr. 102 06 502, Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, München.
- U. N. E. P. 1996. Screening Information data set for high production volume chemicals: PBTC. IRPTC Vol. 3, Part 1, Nr. 5, International Register of Potentially toxic chemicals, Geneva.
- U. N. E. P. ohne Jahr. Screening Information data set for high production volume chemicals: ATMP. IRPTC Vol. 1, Part 2, Nr. 4, International Register of Potentially toxic chemicals, Geneva
- van Donk, M. und H. A. Jenner. 1996. Optimization of biofouling control in industrial cooling water systems with respect to the environment. 64387-KES/WBR 96-3113, KEMA Environmental Services.

VDI 3784. 1986. Ausbreitung von Emissionen aus Naturzug-Nasskühltürmen. Beurteilung von Kühlturmauswirkungen. *in* Verein deutscher Ingenieure, editor. VDI Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1; VDI Handbuch Energietechnik.

Viera, M. R., P. S. Guimet, M. F. L. de Mele und H. A. Videla. 1999. Use of dissolved ozone for controlling planctonic and sessile bacteria in industrial cooling systems. *International Biodeterioration & Biodegradation* **44**:201-207.

Wasel-Nielen, J. und M. Baresel. 1997. Kühlwasserbehandlung mit Ozon in der Hoechst AG im Vergleich zu anderen mikrobiziden Verfahren. *VGB Kraftwerkstechnik* **77**:130-134.

Werner, H.-P. und M. Pietsch. 1991. Bewertung des Infektionsrisikos durch Legionellen in Kühlkreisläufen von Kraftwerken. *VGB Kraftwerkstechnik* **71**:785-787.

Wunderlich, M. 1978a. Studie über den Einfluß von Kühlwasserbehandlungsmitteln auf die Gewässer. UFOPLAN Nr. 102 04 033 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.

Wunderlich, M. 1978b. Zusammenfassender Überblick zur Chemie und Biologie der Kreislaufkühlung. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen* **22**:65-73.

Wunderlich, M. 2002. Persönliche Mitteilung vom 20.03.02, Bundesanstalt für Gewässerkunde.

9 Danksagung

Die erfolgreiche Durchführung des F+E-Projektes war nur durch die Zuarbeit vieler Personen möglich, denen wir an dieser Stelle herzlich danken wollen:

- Herrn Mehlhorn, Fachbereichsleiter Abteilung II 3.2 "Stoffhaushalt Gewässer", Umweltbundesamt und Leiter des IKSER-Expertenkreises "Antifouling und Kühlwasserkreisläufe" für die hervorragende Betreuung und Koordination des Projektes,
- Herrn Seelisch, FG II 3.1 "Übergreifende Angelegenheiten Gewässergüte und Wasserwirtschaft", Umweltbundesamt für Recherchen in internen Datenbanken,
- den weiteren Mitarbeitern der Hydrotex GmbH für die gewissenhafte Durchführung der Tests, insbesondere Frau Stiene (Daphnien-, Algentests), Frau Welsch (*umu*-Test, Ames-Test) sowie Herrn Dr. Schnurstein (Koordination Fachbereich Mutagenität),
- Frau Knieß für die Sekretariatszuarbeit und die Korrektur des Manuskripts,
- Herrn Piegsa, Staatliches Umweltamt Herten und Obmann des Bund-/Länder-Gesprächskreises "Kühlwasser",
- den Behördenvertretern der Länder und Bezirke für die Unterstützung der Umfrage zum Einsatz von Kühlwasserchemikalien in den Betrieben,
- Herrn Dr. Ungeheuer, TEGEWA, für die Organisation des Workshops,
- den Mitarbeitern der in der Untersuchung berücksichtigten Betriebe für die Bereitstellung von Information und Proben und die Bearbeitung des Fragebogens,
- den Vertretern der Herstellerfirmen von Konditionierungsmitteln für die Bereitstellung von Produktunterlagen, Sicherheitsdatenblättern und weitergehenden, z.T. nicht veröffentlichten Informationen, insbesondere Herrn Dr. Klautke, BetzDearborn GmbH; Herrn Dr. Hater, Henkel Surface Technologies GmbH; Herrn Dr. Kleinstück, Bayer AG; Herrn Dr. Weindel, BK-Giulini Chemie GmbH & Co OHG; Herrn Dr. Olkis, Fa. ONDEO Nalco Deutschland GmbH; Herrn Dr. Heintz, Drew Ameroid Deutschland GmbH und Frau Dr. Schoester, Thor GmbH.

Anhang: Wirkstoffdatenblätter

Die umfangreichen Daten zur Ökotoxizität, Gentoxizität und biologischen Abbaubarkeit von Kühlwasserkonditionierungsmitteln können nur zu einem geringen Teil wiedergegeben werden.

Ziel der Recherchen war keine vollständige Stoffbewertung im Sinne eines „Risk Assessments“, sondern ein erster Überblick über die mit verhältnismäßig geringem Aufwand verfügbaren Daten. Die Recherchen wurden mit großer Sorgfalt durchgeführt. Dennoch sind, da überwiegend auf Stoffdatenbanken zurückgegriffen wurde, Übertragungsfehler in diesem Anhang oder auch bei den Datenbanken selbst nicht auszuschließen. Wenn einzelne Daten, beispielsweise in Sicherheitsdatenblättern, verwendet werden sollen, sind daher die Originalzitate heranzuziehen.

Organismen, die im Vollzug durch Aufnahme in die Parameterliste der Abwasserverordnung von Bedeutung sind, wurde ein höherer Stellenwert eingeräumt.

A) Ökotoxizität

Angaben zur akuten Toxizität werden vorrangig als 50% Effekt-Konzentrationen (EC50) angegeben, die Fischtoxizität entsprechend als LC 50 (50 % letale Konzentration). Effekt-Konzentrationen unter 10% werden als EC0 bzw. als LC0 dokumentiert.

1. Akute Fischtoxizität: *Leuciscus idus* (Goldorfe), nachrangig *Brachydanio rerio* (Zebraabärbling), *Pimephales promelas* (Elritze), *Cyprinus carpio* (Karpfen), *Poecilia reticulata* (Guppy), *Lepomis macrochirus* (Sonnenbarsch), *Oncorhynchus mykiss* bzw. *Salmo gairdneri* (Regenbogenforelle) oder andere Spezies
2. Akute Daphnientoxizität: *Daphnia magna*, nachrangig andere Daphnia-Spezies wie *Daphnia pulex* oder *Ceriodaphnia dubia*.
3. Algentoxizität: *Scenedesmus subspicatus*, nachrangig *Scenedesmus quadricauda* sowie *Selenastrum capricornutum* oder andere Arten
4. Bakterientoxizität:
 Leuchtbakterien-Test (vorzugsweise 30 Min. Inkubationszeit)
Pseudomonas putida Wachstumshemmtest
Pseudomonas putida Atmungshemmtest (=Robra-Test)
 Belebtschlamm-Atmungshemmtest (OECD 209)
 Nitrifikationshemmtest

Vereinzelte Angaben zur chronischen Daphnien-Toxizität nach OECD 202 (Reproduktionstoxizität, NOEC über 14 bis 21 Tage) oder zur chronischen Fischtoxizität (NOEC über 14-28 Tage) werden ebenfalls protokolliert.

B) Gentoxizität / Mutagenität

1. Ames-Test: Mutagenitätstest mit *Salmonella typhimurium* TA 98, TA 100, nachrangig weitere *S. typhimurium* Stämme (TA 1535, TA 1537, TA 97, TA 97a, TA 102)
2. *umu*-Test: Gentoxizitätstests mit *Salmonella typhimurium* TA 1535 /pSK1002, nachrangig andere bakterielle Testsysteme mit *E.-coli*-Stämmen, die das Aktivieren des SOS-Reparatur-Enzymsystems erfassen (SOS-Chromotest).
3. Weitere Tests mit Zellkulturen (*in vitro*)

Beschrieben werden Versuchsergebnisse im Chromosomenaberrationstest und im SCE-Test (Sister-Chromatid-Exchange) mit diversen permanenten Zelllinien wie V79, CHL, CHO (Lungen- bzw. Ovarienzellen des Chinesischen Hamsters) sowie Ergebnisse mit menschlichen Lymphozyten oder mit dem Mouse-Lymphoma-Test (Zelllinie L5178Y) auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

C) Abbaubarkeit

1. Leichte biologische Abbaubarkeit
 - a) Test auf Endabbaubarkeit (O₂-Zehrung oder CO₂-Entwicklung)
 - Closed Bottle Test (OECD 301 D)
 - CO₂-Entwicklungstest bzw. modifizierter Sturm-Test (OECD 301 B)
 - Manometrischer Respirometertest (OECD 301 F)
 - Modifizierter MITI (I) Test (OECD 301 C) sowie weitere Testsysteme mit Erfassung des BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf)
 - b) Test auf biologische Eliminierbarkeit (DOC bzw. CSB-Elimination)
 - DOC Die-Away-Test (OECD 301 A)
 - Modifizierter OECD-Screening-Test (OECD 301 E)
2. Inhärente Abbaubarkeit (DOC bzw. CSB-Elimination)
 - Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest (mod. SCAS-Test (OECD 302 A)
 - Zahn-Wellens-Test (OECD 302 B)
 - Modifizierter MITI (II) Test (OECD 302 C); zusätzliche Erfassung des Sauerstoffverbrauchs
3. Simulationstests
 - Coupled Units Test mit Laborkläranlagen (OECD 303 A), Endpunkt DOC-Elimination oder Primärabbau
 - Wasser-/Sediment-Test, Richtlinie BBA Part IV, 5-1 mit ¹⁴C markierter Prüfsubstanz (Halbwertszeit und Mineralisation) sowie weitere, nicht genau spezifizierte Tests

	Name	CAS-Nr
Nr. Oxidative Biozide		
	Chlor/Chlorabspalter	
1	Chlor	7782-50-5
2	Natriumhypochlorit	7681-52-9
3	Chlordioxid	10049-04-4
4	Natriumchlorit	7758-19-2
5	Trichlorisocyanursäure	87-90-1
6	1,3-Dichloro-5-ethyl-5-methylhydantoin	89415-87-2
7	1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin	118-52-5
	Bromabspalter	
8	1-Bromo-3-chloro-5,5-dimethylhydantoin	32718-18-6 / 16079-88-2
9	Natriumbromid (in Verb. mit NaOCl)	7647-15-6
10	Ammoniumbromid (in Verb. mit NaOCl)	12124-97-9
11	Natriumhypobromit	13824-96-9
	Sauerstoffabspalter	
12	Ozon	10028-15-6
13	Wasserstoffperoxid	7722-84-1
14	Kaliummonopersulfat	70693-62-8
15	Peressigsäure	79-21-0
nicht oxidative Biozide		
	organische Bromverbindungen	
16	2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid	10222-01-2
17	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol	52-51-7
18	β-Brom-β-nitrostyrol	7166-19-0
	Isothiazolinone	
19	1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on	2634-33-5
20	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (A) und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (B)	26172-55-4 / 2682-20-4
	andere org. Schwefelverbindungen	
21	3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion	533-74-4
22	4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on	1192-52-5
23	4-Chlor-2-(tert-butylamino)-6-(ethylamino)-S-t+B62riazin	5915-41-3
24	2-Methyl-thio-4-tert.butylamino-6-cyclo-propylamino-s-triazin	28159-98-0
25	Methylenbisthiocyanat	6317-18-6
	Quarternäre Ammoniumverbindungen	
26	Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid (C8-C18)	8001-54-5, 68391-01-5, 68424-85-1, 63449-41-2
27	Dimethylcocobenzylammoniumchlorid	61789-71-7
	Guanidine	
28	Dodecylguanidinhydrochlorid	13590-97-1
29	Poly-(hexamethylen)-biguanidhydrochlorid	32289-58-0
	Sonstige Biozide	
30	Glutardialdehyd	111-30-8
31	Polyalkanale mit Formaldehyd	26781-23-7
32	Methylenblau	61-73-4
33	Poly(oxy-1,2-ethandiyl), alpha-phenyl-omega-hydroxy	9004-78-8
34	Tetra-alkyl-phosphoniumchlorid	81741-28-8
35	Kupfernitrattrihydrat	10031-43-3
	Hilfsstoffe	
36	1-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4

Härtestabilisatoren und Korrosionsinhibitoren		
Alkohole (überwiegend Lösungsvermittler)		
37	2-Butoxyethanol	111-76-2
38	Methanol	67-56-1
39	1-Propanol	71-23-8
40	2-Propanol	67-63-0
41	Ethylenglykol	107-21-1
42	Diethylenglykol	111-46-6
43	Nonylphenoethoxylat	9016-45-9
44	Fettalkoholethoxylate	74432-13-6 (Cx-Cy); 69227-20-9 (C16-C22); 68213-23-0 (C12-C18)
Phosphonsäuren		
45	Hydroxyphosphonoessigsäure	23783-26-8; 78620-07-2 (Na-Salz)
46	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	7414-83-7 (A); 2809-21-4 (B)
47	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure	37971-36-1
48	[1,2-Ethandiybis[nitrilobis(methylene)]]-tetrakisphosphonsäure	1429-50-1
49	1,1,1-Nitrilotris(methylphosphonic acid)	6419-19-8
50	Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure	15827-60-8
51	Hydroxyalkylphosphoniumsulfat	55566-30-8
Triazole		
52	1H-Benzotriazol	95-14-7
53	Natrium-1H-benzotriazolid	15217-42-2
54	Tolyltriazol (A); Natriumtolyltriazol (B)	29385-43-1 (A); 64665-57-2 (B)
55	N-alkyliertes Tolyltriazol	80584-88-9
56	Butylbenzotriazol, Natriumsalz	118685-34-0
57	Chlortolyltriazol, Natriumsalz	202420-04-0
Amine		
58	Hydrazin (A); Hydrazinhydrat (B)	302-01-2 (A); 7803-57-8 (B)
59	Methoxypropylamin	5332-73-0
60	Morpholin	110-91-8
61	Triethanolamin	102-71-6
Schwermetalle		
62	Zinkchlorid	7646-85-7
63	Zinksulfat	7733-02-0
64	Dinatriummolybdat (A); Dinatriummolybdatdihydrat (B)	7631-95-0 (A), 10102-40-6 (B)
anorganische Verbindungen		
65	Natriumnitrit	7632-00-0
66	Kaliumsilikat	1312-76-1
67	Dinatriumsilikat	6834-92-0
68	Natriumsilikat	1344-09-8
69	Natriumdihydrogenorthophosphat	7558-80-7
70	Tetrakaliumdiphosphat	7320-34-5
71	Natriummetaphosphat	10361-03-2
Polycarboxylate		
72	Polycarbonsäuren	64476-57-9
73	Maleinsäure	110-16-7
74	Polymaleinsäure	26099-09-2
75	Methacrylsäure	79-41-4
76	Carboxymethylcellulose	9004-32-4
Organische Säuren		
77	Gluconsäure	526-95-4
78	Benzolsulfonsäure	104-15-4
79	Amidosulfonsäure	5329-14-6
80	Dinatriumoxibisdodecylbenzen-sulphonat	25167-32-2
81	Oxibis[dodecylbenzensulfonsäure], Dinatrium-Salz	25167-32-2
82	Zitronensäure wasserfrei (A); Zitronensäure Monohydrat (B)	77-92-9; 5949-29-1
Sonstige		
83	Natrium-2-ethylhexanoat	19766-89-3
84	Nitrilotriacetat	5064-31-3
85	2-Methylpentan-2,4-diol	107-41-5
86	D-Limonene	5989-27-5
87	Natrium-Docusat	577-11-7
88	1,4 Butindiol	110-65-6

Chlor**Nr.: 1****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7782-50-5**EINECS:** 231-959-5**Summenformel:** Cl₂**Datenblatt WGK:** 223 (WGK 2)**Synonyme:** Chlorine**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]:	-101	Quelle
Siedepunkt [°C]:	-34,1	IUCLID
Dampfdruck:	68 hPa (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	1,19 E3	PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	6,52 (25°C)	IUCLID
Log Pow:	0,85	PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	5,3	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,14-0,29	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	0,1	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	0,44	96 h	IUCLID
Oncorhynchus kisutch	50	0,208	1 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,085	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	0,017	96 h	IUCLID
Daphnia magna	50	1,6	48 h	(Baltus and Berbee 1996)
Daphnia pulex	50	0,49	96 h	IUCLID
Daphnia pulex	50	0,110	48 h	IUCLID
Algen:				
Ankistrodesmus falc.		1-9		(KBwS 1998)

Bakterien:**MUTAGENITÄT**

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm				
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
k.A.	pos.	- S9	1,8 mg/l	RTECS
TA98,100	pos.	+/-S9	1-5 mg/l n. Anreicher.	(Kool and Hrubec 1986)

R-SÄTZE

23- 36/37/38-50 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Bakterizid, solange Chlor nachweisbar (KBwS 1998)

Natriumhypochlorit**Nr.: 2****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7681-52-9**EINECS:** 231-668-3**Summenformel:** NaOCl**Datenblatt WGK:** 815 (WGK 2)**Synonyme:** Sodium hypochlorite; Hypochlorous acid, sodium salt**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: -20 bis -30
Siedepunkt [°C]: 96-120
Dampfdruck: 17,4-25 hPa
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 293 (0°C)
Log Pow: -3,42

Quelle

IUCLID
 IUCLID
 IUCLID
 IUCLID
 PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,07	48 h	DOSE
Pimephales promelas	50	5,9	96 h	DOSE
Pimephales promelas	50	5,9-10	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	0	0,1	48 h	IUCLID
Oncorhynchus kisutch	LOEC	0,02	k.A.	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	2,1	96 h	IUCLID
Gammarus fasciatus	50	4,0	96 h	IUCLID
Cerodaphnia dubia	50	0,05	24 h	(Taylor 1993)
Algen:				
Asterionella japonica (Diatomeae)	50	0,25	24 h	(KBwS 1998)
Dunaliella tertiolecta	50	0,11	24 h	(KBwS 1998)
Chlorella sorokinia	40	0,6	20 h	IUCLID
Bakterien:				
Vibrio fischeri	50	100	15 min	(KBwS 1998)
Belebschlamm	50	14	k.A.	(KBwS 1998)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	>5000; 8200	IUCLID
Maus	50	5800-6800	IUCLID
Maus	50	880	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm				
TA97, 102	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
TA98, 100, 1537	pos.	+ S9	k.A.	IUCLID
TA1535, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	DOSE
Weitere Tests				
Test: Chromosomenaberrations-Test				
Zellen: CHL	pos.	- S9	0,0005	(Anonym 1991)
Gentoxizität				
SOS Chromo	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
umu-Test	neg.	+/-S9	25 (Screenig)	(Gartiser 2000)

R-SÄTZE

31-34-36/38 (Gestis)

Chlordioxid**Nr.: 3****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 10049-04-4**EINECS:** 233-162-8**Summenformel:** ClO₂**Datenblatt WGK:****Synonyme:** chlorine dioxide; Anthium dioxide; Chorine peroxide**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: -59
Siedepunkt [°C]: 11 (1420 hPa)
Dampfdruck: 1420 hPa (20°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 7,5
Log Pow:

IUCLID

IUCLID

IUCLID

IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	0,15	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Pimephales promelas	50	0,17	96 h	(Baltus and Berbee 1996)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	292	RTECS

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
k.A.	pos.	- S9	400 µg/plate	RTECS
TA98, 100	pos.	+/-S9	5-15 XAD-Extrakt	(Kool and Hrubec 1986)

R-SÄTZE

8-6-26-34-50

SONSTIGE BEMERKUNGEN*in vivo* micronucleus Test (Erythrocyten) mit Säugern, kein Ergebnis (GENE-TOX)

Natriumchlorit**Nr.: 4****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7758-19-2**EINECS:** 231-836-6**Summenformel:** NaClO₂**Datenblatt WGK:** 487 (WGK 2)**Synonyme:** Chlorous acid, sodium salt**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 180 - 200

HSDB

Siedepunkt [°C]: 180-200

Gestis

Dampfdruck:**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 390 (17°C) / 645

HSDB / Gestis

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Leuciscus idus

k.A.

50

k.A.

(KBwS 1998)

Leuciscus idus

k.A.

530

k.A.

(KBwS 1998)

Poecilia reticulata

k.A.

5-10

k.A.

(KBwS 1998)

Danio rerio (Brachydanio rerio)

50

>500

96 h

(Forler 2000)

Daphnien:

Crustacea

50

0,03

48 h

(Groshart and Balk 2000)

Crustacea

50

0,29

48 h

(Groshart and Balk 2000)

Daphnia magna

50

>1 mg/l

48 h

(Forler 2000)

Algen:**Bakterien:****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)****LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

165

DOSE

Maus

50

350

DOSE

Ratte

50

350

ECDIN

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm****Ergebnis****Metab. Akt.****Konzentration****Quelle**

TA100

pos.

+ S9

k.A.

DOSE

TA92, 94, 98, 1535, 1537

neg.

+/-S9

k.A.

DOSE

Weitere Tests**Test:** Chromosomenaberrations-Test**Zellen:** CHL Fibroblast

pos.

- S9

20 mg/l

ECDIN

R-SÄTZE

9-20-24/25-32-34

SONSTIGE BEMERKUNGEN

in vivo micronucleus Test (Erythrocyten) mit Säugern, kein Ergebnis (GENE-TOX)

Trichlorisocyanursäure**Nr.: 5****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	87-90-1	EINECS:	201-782-8
Summenformel:	C ₃ Cl ₃ N ₃ O ₃	Datenblatt WGK:	(WGK 3)
Synonyme:	1,3,5-Trichlorisocyanuric acid; 1,3,5-trichloro-1,3,5-triazine-2,4,6 (1H,3H,5H)-trione; symclosene		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	225-230	Quelle
Siedepunkt [°C]:	decomp.	IUCLID
Dampfdruck:	1,67 E-7 hPa (25°C)	PhysProp
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	6,27 E-6 (25°C)	PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	12 (25°C)	PhysProp
Log Pow:	0,94	PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	0,3	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,32	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,21	48 h	IUCLID
Bakterien:				
Vibrio fischeri	50	0,626	30 min	DOSE

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	406-750	HSDB
Ratte	50	406-1000	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA 98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	0,01-10 mg/plate	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Maus-Lymphoma				
Zellen: L5178Y	neg.	+/-S9	<2 mg/ml	IUCLID

Bemerkungen: Weitere Daten bei IUCLID, alle Angaben: Ergebnis negativ

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	0% (14 d)	100		(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

Hydrolyse

pH < 6,5: >30 d (25°C)

Hydrolyse-Produkte:

pH 6,5-7,5: >30 d (25°C)

pH > 7,5: >30 d (25°C)

Quelle
IUCLID

Bioakkumulation**Testorganismus**

k.A.

BCF

nicht oder gering akkumulierend

Quelle

(Nikunen *et al.* 2001)

R-SÄTZE

R 8-22-31-36/37-50/53

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Die Substanz dissoziiert in Wasser zu Isocyanursäure und HOCl; Isocyanursäure ist abbaubar.

1,3-Dichloro-5-ethyl-5-methylhydantoin**Nr.: 6****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 89415-87-2**EINECS:** 401-570-7**Summenformel:****Datenblatt WGK:****Synonyme:****PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:****Siedepunkt [°C]:****Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:****Log Pow:****ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

1,1

96 h

GSBL

Daphnien:

Daphnia magna

50

0,95

48 h

GSBL

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**MUTAGENITÄT****Keine Daten****ABBAUBARKEIT****R-SÄTZE**

8-22-26-34-43-50

1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin**Nr.: 7****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 118-52-5**EINECS:** 204-258-7**Summenformel:** C₅H₆Cl₂N₂O₂**Datenblatt WGK:****Synonyme:** 2,4-imidazolidinedione; DCDMH**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:**

135

DOSE

Siedepunkt [°C]:

212

DOSE

Dampfdruck:**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:**

0,5

HSDB

Log Pow:

-0,94

PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT**keine Daten****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)****LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Kaninchen

50

1520

DOSE

Ratte

50

542

RTECS

1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin**Nr.: 7****MUTAGENITÄT****Ames-Test****Stamm**

TA 98, 1537

TA 100, 1535

Ergebnis

neg.

neg.

Metab. Akt.

k.A.

k.A.

Konzentration

1-100 µg/plate

1-100 µg/plate

Quelle

ECDIN

ECDIN

R-SÄTZE

Es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

1-Bromo-3-chloro-5,5-dimethylhydantoin**Nr.: 8****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:**

32718-18-6 / 16079-88-2

EINECS:

251-171-5 / 240-230-0

Summenformel:C₅H₆BrClN₂O₂**Datenblatt WGK:****Synonyme:**

1-bromo-3-chloro-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidinedione; BCDMH

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**Quelle****Schmelzpunkt [°C]:**

160

(Nikunen *et al.* 2001)**Siedepunkt [°C]:****Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:**

7701

(Nikunen *et al.* 2001)**Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:**

1,5 (25°C)

(Heinl 2001)

Log Pow:

0,35

(Nikunen *et al.* 2001)**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Pimephales promelas

50

2,25

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

0,87

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

0,40

96 h

(Baltus and Berbee 1996)

Lepomis macrochirus

50

0,46

96 h

(Baltus and Berbee 1996)

Cyprinodon variegatus

50

20

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)**Daphnien:**

Daphnia magna

50

0,42

48 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Daphnia magna

50

0,75

48 h

(Baltus and Berbee 1996)

Daphnia magna

50

0,46

96 h

(Baltus and Berbee 1996)

Daphnia magna

0

0,056

21 d

(Nikunen *et al.* 2001)**Algen:**

Scenedesmus subspicatus

50

200

72 h

(Nikunen *et al.* 2001)**Bakterien:****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)****LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

578

(Nikunen *et al.* 2001)

Ratte

50

>1300

(Heinl 2001)

MUTAGENITÄT**ABBAUBARKEIT****Keine Daten****Hydrolyse**

pH > 7,5:

pH > 7,5:

rasche Hydrolyse zu Dimethylhydantoin (stabil), HOCl, HOBr, Cl- und Br-

Quelle(Nikunen *et al.* 2001)(Nikunen *et al.* 2001)**R-SÄTZE**

22, 36/37, 8, 31 (Heinl 2001); 8, 22,31,36/37 (Klautke 2001)

SONSTIGE BEMERKUNGENHydrolyseprodukt Dimethylhydantoin gilt als mäßig abbaubar bis persistent; Hydrolyse-Halbwertszeit: > 700d (Anonym 1994)
Gleiche Stoffbezeichnung mit zwei verschiedenen CAS-Nr.!

Natriumbromid (in Verb. mit NaOCl)**Nr.: 9****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7647-15-6**EINECS:** 231-599-9**Summenformel:** NaBr**Datenblatt WGK:** 38 (WGK 1)**Synonyme:** Sodium bromide; Sodium bromide (NaBr); Natrium bromide;**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]:	755	Quelle
Siedepunkt [°C]:	1390	IUCLID
Dampfdruck:	1,8 E-6 Pa (25°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	905	Gestis
Log Pow:	k.A.	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	>2000	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Lepomis macrochirus	50	>2000	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Poecilia reticulata	50	225	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Poecilia reticulata	NOEC	2,5	28 d	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	320	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	4300	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	5800	48 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	14	21 d	IUCLID
Daphnia magna	50	27	21 d	IUCLID
Daphnia magna	50	0,011	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Algen:				
Scenedesmus pannonicus	NOEC	2500	96 h	IUCLID
Scenedesmus pannonicus	50	10000	96 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	50	8000	72 h	Chemis
Bakterien:				
Microcystis aeruginosa	NOEC	3200	4 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	3500	RTECS
Maus	50	7000	RTECS
Ratte	50	4200	IUCLID

MUTAGENITÄT**Keine Daten****R-SÄTZE**

nicht kennzeichnungspflichtig nach EG (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGENNaBr wird üblicherweise in Verbindung mit NaOCl eingesetzt; LC50 für D. magna: Weitere sehr unterschiedliche Angaben vgl. (Nikunen *et al.* 2001).

Ammoniumbromid**Nr.: 10****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 12124-97-9**EINECS:** 235-183-8**Summenformel:** BrH₄N**Datenblatt WGK:** 2804 (WGK 2)**Synonyme:** ammonium bromide**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: 452
Siedepunkt [°C]: 235
Dampfdruck: 1,49 E-14 hPa (25°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 3,12 E-8 (25°C)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 764
Log Pow: -4,37

Quelle

IUCLID
 IUCLID
 PhysProp
 PhysProp
 HSDB
 PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	>1000 (Produkt)	96 h	(Weindel 2001)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	>1000 (Produkt)	96 h	(Weindel 2001)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	>1000 (Produkt)	48 h	(Weindel 2001)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	2714	IUCLID
Maus	50	2860	RTECS
Ratte	50	2700	RTECS

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	250-5000 µg/plate	IUCLID

R-SÄTZE

36/37/38

SONSTIGE BEMERKUNGENNH₄Br wird üblicherweise in Verbindung mit NaOCl eingesetzt.**Natriumhypobromit****Nr.: 11****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 13824-96-9**EINECS:** 237-520-4**Summenformel:** BrHO.Na**Datenblatt WGK:****BEMERKUNGEN:**

Natriumhypobromit entsteht als biozide Verbindung aus der Reaktion von NaBr bzw. NH₄Br und NaOCl, es liegen jedoch keine Daten vor.

Ozon**Nr.: 12****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 10028-15-6**EINECS:** 233-069-2**Summenformel:** O₃**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Ozone; Triatomic oxygen; Trioxygen**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** -192,7

HSDB

Siedepunkt [°C]: -111,9

HSDB

Dampfdruck: 3,19 E-8 hPa (25°C)

PhysProp

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:**Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 7,441 E2 (25°C)

PhysProp

Log Pow: -0,87

PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Pimephales promelas	50	0,2-0,3	94 h	(Baltus and Berbee 1996)
Pimephales promelas	NOEC	0,016	k.A.	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,0093	96 h	DOSE
Lepomis macrochirus	50	0,06	24 h	DOSE
Pimephales promelas	NOEC	0,05	11 d	(Baltus and Berbee 1996)
Daphnien:				
Daphnia magna	30	0,03	k.A.	(Baltus and Berbee 1996)

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA100, 102, 104	neg.	+/-S9	k.A.	DOSE
TA98, 100	geringer	+/-S9	3 (XAD-Extrakt Trinkw.)	(Kool and Hrubec 1986)

Weitere Tests**Test:** Sister-chromatid exchange**Zellen:** menschliche Zellen in vitro pos. k.A. k.A. GENE-TOX**R-SÄTZE****Wasserstoffperoxid****Nr.: 13****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7722-84-1**EINECS:** 231-765-0**Summenformel:** H₂O₂**Datenblatt WGK:** 288 (WGK 1)**Synonyme:** Hydrogen peroxide *90%; Dihydrogen dioxide; hydrogen dioxide; hydroperoxide-**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** -0,43

DOSE

Siedepunkt [°C]: 152

DOSE

Dampfdruck: 2,67 hPa (25°C)

DOSE

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 8,94 E-3 (25°C)

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 100 Vol%

IUCLID

Log Pow:

Wasserstoffperoxid

Nr.: 13

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Cyprinus carpio	50	42	48 h	DOSE
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	100	>40	48 h	IUCLID
Pimephales promelas	NOEC	5	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	16,4	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	35	24 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	0	3,8	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	7,7	24 h	IUCLID
Daphnia pulex	100	4,2	5 h	IUCLID
Daphnia pulex	NOEC	1	48 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	k.A.	7,3	k.A.	(KBwS 1998)
Chlorella vulgaris	50	2,5	72 h	IUCLID
Chlorella emersonii	50	17	240 h	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas putida	10	11	16 h	IUCLID
Anabaena A4	50	1,6	140 h	IUCLID
Anabaena variabilis	50	5	140 h	IUCLID
Vibrio fischeri	50	16	15 min	(Bulich <i>et al.</i> 1990)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Maus	50	2000 (90%H ₂ O ₂)	IUCLID
Ratte	50	>225 (50%H ₂ O ₂)	IUCLID
Ratte	50	75 (70%H ₂ O ₂)	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test		Metab. Akt.		
Stamm	Ergebnis		Konzentration	Quelle
TA97, 98, 100, 102, 1537, 1538	neg.	+ S9	0-6 µmol/plate	IUCLID
TA97, 98, 100, 102, 1537, 1538	pos.	- S9	0-6 µmol/plate	IUCLID
TA102	pos.	+ S9	0-50 µmol/plate	IUCLID
Weitere Tests				
Test:	Chromosomenaberrations-Test			
Zellen:	CHO cells	pos.	- S9	100-1000 µmol
				IUCLID
Gentoxizität				
SOS Chromo	pos.	- S9	0-1000 µmol	IUCLID
umu-Test	pos.	- S9	k.A.	IUCLID
Bemerkungen:	Viele weitere Daten bei IUCLID.			

Bioakkumulation	BCF	Quelle
Testorganismus		
k.A.	keine	IUCLID

R-SÄTZE

8-34-36/38

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Abiotische Abbaubarkeit: Langsame, bei Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Fe³⁺) schnelle Zersetzung in H₂O und O₂ (KBwS, 1998)

Kaliummonopersulfat**Nr.: 14****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 70693-62-8**EINECS:** 274-778-7**Summenformel:** H3K5O18S4**Datenblatt WGK:** 4343 (WGK 1)**Synonyme:** Potassium peroxymonobisulfate; pentapotassium bis(peroxymonosulphate) bis sulphate**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:****Siedepunkt [°C]:****Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 257

IUCLID

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:**

	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Danio rerio (Brachydanio rerio)	NOEC	32	96 h	IUCLID
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	>32	96 h	IUCLID
Danio rerio (Brachydanio rerio)	100	56	96 h	IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna	NOEC	1,8	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	5,3	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	10	24 h	IUCLID

Algen:**Bakterien:**

Pseudomonas putida	10	108	18 h	IUCLID
Pseudomonas putida	50	179	18 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	2050	IUCLID
Ratte	50	1204	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
neg.	+/-S9	bis 200 µg/plate	IUCLID

R-SÄTZE

Es liegt keine Einstufung vor (Gestis).

Peressigsäure**Nr.: 15****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 79-21-0**EINECS:** 201-186-8**Summenformel:** C₂H₄O₃**Datenblatt WGK:** 1371 (WGK 2)**Synonyme:** Peracetic acid; peroxyacetic acid; Ethaneperoxid acid, Peroxyessigsäure**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: -0,2
Siedepunkt [°C]: 105
Dampfdruck: 18,66 hPa (25°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 0,22 (25°C)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 1000 (25°C)
Log Pow: -1,25

HSDB
 HSDB
 HSDB
 (Nikunen *et al.* 2001)
 PhysProp
 IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	22	24 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	10	24 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	13	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	<10	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	1	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	3,3	48 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	3,2	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	6,6	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	0,22	48 h	Rigoletto
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	50	>=4 (absorbance)	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Scenedesmus subspicatus	50	1,31	72 h	(KBwS 1998)
Bakterien:				
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	50	1,85	17 h	(KBwS 1998)
Pseudomonas-O ₂ Verbrauchshemmtest	0	90	30 min	(KBwS 1998)
Vibrio fischeri	50	0,22	30 min	(KBwS 1998)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1540	HSDB
Maus	50	210	HSDB
Ratte	50	23-330	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

MUTAGENITÄT

Ames-Test		Metab. Akt.		
Stamm	Ergebnis		Konzentration	Quelle
TA98, 100	neg.	+ S9	50 µg/plate	IUCLID
TA97, 98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	0,3-200 µg/plate	IUCLID
TA1535, 1536, 1537, 1538, 1978, wild type	pos.	- S9	<= 2 g/l (Spot-Test)	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Chromosomenaberrations-Test				
Zellen: human lymphocytes	pos.	+/-S9	<=5 mg/ml	IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
k.A.	BSB	>70%	k.A.	keine Zeitangabe	HSDB
301 D		78% (30 d)	k.A.		Rigoletto

Peressigsäure**Nr.: 15****Hydrolyse****pH < 6,5:** ca. 7 d (20°C)**pH 6,5-7,5:** 1 d (20°C)**pH > 7,5:****Hydrolyse-Produkte:****Quelle****Bioakkumulation****Testorganismus****BCF**

keine

Quelle(Nikunen *et al.* 2001)

keine Angabe

1

HSDB

R-SÄTZE

7- 10- 20/21/22- 35- 50; (Roth 2000)

2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid**Nr.: 16****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 10222-01-2**EINECS:** 233-539-7**Summenformel:** C₃H₂Br₂N₂O**Datenblatt WGK:****Synonyme:** DBNPA; 2,2-dibromo-2-cyanoacetamide; Acetamide, 2,2-dibromo-2-cyano-**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 123-125°C

(Paulus 1993)

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:** 2,66 E-5 hPa (25°C)(Nikunen *et al.* 2001)**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:** 6,24 E-9

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 15 (25°C)

PhysProp

Log Pow: 6,1(Nikunen *et al.* 2001)**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

1

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Lepomis macrochirus

50

1,3

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Danio rerio (Brachydanio rerio)

50

1,08; 5,4

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Pimephales promelas

50

1,4-1,8; 6,8

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Poecelia reticulata

50

1,118

96 h

(Baltus *et al.* 1999)**Daphnien:**

Daphnia magna

50

0,5-0,9

48 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Daphnia magna

50

0,86

48 h

(Baltus and Berbee 1996)

Daphnia magna

50

0,71

48 h

(Baltus *et al.* 1999)

Daphnia magna

NOEC

0,07

21 d

(Nikunen *et al.* 2001)**Algen:**

Selenastrum capricornutum

50

0,3

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Raphidocelis subcapitata

50

0,29

72 h

(Baltus *et al.* 1999)**Bakterien:**

Vibrio fischeri

20

0,158

30 min

(Baltus *et al.* 1999)

Vibrio fischeri

50

0,293

30 min

(Baltus *et al.* 1999)**SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)****LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

235

(Nikunen *et al.* 2001)

Ratte

50

126

(Paulus 1993)

Kaninchen

50

118

DOSE

2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid**Nr.: 16****MUTAGENITÄT****Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Hydrolyse****pH < 6,5:** pH 6: 155 h (25°C)**pH 6,5-7,5:** pH 7,3: 8,8 h (25°C)**pH > 7,5:** pH 9: 0,34 h (25°C)**pH > 7,5:****Hydrolyse-Produkte:**

Dibromacetonitril, Dibromacetamid, Dibromessigsäure, Monobromnitrilopropionamide

Quelle

(Paulus 1993; Friend 1980; Blanchard 1987)

R-SÄTZE**SONSTIGE BEMERKUNGEN**

Alle Ökotox-Angaben von (Baltus *et al.* 1999) beziehen sich auf ein Produkt (255 g/l DBNPA). Von (Mayes *et al.* 1985) wurde die Ökotoxizität einiger Metaboliten untersucht. (Klaine *et al.* 1996) veröffentlichten eine umfangreiche ökologische Risikoabschätzung.

2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol**Nr.: 17****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 52-51-7**EINECS:** 200-143-0**Summenformel:** C₃H₆BrNO₄**Datenblatt WGK:** 5204 (WGK 2)**Synonyme:** Bronopol; 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:**

130

(Nikunen *et al.* 2001)**Siedepunkt [°C]:**

151,7

Chemfinder

Dampfdruck:

2,24 hPa

(Nikunen *et al.* 2001)**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:**

250 (22°C)

DOSE

Log Pow:

0,18 (25°C)

(Nikunen *et al.* 2001)**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

36,1-45,3

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Lepomis macrochirus

50

31-40

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

NOEC

32

96 h

(Baltus *et al.* 1999)

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

41,2

96 h

(Baltus *et al.* 1999)

Lepomis macrochirus

50

35,7

96 h

(Baltus *et al.* 1999)**Daphnien:**

Daphnia magna

50

1,4

48 h

(Baltus *et al.* 1999)**Algen:**

Scenedesmus subspicatus

50

0,02-0,05

0-72 h

(Nikunen *et al.* 2001)**SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)****LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

180

RTECS

Maus

50

270

RTECS

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****R-SÄTZE**

21/22-37/38-41-50/53 (Gestis)

β-Brom-β-nitrostyrol**Nr.: 18****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7166-19-0**EINECS:** 230-515-8**Summenformel:** C₈H₆BrNO₂**Datenblatt WGK:****Synonyme:** beta-bromo-beta-nitro-styrene**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Schmelzpunkt [°C]:** 67-69**Siedepunkt [°C]:****Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** <1 (22°C)**Log Pow:****Quelle**

ChemFinder

ChemFinder

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Poecilia reticulata	50	0,240	96 h	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Lepomis macrochirus	50	0,017	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,027	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Lepomis macrochirus	50	0,32 - 1,2	96 h	DOSE
Pimephales promelas	50	0,32 - 1,2	96 h	DOSE
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,0925	48 h	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Daphnia magna	k.A.	0,024	48 h	(Baltus and Berbee 1996)
Algen:				
Raphidocelis subcapitata	50	0,0555	72 h	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Bakterien:				
Vibrio fischeri	20	2,4 µg/l	30 min	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Vibrio fischeri	50	7,3 µg/l	30 min	(Baltus <i>et al.</i> 1999)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	966	DOSE
Ratte	0	110 (30 d)	DOSE

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
k.A.	pos.	+ S9	1,6 µg/plate	RTECS
k.A.	pos.	- S9	333 µg/plate	RTECS

ABBAUBARKEIT**Keine Daten****Hydrolyse****pH < 6,5:** pH 5: 6 h (25°C)**pH 6,5-7,5:** pH 8: 4,8 h (25°C)**pH > 7,5:** pH 9: 1,5 h (25°C)
(Baltus and Berbee 1996)**Hydrolyse-Produkte:**

Benzaldehyd, Bromnitromethan

Quelle

(Friend and Whitekettle 1980)

R-SÄTZE**SONSTIGE BEMERKUNGEN**Alle Ökotox-Angaben aus (Baltus *et al.* 1999) = Produkttestung mit 115 g/l BNS. Abnahme der Leucht bakterientoxizität um 90% innerhalb eines Tages (Milanova and Sitholé 1997).

1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on**Nr.: 19****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 2634-33-5**EINECS:** 220-120-9**Summenformel:** C₇H₅NOS**Datenblatt WGK:** 5141 (WGK 2)**Synonyme:** Benzoisothiazolin-3-one**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 157-158

DOSE

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:****Log Pow:****ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

2,4

96 h

(Wühl-Coutuier 2001)

Lepomis macrochirus

50

3,4

96 h

(Wühl-Coutuier 2001)

Daphnien:

Daphnia magna

50

2,1

48 h

(Wühl-Coutuier 2001)

Daphnia magna

0

1,0

48 h

(Wühl-Coutuier 2001)

Daphnia magna

NOEC

0,7

48 h

(Wühl-Coutuier 2001)

Algen:

Pseudokirchnerella s.

50

0,06

96 h

(Wühl-Coutuier 2001)

Bakterien:

Pseudomonas putida

50

0,4

k.A.

(Wühl-Coutuier 2001)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

1020

DOSE

Maus

50

1150

DOSE

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

k.A.

Metab. Akt.**Ergebnis**

neg.

k.A.

Konzentration

k.A.

Quelle

(Wühl-Coutuier 2001)

ABBAUBARKEIT**Keine Daten****R-SÄTZE**

22-38-43-50 (Gestis)

5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (A) und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (B)**Nr.: 20****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 26172-55-4 / 2682-20-4**EINECS:** 247-500-7 / 220-239-6**Summenformel:** C₄H₄ClNOS / C₄H₅NOS**Datenblatt WGK:** 1097 (WGK 3)**Synonyme:** Produktname des 3:1 Gemisches u.a. Kathon**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]:	50-55	Quelle
Siedepunkt [°C]:	106,5 (1000hPa)	IUCLID
Dampfdruck:	20,8 (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	>5	IUCLID
Log Pow:	0,71-0,75 (20°C)	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	6,1 (A)	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Lepomis macrochirus	50	0,54	144 h	(Baltus and Berbee 1996)
Pimephales promelas	50	0,12	144 h	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,14	144 h	(Baltus and Berbee 1996)
Poecilia reticulata	50	0,214 (Aktivsubst.)	96 h	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,15	48 h	(Baltus and Berbee 1996)
Daphnia magna	50	0,139 (Aktivsubst.)	48 h	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Daphnia magna	0	2,5	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	4,71	48 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	0,172	21 d	IUCLID
Algen:				
Raphidocelis subcapitata	50	0,0483 (Aktivsubst.)	72 h	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Scenedesmus quadricauda	MIC	1,0	k.A.	(Baltus and Berbee 1996)
Pseudokirchnerella sp.	50	0,06-0,23 (B)	k.A.	(Wühl-Coutuier 2001)
Bakterien:				
Pseudomonas putida	50	5,7	16 h	IUCLID
Anabaena flos-aquae	50	0,31	120 h	IUCLID
Vibrio fischeri	20	0,0264 (Aktivsubst.)	30 min	(Baltus <i>et al.</i> 1999)
Vibrio fischeri	50	0,065 (Aktivsubst.)	30 min	(Baltus <i>et al.</i> 1999)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte, Maus	50	53-60 (A)	DOSE
Ratte	50	481	IUCLID
Ratte (Albino)	50	457	(Paulus 1993)

MUTAGENITÄT

Ames-Test		Metab. Akt.		
Stamm	Ergebnis		Konzentration	Quelle
TA100	pos.	-S9	0,1 µg Aktivsubst./plate	(Scribner <i>et al.</i> 1983)
TA98, TA1535, TA1537	neg.	+/-S9	0,1-1 µg Aktivsubst./plate	(Scribner <i>et al.</i> 1983)
TA100	pos.	-S9	0,8 µg/plate	(Connor <i>et al.</i> 1996)
TA100	pos.	+S9	3,1 µg/plate	(Connor <i>et al.</i> 1996)
Weitere Tests				
Maus-Lymphoma-Test	pos.	-S9	0,2-0,3 µg/ml Aktivsubst.	(Scribner <i>et al.</i> 1983)
Maus-Lymphoma-Test	pos.	+S9	3-6 µg/ml Aktivsubst.	(Scribner <i>et al.</i> 1983)
Gentoxizität				
umu-Test	pos.	+/-S9	Anwendungskonz.	diese Studie
Bemerkungen:	Im Drosophila melanogaster- und Mouse Micronucleus-Test in vivo neg.; (B) ist auch im TA100 Ames Stamm negativ (Scribner <i>et al.</i> 1983).			

5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (A) und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (B)**Nr.: 20****ABBAUBARKEIT****Inhärente biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
302 B		97% (48 h)	6	eliminierbar	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Laborkläranlage mit synth. Abwasser	Substanz	80-100%	1-3	(Voets <i>et al.</i> 1976)
(A) Belebtschlamm semikontinuierlich	¹⁴ CO ₂	23,6 %	0,1-10	(Krzeminski <i>et al.</i> 1975a)
(B) Belebtschlamm semikontinuierlich	¹⁴ CO ₂	18,3 %	0,1-10	(Krzeminski <i>et al.</i> 1975a)
(A) Wasser-/Sediment-Test, BBA Part IV, 5-1	Substanz	Halbwertszeit DT50 4 d		(Wühl-Coutuier 2001)
(B) Wasser-/Sediment-Test, BBA Part IV, 5-1	Substanz	Halbwertszeit DT50 < 2 d		(Wühl-Coutuier 2001)
(A) Wasser-/Sediment-Test, BBA Part IV, 5-1	¹⁴ CO ₂	9,7% nach 58 d	0,5	(Schoester 2001)
(B) Wasser-/Sediment-Test, BBA Part IV, 5-1	¹⁴ CO ₂	9,9% nach 100 d	0,5	(Schoester 2001)

Hydrolyse

pH < 6,5:	pH 4: 100 d (7°C)
pH 6,5-7,5:	pH 8: 83 d (7°C); 11,4 d
pH > 7,5:	pH 9: 92,9 d; pH 11: 8,2

Quelle
(Baltus and Berbee 1996)

Hydrolyse-Produkte: N-methylmalonamic acid, malonic acid, malonamic acid

(Krzeminski *et al.* 1975b)

Bioakkumulation**Testorganismus**

(A) <i>Lepomis macrochirus</i> (0,02 ppm, 43 d)
(B) <i>Lepomis macrochirus</i> (0,12 ppm, 60 d)

BCF

30-204
5-40

Quelle

(Krzeminski *et al.* 1977)
(Krzeminski *et al.* 1977)

R-SÄTZE

23/24/25-34-43-50/53 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Tox.angaben aus (Baltus and Berbee 1996): Isothiazoline allg.; Stoff 26172-55-4 wird nicht in reiner Form in Verkehr gebracht [IUCLID].
Alle Angaben gelten für Gemisch, wenn nicht anders erwähnt.

3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion**Nr.: 21****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	533-74-4	EINECS:	208-576-7
Summenformel:	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂	Datenblatt WGK:	1180 (WGK 3)

Synonyme: Dazomet; 3,5-dimethyltetrahydro-2-thio-1,3,5-thiadiazine;
tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	99,5; 105	Quelle
Siedepunkt [°C]:	zerfällt bei 104-105°C	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Dampfdruck:	1,3 E-4 hPa (25°C)	DOSE
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	4,99 E-5 (25°C)	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	3	HSDB
Log Pow:	0,163	DOSE
		(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion**Nr.: 21****ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	0,46-1	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,16	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	0,005	28 d	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Lebistes reticulatus	80	2	96 h	(Paulus 1993)
Lepomis macrochirus	0	0,215	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	0,09	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	0,3	48 h	IUCLID
Algen:				
Ankistrodermus bibrarianus	50	1,08	72 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
k.A.	50	19	96 h	(Groshart and Balk 2000)
Scenedesmus subspicatus	50	1	96 h	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas putida	10	1,8	17 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	520	(Paulus 1993)
Maus	50	420	(Paulus 1993)
Kaninchen	50	320-620	(Paulus 1993)

MUTAGENITÄT

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm				
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	0,5-500 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/- S9	0,1-500 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/- S9	3,7-10000 µg/plate	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Chromosomenaberrations-Test				
Zellen: mouse lymphoma cells	pos.	+/-S9	1,56-25 ng/ml	IUCLID
Gentoxizität				
SCE-Test (L5178Y)	neg.	+/-S9	0,6-20 µg/ml	IUCLID

ABBAUBARKEIT**Inhärente biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
302 B	DOC	>60%	k.A.		IUCLID

Hydrolyse

pH < 6,5: 8,6

pH 6,5-7,5: 2,6
 pH > 7,5: 1,46
 pH > 7,5:

Hydrolyse-Produkte:

Methyl(methylaminomethyl)dithiocarbamic acid + formaldehyde

Quelle(Nikunen *et al.* 2001)
(Nikunen *et al.* 2001)**Bioakkumulation**

Testorganismus	BCF	Quelle
k.A.	10 (berechnet)	HSDB

R-SÄTZE

22-36-50/53 (Gestis)

4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on**Nr.: 22****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 1192-52-5**EINECS:** 214-754-5**Summenformel:** C₃Cl₂OS₂**Datenblatt WGK:****Synonyme:** 4,5-dichloro-1,2-dithiol-3-one; 5-oxo-3,4-dichloro-1,2-dithiol; 4,5-dichloro-3-oxo-1,2-dithiol;
4,5-dichloro-1,2-dihydrocyclopenten-3-one; 4,5-dichloro-3H-1,2-dithiol-3-on**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 58,5-59,5(Nikunen *et al.* 2001)**Siedepunkt [°C]:** 125 (1500 Pa)(Nikunen *et al.* 2001)**Dampfdruck:** 0,015 hPa (25°C)(Nikunen *et al.* 2001)**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 0,5 (25°C)(Nikunen *et al.* 2001)**Log Pow:** 3,3-3,9(Nikunen *et al.* 2001)**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

0,014

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Lepomis macrochirus

50

0,018

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

100

0,036

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)**Daphnien:**

Daphnia magna

50

0,7

24 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Daphnia magna

NOEC

<0,018

16 d

(Nikunen *et al.* 2001)

Daphnia magna

50

0,011 (flow-through)

48 h

(Nikunen *et al.* 2001)**Algen:**

k.A.

NOEC

5,6

72 h

(Nikunen *et al.* 2001)

k.A.

50

13-17

72 h

(Nikunen *et al.* 2001)**SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)****LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

120-372

(Nikunen *et al.* 2001)**MUTAGENITÄT****Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Hydrolyse****pH < 6,5:** 182 h (37°C)**Hydrolyse-Produkte:****pH 6,5-7,5:** 0,54-4 h (37°C)**Quelle****pH > 7,5:**(Nikunen *et al.* 2001)

4-Chlor-2(tert-butylamino)-6-(ethylamino)-S-triazin**Nr.: 23****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 5915-41-3**EINECS:** 227-637-9**Summenformel:** C₉H₁₆ClN₅**Datenblatt WGK:** 604 (WGK 2)**Synonyme:** Terbutylazine; N-tert-butyl-6-chloro-N'-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Schmelzpunkt [°C]:** 177 - 179**Quelle****Siedepunkt [°C]:**

ECDIN

Dampfdruck: 1,47 E-6 hPa (25°C)(Nikunen *et al.* 2001)**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:** 3,77 E-3 (25°C)

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 0,0085

HSDB

Log Pow: 3,04 (20°C)(Nikunen *et al.* 2001)**ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	52	96 h	HSDB
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	4,6	96 h	HSDB
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	90	k.A.	(Produkttestung, Klautke 2001)
Poecilia reticulata	50	1,6	96 h	Chemis

Daphnien:

Daphnia magna	50	>3,6	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnia magna	NOEC	0,9	14d, 21 d	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnia magna	50	>5	24 h	ECDIN; (Marchini <i>et al.</i> 1988)
Daphnia magna	50	975	48 h	(Produkttestung, Klautke 2001)
Daphnia magna	50	21,2	48 h	Chemis

Algen:

Scenedesmus subspicatus	50	0,019	5 d	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Scenedesmus subspicatus	NOEC	9,6	5 d	Chemis

Bakterien:**SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1845; 2000; 2160	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Maus	50	7700	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Ratte	50	>2000	(IVA e.V. 2000)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Hydrolyse****pH < 6,5:** 63 d (25°C)**Hydrolyse-Produkte:****pH 6,5-7,5:** >200 d (25°C)**Quelle****pH > 7,5:**

HSDB

Bioakkumulation**Testorganismus**

Lepomis macrochirus (28 d; 0,402 mg/l)

BCF

33,7

Quelle(Nikunen *et al.* 2001)

k.A.

185

HSDB

R-SÄTZE

Es liegen keine Einstufungen vor (Gestis); R22, 51/53 (Klautke, 2001)

2-Methyl-thio-4-tert.butylamino-6-cyclo-propylamino-s-triazin

Nr.: 24

ALLGEMEINES

CAS-Nr.:	28159-98-0	EINECS:	
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	Datenblatt WGK:	2180 (WGK 2)
Synonyme:	Cyclopropyl-N'-(1,1-dimethylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	130-133	(Paulus 1993)
Siedepunkt [°C]:		
Dampfdruck:	8,8 E-7 hPa	(Paulus 1993)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	0,007	(Paulus 1993)
Log Pow:		

ÖKOTOXIZITÄT

	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Fische:				
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	4	96 h	(Paulus 1993)
Lepomis macrochirus	50	2,9	k.A.	(Paulus 1993)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,94	96 h	(Paulus 1993)
Daphnien:				
Daphnia	50	66	24 h	(Paulus 1993)
Daphnia magna	50	440 (Produkt)	k.A.	(Weindel 2001)
Algen:				
k.A.	50	0,01 (Produkt)	k.A.	(Weindel 2001)

Bakterien:

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	>2000	(Paulus 1993)
Ratte	50	>2000 (Produkt)	(Weindel 2001)

MUTAGENITÄT

Keine Daten

ABBAUBARKEIT

R-SÄTZE

R43,50/53 (Produkt) (Weindel 2001)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Spezifischer Photosynthesehemmer; die Photosynthese des Periphyton wird ab 0,9 µg/l im Kurzzeittest effektiv gestört (Sargent *et al.* 2000).

Methylenbisthiocyanat**Nr.: 25****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 6317-18-6**EINECS:** 228-652-3**Summenformel:** C₃H₂N₂S₂**Datenblatt WGK:** 2220 (WGK 3)**Synonyme:** Thiocyanic acid, methylene ester**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Schmelzpunkt [°C]:** 105-107**Quelle****Siedepunkt [°C]:**

HSDB

Dampfdruck: 2,63 E-3 hPa (25°C)

PhysProp

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 2,64 E-3 (25°C)

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 27,17 (25°C)

PhysProp

Log Pow: 0,62

PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,24	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Lepomis macrochirus	50	0,21	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Poecelia reticulata	50	0,39	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,084	14 d	(Baltus and Berbee 1996)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	0,065	60 d	(Baltus and Berbee 1996)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,07	48 h	(Baltus and Berbee 1996)
Daphnia magna	50	0,031	21 d	(Baltus and Berbee 1996)
Algen:				
Chlorella pyrenoidosa	50	0,042	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Selenastrum capricornutum	50	0,006-0,012	k.A.	(Baltus and Berbee 1996)
Bakterien:				
Vibrio fischeri	50	0,054	15 min.	(Maas-Diepeveen and Leeuwen 1988)
Nitrifikationshemmung von BS	MIC	3,2	3 h	(Maas-Diepeveen and Leeuwen 1988)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	55	RTECS
Ratte	50	104,9	(Paulus 1993)
Ratte	50	161	Chemical Health & Safety

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Hydrolyse****pH < 6,5:** pH 6: 12 d (24°C)**Hydrolyse-Produkte:****pH 6,5-7,5:** pH 7: 21 h (24°C)**pH > 7,5:** pH 9: 2 h (24°C)

Cyanidion, Thiocyanidion, Formaldehyd

Quelle(Baltus *et al.* 1999)**Bioakkumulation****Testorganismus**

Lepomis macrochirus (0,25 ppm, 60 d)

BCF

33-80

Quelle(Krzeminski *et al.* 1977)**R-SÄTZE**

26-25-34-43-50 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Wegen Hydrolyse ist Biodegradation wahrscheinlich nicht prim. Abbauprozess [HSDB].

Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid

Nr.: 26

ALLGEMEINES

CAS-Nr.:	8001-54-5, 68391-01-5, 68424-85-1,	EINECS:	269-919-4, 270-325-2, 264-151-6
Summenformel:	C ₉ H ₁₃ ClN ₁ R (R=C ₈ ...C ₁₈)	Datenblatt WGK:	599 (WGK 3)
Synonyme:	Benzalkonium chloride; Benzalkoniumchlorid (Alkyl: C ₁₂ -18; C ₁₂ -16; C ₈ -18); N-Alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammonium chloride		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	29-34	Quelle
Siedepunkt [°C]:	80-150	Gestis
Dampfdruck:	168 hPa (50°C)	(Paulus 1993)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		(Paulus 1993)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	>10	(KBwS 1998)
Log Pow:		

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oryzias latipes	50	9,21 (C=10-14)	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	3,24	<12 h	(KBwS 1998)
Lepomis macrochirus	50	2,1	<12 h	(KBwS 1998)
Leuciscus idus	50	2,3	k.A.	(KBwS 1998)
Leuciscus idus	100	3,3	k.A.	(KBwS 1998)
Daphnien:				
Daphnia magna	0	0,04	k.A.	(KBwS 1998)
Daphnia magna	50	0,057	k.A.	(KBwS 1998)
Daphnia magna	100	0,083	k.A.	(KBwS 1998)
Daphnia magna	50	0,06-0,1	k.A.	(KBwS 1998)
Algen:				
Scenedesmus subspicatus	10	0,009-0,016	72 h	(KBwS 1998)
Scenedesmus subspicatus	50	0,024-0,051	72 h	(KBwS 1998)
Bakterien:				
Pseudomonas aeruginosa	LOEC	175	k.A.	(Paulus 1993)
Vibrio fischeri	50	0,073	k.A.	(KBwS 1998)
O ₂ verbrauchshemmung von BS	50	13,4 - 55,1	k.A.	(KBwS 1998)
Pseudomonas putida	50	4,1	k.A.	(KBwS 1998)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	450-750	(Wallhäußer 1995)
Maus	50	340	(KBwS 1998)
Ratte	50	240	RTECS

MUTAGENITÄT

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm				
k.A.	neg.	k.A.	k.A.	(Wallhäußer 1995)
Gentoxizität				
umu-Test	neg.	+/-S9	5 mg/l	(Sakagami <i>et al.</i> 1988)

ABBAUBARKEIT

Leichte biologische Abbaubarkeit

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	65-87%	32 / 5	C: 12	(Anonym 1986)
301 D	BSB	36-43%	5 / 2	C: 12	(Anonym 1986)
301 B	CO ₂	12-100%	27 / 6,8	C: 12	(Anonym 1986)

Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid**Nr.: 26****Inhärente biologische Abbaubarkeit**

302 B DOC 93% >=50

(Al-Ahmad 1998)

Simulationsmodell**Test**

303 A

Param.

DOC

Abbaugrad

83%

Konz. [mg/l]

15

Quelle

(Gerike and P. 1990)

Bioakkumulation**Testorganismus**

Cyprinus carpio (Konz. 0,5 mg/l; C=10-14)

Cyprinus carpio (Konz. 0,05 mg/l;

BCF

<0,2-5,9

<1,8-8,6

Quelle(Nikunen *et al.* 2001)(Nikunen *et al.* 2001)**R-SÄTZE**

21/22-34-50 (Gestis)

Dimethylcocobenzylammoniumchlorid**Nr.: 27****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:**

61789-71-7

EINECS:

263-080-8

Summenformel:**Datenblatt WGK:**

599 (WGK 3)

Synonyme:

Benzylcoco alkyltrimethylammonium chlorides

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**Keine Daten****ÖKOTOXIZITÄT****Fische:**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

LC / EC

50

Konz. [mg/l]

1,7

Dauer

96 h

Quelle

(Produkttestung, Deutsche Nalco Chemie, 1995)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****R-SÄTZE**

21/22

Dodecylguanidinhydrochlorid**Nr.: 28****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 13590-97-1**EINECS:** 237-030-0**Summenformel:** C₁₃H₃₀N₃Cl**Datenblatt WGK:****Synonyme:** DGH; dodecylguanidin monohydrochloride**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Keine Daten****ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	NOEC	1,8	96 h	(Klautke 2001);
Lepomis macrochirus	50	2,0	96 h	(Klautke 2001);
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	3,2	96 h	(Klautke 2001);
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	4,2	96 h	(Klautke 2001);

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1,4	(Klautke 2001)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	23% (28 d)		Produkttestung	(Klautke 2001)

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	k.A.	20% (28 d)		Produkttestung	(Klautke 2001)
-------	------	------------	--	----------------	----------------

R-SÄTZE**SONSTIGE BEMERKUNGEN**

Angaben von (Klautke 2001): Produkttestung mit 33% Dodecylguanidin-Hydrochlorid und 16% Isopropanol

Poly-(hexamethylen)-biguanidhydrochlorid**Nr.: 29****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.: 32289-58-0
Summenformel: (C₈H₁₇N₅.ClH)_n
Synonyme: Polyhexanide

EINECS:
Datenblatt WGK: 4994 (WGK 2)

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: leicht löslich

Quelle
 (Gartiser 2000)

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	3,2-13	96 h	(Paulus 1993)
Bakterien:				
Nitrifikationshemmung von BS	50	1,3 (20%ige Lsg)	400 h	(Wagner 1990)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	5000	(Paulus 1993)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	13,5% (28 d)	2		(Zöllner <i>et al.</i> 1995)

R-SÄTZE

R 36-51/53 (Wortmann 2000)

Glutardialdehyd**Nr.: 30****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.: 111-30-8
Summenformel: C₅H₈O₂
Synonyme: Pentan-1,5-dial; Glutaraldehyd; Pentanedial;

EINECS: 203-856-5
Datenblatt WGK: 712 (WGK 2)

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]: -14
Siedepunkt [°C]: 187 (Zersetzung)
Dampfdruck: 22 hPa (22°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 1,11 E-2
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 1,672E+2 (25°C)
Log Pow: - 1,142

Quelle
 HSDB
 (Roth 2000)
 IUCLID
 PhysProp
 PhysProp
 IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	23,7	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Lepomis macrochirus	50	22,4	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Leuciscus idus	50	10-100	96 h	(Baltus and Berbee 1996)
Lepomis macrochirus	50	13	48 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	18,0	k.A.	(Baltus and Berbee 1996)

Glutardialdehyd**Nr.: 30****Daphnien:**

Daphnia magna	50	18	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	14	48 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	10	28 d	IUCLID
Daphnia magna	LOEC	20	28 d	IUCLID

Algen:

Scenedesmus subspicatus	20	0,08	72 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	50	0,61	72 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	50	0,84	96 h	IUCLID

Bakterien:

Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	10	8,8	17 h	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	50	13,3	17 h	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	90	27,9	17 h	IUCLID
Vibrio fischeri	50	76	5 min	DOSE

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	134	(Roth 2000)
Ratte	50	66-733	IUCLID
Ratte	50	600	(Paulus 1993)

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	0,5-51,6 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	3,3-3333 µg/plate	IUCLID
TA102	pos.	k.A.	25 µg/plate	IUCLID

Weitere Tests**Test:** Maus-Lymphoma

Zellen: L5178Y	pos.	- S9	0,5-8 µg/ml	IUCLID
-----------------------	------	------	-------------	--------

Gentoxizität

SOS Chromo	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
umu-Test	pos.	+/-S9	1-100 µg/ml	IUCLID

Bemerkungen:

Viele weitere Angaben bei IUCLID.

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 A	DOC	90-100% (28 d)	k.A.		IUCLID
301 D	BSB	74% (28 d)	2-5		IUCLID
301 D	CSB	61-64% (28 d)	7,13		Biodeg

R-SÄTZE

R 23/25-34-42/43-50 (Gestis)

Polyalkanale mit Formaldehyd**Nr.: 31****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 26781-23-7**Keine weiteren Daten**

Methylenblau**Nr.: 32****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 61-73-4**EINECS:** 200-515-2**Summenformel:** C₁₆H₁₈N₃S.Cl**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Methylene blue; methylthioninium chloride**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 100-110 (decomp.)

HSDB

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:** 1,73 E-7 hPa (25°C)

PhysProp

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 1,27 E-7

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 43,6 (25°C)

PhysProp

Log Pow: 5,85

PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oryzias latipes	50	18	24 h	ECDIN
Oryzias latipes	50	13	48 h	ECDIN

Daphnien:

Daphnien	50	4,93	24 h	BIG
Daphnien	50	2,26	48 h	BIG

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1180	ECDIN
Maus	50	3500	ECDIN

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1537	neg.	k.A.	k.A.	DOSE
Ta 98, 100, 1535, 1537, 1538	n. e.	k.A.	k.A.	GENE-TOX

Weitere Tests

Test: Sister-chromatid exchange				
Zellen: non human	pos.	k.A.	k.A.	GENE-TOX

ABBAUBARKEIT**Keine Daten****R-SÄTZE****Poly(oxy-1,2-ethandiyl), alpha-phenyl-omega-hydroxy****Nr.: 33****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 9004-78-8**EINECS:****Summenformel:** (C₂H₄-O)_n C₆H₆-O**Datenblatt WGK:** a) 3734 (WGK2); b) 4125 (WGK 1)**Synonyme:** Polyethylene glycol phenyl ether; a) Phenol, ethoxyliert (6EO); b) Phenol, ethoxyliert, EO 4 mol

Keine Daten verfügbar

Tetra-alkyl-phosphoniumchlorid**Nr.: 34****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 81741-28-8**EINECS:** 279-808-2**Summenformel:** C₂₆H₅₆P.Cl**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Tributyltetradecylphosphonium chloride

Keine Daten verfügbar

Kupfernitrattrihydrat**Nr.: 35****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 10031-43-3**EINECS:** 221-838-5**Summenformel:** Cu (NO₃)₂·3H₂O**Datenblatt WGK:****Synonyme:** copper dinitrate trihydrate**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 114,5 (1013 hPa)

ECDIN

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:****Log Pow:****ÖKOTOXIZITÄT****Fische:**

Gambusia affinis

LC / EC

50

Konz. [mg/l]

0,093

Dauer

96 h

Quelle

BIG

Oncorhynchus mykiss Fischeitest

50

0,1-2 mg/l

48 h

(Shazili and Pascoe 1986)

Daphnien:

Daphnia magna

50

0,22

48 h

BIG

Algen:

Selenastrum capricornutum

50

0,04 mg Cu⁺⁺/l

5 d

(Nyholm 1990)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

Ratte

LD

50

Konz. [mg/kg]

940

Quelle

ECDIN

MUTAGENITÄT

Keine Daten verfügbar

ABBAUBARKEIT**R-SÄTZE**

1-Methyl-2-pyrrolidon**Nr.: 36****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 872-50-4**EINECS:** 212-828-1**Summenformel:** C₅H₉NO**Datenblatt WGK:** 1181 (WGK 1)**Synonyme:** N-Methylpyrrolidon; n-Methyl-2-pyrrolidone; 2-Pyrrolidinone, 1-methyl-**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: -25 bis -23,6
Siedepunkt [°C]: 202
Dampfdruck: 0,46 hPa (25°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 4,52·10⁻³
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 1000 (25°C)
Log Pow: 0,727

IUCLID
DOSE
HSDB
HSDB
IUCLID
IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	3048	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	1072	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	>500	48 h	(Roth 2000)
Lepomis macrochirus	0	600	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	832	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	4897	48 h	IUCLID
Daphnia magna	100	>1000	24 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus subspicatus	50	>500	72 h	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	TGK	9000	k.A.	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Maus	50	5130	RTECS
Ratte	50	3914	DOSE
Ratte	50	4200	(Klautke 2001)

MUTAGENITÄT

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm				
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	100-10000 nl/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	3,15-30000 nl/plate	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Maus-Lymphoma				
Zellen: L5178Y	neg.	+/-S9	<=10000 ppm	IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	41% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)
301 B	CO ₂	91% (28 d)	10 (C)	Inokulum: Klärschlamm	Biodeg
301 C	BSB	92% (14 d)	50 (C)		Biodeg

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	k.A.	88% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)
302 B	CSB	>90% (8 d)	1000 (COD)		IUCLID
302 B	DOC	98% (4 d)	400 (C)		IUCLID

R-SÄTZE

36/38 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Lösungsvermittler für Methylbisthiocyanat

2-Butoxyethanol**Nr.: 37****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 111-76-2**EINECS:** 203-905-0**Summenformel:** C₆H₁₄O₂**Datenblatt WGK:** 47 (WGK 1)**Synonyme:** Buthylglykol; 2-n-butoxyethanol; butylglycoether; glycol monobutylether**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]:	-40 bis -75	IUCLID
Siedepunkt [°C]:	167-173	IUCLID
Dampfdruck:	0,79-1,3 hPa (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	0,162 (25°C)	PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	1000	PhysProp
Log Pow:	0,74-0,81	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Poecilia reticulata	50	983	7 d	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	1490	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	0	1170-1350	48 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	1880	48 h	IUCLID
Leuciscus idus	100	1490-1620	48 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	0	1283	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	1698-1940	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	2500	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	5000	24 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	LOEC	900	7 d	IUCLID
Bakterien:				
Microcystis aeruginosa	LOEC	35	7 d	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	0	700		DOSE

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1480-2500	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Kaninchen	50	320	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Maus	50	1200	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

MUTAGENITÄT

Ames-Test		Metab. Akt.		
Stamm	Ergebnis		Konzentration	Quelle
TA97, 98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	0-10000 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 102	neg.	+/-S9	k.A.	DOSE
TA 97a	pos.	+/-S9	k.A.	DOSE
Weitere Tests				
Test: Chromosomenaberrations-Test				
Zellen: CHO cells	neg.	+/-S9	2513-5000 µg/ml	IUCLID
Gentoxizität				
SCE-Test (CHO cells)	neg.	+/-S9	500-5000 µg/ml	IUCLID

2-Butoxyethanol**Nr.: 37****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	96% (14 d)	100		IUCLID
301 E	DOC	95% (28 d)	10 (DOC)		IUCLID
301 D	BSB	75% (28 d)			

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	k.A.	100% (28 d)	500		IUCLID
302 B	k.A.	100% (5 d)	450	Abbau: 22% (1 d); 63% (3 d)	IUCLID

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
k.A.	2,51	IUCLID

R-SÄTZE

R 20/21/22-37/36/38 (Gestis)

Methanol**Nr.: 38****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	67-56-1	EINECS:	200-659-6
Summenformel:	CH4O	Datenblatt WGK:	145 (WGK 1)
Synonyme:	methyl alcohol		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	-98	Quelle
Siedepunkt [°C]:	64,7 (1013 hPa)	IUCLID
Dampfdruck:	122,65 hPa (20°C)	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	0,461 (25°C)	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	1000 (25°C)	PhysProp
Log Pow:	-0,71 bis -0,77	PhysProp
		IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	19000	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	28200	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	>10000	48 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	>10000	24 h	IUCLID
Daphnia sp.	NOEC	10000	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	>100	96 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	TGK	8000	8 d	IUCLID
Bakterien:				
Microcystis aeruginosa	TGK	530	192 h	IUCLID
O2verbrauchshemmung von BS	50	71210	k.A.	IUCLID
Vibrio fischeri	50	320400	30 Min	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	0	6600	16 h	IUCLID

Methanol**Nr.: 38****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	5300-13000	IUCLID
Kaninchen	50	14400	IUCLID
Maus	50	7300	DOSE

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Maus-Lymphoma				
Zellen: L5178Y	pos.	+ S9	10-15 µg/ml	IUCLID
Gentoxizität				
SCE-Test (CHO cells)	neg.	k. A.	<=0,79 mg/ml	IUCLID

Bemerkungen: Chromosomenaberrations-Test negativ; E. coli: +/- S9 pos. (IUCLID)

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	99%	k.A.		IUCLID
301 D	BSB	76% (5d)	3-10	Inoculum: komm. Abwasser	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	BSB	99%	333	Biodeg

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Leuciscus idus	1-10	IUCLID

R-SÄTZE

11-23/24/25-39/23/24/25 (Gestis)

1-Propanol**Nr.: 39****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	71-23-8	EINECS:	200-746-9
Summenformel:	C3H8O	Datenblatt WGK:	176 (WGK 1)
Synonyme:	n-Propanol; propyl alcohol; propan-1-ol		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	-127	DOSE
Siedepunkt [°C]:	97,2	DOSE
Dampfdruck:	19,3 hPa (20°C)	DOSE
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:	0,751 (25°C)	PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	1000 (25°C)	PhysProp
Log Pow:	0,25-0,34	IUCLID

1-Propanol**Nr.: 39****ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	3200	48 h	DOSE
Pimephales promelas	50	5000	48 h	DOSE
Poecilia reticulata	50	6700	48 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	4320	48 h	IUCLID
Oryzias latipes	50	5900	48 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	0	3137	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	4267	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	6490	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	3644	48 h	IUCLID
Algen:				
Selenastrum capricornutum	NOEC	2000	k.A.	DOSE
Scenedesmus quadricauda	TGK	3100	8 d	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	NOEC	2700	k.A.	DOSE
Microcystis aeruginosa	TGK	255	8 d	IUCLID
Vibrio fischeri	50	8686-18400	15 min	IUCLID
Pseudomonas-O ₂ Verbrauchshemmtest	10	11421	30 min	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1870	DOSE
Kaninchen	k.A.	3500	(Wallhäußer 1995)
Maus	50	6800	DOSE

MUTAGENITÄT

Ames-Test		Metab. Akt.		
Stamm	Ergebnis		Konzentration	Quelle
TA98, 100	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
TA100	neg.	+/-S9	6 mg/plate	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Mikronucleus assay				
Zellen: CHL (V79) fibroblast	neg.	- S9	40 mg/ml	IUCLID
Gentoxizität				
umu-Test	neg.	k.A.	k.A.	(Reifferscheid 1996)
SCE-Test (V79)	neg.	+/-S9	200-6000	IUCLID
Bemerkungen:	Weitere Angaben bei IUCLID			

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 F	BSB	83%	50		(Gerike and P. 1990)
301 D	BSB	73% (20 d)	3	Inokulum: komm. Abwasser	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	BSB	99% BSB-Abnahme	333	Biodeg

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
k.A.	0,7	DOSE

R-SÄTZE

11-41-67 (Gestis)

2-Propanol

Nr.: 40

ALLGEMEINES

CAS-Nr.: 67-63-0

EINECS: 200-661-7

Summenformel: C₃H₈O

Datenblatt WGK: 135 (WGK 1)

Synonyme: Isopropanol; isopropyl alcohol; propan-2-ol

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	-88,5 - -89,5 °C	Quelle
Siedepunkt [°C]:	82,5	DOSE
Dampfdruck:	42 hPa (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	0,821 (25°C)	IUCLID
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	1000 (25°C)	PhysProp
Log Pow:	0,05 (25°C)	PhysProp
		IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Poecilia reticulata	50	7060	7 d	DOSE
Pimephales promelas	50	10400	96 h	DOSE
Leuciscus idus	50	8970-9280	48 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	4560	k.A.	(Pilz 1986)
Daphnien:				
Daphnia magna	0	5102	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	9714	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	13299	48 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus subspicatus	50	>1000	72 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	NOEC	1000	96 h	IUCLID
Scenedesmus quadricauda	LOEC	1800	7 d	IUCLID
Bakterien:				
Vibrio fischeri	50	22000	15 min	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	LOEC	1050	16 h	IUCLID
Microcystis aeruginosa	LOEC	1000	8 d	IUCLID
Vibrio fischeri	50	4200	k.A.	(Pilz 1986)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	4396-5500	IUCLID
Kaninchen	50	5030-7993	IUCLID
Maus	50	3600	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

MUTAGENITÄT

Ames-Test

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538 + E. coli	neg.	+/-S9	5-5000 µg/plate	IUCLID
TA97, 98, 100, 1535	neg.	+/-S9	0,1-10 mg/plate	IUCLID

Weitere Tests

Test: HGPRT				
Zellen: CHO	neg.	+/-S9	0,5-5 mg/ml	IUCLID

Gentoxizität

SCE-Test (CH V79 fibroblast)	neg.	+/-S9	3,3-100 mmol/l	IUCLID
SCE-Test (CH V79 fibroblast)	neg.	+/-S9	198,33-6010 µg/ml	IUCLID

ABBAUBARKEIT

Leichte biologische Abbaubarkeit

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	84%	2-5		(Gerike and P. 1990)
301 E		95% (21 d)	10	Inokulum: komm. Abwasser	IUCLID

2-Propanol**Nr.: 40****Simulationsmodell**

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
303A	k.A.	99,9 %	10 (DOC)	IUCLID

R-SÄTZE

11-36-67

Ethylenglykol**Nr.: 41****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	107-21-1	EINECS:	203-473-3
Summenformel:	C ₂ H ₆ O ₂	Datenblatt WGK:	105 (WGK 1)
Synonyme:	1,2-ethanediol; ethylene alcohol; ethylene dihydrate; glycol alcohol; 2-hydroxyethanol		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	-13	IUCLID
Siedepunkt [°C]:	196-199	IUCLID
Dampfdruck:	0,079 hPa (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	6,1 E-3	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	>100	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Log Pow:	-1,35	DOSE

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Leuciscus idus	0	>10000	24 h	IUCLID
Oryzias latipes	50	>1000	48 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	41000	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	49-57 g/l	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	0	>10000	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	46300-57600	48 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	TGK	>10000	7 d	IUCLID
Chlorella pyrenoidosa	k.A.	180000 (?)	k.A.	HSDB
Selenastrum capricornutum	50	24000	7 d	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	0	10000	k.A.	HSDB
Microcystis aeruginosa	TGK	2000	k.A.	IUCLID
Vibrio fischeri	50	621	30 min	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	4700	DOSE
Maus	50	5890-13400	IUCLID
Ratte	50	8000-15280	IUCLID

Ethylenglykol**Nr.: 41****MUTAGENITÄT****Ames-Test****Stamm**

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

Ergebnis

neg.

Metab. Akt.

+/-S9

Konzentration

1-10000 µg/plate

Quelle

IUCLID

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

neg.

+/-S9

0-100 mg/plate

IUCLID

Weitere Tests**Test:** Maus-Lymphoma**Zellen:** L5178Y

pos.

+/-S9

bei zytotoxischer

IUCLID

Gentoxizität

SOS Chromo

neg.

+/-S9

100 mM

(Hude *et al.* 1988)

SCE-Test

neg.

+/-S9

k.A.

IUCLID

Bemerkungen:

weitere Daten bei IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit****Test****Param****Abbaugrad****Konz. [mg/l]****Kommentar****Quelle**

301 B

CO₂

99% (28 d)

10 (C)

Inokulum: Abwasser/Erdfiltrat

Biodeg

301 C

k.A.

83-96% (14 d)

100

IUCLID

301 E

90% (6 d)

52

IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B

DOC

90% (4 d)

2600

IUCLID

302 B

DOC

90% (1 d)

1300

IUCLID

Simulationsmodell**Test**

Biolog Treat Sim

Param.

CSB

Abbaugrad

14, 32, 92% (2, 4, 24 h)

Konz. [mg/l]

209

Quelle

Biodeg

14, 32, 92% (2, 4, 24 h)Hydrolyse**pH < 6,5:****Hydrolyse-Produkte:****pH 6,5-7,5:****pH > 7,5:****Quelle****Bioakkumulation****Testorganismus**

Leuciscus idus (3 d)

BCF

10

Quelle

HSDB

Chlorella fusca (1 d)

190

HSDB

R-SÄTZE

22

Diethylenglykol**Nr.: 42****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 111-46-6**EINECS:** 203-872-2**Summenformel:** C₄H₁₀O₃**Datenblatt WGK:** 79 (WGK 1)**Synonyme:** 2,2'-dihydroxydiethyl ether; 2,2'-oxydiethanol; ethylene diglycol; glycol ether; 2,2'-Oxybisethanol**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** -6,5

HSDB

Siedepunkt [°C]: 242-252

IUCLID

Dampfdruck: 0,013-0,05 hPa (20°C)

IUCLID

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 2,03 E-4 (25°C)

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: >100(Nikunen *et al.* 2001)**Log Pow:** -1,98 (25°C)

IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT**Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Pimephales promelas

50

75200

96 h

(Nikunen *et al.* 2001)

Leuciscus idus

50

>10000

k.A.

(Roth 2000)

Leuciscus idus melanotus

50

(flow through) >10000

48 h

IUCLID

Poecelia reticulata

50

61100

7 d

IUCLID

Lepomis macrochirus

0

>1000

96 h

IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna

50

0,3-1,0

96 h

IUCLID

Daphnia sp.

50

<1000

k.A.

(Roth 2000)

Daphnia magna

50

>10000

24 h

IUCLID

Daphnia magna

50

84000

48 h

IUCLID

Algen:

Scenedesmus quadricauda

TGK

2700

8 d

IUCLID

Selenastrum capricornutum

NOEC

100

7 d

IUCLID

Bakterien:

Microcystis aeruginosa

TGK

1700

192 h

IUCLID

Pseudomonas putida

NOEC

8000

16 h

IUCLID

Vibrio fischeri

50

29228

15 min

DOSE

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

12565

RTECS

Maus

50

23700

RTECS

Kaninchen

50

4400

RTECS

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

Ergebnis

neg.

Metab. Akt.

+/-S9

Konzentration

1 - 111,8 mg/plate

Quelle

IUCLID

TA98, 100, 102

neg.

+/-S9

k.A.

IUCLID

Weitere Tests**Test:** HGPRT**Zellen:** CHO

neg.

+/-S9

30-50 mg/ml

IUCLID

Gentoxizität

SCE-Test (CHO cells)

neg.

+/-S9

30-50 mg/ml

IUCLID

Diethylenglykol

Nr.: 42

ABBAUBARKEIT

Leichte biologische Abbaubarkeit

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 A	DOC	91,8% (28 d)	35 (DOC)	0% (1 d); 2,4% (7 d); 33% (14 d);	IUCLID
301 E	DOC	>95% (42 d)	33,4 (DOC)	0% (3 h); 9,3% (14 d); 20-50% (21 d)	IUCLID
301 C	BSB	82-98% (28 d)	30		IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	k.A.	90% (9 d)	700	BS nicht adaptiert; 20%, 50% (2, 7 d)	IUCLID
302 B	k.A.	20%, 50% (1, 2 d)	700	BS, adaptiert	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	DOC	53% (1d)	12 (C)	Biodeg

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Leuciscus idus melanotus (3 d; 0,05 mg/l)	100	IUCLID
Belebtschlamm (5 d; 0,05 mg/l)	180	IUCLID

R-SÄTZE

22 (Gestis)

Nonylphenoethoxylat

Nr.: 43

ALLGEMEINES

CAS-Nr.:	9016-45-9	EINECS:	k.A.
Summenformel:	C31H56O9	Datenblatt WGK:	671 (WGK 2)
Synonyme:	Polyethylene-Glycol-Nonphenylether; Ethoxynonylphenol; alkylphenol ethoxylate; Poly(oxyethylene) nonylphenyl ether		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	42	Quelle
Siedepunkt [°C]:		(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Dampfdruck:		
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	>1000	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Log Pow:	>4	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oryzias latipes	50	>1000	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Salmo trutta	50	1	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Pimephales promelas	50	34,8 (Produkt)	96 h	(Klautke 2001)
Pimephales promelas	0	15,5 (Produkt)	96 h	(Klautke 2001)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	21,8 (Produkt)	48 h	(Klautke 2001)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	4000	RTECS
Ratte	50	1310	RTECS
Maus	50	>50000	RTECS

Nonylphenolethoxylat**Nr.: 43****MUTAGENITÄT****Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	0% (21 d)	30		(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
301 D	BSB	29% BODT (30d)	2		HSDB

Bioakkumulation**Testorganismus**

Cyprinus carpio (42 d; 2,0 mg/l)

Cyprinus carpio (42 d; 0,2 mg/l)

BCF

<0,2

<1,4

Quelle(Nikunen *et al.* 2001)(Nikunen *et al.* 2001)**R-SÄTZE**

22-36/38-53

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Säugertox- Angaben stark divergierend (siehe RTECS; (Nikunen *et al.* 2001)); Monitoring an 29 schweizer Kläranlagen ergab 50%igen Abbau zu Nonylphenol und Anreicherung im Faulschlamm (Brunner, 1988).

Fettalkoholethoxylate**Nr.: 44****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 74432-13-6 (Cx-Cy); 69227-20-9**EINECS:****Summenformel:****Datenblatt WGK:** (WGK 2)**Synonyme:**

Polyoxyethylenalkylether; Fettalkoholpolyglykolether; Fettalkoholpolyethylenglykolether

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**Keine Daten****ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Pimephales promelas	LOEC	0,20 (C10)	chronisch	(Rippen 1990)
Pimephales promelas	NOEC	0,18 (C10)	chronisch	(Rippen 1990)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,29-0,40 (C14-15)	48 h	(Rippen 1990)
Daphnia magna	50	0,28 (C14-15)	21 d	(Rippen 1990)
Daphnia magna	50	0,46 (C12-13)	21 d	(Rippen 1990)
Algen:				
Selenastrum capricornutum (für	50	2-4 (C10-12-EO9)	bis	(Rippen 1990)
Bakterien:				
Microcystis aeruginosa	50	0-50 (C10-12-EO9)	bis	(Rippen 1990)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte (für C10)	50	9000	(Rippen 1990)
Maus (für C10)	50	3300	(Rippen 1990)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT**

Hydroxyphosphonoessigsäure**Nr.: 45****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 23783-26-8; 78620-07-2 (Na-Salz)**EINECS:** 405-710-8**Summenformel:** C₂H₅O₆P**Datenblatt WGK:** 2357 (WGK 1)**Synonyme:****PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Keine Daten****ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	360	96 h	(Klautke 2002)
Pimephales promelas	NOEC	2110	96 h	(Klautke 2002)
Pimephales promelas	50	2620	96 h	(Klautke 2002)
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	31	48 h	(Klautke 2002)
Daphnia magna	50	101	48 h	(Klautke 2002)
Ceriodaphnia	NOEC	31,3	48 h	(Klautke 2002)
Ceriodaphnia	50	265	48 h	(Klautke 2002)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	2,75	(Klautke 2002)

MUTAGENITÄT

Ames-Test		Metab. Akt.		
Stamm	Ergebnis		Konzentration	Quelle
k.A.	neg.	k.A.	k.A.	(Klautke 2002)
Weitere Tests				
Test: Micronucleus-Test				
Zellen: k.A.	neg.	k.A.	k.A.	(Klautke 2002)

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	4% (28 d)	k.A.	Abbaugrad: O ₂ -Verbrauch	(Klautke 2002)

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	7% (DOC removal,	k.A.		(Klautke 2002)
-------	-----	------------------	------	--	----------------

R-SÄTZE

22-48/22-34-43 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Angaben von (Klautke 2002) beziehen sich auf Hydroxyphosphono acetic acid (50 %).

1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure**Nr.: 46****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.: 7414-83-7 (A); 2809-21-4 (B)
Summenformel: C₂H₄Na₂O₇P₂ (A); C₂H₈P₂O₇ (B)

EINECS: 231-025-7; 220-552-8
Datenblatt WGK: (WGK1) (A); 1772 (WGK 2) (B)

Synonyme: EHDP; HEDP
 A: disodium-etidronate; disodium ethanol-1,1-diphosphonate
 B: etidronic acid

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	190-199	IUCLID
Siedepunkt [°C]:	>228	IUCLID
Dampfdruck:	<=1,3 E-7	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	250 (A); >60 (B)	IUCLID
Log Pow:	-3,49	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Fische:				
Lepomis macrochirus	NOEC	529	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	868	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	207	48 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	360	96 h	IUCLID
Danio rerio (Brachydanio rerio)	0	1000	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	165	24 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	400	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	527	48 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	0,1	21 d	IUCLID
Algen:				
Chlorella vulgaris	0	>=100	48 d	IUCLID
Selenastrum capricornutum	50	3	96 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	NOEC	3	21 d	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas-O ₂ Verbrauchshemmtest	0	1000	30 min	IUCLID
Vibrio fischeri	0	>250 (A)	30 min	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1300-3130 (A)	IUCLID
Maus	50	>1000-3370 (A)	IUCLID
Kaninchen	50	1100 (A)	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	<=10 µl/plate	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Maus-Lymphoma				
Zellen: L5178Y	neg.	+/-S9	<=0,8 µl/ml	

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB/CS	0-30% (30d)	k.A.	Inokulum: Belebtschlamm, adaptiert	IUCLID
301 E	k.A.	1-3%	k.A.		(Knepper <i>et al.</i> 2002)

1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure**Nr.: 46****Inhärente biologische Abbaubarkeit**

302 B	DOC	23-33% (28 d)	k.A.	IUCLID
302 A	k.A.	>0-23% (24 h)	5	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
303 A	k.A.	12%	100 (A)	IUCLID

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Brachydanio rerio (42 d; 0,05 mg/l)	18	IUCLID
Cyprinus carpio (0,55 mg/l)	71	IUCLID

R-SÄTZE

B: Es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

(A) = CAS-Nr. 7414-83-7
 (B) = CAS-Nr. 2809-21-4

2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure**Nr.: 47****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	37971-36-1	EINECS:	253-733-5
Summenformel:	C7H11O9P	Datenblatt WGK:	1306 (WGK 1)
Synonyme:	PBTC		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	-15	Quelle
Siedepunkt [°C]:	starting at 100	IUCLID
Dampfdruck:	114 hPa (50°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	1,19 E-21 (25°C)	IUCLID
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	mischbar	(Kleinstück 2001)
Log Pow:		

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	5300	96 h	(Klautke 2001)
Pimephales promelas	0 (48 hr)	5000	96 h	(Klautke 2001)
Leuciscus idus	0	500	48 h	IUCLID
Leuciscus idus	0	>=2000	72 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	0	3440	48 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	890	48 h	(Klautke 2001)
Daphnia magna	50	2070	48 h	(Klautke 2001)
Ceriodaphnia	50	1190	48 h	(Klautke 2001)
Daphnia magna	50	747	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	265	24 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	10	860	96 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	50	140	72 h	IUCLID
Scenedesmus quadricauda	50	>1081	72 h	IUCLID

2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure**Nr.: 47****Bakterien:**

Vibrio fischeri	0	>2500	30 min	IUCLID
-----------------	---	-------	--------	--------

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	>6500	IUCLID
Maus	50	16,2 ml/kg	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	16-10000 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	20-12500 µg/plate	IUCLID

Weitere Tests

Test:	Chromosomenaberrations-Test			
Zellen:	V79	neg.	+S9/(-S9).	125-500 / (625-2500) IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	1% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)
k.A.	BSB	5,4% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)
301 E	DOC	0% (28 d)	10 (DOC)		IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	5% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)
302 A	DOC	no biodegr.	20 (DOC)		IUCLID
302 B	DOC	17% (28 d)	408 (DOC)		IUCLID

R-SÄTZE

es liegt keine Einstufung vor

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Angaben von (Klautke 2001) beziehen sich auf Gemisch mit 50% Wasser

Ethylendiaminetetramethylenphosphonsäure

Nr.: 48

ALLGEMEINES

CAS-Nr.:	1429-50-1	EINECS:	215-851-5
Summenformel:	C ₆ H ₂₀ N ₂ O ₁₂ P ₄	Datenblatt WGK:	2392 (WGK 1)
Synonyme:	EDTMP; [1,2-Ethandiylbis[nitrilobis(methylene)]]-tetrakisphosphonsäure		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	214 (decomp.)	Quelle	DOSE
Siedepunkt [°C]:			
Dampfdruck:			
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:			
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	0,03 (25°C)		(Knepper <i>et al.</i> 2002)
Log Pow:			

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	>164	96 h	(Knepper <i>et al.</i> 2002)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	>164	96 h	(Knepper <i>et al.</i> 2002)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	510	96 h	(Knepper <i>et al.</i> 2002)
Algen:				
Selenastrum capricornutum	50	0,42	96 h	(Knepper <i>et al.</i> 2002)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	6900	(Knepper <i>et al.</i> 2002)

MUTAGENITÄT

ABBAUBARKEIT

Inhärente biologische Abbaubarkeit

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
302 A	k.A.	1,9-6,7%	k.A.		(Knepper <i>et al.</i> 2002)

1,1,1-Nitrilotris(methylenphosphonsäure)**Nr.: 49****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.: 6419-19-8
Summenformel: C₃H₁₂NO₉P₃

EINECS: 229-146-5
Datenblatt WGK: 1821 (WGK 1)

Synonyme: Aminotri(methylphosphonic acid; ATPM)

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	-14	IUCLID
Siedepunkt [°C]:	105 (10,1 hPa)	IUCLID
Dampfdruck:	1,01 hPa (25°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	610 (35°C)	IUCLID
Log Pow:	-3,53	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	160	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	330	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	0	125	24 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	>330	96 h	IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna	50	297	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	833	48 h	IUCLID
Daphnia magna	0	150	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	190	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	225	24 h	IUCLID

Algen:

Selenastrum capricornutum	NOEC	7,4	96 h	IUCLID
Selenastrum capricornutum	50	19,6	96 h	IUCLID
Chlorella sp.	50	100	96 h	IUCLID

Bakterien:

Pseudomonas putida	0	500	30 min	IUCLID
--------------------	---	-----	--------	--------

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	2100	RTECS
Ratte	50	2530-3345	IUCLID
Maus	50	2790	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
k.A.	neg.	+/-S9	8-5000 µg/plate	IUCLID

Weitere Tests

Test: Maus-Lymphoma				
Zellen: L5178Y	+S9: pos;	+/-S9	k.A.	IUCLID

Bemerkungen:

Zu Maus-Lymphoma: Positiv (+S9) durch pH-Effekt, bei Neutralisierung neg. (IUCLID).

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 B	k.A.	<10%	k.A.		IUCLID
301 D	BSB	29% (30d)	2		IUCLID
301 E	k.A.	0% (28d)	40		IUCLID

1,1,1-Nitritotris(methylenphosphonsäure)**Nr.: 49****Inhärente biologische Abbaubarkeit**

302 A	k.A.	0,5% (24 h)	3,3		IUCLID
302 B	k.A.	53% (70d)	k.A.	Inokulum: Erdfiltrat	IUCLID
302 B	k.A.	23% DOC removal	k.A.		(Knepper <i>et al.</i> 2002)

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Microcosm Studie	14CO ₂	5-12% (38 d)		(UNEP, ohne Jhr.)

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Brachydanio rerio (28 d; 1 µg/l)	18-24	IUCLID
Cyprinus carpio (49 d; 0,14 mg/l)	22	IUCLID

R-SÄTZE

es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure**Nr.: 50****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	15827-60-8	EINECS:	239-931-4
Summenformel:	C ₉ H ₂₈ N ₃ O ₁₅ P ₅	Datenblatt WGK:	2330 (WGK 1)
Synonyme:	DTPMP; Diethylentriamin-pentakis-(methylenphosphonsäure)		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:		
Siedepunkt [°C]:	110 (101,3 kPa)	(Knepper <i>et al.</i> 2002)
Dampfdruck:	<=1,33 E-5	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	unbegrenzt	(Knepper <i>et al.</i> 2002)
Log Pow:	-3,4	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	180	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	180-252	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	NOEC	576	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	758	96 h	IUCLID
Cyprinodon variegatus	50	5377	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	125	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	242,2	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	667	48 h	IUCLID
Algen:				
Selenastrum capricornutum	NOEC	0,93	96 h	IUCLID
Selenastrum capricornutum	50	1,8	96 h	IUCLID
Bakterien:				
Vibrio fischeri	0	>2500	30 min	IUCLID

Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure**Nr.: 50****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	7180	IUCLID
Ratte	50	10000-15000	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

Ergebnis

neg.

Metab. Akt.

+/-S9

Konzentration

<=10 µl/plate

Quelle

IUCLID

Weitere Tests**Test:** Maus-Lymphoma**Zellen:** L5178Y

pos.

-S9/(+S9)

<=4ml/l / (<=3 ml/l)

IUCLID

Bemerkungen:

weitere Angaben zu Maus-Lymphoma etc. siehe IUCLID

ABBAUBARKEIT**[mg/l]****Leichte biologische Abbaubarkeit****Test****Param****Abbaugrad**

CO2 2,1-19,8% (60 d)

Konz. [mg/l]

2

Kommentar

Methode vergleichbar OECD 301 B

Quelle

IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 A

3,51% (24 h)

3,3

IUCLID

Hydroxyalkylphosphoniumsulfat**Nr.: 51****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:**

55566-30-8

EINECS:

259-709-0

Summenformel:

C8H24O12P2S

Datenblatt WGK:**Synonyme:**

Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphoniumsulfat; THPS

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:**

löslich

Quelle

(Paulus 1993)

ÖKOTOXIZITÄT**Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

k.A.

99

96 h

(Paulus 1993)

Lepomis macrochirus

50

199 (Produkt)

96

(Heinl 2001)

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

255 (Produkt)

96

(Heinl 2001)

Daphnien:

Daphnia magna

50

42

96 h (?)

(Heinl 2001)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1232 (Produkt)	(Heinl 2001)

MUTAGENITÄT**Bemerkungen:** in vivo micronucleus Test (Erythrocyten) mit Säugern, kein Ergebnis (GENE-TOX)**ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit****Test****Param****Abbaugrad**

BSB5

<5%

Konz. [mg/l]**Kommentar****Quelle**

(Heinl 2001)

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B

k.A.

20% (7 d)

k.A.

(Heinl 2001)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

THPS ist inhärent biologisch abbaubar (Paulus 1993)

1H-Benzotriazol**Nr.: 52****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 95-14-7**EINECS:** 202-394-1**Summenformel:** C₆H₅N₃**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Azimidobenzol; 1,2,3-Benzotriazole; 1,2,-aminozophenylene**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: 98,5
Siedepunkt [°C]: 350 (1013 hPa)
Dampfdruck: 5,3 Pa (20°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 19,8 (25°C)
Log Pow: 1,44

Quelle

DOSE
 (Rippen 1990)
 (Rippen 1990)

PhysProp
 PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	39	96 h	(Klautke 2001)
Pimephales promelas	NOEC	31	96 h	(Klautke 2001)
Pimephales promelas	50	74	96 h	(Klautke 2001)
Lepomis macrochirus	50	28	96 h	(Klautke 2001)

Daphnien:

	LD	Konz. [mg/kg]	Dauer	Quelle
Daphnia magna	NOEC	125	48 h	(Klautke 2001)
Daphnia magna	50	176	48 h	(Klautke 2001)
Ceriodaphnia	50	160	48 h	(Klautke 2001)
Daphnia magna	50	141,6	48 h	BIG

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	560	RTECS
Ratte	50	500	DOSE
Maus	50	615	RTECS

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA1535	pos.	k.A.	k.A.	(Rippen 1990)

Gentoxizität

SOS Chromo	neg.	k.A.	k.A.	(Rippen 1990)
------------	------	------	------	---------------

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D		0% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	12% (28 d)	k.A.		(Klautke 2001)
-------	-----	------------	------	--	----------------

R-SÄTZE

20/22-36-52/53

Natrium-1H-benzotriazolid**Nr.: 53****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 15217-42-2**EINECS:** 239-269-6**Summenformel:** C₆H₅N₃Na**Datenblatt WGK:****Synonyme:** 1H-Benzotriazole sodium salt; sodium 1. it. H. it.- benzotriazole**Es liegen keine Daten vor!****Tolyltriazol (A); Natriumtolyltriazol (B)****Nr.: 54****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 29385-43-1 (A); 64665-57-2 (B)**EINECS:** 249-596-6 (A); 265-004-9 (B)**Summenformel:** C₇H₇N₃ (A); C₇H₇N₃.Na (B)**Datenblatt WGK:** 1449 (WGK 2)**Synonyme:** A: Tolutriazole; 1H-Benzotriazole, 4 (or 5) -methyl-
B: Natrium-4-methyl-1H-benzotriazol**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]:	83	DOSE
Siedepunkt [°C]:	160 (101,3 kPa)	(KBwS 1998)
Dampfdruck:	0,001 Pa (25°C), calc.	(KBwS 1998)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	5,5 (25°C)	(KBwS 1998)
Log Pow:	2,1	(KBwS 1998)

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	31	96 h	(KBwS 1998)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	21,4	96 h	(KBwS 1998)
Pimephales promelas	50	25,5	96 h	(KBwS 1998)
Danio rerio (Brachydanio rerio)	0	42	96 h	(KBwS 1998)
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	64	96 h	(KBwS 1998)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	165	48 h	BIG
Daphnia magna	50	74	48 h	(Cornell <i>et al.</i> 2000)
Bakterien:				
Pseudomonas-O ₂ Verbrauchshemmtest	0	31	k.A.	(KBwS 1998)
Pseudomonas-O ₂ Verbrauchshemmtest	50	330	k.A. (ISO	(KBwS 1998)
Vibrio fischeri	50	7	15 min	(Cornell <i>et al.</i> 2000)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	675	RTECS
Ratte	50	720	(KBwS 1998)
Ratte	50	680	DOSE

MUTAGENITÄT

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm				
TA97, 98, 100, 1535	neg.	- S9	33-1666 µg/plate	(KBwS 1998)
TA97, 98, 100, 1535	neg.	+ S9	100-6666 µg/plate	(KBwS 1998)
k.A.	pos.	- S9	3333 µg/plate	RTECS

Tolyltriazol (A); Natriumtolyltriazol (B)**Nr.: 54****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	4% (28 d)	k.A.		(KBwS 1998)

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	0% (28 d)	k.A.	Testsubstanz: 4-Methyl-1H-benzotriazol	(KBwS 1998)
302 B	DOC	96% (28 d)	k.A.	Testsubstanz: 5-Methyl-1H-benzotriazol	(KBwS 1998)

R-SÄTZE

Es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Natriumtolyltriazol: nur Angaben unter "Bezeichnung". Restliche Einträge gelten für Tolyltriazol.

N-alkyliertes Tolyltriazol**Nr.: 55****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	80584-88-9	EINECS:	279-501-3
Summenformel:	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	Datenblatt WGK:	
Synonyme:	2,2' - [[[5-methyl-1. it. H. it. - benzotriazol-1-yl)methyl]imino]bisethanol		

Es liegen keine Daten vor!**Butylbenzotriazol, Natriumsalz****Nr.: 56****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	118685-34-0	EINECS:	404-450-2
Summenformel:		Datenblatt WGK:	
Synonyme:			

Chlortolyltriazol, Natriumsalz**Nr.: 57****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	202420-04-0	EINECS:	
Summenformel:		Datenblatt WGK:	
Synonyme:			

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**Keine Daten****ÖKOTOXIZITÄT****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	>2000 (errechnet)	(Klautke 2001)

**MUTAGENITÄT
ABBAUBARKEIT
R-SÄTZE****Keine Daten**

R51/53 (Klautke 2001)

Hydrazin (A); Hydrazinhydrat (B)**Nr.: 58****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 302-01-2 (A); 7803-57-8 (B)**EINECS:** 206-114-9(A); 206-114-9 (B)**Summenformel:** N₂H₄ (A); N₂H₄*H₂O (B)**Datenblatt WGK:** 130 (WGK 3)**Synonyme:** B: Levoxin; Hydraziniumhydroxid**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: 2 (A); -51,7 (B)
Siedepunkt [°C]: 113 (A); 120 (1000 hPa; B)
Dampfdruck: 19,2 hPa (25°C; A)
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]: 6,15 E-2 (25°C; A)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 1000 (A)
Log Pow: -1,37 (A)

Quelle

DOSE; (Roth 2000)
 DOSE; (Roth 2000)
 PhysProp
 PhysProp
 PhysProp
 DOSE

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	3,18	24 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	0,75 (A, B)	48 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	1,08	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	6	96 h	DOSE
Poecilia reticulata	50	0,61-3,85	96 h	DOSE
Daphnien:				
Daphnia magna	0	0,23-0,9	24 h	DOSE
Daphnia magna	50	0,81-2,3	24 h	IUCLID
Daphnia pulex	50	0,16-0,19	48 h	IUCLID
Algen:				
Chlorella sp.	NOEC	0,005	6 d	IUCLID
Chlorella	50	0,01	6 d	IUCLID
Selenastrum capricornutum	50	0,071	72 h	IUCLID
Bakterien:				
Nitrobacter sp.	50	14,6	7 d	IUCLID
Vibrio fischeri	50	0,01	5-30 min	DOSE
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	k.A.	0,019	16 h	IUCLID
Pseudomonas putida	TGK	0,019 (B)	k.A.	(Roth 2000)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	60-200 (A); 129 (B)	IUCLID; [Roth, 2000]
Maus	50	59-83	IUCLID
Kaninchen	50	55	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

TA 1535, 1536, 1537, 1538, G46

Ergebnis

pos.

pos.

Metab. Akt.

+/-S9

+ S9

Konzentration

0-1 mg/plate

0-12 mg/plate

Quelle

IUCLID

IUCLID

Weitere Tests**Test:** Cytogenetic assay**Zellen:** human lymphocytes

neg.

+/-S9

k.A.

IUCLID

Gentoxizität

SOS Chromo

pos.

+ S9

0,08-25 nM/assay

IUCLID

Bemerkungen:

Weitere Daten zu Gentox und Muta siehe IUCLID

Hydrazin (A); Hydrazinhydrat (B)**Nr.: 58****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	9% (5 d)	80	IO: vorw. komm. Abwasser;	IUCLID

R-SÄTZE

45-10-23/24/25-34-43-50/53 (Gestis, A); R 45-23/24/25-34 (B)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Reduktionsmittel und alkalischer Korrosionsinhibitor; Wässr. Lsg. mit 64% N₂H₄ = 100% Hydrazinhydrat (Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie 1995) Alle Angaben für A, wenn nicht anders vermerkt.

Methoxypropylamin**Nr.: 59****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	5332-73-0	EINECS:	226-241-3
Summenformel:	C ₄ H ₁₁ NO	Datenblatt WGK:	1798 (WGK 1)
Synonyme:	3-methoxypropylamine; 1-Propanamine; 3-Aminopropyl methyl ether		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	-76	Quelle
Siedepunkt [°C]:	116	ECDIN
Dampfdruck:	8 hPa (20°C)	ECDIN
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	1,58E-2 (25°C)	(Anonym)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	1000 (25°C)	PhysProp
Log Pow:	-0,42	PhysProp
		PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Leuciscus idus	50	100-220	96 h	BIG

Keine weiteren Daten**R-SÄTZE**

10-22-35-43 (Gestis)

Morpholin**Nr.: 60****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 110-91-8**EINECS:** 203-815-1**Summenformel:** C₄H₉NO**Datenblatt WGK:** 158 (WGK 2)**Synonyme:** tetrahydro-1,4-oxazine; Diethylene-Imidoxide; Diethylenimide-Oxid;**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: -4,9
Siedepunkt [°C]: 128,9
Dampfdruck: 10 hPa (20°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 0,118 (25°C)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 1000
Log Pow: -2,55 (25°C)

HSDB
 HSDB
 IUCLID
 PhysProp
 PhysProp
 IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	350	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	180	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	240	48 h	IUCLID
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	>1000	96 h	IUCLID
Oryzias latipes	50	240	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	119	24 h	DOSE
Daphnia magna	0	68	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	101	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	260	24 h	IUCLID
Algen:				
Selenastrum capricornutum	50	28	96 h	(Verschueren 1996)
Chlorella vulgaris	LOEC	5-100	24-120 h	IUCLID
Scenedesmus quadricauda	0	4,1	7 d	(Verschueren 1996)
Bakterien:				
Pseudomonas sp.	10	>8700	k.A	(Verschueren 1996)
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	0	310	16 h	IUCLID
Microcystis aeruginosa	0	1,7	192 h	IUCLID
Vibrio fischeri	50	57	30 min	DOSE

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1050	IUCLID
Ratte	50	1450	RTECS
Maus	50	525	RTECS

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	109-10900 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	20-5000 µg/plate	IUCLID
TA100	pos.	+/-S9	50 mg/plate	IUCLID

Weitere Tests

Test: Maus-Lymphoma				
Zellen: L5178Y	n. e.	+/-S9	0,5-1,25 µl/ml	IUCLID

Gentoxizität

SCE-Test (CHO cells)	pos.	+/-S9	0,16-100 nl/ml	IUCLID
umu-Test	neg.	+/-S9	k.A.	(Degirmenci <i>et al.</i> 2000)

Morpholin**Nr.: 60****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	0% (14 d)	100		IUCLID
301 E	k.A.	>90% (28 d)	k.A.		HSDB
301 E	k.A.	91% (21 d)	19 (DOC)		IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	k.A.	>90% (31 d)	k.A.		HSDB
302 B	DOC	97% (21 d)	400,1 (DOC)		IUCLID
302 B	DOC	98% (31 d)	400,3 (DOC)		IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	MANO	98%	87	Biodeg

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Oryzias latipes (42 d, 5 mg/l)	<0,3 - 0,65	IUCLID
Cyprinus carpio (42 d, 5 mg/l)	<0,3 - 0,65	IUCLID

R-SÄTZE

10- 20/21/22- 34 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Einsatz überwiegend für Kesselwasserbehandlung; HSDB: inhärente + leichte Abbaubarkeit: Adaptationsperiode von 7-20 d notwendig; IUCLID: lange lag-Phasen wg. geringer Wachstumsrate der Morpholin-abbauenden Organismen

Triethanolamin**Nr.: 61****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	102-71-6	EINECS:	203-049-8
Summenformel:	C6H15NO3	Datenblatt WGK:	201 (WGK 1)
Synonyme:	2,2',2''-nitritotriethanol; tri(hydroxyethyl)amine; TEA; trioxytriethylamine		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	21	IUCLID
Siedepunkt [°C]:	335	IUCLID
Dampfdruck:	4,77 E-7 hPa	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:	1,02 E-2 (25°C)	IUCLID
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	1000 (25°C)	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Log Pow:	-1,59	DOSE

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oryzias latipes	50	>1000	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Pimephales promelas	50	11800	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	>10000	48 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	>=450-1000	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	0	875	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	1390	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	1920	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	1850	24 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	16	21 d	IUCLID

Triethanolamin**Nr.: 61****Algen:**

Scenedesmus quadricauda	LOEC	1,8	k.A.	DOSE
Scenedesmus subspicatus	50	750	72 h	IUCLID
Scenedesmus subspicatus	50	216	72 h	IUCLID

Bakterien:

Pseudomonas putida	10	7650	16 h	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	TGK	19	192 h	IUCLID
Vibrio fischeri	50	38400 (neutralisiert) 525 (n. neutr.)	30 min	IUCLID

Microcystis aeruginosa	LOEC	47	k.A.	DOSE
------------------------	------	----	------	------

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	4200-11300	IUCLID
Ratte	50	7200	(Rippen 1990)
Maus	50	5846	RTECS

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	125-4000 µg/plate	IUCLID
TA98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	<=10 mg/plate	IUCLID

Weitere Tests

Test: Chromosomenaberrations-Test				
Zellen: CHO	neg.	+/-S9	<=10100 µg/ml	IUCLID

Gentoxizität

SCE-Test (CHO cells)	neg.	+ S9	k.A.	IUCLID
SCE-Test (human lymphocytes)	pos.	k. A.	10 E-2 M	IUCLID

Bemerkungen: weitere Angaben bei IUCLID**ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	0% (14 d)	100		IUCLID
301 E	DOC	96% (19 d)	3-20 (Anf.konz)	Inokulum: Kläranlagenablauf	IUCLID
301 D	BSB	9% (30 d)	k.A.	IO: Abwasser, adaptiert; Modif.	IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	82% (8 d)	400		IUCLID
302 B	k.A.	89% (14 d)	1000 (CSB)	Inokulum: komm. Abwasser	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
303A	k.A.	92% (3 h)	5 (DOC)	IUCLID

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Cyprinus carpio (42 d; 0,25 mg/l)	<3,9	IUCLID
Oryzias latipes (42 d; 0,25 mg/l)	<3,9	IUCLID

R-SÄTZE

38 /nicht kennz.pfl. (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Einsatz überwiegend für Kesselwasserbehandlung

Zinkchlorid**Nr.: 62****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7646-85-7**EINECS:** 231-592-0**Summenformel:** ZnCl₂**Datenblatt WGK:** 207 (WGK 1)**Synonyme:** Zinc(II)chloride; zinc dichloride; Butter of Zinc**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: 293
Siedepunkt [°C]: 732
Dampfdruck: <1 hPa (20°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 4320 (25°C)
Log Pow:

Quelle

DOSE
 DOSE
 IUCLID
 DOSE

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	18,18	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	3,8-8,8	k.A.	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	4 (Zn)	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Leuciscus idus	50	21	k.A.	(Roth 2000)

Daphnien:

	LD	Konz. [mg/kg]	Dauer	Quelle
Daphnia magna	50	0,152-0,812	72 h	IUCLID
Daphnia magna	50	0,329	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	0,333-3,75	96 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	0,154	21 d	IUCLID
Daphnia magna	10	0,875	21 d	IUCLID

Algen:

	LD	Konz. [mg/kg]	Dauer	Quelle
Chlorella vulgaris	NOEC	1,166	35 d	IUCLID
Selenastrum capricornutum	NOEC	0,104	96 h	IUCLID
Selenastrum capricornutum	10	0,062	96 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	350	RTECS
Maus	50	329	RTECS
Ratte	50	528	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test****Stamm**

TA98, 100, 102, 1537, 2637

TA1535, 1537

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

Weitere Tests**Test:** Chromosomenaberrations-Test**Zellen:** Menschliche Lymphozyten**Ergebnis**

neg.

n. e.

pos.

Metab. Akt.

k.A.

k.A.

k.A.

Konzentration

k.A.

90 mmol/l

k.A.

Quelle

DOSE

IUCLID

GENE-TOX

GENE-TOX

Bioakkumulation**Testorganismus**

Daphnia magna (21 d; 420 µg/l)

BCF

16000 (Zn)

Quelle

IUCLID

R-SÄTZE

34-50/53 (Gestis)

Zinksulfat**Nr.: 63****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7733-02-0**EINECS:** 231-793-3**Summenformel:** ZnSO₄**Datenblatt WGK:** 432 (WGK 1)**Synonyme:** Zinc sulfate; zinc vitriol; sulfuric acid, zinc salt**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** decomp. at >500°C

DOSE

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 965 (heptahydrat)

DOSE

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT**

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Poecilia reticulata	50	1,7	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Pimephales promelas	50	17	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50 (flow through)	24-26 (Zn)	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC (flow through)	0,036 (Zn)	25 d	IUCLID
Pimephales promelas	50 (flow through)	0,6 (Zn)	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	1	24 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnia magna	50	0,56	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnia magna	50	0,75 (Zn ²⁺)	48 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	50	0,52	5 d	IUCLID
Chlorella vulgaris	NOEC	60 (Zn ²⁺)	72 h	IUCLID
Chlorella vulgaris	50	64,8 (Zn ²⁺)	72 h	IUCLID
Bakterien:				
Vibrio fischeri	50	40,5 (Heptahydrat)	30 min	IUCLID
Vibrio fischeri	50	3,45 (Zn ²⁺)	15 min	IUCLID
Pseudomonas putida	50	>700 (Heptahydrat)	16 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Maus	50	57	DOSE
Ratte	50	1710	RTECS
Kaninchen	50	2000	RTECS

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA97, 102	neg.	+/-S9	k.A.	DOSE
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	<=3600 µg/plate	IUCLID

Weitere Tests

Test: HGPRT				
Zellen: CHO-K1-BH14	pos.	+/-S9	k.A.	IUCLID

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Cyprinus carpio (56 d; 1 mg/l)	59-112	IUCLID

R-SÄTZE

36/38-50/53 (Gestis)

Dinatriummolybdat (A); Dinatriummolybdatdihydrat (B)**Nr.: 64****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7631-95-0 (A), 10102-40-6 (B)**EINECS:** 231-551-7**Summenformel:** MoO₄.2Na (A); MoO₄Na₂O₂H₄ (B)**Datenblatt WGK:** 638 (WGK 1)**Synonyme:** A: Sodium molybdate; Molybdic acid, disodium salt.
B: disodium molybdate dihydrate**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:****Siedepunkt [°C]:****Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 650

Gestis

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:**

	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	8630	96 h	(Klautke 2001)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	3760	96 h	(Klautke 2001)
Pimephales promelas	50	8970	96 h	(Klautke 2001)
Lepomis macrochirus	50	7980	96 h	(Klautke 2001)
Oncorhynchus kisutch	50	>1000	96 h	BIG

Daphnien:

Daphnia magna	50	3780	48 h	(Klautke 2001)
Daphnia magna	NOEC	2110	48 h	(Klautke 2001)
Ceriodaphnia	0	5000	48 h	(Klautke 2001)
Daphnia magna	50	330	48 h	BIG

Algen:

Scenedesmus subspicatus	50	48	72 h	BIG
-------------------------	----	----	------	-----

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	2810	(Klautke 2001)
Ratte	50	4040-4461	(Fruth 2000)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****R-SÄTZE**

es liegt keine Einstufung vor (Gestis); FR52/53 (Klautke 2001)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

(Klautke 2001): Angaben für Gemisch mit ca. 14,9% Wasser; hier mehr zu aquat. Tox. Alle Angaben gelten für Substanz A, wenn nicht anders vermerkt.

Natriumnitrit**Nr.: 65****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7632-00-0**EINECS:** 231-555-9**Summenformel:** HNO₂.Na**Datenblatt WGK:** 161 (WGK 2)**Synonyme:** Sodium nitrite; nitrous acid, sodium salt**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: 270-281
Siedepunkt [°C]: 320 (decomp.)
Dampfdruck:
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 818
Log Pow: -3,7 (25°C)

IUCLID
 IUCLID

 IUCLID
 IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Gambusia affinis	TLM	7,5	48 h	CIVS
Leuciscus idus	50	360	k.A.	IUCLID
Leuciscus idus	50	565	48 h	(Roth 2000)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	0,05	49 d	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	0	60	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	215	24 h	IUCLID
Daphnia magna	100	400	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	87-144	24 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	TGK	1233	8 d	IUCLID
Selenastrum capricornutum	100	4,3 log mg/l	14 d	DOSE
Bakterien:				
Microcystis aeruginosa	TGK	350	192 h	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	TGK	123	16 h	IUCLID
Belebtschlamm, adaptiert	10	>1800	30 min	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	85-200	IUCLID
Maus	50	175-265	IUCLID
Kaninchen	50	186	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
TA98, 100	pos.	+/-S9	k.A.	IUCLID
Weitere Tests				
Test: Cytogenetic assay				
Zellen: CHL	pos.	+/-S9	k.A.	IUCLID
Gentoxizität				
SCE-Test (Hamster Lungen-Fibroblasten)	pos.	+/-S9	k.A.	IUCLID
umu-Test	pos.	k.A.	k.A.	(Reifferscheid, 1996)
Bemerkungen:	Weitere Daten zu Gentox und Muta siehe IUCLID			

R-SÄTZE

8-25-50 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

ist selbst nicht kanzerogen, aber die in seiner Gegenwart häufig auftretenden Nitrosamine ((Wallhäuber 1995))

Kaliumsilikat**Nr.: 66****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 1312-76-1**EINECS:** 215-199-1**Summenformel:****Datenblatt WGK:** 1316 (WGK 1)**Synonyme:** silicic acid, potassium salt; potassium metasilicate; Kalium-Wasserglas**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 900-1000

IUCLID

Siedepunkt [°C]: >1200

IUCLID

Dampfdruck: 0,00025-0,001 hPa (999°C)

IUCLID

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:**Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 360

IUCLID

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Pimephales promelas

50

2730

96 h

(Klautke 2001)

Pimephales promelas

0

1370

96 h

(Klautke 2001)

Lepomis macrochirus

50

301- 478

96 h

IUCLID

Danio rerio (Brachydanio rerio)

50

3185

96 h

IUCLID

Leuciscus idus

50

>500

48 h

IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna

50

3390

48 h

(Klautke 2001)

Daphnia magna

0

2110

48 h

(Klautke 2001)

Daphnia magna

50

>500

24 h

IUCLID

Daphnia magna

50

216

96 h

IUCLID

Bakterien:Pseudomonas putida - O₂Verbrauchshemmtest

0

>10000

30 min

IUCLID

Pseudomonas putida

0

>=10000

18 h

IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

1300-10500

IUCLID

Ratte

50

1300

(Roth 2000)

MUTAGENITÄT**Keine Daten****R-SÄTZE**

es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Säugertoxangaben variieren stark bei IUCLID! Niedrigsten und höchsten gefundenen Wert angegeben, Testsubstanz: Na-Silikat (analogy) in untersch. molaren Verhältnissen.

Dinatriumsilikat**Nr.: 67****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.: 6834-92-0
Summenformel: H₂O₃Si₂Na

EINECS: 229-912-9
Datenblatt WGK: 847 (WGK 1)

Synonyme: Natrium-Metasilikat; silicic acid, disodium salt; disodium metasilicate

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	1080-1090	Quelle
Siedepunkt [°C]:	>1200	IUCLID
Dampfdruck:	0,00025-0,001 hPa (999°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	>200	IUCLID
Log Pow:	nicht ermittelbar	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	124	24 h	IUCLID
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	210	96 h	IUCLID
Gambusia affinis	50	2320	96 h	IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna	0	>500	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	216 (Kaliwasserglas)	96 h	IUCLID
Daphnia magna	50	247	100 h	IUCLID

Bakterien:

Pseudomonas-O ₂ Verbrauchshemmtest	0	>1000	30 min	IUCLID
---	---	-------	--------	--------

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1153	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Ratte	50	600-2100	IUCLID
Maus	50	770-820	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm
k.A.

Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
neg.	+/-S9	1,6-5000 µg/plate	IUCLID

R-SÄTZE

34-37

Natriumsilikat**Nr.: 68****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 1344-09-8**EINECS:** 215-687-4**Summenformel:** Na₄O₄Si**Datenblatt WGK:** 1314 (WGK 1)**Synonyme:** Silicic acid, sodium salt**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 900-1000

IUCLID

Siedepunkt [°C]: >1200

IUCLID

Dampfdruck: 0,00025-0,001 hPa (999°C)

IUCLID

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:**Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 350

IUCLID

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Leuciscus idus

0

>500

48 h

IUCLID

Danio rerio (Brachydanio rerio)

NOEC

>1000

96 h

IUCLID

Danio rerio (Brachydanio rerio)

50

3185

96 h

IUCLID

Danio rerio (Brachydanio rerio)

100

5600

96 h

IUCLID

Lepomis macrochirus

50

301-478

96 h

IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna

0

>500

24 h

IUCLID

Daphnia magna

50

247

100 h

IUCLID

Daphnia magna

50

216

96 h

IUCLID

Daphnia magna

50

575

24 h

IUCLID

Bakterien:Pseudomonas-O₂Verbrauchshemmtest

0

>1000

30 min

IUCLID

Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest

0

>=10000

18 h

IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

1100-1600

HSDB

Ratte

50

1960

RTECS

Maus

50

1000

HSDB

MUTAGENITÄT**Keine Daten****R-SÄTZE**

38-41 (Gestis)

Natriumdihydrogenorthophosphat**Nr.: 69****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7558-80-7**EINECS:** 231-449-2**Summenformel:** H₂NaO₄P**Datenblatt WGK:** 371 (WGK 1)**Synonyme:** Monosodium orthophosphate; Monosodium dihydrogen phosphate**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: >170°C (Zersetzung)
Siedepunkt [°C]: 200 (Umwandlung zu Dinatriumhydrogendiphosphat)
Dampfdruck: 8,08 E-11 (25°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 850
Log Pow: -3,96

IUCLID
 Gestis
 PhysProp
 IUCLID
 PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Leuciscus idus	0	2400	48 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	1650	k.A.	(Roth 2000)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	8290	IUCLID
Maus	50	>2000	IUCLID

MUTAGENITÄT**Keine Daten****R-SÄTZE**

nicht kennzeichnungspflichtig (Gestis)

Tetrakaliumdiphosphat**Nr.: 70****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 7320-34-5**EINECS:** 230-785-7**Summenformel:** K₄P₂O₇**Datenblatt WGK:** (WGK 1)**Synonyme:** Tetrapotassium Pyrophosphate**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]: 1100
Siedepunkt [°C]:
Dampfdruck:
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 1800
Log Pow: -10,45

IUCLID
 IUCLID
 PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Leuciscus idus	0	750	48 h	(Roth 2000)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Maus	50	2000	IUCLID
Maus	50	2980	(Roth 2000)

R-SÄTZE

nicht kennz.pflichtig (Gestis - Herstellerangaben)

Natriummetaphosphat**Nr.: 71****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 10361-03-2**EINECS:** 233-782-9**Summenformel:** HO₃P.Na**Datenblatt WGK:** WGK 1**Synonyme:****PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 600

IUCLID

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 1000

IUCLID

Log Pow:**ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Leuciscus idus

0

1600

48 h

IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

>2000

IUCLID

MUTAGENITÄT**Keine Daten****R-SÄTZE**

nicht kennzeichnungspflichtig (Gestis)

Polycarbonsäuren**Nr.: 72****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** u.a. 64476-57-9**EINECS:****Summenformel:****Datenblatt WGK:** u.a. 639 (WGK 1)**Synonyme:** u.a. Polyaldehydocarbonsäuren und Natriumsalze**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** vollständig mischbar

Gestis

R-SÄTZE

es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN**Einige Daten zu Polycarboxylate finden sich in Kap. 6.4.2.**

Maleinsäure**Nr.: 73****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 110-16-7**EINECS:** 203-742-5**Summenformel:** C₄H₄O₄**Datenblatt WGK:** 260 (WGK 1)**Synonyme:** cis-1,2-Ethylendicarbonsäure; Toxilsäure; cis-Butendisäure; maleic acid**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]:	130,5	Quelle
Siedepunkt [°C]:	135 (decomp.)	DOSE
Dampfdruck:	30 hPa (20°C)	DOSE
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	1,37 E-7 (25°C)	IUCLID
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	788 (25°C)	PhysProp
Log Pow:	-0,79	IUCLID
		DOSE

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Leuciscus idus	50	106	48 h	IUCLID
Cyprinus carpio	100	130	24 h	DOSE
Pimephales promelas	50	5	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	>300	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	50	160	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	83 (n.neutral.)	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	6250 (neutr.)	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	316	48 h	IUCLID
Daphnia magna	100	200	24 h	DOSE
Algen:				
Haematococcus pluvialis	10	125	4 h	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas putida	10	1190	16-18 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	708	IUCLID
Maus	50	2400	DOSE

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
TA97, 98, 100, 102, 104	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID
Gentoxizität				
DIT (human fibroblast)	pos.	+/-S9	k.A.	IUCLID

Bemerkungen: DIT = DNA synthesis inhibition test**ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
BSB5	BSB	63,5%	k.A.		(Roth 2000)

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Leuciscus idus (3 d)	<10	IUCLID
Chlorella fusca (24 h)	11	HSDB

R-SÄTZE

22-36/37/38 (Gestis)

Polymaleinsäure**Nr.: 74****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 26099-09-2**EINECS:****Summenformel:****Datenblatt WGK:****SONSTIGE BEMERKUNGEN****Einige Daten zu Polycarboxylate finden sich in Kap. 6.4.2.****Methacrylsäure****Nr.: 75****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 79-41-4**EINECS:** 201-204-4**Summenformel:** C₄H₆O₂**Datenblatt WGK:** 1252 (WGK 1)**Synonyme:** Methacrylic acid; 2-methyl-propenoic acid**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle**

Schmelzpunkt [°C]:	16	HSDB
Siedepunkt [°C]:	163 (1013 hPa)	HSDB
Dampfdruck:	1,32 hPa (25°C)	HSDB
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	3,96 E-2	HSDB
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	89 (25°C)	HSDB
Log Pow:	0,93 (22°C)	IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	0	1	24 h	DOSE
Leuciscus idus	50	224	48 h	IUCLID
Oncorhynchus kisutch	0	10	24 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	85	96 h	IUCLID
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	100-180	96 h	BIG
Daphnien:				
Daphnia magna	50	<180	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	>130	48 h	IUCLID
Daphnia magna	NOEC	53	21 d	IUCLID
Algen:				
Selenastrum capricornutum	50	0,59	96 h	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas putida	10	28	k.A.	IUCLID
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	50	270	17 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1060-1600	HSDB
Maus	50	1250	HSDB
Kaninchen	50	1200	HSDB

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA 98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	33-4000 µg/plate	IUCLID

Methacrylsäure**Nr.: 75****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	86% (28 d)	3		IUCLID
301 B	CO ₂	87% CO ₂ T (22 d)	10	Inoculum: sewage	Biodeg

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	>95% (28d)	k.A.		IUCLID
302 B	DOC	100% (14 d)	k.A.		IUCLID

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
k.A. (calculated)	3	IUCLID

R-SÄTZE

21/22-35

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Wird als Polymer eingesetzt; einige Daten zu Polycarboxylate finden sich in Kap. 6.4.2.

Carboxymethylcellulose**Nr.: 76****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	9004-32-4	EINECS:	
Summenformel:		Datenblatt WGK:	829 (WGK 1)
Synonyme:	Sodium cellulose glycolate; Cellulose, carboxymethyl ether, sodium salt		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	leicht löslich	Quelle
		Gestis

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	>500	96 h	BIG

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	27000	RTECS
Maus	50	>27000	RTECS
Kaninchen	50	>27000	RTECS

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****R-SÄTZE**

es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

Gluconsäure**Nr.: 77****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 526-95-4**EINECS:** 208-401-4**Summenformel:** C₆H₁₂O₇**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Dextransäure; Maltonsäure; Pentahydroxycaproinsäure**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: 131
Siedepunkt [°C]: krist. aus, wenn H₂O verdampft
Dampfdruck: 4,96 E-10 hPa (25°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 4,80 E-8 (25°C)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 316 (25°C)
Log Pow: -1,87

Quelle

IUCLID
 IUCLID
 PhysProp
 PhysProp
 PhysProp
 PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT**Keine Daten****SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Kaninchen	50	7630 (Na-Gluconat)	IUCLID

Keine weiteren Daten**Benzolsulfonsäure****Nr.: 78****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 104-15-4**EINECS:** 203-180-0**Summenformel:** C₇H₈O₃S**Datenblatt WGK:** 1127 (WGK 1)**Synonyme:** 4-Toluensulfonsäure; Benzensulfonsäure, 4-Methyl-; p-Toluensulfonat**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: 106
Siedepunkt [°C]: >400 (1013 hPa)
Dampfdruck: 0,1 hPa (20°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 2,82 E-4 (25°C)
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 700
Log Pow: 0,784 (20°C)

Quelle

DOSE
 IUCLID
 IUCLID
 PhysProp
 IUCLID
 IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	60	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Poecilia reticulata	0	>500	24 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	>500	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	50	>500	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	66	96 h	BIG
Daphnien:				
Daphnia magna	0	>2500	24 h	IUCLID
Daphnia magna	50	>500	96 h	IUCLID
Daphnia magna	50	300	k.A.	BIG

Benzolsulfonsäure**Nr.: 78****Algen:**

Chlorella vulgaris	50	245	24 h	IUCLID
--------------------	----	-----	------	--------

Bakterien:

Versch. Anaerobier	0	>2500	24 h	IUCLID
--------------------	---	-------	------	--------

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Maus	50	400	DOSE
Ratte	50	400	HSDB
Ratte	50	1410-2480	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA 98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID

Weitere Tests

Test:	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Cytogenetic assay				
Zellen: V79	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 E	DOC	0% (28 d)	8 (C)		Biodeg

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	>90% (10 d); 51% (5 d)	k.A.	Inokulum: adaptierter BS, industriell	IUCLID
302 B	DOC	25% (10 d); 32% (20 d)	k.A.	Inokulum: nicht-adaptierter BS, industriell	IUCLID
302 B	DOC	>90 % (5 d)	k.A.	Inokulum: nicht-adaptierter BS, industriell	IUCLID

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
k.A. (estimated)	0,2	HSDB

R-SÄTZE

36/37/38 (Gestis)

SONSTIGE BEMERKUNGEN

Keine Daten hinsichtlich Mineralisation; Abbau von der Anwesenheit zum Abbau fähiger Mikroorganismen abhängig (HSDB)

Amidosulfonsäure**Nr.: 79****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 5329-14-6**EINECS:** 226-218-8**Summenformel:** H₃NO₃S**Datenblatt WGK:** 1266 (WGK 1)**Synonyme:** sulfamidic acid; Sulfaminsäure; Sulfamidsäure**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]:	190	Quelle
Siedepunkt [°C]:	260	IUCLID
Dampfdruck:	0,0078 hPa (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	4,32 E-4 (25°C)	PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	175; 213	IUCLID
Log Pow:	0,10	PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Pimephales promelas	50	70,3	96 h	IUCLID
Pimephales promelas	0	14,2	96 h	IUCLID
Bakterien:				
Pseudomonas putida	10	>=1000	16 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1600-3160	IUCLID
Maus	50	1312	RTECS

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID

Gentoxizität				
E. coli RMA	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID

Bemerkungen: RMA = reverse mutation assay**ABBAUBARKEIT****Keine Daten****R-SÄTZE**

36/38-52/53 (Gestis)

Dinatriumoxibisdodecylbenzen-sulphonat**Nr.: 80****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 25167-32-2**EINECS:** 246-688-8**Summenformel:** C₃₆H₅₈O₇S₂.2Na**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Disodium 2,2' (or 3,3')-oxybis [5 (or2)-dodecylbenzenesulphonate]**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:**

0

IUCLID

Siedepunkt [°C]:

100

(Nikunen *et al.* 2001)**Dampfdruck:**

23,3 hPa (20°C)

(Nikunen *et al.* 2001)**Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:****Log Pow:****ÖKOTOXIZITÄT****Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Lepomis macrochirus

50

6,81

96 h

IUCLID

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)

50

7,66

96 h

IUCLID

Pimephales promelas

100

5

72 h

IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna

NOEC

0,5

48 h

IUCLID

Daphnia magna

50

3,63

48 h

IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte

50

1000-2000

IUCLID

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT**

Oxibis[dodecylbenzensulfonsäure], Dinatrium-Salz**Nr.: 81****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	25167-32-2	EINECS:	246-688-8
Summenformel:	C ₃₅ H ₅₆ Na ₂ O ₇ S ₂	Datenblatt WGK:	
Synonyme:	disodium 2,2´(or 3.3´)-oxybis[5(or2)-dodecylbenzenesulphonate]		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	0	IUCLID
Siedepunkt [°C]:	100	IUCLID
Dampfdruck:	23,3 hPa (20°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	100 Vol% (25°C)	IUCLID
Log Pow:		

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Pimephales promelas	100	5	72 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	6,81	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	7,66	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	NOEC	0,5	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	3,63	48 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	2000	IUCLID

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Inhärente biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
		51% (23 h)	20 Testsubstanz	Inokulum: SCAS-test	IUCLID

Zitronensäure wasserfrei (A); ; Zitronensäure Monohydrat (B)**Nr.: 82****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.:	77-92-9; 5949-29-1	EINECS:	201-069-1
Summenformel:	C ₆ H ₈ O ₇ ; C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	Datenblatt WGK:	57 (WGK 1)
Synonyme:	A: Citric acid; 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid; B: citric acid, monohydrate		

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	153 (A; Zersetzung.); ca. 100 (B)	Quelle	HSDB; (Roth 2000)
Siedepunkt [°C]:	zersetzt (A); 135-153 (B)		HSDB; (Roth 2000)
Dampfdruck:	4,9 E-9 hPa (25°C)		PhysProp
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:	8,44 E-13 (25°C)		PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	576-1630 (A); 1000 (B; 25°C)		IUCLID; PhysProp
Log Pow:	- 1,72 (A); -1,67 (B)		IUCLID; PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Lepomis macrochirus	50	1516 (A)	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	>440-760 (A)	96 h	IUCLID
Leuciscus idus	50	760 (B)	k.A.	(Roth 2000)
Daphnien:				
Daphnia magna	0	<80 (A)	72 h	IUCLID
Daphnia magna	50	120 (A)	72 h	IUCLID
Daphnia magna	100	>185 (A)	72 h	IUCLID
Algen:				
Scenedesmus quadricauda	0	640 (A)	7 d	(Verschuereen 1996)
Bakterien:				
Microcystis aeruginosa	0	80 (A)	8 d	(Verschuereen 1996)
Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest	0	>10000 (A)	16 h	(Verschuereen 1996)

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	3000-12000 (A)	IUCLID
Maus	50	5000 (A); 5040 (B)	IUCLID; [Roth, 2000
Ratte	50	6700 (A)	DOSE

MUTAGENITÄT

Ames-Test	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
Stamm TA97, 98, 100, 104	neg.	+/-S9	500-2000 µg/plate (A)	(Al Ani 1988)
Gentoxizität SCE-Test (CHO cells)	neg.	k.A.	k.A. (A)	DOSE

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
s.u.	BSB	30% (15 d)	720 (A)	Test: Respirometer-Test	(Verschuereen 1996)
301 D	BSB	90% BSB (30 d)	2 (A)	Inokulum: Abwasser	Biodeg
301 B	CO ₂	97% (28 d)	10 (C) (Subst. A)	Inokulum: Abwasser	Biodeg

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	85% DOC Elim.	400 (C) (Subst. A)		Biodeg
302 B	k.A.	98% (48 h)	0,6 (A)	Inokulum: komm. Abwasser	IUCLID

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	DOC	93% (DOC Elim.)	12 (C) (Subst. A)	Biodeg

R-SÄTZE

36/38 (A)

Natrium-2-ethylhexanoat**Nr.: 83****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 19766-89-3**EINECS:** 243-283-8**Summenformel:** C₈H₁₅O₂.Na**Datenblatt WGK:****Synonyme:** Sodium- 2- ethylhexanoate; Hexanoic acid, 2-ethyl-, sodium salt**Es liegen keine Daten vor!****Nitrilotriacetat****Nr.: 84****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 5064-31-3**EINECS:** 225-768-6**Summenformel:** C₆H₆NNa₃O₆**Datenblatt WGK:** 160 (WGK 2)**Synonyme:** Nitrilotriessigsäure mit Natrium und Kaliumsalzen; Trisodium nitrilotriacetate**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER****Quelle****Schmelzpunkt [°C]:** 140

IUCLID

Siedepunkt [°C]:**Dampfdruck:****Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:****Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:** 0,64

IUCLID

Log Pow: -2,62

IUCLID

ÖKOTOXIZITÄT**Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Leuciscus idus 50 475 48 h IUCLID

Pimephales promelas 50 114-470 96 h IUCLID

Lepomis macrochirus 50 252-487 96 h IUCLID

Oryzias latipes 50 560-1000 96 h IUCLID

Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri) 50 91-114 96 h IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna 0 800 24 h IUCLID

Daphnia magna 50 950 24 h IUCLID

Daphnia magna 100 1350 24 h IUCLID

Daphnia magna 50 560-1000 48 h IUCLID

Daphnia magna NOEC 100 21 d IUCLID

Algen:

Chlorella vulgaris 50 560-1000 96 h IUCLID

Scenedesmus quadricauda LOEC 8,3 8 d IUCLID

Bakterien:

Microcystis aeruginosa LOEC 510 8 d IUCLID

Pseudomonas-Zellvermehrungshemmtest TGK >10000 16 h IUCLID

Microcystis aeruginosa 50 180-320 96 h IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)**LD****Konz. [mg/kg]****Quelle**

Ratte 50 1100 HSDB

Maus 50 681 HSDB

Nitrilotriacetat**Nr.: 84****MUTAGENITÄT****Ames-Test****Stamm**

TA97, 98, 100, 1535, 1537

Ergebnis

neg.

Metab. Akt.

+/-S9

Konzentration

0,33-2000 µg/plate

Quelle

IUCLID

TA98, 100, 1535, 1537, 1538

neg.

+/-S9

54-870 µg/plate

IUCLID

Weitere Tests**Test:** Maus-Lymphoma**Zellen:** L5178Y

neg.

+/-S9

1-3 mg/ml

IUCLID

Gentoxizität

SOS Chromo

neg.

+/-S9

0,01-1000 µg/test

IUCLID

SCE-Test

neg.

+/-S9

54-870 µg/plate

IUCLID

Bemerkungen:

weitere Daten bei IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit****Test****Param****Abbaugrad****Konz. [mg/l]****Kommentar****Quelle**

301 E

DOC

>80% (28 d)

45 (C)

IUCLID

301 F

k.A.

92% (28 d)

200-250 (CSB)

IUCLID

BSB5

BSB

59% (5 d)

k.A.

IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B

DOC

99% (28 d)

400,1 (DOC)

30% (7 d); 99% (10 d); 100% (14 d)

IUCLID

R-SÄTZE

es liegt keine Einstufung vor (Gestis)

2-Methylpentan-2,4-diol**Nr.: 85****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:**

107-41-5

EINECS:

203-489-0

Summenformel:

C6H14O2

Datenblatt WGK:

5025 (WGK 1)

Synonyme:

Hexyleneglycol; 2-methyl-2,4-pentanediol; 2,4-dihydroxy-2-methylpentane; 1,2; hexanediol

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**Quelle****Schmelzpunkt [°C]:**

-40

DOSE

Siedepunkt [°C]:

197,1

DOSE

Dampfdruck:

0,08 hPa (20°C)

(Verschueren 1996)

Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:

4,11 E-2 (25°C)

PhysProp

Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:

1000

PhysProp

Log Pow:

0,58

PhysProp

ÖKOTOXIZITÄT**Fische:****LC / EC****Konz. [mg/l]****Dauer****Quelle**

Pimephales promelas

50

10700

96 h

IUCLID

Lepomis macrochirus

50

>10000

96 h

IUCLID

Carassius auratus

50

>5000

96 h

IUCLID

Daphnien:

Daphnia magna

50

3200

48 h

IUCLID

Daphnia pulex

50

3300

48 h

IUCLID

2-Methylpentan-2,4-diol**Nr.: 85****Bakterien:**

Vibrio fischeri	50	3038	5 min	DOSE
Vibrio fischeri	50	3070 mg/l	5 min	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	3692-4700	IUCLID
Maus	50	3097	RTECS
Kaninchen	50	2954	IUCLID

MUTAGENITÄT**Ames-Test**

Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID

Weitere Tests

Test: Chromosomenaberrations-Test				
Zellen: CHO	neg.	+/-S9	k.A.	IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	35-76% (28 d)	100		(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
301 C	BSB	30-100%	100		Biodeg

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 B	DOC	>70% DOC (28 d)	400 (C)		Biodeg
-------	-----	-----------------	---------	--	--------

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	BSB	75%, 90%	340	Biodeg

R-SÄTZE

36/38

D-Limonene**Nr.: 86****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 5989-27-5**EINECS:** 227-813-5**Summenformel:** C₁₀H₁₆**Datenblatt WGK:** 87 (WGK 2)**Synonyme:** (R)-(+)-Limonene; Cyclohexene, 1-methyl-4-(methylethenyl)-,(R)-; Cyclohexene, 4-isopropenyl-1-methyl**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

		Quelle
Schmelzpunkt [°C]:	-74,35	HSDB
Siedepunkt [°C]:	175,5	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Dampfdruck:	2,67 hPa (25°C)	IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:	3,85 E4	HSDB
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	0,0138 (25°C)	HSDB
Log Pow:	4,232	HSDB

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Pimephales promelas	50	0,702	96 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Daphnien:				
Daphnia magna	50	0,73	48 h	BIG

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	4400	DOSE
Maus	50	5600	DOSE
Ratte	50	>4800	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA97, 98, 100, 1535, 1537	neg.	+/-S9	k.A.	DOSE

ABBAUBARKEIT**Inhärente biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
k.A.	k.A.	100 %	k.A.	Abbaubar durch einige Mikroorganismen	IUCLID

Bioakkumulation Testorganismus

	BCF	Quelle
k.A. (calc.)	246; 262	HSDB

R-SÄTZE

10-38-43-50/53 (Gestis)

Natrium-Docusat**Nr.: 87****ALLGEMEINES**

CAS-Nr.: 577-11-7
Summenformel: C₂₀H₃₈O₇S.Na

EINECS: 209-406-4
Datenblatt WGK: 4458 (WGK 1)

Synonyme: Dioctylsulfosuccinat, Natriumsalz; Di-2-ethylhexyl sodium salt sulfosuccinate; sulfo-, 1,4-bis (2-ethylhexyl) ester, sodium salt

PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER

Schmelzpunkt [°C]:	153-157	Quelle
Siedepunkt [°C]:	>180	IUCLID
Dampfdruck:		IUCLID
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]:		
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	71	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Log Pow:		

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oryzias latipes	50	61,3	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	NOEC	12,5	96 h	IUCLID
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	28	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	NOEC	32	96 h	IUCLID
Lepomis macrochirus	50	37	96 h	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia magna	0	12,5	48 h	IUCLID
Daphnia magna	50	36	48 h	IUCLID
Daphnia magna	100	50	48 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	1900	ECDIN
Maus	50	2640	ECDIN
Ratte	50	4620	IUCLID

MUTAGENITÄT**Keine Daten****ABBAUBARKEIT****Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 D	BSB	66,7% (28 d)	2 (DOC)	Abbaugrad:	IUCLID

Inhärente biologische Abbaubarkeit

302 C	BSB	0-9% (28 d)	100	Inokulum Konz.: 320 mg/l	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
-------	-----	-------------	-----	--------------------------	------------------------------

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat Sim	BSB	60-80%	2-13 (Inokulum: Abwasser)	Biodeg

Hydrolyse**pH < 6,5:****pH > 7,5:****Quelle****Bioakkumulation**

Testorganismus	BCF	Quelle
Oncorhynchus mykiss (72h; 5,5 µg/l)	3,47 - 3,78	IUCLID
Cyprinus carpio (42 d; 0,05 mg/l bzw. 0,5 mg/l)	<9,3 bzw. 0,9	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

1,4 Butindiol**Nr.: 88****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 110-65-6**EINECS:** 203-788-6**Summenformel:** C₄H₆O₂**Datenblatt WGK:** 1149 (WGK 2)**Synonyme:** 2- Butyne-1,4-diol; 1,4-Dihydroxy-2-Butyne; bis (hydroxymethyl) acetylene**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]:	52-55	Quelle
Siedepunkt [°C]:	238	(Roth 2000)
Dampfdruck:	7,41 E-4 hPa (25°C)	(Roth 2000)
Henry-Koeffizient [Pa*m³/mol]:	1,46 E-3 (25°C)	PhysProp
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]:	löslich	PhysProp
Log Pow:	-1,83	(Roth 2000)
		DOSE

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Pimephales promelas	50	(flow through) 53,6	96 h	HSDB

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	105	RTECS
Maus	50	105	RTECS
Kaninchen	50	150	RTECS

**MUTAGENITÄT
ABBAUBARKEIT****Keine Daten****R-SÄTZE**

21-23/25-34-48/22 (Gestis)

1,2,4-Trimethylbenzol**Nr.: 89****ALLGEMEINES****CAS-Nr.:** 95-63-6**EINECS:** 202-436-9**Summenformel:** C₉H₁₂**Datenblatt WGK:** 3925 (WGK 2)**Synonyme:** 1,2,4-trimethylbenzene; Pseudocumol**PHYSIKALISCH / CHEMISCHE PARAMETER**

Schmelzpunkt [°C]: -43,8
Siedepunkt [°C]: 169
Dampfdruck: 2,8 hPa (25°C)
Henry-Koeffizient [Pa·m³/mol]: 570,8
Löslichkeit in Wasser [g/l bei 20°C]: 0,057
Log Pow: 3,78

Quelle

IUCLID
 (Roth 2000)
 HSDB
 (Nikunen *et al.* 2001)
 DOSE
 HSDB

ÖKOTOXIZITÄT

Fische:	LC / EC	Konz. [mg/l]	Dauer	Quelle
Oryzias latipes	50	18	48 h	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Pimephales promelas	50	(flow through) 7,72	96 h	HSDB
Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)	50	9,22	k.A.	IUCLID
Daphnien:				
Daphnia sp.	50	0,03 mol/m ³	48 h	DOSE
Daphnia magna	50	6,14	48 h	IUCLID

SÄUGERTOXIZITÄT (ORAL)

	LD	Konz. [mg/kg]	Quelle
Ratte	50	5000	RTECS
Ratte	50	3400-6000	IUCLID

MUTAGENITÄT

Ames-Test Stamm	Ergebnis	Metab. Akt.	Konzentration	Quelle
TA98, 100, 1535, 1537, 1538	neg.	+/-S9	0,0025-0,5 µl/plate	IUCLID

ABBAUBARKEIT**Leichte biologische Abbaubarkeit**

Test	Param	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Kommentar	Quelle
301 C	BSB	4-18% (28 d)	100		(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

Simulationsmodell

Test	Param.	Abbaugrad	Konz. [mg/l]	Quelle
Biolog Treat. Sim	Analytik	99% removal	176	Biodeg

Bioakkumulation

Testorganismus	BCF	Quelle
Cyprinus carpio (8 w; 0,2 mg/l)	33-275	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)
Cyprinus carpio (8 w; 0,02 mg/l)	31-207	(Nikunen <i>et al.</i> 2001)

R-SÄTZE

10-20-36/37/38-51/53 (Gestis)

Quellenangaben:

- Al Ani, F. Y. A. L., S.K. (1988). Absence of Mutagenic Activity of Acidity Regulators in the Ames Salmonella Microsome Test. *Mutation Research* **206**, 467 - 470.
- Al-Ahmad, A. (1998). Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit und Bakterientoxizität klinikspezifischer Abwasserinhaltsstoffe und deren Einfluß auf die Populationsdynamik im Belebtschlamm. Dissertation Fakultät für Biologie, p. 145. Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- Anonym. Sicherheitsdatenblatt Methoxypropylamin. Huntsman Germany GmbH, Hamburg.
- Anonym (1986). Evaluation of the toxicity of substances to be assessed for biodegradability, pp. 1-31. European Chemical Industry Ecological & Toxicology centre.
- Anonym (1991). Natriumhypochlorit. Toxikologische Bewertung Nr. 113, pp. 1-50. Berufsgenossenschaft Chemie, Heidelberg.
- Anonym (1994). Biocides in Cooling Water Systems, p. 113. Consultants in Environmental Sciences Limited by order of the U.K. Department of the Environment, Kent, U.K.
- Baltus, C. A. M., and Berbee, R. P. M. (1996). Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen, p. 31. Rijksinstitute voor Integral Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA, Lelystad.
- Baltus, C. A. M., Kerkum, L. C. M., and Kienhuis, P. G. M. (1999). Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit recirculatiekoelsystemen, p. 165. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Lelystad.
- Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (1995). Hydrazin. Umgang mit wässrigen Lösungen. Ersatzstoffe, Ersatzverfahren. Merkblatt M 011 (6/95) ZH 1/127, Heidelberg.
- BIG: Brandweereinformatiecentrum gevaarlijke stoffen, Datenbank des BIG, Geel, Belgien, verfügbar über interne Stoffdatenbank der Behörden GSBL
- Biodeg: On-Line Datenbank der Syracuse Research Cooperation (SRC) (<http://esc.syrres.com>)
- Brunner, P. H., Capri, S., Marcomini, A., and Giger, W. (1988). Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Wat. Res.* **22**, 1465-1472.
- Bulich, A. A., Tung, K.-K., and Schreiber, G. (1990). The luminescent bacteria toxicity test: Its potential as an in vitro alternative. *J. Bioluminescence Chemiluminescence*, 71-77.
- CHEMIS: Chemikalieninformationssystem des BgVV, verfügbar über interne Stoffdatenbank der Behörden GSBL
- Connor, T. H., Tee, P. G., Afshar, M., and Connor, K. M. (1996). Mutagenicity of cosmetic products containing Kathon. *Environmental and Molecular Mutagenesis* **28**, 1327-1332.
- Cornell, J. S., Pillard, D. A., and Hernandez, M. T. (2000). Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluid. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**, 1465-1472.
- Degirmenci, E., Ono, Y., Kawara, O., and Utsumi, H. (2000). Genotoxicity analysis and hazardousness prioritization of a group of chemicals. *Water Science & Technology* **42**, 125-131.
- ECDIN, Environmental Chemicals Data and Information Network
- Forler, D. (2000). persönliche Mitteilung von Herrn Forler, Fa. Syntana Handesgesellschaft E. Harke GmbH&Co KG vom 18.08.2000 und Sicherheitsdatenblatt zu Natriumchlorit (25%).
- Friend, P. L., and Whitekettle, W. K. (1980). Biocides and water cooling towers. *Developments in Industrial Microbiology* **21**, 123-131.

Fruth, H. (2000). persönliche Mitteilung von H. Fruth, Tropag GmbH, Hamburg vom 5.6.2000 mit Sicherheitsdatenblatt Natriummolybdat Dihydrat (S. Gartiser, ed.

Gartiser, S., Stiene, G. (2000). Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser, UBA Texte 1/00, p. 182. Hydrotox GmbH, Freiburg, Umweltbundesamt, Berlin.

Gerike, P., and Gode P. (1990). The biodegradability and inhibitory threshold concentration of some disinfectants. *Chemosphere* **21**, 799-812.

DOSE: Die Datenbank Dictionary of Substances and their Effects (DOSE), Royal Society of Chemistry

GSBL: Gemeinsame Stoffdatenbank Bund/Länder (behördeninterne Stoffdatenbank, die u.a. auf den Datensätzen von IUCLID, BIG, Rigoletto, Chemis und der UBA-Neustoffdatenbank beruht)

GENE-TOX: Datenbank der Environmental Protection Agency (EPA), verfügbar über die National Library of Medicine

GESTIS: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA) , Sankt Augustin

Groshart, C. P., and Balk, F. (2000). Biocides, p. 110. Association of River Waterworks RIWA, Amsterdam.

Heinl (2001). persönliche Mitteilung vom 08.05.2001, Drew Ameroid Deutschland GmbH mit Sicherheitsdatenblatt zu Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat

Hude, W. v. d., Behm, C., Gürtler, R., and Basler, A. (1988). Evaluation of the SOS chromotest. *Mutation Research* **203**, 81-94.

HSDB: Hazardous Substances Data Base, National Library of Medicine (NLM)

Industrieverband Agrar e.V. (2000). Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

IUCLID: International Uniform Chemical Information Database Herausgegeben vom European Chemicals Bureau, Ispra, Italien

KBwS (1998). Dokumentation wassergefährdender Stoffe. Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.

Klaine, S. J., Cobb, G. P., Dickerson, R. L., Dixon, K. R., Kendall, R. J., Smith, E. E., and Solomon, K. (1996). An ecological risk assessment for the use of the biocide, Dibromonitripropionamide (DBNPA), in industrial cooling systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 21-30.

Klautke, S. B. (2001). Persönliche Mitteilungen vom 04.04.01, BetzDearborn GmbH, Willich sowie Produktunterlagen BetzDearborn, Willich.

Klautke, S. B. (2002). Persönliche Mitteilungen vom 14.01.02, Willich.

Kleinstück, D. (2001). persönliche Mitteilung (Bayer-AG) und technische Berichte SP-IOW-W.0033/99/3 und SP-IOW-W.0034/99/1.

Knepper, T., Driemler, J., Maes, A., Müller, J., and Soßdorf, D. (2002). Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer, UBA-Texte 03/02, ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Umweltbundesamt Berlin.

Kool, H. J., and Hrubec, J. (1986). The influence of an ozone, chlorine and chlorine dioxide treatment on mutagenic activity in (drinking) water. *Ozone Science and Engineering* **8**, 217-234.

Krzeminski, S. F., Brackett, C. F., and Fisher, J. D. (1975a). Fate of microbicidal 3-Isothiazolone compounds in environment: modes and rates of dissipation. *Agricultural and food chemistry* **23**, 1060-1068.

Krzeminski, S. F., Brackett, C. F., and Fisher, J. D. (1975b). Fate of microbicidal 3-Isothiazolone compounds in

environment: products of degradation. Agricultural and food chemistry **23**, 1068-1975.

Krzeminski, S. F., Gilbert, J. T., and Ritts, J. A. (1977). A pharmacokinetic model for predicting residues in fish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology **5**, 157-166.

Maas-Diepeveen, J. L., and Leeuwen, v. C. J. (1988). Toxicity of Methylenebisthiocyanate (MBT) to Several Freshwater Organisms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 517-524.

Marchini, S., Passerini, L., Cesareo, D., and Tosato, M. L. (1988). Herbicidal Triazines: Acute Toxicity on Daphnia, Fish, and Plants and Analysis of its Relationships with Structural Factors. Ecotoxicology and environmental safety, 148-157.

Mayes, M. A., Blanchard, F. A., Hopkins, D. L., and Takahashi, I. T. (1985). Static acute toxicity of dibromonitrilopropionamide and selected degradation products to the fathead minnow (*Pimephales promelas* Rafinesque). Environmental Toxicology and Chemistry **4**, 823-830.

Milanova, E., and Sithol , B. B. (1997). Acute toxicity to fish and solution stability of some biocides used in the pulp and paper industry. Wat. Sci. Tech. **35**, 373-380.

Nikunen, E., Leinonen, R., Kemil inen, B., and Kultamaa, A. (2001). Environmental properties of chemicals, Helsinki, entspricht der schriftlichen Fassung der "Data Bank of Environmental Properties of Chemicals" (EnviChem), Finish Environmental Institute.

Nyholm, N. (1990). Expression of results from growth inhibition toxicity tests with algae. Arch. Environ. Contam. Toxicol. **19**, 518-22.

Paulus, W. (1993). Microbicides for the Protection of Materials. Chapman & Hall, London.

PhysProp: On-Line Datenbank der Syracuse Research Cooperation (SRC) (<http://esc.syrres.com>)

Pilz, U. (1986). Erfahrungen mit dem Bakterientoximeter bei der Untersuchung giftstoffhaltiger Lösungen und schadstoffbelasteter Wasserproben. Vom Wasser **66**, 85-96.

Reifferscheid, G. H., J. (1996). Validation of the SOS/umu test using test results of 486 chemicals and comparison with the Ames test and carcinogenicity data. Mutation Research **369**, 129 - 145.

RIGOLETTO: Interne Stoffdatenbank der Geschäftsstelle der KBwS, verfügbar über interne Stoffdatenbank der Behörden GSBL.

Rippen, G. E. (1990-2002). Handbuch Umweltchemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. ecomed Verlagsgesellschaft.

Roth, L. (2002). Wassergef hrdende Stoffe. Loseblattsammlung. ecomed-Verlag, Landsberg.

RTECS: Register of Toxic Effects of Chemical Substances, National Institut for Occupational Safety and Health, NIOSH

Sakagami, Y., Yamazaki, H., Ogasawara, N., Yokoyama, H., Ose, Y., and Sato, T. (1988). The evaluation of genotoxic activities of disinfectants and their metabolites by umu test. Mutation Research **209**, 155-160.

Sargent, C. J., Bowman, J. C., and Zhou, J. L. (2000). Levels of antifoulant irgarol 1051 in the Conwy Marina, North Wales. Chemosphere **41**, 1755-1760.

Schoester, D. (2001). persönliche Mitteilung vom 27.06.01, Thor Chemie GmbH und Pr fbericht CHE 1224-1154-042 vom 10.2.96.

Scribner, H. E., McCarthy, K.L., Moss, J. N., Hayes, A. W., Smith, J. M., Cifone, M. A., Probst, G. S., Valencia, R. (1983). The genetic toxicology of Kathon biocide, a mixture of 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 2-methyl-4-isothiazolin-3-one. Mutation Research **118**, 129-152

- Shazili, N. A. M., and Pascoe, D. (1986). Variable sensitivity of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) eggs and alevins to heavy metals. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **36**, 468-474.
- Taylor, P. A. (1993). An evaluation of the toxicity of various forms of chlorine to *Ceriodaphnia dubia*. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 925-930.
- UNEP (ohne Jahresangabe). Screening Information data set for high production volume chemicals: ATMP, pp. 301-368. International Register of Potentially toxic chemicals, Genf.
- Verschueren, K. (1996). Handbook of environmental data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 2064
- Voets, J. P., Pipyn, P., Lancker, P. v., and Verstraete, W. (1976). Degradation of Microbicides under Different Environmental Conditions. *Jornal of appl. Bact.* **40**, 67-72.
- Wagner, R. K., G. (1990). Laboruntersuchungen zur Hemmung der Nitrifikation durch spezielle Inhaltsstoffe industrieller und gewerblicher Abwässer. *Gwf - wasser/abwasser* **131**, 165 - 177.
- Wallhäußer, K. H. (1995). Praxis der Sterilisation-Desinfektion-Konservierung. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Weindel, E. (2001). persönliche Mitteilung vom 08.05.2001, BK Giulini Chemie, Ludwigshafen mit Sicherheitsdatenblatt zu Ammoniumbromid und 2-Methyl-thio-4-tert.butylamino-6-cyclo-propylamino-s-triazin.
- Wortmann, A. (2000). persönliche Mitteilung vom 22.08.2000, Finctec GmbH, Hamm mit Sicherheitsdatenblatt zu Polyhexamethylen-biguanid.
- Wühl-Coutuier, G. (2001). persönliche Mitteilung vom 04.09.2000, Thor GmbH mit Sicherheitsdatenblättern zu Isothiazolinonen.
- Zöllner, H., A., K., Youssef, P., Youssef, U., and Adrian, V. (1995). Orientierende Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von ausgewählten mikrobiziden Wirkstoffen. *Hyg. Med.* **20**, 401-407.