

Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und
Reaktorsicherheit

Forschungsbericht 106 01 076

**Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien
(Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat;
Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)**

von

Dr. André Leisewitz
Dr. Winfried Schwarz

Öko-Recherche
Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH
Frankfurt/Main

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Dezember 1997

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 106 01 076	2.	3.
4. Titel des Berichts Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)		
5. Autor(en) Dr. André Leisewitz; Dr. Winfried Schwarz		8. Abschlußdatum 1.12.1997
		9. Veröffentlichungsdatum März 1998
6. Durchführende Institution Öko-Recherche. Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH Kaiserstr. 61 D-60329 Frankfurt/M.		10. UFOPLAN-No. 106 01 076
		11. Seitenzahl IV + 163
7. Fördernde Institution Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin		12. Literaturangaben 300
		13. Tabellen und Diagramme 55
		14. Abbildungen
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Die vorliegende Studie untersucht die Stoffströme für drei Substanzen bzw. Substanzgruppen, bei denen in vitro und z.T. in vivo endokrine (östrogene) Wirkung nachgewiesen worden ist und die als Industriechemikalien Bedeutung haben: Bisphenol A (BPA); Dibutylphthalat (DBP) bzw. Benzylbutylphthalat (BBP) sowie Nonylphenol (NP) bzw. Alkylphenoethoxylate (APEO). Untersucht werden unter Berücksichtigung von Import/Export Produktion und inländischer Verbrauch (zur Weiterverarbeitung sowie in Endprodukten) dieser drei Chemikalien(gruppen) in der Bundesrepublik Deutschland 1995 sowie Freisetzungs- und Entsorgungswege. Es werden anhand der hierzu erhobenen Daten möglicherweise umweltrelevante Emissionspfade und -mengen abgeschätzt. Produktionsmengen: BPA 210.000 Tonnen, DBP/BBP 30.600 Tonnen, NP 23.100 Tonnen. Hauptverwendungen: BPA fast ausschließlich als Vorprodukt für Polycarbonat (70%) bzw. Epoxidharze (30%). DBP/BBP: Weichmacher zu zwei Dritteln für PVC sowie für Dispersionen, Lacke/Farben, Klebstoffe (DBP) bzw. Polysulfiddichtmassen u.a. (BBP). NP: zu über 80 % Vorprodukt für APEO, sonst für Phenolharze u.a. Emissionen: Von Bedeutung sind in erster Linie nicht die Produktionsstätten, sondern Produkte, die die genannten Substanz(gruppen) in nicht umgesetzter Form bzw. als Additive oder in Verbindungen enthalten, aus denen sie leicht freigesetzt werden können (NP aus APEO). Die im Rahmen der Studie „identifizierbaren“ Emissionen/a liegen bei BPA in der Größenordnung von unter 20 Tonnen, bei DBP/BBP werden sie auf 500 - 800 Tonnen geschätzt, bei NP auf über 200 Tonnen.		
17. Schlagwörter Endokrin wirksame Umweltchemikalien; endocrine disruptor; Umwelthormone; Bisphenol A; Dibutylphthalat; Benzylbutylphthalat; Nonylphenol; Alkylphenoethoxylate		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 106 01 076	2.	3.
4. Report Titel Materials flow analysis of major endocrine disrupting industrial chemicals (bisphenol A; dibutyl phthalate/benzyl butyl phthalate; nonylphenol/alkylphenol ethoxylates)		
5. Author(s) Dr. André Leisewitz; Dr. Winfried Schwarz		8. Report Date 1.12.1997
		9. Publication Date March 1998
6. Performing Organisation Öko-Recherche. Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH Kaiserstr. 61 D-60329 Frankfurt/M.		10. UFOPLAN-Ref.No. 106 01 076
		11. No. of Pages IV + 163
7. Sponsoring Agency Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin		12. No. of References 300
		13. No. of Tables, Diagrams 55
		14. No. of Figures
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The present study examines the materials flow of three substances (or groups thereof) for which endocrine (estrogenic) activity has been demonstrated in vitro and in some cases in vivo: bisphenol A (BPA); dibutyl phthalate (DBP) or benzyl butyl phthalate (BBP); and nonylphenol (NP) or alkylphenol ethoxylates (APEO). The study addresses the production and domestic consumption (for further processing and in final products) of these three chemicals/groups in Germany in 1995, taking account of imports/exports, and also the pathways for release and disposal. The data acquired is used to assess emission paths and volumes of potential environmental relevance. Production volume: BPA 210,000 tonnes, DBP/BBP 30,600 tonnes, NP 23,100 tonnes. Principal applications: BPA almost exclusively as a pre-product for polycarbonate (70%) and epoxy resins (30%). DBP/BBP as softening agents, two thirds for PVC but also dispersions, paints, adhesives (DBP) and polysulphide sealant et al. (BBP). NP over 80% pre-product for APEO, remainder for phenol resins et al. Emissions: Production sites are not the main factor, but rather products which contain these substances/groups in unconverted form and as additives or else in compounds from which they are readily released (NP from APEO). The annual emissions „identifiable“ within the study amount to less than 20 tonnes for BPA. They are estimated at 500 - 800 tonnes for DBP/BBP, and over 200 tonnes for NP.		
17. Keywords Environmental chemicals with endocrine activity; endocrine disruptor; environmental hormones; bisphenol A; dibutyl phthalate; benzyl butyl phthalate; nonylphenol; alkylphenol ethoxylates		
18. Price	19.	20.

Inhalt

Zusammenfassung	1
1. Fragestellung	1
2. Erfassung der Stoffstromdaten - Methode, Darstellung	1
3. Stoffeigenschaften der untersuchten Substanzen bzw. Substanzgruppen	3
4. Die Massenströme	3
5. Stoffverwendungen	5
6. Emissionen	9
7. Entsorgungswege	12
8. Schlußbemerkung	12
Danksagung	14
I. Bisphenol A	15
1. Allgemeine Angaben	16
1.1 Stoffcharakterisierung	16
1.2 Verteilungsverhalten	16
1.3 Ökotoxikologische Daten	17
1.4 Endokrine Effekte von BPA und BPA-Derivaten	18
1.5 Herstellung	20
1.6 Verwendung	21
1.7 Freisetzung und Umweltverhalten	21
2. Produktion und Verbrauch von Bisphenol A in Deutschland 1995	23
3. BPA-Verwendungen	25
3.1 BPA-Polycarbonat	25
3.1.1 Polycarbonat-Herstellung	25
3.1.2 Polycarbonat-Anwendungen	26
3.1.3 Exkurs: Migrationsverhalten und BPA-Freisetzung aus Polycarbonat	27
3.2 BPA-Epoxid-Harze	29
3.2.1 Herstellung von BPA-Epoxidharzen	30
3.2.2. Epoxidharz-Produkte	31
3.3 BPA-Harze im Bereich der zahntechnischen Anwendung	33
3.3.1 Zahntechnische Komposite und Versiegelungsmaterialien auf BPA-Basis	33
3.3.2 Östrogene Wirksamkeit der Komposite und Versiegelungsmassen	34
3.3.3 Mengenabschätzung	35
3.4 BPA-Epoxidharze zur Innenlackierung von Blechverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel	35
3.4.1 Innenlackierung von Metallverpackungen	36
3.4.2 Epoxidharze und Organosol-Lacke für Innenlackierung - Mengenabschätzung	36
3.4.3 Migrationsverhalten und Kontaminationsquellen	39
3.4.4 Exkurs: Grenzwertproblem bei BPA und BADGE	41

II	Inhalt
3.5 Sonstige Verwendung von BPA	42
3.5.1 Tetrabrombisphenol A (TBBA)	43
3.5.2 BPA als Stabilisator/Alterungsschutzmittel bei HT-Kabeln und Reifen	45
3.5.3 BPA als Entwicklersubstanz/Coreaktant in Thermopapieren	45
4. Entsorgungswege BPA-basierter Produkte	49
5. Freisetzungspfade	51
5.1 Polycarbonat	52
5.2 Epoxidharz	52
5.3 Sonstige Verwendungen	53
5.4 Deponat	53
6. Zusammenfassung	55
7. Literatur und Quellennachweise (Bisphenol A)	57
II. Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat	63
1. Allgemeine Angaben	64
1.1 Stoffcharakterisierung	64
1.2 Verteilungsverhalten	67
1.3 Ökotoxikologische Daten	69
1.4 Endokrine Effekte von Phthalaten	70
1.5 Herstellung und Weiterverarbeitung	72
1.6 Verwendung	73
1.7 Freisetzung und Umweltverhalten	74
2. Produktion und Verbrauch	76
3. Verwendungen	78
3.1 Anwendungsfelder von Phthalaten	78
3.2 Anwendungsfelder von DBP und BBP	81
3.2.1 DBP	81
3.2.1.1 DBP-Polymer-Anwendungen	81
3.2.1.2 DBP-Anwendungen in Farben, Dispersionen, Lacken und Klebstoffen	82
3.2.1.3 Sonstige DBP-Anwendungen	83
3.2.2 BBP	83
3.2.2.1 BBP als Weichmacher in PVC-Fußböden	83
3.2.2.2 BBP als Weichmacher in Polysulfid-Dichtmassen	84
3.2.2.3 Sonstige BBP-Anwendungen	85
3.2.3 Inlandsverbrauch in Produkten	85
4. Entsorgungswege	86

Inhalt	III
5. Freisetzungspfade	88
5.1 Untersuchungen zu Phthalatfreisetzung und Emissionsfaktoren	88
5.1.1 ECPI-Studie	88
5.1.2 Hoffmann-Studie	90
5.1.3 Facit	92
5.2 Phthalat-Emissionen (Phthalate insgesamt, DBP, BBP) bei der Herstellung	92
5.2.1 Phthalate insgesamt	92
5.2.2 DBP/BBP	92
5.3 Emissionen beim Transport	93
5.3.1 Phthalate insgesamt	93
5.3.2 DBP/BBP	93
5.4 Emissionen bei der Verarbeitung	93
5.4.1 Compoundierung	93
5.4.2 Weiterverarbeitung	94
5.4.2.1 Abluftreinigung bei PVC-Verarbeitern	95
5.4.2.2 Weichmacherverluste bei der Weiterverarbeitung	96
5.4.3 Verarbeitungsbedingte Emissionen nach Abluftbehandlung	97
5.4.3.1 Phthalate insgesamt (PVC-Verarbeitung)	97
5.4.3.2 DBP/BBP	99
5.5 Emissionen aus Produkten	100
5.5.1 Emissionsraten für DBP und BBP aus Produkten	101
5.5.2 Emissionsraten für Phthalate aus Abfall.	102
5.6 Gesamtemissionen	102
6. Zusammenfassung	104
Literatur und Quellennachweise (Phthalate)	105
III. Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate	111
1. Allgemeine Angaben	112
1.1 Stoffcharakterisierung	112
1.2 Verteilungsverhalten	113
1.3 Ökotoxikologische Daten	114
1.4 Endokrine Effekte von Nonylphenol und Octylphenol und ihren Ethoxylaten	114
1.5 Herstellung, Weiterverarbeitung und Verwendung von Alkyl- und Nonylphenolen	115
1.5.1 Produzenten in Europa und der Bundesrepublik	115
1.5.2 Verfahren, Weiterverarbeitung	116
1.6 Freisetzung und Umweltverhalten	117
2. Produktion und Verbrauch von Alkylphenol und Alkylphenoethoxylaten	118
2.1 Übersicht Westeuropa 1995	118
2.2 Übersicht Deutschland 1995	119

3. Verwendungen	121
3.1 Antioxidantien, Additive, Öl- und Mineralölzusätze	122
3.2 Alkylphenolharze	124
3.3 Alkylphenoethoxylate: Verbrauchstrend und Verwendungsstruktur	125
3.3.1 Alkylphenol/Alkylphenoethoxylate - Ausgangsmengen	126
3.3.2 Hauptanwendungen: Trend und Branchenaufschlüsselung	126
3.3.3 APEO-Verbrauchsschätzung für 1995	129
3.4 Alkylphenoethoxylate: Verwendungsstruktur nach Produkten und Branchen	132
3.4.1 Emulsionspolymerisate	132
3.4.1.1 Dispersionsfarben und -lacke	133
3.4.1.2 APEO in Emulsionspolymerisaten insgesamt	134
3.4.2 Emulgatoren in Pflanzenschutzmitteln (PSM)	136
3.4.3 Produkte der Bauchemie	137
3.4.4 Produkte der Mineralölindustrie	139
3.4.5 Sonstige Anwendungsbereiche von APEO	141
3.4.5.1 Ölförderung/Offshore-Chemikalien	142
3.4.5.2 Textil- und Lederhilfsmittel	143
3.4.5.3 Industriereiniger	143
3.4.5.4 Hilfsmittel für die Kunststoffindustrie, Farben- und Lackherstellung	144
3.4.5.5 Hilfsmittel für die Zellstoff- und Papierindustrie	144
3.4.5.6 Flockungshilfsmittel für Kläranlagen	144
3.4.5.7 Medizinische und veterinärmedizinische Produkte	144
3.4.5.8 Weitere Verwendungen	145
3.5 Gesamtverbrauch Alkylphenol in Produkten	146
4. Entsorgungswege	147
5. Freisetzungspfade	149
5.1 Emissionen bei Herstellung und Verarbeitung von Alkylphenolen	149
5.2 Emissionen aus Produkten	150
6. Zusammenfassung	153
7. Literatur und Quellennachweise (Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)	154
Tabellenverzeichnis	161

Zusammenfassung

1. Fragestellung

Seit den Untersuchungen von Dodds und Lawson in den dreißiger Jahren ist bekannt, daß einzelne Industriechemikalien auf das Hormonsystem wirken und endokrine Effekte auslösen können. Heute sind mehrere hundert Chemikalien mit östrogenen Aktivität bekannt. Bei den meisten handelt es sich um phenolische bzw. aromatische Verbindungen.

Aber erst seit wenigen Jahren werden schon seit längerem beobachtete Reproduktionsschäden bei wildlebenden Tieren und epidemiologische Befunde über die Zunahme von Hodenkrebs, von Genitalanomalien und von Veränderungen bei Spermienzahl und -qualität beim Menschen mit einer möglichen Wirkung von „Umwelthormonen“ in Verbindung gebracht und öffentlich diskutiert. Als besonders problematisch erscheinen dabei die endokrine Wirkung schon geringer Konzentrationen von Umweltchemikalien in sensiblen Entwicklungsphasen von Organismen und die in ihrer Bedeutung bisher ungeklärte Möglichkeit kombinatorischer Wirkung verschiedener Substanzen.

Um die gegenwärtig diskutierten Hypothesen über einen Zusammenhang zwischen Umweltchemikalien und Störungen im endokrinen System näher prüfen zu können, sind neben Untersuchungen über Wirkmechanismen und -potenzen der Substanzen sowie ihr Vorkommen in der Umwelt und neben einer systematischeren Erfassung von Effekten bei Tieren und Menschen auch Kenntnisse über die Stoffströme von Verbindungen notwendig, für die eine endokrine Wirksamkeit im Experiment gefunden wurde.

Die vorliegende Studie untersucht für 1995 die Stoffströme für drei solcher Substanzen bzw. Substanzgruppen, die als Industriechemikalien Bedeutung haben und in einer Größenordnung von 10 bis 200 Kilotonnen pro Jahr in der Bundesrepublik Deutschland produziert werden. Es handelt sich um Bisphenol A, das im wesentlichen als Vorprodukt für Polycarbonate und Epoxidharze Verwendung findet, um Dibutylphthalat (DBP) und Benzylbutylphthalat (BBP), zwei Weichmacher, die zu zwei Drittel für PVC-Weichmachung eingesetzt werden, und um Nonylphenol, das einen Ausgangsstoff für Phenolharze, hauptsächlich aber für Nonylphenolethoxylate darstellt, die als Emulgatoren mit tensidischer Wirkung Verwendung finden.

Es wird untersucht, wofür und in welchen Mengen die Verbindungen produziert werden, in welchen Produkten sie enthalten sind, wo mit Umweltemissionen zu rechnen ist und wie die Entsorgungswege aussehen.

2. Erfassung der Stoffstromdaten - Methode, Darstellung

Über Produktionsmengen, Verwendungsstruktur und Entsorgungswege der genannten Industriechemikalien liegen nur z.T. Daten aus der amtlichen Produktionsstatistik vor, die auf Meldungen der Unternehmen zurückgehen. Für die Stoffstromanalyse wurden

diese Daten in Direktrecherchen beim Statistischen Bundesamt erfaßt und berücksichtigt. Im Vordergrund stand jedoch die Erhebung von Daten zu Produktion, Verarbeitung und Verwendung bei den Unternehmen, die sie produzieren, die mit den entsprechenden Chemikalien bzw. Verarbeitungsprodukten handeln oder die die entsprechenden Produkte als „Endverbraucher“ einsetzen. Daneben wurden Angaben von Industrieverbänden herangezogen.

Dabei erwies sich die Aufschlüsselung der wichtigsten Anwendungsbereiche der verarbeiteten Rohstoffe nach Branchen und der jeweiligen Produktgruppen als Hauptproblem. Durch die Kombination von Herstellerangaben und von Angaben von Unternehmen, die die einzelnen Produktmärkte beliefern, konnten hier jedoch relativ konsistente Daten gewonnen werden. Diese Aufschlüsselung des Stoffstroms für einzelne Produktbereiche ist notwendig, wenn Emissionsquellen näher „eingekreist“ werden sollen. Denn für alle untersuchten Substanzen erwiesen sich, wenn auch in sehr unterschiedlichem Maße, die Produkte, in denen sie enthalten bzw. verarbeitet sind, als die entscheidende Emissionsquelle.

Die Daten zu Emissionen beruhen gleichfalls auf Herstellerangaben bzw. auf Schätzungen anhand ihrer Angaben sowie auf Auskünften von Experten und der Fachliteratur. Empirisch begründete Studien über Emissionsströme der untersuchten Verbindungen liegen nur für Einzelbereiche vor. Für viele Anwendungsbereiche waren keine Informationen verfügbar. Die Angaben beziehen sich daher nur auf identifizierbare Emissionen und müssen als untere Schätzwerte angesehen werden.

Die quantitativen Angaben zu den Entsorgungswegen beziehen sich auf den Jahresverbrauch der jeweiligen Substanzen für die Erzeugung von Produkten, die im Inland verwendet werden, nicht auf den real in Gebrauch befindlichen Stock an Erzeugnissen, der, soweit es sich um langlebige Kunststoffprodukte handelt, den jährlichen Neuzugang deutlich übersteigt. Bei den Angaben zur Entsorgung handelt es sich nur um sehr grobe Abschätzungen von Größenordnungen, die sich zudem in Zukunft mit dem Greifen der TA Siedlungsabfall deutlich verändern dürften.

Die Stoffströme werden für die untersuchten Umweltchemikalien nach einem einheitlichen, fünfstufigen Schema dargestellt. Ermittelt wurden (1) die inländischen Produktionsmengen, (2) der inländische Produktionsverbrauch, d.h. die im Inland verarbeiteten Stoffmengen, (3) der inländische Produktverbrauch, d.h. die im Inland in Produkten zum Endverbrauch verbleibenden Mengen, (4) die Entsorgungsmengen sowie (5) die identifizierbaren Emissionen aus dem gesamten Produktionsprozeß (Herstellung, Verarbeitung, Transport) und aus den Produkten.

Bei allen drei Stoffgruppen findet ein ausgeprägter Außenhandel sowohl mit der Rohware wie mit Verarbeitungsprodukten (Zwischen- und Endprodukte) statt. Er führt, gemessen an der inländischen Produktionsmenge, auf allen Stufen zu einem Nettoabfluß ins Ausland. Dieser Außenhandel wurde ebenfalls soweit wie möglich berücksichtigt und abgeschätzt.

3. Stoffeigenschaften der untersuchten Substanzen bzw. Substanzgruppen

Bei den drei auf ihren Stoffstrom hin untersuchten Substanzen handelt es sich, wie bei den meisten Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung, um aromatische Verbindungen. Bisphenol A und Nonylphenol sind Phenolabkömmlinge, die beiden Phthalate sind Ester der 1,2-Benzoldicarbonsäure.

Für Bisphenol A und Nonyl- bzw. Octylphenol liegen eindeutige Hinweise auf schwache östrogene Wirkung aus in-vitro- und in-vivo-Experimenten vor. Für die beiden Phthalate sind entsprechende Befunde nur aus in-vitro-Experimenten bekannt, die als widersprüchlich gelten und in-vivo nicht reproduziert werden konnten. (Generationsübergreifende reproduktionstoxische Effekte von BBP und DBP, die in in-vivo-Experimenten gefunden wurden, gelten nicht als spezifischer Nachweis von östrogenen Wirkung, stehen andererseits aber im Einklang mit einer solchen Hypothese.) Die experimentell in-vitro bestimmten östrogenen Wirkpotenzen der drei Verbindungen liegen, gemessen an 17 β -Östradiol, um den Faktor 10^{-4} - 10^{-6} niedriger.

Nonylphenol ist gegenüber allen geprüften Organismen toxisch; DBP wird von den Herstellern als reproduktionstoxisch eingestuft, für BBP wird dies als Möglichkeit angenommen. Bisphenol A scheint für Mikroorganismen kaum, für höhere Organismen jedoch in vielen Fällen toxisch zu sein. Dies sind Gründe dafür, daß alle drei Substanzen auf die Prioritätenliste gemäß EWG-Verordnung 793/93 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe gesetzt wurden.

Hinsichtlich ihres Abbauverhaltens unterscheiden sich die drei Substanzen deutlich. Bisphenol A ist biologisch gut, abiotisch kaum abbaubar. Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat sind als vergleichsweise kurzkettige Phthalate aerob wie anaerob relativ rasch biologisch abbaubar. Nonylphenol ist dagegen stabil. Es kann aus Nonylphenolethoxylaten durch biologischen Abbau freigesetzt werden.

Betrachtet man das Verteilungsverhalten der drei Substanzen, so sind alle drei kaum oder nur mäßig wasserlöslich. Da die Alkylphenolethoxylate sich dank ihrer polaren Eigenschaft gut im Wasser lösen, werden sie zu einer Eintragsquelle von Nonylphenol in Gewässer. Die Affinität aller drei Verbindungen zu organischem Material (Octanol-Wasser-Verteilung) ist hoch. Bei Freisetzung ist, vom Bisphenol A über Nonylphenol zu den Phthalaten ansteigend, Bindung an Boden und Sediment zu erwarten.

Untersuchungen für die Bundesrepublik zeigen, daß die Phthalate und Nonylphenol als gewässerrelevant anzusehen sind. Für Bisphenol liegen faktisch keine Befunde vor.

4. Die Massenströme

Die Massenströme für alle drei untersuchten Substanzen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie beziehen sich auf allen Stufen - Produktion, Weiterverarbeitung zu Produkten, Verbrauch in Endprodukten, Emissionen und Entsorgungswege - auf die Bundesrepublik Deutschland 1995.

Unter „Produktion“ wird dementsprechend die inländische Erzeugung von Rohware verstanden. Die Rubrik „Verarbeitung“ erfaßt die im Inland zu Zwischen- oder Endprodukten weiterverarbeitete Rohware, d.h. den Produktionsverbrauch; die Differenz zur Erzeugung ergibt sich aus dem Außenhandelsaldo von Export und Import. Unter „Endprodukte“ wird der Verbrauch an umgesetzter Substanz in Fertigware im Inland verstanden (Produktverbrauch); auch hier ergibt sich die Differenz zu den vorhergehenden Stufen aus dem Außenhandel. Bei „Verarbeitung“ und bei „Endprodukten“ handelt es sich mithin nicht nur um Erzeugnisse, die in der Bundesrepublik produziert worden sind, sondern z.T. auch um importierte Rohware zur Weiterverarbeitung bzw. importierte Endprodukte zum Verbrauch im Inland. Da für eine Reihe von Produkten sowie generell für die Entsorgungsphase keine Emissionsschätzungen möglich waren, wird von „identifizierbaren Emissionen“ gesprochen.

Tab. 1: Stoffstromdaten Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Bundesrepublik Deutschland 1995, in Tonnen			
Stufe¹	Bisphenol A	DBP/BBP	Nonylphenol
Produktion	210.000	30.600	23.100
Verarbeitung	190.000	22.800	14.000
Endprodukte	120.000	21.500	5.400
Identifizierbare Emissionen	15	650	210
Entsorgungswege			
- Deponat	67.400	16.200	3.500
- Verbrennung	46.900	5.300	1.800

¹ Die Stufen beziehen sich auf Produktion, Weiterverarbeitung zu Produkten, Verbrauch in Endprodukten, Emissionen und Entsorgungsmengen im Inland. In Verarbeitung und Endprodukte geht auch Importware ein. Differenzen zwischen den Stufen ergeben sich aus dem Außenhandelssaldo.

Bisphenol A wurde 1995 in einer Größenordnung von 210.000 Tonnen in der Bundesrepublik produziert. Alleinige Hersteller sind die Bayer AG (Krefeld-Uerdingen) und die Dow Deutschland Inc. (Rheinmünster). Der deutsche Anteil an der westeuropäischen Produktion liegt bei 50 Prozent. Beim Bisphenol gibt es nur einen geringen Import, und die Rohware wird auch nur zu etwa 10 Prozent exportiert. Die Masse des Produkts wird in der Bundesrepublik weiterverarbeitet. Bedeutender ist dagegen der Export bei der verarbeiteten Ware. Nur 57 Prozent des umgesetzten Bisphenol A verbleiben per saldo in im Inland verbrauchten Produkten.

Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat wurden 1995 in einer Größenordnung von 21.600 bzw. 9.000 Tonnen, zusammen knapp 31.000 Tonnen, erzeugt. DBP wurde 1995 von vier Herstellern geliefert (BASF AG, BAYER AG, Buna GmbH und Hüls AG); bei DBP war die BAYER AG der einzige inländische Produzent. Nimmt man beide Phthalate zusammen, so liegt der Inlandsverbrauch in Endprodukten bei rd. 70 Prozent der Produktionsmenge.

Nonylphenol wurde ausschließlich von der Hüls AG erzeugt. Der Import von Rohware ist sehr gering, der Export mit 40 Prozent der Erzeugung beachtlich. Von der im Inland zu Endprodukten weiterverarbeiteten Menge Nonylphenol wird noch einmal die gleiche Menge mit Fertigware exportiert, so daß zum Endverbrauch im Inland per saldo weniger als ein Viertel der erzeugten Rohware verbleiben. Nonylphenol ist insofern die exportintensivste der untersuchten Substanzen.

Von Interesse ist nunmehr, zu welchen Produkten die Rohware verarbeitet wird und wie der Inlandsverbrauch entsprechender Produkte für 1995 aussieht.

5. Stoffverwendungen

Die wichtigsten Strukturdaten hinsichtlich der inländischen Verarbeitung der Rohware zu Zwischen- und Fertigprodukten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Mengenangaben beziehen sich auf die umgesetzte bzw. verarbeitete Substanzmenge.

Tab. 2: Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Verarbeitungsmenge nach Hauptverwendungen, 1995 in Tonnen und Prozent		
Substanz/Hauptverwendung	Tonnen	Prozent
Bisphenol A		
Polycarbonat	133.000	70
Epoxidharz	56.000	30
andere Verwendungen	700	
insgesamt	190.000	100
Dibutylphthalat		
Polymere/PVC	7.000	65
Dispersionen, Lacke/Farben, Klebstoffe	3.300	30
andere Verwendungen	500	5
insgesamt	10.800	100
Benzylbutylphthalat		
PVC	7.200	60
Polysulfiddichtmassen	3.600	30
andere Verwendungen	1.200	10
insgesamt	12.000	100
Nonylphenol		
Alkylphenol-Ethoxylate	11.500	82
Phenolharze	1.800	13
andere Verwendungen	800	5
insgesamt	14.000	100

Bisphenol A (BPA) ist ein polymerisationsfähiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Kunststoffen. Das in der Bundesrepublik produzierte BPA wird fast vollständig zu Polycarbonat (ca. 70 Prozent) und Epoxidharz (ca. 30 Prozent) umgesetzt.

Nichtpolymerisiertes BPA findet in einigen Spezialbereichen als Additiv Verwendung

(Farbentwicklungskomponente in Thermopapier, Antioxidans bei Hochtemperaturkabeln und Reifen; Umsetzung zu Tetrabrombisphenol A als Flammschutzmittel).

Das in Polycarbonat bzw. Epoxidharz umgesetzte Bisphenol A ist chemisch fest gebunden. Der Restmonomeregehalt wird als gering (ppm-Bereich) angegeben. Polycarbonate sind sehr stabile Kunststoffe, die in vielen Bereichen als Konstruktionswerkstoffe verwendet werden (Platten, Scheiben, Folien, Hohlkörper, Behälter für Lebensmittel, medizinische Zwecke u.a.). Bei Epoxid-Harzen handelt es sich um flüssige Harze, die unter Zugabe von Härtern zu gleichfalls harten, unlöslichen und chemikalienbeständigen Kunststoffen ausreagieren, die besonders als Kleb-, Lack- und Gießharze eingesetzt werden. Hauptverwendungen sind Oberflächenbeschichtungen, darunter auch die Innenbeschichtung von Metallverpackungen (Getränke-, Konservendosen). BPA ist außerdem Ausgangsprodukt für die Herstellung von epoxidharzähnlichen zahntechnischen Kompositen (Füll- und Versiegelungsmassen).

BPA, das als Additiv für Thermopapier, bei Hochtemperaturkabeln und bei Gummireifen eingesetzt wird, ist nicht chemisch gebunden und wird daher leichter freigesetzt.

Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat sind zwei sog. äußere Weichmacher, die Kunststoffen beigemischt werden, um deren Flexibilität und Viskosität zu beeinflussen, und die gleichfalls nicht chemisch, sondern nur physikalisch gebunden werden.

DBP ist ein vergleichsweise flüchtiges, kurzkettiges Phthalat, das hauptsächlich (65 Prozent) bei PVC als „fast fusing“ Weichmacher-Komponente eingesetzt wird, d.h. als die am schnellsten mit PVC reagierende „Gelierhilfe“. Wegen seiner Flüchtigkeit ist DBP z.T. durch andere Phthalate ersetzt worden. 30 Prozent der DBP-Anwendungen entfallen auf Lacke, Dispersionen und Klebstoffe. DBP verbessert die Temperatur-, Fließ- und mechanischen Eigenschaften von Lack. In Dispersionen (Beschichtungsmaterial, Farben, Weißleim) wird es u.a. zur Verbesserung der Filmbildung beigegeben. Bei Klebstoffen, insbesondere Polyvinylacetatklebern, erhöht es deren Elastizität und Fließfähigkeit.

BBP ist ein relativ teurer Spezialweichmacher, der ebenfalls gut als Gelierhilfe für PVC geeignet ist und die Alterungsbeständigkeit von Kunststoff erhöht. In Fußbodenbelägen, der Domäne von BBP im PVC-Bereich (60 Prozent der Anwendungen), wird es auch wegen seiner schmutzabweisenden Wirkung verwendet. Mit ca. 30 Prozent sind Polysulfiddichtmassen der zweite Hauptverbraucher von DBP. Solche Dichtmassen werden für Isolierglasfenster sowie im Beton-Hochbau und im sonstigen Baubereich eingesetzt, wo Boden und Grundwasser gegen Chemikalien abgedichtet werden müssen. BBP ist hier ein Standardweichmacher, der auf Grund seiner „sperrigen“ Struktur vergleichsweise fest in die Polymermatrix eingebunden ist.

Beide Phthalate werden außerdem in geringer Menge Weichmachergemischen für zahlreiche andere Kunststoffanwendungen zugesetzt.

Auf Nonylphenol entfallen rd. 70 Prozent der in der Bundesrepublik erzeugten Alkylphenolmenge. Es wird zu einem geringen Teil (13 Prozent) zu Nonylphenolharz weiterverarbeitet. Solche Phenolharze werden als Klebrigmacher in der Gummiindustrie, zur Erhöhung der Klebrigkeit, Binde- und Wärmefestigkeit von Klebstoffen und bei Lacken besonders als Härter für Epoxidharze eingesetzt, die vor allem bei der Innenlackierung von Blechverpackungen Verwendung finden.

Bei den sonstigen Verwendungen von Nonylphenol dominiert die Herstellung des kommerziell und technisch wichtigen Additivs Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP), das für Lebensmittelkontakt zugelassen ist und als Co-Stabilisator bei PVC und anderen Kunststoffen eingesetzt wird.

Mit über 80 Prozent geht die Masse des Nonylphenol in die Ethoxylierung. Bei den Alkylphenoethoxylaten (APEO) handelt es sich fast ausnahmslos um Nonylphenolverbindungen. APEO sind grenzflächenaktive, nichtionische Tenside, die emulgierende bzw. dispergierende Wirkung haben und für äußerst vielfältige Anwendungen geeignet sind.

Auf der Stufe der Weiterverarbeitung wurden von den APEO rd. 50 Prozent als Emulgatoren für Emulsionspolymerisate auf Basis von Styrol-Butadien, Styrol-Acrylat, reinen Acrylat- oder PVC-Systemen eingesetzt. Die Produktpalette umfaßt Kunststoffbeschichtungen (Papierbeschichtungen, Textilbeschichtungen/Teppichrücken), Dispersionsfarben und Lacke, Klebstoffe, Dichtungsmassen u.ä. Produkte. Der Emulgator-Gehalt solcher Dispersionen kann sehr unterschiedlich sein und liegt im Durchschnitt bei rd. 1,5 Prozent.

Die andere Hälfte der weiterverarbeiteten APEO verteilt sich auf ganz unterschiedliche Produktbereiche, wobei auch hier die Emulgator-Wirkung im Vordergrund steht. In Pflanzenschutzmitteln dienen sie als Formulierungshilfsmittel (Spritzmittel-Konzentrate). In bauchemischen Produkten finden sie sich ebenfalls als Formulierungshilfsmittel in Betonzusätzen wie Luftporen- und Schaumbildnern sowie in Formtrennmitteln und bei Wachs- und Bitumenemulsionen. In Erzeugnissen der Minerölindustrie sind sie als Additive, Emulgatoren und Dispergiermittel bei Kühlschmierstoffen, Schmier- und Hydraulikölen sowie bei Motorölen enthalten. Weiter sind zu nennen: Offshore-Chemikalien (Hilfsmittel der Ölförderung), Textil- und Lederhilfsmittel, Industriereiniger, Hilfsmittel für die Herstellung von Kunststoffen, Farben und Lacken, Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie, Flockungshilfsmittel für Kläranlagen sowie medizinische und veterinärmedizinische Produkte.

Tab. 3 gibt eine Übersicht zur Stoffverwendung auf der Ebene der im Inland 1995 abgesetzten Endprodukte. Die APEO sind hier als gesonderte Gruppe aufgeführt und aufgeschlüsselt. Quantitative Differenzen zwischen Tab. 2 und 3 ergeben sich aus dem Außenhandel.

Während beim Bisphenol A und bei den Phthalaten keine wesentlichen qualitativen Unterschiede in der Verwendungsstruktur auf den beiden Stufen Verarbeitung (Produktionsverbrauch) und Endprodukte (Produktverbrauch) bestehen bzw. angenommen werden (für die Phthalate konnte die Struktur des Endverbrauchs nicht

detailliert erhoben werden), zeigen sich beim Nonylphenol und den Alkylphenoethoxylaten deutliche Unterschiede.

Tab. 3: Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Inlandsverbrauch in Endprodukten, 1995 in Tonnen und Prozent		
Substanz/Hauptverwendung	Tonnen	Prozent
Bisphenol A		
Polycarbonat	77.000	65
Epoxidharz	41.000	34
andere Verwendungen	1.450	1
zusammen	119.500	100
Dibutylphthalat	10.800	
Benzylbutylphthalat	10.700	
Nonylphenol		
Alkylphenol-Ethoxylate	2.600	48
Phenolharze	1.800	33
andere Verwendungen	1.000	19
zusammen	5.400	100
Alkylphenoethoxylate ¹		
Emulgatoren für Emulsionspolymerisate	3.200	52
Emulgatoren für Pflanzenschutzmittel	300	5
Bauchemie	880	14
Mineralölprodukte	750	12
Offshore-Chemikalien	100	2
Textil- und Lederhilfsmittel	250	4
Industriereiniger	100	2
Hilfsmittel f. Kunststoffe, Farben, Lacke	200	3
Hilfsmittel f. Zellstoff- u. Papierindustrie	100	2
Flockungshilfsmittel für Kläranlagen	210	3
Medizin/Veterinärmedizin	60	1
zusammen	6.150	100
zuzüglich Importe	1.800	
insgesamt	8.000	

¹ Der Alkylphenol-Anteil an den APEO kann mit 36 Gewichtsprozent gerechnet werden. Der Nonylphenolanteil an Alkylphenolen in APEO beträgt etwa 90 Prozent.

Beim weiterverarbeiteten Nonylphenol wurden über 80 Prozent zu Ethoxylaten umgesetzt. Vom gesamten Nonylphenol, das 1995 in im Inland abgesetzten Endprodukten enthalten war, entfielen demgegenüber auf die APEO nur weniger als 50 Prozent. Im Inland produzierte APEO bzw. Nonylphenoethoxylate werden also in großem Maße (zu ca. 75 Prozent) exportiert und nicht im Inland verwendet. Dies hängt zweifellos mit der Diskussion um die Gewässertoxizität von APEO und ihren Abbauprodukten, insbesondere Nonylphenol zusammen. Diese Diskussion hatte 1986 eine Selbstverpflichtung der entsprechenden Industrieverbände auf Verzicht von APEO in Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln, die dem WRMG unterlagen, bewirkt. Die Selbstverpflichtung hat zur Substitution von APEO in vielen Anwendungsbereichen und

damit zur deutlichen Verminderung des APEO-Verbrauchs geführt, der 1985 bei 17.000 Tonnen lag, von denen rd. 9.500 Tonnen (56 Prozent) langfristig substituiert werden sollten. Der APEO-Verbrauch des Jahres 1995 entspricht etwa dem des Jahres 1985, vermindert um die damals zu substituierende Menge von APEO, die in abwasserrelevanten Produkten nach WRMG enthalten waren.

Der APEO-Verzicht für Anwendungen, die unter das WRMG fielen, hat jedoch keineswegs zu einem vollständigen Verzicht auf abwassergängige APEO-Anwendungen geführt. 1986 blieben etwa 2.500 Tonnen abwasserrelevante APEO (die größtenteils nicht unter das WRMG fielen) von der Reduktionsverpflichtung ausgenommen. Für 1995 sind von den in Tab. 3 zusammengestellten APEO-Verwendungen mindestens 800 Tonnen als abwasserrelevant einzustufen (ohne Formulierungshilfsmittel in Pestiziden, Offshore-Chemikalien u.a.).

Der 1995 gegenüber der zweiten Hälfte der achtziger Jahre konstatierte Rückgang der Nonylphenolkonzentration in Oberflächengewässern verweist einerseits auf die Wirkung der APEO-Substitution, zeigt aber zugleich, daß (neben möglicher Remobilisierung aus dem Flußsediment) noch beachtliche Eintragsquellen vorhanden sind. Das Bemühen um APEO-Substitution bei den Wasch- und Reinigungsmitteln hat auch in anderen Anwendungsbereichen den Ersatz von APEO befördert, so daß der Verbrauchszuwachs in den von der Reduktionsverpflichtung nicht berührten Anwendungsbereichen gegenüber 1985 nur gering ist.

6. Emissionen

Die in Tab. 4 zusammengestellten Emissionen aus dem Stoffstrom der untersuchten Substanzen stellen in vieler Hinsicht nur eine Annäherung an die jeweiligen Größenordnungen dar. Sie beziehen sich auf den Produktionsprozess der jeweiligen Substanzen (Herstellung, Verarbeitung, Umschlag) und auf die abgesetzten bzw. in Gebrauch befindlichen Produkte.

Es war bereits darauf verwiesen worden, daß es sich nur um die im Rahmen dieser Studie identifizierbaren Emissionen handelt, da für eine Reihe wichtiger Produktgruppen keine Anhaltspunkte für die Abschätzung von Emissionen vorlagen. Dies betrifft insbesondere: beim Bisphenol A die Epoxidharze; beim Nonylphenol die Nonylphenolharze und die Emulsionspolymerisate. Für alle drei Substanzgruppen gilt des weiteren, daß quantifizierbare Angaben zu Emissionen aus der Entsorgungsphase von Produkten, die aus dem Produktions- und Konsumtionsprozeß ausgeschieden sind, nicht gemacht werden können, da hierzu keine ausreichenden empirischen Anhaltspunkte vorliegen.

Ein zweites methodisches Problem für die Emissionsschätzungen betrifft die Bezugsgrößen. Bei langlebigen Produkten wie Kunststoffen muß für die Erfassung der realen Emissionen neben den Produktions- und Verarbeitungsmengen der vorhandene Stock an Produkten in der Konsumtionsphase zugrundegelegt werden. Er übersteigt den jährlichen Zugang an Neuprodukten wie auch den jährlichen Abgang an ausrangierten bzw. vernutzten Produkten. Beim Bisphenol A wurde dies nicht berücksichtigt, da der Produkt-Stock und darauf bezogene Emissionen nicht erhoben

werden konnten. Bei den Phthalaten wurden die Emissionen anhand von empirisch gestützten Emissionsfaktoren für die verschiedenen Stufen des Stoffstroms geschätzt. Die Emissionsfaktoren wurden in Anlehnung an eine Untersuchung des Europäischen Chemieverbandes (CEFIC) über Phthalatmissionen aus PVC in Westeuropa abgeleitet, bei der Diethylhexylphthalat als Modellsubstanz diente und die, soweit es um Emissionen aus Produkten geht, auf den in der Konsumtionsphase befindlichen Stock an Produkten bezogen war. Unter der Annahme, daß sich die westeuropäischen Verhältnisse bezüglich Produktstock und Neuproduktion von Phthalaten nicht grundsätzlich von der Situation in der Bundesrepublik unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, daß der Stock in den Emissionsfaktoren berücksichtigt ist (Details sind der vorliegenden Studie zu entnehmen). Beim Nonylphenol werden zu langlebigen Produkten (Phenolharze, Emulsionspolymerisate) keine Aussagen über Emissionen gemacht, und bei den Alkylphenolethoxylaten sollten Jahresemissionen und Jahresverbrauch zur Neuware in direkter Relation stehen.

Zusammengefaßt: Die realen Bisphenol A-Emissionen aus Produkten dürften unterschätzt sein, weil der Stock nicht genügend berücksichtigt wird. Für die Emissionen aus Nonylphenol-haltigen Produkten gilt gleiches, weil langlebige Kunststoffanwendungen nicht berücksichtigt werden. Dennoch ist davon auszugehen, daß die Größenordnung der jeweiligen Emissionsströme nicht gravierend verzerrt wird. Beim Bisphenol A sind die Emissionen aus Produkten absolut gesehen nicht bedeutend, und sie stammen hauptsächlich aus einem Verwendungszusammenhang, der relativ exakt erfaßt werden konnte (Recycling von Thermopapieren). Beim Nonylphenol dominieren die APEO als Eintragsquelle, denen gegenüber Emissionen aus Emulsionspolymerisaten und Phenolharzen vermutlich um einen Zehnerpotenz geringer sein dürften. Diese Einschränkungen zeigen jedoch, daß hier noch viele Unklarheiten bestehen und endgültige Aussagen nicht getroffen werden können.

Tab. 4: Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Identifizierbare Emissionen aus Produktion und Produkten, 1995 in Tonnen

Stufe	Bisphenol A	DBP/BBP	Nonylphenol
Produktion ¹	< 1	100 - 140	< 0,7
Produkte	16	400 - 660	210
zusammen	17	500 - 800	210

¹ Herstellung, Verarbeitung, Umschlag.

Bei den in Tab. 4 zusammengestellten Emissionen handelt es sich um umweltrelevante Freisetzen nach Abluft- bzw. Abwasserreinigung im Normalbetrieb. Bei aller Unsicherheit der Schätzung fallen auf den ersten Blick die Unterschiede in der Größe der Emissionen auf. Sie liegen beim Bisphenol A in der Dimension von Dezitonnen, bei beiden Phthalaten zusammen bei ca. 650 Tonnen (Mittelwert) und beim Nonylphenol in der Größenordnung von 200 Tonnen. Zugleich läßt Tab. 4 erkennen, daß die Nutzung der Endprodukte im Gegensatz zum Herstellungs- und Verarbeitungsprozeß die Hauptquelle der Emissionen darstellt. Das ist besonders deutlich ausgeprägt beim Nonylphenol, schwächer dagegen bei den Phthalaten, gilt aber im Grundsatz für alle

drei Substanzen. Damit stellt sich zuerst die Frage, welches die wesentlichen Faktoren sind, die das Emissionsverhalten der verschiedenen Substanzen kontrollieren.

Hier sind zu unterscheiden (1) stoffseitige Eigenschaften der Substanzen und ihrer Verarbeitungsprodukte; (2) verfahrens- und entsorgungstechnische und (3) nutzungsbedingte Faktoren.

Stoffseitig besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Substanzen in der Art ihrer Umsetzung zu bzw. Einbindung in die Verarbeitungsprodukte. Bisphenol A liegt mit Ausnahme weniger Sondernutzungen in den Endprodukten in umgesetzter und ins Polymer eingebundener Form vor und kann aus dem Kunststoff nur in geringem Maße freigesetzt werden. Die Phthalate werden in der Polymermatrix der jeweiligen Kunststoffe nur physikalisch gebunden und können damit je nach Flüchtigkeit, Temperatur- und Umfeldbedingungen migrieren, ausdampfen und ausgewaschen werden. Nonylphenol wird bis auf geringe Mengen zwar chemisch umgesetzt (Phenolharze, Alkylphenolethoxylate), kann aber aus den abwassergängigen APEO freigesetzt werden und ist selbst relativ stabil.

Verfahrens- und entsorgungstechnisch sind der Stand der Technik des Umweltschutzes bei Herstellung, Verarbeitung und Transport der Substanzen und Verarbeitungsprodukte sowie die Abwasserreinigung die entscheidenden Faktoren. Dazu gehört auch der Umgang mit dem anfallenden und belasteten Klärschlamm (landwirtschaftliche Nutzung oder Verbrennung/Deponie).

Nutzungsbedingt treten Emissionen besonders dort auf, wo Freisetzung die Folge des bestimmungsgemäßen Gebrauchs der Substanzen bzw. ihrer Verarbeitungsprodukte ist. Dies gilt z.B. für APEO als Formulierungshilfsmittel in Pflanzenschutzmitteln und bei sonstigen abwasserrelevanten APEO-Anwendungen, die zwar verfahrenstechnisch kontrolliert werden (Kläranlagen), bei denen aber Gewässereinträge von Nonylphenol grundsätzlich nicht zu vermeiden sind.

Die Unterschiede der Emissionen bei den untersuchten Stoffströmen lassen sich mit diesem Raster im wesentlichen erklären.

Die Hauptemissionsquelle beim Bisphenol A stellt das Recycling von Thermopapier dar, in dem „freies“ BPA als Farbentwicklungskomponente bzw. Co-Reaktant enthalten ist. Diese Emissionen werden der Produktnutzung zugerechnet. Die hierbei anfallende Abwasserfracht lag 1995 bei 1 - 1,6 Tonnen. Der Eintrag in Klärschlamm zur landwirtschaftlichen Nutzung wird auf 9 - 17 Tonnen geschätzt, wobei hier der BPA-Abbau im Klärschlamm zu bestimmen wäre. Der Umwelteintrag aus anderen Produkten wurde nur für Polycarbonat (max. 1,5 Tonnen, bezogen auf die Jahresproduktion) geschätzt.

Bei den Phthalaten sind bedeutendere (luftgängige) Emissionen bei der Verarbeitung und bei den Produkten zu erwarten. In Tab. 4 werden Emissionsspannen angegeben. Sie ergeben sich aus der Abschätzung von Emissionsfaktoren für die verschiedenen Stufen von Produktion und Produktnutzung.

Die Ableitung dieser Emissionsfaktoren lehnt sich an entsprechende Untersuchungen zu DEHP an. Sie berücksichtigt neben den stoffspezifischen Eigenschaften (Dampfdruck, Flüchtigkeit) die verfahrens- und entsorgungstechnischen Aspekte (unterschiedlich starke Emissionen bei den verschiedenen Verarbeitungsverfahren von PVC-Produkten und anderen Polymeren wie z.B. Kalandrieren oder Spritzguß) einschließlich Überprüfung der Abluftreinigung. Ebenso werden die Unterschiede bei den phthalathaltigen Produkten (emissionsoffene oder emissionsdichte Verwendungen, z.B. Fußbodenbeläge, Lacke oder Isolierglasfenster) in Rechnung gestellt. Zur Abschätzung der absoluten Emissionen werden die Emissionsfaktoren auf den inländischen Produktverbrauch bezogen. Bei Herstellung/Transport liegen die Emissionsfaktoren (jeweils Mittelwerte) bei 0,03 Prozent, bei der Verarbeitung bei 0,8 Prozent für DBP und 0,25 Prozent für BBP. Bei den Produkten wird mit 3,4 Prozent für DBP und mit 1,5 Prozent für BBP gerechnet.

Diese Abstufungen zeigen, daß auch bei den Phthalaten die Produkte die quantitativ dominierende Emissionsquelle darstellen.

Die Nonylphenol-Emissionen aus dem gesamten Produktionsprozeß sind, wie auch im Fall von Bisphenol A, nach Herstellerangaben gering. Dies hängt mit den hier vorherrschenden großbetrieblichen Produktionsbedingungen (Abwasser- und Abluftreinigung) zusammen. Es war bereits erwähnt worden, daß beim Nonylphenol zu Emissionen aus Nonylphenolharzen und Emulsionspolymerisaten keine Aussagen gemacht werden können. Hauptquellen für die Freisetzung von APEO bzw. Nonylphenol sind nutzungsbedingt die Pflanzenschutzmittel (APEO als Formulierungshelfsmittel) und die abwasserelevanten APEO-Anwendungen, die auf mindestens 800 Tonnen kalkuliert werden, sowie bauchemische Produkte. Die Gesamtmenge wird auf 210 Tonnen Nonylphenol pro Jahr geschätzt, von denen mindestens 60 Tonnen als direkter Gewässereintrag anzusehen sind.

7. Entsorgungswege

Die in Tab. 1 zusammengestellten Daten über die aus dem jährlichen Stoffstrom anfallenden Substanzmengen, die als Deponat entsorgt oder verbrannt werden, haben rein illustrativen Charakter und wurden grob geschätzt. Sie zeigen, daß in den Deponien große Mengen der drei Substanzen eingelagert sind, über deren Verhalten einschließlich Emission in Sickerwässer kaum Kenntnisse vorliegen. Aus der Verbrennung der Abfälle in entsprechenden Anlagen sind, soweit hierzu Angaben verfügbar waren, keine Emissionen der untersuchten Substanzen zu erwarten.

8. Schlußbemerkung

Die Stoffstromanalyse zeigt, daß nicht allein die Produktions- und Verwendungsmengen der untersuchten Substanzen unter Umweltgesichtspunkten aussagekräftig sind, sondern daß die jeweilige Umsetzung der Substanzen und die Form, in der sie in Verarbeitungsprodukten vorliegen, von entscheidender Bedeutung sind.

Die Umwelteinträge werden mengenmäßig durch diffuse Freisetzung aus Produkten in der Gebrauchsphase bestimmt. Dies gilt durchgängig für die beiden Phthalate. Bei Bisphenol A und bei Nonylphenol zeichnen sich besonders emissionsrelevante Einzelanwendungen ab. Dies betrifft Bisphenol A in Thermopapieren und APEO in Pflanzenschutzmitteln (Spritzmitteln) sowie generell abwassergängige APEO-Anwendungen in verschiedenen Branchen. Die in den zurückliegenden Jahren bei Wasch- und Reinigungsmitteln betriebene APEO-Substitution zeigt, daß hier durch anwendungsspezifische Maßnahmen Umweltbelastungen reduziert werden können.

Für eine ganze Reihe von Verwendungen und für die Abfallentsorgung lagen nicht genügend Informationen vor, um tragfähige Aussagen machen zu können. Weiteren Aufschluß dürften die Daten der EG-Altstoff-Untersuchung geben, die für diese Studie noch nicht vorlagen.

Danksagung

Die Verfasser danken allen im Rahmen dieser Untersuchung befragten Unternehmen und Fachexpertinnen und -experten aus öffentlichen Institutionen, Verbänden und wissenschaftlichen Einrichtungen für die von ihnen freundlicherweise und z.T. mit erheblichem Aufwand zur Verfügung gestellten Informationen.

I. Bisphenol A

CAS-Nr. 80-05-7

EINECS-Nr. 201-245-8

Summenformel: $C_{15}H_{16}O_2$

Abkürzung: BPA

Übersichtsliteratur: BUA 1997; Fiege et al. 1979, 215 ff.; Fiege et al. 1991, 348 ff.;
Nordic Council 1996; Staples 1996

1. Allgemeine Angaben

1.1 Stoffcharakterisierung

Bisphenol A (BPA) ist der Trivialname für 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Synonyma: Staples 1996). Der Name leitet sich von den Ausgangsstoffen Phenol und Aceton her, die bei der Herstellung von BPA im Verhältnis zwei zu eins eingesetzt werden. Das Molekül besteht aus zwei phenolischen Ringen; sie bestimmen mit ihren beiden polymerisationsfähigen OH-Gruppen die Stoffeigenschaften von BPA. Ausschlaggebend für die industrielle Bedeutung von BPA ist seine gute Polymerisierbarkeit, die für die Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen als den wichtigsten Folgeprodukten genutzt wird.

Bisphenol A gehört zu den 50 bedeutendsten Industriechemikalien (C&EN 1996). 1993 lag der Verbrauch dieser Chemikalie weltweit bei über 1,1 Mio Tonnen. Der westeuropäische Anteil hieran machte etwa 350.000 Tonnen aus (BUA 1997).

Reines BPA ist ein kristalliner oder schuppenförmiger Feststoff. Die relevanten Stoffdaten können der Literatur (BUA 1997; Fiege et al. 1979, 1991; Nordic Council 1996; Staples 1996) entnommen werden. Eine Reihe der z.T. gemessenen, z.T. berechneten umweltrelevanten Kenngrößen streuen in diesen Quellen in beachtlichem Maße. BPA steht auf der dritten Prioritätenliste gemäß EWG-Verordnung 793/93 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe (zuständiges Land ist Großbritannien). Ergebnisse aus dem Risk Assessment lagen für diese Studie noch nicht vor.

Einstufungen: Wassergefährdungsklasse 2 (LTwS 1996). MAK-Wert (seit 1996): 5 mg/m^3 , gemessen als einatembarer Aerosolanteil (DFG 1996); 1997 Einstufung des Bisphenol-A-diglycidylethers als IIIB-Stoff (begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potential [DFG 1997]). TA Luft: Klasse II (Selbsteinstufung VCI; vgl. BUA 1997).

Für den Lebensmittelbereich gilt BPA als geregelter Stoff (EEC 1993; CEC 1994). Das "Synoptic Document N. 7" der EU-Kommission legt für BPA als Monomer oder Additiv in Kunststoffen, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, einen Migrationswert (SML: Specific migration limit in foods and food simulants) von 3 mg/kg Lebensmittel (= 3 ppm) fest.

Wir betrachten im folgenden die für die Stoffverteilung und (Öko-)Toxikologie wichtigsten Parameter.

1.2 Verteilungsverhalten

Bezüglich der Verteilung von freigesetztem BPA auf die verschiedenen Umweltkompartimente ergibt sich folgendes Bild:

BPA ist in Wasser nur in geringem Maße löslich (die Löslichkeit liegt zwischen 120 und 300 mg/l). Es hat einen geringen Dampfdruck (zwischen $4,1 \times 10^{-9}$ und $5,3 \times 10^{-8}$ Pa bei

25 °C) und eine niedrige Henry-Konstante ($1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ Pa m}^3/\text{mol}$), ist also schwer flüchtig aus wässriger Lösung. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P_{OW}$) liegt nach verschiedenen Quellen zwischen 2,2 und 3,8 (wahrscheinlich bei etwa 3,3), ist also relativ hoch, was unter Berücksichtigung des Adsorptionskoeffizienten (berechneter K_{OC} von 293 - 1.524) auf eine deutliche Neigung zur Bindung an Boden, Sediment und organisches Material schließen läßt. Staples referiert nach verschiedenen Quellen teils gemessene, teils berechnete Biokonzentrationsfaktoren (BCF) um 100 (zwischen 5 und 200), was nicht sehr hoch ist. Einer Konzentration von 10 µg/l im Wasser würden demnach ca. 1 mg/kg im Tier entsprechen.

Was die Aussagekraft dieser Angaben betrifft, so sind einige Einschränkungen notwendig.

Die Fettaffinität von BPA - ausgedrückt in einem $\log P_{OW}$ von etwas über 3 - und der Biokonzentrationsfaktor (BCF) um 100 lassen nur ein leichtes Bioakkumulationspotential (Anreicherung aus Umgebung und Nahrung) erwarten. Dabei bleibt jedoch zu berücksichtigen, daß der BCF keine Auskunft über die Anreicherung von Schadstoffen über die Nahrungskette gibt (Biomagnifikation), die besonders für terrestrische Organismen von Bedeutung ist.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß der Dampfdruck mit der Temperatur stark ansteigt. Daher kann die atmosphärische Konzentration von BPA unter entsprechenden Bedingungen, z.B. an Arbeitsplätzen mit Hitzebehandlung (wie bei der Pulverbeschichtung mit Epoxid-Harzen, die eingebrannt und dabei z.T. zersetzt werden), deutlich ansteigen (Peltonen et al. 1986; Nordic Council 1996, S. 42).

Dampfdruckunabhängig ist der Eintrag von BPA in die Atmosphäre als Staub. Diese Quelle kann bei Herstellung/Verarbeitung Bedeutung erlangen (BUA 1997).

Aus den genannten umweltrelevanten Verteilungskennziffern ist zu folgern, daß sich freigesetztes Bisphenol A generell in der Wasserphase (und dabei vornehmlich partikelgebunden), in Sediment und Boden, dagegen wenig in der Atmosphäre anreichert. Die schwedische Kemikalieinspektionen hat eine Berechnung vorgelegt, die folgende Verteilung annimmt: Wasser 43 Prozent, Sediment 32 Prozent, Boden 24 Prozent, Luft >> 0,01 Prozent (Nordic Council 1996, S. 41). Die Mobilität im Boden dürfte gering sein.

1.3 Ökotoxikologische Daten

Zur Ökotoxikologie von BPA liegen Untersuchungen an Mikroorganismen, Algen, Invertebraten und Fischen vor (vgl. die Übersichten bei BUA 1997; Nordic Council 1996; Staples 1996), also an aquatischen Organismen. Dabei handelt es sich durchweg um Tests zur akuten Toxizität (EC_{50}/LC_{50} -Daten). Längerfristige Untersuchungen zur chronischen Toxizität und zur Wirkung bei terrestrischen Organismen sowie bei Ökosystemen fehlen.

Für Mikroorganismen scheint BPA, gemessen an den LC_{50} - bzw. EC_{50} -Werten, kaum toxisch zu sein (Effektkonzentrationen zwischen 35 und 320 mg/l). Akute Wirkung

zeigte sich bei Algen, Crustaceen und Fischen dagegen schon bei deutlich niedrigeren Konzentrationen in der Größenordnung von 1 - 10 mg BPA/l. Dabei waren Algen sensibler als Crustaceen und Fische. Ausgehend von den üblichen Bewertungskriterien (Holler et al. 1996, S. 396 f.) einschließlich der EPA-Kriterien für die Bewertung von Tests auf akute Toxizität muß BPA für diese Organismen als toxisch ("moderately toxic" in der EPA-Terminologie) bezeichnet werden.

Abbauverhalten: BPA wird biologisch abgebaut (Halbwertszeit ≤ 4 Tage). Der abiotische Abbau im Wasser wird als unbedeutend betrachtet (vgl. Gülden et al. 1997).

Der Stoffbewertung dient auch die Bestimmung von PNEC-Werten (Predicted No Effect Concentration), d.h. Konzentrationen, bei denen voraussichtlich keine schädigende Wirkung auf Organismen eintritt. Solange nur Testergebnisse auf akute Toxizität vorliegen, muß für die Ableitung des PNEC-Wertes im aquatischen Bereich der niedrigste valide Wirkwert - in diesem Fall der EC_{50}/LC_{50} -Wert von 1,0 mg/l bei Algen - mit einem Sicherheitsfaktor von 1/1.000 multipliziert werden. Das ergibt für BPA 1 µg/l (vgl. Holler et al. 1996, S. 412; Nordic Council 1996, S. 49).

1.4 Endokrine Effekte von BPA und BPA-Derivaten

Die östrogene Aktivität von Bisphenol A ist seit langem bekannt (Übersicht: Gülden et al. 1997). In Veröffentlichungen u.a. von Krishnan et al. (1993), Feldmann/Krishnan (1995), Brotons et al. (1995), Olea et al. (1996), Steinmetz et al. (1997) sowie Nagel et al. (1997) sind neue in-vitro- und in-vivo-Daten vorgelegt worden.

Krishnan et al. (1993) stellten fest, daß BPA beim Autoklavieren aus Polycarbonat freigesetzt werden kann. Sie fanden Konzentrationen im ppb-Bereich von bis zu 15 mM, was 2,3 - 3,5 µg Bisphenol A/l Wasser entspricht. (Das sind ca. 3 ppb. Der pH des Wassers lag im sauren Bereich; daher könnte die im alkalischen Milieu ausgeprägtere BPA-Freisetzung durch Hydrolyse des Polycarbonats noch unterschätzt sein; Brotons et al. 1995, p. 611.)

BPA bindet an den Östrogen-Rezeptor und kann bei menschlichen Brustkrebszellen (MCF-7-Zelllinie) die Bildung von Progesteron-Rezeptoren induzieren. Die hierfür notwendige Konzentration an BPA liegt nach Angaben von Krishnan et al. bei 2,3 - 5,7 µg/l (ppb). Eine BPA-Konzentration von 5,7 µg/l löste MCF-7-Zellproliferation aus (E-SCREEN-Test).

Nach Angaben von Brotons et al. (1995) kann schon eine Konzentration von 2,3 µg BPA/l (ppb) eine maximale Proliferation von Brustkrebszellen auslösen. Dies entspricht etwa einer Konzentration von 10^{-8} Mol. Die östrogene Wirksamkeit von BPA beträgt, gemessen an diesem Wert, etwa ein Tausendstel der Wirksamkeit des natürlichen Östrogens 17β Östradiol (die entsprechende Effektkonzentration liegt für 17β-Östradiol bei 10^{-11} Mol). Olea et al. (1996) geben diese Größenordnung mit einem Zehntausendstel an. Demzufolge kann BPA in ppb-Konzentrationen, die weit unter dem gültigen Grenzwert von 3 mg/kg Lebensmittel (ppm-Bereich) liegen, östrogene Wirkung auslösen. Steinmetz et al. (1997) fanden in vitro eine östrogene Wirksamkeit von BPA (Zellen vom Hypophysenvorderlappen; GH₃-Zellen) von 1/1.000 - 1/5.000 der

Wirksamkeit von 17β -Östradiol, also in gleicher Größenordnung wie bei MCF-7-Zelllinien. In vivo fanden sie demgegenüber eine östrogene Wirksamkeit von BPA in der Größenordnung von 1/100 - 1/500 von 17β -Östradiol (Prolaktin-Freisetzung) bei östrogen-sensitiven F-344-Ratten. Dieser Befund wird mit verschiedenen Faktoren erklärt, u.a. einer anderen Pharmakokinetik, unterschiedlich starker Protein-Bindung sowie einer möglichen Metabolisierung von BPA in vivo zu wirksameren Verbindungen. Die Steinmetz-Daten zeigen nicht nur eine gegenüber früheren Annahmen höhere BPA-Wirksamkeit in vivo, sondern auch eine bisher nicht bekannte Wirkung (Prolaktin-Freisetzung aus der Hypophyse) sowie genetisch bedingte Unterschiede in der Östrogen-Sensibilität (Fischer 344-Ratten empfindlicher als Sprague-Dawley-Ratten).

Brotos et al. (1995) fanden BPA in Früchten und Flüssigkeit aus Konserven mit BPA-basierter Innenlackierung (abgepackt in Brasilien, Frankreich, Spanien, der Türkei und den USA). In sechs von zehn dieser Konserven lag die BPA-Konzentration in der Flüssigkeit zwischen 15 und 80 ppb, also weit unter dem EU-Grenzwert für BPA (3 mg/kg Lebensmittel). Die am stärksten mit BPA belastete Flüssigkeit aus dem untersuchten sample löste einen Proliferationseffekt aus, der 85 Prozent der Wirkung von 17β -Östradiol in 10^{-11} M-Konzentration entsprach.

Als östrogen wirkende Substanzen konnten bei den untersuchten Dosen Phytoöstrogene und endokrin wirksame Herbizide, die mit den Nahrungsmitteln selbst eingetragen werden können, ausgeschlossen werden. Dies gilt jedoch nicht für andere Xenöstrogene. Die Autoren halten es für wahrscheinlich, daß die östrogene Wirkung auf BPA zurückzuführen ist.

BPA wurde in einigen Fällen (darunter Milchdosen) gefunden, wenn die untersuchten Behältnisse geleert, mit destilliertem Wasser gefüllt und autoklaviert wurden. (Konserven werden zur Haltbarmachung bei 121 °C über eine Stunde sterilisiert.) Das legt nahe, daß bei Dosen mit Innenlackierung aus BPA-Epoxidharz regelmäßig BPA oder BPA-Derivate extrahiert werden und den Doseninhalt kontaminieren. Wegen der (moderaten) Lipophilie und geringen Wasserlöslichkeit von BPA werden fetthaltige Stoffe (z.B. Fisch in Konserven) leichter kontaminiert als Doseninhalt auf wäßriger Basis (z.B. Dosenbier).

Je unvollständiger beim Aushärten des Lacks die Polymerisationsreaktionen ablaufen, desto eher können Restmono- und -oligomere aus dem Lack herausgelöst werden. Dies gilt auch, wenn polymerisierte Harze (Lack) unter Einwirkung von hohen Temperaturen und anderen Faktoren (Hydrolyse) zersetzt werden.

Olea et al. (1996) berichteten, daß zahntechnische Komposite auf der Basis von Bis-GMA (Bisphenol A-Glycidylmethacrylat) BPA und BPA-Dimethacrylat freisetzen, die sich als östrogen im MCF-7-Zelltest erwiesen haben. Bis-GMA, das selbst keine östrogene Wirkung zeigte, und der ebenfalls östrogenwirksame Bisphenol A-Diglycidylether (BADGE) werden den Untersuchungsergebnissen zufolge ihrerseits unter Einwirkung von Temperatur, alkalischem oder saurem Milieu in Komponenten mit endokriner Wirkung überführt (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Die Befunde von Olea et al. (1996) und Brotos et al. (1995) haben durch eine Veröffentlichung von Nagel et al. (1997) an Gewicht gewonnen. Die Autoren

untersuchten die Wirkung von Bisphenol A im Brustzellkrebs-Test (E-SCREEN-Test) mit und ohne Serum. Im E-SCREEN-Test sind normalerweise nur 5 - 10 Prozent Serum vorhanden. Östrogene und auch Xenöstrogene binden unter natürlichen Bedingungen in sehr unterschiedlichem Ausmaß in der Blutbahn an Serum-Protein, wodurch ihre Bioverfügbarkeit und damit östrogene Potenz verändert, in der Regel vermindert wird. Es tritt also ein inhibitorischer Effekt auf. Die östrogene Wirkung von BPA wird in Anwesenheit von Blutserum nicht so stark gehemmt wie die von Östradiol, so daß sie relativ zu Östradiol zunimmt.

Eine solche erhöhte östrogene Wirksamkeit konnte von Nagel et al. (1997) unter in vivo-Bedingungen bestätigt werden. Bei der Untersuchung bekamen trächtige Mäuse BPA-Dosen von 2 bzw. 20 µg/kg/Tag. Dies reichte aus, um bei den männlichen Nachkommen eine signifikante Prostata-Vergößerung (+ 35 Prozent) auszulösen, wie sie sonst durch Östradiol-Gaben bewirkt werden kann. Diese Mengen liegen, wenn man auf das Körpergewicht von Jugendlichen oder Erwachsenen umrechnet, in der Größenordnung der Humanbelastung, wie sie von Brotons und Olea registriert wurden. Auch die Untersuchungen von Steinmetz et al. (1997) ergaben, wie oben dargelegt, in vivo eine relativ größere Wirksamkeit von BPA als in vitro.

Nach anderen Untersuchungen (zusammenfassend: Gülden et al. 1997) zeigt BPA in vivo eine um den Faktor von ca. 10^{-5} bis 4×10^{-4} geringere östrogene Wirkung als Diethylstilböstrol.

Ein wichtiges BPA-Derivat, das Flammenschutzmittel Tetrabrombisphenol A, zeigt in einem modifizierten E-SCREEN-Test ebenfalls östrogene Wirksamkeit (Körner et al. 1996). Die relative Wirksamkeit, gemessen an 17-β-Östradiol, lag bei 10^{-5} .

1.5 Herstellung

Die Bedeutung von BPA ergibt sich aus seiner Verwendung als Rohmaterial für Kunststoffe (Polymere). Die industrielle Herstellung von BPA für Epoxidharze begann Mitte der vierziger, für Polycarbonate in den 50er Jahren (Fiege et al. 1991, S. 348 ff.). Für Polykondensationsprodukte muß BPA hochrein sein.

Die großtechnische Herstellung von BPA ist prinzipiell auf mehreren Wegen möglich. Sie erfolgt heute nach verschiedenen Verfahren durch katalytische Kondensation von Phenol und Aceton mit anschließender Reinigung der Kondensationsprodukte (BUA 1997; Fiege et al. 1991; Staples 1996). Dabei fallen u.a. Reaktionswässer mit geringem BPA-Anteil an. Sie können destillativ abgetrennt werden. Andere hierbei auftretende Nebenprodukte werden verbrannt. BPA kann des weiteren bei der Herstellung als gasförmige Emission freigesetzt werden. Wegen des niedrigen Dampfdrucks gilt dieser Pfad als nicht besonders problematisch. Demgegenüber ist ein größerer atmosphärischer Eintrag als Staub beim Umgang mit dem Endprodukt (Abfüllung, Verladung) möglich (Staples 1996; BUA 1997).

Die inländische Produktionskapazität der beiden deutschen BPA-Hersteller (Bayer AG, Dow Deutschland Inc.) wurde für 1995 mit zusammen 240.000 Tonnen, die gesamteuropäische Kapazität unter Einschluß der Werke von Rhône-Poulenc, General

Electric Plastics und Shell Nederland Chemie mit 565.000 Tonnen angegeben (SRI 1995).

1.6 Verwendung

BPA dient fast ausschließlich als Zwischenprodukt für die Umsetzung zu anderen Endprodukten, hauptsächlich zu Polymeren. Demgegenüber fällt die Verwendung von BPA und BPA-Derivaten als Additiv quantitativ kaum ins Gewicht.

Die beiden Hauptprodukte auf BPA-Basis sind Polycarbonate und Epoxidharze. Deren Herstellung nutzt die Polymerisationsfähigkeit des Bisphenol (Ansatzpunkte: die beiden Hydroxylgruppen). Die Umsetzung von BPA mit Phosgen führt unter Esterbildung zum Polycarbonat. Durch Umsetzung von BPA mit Epichlorhydrin entstehen über das Zwischenprodukt Bisphenol A-Diglycidylether (BADGE) Epoxidharze. Es handelt sich um Polyether mit Epoxigruppen in Endstellung, die durch weitere Vernetzung bzw. Härtung feste Kunststoffe ergeben. Die ausgehärteten Epoxidharze finden zu vielfältigen Zwecken Verwendung. Insbesondere Lacke, Klebstoffe, Vergußmassen u.ä. sind hier zu nennen.

BPA dient auch als Ausgangsstoff für Polymer-Kunstharze auf Basis von BIS-Diglycidylmethacrylat, die mit den Epoxidharzen eng verwandt sind und die als zahntechnische Werkstoffe (Komposite) Verwendung finden.

Der Bisphenol A-Diglycidylether (BADGE), der bei der Epoxidharz-Herstellung als Zwischenprodukt auftritt, wird als Additiv zur Stabilisierung von PVC-Organosol-Lacken bei Metallverpackungen (Konserven) eingesetzt.

Nichtpolymerisiertes BPA findet in einigen Spezialbereichen als Additiv Anwendung, so

- als organische Farbentwicklungskomponente in Thermopapieren (Fax-Papieren),
- als Antioxidans (Stabilisator, Alterungsschutzmittel) bei Hochtemperaturkabeln (Weichmacherbeimischung) und bei der Reifenherstellung, da in ortho-Stellung alkylierte Bisphenole Radikale abfangen können (Kurze 1974, S. 28);
- als Flammschutzmittel in Duroplasten nach Bromierung zu Tetrabrombisphenol A (keine Herstellung in Deutschland).

1.7 Freisetzung und Umweltverhalten

Freisetzung von BPA ist auf allen Stufen von der Herstellung über Verarbeitung, Produkte und Entsorgung möglich (vgl. BUA 1997). Eine Übersicht zu identifizierbaren Emissionen gibt Abschnitt 5.

Für die zu erwartende Größenordnung der Freisetzung aus Produkten ist von ausschlaggebender Bedeutung, daß BPA in den Polymerisationsprodukten chemisch umgesetzt und fest eingebunden vorliegt. Für Extraktion bzw. leaching spielt der Gehalt an Restmonomeren eine wesentliche Rolle sowie die unter bestimmten Bedingungen mögliche hydrolytische Zersetzung des Kunststoffs. Der

Restmonomeren-Gehalt hängt davon ab, wie weit die Ausgangsprodukte ausreagiert sind (vgl. Abschnitte 3.1.3 und 5).

Ein spezielles und bisher nur wenig erforschtes Gebiet stellt das Verhalten der Kunststoffe auf Deponien und das Auftreten von entsprechenden Abbauprodukten in Deponiesickerwässern dar (vgl. Abschnitt 5.4).

Hinsichtlich einer möglichen endokrinen Wirkung von BPA und seinen Derivaten auf den Menschen ist deren Extraktion aus Produkten zu prüfen, die konsumnah und mit dem Nahrungspfad als Hauptaufnahmeweg von entsprechenden Umweltchemikalien verbunden sind. Dies betrifft bei den Epoxidharzen und verwandten Polymeren zahntechnische Materialien (Zahnfüllungen; vgl. Abschnitt 3.3.3) und die Innenlackierung von Metallverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel (Konserven- und Getränkedosen; vgl. Abschnitt 3.4.3), bei Polycarbonaten Flaschen u.ä. Behältnisse (vgl. Krishnan et al. 1993; Brotans et al. 1995; Olea et al. 1996).

2. Produktion und Verbrauch von Bisphenol A in Deutschland 1995

In Westeuropa entfällt etwa die Hälfte des BPA-Verbrauchs auf die Bundesrepublik. Tab. 5 enthält die Produktions- und Verbrauchsdaten für Deutschland im Jahre 1995.

Bisphenol A wird bei der Bayer AG (Krefeld-Uerdingen) und bei Dow Deutschland Inc. (Rheinmünster) hergestellt. Die Gesamtkapazität liegt bei 240.000 Tonnen/Jahr (SRI 1995).

Tab. 5: Produktion und Verbrauch von Bisphenol A in Deutschland, 1995	
in Tonnen	
Produktionskapazität	240.000
Produktion	210.000
Import	5.000
Export	25.000
Verbrauch	190.000

Quelle: Bayer AG, Dow Deutschland Inc. 1996

Produktion und Verbrauch in Deutschland werden bestimmt von der Nachfrage für die Herstellung der beiden Polymerisationsprodukte Polycarbonat und Epoxid-Harze. Der Verbrauch für die Herstellung anderer Verarbeitungsprodukte spielt in der Bundesrepublik mit weniger als einem Prozent quantitativ keine bedeutende Rolle.

Letzteres steht offenbar in Gegensatz zum Verbrauchsmuster anderer Länder. Weltweit wurde der Verbrauch von Bisphenol A für andere Zwecke mit etwa 10 Prozent angegeben (Fiege et al. 1991, S. 352). Unbeschadet der Unsicherheit solch globaler Schätzungen dürfte ein Grund darin liegen, daß in der Bundesrepublik Additive auf BPA-Basis (wie Tetrabrombisphenol A) kaum oder nicht hergestellt werden.

In Deutschland entfallen etwa 70 Prozent des BPA auf die Polycarbonat-Produktion, knapp 30 Prozent auf die Herstellung von Epoxid-Harzen (vgl. Tab. 6). Während die Polycarbonate fast ausschließlich auf der Basis von BPA erzeugt werden (andere Bisphenole haben nur Rand-Bedeutung), sind dies bei den Epoxid-Harzen weltweit etwa 75 - 80 Prozent (Bayer/Dow 1996; Muskopf/McCollister 1987; Serini 1992).

Tab. 6: Verbrauch von Bisphenol A in Deutschland 1995 nach Verarbeitungsbereichen		
in Tonnen und Prozent		
Verbrauchssektor	Bisphenol A/Tonnen	Prozent
Polycarbonate	133.000	70,0
Epoxidharze	56.000	29,5
Sonstige Verwendungen	700	0,4
Insgesamt	190.000	100

Quelle: Bayer AG, Dow Deutschland Inc. 1996

Struktur und Formulierung von BPA-PC sind sehr einheitlich und variieren nur in einem eng begrenzten Rahmen. Der BPA-Gehalt von Polycarbonat liegt nach Angaben der Hersteller bei 89 Prozent. Demgegenüber wird bei Epoxid-Harzen auf BPA-Basis eine breitere Skala von Typen produziert, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung deutlicher voneinander unterscheiden. Der durchschnittliche BPA-Gehalt, der für die Mengenkalkulation angesetzt werden kann, liegt hier nach Herstellerangaben bei 70 - 75 Prozent.

3. BPA-Verwendungen

Im folgenden werden die Verwendungsbereiche von BPA näher betrachtet: zuerst der Polycarbonat-Pfad (3.1), dann der Epoxid-Pfad (3.2) sowie als Spezialverwendungen BPA-Harze für zahntechnische Zwecke (3.3.) und für die Innenbeschichtung von Metallverpackungen (3.4.). Anschließend werden die mengenmäßig untergeordneten Verwendungen für sonstige Zwecke (3.5) abgehandelt (Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Farbentwickler in Thermopapier).

3.1 BPA-Polycarbonat

Polycarbonat-Kunststoffe sind sehr stabile Verbindungen, die sich durch hohe Zähigkeit, Wärmeformbeständigkeit und elektrisches Isolationsvermögen auszeichnen. Sie sind transparent, praktisch farblos und maßstabil. Polycarbonate eignen sich daher in vielen Anwendungsbereichen als Konstruktionswerkstoff.

3.1.1 Polycarbonat-Herstellung

Polycarbonat wird großtechnisch seit 1953 hergestellt (Ersteinführung bei Bayer/Uerdingen). Die weltweit führenden Produzenten mit zusammen 70 Prozent der Kapazitäten sind General Electric und Bayer (Kircher 1996).

Wirtschaftlich am bedeutendsten ist das Bisphenol A-Polycarbonat (BPA-PC). Das heute gebräuchlichste Herstellungsverfahren - das sog. Phasengrenzflächenverfahren - geht von Bisphenol A und Phosgen aus. Polycarbonate mit anderen Monomeren spielen industriell keine wesentliche Rolle (Margotte 1980; Serini 1992). BPA-Polycarbonat wird bei der Herstellung auch mit anderen Kunststoffen zu sog. Blends (Kunststoffgemischen) verarbeitet, um spezielle Eigenschaften zu erhalten.

Zur Weiterverarbeitung kann Polycarbonat aus Lösungen zu Fasern und Folien gezogen oder thermoplastisch im Spritzguß- oder Extrusionsverfahren aus Granulat zu Formteilen, Platten oder Folien geformt werden, die anschließend z.T. noch weiter be- und verarbeitet werden (Beschichtungen; mechanische Bearbeitung).

Tab. 7: Verbrauch von Bisphenol A für Polycarbonate in Deutschland, 1995	
in Tonnen	
BPA/Polycarbonat	Menge/Tonnen
Verarbeitete Menge Bisphenol A ¹	133.000
Erzeugte Menge Polycarbonat ²	149.000
Import Polycarbonat ¹	27.000
Export Polycarbonat ¹	93.000
Polycarbonat zur Weiterverarbeitung ³	83.000
Polycarbonatverbrauch in Produkten ¹	77.000
dafür verarbeitete Menge Bisphenol A	68.500

Quelle: Bayer AG, Dow Deutschland Inc. ¹ Herstellerangaben; ² geschätzt auf Basis 89 Prozent-BPA-Anteil in PC; ³ Produktionsverbrauch, errechnet.

Nach Angaben der beiden deutschen Produzenten wurden 1995 rd. 133.000 Tonnen BPA zu Polycarbonat verarbeitet. Bei einem Anteil von 89 Prozent BPA ergibt das rd. 149.000 Tonnen Polycarbonat (Kapazität lt. SRI 1995 bei Bayer AG und Dow Deutschland Inc.: 136.000 Tonnen). Unter Berücksichtigung des hohen Exports und deutlich geringerer Importe verblieben zur Weiterverarbeitung im Inland (inländischer Produktionsverbrauch) rd. 83.000 Tonnen Polycarbonat oder 56 Prozent der deutschen Produktion (vgl. Tab. 7). Ein Teil davon wird nach Verarbeitung exportiert. Nach Abzug dieses Exports ergibt sich ein inländischer Polycarbonatverbrauch in Endprodukten (Produktverbrauch) für 1995 von 77.000 Tonnen (Bayer/Dow 1996) einschließlich Polycarbonat in Blends (Kunststoffgemischen).

3.1.2 Polycarbonat-Anwendungen

Da keine aktuellen Daten über den PC-Verbrauch nach Anwendungsbereichen für Deutschland vorliegen, werden die entsprechenden Angaben für Westeuropa herangezogen (Tab. 8). Wie bei den Epoxid-Harzen (vgl. Tab. 10 und 11) ist anzunehmen, daß sich die Verbrauchsstrukturen für den europäischen und den deutschen Markt nicht grundsätzlich unterscheiden. Absolut wird der Polycarbonat-Verbrauch für Europa 1995 (ohne Blends) auf rd. 240.000 Tonnen geschätzt (Kircher 1996). Die Größenordnung des deutschen Marktes lag bei 77.000 Tonnen (vgl. Tab. 7).

Tab. 8: Verbrauch von Polycarbonaten nach Anwendungsbereichen Westeuropa, 1995 in Tonnen und Prozent		
Anwendungsbereich	Tonnen	Prozent
Elektrotechnik/Elektronik	57.600	24
Datenspeichersysteme (CD u.a.)	24.000	10
Beleuchtungseinrichtungen	14.400	6
Platten, einschl. Scheiben/Verglasung	57.600	24
Fahrzeugbau	45.600	19
Maschinen- und Gerätebau	9.600	4
Verpackungen (Flaschenhohlkörper)	7.200	3
Sport/Freizeitbedarf	7.200	3
Andere	16.800	7
Gesamtverbrauch an Polycarbonat	240.000	100

Quelle: Modern Plastics International 1/1996; incl. PC-Blends.

Hauptverbrauchsbereich von Polycarbonaten sind Elektrotechnik und Elektronik (einschließlich Beleuchtungseinrichtungen und deren Verschleißteilen). Polycarbonat findet hier für die Herstellung von Funktionsteilen und Geräte-Gehäusen wegen seiner günstigen elektrischen Eigenschaften und Wärmeformbeständigkeit bevorzugt Verwendung. Kircher (1996) schätzt diesen Anteil global auf 40 Prozent. Ein besonders dynamischer Bereich sind die zum Elektroniksektor gehörigen Polycarbonat-Anwendungen für Datenspeicher, insbesondere CDs (10 Prozent). Dies ist der einzige

Sektor mit einer nennenswerten Recyclingmenge aus Produktionsabfall und unverkäuflicher Ware (Kircher 1996). Platten und Scheiben aus (durchsichtigem) Polycarbonat stellen die für sich genommen größte Einzelanwendung dar (ein knappes Viertel). Besonders das Bauwesen, wo auch kompakte und Hohlkörper aus bruch sicherem PC Verwendung finden, setzt solche Platten und Verschiebungen für Fenster, Dachabdeckungen usw. ein. Auf die Baubranche entfällt ca. ein Viertel aller Anwendungen. Im Fahrzeugbau werden Funktionsteile, Armaturentafel, Stoßfänger, Streuscheiben für Scheinwerfer u.ä. aus PC gefertigt. Im Sektor Sport/Freizeit handelt es sich um Erzeugnisse wie Motoradhelme, Sicherheitsbrillen u.ä.

Unter dem Gesichtspunkt Lebens- und Genußmittelkontakt interessant ist der zunehmende Polycarbonat-Verbrauch zur Herstellung von Verpackungsmaterial (3 Prozent in Westeuropa, 7.000 Tonnen). Darunter sind fast ausschließlich Flaschenhohlkörper für Mehrwegflaschen (Milch- und Molkereiprodukte) und große Wasserflaschen (20 l) für Trinkwasser/Stille Wasser zu verstehen. Vorteile des Polycarbonats sind hier geringes Gewicht, leichte Formbarkeit, Unzerbrechlichkeit und Geschmacksneutralität. Der Verpackungsanteil dürfte in Deutschland etwas geringer, in Südeuropa größer sein (Bayer AG 1996). Kircher schätzt den PC-Bedarf für Frischmilch-Flaschen in Europa auf ca. 1.000 Tonnen/Jahr.

Polycarbonat im Haushaltsbereich betrifft u.a. Geräte, Tischplatten, Verpackungen, Geschirr, Kaffeefilter, Flaschen/Kannen einschließlich Babymilchflaschen. Eine Marketing-Studie für Westeuropa schätzt den Haushalts-Anteil auf annähernd 5 Prozent (Dreeger 1995). Etwa 1,5 Prozent der PC-Anwendungen (ca. 3.500 Tonnen) entfallen auf medizinische Geräte und Produkte (Dreeger 1995; Bayer AG 1996), z.B. für Dialysegeräte, sterilisierbare Bestecke, Flaschen/Behälter, Folien u.ä.

3.1.3 Exkurs: Migrationsverhalten und BPA-Freisetzung aus Polycarbonat

Das BPA ist durch Polykondensation fest in die Polymerkette eingebaut. Der Anteil von freien, nicht ausreagierten Monomeren liegt bei PC nach Herstellerangaben maximal bei 100 - 150 ppm, typischerweise bei < 25 ppm (Bayer 1996; Bayer/Dow 1996).

Mountfort et al. (1997) untersuchten Babyflaschen aus Polycarbonat auf dessen BPA-Restmonomeregehalt (Nachweisgrenze hierbei: 10 ppm). Bei 14 von 22 Flaschen konnten sie kein Rest-BPA nachweisen; 8 Flaschen wiesen BPA-Monomeren zwischen 18 und 139 mg/kg Plastik (ppm) auf, im Durchschnitt 56 ppm.

Der BUA-Stoffbericht (BUA 1997) geht von einem BPA-Restmonomeregehalt im Polycarbonat < 100 ppm und einer Migrationsrate von 10 Prozent aus. Bei einer Jahresproduktion von knapp 150.000 Tonnen PC ergibt sich auf Basis der BUA-Schätzung ein Restmonomeregehalt von etwa 15 Tonnen und ein diffuser BPA-Eintrag in die Umwelt von 1,5 Tonnen. Dieser Schätzwert liegt nach Ansicht der Hersteller an der oberen Grenze, da der Monomeregehalt heute mit ca. 25 ppm deutlich niedriger anzusetzen sei (Bayer/Dow 1996).

Hinsichtlich der Migration in Lebensmittel liegt der gemessene Migrationswert lt. BUA (1997) unter 20 ppb BPA. Dieser Wert markiert nach Herstellerangaben heute

ebenfalls eine obere Grenze. Für realistischer wird eine Größenordnung von < 10 ppb gehalten (Bayer/Dow 1996). Der Migrationswert bezieht sich auf 1 kg Lebensmittel im Kontakt mit einer Kunststoffoberfläche von 6 dm² über 10 Tage bei 40°C oder 30 Min bei 120 °C. Der Kontaktfläche von 6 dm² entspricht im Fall von PC bei einer angenommenen Wandstärke von 0,2 cm und einer Dichte von 1,2 g/cm³ eine Polycarbonatmasse von 144 g. Eine Migration von 20 µg BPA aus 144 g Polycarbonat ist dann gleichzusetzen mit einer Freisetzung von 0,14 ppm BPA aus dem Kunststoff (resp. 0,07 ppm oder 70 ppb, wenn von dem 10 ppb-Wert ausgegangen wird).

Neben dem Restmonomeregehalt kann unter bestimmten Umständen auch die hydrolytische Spaltung von Polycarbonat zu einer Quelle der BPA-Freisetzung werden. Hydrolyse von PC wird - als schleichender Prozeß - im Dauerkontakt mit Wasser (Temperatur > 60 °C) beobachtet. Demgegenüber gilt PC beim Kurzfristkontakt mit heißem Wasser bis zu 120 °C, wie z.B. bei der Sterilisation im Autoklaven, als stabil gegenüber hydrolytischer Zersetzung. Wäßrige Alkalien können PC rasch und bis zum BPA abbauen. Daher heißt es, daß "nur bei unsachgemäßem Umgang" mit Polycarbonat ein nennenswerter lokaler BPA-Eintrag aus dieser Quelle möglich sei (BUA 1997). Die Herstellung von PC mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit gehört zum Programm der aktuellen Produktentwicklung (Kircher 1996).

Für den diffusen Eintrag von BPA aus Polycarbonat in die Umwelt durch Hydrolyse und Migration geben die Hersteller (Bayer/Dow 1996) folgende "worst-case"-Kalkulation:

Bei der Behandlung von Polycarbonat mit (heißem) Rückfluß-Wasser über 1.000 Stunden wird eine Erhöhung des TOC (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff) im Wasser von 7 ppm bezogen auf Polycarbonat gemessen. Nimmt man an, daß dies ausschließlich auf BPA zurückgeht, so ergibt sich bei Normaltemperatur (20 °C; angenommener Anreicherungsfaktor 0,24 ppm) und bezogen auf einen Jahresverbrauch von 77.000 t PC (vgl. Tab. 7) eine jährliche BPA-Freisetzung von 18,5 kg. Migration: Zugrundegelegt wird die oben genannte Migrationsrate < 10 ppb in Lebensmittel. Sie entspricht < 70 ppb bezogen auf Polycarbonat. Danach könnten aus 77.000 Tonnen PC pro Jahr etwa 5,4 kg BPA freigesetzt werden. Zusammen ergeben beide Quellen weniger als 25 kg/Jahr diffusen Eintrag.

Für Flaschen aus Polycarbonat liegen folgende Schätz- und Meß-Werte vor:

Krishnan et al. (1993) hatten entdeckt, daß BPA aus dem Polycarbonat von Kunststoffflaschen beim Sterilisieren freigesetzt werden kann. Die Autoren schätzen, daß bei dreißigminütigem Autoklavieren solcher Flaschen, die mit destilliertem Wasser gefüllt waren, etwa 3 µg BPA/l Wasser (3 ppb) freigesetzt werden. Diese Anreicherung könnte an den Konzentrationsbereich heranreichen, für den ein endokriner Effekt (E-SCREEN-Test) beschrieben wird (ca. 6 ppb; vgl. Abschnitt 1.4).

Mountfort et al. (1997) untersuchten in ihrer schon erwähnten Studie Babyflaschen aus Polycarbonat. Da sich ihre Untersuchung primär auf die Frage der Einhaltung des EU-Grenzwertes für BPA in Lebensmitteln (3 ppm) bezog (Jickells 1997), arbeiteten sie mit einer Nachweisgrenze für BPA von 30 ppb. Babyflaschen werden oft alkalisch-chemisch oder mit Wasserdampf gereinigt bzw. sterilisiert, Bedingungen, unter denen Polycarbonat möglicherweise hydrolytisch angegriffen und BPA freigesetzt wird. Die im

Experiment verwendeten Babyflaschen hatten einen Restmonomergehalt von durchschnittlich 26 ppm. Nach 20 Reinigungszyklen (alkalisch-chemisch; Geschirrspüler; Dampfsterilisierung) konnte im Flascheninhalt (Spülwasser bzw. Nahrungsmittel) kein BPA oberhalb der Nachweisgrenze von 30 ppb festgestellt werden. Migration in destilliertes Wasser lag unter dieser Grenze. Da nach Angaben von Krishnan et al. (1993) BPA aber schon in deutlich geringerer Anreicherung zumindest im in-vitro-Experiment einen endokrinen Effekt bewirken kann (ca. 6 ppb; vgl. Abschnitt 1.4.), sind mögliche Bedenken durch die Ergebnisse von Mountfort et al. nicht ausgeräumt.

Die genannten experimentellen Untersuchungen zeigen, daß Migration und sonstige Freisetzung von BPA aus Polycarbonat nicht sehr bedeutend sind.

Wir setzen für die Emissionsberechnung auf Basis der BUA-Schätzung diffuse Emissionen aus dem gesamten Produktzyklus in der Größenordnung von 1,5 Tonnen/Jahr an.

3.2 BPA-Epoxid-Harze

Epoxidharze sind definitionsgemäß "flüssige oder verflüssigbare Harze, die für sich oder mit Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger) ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyadditionen bzw. Polymerisation härten" (DIN 16945, zit. nach Fuhrmann 1995, S. 1630). Im Härtungsprozeß bildet sich ein dreidimensional vernetzter, unlöslicher Formstoff (Duroplast) von hoher mechanischer Festigkeit, Härte und guter Chemikalienbeständigkeit (Muskopf/McCollister 1987; Fuhrmann 1995). Es handelt sich also um Mehrkomponentenharze, gelegentlich auch als Gießharzmassen bezeichnet, die für ein breites Anwendungsspektrum (Kleb-, Lack-, Gießharze) in Frage kommen. Die inländische Kapazität für Epoxidharze lag 1995 bei 182.000

Tab. 9: Verbrauch von Bisphenol A für BPA-Epoxidharze in Deutschland, 1995	
Schätzdaten; in Tonnen	
Verarbeitete Menge Bisphenol A ¹	56.000
Erzeugte Menge BPA-Epoxidharze ²	80.000
Import BPA-Epoxidharze ³	31.000
Export BPA-Epoxidharze ³	80.000
Epoxidharze zur Weiterverarbeitung ⁴	31.000
Epoxidharz-Verbrauch in Produkten ⁵	59.500
- dafür verarbeitete Menge Bisphenol A	41.000

Quelle: Bayer AG, Dow Deutschland Inc. 1996; Shell Chemicals 1997; Novartis 1997; eigene Berechnung. ¹ Herstellerangabe; ² geschätzt auf der Grundlage eines durchschnittlichen BPA-Gehalts von 70 Prozent; ³ Schätzungen anhand von Angaben des "Bundesamtes für Außenhandel" und der Annahme, daß 80 Prozent der importierten/exportierten Epoxidharze BPA-haltig sind; 1994: 44.000 Tonnen. ⁴ Produktionsverbrauch, errechnet. ⁵ Vgl. Tab.11

Tonnen (SRI 1995). Da die BPA-Harze hiervon nur eine nicht ausgewiesene Teilmenge darstellen, gehen wir im folgenden von den Hersteller-Schätzungen für Produktion und Absatz aus.

1995 wurden in Deutschland nach Hersteller-Angaben etwa 56.000 Tonnen BPA zu Epoxid-Harzen verarbeitet. Rechnerisch ergeben sich daraus bei einem durchschnittlichen BPA-Gehalt von 70 Prozent etwa 80.000 Tonnen Epoxidharz. Der Import-Export-Saldo - es wird von einem Anteil der BPA-basierten an der Gesamtheit der Epoxidharze von 80 Prozent ausgegangen - ist negativ. Nach dieser Rechnung verblieben in Deutschland rd. 31.000 Tonnen BPA-Epoxidharze zur Weiterverarbeitung (Produktionsverbrauch). Wegen Unstimmigkeiten in der Import/Export-Statistik ist diese Angabe jedoch unsicher. Die BPA-Hersteller (Bayer/Dow 1996) beziffern den von uns nicht gesondert erhobenen Markt für Polycarbonat-Vorprodukte für 1994 mit rd. 44.000 Tonnen Epoxidharz zur Weiterverarbeitung in PC.

Als letzte Stufe in der Kette der Weiterverarbeitung ist der Inlands-Markt für Epoxidharz-Endprodukte zu betrachten. Er lag 1995 bei 59.500 Tonnen, in denen rd. 41.000 Tonnen umgesetztes Bisphenol A enthalten waren. Dieser Markt wurde gesondert erhoben. Eine detaillierte Aufgliederung enthält Tab. 11.

3.2.1 Herstellung von BPA-Epoxidharzen

Die Reaktion von BPA mit Epichlorhydrin ist das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen. Etwa 80 Prozent der Epoxidharze werden heute nach diesem billigen und technisch vorteilhaften Verfahren produziert (Muskopf/McCollister 1987; Prognos AG 1994). Dabei entsteht zuerst der BPA-Diglycidylether (BADGE). Dieses Diepoxid wird in einer zweiten Stufe unter weiterer BPA-Zugabe zu einem langkettigen, flüssig-viskosen "advancement"-Produkt polymerisiert. Je nach Verhältnis von BPA und BADGE entsteht dabei ein mehr oder weniger hochmolekulares Epoxidharz mit dem späteren Verarbeitungs- und Verwendungszweck angepaßten Eigenschaften. Epoxidharze weisen insofern ein breiteres Typenspektrum auf als die Polycarbonate.

Die Aushärtung zum dreidimensional vernetzten Polymer erfolgt als dritter Schritt. Dafür werden Harze und Härter i.d.R. erst im Zeitpunkt des technischen Gebrauchs (z.B. beim Kleben oder bei der Beschichtung von Fußböden mit selbstverlaufenden Epoxy-Systemen) zusammengebracht. Je nach Harz-Härter-Formulierung wird "kalt" oder bei Temperaturen bis 80 °C ausgehärtet. Dabei werden (definitionsgemäß) keine niedermolekularen Produkte abgespalten. Jedoch ist mit einem je nach Verlauf der heiß oder kalt erfolgenden Vernetzungsreaktion unterschiedlich hohen Restgehalt von Monomeren (BPA) zu rechnen. Als Härter finden multifunktionelle Amine, Polyphenole, Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride sowie Katalysatoren Verwendung.

Nach Angaben von Bayer/Dow (1996) sind Migration oder Extraktion von BPA aus Epoxidharzen unter Normalbedingungen bei einer Nachweisgrenze von 50 ppb nicht zu beobachten.

3.2.2 Epoxidharz-Produkte

Die Epoxidharze können auf sehr unterschiedliche Weise verarbeitet werden. Sie eignen sich für Spritz- und andere Gußverfahren, für Beschichtung (Lacke und Pulverlacke), Laminierung, Kleben u.a.m. Ihr Anwendungsspektrum ist daher sehr breit. Die Harz/Härter-Kombinationen können auf den jeweiligen Verarbeitungsprozeß und Anwendungszweck eingestellt werden.

Anwendungsbereiche sind u.a. die Ummantelung von Geräten und Bauteilen in der Elektroindustrie, die Herstellung von Präzisionsteilen, der Gesamtbereich der Lackierung und Beschichtung bei Raumtemperatur, bei Ofentrocknung sowie durch Einbrennverfahren (Pulverbeschichtung mit lösungsmittelfreien Harz/Härter-Pulversystemen), die Dosen-, Behälter- und Rohrleitungsauskleidung (Innenbeschichtung), Fußbodenbeschichtungen, das Kleben von Kunststoffen, Metallen, Betonelementen u.a..

Tab. 10: Verbrauch von Epoxidharzen nach Anwendungsbereichen Westeuropa, 1994	
in Prozent	
Verwendungsbereich	Anteil am Gesamtverbrauch/Prozent
Elektrotechnik/Elektronik	24
Pulverbeschichtung	16
Dosen- und Blechbeschichtung	11
Schiffsbau u.ä.	8
Automobilbau	8
Bauwesen	18
Strukturanwendungen	11
Andere	4
Zusammen	100

Quelle: Association of Plastic Manufacturers Europe (APME) 1994

Eine europaweite Übersicht gibt Tab. 10. Sie bezieht sich auf Epoxidharze insgesamt. Anwendungsschwerpunkte sind demnach Bauteile der Elektrotechnik (Isolatoren, Schalterbauteile, Wandler, Transformatoren) und Umhüllungssysteme für Bauteile und Baugruppen im Elektronik-Bereich. Weiter spielen Beschichtungen (Oberflächenschutz: Korrosionsschutzlacke, Automobillacke, Serienlackierung von Metallteilen) und Bautenschutzmittel (für Industriefußböden, Brücken, Flüssigkeitsbehälter), strukturelle Lamine, Bauteile sowie Kleb- und Dichtstoffe in verschiedenen Branchen eine Rolle. Die in Tab. 10 wiedergegebene Struktur hat sich auch in den folgenden Jahren nicht wesentlich verschoben (Gerstenberger/Schönnagel 1997).

Eine Übersicht über die wichtigsten Verwendungsbereiche in Deutschland 1995 gibt Tab. 11. Sie bezieht sich auf das Epoxidharz in den jeweiligen Endprodukten (also z.B. bei Lacken nur auf deren Epoxidharzgehalt, nicht die Gesamtheit der

Lackkomponenten) und gibt zugleich die für die Herstellung der jeweiligen Produkte verbrauchte Menge Bisphenol A an.

Insgesamt ergibt sich hier eine Größenordnung von ca. 41.000 Tonnen BPA, die in chemisch umgesetzter Form in den etwa 60.000 Tonnen Epoxidharz enthalten sind. Hinsichtlich der Verwendungsbereiche (Anteile der einzelnen Verwendungszwecke) stimmt Tab. 11 trotz z.T. etwas anderer Abgrenzungen mit der vorstehenden Tab. 10 für den europäischen Bereich überein. Es dominiert der Beschichtungssektor; Lacke und Bodenbeschichtungen machen zusammen ca. 65 Prozent aus.

Auf Grundlage von Hersteller-Angaben gehen wir von einer Bisphenol-A-Verarbeitungsmenge für die jeweiligen Produktbereiche zwischen 70 und 80 Prozent aus. In einem Fall (Leiterplatten) ist dieser Verbrauch geringer, da hier der Tetrabrombisphenol A-Anteil (Flammschutz) nicht mitgerechnet wurde.

Tab. 11: Epoxidharzverbrauch in Deutschland, 1995			
Schätzdaten, in Tonnen			
Verwendungsbereich	Epoxidharz¹/		verarbeitete Menge BPA/Tonnen
	Tonnen	Prozent	
Elektroindustrie, Gießharze u.ä.	3.000	5	2.220
Elektronik (Leiterplatten)	11.000	19	5.500 ²
Strukturanwendungen/Werkstoffe	5.000	8	3.500
Industrie- und Schiffslacke	5.500	9	3.960
Dosenlacke	6.500	11	5.135
Autogrundierungslacke	4.000	7	2.800
Pulverlacke	9.000	15	6.660
Bausektor, Fußböden/Industrieböden	13.500	23	9.450
Klebstoffe	2.000	3	1.400
Zusammen	59.500	100	40.625

¹ Epoxidharz im Endprodukt; ² ohne Tetrabrombisphenol A.

Quelle: Shell Chemicals 1997, Novartis 1997

Bei der Oberflächenbeschichtung wird das Epoxidharz z.T. durch Einbrennverfahren ausgehärtet (Blechbeschichtung für Nahrungs- und Genußmittelverpackungen; Autogrundierungen; Pulverlackierungen). Beim Einbrennen des Lacks tritt, wie aus Untersuchungen bei Pulverlacken bekannt ist (Peltonen et al. 1986), auch BPA als Crackprodukt auf. In welchen Mengen dies der Fall ist und was aus BPA als luftgängigem Zersetzungsprodukt wird, hängt insbesondere von den Temperaturverhältnissen ab. Aussagen über das Auftreten von Pyrolyse-Produkten bei Einbrennverfahren gelten generell als schwierig, weil organische Verbindungen in der Nähe ihres Zersetzungspunktes äußerst reaktiv sind (Hedvall-Effekt).

Beim Pulverlackieren wird der Pulverlack auf das Lackiergut aufgesprüht und anschließend im Ofen eingebrannt. Die Untersuchungen von Peltonen et al. (1986) ergaben einen BPA-Gehalt in der Luft infolge thermischer Zersetzung bei 350 °C von ca. 0,01 - 0,015 Prozent (bezogen auf das Harzgewicht). Diese Größenordnung wird

auch heute als realistisch angesehen. Die Einbrenntemperatur bei Pulverlackierung liegt bei 180-200 ° C. Bei den Öfen, die insgesamt etwas heißer sind (Maximum von etwa 280 °C; Herberts 1997), können einzelne Funktionsteile Temperaturen erreichen, die für die Lackersetzung und BPA-Freisetzung ausreichen. Insofern ist davon auszugehen, daß BPA beim Einbrennen von Epoxidharzlacken freigesetzt wird. Aussagen über die Mengen und die zu vermutende weitere pyrolytische Zersetzung von BPA in der Abluft der Öfen sind hier kaum möglich. Bei 9.000 Tonnen Epoxidharz im Pulverlack ergibt sich als absolute Obergrenze einer pyrolytischen Freisetzung nach o.a. Bedingungen der Peltonen-Versuche eine Menge von 900 kg.

3.3 BPA-Harze im Bereich der zahntechnischen Anwendung

Schon früh sind Epoxidharze auf BPA-Basis zu zahntechnischen Zwecken entwickelt worden (Batzler/Lohse 1975, S. 572). Seit den sechziger Jahren werden sie in der Zahnbehandlung eingesetzt.

3.3.1 Zahntechnische Komposite und Versiegelungsmaterialien auf BPA-Basis

Als Basismonomer für zahntechnische Komposite werden meist Dimethacrylate verwendet, die durch Polymerisation das Grundgerüst des fertigen Komposits für Zahnfüllungen bilden. Das klassische Basismonomer ist das 1962 eingeführte Bis-GMA (Bisphenol A-Glycidylmethacrylat, sog. "Bowen-Monomer").

Der Bis-GMA-Anteil am Kompositgewicht lag nach einer Untersuchung aus den 80er Jahren zwischen 19 und 51 Prozent vom Kompositgewicht (Vankerckhoven et al. 1981). Er kann heute mit etwa 25 Prozent angenommen werden. Etwa die Hälfte davon, also durchschnittlich 12,5 Prozent des Kompositgewichts, entfallen auf BPA (Vivadent 1996a; Heraeus Kulzer 1997). Neben dem organischen Material werden anorganische Füllstoffe sowie Additive (Initiatoren, Stabilisatoren, Weichmacher) in einem Gewichtsanteil von 50 bis 85 Prozent eingesetzt. Spahl fand bei der Untersuchung von 8 Komposits insgesamt 47 verschiedene Monomere und 30 Additive, von denen nur 11 in den Produktinformationen genannt wurden (Spahl 1995, S. 104).

Komposite ohne Füller dienen als Versiegelungsmaterial ("sealants"). Bei der Applikation ist das Füll- und Versiegelungsmaterial zuerst flüssig-viskos und härtet dann chemisch oder unter Lichtbestrahlung mehr oder weniger vollständig aus. Als "typisch" gilt in der Literatur bei den Komposits ein Polymerisationsgrad von 60 - 75 Prozent (nach Olea et al. 1996). Der Prozentsatz an nicht umgesetzten Doppelbindungen beträgt je nach Schichttiefe 20 - 50 Prozent (Spahl 1995, S. 5). Der Restmonomerengehalt liegt demnach im Prozentbereich.

Generell ist bekannt, daß Inhaltsstoffe dentaler Kunststoffe wie anderer zahntechnischer Materialien fortwährend in kleinen Mengen freigesetzt werden und daß unvollständig polymerisierte aromatische Dimethacrylate ein potentielles Risiko von Nebenwirkungen in sich tragen. Die Zytotoxizität der Komposite nimmt mit dem Restmonomerenanteil zu (Staehele 1994; Spahl 1995).

Nach der Polymerisation sind noch größere Mengen an Bis-GMA extrahierbar. Spahl fand - in Methanol - zwischen 5 und 17 Prozent Bis-GMA, was 0,2 - 2,5 Gewichtsprozent des Komposits entspricht. Bei Extraktion in Wasser - was dem Milieu in der Mundhöhle nahekommt - wird Bis-GMA im Unterschied zu anderen Kompositbestandteilen nicht oder nur in geringer Konzentration nachgewiesen. Die Größe und Sperrigkeit der Moleküle, die dadurch bedingte schlechte Beweglichkeit des Moleküls im Komposit und die geringe Wasserlöslichkeit des Bis-GMA sind dafür denkbare Ursachen (Spahl 1995, S. 54, 110 ff.). Die entsprechenden Werte liegen zwischen 0 und 0,07 Gewichtsprozent (bezogen aufs Komposit). Spahl fand als Maximum 0,0008 mg/ml Bis-GMA im wäßrigen Extrakt, was 800 ppb entspricht. Mit Blick auf die Diskussion um die Zytotoxizität von Komposits dürfte diese Größenordnung unproblematisch sein.

Dies braucht jedoch nicht so zu sein, wenn man die Frage der endokrinen Wirkung in Betracht zieht. Olea et al. (1996) untersuchten die Bis-GMA-Konzentration direkt im Speichel, nach Zahnbehandlung mit Fissurenversiegeln. Sie fanden einen hohen Anteil von extrahierten, nicht ausreagierten Monomeren von Bis-GMA (3 - 30 ppm; vgl. Abschnitt 3.3.2). Dieser Befund ist auch nach Ansicht der American Dental Association (NN 1996) bedeutsam.

Komposite können offenbar enzymatisch (Hydrolyse) und durch mechanische Belastung zu Bruchstücken abgebaut werden (Lit. referiert bei Olea et al. 1996). Auch Spahl verweist auf eine langsame Hydrolyse in der fertigen Füllung (Spahl 1995, S. 110). Demgegenüber erklären Komposit-Hersteller (so Vivadent 1996b), daß keine nachweisbaren BPA-Anteile aus dem zahntechnischen Material extrahierbar seien und eine Hydrolyse von Bis-GMA zu BPA nicht stattfinde.

3.3.2 Östrogene Wirksamkeit der Komposite und Versiegelungsmassen

BPA und BPA-Dimethacrylat erwiesen sich im MCF-7-Zelltest als östrogen wirksam (Olea et al. 1996). Um den gleichen Effekt wie beim natürlichen Östrogen 17 β -Östradiol zu erzielen, war jedoch eine 10.000-fach höhere Konzentration erforderlich.

Bis-GMA war im Östrogenitäts-Test negativ. BADGE zeigte demgegenüber bei Konzentrationen von 10 μ M Proliferationswirkung. Die Oligomere können nach Erhitzung auf 100 °C für 30 min im alkalischen und sauren Milieu hydrolytisch in kleinere Verbindungen gespalten werden. Danach wird eine östrogene Wirkung beobachtet, die auf BPA und BPA-Dimethacrylat als Abbauprodukte zurückgehen dürfte.

Bei der Untersuchung von Speichelproben von Patienten, die zahntechnisch mit BPA-Epoxidharzen (Fissurenversiegler) behandelt worden waren (eingesetzte Menge an Fissuren-Versiegler, die kein Füllmaterial enthalten: ca. 50 mg), fanden sich Bis-GMA, BADGE, BPA und BPA-Dimethacrylat (Olea et al. 1996). Eine Stunde nach Behandlung enthielten alle Speichelproben BPA in einer Konzentration zwischen 3,3 und 30 μ g/ml (= ppm). Die absoluten Mengen lagen zwischen 90 und 930 μ g, was 0,2 - 2 Prozent der Ausgangsmenge entspricht. Auszüge aus diesen Speichelproben waren östrogenaktiv im Zelltest. Auf längerfristiges Leaching deutet die Tatsache hin, daß sich bei einer

Person, deren Fissurenversiegelung zwei Jahre zurücklag, BPA (66 µg) und BPA-Dimethacrylat (49 µg) im Speichel fanden.

Demnach können zahntechnische Materialien auf BPA-Basis eine Quelle für xenöstrogene Humanexposition darstellen.

3.3.3 Mengenabschätzung

Nach Angaben eines großen Herstellers von zahntechnischen Kompositen (Vivadent 1996a) verbrauchen Zahnärzte und Zahntechniker in Deutschland pro Jahr im Schnitt etwa 100 g Komposit-Material für Füllungen, Versiegelungen und zahntechnischen Labor-Bedarf.

Bis-GMA macht im Durchschnitt 25 Prozent des Komposit-Gewichts für Füllungen aus, BPA etwa 12,5 Prozent. Bei dem von Zahntechnikern verwandten Material ist der BPA-Anteil größer. Bei rd. 60.000 Zahnärzten und 7 - 8.000 zahntechnischen Labors in Deutschland (Dental Magazin 1/1997, S. 11) ergibt sich daraus rechnerisch ein Jahresverbrauch von 750 kg BPA. Dies dürfte eher ein unterer Wert sein, da die Angaben der Hersteller von Rohmaterial für die Dentalindustrie (BPA-Dimethacrylat, ethoxyliertes BPA-Dimethacrylat, Bis-GMA) deutlich darüber liegen (Röhm 1996). Wir gehen von einer Verbrauchsmenge BPA für die Weiterverarbeitung zu zahntechnischem Material (Dentalsektor) von max. 1,5 Tonnen/Jahr (einschließlich Export) aus.

Nimmt man entsprechend den Befunden von Olea et al. (1996) eine Belastung der Patienten kurz nach der zahnärztlichen Behandlung mit 1 Prozent der im Komposit enthaltenen BPA-Menge im Speichel an, so wurden auf diesem Wege ca. 7,5 kg Bisphenol A freigesetzt.

3.4 BPA-Epoxidharze zur Innenlackierung von Blechverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel

Feinstblechverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel (Konserven- und Getränkedosen aus Weißblech und Aluminium) müssen zum Schutz des Metalls vor Korrosion und des Füllguts vor Kontamination innenlackiert werden. Hierfür nimmt man hauptsächlich Epoxidharze, zu einem geringeren Teil auch Organosol-Lacke vom PVC-Typ („Goldlack“), die ihr Hauptanwendungsfeld bei den sog. „easy-open“-Dosen mit Aufreißdeckeln aus Aluminium haben. Neuerdings finden auch wasserbasierte Lacke und Folienbeschichtungen Verwendung.

Wegen der öffentlichen Diskussion, die die Kontamination von Nahrungsmitteln aus Blechverpackungen mit BADGE und BPA ausgelöst hat, betrachten wir diesen Verwendungsbereich etwas näher.

3.4.1 Innenlackierung von Metallverpackungen

Die Stärke des inneren Lackauftrags variiert bei den Metallverpackungen nach Dosentyp und Füllgut in einer Bandbreite zwischen 3,5 und 15 g Trockenlack pro m². Der Lack wird im Ofen trockengehärtet (eingebrannt). Konservendosen müssen zur Haltbarmachung des Doseninhalts sterilisiert werden (Erhitzung auf 121 °C über 60 Minuten). Bei der lebensmittelchemischen Prüfung des Migrationsverhaltens von Polymeren nach EU-Vorschrift ist diese Hitzebelastung zu berücksichtigen, da sie das Migrationsverhalten des Innenlacks beeinflussen kann.

Die verschiedenen Dosenarten (dreiteilige Konservendosen, zweiteilige Getränkedosen) unterscheiden sich nach Herstellungstechnik und Lackierverfahren. Während man Konservendosen aus vorher lackierten Blechtafeln fertigt, werden Getränkedosen in einem besonderen Verfahren tiefgezogen (Abstreck-Tiefziehen mit Wandverdünnung und Oberflächenvergrößerung) und erst danach im Inneren spritzlackiert.

Der Festkörpergehalt der Lacke weist eine breite Streuung auf. Er liegt bei Innenspritzlack für Getränkedosen bei ca. 28 Prozent, kann aber bei Konservendosen (z.B. Fischkonserven) bedeutend größer sein (zwischen 40 und 60 Prozent). Bezugsbasis für die Berechnung des Lackverbrauchs ist im folgenden der ausgehärtete Trockenlack.

3.4.2 Epoxidharze und Organosol-Lacke für Innenlackierung - Mengenabschätzung

Der Lackverbrauch für die Innenbeschichtung der verschiedenen Metallverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel kann anhand der zu lackierenden Flächen grob abgeschätzt werden.

1995 wurden in Deutschland rd. 16 Mrd. Konserven- und Getränkedosen hergestellt; deren Innenfläche machte annähernd 500 Mio m² aus (Tab. 12).

Tab. 12: Metallverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel (Konserven und Getränkedosen), 1995				
Dosentyp/Mrd. Stück	Weißblech	Aluminium	insgesamt	Innenfläche/ Mio m ²
Konserven	3,4	5,1	8,5	229
Getränkedosen	6,2	1,3	7,5	264 ^a
Insgesamt	9,6	6,4	16,0	493

a: Davon Deckelfläche: 26 Mio m². Quelle: Stat. BA 1996, S. 206 f.; PLM 1997; Eigenberechnungen (s. Text)

Die Flächen wurden bei den Getränkedosen anhand der Dosenzahl, bei den anderen Metallverpackungen wegen der sehr unterschiedlichen Dosengrößen anhand der für

ihre Herstellung verarbeiteten Stahl- und Aluminiummenge berechnet (Daten nach: Rasselstein 1997; Schmalbach-Lubeca 1997; VMV 1997).

Zur Berechnung der Innenfläche von Metallverpackungen

Bei Weißblechverpackungen entfielen 1995 von einer Ausgangsmenge von rd. 480.000 Tonnen Stahl etwa 225.000 Tonnen auf Getränkeverpackungen und 255.000 Tonnen auf andere Metallverpackungen. Bei letzteren kann eine durchschnittliche Wanddicke von 0,22 mm angenommen werden. Geht man davon aus, daß 1 m³ Stahl 7,85 Tonnen wiegt, so ergeben 255.000 Tonnen ausgewalzt eine Fläche von 150 Mio m².

Bei den Getränkedosen wäre es wegen der Flächenvergrößerung bei der Herstellung kompliziert, von der verarbeiteten Blechmenge auf die zu lackierende Fläche zu schließen. Da es hier jedoch nur zwei Dosengrößen gibt (0,33- und 0,5-l-Dosen), kann der einfachere Weg gewählt und anhand der produzierten Dosenmenge gerechnet werden. Geht man davon aus, daß von den 6,2 Mrd. 1995 in Deutschland produzierten Getränkedosen aus Weißblech 55 Prozent 0,33 l- und 45 Prozent 0,5 l-Dosen waren, so ergibt sich eine Innenfläche (ohne Deckel) von ca. 202 Mio m².

Bei Metallverpackungen aus Aluminium (ohne Getränkedosen) wurden knapp 32.000 Tonnen Aluminium für Dosen zu Verpackungszwecken (Konserven; Dosen und Schalen für Tiernahrung usw.) verarbeitet. Da der Kubikmeter 2,7 Tonnen wiegt, ergibt die verarbeitete Menge bei einer angenommenen Durchschnittswandstärke von 0,15 mm (Alcan 1997) eine Fläche von ca. 79 Mio m². Behälter für Tiernahrung werden i.d.R. nicht mit Epoxidharz innenlackiert, sondern mit Kunststoff kaschiert. Unter der Annahme, daß etwa 50 Prozent der Aluminiumverpackungen hier auf Tiernahrung entfallen, wird eine 50-Prozent-Quote für Epoxid-Innenbeschichtung angenommen.

Die Innenfläche von 1,3 Mrd. Alu-Getränkedosen (nur 0,3 l, ohne Deckelfläche) macht rd. 36,2 Mio m² aus.

Rechnet man noch die Deckel-Innenfläche der insgesamt 7,5 Mrd. Getränkedosen mit etwa 26 Mio m² dazu, so ergibt sich für 8,5 Mrd Konservendosen eine Innenfläche von rd. 229 Mio m², für die Getränkedosen von etwa 264 Mio m².

Im Schnitt ist bei Konserven aus Weißblech mit einer Trockenlack-Beschichtung von etwa 8 g Trockenlack pro m² Blech, bei Aluminium-Dosen von etwa 7 g zu rechnen. Ähnlich bei den Getränkedosen, wo die Lackmenge pro Flächeneinheit je nach Säuregrad der Getränke, d.h. ihrer Metallaggressivität, variiert. Getränkedosen mit Füllgut auf wässriger Basis (z.B. Bierdosen) bekommen nur eine einfache Innenlackierung, während Dosen für aggressivere, kohlenensäurehaltige Getränke (Softgetränke; der pH-Wert von Coca Cola liegt bei 3) doppelt innenlackiert werden. Bei den Weißblech-Getränkedosen ist der Innenlack (trocken) mit durchschnittlich etwa 7 g/m² anzusetzen; bei den Aluminiumdosen mit rd. 5 g/m² (Schmalbach-Lubeca 1997).

Die Beschichtung der Aluminium-Deckel der Aufreiß-Dosen besteht nicht aus Epoxidharz, wie sonst beim Innenlack üblich, sondern man nimmt aus technischen Gründen flexiblere Organosol-Lacke oder - neuerdings - Folienbeschichtungen.

Organosol-Lacke enthalten organische Lösemittel als Dispersionsmittel für Polymere (bevorzugt PVC). Niedermolekulare Epoxidharze (BADGE) werden hier als Stabilisatoren beigegeben; der Anteil liegt bei 6 Prozent des Trockenlacks. Diese Epoxidharze sind nur z.T. vernetzt und können daher in größerem Maße migrieren. Eine inzwischen gängige Alternative zu Organosollacken stellen Folienbeschichtungen dar.

Tab. 13: Mengenabschätzung Trockenlack für Dosenbeschichtung, 1995			
in Tonnen			
Dosentyp	Epoxidharzlack	Organosollack	Gesamt Trockenlack/t
Konservendosen	1.346	92	1.438
Getränkedosen	1.640	-	1.640
Deckel für Getränkedosen	-	286	286
Zusammen	2.986	378	3.364

Quelle: eigene Berechnung (sh. Text)

Anhand der Flächenabschätzung ergibt sich für die Innenbeschichtung von Konservendosen und Getränkedosen in Deutschland 1995 ein Verbrauch an Epoxidharz- und Organosol-Lacken in der Größenordnung von etwa 3.400 Tonnen, davon etwa 3.000 Tonnen Epoxidharz-Lack und knapp 400 Tonnen Organosollack (Tab. 13). Diese Schätzung geht davon aus, daß 95 Prozent der Weißblech- und 50 Prozent der Aluminiumdosen (Tiernahrung) mit Epoxidharz bzw. Organosollack innenbeschichtet werden.

Die errechneten Verbrauchsdaten stimmen im wesentlichen überein mit den Annahmen führender Lackhersteller, soweit sie sich auf Getränkedosen beziehen (BASF 1997; ICI 1997). Der diesbezügliche Verbrauch wird auf 1.500 - 2.000 Tonnen Epoxidharzlack geschätzt.

Für den Verbrauch außerhalb von Getränkedosen ist zu berücksichtigen, daß neben den Konservendosen noch andere Metallverpackungen, Tuben usw. eine Rolle spielen sowie weitere Verpackungsmittel für Nahrungs- und Genußmittel wie Flaschen- und Gläserverschlüsse, bei denen ebenfalls Epoxidharzlacke zur Anwendung kommen, die hier z.T. nicht erfaßt sind.

Der ausgehärtete Epoxidharz-Lack besteht zu etwa 80 Prozent aus Epoxidharz (Rest: Vernetzungsmittel), von dem wiederum rd. 75 Prozent polymerisiertes BPA darstellen. Dies entspricht bei den hier für die Berechnung erfaßten Metallverpackungen knapp 1.800 Tonnen BPA.

Der BADGE-Gehalt des Organosollacks beträgt bei einem 6-Prozent-Anteil (Trockenlack) etwa 23 Tonnen.

Der Lackverbrauch für Konserven- und Getränkedosen in 1995 errechnet sich wie folgt (ausgehärteter Trockenlack):

Blechverpackungen ohne Getränkedosen: Geht man davon aus, daß 90 Prozent der Innenfläche dieser Blechverpackungen mit Epoxidharzen - durchschnittlicher Lackauftrag 8 g/m² Trockenlack - lackiert werden, ergibt das bei einer Fläche von 126 Mio m² etwa 1.066 Tonnen ausgehärteten Lack.

Getränkedosen aus Weißblech: Für die 0,33 l-Dosen wird eine durchschnittliche Lackmenge von 0,20 g/Dose, für die 0,5 l-Dosen von 0,28 g/Dose angenommen. Bei 6,2 Mrd. Dosen macht das einen Lackauftrag (trocken) von rechnerisch 1.458 Tonnen aus (ohne Deckel).

Aluminiumverpackungen ohne Getränkedosen: Bei Annahme der 50-Prozent-Quote Epoxidharzlack und einem Lackauftrag von 7 g/m² ist bei einer Fläche von 79 Mio m² mit 277 Tonnen ausgehärtetem Epoxidharzlack zu rechnen.

Getränkedosen aus Aluminium: Bei 0,33 l-Dosen aus Aluminium wird ein Lackauftrag innen von 0,14 g/Dose gerechnet. Der Gesamtverbrauch für 1,3 Mrd. Dosen liegt dann bei 182 Tonnen Lack (auch hier ohne Deckel).

Der eingesetzte Organosollack wird wie folgt geschätzt:

Deckelbeschichtung Getränkedosen: 11g/m² Trockenlack bei 26 Mio m² Fläche ergeben 286 Tonnen. Innenbeschichtung Konservendosen: 5 Prozent der Doseninnenfläche (11,5 Mio m²) bei einem Trockenlackauftrag von 8 g/m² ergeben 92 Tonnen. Die Gesamtmenge liegt demnach bei 378 oder annähernd 380 Tonnen nur für diese beiden Anwendungsbereiche.

3.4.3 Migrationsverhalten und Kontaminationsquellen

Bisphenol A bzw. BADGE können aus dem Innenlack von Metallverpackungen in Nahrungs- und Genußmittel migrieren. Für das Ausmaß der Kontamination sind verschiedene Faktoren von Bedeutung: der Lacktyp, der Restmono- bzw.-Oligomeregehalt, eine mögliche hydrolytische Freisetzung von Polymerbruchstücken, die Affinität zwischen dem Doseninhalt und den Restmonomeren bzw. Polymerabbauprodukten. Als unpolare, lipophile Moleküle wandern BPA und BADGE bevorzugt in fetthaltige Stoffe, während sie von der wäßrigen Phase (z.B. Getränken) nur schlecht aufgenommen werden. BADGE hydrolisiert im wäßrigen Milieu.

Der BPA-Restmonomeregehalt ausgehärteter Epoxidharze (Lacke) variiert nach Harztyp, Lackformulierung, Trocknungsbedingungen und Schichtdicke. Er liegt, folgt man den Angaben der lackherstellenden und -verwendenden Industrie, erfahrungsgemäß mit Werten von 20 - 40 ppb weit unterhalb des festgelegten SML-Wertes (Specific Migration Limit) von 3 mg/kg Lebensmittel (vgl. Abschnitt 1.1).

Für BADGE in Organosollacken werden Werte genannt, die bei 20 - 80 ppb und normalerweise immer unter 1 ppm liegen (BASF 1997, mit Bezug auf unveröffentlichte

Untersuchungen der Europäischen Lackvereinigung; ICI 1997; Shell Chemicals 1997). Bei Organosollacken bleibt zu berücksichtigen, daß neben BADGE immer auch BADGE-Vorläufersubstanzen (BPA; "semi-BADGE" u.a.) gefunden werden. Die BPA-Verunreinigung soll einen Anteil von bis zu 10 Prozent erreichen. Beim Autoklavieren von organosol-lackierten Konserven mit fetthaltigem Inhalt bewirkt die thermische Belastung einen meßbaren Anstieg des BPA-Gehalts in den Lebensmitteln. Bei der Hydrolyse von BADGE in wäßrigem Milieu kommt es, neben der Öffnung der endständigen Oxiran-Ringe (Losada et al. 1993), auch zur Aufspaltung der Etherbindung zwischen BPA und Glycidyl (Haase-Aschoff 1997).

Meßreihen zur Kontamination von Nahrungsmitteln liegen für BADGE vor, einzelne Meßdaten auch zu BPA.

BADGE

Untersuchungen in der Schweiz ergaben 1996 im Ölaufguß von Fischkonserven beachtliche Verunreinigungen durch BADGE. Bei 142 untersuchten Dosen konnte nur in 17 Prozent der Fälle kein BADGE nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 0,02 mg/kg). In 42 Prozent der Fälle lag der BADGE-Gehalt über 0,2 mg/kg (200 ppb), wobei die höchsten Konzentrationen die Größenordnung um 50 mg/kg (50.000 ppb) erreichten (Biedermann et al. 1996). Umgerechnet auf den Gesamtlebensmittelgehalt (Ölphase und Nahrungsmittel) war davon auszugehen, daß in 61 Prozent der Fälle der 0,02 mg/kg-Wert und in 12 Prozent das Hundertfache dieses Werts überschritten wurde. Hohe Belastungswerte fanden sich hauptsächlich bei Dosen mit "easy-open"-Deckeln. Dies dürfte auf den für diese Dosen bevorzugten Organosol-Lacktyp zurückzuführen sein. Der relativ hohe Gehalt des BADGE im Öl beruht darauf, daß das BADGE stärker in die Ölphase migriert als in die wäßrige Phase. Außerdem wird BADGE in wäßriger Lösung rasch hydrolysiert.

In Deutschland ergaben 1996 Messungen beim Chemischen Landes- und Staatlichen Veterinäruntersuchungsamt Münster (Brauer 1997) in 14 von 19 Fällen positive BADGE-Gehalte im Öl von Fischkonserven (Nachweisgrenze 0,02 mg/kg): der Gehalt lag in sechs Proben über 1 mg/kg (1 ppm), das Maximum bei 6-7 mg/kg. Es handelte sich um "easy-open"- und um tiefgezogene Dosen. Bei Speiseöl in Kanistern, bei Erdnüssen in "easy-open"-Dosen und bei Remoulade in Tuben wurden keine positiven Werte gefunden. Eine 1997 durchgeführte Nachuntersuchung der stark kontaminierten Fischdosen ergab - diesmal bezogen auf Gesamtlebensmittel - in fünf von sieben Fällen einen positiven Befund. Die Werte lagen unter 1 mg/kg (1 ppm). Bei Baby-Nahrung (Schraubdeckelverschluß mit Weich-PVC als Dichtungsmasse) und bei Fleischerzeugnissen in "easy-open"-Dosen wurde kein BADGE nachgewiesen. Bei Fertigsuppen fand sich in zwei von fünf Proben BADGE in einer Konzentration von 0,1 mg/kg.

Mitte 1997 förderte eine Untersuchung der Stiftung Warentest bei 52 Fischdosen in 25 Prozent der Fälle BADGE-Gehalte von über 1 ppm (1,12 - 32,9 mg/kg) im Lebensmittel zutage, in 46 Prozent über 0,1 ppm. In drei Viertel der Dosen lag der BADGE-Gehalt über 20 ppb (test 1997). Fleisch- und Wurstkonserven, Suppen und Fertiggerichte waren demgegenüber nicht bzw. nicht nachweisbar oder nur gering

belastet. Kleinere Dosen wiesen i.d.R. eine höhere Belastung auf, was mit dem ungünstigeren Verhältnis von Oberfläche und Inhalt zusammenhängen dürfte.

Will man aus diesen Meßdaten auf Gesamtmengen schließen, so ist von einem jährlichen Verzehr von Fisch aus Dauerfischkonserven in der Größenordnung von 50 - 55.000 Tonnen auszugehen; 10 - 15 Prozent davon entfallen auf Fisch in Öl, d.h. geschätzte 6.000 Tonnen pro Jahr (Fischindustrie 1997). Die durchschnittliche BADGE-Belastung der von der Stiftung Warentest geprüften ölhaltigen Fischkonserven lag bei 2,7 mg/kg Fisch, oder, schließt man den extremsten Meßwert aus, bei 1,3 mg/kg. Die Gesamtbelastung der verzehrten Fischkonserven lag demnach bei 16 kg BADGE (unter Ausschluß des Extremwertes: bei 8 kg).

BPA

Bezüglich BPA hatten Brotons et al. (1995) in der Flüssigkeit von Gemüse-Konserven einen Gehalt von 15 bis 80 ppb ermittelt. Die höchste Konzentration (80 ppb) wurde in einer 300 g-Dose mit ca. 30 µg BPA Gesamtgehalt gefunden. Diese Größenordnung wird auch von anderer Seite bestätigt (Haase-Aschoff 1997, unveröffentlichte Daten).

Daß diese Meßdaten und die Angabe von Herstellerseite in einem gewissen Widerspruch stehen, zeigt folgende Kalkulation zu dem letztgenannten Meßbefund: Die Innenfläche einer 1 kg-Dose beträgt etwa 1.500 cm². Das entspricht bei angenommenen 15 g/m² einer Lackmenge von unter 3 g, die bei einem Restmonomeregehalt von - angenommenen - 100 ppb ca. 0,3 µg BPA enthalten sollte. Das heißt: Der Innenlack der Dosen kann nur dann die Quelle des in der Flüssigkeit gefundenen BPA sein, wenn der Restmonomeregehalt bzw. eine Freisetzung von BPA in anderen als den angegebenen Größenordnungen liegt bzw. BPA auf andere Weise freigesetzt wird (Verunreinigungen; hydrolytische Spaltung von BADGE).

Um die gemessene Belastung der Konserven zu erklären, wird von Herstellern auf mögliche andere Kontaminationsquellen bei der Dosenherstellung verwiesen, z.B. die Kontamination des Füllguts durch Außenlacke mit einem hohen Anteil niedermolekularer Epoxide, durch Kondensat aus den Öfen, in denen der Lack der beidseitig lackierten Blechtafeln gehärtet wird, u.ä. Bei "sauber lackierten Blechen" sind die Befunde von Brotons et al. nach Herstellerangaben nicht zu reproduzieren (BASF 1997).

3.4.4 Exkurs: Grenzwertproblem bei BPA und BADGE

Lebensmittel, die BPA-Gehalte von mehr als 3 mg/kg Lebensmittel (3 ppm) und BADGE-Gehalte von mehr als 1 mg/kg (1 ppm) aufweisen, sind aus der Sicht des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) und des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der Europäischen Union (Scientific Committee for Food, SCF) im Sinne eines vorsorgenden Verbraucherschutzes als gesundheitlich bedenklich einzustufen. Toxikologisch problematisch ist BADGE besonders wegen der beiden endständigen Epoxi-Gruppen (Oxiran-Ringe). Die Kontamination gilt grundsätzlich als unerwünscht. Eine

Krebsgefahr oder akute Gesundheitsgefährdung durch belastete Lebensmittel besteht nach Ansicht des BgVV jedoch nicht, da das genotoxische Potential von BADGE zwar bei Bakterien und Zellkulturen, nicht aber im Tierversuch zu beobachten sei (BgVV 1996; 1997; Schlatter 1996).

Der Migrationsgrenzwert von 3 ppm für BPA wurde von der EU 1990 festgelegt und ist verbindlich (EEC 1993; ECE 1994; übernommen in BedarfsgegenständeVO).

Bei BADGE ist die Sache komplizierter. Hier wurde im Rahmen der EU 1990 ein vorläufiger Grenzwert von 0,02 mg/kg Lebensmittel (0,02 ppm) festgelegt (EEC 1993; vgl. SCF 1996). Der maximale BADGE-Restmonomerengehalt für Kunststoffe in Kontakt mit Lebensmitteln sollte 1 ppm nicht überschreiten. Für Dosen mit Kunststoffinnenbeschichtung, die Nahrungs- und Genußmittel enthalten, gilt dieser Grenzwert jedoch nicht, weil es sich hier nicht um reine Kunststoff-, sondern um Metallverpackungen handelt. Insofern besteht derzeit, so das BgVV, keine bindende Regelung (BgVV 1997).

1996 setzte das SCF für BADGE einschließlich Hydrolyseprodukte mit 1 ppm einen höheren vorläufigen Grenzwert fest - auf „Drängen der Industrie“, wie es heißt (test 1997). Für letzteres sprechen auch Hersteller-Aussagen, daß der alte Grenzwert nicht einzuhalten ist. Als Begründung für die Neueinstufung wird u.a. angeführt, daß der 0,02 ppm-Grenzwert nur deshalb aufgestellt wurde, weil BADGE 1990 noch zu den Stoffen der „Liste 4A“ zählte, bei denen wegen fehlender toxikologischer Daten die Nachweisgrenze als (vorläufiger) Grenzwert festgelegt wurde. Mit Aufnahme von BADGE in die Liste der Stoffe, für die toxikologische Daten verfügbar sind („Synoptic Document N. 7“, CEC 1994), sei diese Festlegung hinfällig.

Das BgVV hält die neue Grenzwertempfehlung des SCF grundsätzlich für akzeptabel. In der SCF-Stellungnahme (1996) wird die östrogene Wirkung von BADGE, da sie um mehrere Größenordnungen unter der des natürlich vorkommenden Hormons Östradiol liegt, als unproblematisch angesehen. Vor Festlegung eines TDI-Wertes (Tolerable Daily Intake) wird BADGE jedoch noch weiter untersucht. Die Industrie wurde aufgefordert, BADGE-arme Lacke zu entwickeln (BgVV 1997).

In der Schweiz und in Österreich liegen die Dinge anders, da hier der ursprüngliche EU-Grenzwert auch für Metallverpackungen akzeptiert wurde. Die eher zufällige Registrierung hoher BADGE-Gehalte zog in der Schweiz seit dem Frühjahr 1996 eine amtlich angeordnete Ausmusterung von - nach Pressemeldungen - über einer Million Konserven nach sich. Schweizer Behörden sind der Meinung, daß durch diese Aktion das BADGE-Problem weitgehend gelöst wurde, da die Industrie auf "saubere" Dosen umstieg. Mit der Grenzwertanhebung der EU wachse aber der Druck, auch in der Schweiz BADGE-belastete Konserven wieder zuzulassen (Grob 1997).

3.5 Sonstige Verwendungen von BPA

Unter sonstigen, mengenmäßig relevanten Verwendungen von Bisphenol A sind seine Bromierung zu dem als Flammschutzmittel verwendeten Tetrabrombisphenol A, sein Einsatz als Entwicklersubstanz/Coreaktant in Thermopapieren sowie die Verwendung

als Stabilisator (PVC- und Gummi-Additiv) zu erwähnen. Andere Anwendungsfelder (als Mikrobizid in Kosmetika, Stabilisator für UV-empfindliche Mikrobizide in Latex- und Kunststoffmassen) wurden nicht bekannt (ebenso: BUA 1997). Als Mikrobizid ist BPA weder geeignet (Paulus 1993, S. 188) noch in Umlauf (Bayer AG 1996).

Tab. 14: "Sonstige Anwendungen" (Inlandsverbrauch) von Bisphenol A in Deutschland, 1995 in Tonnen	
Verbrauchsbereich	BPA-Verbrauch/Jahr
Tetrabrombisphenol A (TBBA) Flammenschutzmittel	1.000 - 1.300
Additiv für Thermopapier (Entwickler)	200
Additiv für Gummireifen	100
Weichmacherstabilisierung für HT-Kabel	150
Zusammen	1.450 - 1.750

Quellen: sh. Text.

Der Gesamtverbrauch an Bisphenol A für „sonstige Anwendungen“ wird auf 1.450 - 1.750 Tonnen im Jahr 1995 geschätzt (vgl. Tab. 14). Einzelheiten können den folgenden Abschnitten entnommen werden.

3.5.1 Tetrabrombisphenol A (TBBA)

TBBA als Monomer für flammhemmende Polymere (IPCS 1995) wird in Deutschland nicht hergestellt, wohl aber eingesetzt. Die für den deutschen Verbrauch relevanten Hersteller und Anbieter sind Great Lakes (Bergisch-Gladbach), Eurobrom (Dead Sea Bromine, Beer Sheva/Israel) und Albemarle (Brüssel/Belgien).

Hauptverwendungsbereich von TBBA sind flammgeschützte Duroplaste für die Elektronikindustrie, insbesondere Leiterplatten. Die Umhüllungen elektronischer Bauteile (Chips) sowie thermisch stark belastete Vergußmassen in elektronischen Komponenten (ungesättigte Polyester, Epoxidharze) werden gleichfalls meist mit TBBA flammgeschützt (Siemens 1997). In den letzten Jahren ist das Anwendungsspektrum dieser Kunststoffe zwar größer geworden, andererseits sind aber quantitativ deutliche Einsparungen durch Steigerung der Leistungsfähigkeit (Miniaturisierung) und teilweise Verminderung der Temperaturbelastung erzielt worden. Daher ist der Markt für TBBA gegenüber Ende der achtziger Jahre deutlich rückläufig, obwohl TBBA z.T. andere bromierte Flammenschutzmittel ersetzt hat (Great Lakes 1997; Siemens 1997). Bei thermoplastischen Kunststoffen wie Polycarbonat werden heute nur noch „Nischenprodukte“ mit TBBA flammgeschützt (Kircher 1996).

Der Anteil von Tetrabrombisphenol A an den bromierten Flammenschutzmitteln wird vom Chemikalienhandel auf 25 - 30 Prozent geschätzt. Der Absatz von bromierten Flammenschutzmitteln lag 1995 in der Größenordnung von 10.000 bis 15.000 Tonnen (Lehmann & Voss 1997). Demnach wäre in der Bundesrepublik ein Jahresverbrauch von TBBA zwischen 2.500 und 5.000 Tonnen denkbar.

Für Europa wird für 1989 ein TBBA-Verbrauch von 7.000 Tonnen angegeben. Das entsprach 25 Prozent des damaligen Verbrauchs an bromierten Verbindungen (SRI 1992, nach Schramm et al. 1996, S. 50). Der TBBA-Anteil wird heute vom Marktführer niedriger angesetzt. Realistischerweise ist mit einem Anteil an den bromierten Flammenschutzmitteln von 20 Prozent zu kalkulieren und ein Anteil von TBBA am gesamten Flammenschutzmittelverbrauch von etwa 3 Prozent als Obergrenze anzunehmen.

1995 wurden in der Bundesrepublik nach UBA-Schätzung rd. 96.000 Tonnen Flammenschutzmittel verbraucht (UBA 1997). 3 Prozent davon entsprechen einer Menge von unter 3.000 Tonnen, die auf TBBA entfallen dürften.

Der Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie (ZVEI) hatte für 1989 anhand der eingesetzten und der zur Entsorgung rücklaufenden Duroplastmengen und ihres durchschnittlichen Flammenschutzmittel-Gehalts einen Jahresverbrauch an TBBA für Duroplaste (elektronische Bauteile, Leiterplatten) von 5.100 Tonnen errechnet (ZVEI 1992). Diese Größenordnung könnte mit der o.a. Verbrauchszahl (< 3000 Tonnen) harmonisieren, wenn berücksichtigt wird, daß ein Großteil des Leiterplattenmaterials importiert wird (Siemens 1997).

Wir kalkulieren hier mit einem Verbrauch von 2.500 - 3.000 Tonnen TBBA in 1995, der durch Import gedeckt wurde. Der Massenanteil von BPA liegt bei 42 Prozent. Der BPA-Gehalt der genannten Menge an TBBA liegt demnach bei 1.050 - 1.260 Tonnen.

Umweltaspekte von TBBA (IPCS 1995): TBBA wird im Boden und Sediment nur z.T. und langsam abgebaut; in Kläranlagen wurde kein Abbau beobachtet. Einem relativ hohen Biokonzentrationsfaktor (20 - 3.200) bei aquatischen Wirbellosen und Wirbeltieren steht eine rasche Exkretion gegenüber.

Bei der Pyrolyse von bromierten Flammenschutzmitteln können sich polybromierte Dioxine und Furane bilden. Man geht davon aus, daß der Haupteintrag an bromierten Substanzen als Dioxin/Furan-Vorläufer bei der Müllverbrennung aus bromierten Flammenschutzmitteln in Kunststoffen stammt (Ballschmiter/Bacher 1996, S. 263 f.). Beim Abbrennen von TBBA-haltigen Polymeren wurden Furane und Dioxine im ppb-Bereich, bei der Pyrolyse von reinem TBBA im ppm-Bereich gefunden (Thies et al. 1990). Die IPCS-Untersuchung ergab keine relevante Aufnahme von TBBA durch den Menschen beim Umgang mit entsprechenden flammgeschützten Duroplasten, sah allerdings ein Arbeitsschutz-Problem bei der Herstellung/Abpackung von TBBA.

Körner et al. (1996) haben auf eine schwache östrogene Wirkung von TBBA im in-vitro-Versuch (E-SCREEN-Test) aufmerksam gemacht.

Zu entsorgende flammgeschützte Kunststoffe werden teils verbrannt (Hausmüllverbrennung, Metallhütten etc.), wobei bromierte Dioxine entstehen können; teils gelangen sie auf Deponien, wo sie als im wesentlichen persistente Stoffe ein Langfristrisiko darstellen (vgl. Schramm et al. 1996, S. 68 ff.).

Toxikologische Untersuchungen zu TBBA sind noch im Gange (Lenoir 1996).

3.5.2 BPA als Stabilisator/Alterungsschutzmittel bei Hochtemperatur-Kabeln und Reifen

Bei der Reifenherstellung kann Bisphenol A als nichtverfärbendes Alterungsschutzmittel (Antioxidans) gegen das Rissigwerden des Gummis eingesetzt werden. Zumindest bei einem Reifenhersteller ist dies der Fall. Die eingesetzte Menge wird für 1995 mit unter 100 Tonnen angegeben (1993 noch 150 Tonnen; BUA 1997).

Bisphenol A dient als ein Standard-Stabilisator (Antioxidans) für Weichmacher, die für PVC im Bereich Hochtemperatur-Kabel (HT-Kabel) eingesetzt werden. Das hauptsächlich verwendete Phthalat in diesem Bereich ist DIDP (Diisodecylphthalat), das i.d.R. eine BPA-Beimischung von 0,2- 0,6 Gewichtsprozent erhält (Wilson 1995, S. 245). Der Durchschnittsgehalt liegt bei 0,3 Prozent (Gans 1997; BUA 1997 nimmt 0,15 Prozent an). Da BPA ein relativ niedriges Molekulargewicht hat, ist bei höheren Betriebstemperaturen ein gewisser Verlust (Ausgasung) einzukalkulieren.

Der DIDP-Verbrauch in Westeuropa lag 1994/95 bei 18 Prozent des Gesamtweichmachermarktes in Höhe von rd. 1 Mio Tonnen, d.h. bei 180.000 Tonnen (Menzel 1996). Darauf bezogen entsprechen 0,3 Prozent 540 Tonnen. Nimmt man für die Bundesrepublik einen Verbrauchsanteil der Kabelindustrie von 25 - 30 Prozent an (Klamann 1997; VKE 1996), so ist hier mit einem BPA-Verbrauch als Stabilisator in Höhe von 150 Tonnen zu rechnen.

Darüberhinaus ist zu berücksichtigen, daß BPA bei den meisten Stabilisatorsystemen als eine Art Grundstabilisator in geringer Menge beigefügt ist.

3.5.3 BPA als Entwicklersubstanz/Coreaktant in Thermopapieren

Neben anderen Spezialchemikalien findet BPA Verwendung als Farbentwicklungs-Additiv in Thermopapieren. Bei solchen Spezialpapieren (vornehmlich Fax-Papier, ferner Etikettierungen, Rechnungen, Fahrscheine u.ä.) besteht die thermoaktive Papierschicht u.a. aus einem elektronenabgebenden Farbstoffvorläufer und einer elektronenaufnehmenden Entwickler- bzw. Coreaktant-Substanz. Die weltweit meistbenutzte Entwicklersubstanz ist Bisphenol A (Bisphenol S nur in einigen Spezialsorten). Andere Entwicklersubstanzen sind deutlich teurer und werden nur bei "langlebigen" Thermopapieren eingesetzt. Neben dem Faxpapier wird BPA als Entwicklersubstanz auch in anderen Thermopapieren verwandt (Kanzan 1997; Stora 1997). Pro Tonne Fax-Papier kann man für die zurückliegenden Jahre mit etwa 11 kg BPA rechnen. Dies dürfte heute eher die Obergrenze des BPA-Gehalts sein, zumal sich die relativen Einsatzmengen in den letzten Jahren schon aus Kostengründen deutlich vermindert haben (Stora 1997). Der BUA-Stoffbericht (1997) nimmt noch einen höheren Gehalt an (1g/m² Papier, was umgerechnet 20 kg/Tonne Thermopapier entspricht).

Ausgehend vom Thermopapierverbrauch in Deutschland ergibt sich ein inländischer BPA-Einsatz in der Größenordnung von 200 Tonnen.

Berechnung des BPA-Gehalts im Thermopapier:

Für 1995 liegen keine Daten zum Thermopapierabsatz vor. Der Thermofaxpapierverbrauch belief sich nach Angaben eines führenden Herstellers (Stora 1997) auf rd. 14.000 Tonnen. Legt man die EU-Quote des Faxpapieranteils am Thermopapier von 62 Prozent zugrunde, ergibt sich eine Größenordnung von 22.600 Tonnen Thermopapier. Bei 11 kg BPA pro Tonne liegt der inländische Verbrauch demnach bezogen nur auf Faxpapier bei rd. 150 Tonnen, bezogen auf Thermopapier insgesamt bei 250 Tonnen. Nach einer anderen Quelle wurden 1994 in der Bundesrepublik 27.000 Tonnen Thermopapier verbraucht (UBA 1995, S. 342). Da nicht alles Thermopapier BPA enthält, ist auch bei Annahme dieser Verbrauchsmenge mit einem BPA-Verbrauch für Thermopapier unter 300 Tonnen zu rechnen. Eine Größenordnung von 200 Tonnen in 1995 dürfte realistisch sein.

Die Annahme der BPA-Hersteller, daß 1995 etwa 1.000 Tonnen BPA als Farbentwicklungs-Additiv für Thermopapier exportiert und 500 Tonnen im Inland verbraucht wurden (Bayer/Dow 1996), ist zumindest hinsichtlich des Inlandsverbrauchs eher überhöht und geht vermutlich auf eine Überschätzung des BPA-Gehalts im Thermopapier zurück (vgl. ebenso BUA 1997). Jedoch ist diese Differenz angesichts der beachtlichen BPA-Freisetzung bei der Altpapieraufbereitung zu bedenken und sollte ggfs. genauer recherchiert werden.

Die „European Thermal Paper Association“ hat 1996 eine freiwillige Vereinbarung zur Überprüfung ihrer Schlüsselsubstanzen auf mögliche Umweltgefährdung unterzeichnet, die die Verpflichtung einschließt, „keine Stoffe einzusetzen, die ein Risiko für die Umwelt bedeuten“ (ETPA 1996). BPA gehört zu diesen Schlüsselsubstanzen.

Wo ist mit einem Freiwerden von BPA aus Thermo- bzw. Faxpapier zu rechnen?

Bei der Beschichtung des Thermopapiers (Coating) ist eine Spülwasserbelastung mit BPA zu erwarten, die aber gering sein soll (BUA 1997).

Bedeutender für die BPA-Freisetzung ist demgegenüber das Altpapierrecycling. Graphisches Altpapier einschließlich Thermopapier dient wie anderes Altpapier als Rohstoff für die Herstellung von Recyclingpapieren. Bei der dafür notwendigen Aufbereitung werden, sofern es sich um Rohstoff für die erneute Herstellung von grafischen Papieren handelt, durch Deinking die Druckfarben weitgehend abgetrennt. Dabei wird aus der Thermopapierfraktion des Altpapiers auch Bisphenol A herausgelöst. Die Größenordnung lag 1995 bei 36 bis 54 Tonnen BPA, von denen rd. 80 Prozent in den Klärschlamm (ca. 36 Tonnen) und 20 Prozent (etwa 9 Tonnen) in das Abwasser (vor Kläranlage) übergehen (Berechnung sh. Kasten). Die BUA-Angaben (1997) ergeben ca. 64 Tonnen BPA im Klärschlamm und 16 Tonnen im Rohabwasser, liegen also höher.

Was mit dem BPA in der Kläranlage geschieht, hängt von vielen Faktoren ab (Adaptation; Standzeit etc.). Für den optimalen Fall (adaptierte Mikroorganismen) wird eine Abbaurate von 90 Prozent angenommen (BUA 1997). Der zu vermutende BPA-Abwasser-Eintrag aus dem Papierdeinking für die Herstellung grafischer Papiere liegt

BPA-Freisetzung bei der Altpapieraufbereitung

Die angenommene Menge von 35 - 55 Tonnen freigesetztem BPA bei Deinking von Altpapier ergibt sich aus folgender Abschätzung der Altpapierverwendung (nur grafische Papiere incl. Thermopapier; Daten für 1995 nach Tiedemann 1997):

1995 wurden in der Bundesrepublik rd. 7,2 Mio Tonnen grafisches Papier abgesetzt. Nach Verbrauch ging dieses Papier als Altpapier in folgende Kanäle:

Rd. 2 Mio Tonnen (28 Prozent) wurden für die Neuproduktion von grafischem Papier aufbereitet und zu diesem Zweck deinkt. Eine etwa gleich große Menge samt Chemikalienbelastung wanderte in die Herstellung von Verpackungs- und Tissuepapieren. Dabei ist kein Deinking erforderlich. Das durch das Thermopapier mitgeschleppte BPA bleibt im Papier. Das restliche grafische Altpapier wurde entweder über Müllverbrennung, Hausbrand und Deponien entsorgt oder in Archiven abgelagert (1,9 Mio Tonnen) bzw. exportiert (1,4 Mio Tonnen). Andererseits wird grafisches Altpapier für die Herstellung von Verpackungspapier oder grafischen Papieren im Ausland eingekauft (jeweils 0,4 Mio Tonnen Import).

Hier wird angenommen, daß für Thermopapier die gleichen Verwendungsverhältnisse wie beim grafischen Altpapier gelten. Von den 150 bis 250 Tonnen BPA, die in dem im Inland verbrauchten Thermopapier enthalten waren, dürften demnach knapp 28 Prozent oder 42 - 70 Tonnen bei der Produktion grafischen Papiers in den Deinkingprozeß eingespeist worden sein. Dazu kommt noch BPA aus dem importierten grafischen Altpapier (0,8 Mio Tonnen). Nimmt man an, daß 0,4 Prozent dieses Altpapierimports Thermopapier waren (errechnet nach UBA 1995) mit einem Anteil von etwa 60 Prozent Faxpapier (Stora 1997), so ergäbe das knapp 2.000 Tonnen Faxpapier. Dessen BPA-Gehalt lag bei etwa 22 Tonnen. Da dieses Altpapier als Recyclingrohstoff und nicht für die Deponierung importiert wird, wird es hälftig der Herstellung von grafischen und von Verpackungspapieren zugerechnet. Dem Deinking werden damit noch einmal 11 Tonnen BPA zugeführt, insgesamt mithin rechnerisch zwischen 53 und 81 Tonnen BPA.

Bei der Altpapieraufbereitung wird eine Deinking-Rate von 67 Prozent und eine Adsorptionsquote an den Schlamm von 80 Prozent angenommen (Baumann/Herberg-Liedtke 1994, S. 47, 53). Von dem zugeführten BPA werden mithin zwischen 35,5 und 54,3 (Ø 45) Tonnen BPA abgetrennt. Zwischen 28 und 43 (Ø 35) Tonnen werden an den Schlamm adsorbiert. Ins Roh-Abwasser gelangen zwischen 7 und 11 (Ø 9) Tonnen BPA, von denen aber vermutlich ein Teil am Papierbrei hängen bleibt und erneut zusammen mit dem nicht abgetrennten BPA dem Papier zugesetzt wird. Der Schlamm teilt sich statistisch (sh. Daten zur Umwelt 1997, S. 201, 456) in 64 Prozent Deponat (ca. 23 Tonnen), 9 Prozent Verbrennungsgut (ca. 3,5 Tonnen) und 27 Prozent landwirtschaftlich genutzten Klärschlamm (ca. 10 Tonnen). Der landwirtschaftlich ausgebrachte Teil hat in den letzten Jahren drastisch zugenommen (ATV 1996).

Legt man die Berechnungsdaten bei BUA (1997) zugrunde, so ist mit 64 Tonnen BPA im Klärschlamm insgesamt und 17 Tonnen im landwirtschaftlich genutzten Klärschlamm zu rechnen.

nach vorstehender Berechnung bei etwa 1 Tonne/Jahr. Der BUA-Bericht (1997) nimmt einen Eintrag von 1,6 Tonnen/Jahr an.

Ferner bleibt zu berücksichtigen, daß 1,9 Mio Tonnen grafisches Altpapier mit einem rechnerischen Anteil von etwa 7.500 Tonnen Thermo-Altpapier für die Herstellung von Verpackungspapier ohne Deinking eingesetzt wurden. Der BPA-Gehalt des Thermofaxpapiers kann - legt man rechnerisch einen Faxpapieranteil von 62 Prozent und einen BPA-Gehalt pro Tonne Faxpapier von 11 kg zugrunde - mit wenigstens 51 Tonnen (wahrscheinlich aber mehr wegen BPA aus anderem Thermopapier) angenommen werden, die 1995 als verunreinigender Spurenstoff im Verpackungspapier "abgelagert" wurden.

Für Lebensmittelverpackungspapier sind Grenzwerte nach dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz für gesundheitsschädliche Chemikalien festgelegt, zu denen BPA jedoch nicht gehört (BgVV 1997).

4. Entsorgungswege BPA-basierter Produkte

Feste Abfälle aus der BPA-Produktion werden verbrannt (Bayer/Dow 1996).

Recycling spielt bei Polycarbonaten und Epoxidharzen trotz einzelner Versuche (z.B. Recycling von Computergehäusen aus PC; Leute 1996) und mit Ausnahme der Wiederverwertung von CDs (Ausschußware; Kirch 1996) keine besondere Rolle (vgl. Consultic 1996).

Altkunststoffe zur Entsorgung werden zu etwa 70 Prozent deponiert und zu 30 Prozent in Müllverbrennungsanlagen verbrannt (1993; vgl. VKE o.J. [1995], S. 10). Das entspricht etwa der gegenwärtigen Relation bei der Entsorgung von Hausmüll u.ä. Abfällen (2/3 Deponie, 1/3 MVA). Der Verbrennungsanteil ist in den letzten Jahren gestiegen. Es ist anzunehmen, daß die Relation für Altkunststoffe auch für einen Großteil der hier zur Entsorgung anstehenden Polycarbonate und Epoixidharze gilt. Jedoch fällt ein bedeutender Teil dieser Kunststoffe als Teil anders zu klassifizierender Abfälle an, z.B. als Lack auf Autokarosserien oder als Teil von Elektronikschrott, bei denen der Verbrennungsanteil größer ist.

Nach Abschätzung der Entsorgungswege für die einzelne Anwendungsbereiche von Polycarbonaten bzw. Epoxidharzen (vgl. Tab. 8 und 11) wird hier angenommen, daß bei den Polycarbonaten 65 Prozent deponiert und 35 Prozent verbrannt werden, während bei den Epoxidharzen wegen des höheren Anteils von Metallbeschichtungen der zur Verbrennung (über das Schrottreycling, ohne Dosen) anstehende Prozentsatz auf rd. 50 Prozent geschätzt wird. (Abgestrahlte, nicht mit dem Metall verschrottete Industrie- und Schiffslacke werden hauptsächlich deponiert.) Bei den sonstigen Anwendungen von Bisphenol A kommt eine Relation von 60 Prozent Deponat und 40 Prozent Verbrennung der Realität am nächsten, da wegen der Verbrennung von Deinking-Schlamm und Altreifen auch hier die "thermische Entsorgung" ein größeres Gewicht als beim Hausmüll haben dürfte.

Tab. 15: Entsorgungswege BPA-basierter Produkte				
Modellrechnung, bezogen auf BPA-Anwendungen 1995, in Tonnen; ohne Recycling				
Anwendungsbereich	Deponie/Tonnen		Verbrennung/Tonnen	
	Kunststoff	Bisphenol A	Kunststoff	Bisphenol A
BPA-Polycarbonate	50.000	44.500	27.000	24.000
BPA-Epoxidharze	30.500	22.900	30.500	22.900
sonstige Anwendungen	< 1.000	< 1.000	< 500	< 500
Zusammen				
absolut	81.500	68.400	58.000	67.400
in Prozent	58	100	42	100

In Tab. 15 wird nicht die 1995 zur Entsorgung angefallene Menge BPA-haltiger Produkte geschätzt. Dazu wäre eine in die Vergangenheit zurückreichende Statistik über den vorhandenen Bestand an entsprechenden Produkten und über die aus der Lebensdauer der einzelnen Produkte abzuleitenden Jahresabgänge notwendig. Hier wird der aktuelle Entsorgungsweg einer Abfallmenge betrachtet, die der 1995 neu

eingesetzten Produktmenge entspricht. Es handelt sich also nur um eine Modellrechnung, bezogen auf einen fiktiven Anfall von Entsorgungsgut.

Knapp 60 Prozent der BPA-basierten Produkte werden danach über die Deponie, 40 Prozent über Verbrennung entsorgt. Diese Relation unterscheidet sich nicht wesentlich von jener, die für Kunststoffe generell angenommen wird (70:30 lt. VKE). Die Recyclingmenge kann hier vernachlässigt werden.

Der Entsorgungsweg der 1995 neu eingesetzten Produkte wird, wenn sie in Jahren oder Jahrzehnten ausgemustert werden, anders als in dieser Schätzung sehr viel weiter zur Verbrennungsseite verschoben sein (Auswirkung der TA Siedlungsabfall). Umgekehrt war der Deponieanteil in der Vergangenheit größer. Es ist denkbar, daß für einzelne Bereiche homogener BPA-basierter Produkte mit Massencharakter Recyclingwege gefunden werden. Betrachtet man die bisherigen Erfahrungen mit Kunststoffrecycling außerhalb des Dualen Systems, z.B. bei PVC, soweit es den post-consumer-Bereich betrifft, so ist hier jedoch wenig Zunahme zu erwarten (Lahl/Zeschmar-Lahl 1997).

5. Freisetzungspfade

Über die Freisetzung von BPA bei Herstellung und Verarbeitung, aus Produkten und bei der Entsorgung liegen nur bruchstückhafte Kenntnisse vor.

Spurenweise ist BPA im Rhein (vgl. BUA 1997) und in der Elbe nachgewiesen worden. In der Elbe gefundenes BPA ging vermutlich auf eine an der Bilina (Nebenfluß am Oberlauf der Elbe) gelegene tschechische Chemiefabrik zurück (Kurz 1996), deren Abwasserbehandlungsanlagen inzwischen im Rahmen eines bilateralen deutsch-tschechischen Programms wegen hoher Quecksilber- und AOX-Frachten (Chlorchemie) ausgebaut werden (Umwelt 1996).

Die identifizierbaren Emissionen von BPA aus dem Jahresverbrauch für 1995 sind in Tab. 16 zusammengestellt. Da eine Reihe von Quellen nicht abzuschätzen waren, darunter die Epoxidharz-Produkte, stellen die Angaben hier nur eine untere Grenze dar.

Tab. 16: BPA-Emissionen in Deutschland, 1995	
in Tonnen	
Stufe	BPA/Tonnen
Produktion und Weiterverarbeitung	1
Produkte	
- Polycarbonat	1,5
- Epoxidharze	?
- Thermopapier (Recycling/Deinking) ¹	
Abwasser	1
Klärschlamm, landwirtschaftlich genutzt	13,5
- sonstige (TBBA, Additive)	?
Deponat	?
Zusammen	17

¹ Außerdem ca. 50 t in Recycling Papier.

Bei der Herstellung von Bisphenol A, Polycarbonat und Epoxidharzen traten in der Bundesrepublik 1995 nach Angaben der beiden Hersteller in ihren Werken in Urdingen und Rheinmünster abluftseitig BPA-Emissionen von zusammen 27,3 kg auf (Bayer/Dow 1996). Der BUA-Stoffbericht (1997) gibt für 1994 nach gleicher Quelle einen Eintrag < 0,45 Tonnen an. Insofern müßte zwischen 1994 und 1995 eine deutliche Verminderung der Abluftemissionen bei beiden Herstellern und Verarbeitern erfolgt sein.

Die BPA-Belastung von Abwasser aus der Herstellung des Bisphenol A ist nach Auskunft der Produzenten sehr gering (destillative Abtrennung des Reaktionswassers), wogegen aus Waschprozessen bei der Polycarbonat- und BPA-Epoxidharz-Produktion größere Frachten anfallen. Für beide Werke wird als Gesamtbelastung aus BPA - Produktion und -Verarbeitung eine BPA-Fracht im Kläranlagenablauf von zusammen weniger als 0,8 Tonnen/Jahr angegeben. Diese Menge wurde errechnet unter Zugrundelegung einer maximalen Tagesfracht von 1 kg BPA aus der adaptierten

Kläranlage des größeren der beiden BPA-Produzenten (Bayer/Uerdingen). Real wird dieser Wert nach Angaben der Anlagenbetreiber deutlich unterschritten.

Für Produktion, Verarbeitung und Transport von BPA und BPA-Produkten nehmen wir eine Tonne Emissionen pro Jahr an.

Angaben zur Freisetzung von Bisphenol A aus der Verwendung von BPA-basierten Produkten liegen kaum vor. Hier sind nur sehr allgemeine Schätzungen möglich, die vom Restmonomeregehalt und dem Migrationsverhalten des BPA ausgehen und von daher Größenordnungen bestimmen.

5.1 Polycarbonat

Der Restmonomeregehalt beträgt beim Polycarbonat nach Herstellerangaben maximal 100 - 150 ppm und liegt unter Prüfbedingungen typischerweise bei < 25 ppm (vgl. Abschnitt 3.1.3). Entsprechend der BUA-Kalkulation (BUA 1997) ergibt sich, bezogen auf eine Jahresproduktion von 150.000 Tonnen, ein Restmonomeregehalt von insgesamt ca. 15 Tonnen und, bei einer 10-prozentigen Freisetzungsrage, eine Jahresemission aus diffusen Quellen von 1,5 Tonnen. Bezogen nur auf den inländischen Jahresverbrauch von PC-Produkten liegt die geschätzte Freisetzung unter einer Tonne.

Jedoch bleibt zu bedenken, daß die jährliche BPA-Freisetzung nicht auf den Jahresverbrauch an neu eingesetzten PC-Produkten, sondern auf den im Konsumtionsprozeß befindlichen Bestand an PC-Produkten zu beziehen ist. Die durchschnittliche Lebensdauer der Polycarbonat-Produkte streut je nach Anwendungsbereich, rechnet sich aber eher nach Jahrzehnten als Jahren. (Die Lebensdauer von Babyflaschen aus PC beträgt einige Jahre, die von Platten, Scheiben oder Formteilen bei über zehn Jahren.) Der Bestand an PC-Produkten in Verwendung übersteigt die Jahresproduktion deutlich.

5.2.Epoxidharz

Zur diffusen Freisetzung von BPA aus Epoxidharz gibt es keine Angaben. Wegen der Vielfalt von Verarbeitungs- und Anwendungsformen, die Einfluß darauf haben, wie weit das Epoxidharz ausreagiert bzw. aushärtet, sind allgemeine Aussagen noch schwerer als beim Polycarbonat zu machen.

Der Restmonomeregehalt bei ausgehärteten Doseninnenlacken beträgt nach Herstellerangaben im Durchschnitt 100 ppb und liegt demnach um den Faktor 1.000 unter dem von PC. Die Hersteller betonen, daß unter Normalbedingungen Migration bzw. Extraktion aus Epoxidharz-Produkten bei einer 50-ppb-Nachweisgrenze nicht zu beobachten sind (Bayer/Dow 1996). Geht man von diesen Angaben aus und bezieht sie auf die Produktionsmenge von ca. 80.000 Tonnen Epoxidharz (vgl. Tab. 9), so ergäbe sich ein Restmonomeregehalt von unter 100 kg und eine Migration im kg-Bereich. Es ist jedoch fraglich, ob diese Angaben als repräsentativ für Epoxidharz anzusehen sind.

Atmosphärische Freisetzung von BPA infolge thermischer Zersetzung von Einbrenn-Lacken ist wahrscheinlich; über die Größenordnung liegen keine begründeten Erkenntnisse vor (vgl. Abschnitt 3.2.2 sowie BUA 1997).

5.3 Sonstige Verwendungen

Die Berechnung zusammengefaßter Freisetzungsmengen aus den sensiblen Anwendungsbereichen Dentaltechnik und Doseninnenbeschichtung ist angesichts der besonderen Expositionsbedingungen (Zahnfüllungen) bzw. extrem unterschiedlichen Konzentrationen, die in Konserven gefunden wurden, nur wenig aussagefähig (vgl. Abschnitt 3.4.3). Fisch in Öl aus Konserven dürfte 1995 mit geschätzten 8 - 16 kg BADGE belastet gewesen sein; die aus frischen Komposit-Zahnfüllungen migrierte BPA-Menge lag bei ca. 7,5 kg. Da diese - zusammengenommen sehr kleinen - Mengen jedoch direkt konsumiert werden, gehören sie zu den wichtigen BPA- bzw. BADGE-Punktquellen.

Einen wesentlichen Ausgangspunkt von BPA-Emissionen stellt das Recycling von Thermopapier dar (vgl. Abschnitt 3.5.3). Die hieraus resultierende Abwasserfracht (nach Kläranlage) liegt je nach Annahme des BPA-Gehalts im Thermopapier zwischen < 1 Tonne und 1,6 Tonnen (BUA 1997). Der BPA-Eintrag in Klärschlämme liegt in der Größenordnung von 35 - 64 Tonnen, von denen wiederum etwa 9 - 17 Tonnen landwirtschaftlich genutzt wurden, wenn die für 1995 anzunehmende Verwendungsrate von Klärschlamm angenommen wird. Wir gehen auf der Basis eigener Berechnungen und der BUA-Angaben als Mittelwert von einem Umwelteintrag ins Abwasser (nach Kläranlage) von rd. 1 Tonne und von 13,5 Tonnen im landwirtschaftlich genutzten Klärschlamm aus. Mehr als 50 Tonnen BPA aus Thermoaltpapier dürften über das Papierrecycling in neuhergestellte Verpackungspapiere übergehen. (BPA-Abbau im Klärschlamm und bei der Verarbeitung von nichtdeinktem Altpapier wird hier nicht berücksichtigt. Ebenso wenig die starke Zunahme der landwirtschaftlichen Klärschlammnutzung in den letzten Jahren.)

Über die Größenordnung anderer Eintragspfade - Tetrabrombisphenol A; BPA als Kunststoff- und Gummi-Additiv - liegen keine Informationen vor (vgl. Abschnitte 3.5.1 und 3.5.2).

5.4 Deponat

Über Umweltbelastungen mit Bisphenol A aus der Deponierung ist faktisch nichts bekannt.

Derzeit beträgt das Verhältnis von Verbrauch zu Entsorgung bei Kunststoffen etwa 2:1. Die größere Menge befindet sich also noch in der Konsumtionsphase (vgl. Niedersächsisches Umweltministerium 1993). Abbauprobleme im Deponiekörper sind für Kunststoffe bisher kaum untersucht worden. Generell gelten sie wegen des Abschlusses von Licht und Luft, z.T. auch von Mikroorganismen, als sehr stabil (Elias 1993).

Die Anforderungen an Deponat sind in der TA Siedlungsabfall (1993) und der TA Abfall (1990) geregelt (Stief 1995). Sie sehen für die Deponien der Klassen I und II (Siedlungsabfälle) bzw. III (Sonderabfälle) u.a. Eluatkriterien und Kriterien bezüglich des organischen Gehalts der Abfälle (Glühverlust; TOC-Gehalt) vor. Letztere können von Kunststoffen grundsätzlich nicht eingehalten werden, so daß eine thermische Vorbehandlung vor der Deponierung an sich notwendig wäre. Sie wird jedoch wegen fehlender Verbrennungskapazitäten zumindest bis 2005 nicht zwingend verlangt (Übergangsregelung der TA Siedlungsabfall). Die Eluatkriterien nach DIN 38414-S4 (DEV S4) enthalten einen Summenparameter für Phenol, der für Deponien Klasse I $\leq 0,2$, für solche der Klasse II ≤ 50 und für die der Klasse III nach TA Abfall ≤ 100 mg/l beträgt. Die Prüfung nach DEV S4 betrifft jedoch nur die Kurzzeit-Elution und gibt keinen Aufschluß über das Langzeitverhalten des Deponats. In der Fachwelt wird bezweifelt, ob dieses Verfahren eine realistische Einschätzung der Umweltgefährdung durch abgelagerte Abfälle ermöglicht (vgl. Schlittenbauer et al. 1995).

Da Kenntnisse über das Verhalten von BPA-basierten bzw. BPA-haltigen Kunststoffen und sonstigen Produkten in Deponien faktisch nicht vorliegen (VKE 1996; VCI 1997), können dazu an dieser Stelle keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

Deponieabflüsse und -ausgasungen sind offenbar bisher nicht speziell auf BPA untersucht worden (vgl. Assmuth 1995). Bei der Untersuchung von zwei Deponien in Dänemark wurde Bisphenol A in einem Fall im Deponiesickerwasser gefunden (30 µg/l; der daraus für ganz Dänemark hochgerechnete Wert liegt bei 30 kg/Jahr). Zwischen verschiedenen Deponien dürften hinsichtlich des leaching von BPA im übrigen starke Unterschiede bestehen, da das Elutionsverhalten von organischen Komponenten pH-abhängig um den Faktor 10 schwanken kann (Schlittenbauer et al. 1995).

BPA war nicht nachweisbar in den Abprodukten einer dänischen Müllverbrennungsanlage (Gas, Schlacke, Asche etc.) oder im Kompost bzw. Gas einer Kompostierungsanlage (1994, referiert in Nordic Council 1996, S. 40 f.).

6. Zusammenfassung

Die wichtigsten Eckdaten bezüglich des Stoffstroms Bisphenol A in Deutschland für 1995 sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Neben der Produktion von BPA werden die Daten für die im Inland zu Zwischenprodukten (Polycarbonat, Epoxidharz, sonstige Anwendungen) verarbeitete und in Endprodukten (z.B. Polycarbonat-Platten; Epoxidharzlacke; Entwickler in Thermopapieren) enthaltene Menge aufgeführt. Auf den Stufen Verarbeitung und Verbrauch werden die Inlands-Netto-Daten wiedergegeben; die Import-/Export-Ströme sind also berücksichtigt. Die Differenzen zwischen den Angaben für die verschiedenen Verarbeitungs-Stufen ergeben sich aus dem Außenhandel.

Tab. 17: Eckdaten Bisphenol A	
Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland 1995	
in Tonnen	
Stufe	Bisphenol A/Tonnen¹
Produktion	210.000
Verarbeitung	190.000
- für Polycarbonat	133.000
- für Epoxidharze	56.000
- für andere Anwendungen	700
BPA in Endprodukten	120.000
- in Polycarbonat	77.000
- in Epoxidharz	41.000
- in anderen Anwendungen	1.450
Identifizierbare Emissionen ²	17
Abfallentsorgung über Endprodukte (BPA-Gehalt)	
- Deponat	67.400
- Verbrennung	46.900

¹ Produzierte bzw. zur Verarbeitung anstehende Menge BPA sowie in Endprodukten umgesetztes BPA. ² vgl. Tab. 16.
Differenzen durch Rundung.

Die Produktionsdaten beruhen auf den Angaben der inländischen Hersteller.

Die Verarbeitungs- und Verbrauchsdaten - also die Angaben der zweiten und dritten Stufe - beziehen sich ebenfalls auf den inländischen Markt. In sie gehen die Import/Export-Salden ein. Dabei ist die Erfassung der inländischen Verarbeitungsmengen wegen der statistischen Datenlage bei den unübersichtlichen Import-/Export-Strömen von Halb- und Zwischenprodukten mit größeren Unsicherheiten behaftet - im Fall der Epoxidharze war darauf hingewiesen worden (vgl. Abschnitt 3.2). Soweit die Eckdaten sich auf BPA in den im Inland abgesetzten Endprodukten beziehen ("Binnenmarkt"), spielt diese Unsicherheit keine besondere Rolle, da diese Märkte gesondert erhoben wurden. Es bleibt zu betonen, daß es sich bei den

Annahmen über den BPA-Gehalt der Produktgruppen immer nur um Schätzdaten und Annäherungswerte handeln kann.

Hinsichtlich der Emissionssituation ergibt sich folgendes:

Jährlich wird bei der Produktion und Verarbeitung von Bisphenol A etwa eine Tonne BPA freigesetzt, bei der Aufarbeitung von Thermopapieren 1 bis 1,6 Tonnen. Die Gesamtmenge aus diesen beiden Hauptquellen liegt unter 3 Tonnen, die ins Abwasser (nach Kläranlage) gehen. Dazu kommt eine größere Menge BPA (9 - 17 Tonnen), die schlammgängig sind und, sofern im Schlamm nicht abgebaut, mit dem Klärschlamm landwirtschaftlich ausgebracht werden.

Die identifizierbare diffuse Freisetzung von BPA aus Produkten in die Umwelt während der Konsumtionsphase ist nach den vorliegenden Abschätzungen mit 1,5 Tonnen (aus Polycarbonat) gering. Selbst wenn man für Epoxidharze eine vergleichbare Menge annimmt, wirkt sich hier - gemessen an der Freisetzung von Phthalaten oder Alkylphenol - aus, daß BPA in den Hauptprodukten chemisch umgesetzt ist. Freisetzung ist damit im wesentlichen ein Problem von Migration (Restmonomere) und Hydrolyse.

Kleinere, aber beachtenswerte Punktquellen stellen die mengenmäßig zwar geringen, jedoch humanrelevanten Emissionen aus Doseninnenlacken und Dentalmaterialien dar.

Fast die gesamte verarbeitete BPA-Menge gelangt mithin in chemisch eingebundener Form in die Entsorgungsphase und dabei zu ca. 60 Prozent auf Deponien. Hier wird BPA ins Sickerwasser freigesetzt. Größenordnung und Bedeutung dieser Emissionen sind jedoch unbekannt.

7. Literatur und Quellennachweise (Bisphenol A)

- Alcan 1997: Alcan Deutschland GmbH, Werk Plettenberg/Ohle, pers. Mitt. v. 29.4.1997 bezügl. Metallverpackungen
- Assmuth, T. W. 1995: Toxicant distributions and impact models in environmental risk analysis of waste sites, Finnish Environment Agency, Helsinki 1995
- Association of Plastic Manufacturers Europe 1994: Epoxidharz-Verbrauch Westeuropa 1994, nach Bayer/Dow 1996
- ATV 1996: Abwassertechnische Vereinigung (ATV), Zahlen zur Abwasser- und Abfallwirtschaft, Hennef 1996
- Ballschmiter, K./Bacher, R. 1996: Dioxine. Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane, Weinheim u.a. 1996
- BASF 1997: BASF Lacke + Farben AG, Münster, pers. Mitt. v. 22.4.1997 bezügl. Epoxidharzlacken
- Batzer, H./Lohse, F. 1975: Epoxidverbindungen, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 10, Weinheim 1975, S. 563-580
- Baumann, W./Herberg-Liedtke B. 1994: Papierchemikalien. Daten und Fakten zum Umweltschutz, Berlin u.a. 1994
- Bayer AG 1996: Bayer AG, Leverkusen, Fachgespräch Dr. W. Pump, 4.11.1996 bezügl. BPA; schriftl. Mitt. Dr. M. Finzenhagen/Dr. K. Stroeck bezügl. BPA/Mikrobizide
- Bayer/Dow 1996: P. Chatton/Dow Deutschland Inc., Rheinmünster/W. Pump, Bayer AG, Leverkusen, schriftl. Mitt. v. 27. 11. 1996 bezügl. BPA
- BgVV 1996: Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin, "Keine Krebsgefahr durch BADGE". BgVV-pressedienst 19/96 v. 20.11.1996
- BgVV 1997: Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin, I. Lukassowitz, pers. Mitt. v. 11.3.1997 bezügl. Doseninnenlacke/BADGE; C. Pfaff, pers. Mitt. v. 3.6.1997 bezügl. Verpackungspapier; Chr. Böhme, in: test, H. 6/1997, S. 99
- Biedermann, M. et al. 1996: Bisphenol-A-Diglycidyl Ether (BADGE) in Edible-Oil-Containing Canned Foods: Determination by LC-LC-Fluorescence Detection, in: Mitt. Gebiete Lebensm. Hygiene 87, 1996, S. 547-558
- Brauer, B. 1997: Chemisches Landes- und Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Münster, schriftl. Mitt. v. 13.3.1997 bezügl. Doseninnenlacke/BADGE
- Brockmann 1997: AB Ingenieurbüro Brockmann, Achim b. Bremen, pers. Mitt. v. 7.6.1997 bezügl. Pulverlackierung
- Brotans, J. A. et al. 1995: Xenoestrogens Released from Lacquer Coatings in Food Cans, in: Environ. Health Persp. 103, 1995, 608-612
- BUA 1997: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Bisphenol A, BUA-Stoffbericht 203 (Stand: Dezember 1995), Stuttgart 1997
- C&EN 1996: Chemical & Engineering News v. 24.6.1996, S. 41
- CEC 1994: Commission of the European Communities, CS/PM/2356, Synoptic Document N. 7: Draft of Provisional List of Monomers and Additives Used in the Manufacture of Plastics and Coatings Intended to Come into Contact with Foodstuffs, Brussels 1994

- Consultic 1996: Consultic. Marketing & Industrieberatung GmbH, Statistik zum Kunststoffrecycling 1995 - Ergebnisse einer Umfrage, Großostheim 1995
- Daten zur Umwelt 1997: Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Ausgabe 1997, Berlin 1997
- DFG 1996: Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 1996, Weinheim u.a. 1996
- DFG 1997: Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 1997, Weinheim u.a. 1997
- Dolfen, P. 1994: Gesundheitsschutz beim Umgang mit Pulverlacken, in: JOT. Journal für Oberflächentechnik, 34, 1994, 8, S. 26-32
- Dreeger, J.U. 1995: Marketingbericht PC-Anwendung 1992, Marketing-Dienste J.U. Dreeger, Oberstenfeld-Gronau 1995
- EEC 1993: Commission Directive 90/128/EEC, in: Off. Journ. Europ. Comm. L 349/26, 1993
- Elias, H.-G. 1993: An Introduction to Plastics, Weinheim u.a. 1993
- ETPA 1996: European Thermal Paper Association, Selbstverpflichtungserklärung der ETPA, Paris o. J. (1996)
- Feldman, D./Krishnan, A. 1995: Estrogens in unexpected places: possible implications for researchers and consumers, Environ. Health Persp. 103,1995 (Suppl. 7), 129-133
- Fiege, H. et al. 1979: Phenol-Derivate, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 18, Weinheim 1979, S. 191-243
- Fiege, H. et al. 1991: Phenol Derivatives, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 19, Weinheim 1991, S. 313 ff.
- Fischindustrie 1997: Bundesverband der deutschen Fischindustrie und des Fischgroßhandels e.V., Hamburg, pers. Mitt. v. 7.6.1997 bezügl. Dosenfisch-Konsum
- Fuhrmann, U. 1995: Epoxidharze, in: Kunststoffe 85, 1995, 10, 1630-1631
- Gans, G. 1997: BASF AG, Dr. Gerhard Gans, pers. Mitt. v. 15.7.1997 bezügl. Stabilisation von HT-Kabeln
- Gerstenberger, M. /Schönnagel, K. 1997: Kunstharze: Verbrauchernahe Produkte im Wandel, in: Chemische Industrie, Juni 1997: Chemische Industrie in Nordrhein-Westfalen, 24-25
- Great Lakes 1997: Great Lakes Chemical Europe, Bergisch-Gladbach, Herr Morath, pers. Mitt. v. 30.4.1997 bezügl. TBBA
- Grob, K. 1997: Kantonales Labor Zürich, Lebensmittelinspektorat, Dr. K. Grob, pers. Mitt. v. 13.2. 1997 bezügl. BADGE/BPA-Analytik; Stellungnahme in: test, H. 6/1997, S. 98
- Gülden, M. et al. 1997: Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. UBA-FB 97-068, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- Haase-Aschoff, K. 1997: Labor Dr. K. Haase-Aschoff, Bad Kreuznach, pers. Mitt. v. 4.6.1997 bezügl. BADGE/BPA-Analytik
- Heraeus Kulzer 1997: Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim/Ts., pers. Mitt. v. 21.4.1997 bezügl. Komposite
- Herberts 1997: Herberts Pulverlack GmbH, Essenbach-Altheim, pers. Mitt. v. 10.6.1997 bezügl. Pulverlack-Pyrolyse
- Holler, S. et al. 1996: Umweltanalytik und Ökotoxikologie, Berlin u.a. 1996
- ICI 1997: ICI Packaging Coatings, Hilden, schriftl. Mitt. v. 18.4.1997 bezügl. Epoxidharzlacke

- IPCS 1995: International Programme on Chemical Safety, Tetrabromobishenol A and Derivatives, Environmental Health Criteria 172, Geneva 1995
- Jickels, S.M. 1997: Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, CSL Food Science Laboratory, Norwich/UK, S. M. Jickels, pers. Mitt. v. 22.5.1997 bezügl. BPA-Migration aus Polycarbonat
- Kanzan 1997: KANZAN Spezialpapiere GmbH, schriftl. Mitt. v. 11.6.1997 bezügl. Thermopapier-Entwickler
- Kircher, K. 1996: Polycarbonat, in: Kunststoffe 86, 1996, 10, S. 1490-1496
- Klamann, J.-D. 1997: Neynaber Chemie GmbH, Loxstedt, Dr. Jörg-Dieter Klamann, pers. Mitt. v. 3.7.1997 bezügl. BPA als Stabilisator in HT-Kabeln
- Körner, W. et al. 1996: Validation and Application of A Rapid in vitro Assay for Assessing the Estrogenic Potency of Halogenated Phenolic Chemicals, Organohalogen Comp. 27, 1996, 297-302
- Krishnan, A.V. et al. 1993: Bisphenol A: an oestrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving, in: Endocrinology 132, 1993, 2279-2286
- Kurz, J. 1996: Identifizierung toxisch relevanter organischer Schadstoffe durch Kombination von Analytik und Biotests, Poster-Beitrag zur Umweltagung 1996 der GDCh, Ulm 7. - 10. 10. 1996
- Kurze, W. 1974: Antioxidantien, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 8, Weinheim 1974, S. 19-45
- Lahl, U./Zeschmar-Lahl, B. 1997: PVC-Recycling in Deutschland - Anspruch und Wirklichkeit 1997, Greenpeace-Studie, Hamburg 1997
- Lehmann & Voss 1997: Lehmann & Voss & Co, Hamburg, pers. Mitt. v. 30.4.1997 bezügl. TBBA
- Lenoir, D. 1996: Prof. Dr. D. Lenoir, GSF Forschungszentrum/Institut für Ökologische Chemie, Oberschleißheim, pers. Mitt. v. 22.10.1996 bezügl. TBBA
- Leute, A. 1996: Kunststoffabfälle wiederverwerten, in: Umwelt (VDI), 26, 1996, S. 72-73
- Losada, P. P. et al. 1993: Kinetics of the hydrolysis of bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) in water-based food simulants, in: Fresenius J. Anal. Chem. 345, 1996, 527-532
- LTWS 1996: Beirat beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe (LTWS) Katalog Wassergefährdender Stoffe, LTWS-Nr. 12, Berlin [Umweltbundesamt] 1996, 4 Bde.
- Margotte, D. 1980: Polycarbonate, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 19, Weinheim 1980, S. 55-59
- Menzel, B. 1996: Weichmacher, in: Kunststoffe 86, 1996, 992-996
- Mountfort, K.A. et al. 1997: Investigations into the potential degradation of polycarbonate baby bottles during sterilisation with consequent release of bisphenol A, in: Food Additives and Conterminants, 1997, special issue, in press
- Muskopf, J. W. /McCollister, S. B. 1987: Epoxy Resins, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 9, Weinheim 1987, S. 547-563
- Nagel, S. et al. 1997: Relative Binding Affinity-Serum Modified Access (RBA-SMA) Assay Predicts the Relative In Vivo Bioactivity of the Xenoestrogens Bisphenol A and Octylphenol, Environ. Health Persp. 105, 1997, 70-76
- Niedersächsisches Umweltministerium 1993: Kunststoffe: Werkstoff der Zukunft oder Problemfaktor für die Umwelt? Tagungsband, Hannover 1993
- NN 1996: Dangerous Dental Sealants? In: Environ. Health Persp. 104, 1996, 373 f.

- Nordic Council 1996: Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580)
- Novartis 1997: Novartis AG, Wehr, pers. Mitt. v. 6.5.1997 bezügl. Epoxidharz-Kleber
- Olea, N. et al. 1996: Estrogenicity of Resin-based Composites and Sealants Used in Dentistry, in: Environ. Health Persp. 104, 1996, 298-305
- Paulus, W. 1993: Microbicides for the Protection of Materials. A Handbook, London u.a.1993
- Peltonen, K. et al.1986:Determination of the presence of bisphenol--A and the absence of diglycidyl ether of bisphenol-A in the thermal degradation products of epoxy powder paint, in. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47, 1986, 399-403
- PLM 1997: PLM Recklinghausen, pers. Mitt. v. 25.4.1997 bezügl. Metallverpackungen
- Prognos AG 1994: Prognos AG, Basel, Endbericht Konversion Chlorchemie. Verf. E. Plinke, R. Schüssler, K.Kämpf, Wiesbaden 1994
- Rasselstein 1997: Rasselstein Hoesch GmbH, Neuwied, schriftl. Mitt. v. 11.4.1997 bezügl. Metallverpackungen
- Röhm 1996: Röhm GmbH Chemische Fabrik Darmstadt, schriftl. Mitt. v. 13.11.1996 bezügl. Komposite
- SCF 1996: EU, Scientific Committee for Food, Brüssel: Opinion on Bisphenol A Diglycidyl Ether, (Expressed on 7 June 1996)
- Schlatter, Ch. 1996: Institut für Toxikologie der ETH Zürich, Prof. Dr. Chr. Schlatter, Beurteilung des Kanzerogenitätsrisikos durch BADGE (Bisphenol-A-diglycidyläther), 1. 7. 1996, Manuskript (Umlauf durch den Verband Metallverpackungen, Düsseldorf)
- Schlittenbauer, J. et al. 1995: Elutionsverhalten von Siedlungsabfall und Beurteilung der Ablagerungsfähigkeit von Abfällen, in: AbfallwirtschaftsJournal 7, 1995, 757-761
- Schmalbach-Lubeca 1997: schriftl. Mitt. v. 21.3.1997; pers. Mitt. v. 23./24.4.1997 bezügl. Metallverpackungen/Doseninnenlacke
- Schramm, E. et al. 1996: Stoffflüsse ausgewählter umweltrelevanter chemischer Stoffe: Beispiele für ein Produktliniencontrolling, UBA Texte 80/96, Berlin 1996
- Serini, V. 1992: Polycarbonates, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 21, Weinheim 1992, S. 207-215
- Shell Chemicals 1997: Shell Chemicals Europe, Eschborn, schriftl. Mitt. v. 6.5. 1997 bezügl. Epoxidharze
- Siemens 1997: Siemens AG, München, pers. Mitt. v. 30.4.1997 bezügl. TBBA
- Spahl, W. 1995: Analyse zahnmedizinischer Komposite auf extrahierbare Restmonomere und Additive mit Hilfe der Gaschromatographie/Massenspektrometrie und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie, Diss. Univ. Köln
- SRI 1995: SRI International, 1995 Directory of Chemical Producers, Europe, 2 Vol.
- Staehele, J.1994: Jörg Staehele, Gesundheitsrisiken durch zahnärztliche Materialien? Deutsches Ärzteblatt 19, 1994, 348-353
- Staples, Ch. A. 1996: Bisphenol A: An Environmental Assessment - Final Report. prepared for Bisphenol A Task Group. The Society of the Plastics Industry, Inc., Washington 1996
- Stat. BA 1996: Statistisches Bundesamt, Produzierendes Gewerbe. Fachserie 4, Reihe 3.1: Produktion im Produzierenden Gewerbe 1995, Wiesbaden 1996

- Steinmetz, R. et al. 1997: The Environmental Estrogen Bisphenol A Stimulates Prolactin Release in Vitro and in Vivo, *Endocrinology* 138, 1780-1786
- Stief, K. 1995: Requirements for Municipal Solid Waste Landfills in Germany, in: Federal Environmental Agency, A Selection of Recent Publications 4, 1995, S. 321-340
- Stora 1997: Stora Spezialpapiere GmbH, Flensburg, schriftl. Mitt. v. 4.6.1997 bezügl. BPA/Thermopapier
- test 1997: Gefährliche Dosen? BADGE in Konserven, in: test, H. 6/1997, S. 97-100
- Thies, J. et al. 1990: Tetrabromobisphenol A (TBBA), its Derivatives and their Flame retarded (FR) Polymers-Content of Polybrominated Dibenzo-p-Dioxins (PBDD) and Dibenzofurans (PBDF)-PBDD/F Formation under Processing and Smouldering (Worst Case) Conditions, in: *Chemosphere* 20, 1990, 1921-1928
- Tiedemann, A. 1997: Backgrounds and intermediate results of LCA project on graphical paper, in: Chain management and Environmental Strategies for Paper Products, Cost E1 workshop of the Life Cycle Assessment Methodology Working Group (Ed.), Scheverdingen/NL 23.5.1997, S. IV/30-37
- UBA 1995: Umweltbundesamt, Jahresbericht 1995, Berlin 1995
- UBA 1997: Umweltbundesamt, Presseinformation Nr. 15/1997
- Umwelt 1996: Umwelt. Eine Information des Bundesumweltministeriums Nr. 12/1996, S. 409 und 432
- Vankerckhoven, H. et al. 1981: Characterization of composite resins by NMR and TEM, *J. Dent. Res.* 60, 1981, 1957-1065
- VCI 1997: Verband der Chemischen Industrie e.V., Prof. Dr. Franz Nader, pers. Mitt. v. 30.4.1997 bezügl. deponierter Kunststoffe
- VDP 1996: Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (Hrg.), Papier '96, Bonn 1996
- Vivadent 1996a: Vivadent Ets., Schaan/Liechtenstein, pers. Mitt. v. 18.10.1996 und v. 22.4.1997 bezügl. Komposits
- Vivadent 1996b: Stellungnahme der Vivadent Dental GmbH zur Thematik "Östrogene aus Komposits" und "Formaldehydfreisetzung von Komposits", Ellwangen 1996
- VKE 1996: Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., Frankfurt/M., Dr. Rüdiger Baunemann, pers. Mitt. v. 20.11.1996 bezügl. Kunststoffproduktion und -entsorgung
- VKE o.J. [1995]: Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., Kunststoff kann man wieder verwerten, Frankfurt/M. o.J. [1995]
- VMV 1997: Verband Metallverpackungen e.V. Düsseldorf, Dr. D. Meiners, pers. Mitt. v. 6.3.1997 bezügl. Metallverpackungen
- Wilson, A.S. 1995: *Plasticisers. Principles and Practice*, London 1995
- ZVEI 1992: Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., Arbeitskreis Produktionstechnik (Hrg.), Leitfaden Vermeidung flammhemmender Zusätze in Kunststoffen, Frankfurt/M. 1992

II. Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat

1. Dibutylphthalat

CAS-Nr. 84-74-2
EINECS-Nr. 201-557-4
Summenformel: $C_{16}H_{22}O_4$
Abkürzung: DBP
Übersichtsliteratur: BUA 1988; Furtmann 1993; Nordic Council 1996; Rippen 1992

2. Benzylbutylphthalat

CAS-Nr. 85-68-7
EINECS-Nr. 201-622-7
Summenformel: $C_{19}H_{18}O_4$
Abkürzung: BBP
Übersichtsliteratur: Furtmann 1993; Nordic Council 1996; Rippen 1995

3. Di (2-ethylhexyl) phthalat

CAS-Nr. 117-81-7
EINECS-Nr. 204-211-0
Summenformel: $C_{24}H_{38}O_4$
Abkürzung: DEHP, DOP
Übersichtsliteratur: BUA 1986; ECPI 1996; Furtmann 1993; Lundberg et al. 1992;
Lundberg/Nilsson 1994; Nordic Council 1996; Rippen 1992;
UBA 1996

1. Allgemeine Angaben

Die Gruppe der Phthalate (Ester der ortho-Phthalsäure) umfaßt eine große Zahl eng verwandter, sich strukturell z.T. deutlich unterscheidender Verbindungen. Furtmann (1993) bespricht in seiner grundlegenden Monographie rd. 60 verschiedene Phthalate.

Aus dieser großen Gruppe werden hier die beiden Einzelverbindungen behandelt, für die aus in-vitro-Experimenten Hinweise auf endokrine Wirkung vorliegen. Dies gilt für Benzylbutylphthalat (BBP) und für Dibutylphthalat (DBP). Außerdem wird in diesem Zusammenhang auch DEHP, das meistverwandte Phthalat, abgehandelt, für das endokrine Effekte nicht zur Diskussion stehen. DEHP ist von allen Phthalaten der am besten untersuchte Stoff, der für die Beurteilung des Umweltverhaltens der anderen Phthalate als Referenz- und Vergleichsgröße herangezogen werden muß.

Zu Nomenklatur und Charakterisierung der Phthalate ist auf die Übersichtsliteratur zu verweisen (Brooke et al. 1991; BUA 1986 und 1988; Cadogan/Howick 1992; Furtmann 1993; Lundberg et al. 1992; Lundberg/Nilsson 1994; Wilson 1995).

Die Phthalate spielen eine bedeutende Rolle als Weichmacher. Schon hier soll erwähnt werden, daß es neben den Phthalaten auch andere, mit ihnen strukturell nicht verwandte Weichmacher gibt, auf deren Gesamtverbrauch im Rahmen dieser Studie gelegentlich Bezug genommen wird, sofern bei statistischen Erfassungen nicht zwischen den einzelnen Weichmachertypen unterschieden wird.

1.1 Stoffcharakterisierung

Bei den Phthalaten handelt es sich um eine Gruppe verschiedener 1-2, Benzoldicarbonsäure-Diester, die aus einem aromatischen Ring mit zwei leicht beweglichen, in ihrem Aufbau identischen oder unterschiedlichen Seitenketten bestehen. Als Seitenketten treten meist verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen auf. Das Vorkommen einer Benzylgruppe wie beim BBP ist ungewöhnlich. BBP ist zugleich das einzige industriell bedeutsame Phthalat mit unterschiedlichen Seitenketten. Bei verzweigten Seitenketten tritt normalerweise am vorletzten Kohlenstoff-Atom eine Methylgruppe auf. DEHP stellt hier mit zwei Hexylgruppen einen Sonderfall dar.

Hauptverwendungszweck der Phthalate ist ihre Beimischung zu Kunststoffen als Weichmacher. Zu über 85 Prozent werden sie in dieser Funktion in Polyvinylchlorid-Polymerisaten (PVC) eingesetzt. Bei Nicht-PVC-Polymeren dienen sie sehr verschiedenen Zwecken, so u.a. zur Verbesserung der Gießfähigkeit bei Kautschuken, zur Viskositätseinstellung bei Dichtmassen, zur Erleichterung der Filmbildung und als Flexibilisierungsmittel in Lacken, Farben und Klebern auf Basis von Polyvinylacetat und Celluloseacetat.

Bei DEHP dominiert die PVC-Weichmachung. Im Fall von BBP teilt sich die Anwendung in 60 Prozent PVC und 30 Prozent Polysulfid-Dichtmassen. Bei DBP entfallen ebenfalls zwei Drittel der Verbrauchsmenge auf PVC-Anwendungen; ein

knappes Drittel geht in die Herstellung von Klebstoffen, Dispersionen und Lacken (vgl. Tab. 23).

Phthalate wirken als sogenannte äußere Weichmacher (vgl. Meier 1990; Wilson 1995). Sie gehen mit dem Kunststoff keine chemische Bindung ein, sondern werden beigemischt und nur physikalisch gebunden. Beim PVC, dem Haupteinsatzbereich, sind es Dipol-Wechselwirkungen, die die Molekülketten zusammenhalten. PVC ist unterhalb der sog. Einfriertemperatur von ca. 80 °C spröde: die Molekülketten lassen sich wegen der starken Dipolkräfte gegeneinander kaum bewegen. Reines PVC ist daher als Kunststoff unbrauchbar. Es muß weichgemacht werden. Zu diesem Zweck werden Phthalate dem PVC bei höheren Temperaturen (170 - 190 °C) zugegeben. Für die PVC-Verträglichkeit wirkt sich der polarisierbare Benzolkern der Phthalate günstig aus. Sie wirken als polares Lösungsmittel, schieben sich dank ihres Löse- und Quellvermögens zwischen die PVC-Molekülketten, vergrößern deren Abstände und verleihen dem Kunststoff dadurch die notwendige "weiche" Konfiguration. Der Weichmacherezusatz muß bei PVC 15 Prozent übersteigen, weil eine geringere Beimischung einen gegenteiligen, versprödhenden Effekt auslöst. Ab einem Weichmachergehalt von 20 Prozent wird generell von Weich-PVC gesprochen (BASF Kunststoffe 1995).

Ein Vorteil der "äußeren" Weichmachung liegt darin, daß keine stöchiometrisch begründeten Grenzen der Weichmacheraufnahme zu beachten sind und damit die Ausgangspolymere in einem weiten Flexibilitätsbereich eingestellt werden können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß mit Weichmachergemischen gearbeitet werden kann. Daher variieren die Weichmacherformulierungen und die Weichmachergehalte innerhalb der verschiedenen Anwendungsbereiche in breitem Maße. Da hier keine festen stöchiometrischen Beziehungen vorliegen, können Verbräuche und Freisetzungsraten von Spezialweichmachern wie BBP und DBP andererseits auch nicht durch Hochschätzung aus einzelnen Produkten und Produktgruppen bestimmt werden.

Wesentliche Weichmacher-Eigenschaften der Phthalate hängen von der Länge ihrer Seitenketten ab. So u.a. ihre Gelierfähigkeit, Flüchtigkeit, Stabilität und Kältebeständigkeit. Einige dieser Parameter nehmen mit wachsender Kettenlänge zu, andere vermindern sich. Daher decken Phthalate unterschiedlicher Kettenlänge verschiedene Anwendungsfelder ab. Mengenmäßig von Bedeutung sind die Phthalate mit C₄- und mit C₈₋₁₀-Kettenlängen (vgl. Wilson 1995, S. 114ff.).

DEHP ist nach wie vor das "Arbeitspferd" unter den Weichmachern mit einem breiten Einsatzgebiet (gute Gelier- und Weichmachereigenschaft und PVC-Verträglichkeit), was auf seiner mittleren Kettenlänge (C₈) beruht, die bei gegenläufigen Eigenschaften wie z.B. Kältebeständigkeit und Flüchtigkeit einen günstigen "Kompromiß" der Eigenschaften und damit ein weites Einsatzfeld ergibt.

DBP (C₄-Ketten) ist ein kurzkettiges Phthalat mit geringerer Molekülmasse als DEHP und sehr viel größerer Flüchtigkeit. Trotz der Flüchtigkeit spielt es für PVC-Weichmachung nach wie vor eine bedeutende Rolle. Wegen seiner ausgezeichneten Gelierfähigkeit wird es hier oft in Verbindung mit anderen Phthalaten eingesetzt. DBP dient speziell als Standard-Weichmacher für Polyvinylacetate (Emulsions-Klebstoffe).

BBP (C₄/C₇) gehört zu den Spezial-Phthalaten, deren Preis wegen aufwendigerer Herstellung und kleinerer Chargen höher ist. Es ist mit PVC gut verträglich und ebenfalls flüchtiger als DEHP. Neben der Weichmachereigenschaft hat DBP den Vorzug, lichtstabilisierend zu wirken, während BBP die Wasserverträglichkeit und Alterungsbeständigkeit von Kunststoff erhöht.

Da die Phthalate als "äußere Weichmacher" nur physikalisch, nicht chemisch gebunden werden, ist ihre Einbindung in den Kunststoff relativ locker und reversibel. Daher werden sie aus Kunststoffen relativ leicht freigesetzt (Ausgasung, Auswaschung, Migration), was toxikologisch und umwelttoxikologisch zu beachten ist und eine wesentliche Ursache für das ubiquitäre Auftreten der Phthalate in der Umwelt bis hin zu marinen Ökosystemen darstellt.

Verbrauchsmengen: DEHP ist ein ausgesprochenes Massenprodukt. DBP und BBP werden dagegen nur in kleineren Mengen bzw. als "Nischenprodukt" (BBP) eingesetzt. Menzel schätzt den europäischen Weichmacher-Verbrauch für 1994/95 auf 1 Mio Tonnen (Produktion: 1,4 Mio Tonnen). Davon entfiel annähernd die Hälfte auf DEHP. Der DBP-Verbrauch lag bei etwa 70.000 Tonnen, der von BBP bei rd. 30.000 Tonnen (Menzel 1996).

Reine Phthalate sind ölige Flüssigkeiten. Ihre physikalisch-chemischen Stoffdaten können den Übersichtsdarstellungen entnommen werden (Cadogan/Howick 1992; ECPI 1996; Furtmann 1993; Lundberg et al. 1992; Nordic Council 1996; Wilson 1995).

Einstufungen: DEHP Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend), DBP und BBP Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend; LTWS 1996). MAK-Liste: DEHP 10 mg/m³ und Schwangerschaftsgruppe C, d.h. kein Risiko der Fruchtschädigung bei Einhaltung des MAK-Wertes (DFG 1996). BBP und DBP wurden 1997 neu in die Liste der zu überprüfenden Stoffe aufgenommen (DFG 1997). Für alle drei hier behandelten Phthalate liegt ein Migrationsgrenzwert in Lebensmittel vor, der für DEHP auf 3 mg/kg, für BBP und DBP auf 6 mg/kg Lebensmittel festgesetzt ist (CEC 1994). TA Luft: DEHP Klasse II/ Ziff. 3.1.7 (bei einem Massenstrom \geq 2kg/h dürfen 0,10 g/m³ nicht überschritten werden), DBP ebenfalls Klasse II/ vorläufige Angaben (d.h. nicht in der TA Luft selbst, Anhang E, aufgeführt, sondern nachträglich so eingestuft). Die Einstufung von DBP und BBP als wassergefährdend (s.o.) zieht entsprechende Gefahrklasseneinstufungen für Land-, Binnenschiff- und Seeschifftransport nach den einschlägigen Verordnungen einschließlich IMDG-Code nach sich (Gefahrklasse 9, "sonstige gefährliche Stoffe"). Alle drei Stoffe stehen auf der EU-Prioritätenliste gemäß EWG-Verordnung 793/93 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe (DBP: 1. Prioritätenliste, zuständiges Land Niederlande; DEHP: 2. Prioritätenliste, zuständiges Land Schweden; BBP: 3. Prioritätenliste, zuständiges Land Norwegen). Ergebnisberichte lagen für diese Studie noch nicht vor. Die Angaben der BASF AG zu DBP-Verwendungen stützen sich auf Informationen aus dem DBP-Risk-Assessment (BASF AG/VKE 1997).

Selbsteinstufung: Mit Einführung der Kategorie "Toxic to Reproduction" im Rahmen der 7. Änderung der EG-Gefahrstoff-Verordnung 1993 (92/32/EEC, zum 31.10.1993 in Kraft getreten) haben die europäischen Phthalat-Hersteller in Kenntnis der seit langem vorliegenden Studien über Reproduktionstoxizität bei Nagern DBP und DEHP

vorsorglich als "fortpflanzungsschädigend, Kategorie 3" (Übertragbarkeit auf den Menschen unklar) eingestuft (vgl. Wilson 1995, S. 258 ff.). Die deutschen Hersteller weisen DEHP und DBP in den Sicherheitsdatenblättern daher als möglicherweise fortpflanzungsschädigend (R 62) und als möglicherweise fruchtschädigend (R 63) aus (vgl. Palatinol C/Palatinol AH 1994/95). Zubereitungen mit einem Gehalt von mehr als 5 Prozent DEHP werden ebenfalls so klassifiziert. Dies hat bei DBP und DEHP partiell zu Substitutionsprozessen geführt. Im Fall von BBP wird darauf hingewiesen, daß dieses Phthalat "möglicherweise fortpflanzungsgefährdende Eigenschaften haben" kann (vgl. Unimoll BB 1996).

1.2 Verteilungsverhalten

Hinweise auf das Verteilungsverhalten der Phthalate zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten ergeben sich aus den in Tab. 18 aufgeführten Stoffdaten. Wie üblich streuen die in der Fachliteratur referierten Meßwerte in starkem Maße; es werden die Eckdaten angegeben, so daß die jeweiligen Größenordnungen ersichtlich sind.

Die Wasserlöslichkeit der drei Phthalate bewegt sich zwischen < 1 und 20 mg/l. Sie ist gering. Weichmacher sind generell Hochsieder. Der temperaturabhängige Dampfdruck liegt in der Größenordnung von 10^{-3} Pa (bezogen auf 20 °C). Diesem niedrigen Wert entspricht eine nur mäßige bis mittlere Flüchtigkeit der Phthalate. Ihre Ausgasung sollte demnach nur schwach sein. Zu bedenken bleibt aber, daß der Dampfdruck und die Flüchtigkeit mit zunehmender Temperatur stark ansteigen und damit auch die Freisetzungsrates bzw. das "Ausgasen" der Phthalate aus Kunststoffen bei höheren Temperaturverhältnissen ausgeprägter sein können. Dies gilt z.B. für die Verarbeitungsphase oder für Innenräume (Fußbodenbeläge, Vinyl-Tapeten, PKW-Kunststoffinnenauskleidungen), Abdichtmassen für Doppelfenster (fogging-Effekt), Plastisol-Metall-Beschichtungen für wärmere Regionen usw. und ist ein wesentlicher Faktor für die Auswahl der Weichmacherbeimischung (vgl. Wilson 1996). DBP ist das flüchtigste der Phthalate.

Tab. 18: Stoffeigenschaften von DEHP, DBP, BBP			
	DEHP	DBP	BBP
Löslichkeit in Wasser (mg/l)	0,05 - 0,4	8 - 18	0,7 - 2,9
Dampfdruck ^{a)} (Pa)	$8,6 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
Henry-Konstante ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	0,3 - 17	0,12 - 0,27	0,13
$\log P_{\text{OW}}$	3 - 9,6	4,6 - 4,8	3,6 - 5,6

Quellen: ECPI 1996; Lundberg et al. 1992; Lundberg/Nilsson 1994; Nordic Council 1996; Rippen 1992.

a) 20 °C

Die Henry-Konstante, die als Indikator für die Verteilung zwischen Wasser und Gasphase (Atmosphäre) von Bedeutung ist, wird in der Literatur mit sehr unterschiedlichen Meßwerten angegeben. Substanzen mit einer Henry-Konstante $> 2 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ haben eine relativ hohe Flüchtigkeit. Wie die Übersicht zeigt, hat

DEHP einen niedrigeren Dampfdruck und eine höhere Henry-Konstante als die beiden anderen Phthalate und ist aus Wasser nur schwach flüchtig.

Der für alle drei Phthalate hohe Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P_{ow}$) verweist auf eine ausgeprägte Neigung zur Bindung an organisches Material bzw. Boden oder Sediment. Mehr als 90 Prozent der freigesetzten Phthalate reichern sich, wie entsprechende Verteilungsrechnungen zeigen, relativ rasch in diesem Bereich an (Boden, Sediment, Schwebeteilchen).

Die Wasserlöslichkeit spielt für die Verfügbarkeit und Toxizität eine wichtige Rolle. ECPI (1996) legt nahe, daß die gemessenen Werte eher noch zu hoch sind. Demgegenüber verweisen Lundberg et al. (1992) darauf, daß wegen der starken Bindung der Phthalate an organisches Material (Schwebstoff) die Wasserverfügbarkeit wahrscheinlich bedeutend größer ist, als aus den Experimentaldaten zu schließen wäre (ebenso Lundberg/Nilsson 1994).

Es wird nach einer ECETOC-Studie (1985) angenommen, daß rd. 90 Prozent der Phthalate bzw. DEHP, die in die Umwelt gelangen, über den Luftweg freigesetzt werden und dann entweder trocken deponiert oder ausgewaschen werden.

DBP und BBP sowie DEHP sind in den letzten Jahren in Oberflächengewässern der Bundesrepublik (Wasser, Schwebstoff, Sediment) nachgewiesen worden (Übersicht über die Meßergebnisse bei Gülden et al. 1997).

Für das Umweltverhalten der Phthalate sind die Seitenketten von besonderer Bedeutung. Im allgemeinen gilt die Regel: Je länger die Seitenketten oder je größer ihr Verzweigungsgrad, desto persistenter ist die Verbindung. Hinsichtlich Abbaubarkeit verhalten sich die Phthalate daher auch nicht einheitlich. Während die kurzkettigen (darunter DBP und auch BBP) von Mikroorganismen aerob wie anaerob relativ rasch abgebaut werden, sind längerkettige wie DEHP stabiler und aerob nur langsam, anaerob faktisch nicht abbaubar (vgl. Furtmann 1993, 26 f.). Der Abbau im Sediment ist stark temperaturabhängig; bei niedrigen Temperaturen erweisen sich Phthalate hier als persistent. Eine dänische Studie ergab eine fast vollständige Reduktion von DBP und BBP in Kläranlagen, während DEHP nur zu 25 - 75 Prozent vermindert wurde. 20 - 45 Prozent des DEHP reicherten sich im Schlamm an (Hoffmann 1996, S. 16f.). ECPI (1996, S. 28) rechnet für Westeuropa mit einer Verminderung der Phthalat-Abwasserfracht durch Kläranlagenabbau um 85 Prozent. Das erscheint etwas hochgegriffen, wenn man die DEHP-Werte betrachtet.

Für DEHP wurden Biokonzentrationsfaktoren ≥ 100 bis ≥ 100.000 nachgewiesen. DBP und BBP können ebenfalls in relevantem Maße bioakkumulieren (Biokonzentrationsfaktoren ≥ 100 ; vgl. BUA 1986; Brooke et al. 1991; Furtmann 1993; Lundberg et al. 1992; Lundberg/Nilsson 1994). Hier wirkt sich der lipophile Charakter der Moleküle aus. Organismen auf höherem trophischen Niveau sind eher in der Lage, Phthalate abzubauen als niedere Organismen. Daher gilt eine Anreicherung in der Nahrungskette (Biomagnifikation) als eher unwahrscheinlich, wobei jedoch die Anreicherung von Phthalat auf der Oberfläche der Organismen zu berücksichtigen bleibt, das dann in der Nahrungskette "nach oben" weitergereicht wird. Bei Pflanzen,

die auf phthalatbelastetem Boden (Eintrag über Klärschlämme) wachsen, wurde eine Aufkonzentrierung von Phthalaten nicht beobachtet.

Vom Menschen werden Phthalate gut aufgenommen; im Organismus erfolgt ein relativ schneller Abbau durch Esterasen zu Monoestern. Jedoch wird auch beim Menschen Akkumulation in Geweben und Organen beobachtet (Wams 1987). ECPI schätzt nach verschiedenen Quellen die tägliche Exposition auf 6 µg DEHP pro kg Körpergewicht und auf 10 µg/kg Körpergewicht für alle Phthalate (Cadogan 1996).

1.3 Ökotoxikologische Daten

Zur Ökotoxikologie der Phthalate kann auf die bereits genannten Übersichtsdarstellungen zurückgegriffen werden. Einschränkend bleibt zu bemerken, daß die geringe Löslichkeit der Phthalate die Interpretation der Testergebnisse generell erschwert, da oft unklar ist, wieviel Phthalat wirklich gelöst vorliegt.

BBP und DBP sind nach den referierten Untersuchungen auf akute und subchronische Toxizität (vgl. BUA 1988; Furtmann 1993; Nordic Council 1996) nicht toxisch für Mikroorganismen (Bakterien), dagegen sehr toxisch für Algen, für aquatische Invertebraten und Fische. Die EC_{50}/LC_{50} -Werte bewegen sich im Rahmen von 0,1 und 10 mg/l (zur Einstufung vgl. Holler et al. 1996). Bei Vertebraten wurden u.a. Eischalenverdünnung (DBP bei Vögeln), Verminderung von Hodengröße und Spermienproduktion (BBP bei Ratten) und Atrophie von Hoden, Prostata, Samenvesikeln und Epididymis (DBP und BBP bei Ratten, DBP bei Meerschweinchen) beobachtet (Übersicht: Towae et al. 1992; Wine et al. 1997). Beim Menschen zeigte sich eine negative Korrelation zwischen der DBP-Konzentration im Ejakulat und Spermienproduktion (Murature et al. 1987, nach Nordic Council 1996). Auf höhere Pflanzen wirkt DBP toxisch (Chlorose).

Die akute Toxizität von DEHP (vgl. BUA 1986; Brook et al. 1991; Lundberg et al. 1992; Lundberg/Nilsson 1994; Nordic Council 1996; UBA 1996) wird generell als gering bewertet. LC_{50} -Werte (96h) liegen unter 10 mg/l. Dies betrifft Mikroorganismen, bei denen eine verminderte mikrobielle Aktivität in Kläranlagen und im Sediment beobachtet wird, Pflanzen, Daphnien, Amphibien, Fische, Vögel. Hohe DEHP-Konzentrationen lösten bei Hühnern Reproduktionsschäden aus. Eischalenverdünnung, wie im Fall von DBP bei Vögeln, wurde nicht gefunden. Ratten und Mäuse - letztere sind offenbar empfindlicher - zeigen nach DEHP-Aufnahme in höheren Konzentrationen Hodenatrophie u.ä. Reproduktionsschäden (insbesondere Schädigung der Sertoli-Zellen; vgl. Wirth et al. 1979; Wine et al. 1997), Wachstumsstörungen, Leberkrebs sowie Mißbildungen. Bei Primaten wurden diese Effekte nicht beobachtet; sie sind offenbar besser in der Lage, DEHP zu "entschärfen" und abzubauen. Daher wird hier eine Übertragbarkeit der Beobachtungen bei Nagern auf den Menschen nicht angenommen.

Die chronische Toxizität von DEHP wird allgemein ebenfalls als gering betrachtet. Jedoch weiß man wenig über aquatische Organismen, die sich von Detritus, Bodenteilchen u.ä. suspendiertem Material ernähren und die wegen der starken

Bindung der Phthalate an Sediment und organische Schwebeteilchen höhere Phthalat-Dosen aufnehmen dürften. Für Daphnien liegen Hinweise auf chronische Toxizität vor.

Ein Maß für die Umweltgefährdung stellt das Verhältnis aus zu erwartenden Umweltkonzentrationen (sog. PEC-Werte) und den PNEC-Konzentrationswerten dar, unterhalb derer keine Schadefekte zu vermuten sind (PEC/PNEC-Verhältnis). Übersteigt das PEC/PNEC-Verhältnis den Wert von 1, so sind Umweltschädigungen wahrscheinlich.

Für die aquatische Umwelt ergeben sich (Nordic Council 1996, S. 105) PNEC-Werte für BBP von 0,1 µg/l, für DBP von 5 µg/l. Im Fall von BBP liegen bereits die niedrigsten gemessenen BBP-Konzentrationen in Flüssen nur wenig unter der PNEC-Konzentration, oberhalb derer ökotoxische Effekte möglicherweise auftreten; die gemessenen Höchstkonzentrationen liegen weit darüber. Die PEC/PNEC Werte bewegen sich für BBP im aquatischen Bereich zwischen 0,8 und 34 und steigen im Extrem auf 490. Anders im Fall von DBP, wo nur die höchsten Konzentrationen den PNEC-Wert erreichen. Das PEC/PNEC-Verhältnis bleibt hier kleiner als 1. Im Fall von DEHP errechnet das UBA (1996) ein PEC/PNEC-Verhältnis von 0,38 für die Hydrosphäre und von 2,6 für das Sediment.

Ökotoxikologisch sind die BBP-Konzentrationen in Fließgewässern und die DEHP-Konzentrationen in Sedimenten mithin als umweltgefährdend anzusehen.

1.4 Endokrine Effekte von Phthalaten

Eine Reihe von in-vitro-Experimenten ergaben Hinweise auf eine hormonähnliche Wirkung von DBP und BBP. Insgesamt gesehen sind die Ergebnisse jedoch widersprüchlich (vgl. Gülden et al. 1997).

Soto et al. (1995) fanden im E-Screen-Test (Proliferation von MCF-7-Brustkrebszellen) östrogene Wirkung von BBP, nicht aber von DBP. Jobling et al. (1995) berichten über eine Hemmung der Rezeptor-Bindung von natürlichem Östrogen durch BBP und DBP bei Fischzellen. Gülden et al. (1997) verweisen darauf, daß diese Ergebnisse weder als Nachweis einer kompetitiven Bindung an den Rezeptor noch zur Abschätzung einer relativen Bindungsaffinität herangezogen werden können, da die Konzentrations-Hemmkurven nicht parallel zu der von Östradiol verliefen. Beide Phthalate bewirkten in den genannten Experimenten Brustkrebszell-Proliferation (MCF-7-Zellen). Im Reporter-Gen-Test wurde Transkriptionsaktivität bei Testkonzentrationen von 0,31-31,2 mg/l für BBP und 2,8 - 27,8 mg/l für DBP ausgelöst. Die östrogene Potenz von BBP und DBP beträgt danach das 10^{-5} - 10^{-6} -fache der Wirksamkeit von Östradiol. Auch Körner et al. (1996), die einen modifizierten E-Screen-Test durchführten (ebenfalls MCF-7-Zellen), fanden für BBP und für DBP einen positiven in-vitro-Befund auf östrogene Wirkung.

Bekanntlich wird die Aussagekraft von in-vitro-Beobachtungen dadurch eingeschränkt, daß sie Aufnahme, Metabolismus, Eliminierung und Bioverfügbarkeit der Substanzen nicht berücksichtigen. Dem experimentellen Befund müssen im Organismus nicht zwangsläufig gleiche Effekte entsprechen, da die Stoffe trotz Bioakkumulation möglicherweise rasch abgebaut bzw. ausgeschieden werden können. Moffat (1996a

und b) zufolge bewirkt BBP (oral oder subkutan gegeben) im uterotropen Test bei Ratten keine Zunahme des Uterusgewichts - was andernfalls östrogene Wirkung anzeigen würde. Der Widerspruch in den Befunden wird damit erklärt, daß der BBP-Diester im Magen der Ratten hydrolysiert und die Monoester keine östrogene Wirkung haben (Gans 1996). BBP hätte demnach bei Ratten östrogene Potenz, erreicht jedoch den Wirkort nicht.

Phthalate sind placentagängig (was sie von proteingebundenen natürlichen Steroiden unterscheidet), und sie können als lipophile Stoffe mit der Milch an die Jungen weitergegeben werden. Eine hormonähnliche Wirkung sollte sich bei Belastung von sensiblen Entwicklungsstadien (Embryonalentwicklung, postnatale Phase) besonders in den Filial-Generationen zeigen, wie aus ähnlichen Untersuchungen bekannt ist (Colborn/Clement 1992). Solche generationsübergreifenden Effekte zeigten sich bisher in wenigstens zwei Untersuchungen (Sharpe et al. 1995; Wine et al. 1997).

Sharpe (1995) belastete trächtige Rattenweibchen mit BBP, das sie ihren Embryonen über die Placenta und postnatal über die Milch weitergaben. Drei Wochen nach der Geburt wurde die BBP-Belastung abgesetzt. Auf diese Weise vor- und nachgeburtlich BBP-exponierte männliche Ratten wiesen als adulte Tiere (F_1 -Generation) eine um 5 bis 13 Prozent gegenüber der Kontrollgruppe verminderte Hodengröße und um 10 bis 21 Prozent reduzierte Spermienproduktion auf. Gegenüber der Studie werden seitens der chemischen Industrie methodische Bedenken vorgetragen (Gans 1996).

Ähnliche generationsübergreifende Effekte zeigten sich bei Wine et al. (1997). Ratten (F_0 -Generation) erhielten in drei Gruppen DBP in der Größenordnung von 0,1, 0,5 und 1,0 Gewichts-Prozent ihres Futters. Belastete Männchen und Weibchen wurden mit unbelasteten Tieren verpaart. Die Weibchen brachten pro Wurf generell weniger Junge zur Welt (8 - 17 Prozent Verminderung), und das Gewicht der Jungen aus den beiden stärker belasteten F_0 -Gruppen war um etwa 13 Prozent vermindert. Betroffen waren bei der Gewichtsverminderung die Jungen von DBP-belasteten Weibchen, nicht die der DBP-belasteten Männchen. Bei der F_1 -Generation waren alle Reproduktions-Indikatoren (Paarungsverhalten, Trächtigkeit, Fruchtbarkeit) deutlich reduziert. Die Nachkommen der F_1 -Generation waren nicht nur leichtgewichtiger, sondern die Männchen dieser F_2 -Generation zeigten auch histopathologische Schäden des Reproduktionstrakts (verminderte Spermienproduktion in der 1-Prozent-Gruppe), Penis-Mißbildungen, degenerierte Samentubuli und Defekte der Epididymis. Dieser Studie zufolge ist DBP ein Reproduktions- und Entwicklungsgift, das sich sowohl bei den exponierten Elterntieren wie in der F_1 und F_2 auswirkt, wobei die Schädigung der F_2 -Generation größer als die der F_1 -Generation ist. In sensiblen Entwicklungsphasen exponierte Tiere werden durch DBP sehr viel stärker geschädigt als solche, die nur als erwachsene Tiere belastet wurden. Dabei zeigten sich die Schäden fast nur bei männlichen Tieren. Die vermutlich sensibelste Entwicklungsphase dürfte jene der Organogenese und der hormonellen Prägung der entsprechenden Gewebe vor und nach der Geburt sein. Die beobachteten Effekte sind mit der Annahme einer Bindung von DBP an den Östrogenrezeptor gut zu erklären.

DEHP ergab im E-Screen- und Reporter-Gen-Test negative Befunde. Bei Ratten kann DEHP die Östrogenproduktion hemmen und zu einem verlängerten Zyklus führen (Davis et al. 1994).

Anhand der Jobling-Daten sowie vorliegender Gewässerkonzentrationen von BBP und DBP sind Kennziffern zur Beurteilung der Umweltgefährdung durch beide Stoffe unter dem Gesichtspunkt möglicher endokriner Effekte gebildet worden (Nordic Council 1996, 106 f.). Auch im "worst-case" erreichen diese Werte im Maximum 0,2 (DBP) bzw. 0,02 - 0,2 (BBP). Erst bei 1 wäre von Umweltgefährdung zu sprechen. Proben dieser Gewässer sollten also, soweit es die genannten Phthalate betrifft, im E-Screen-Test keine Zellproliferation auslösen.

1.5 Herstellung und Weiterverarbeitung

Einzelne Phthalate sind schon seit Jahrhundertbeginn industriell von Bedeutung. DBP wurde z.B. früher als hygroskopisches Mittel in Sprengstoffen und als Trägersubstanz für Parfums verwendet (Towae 1992, S. 193). Ihre Weichmacherwirkung wurde in den zwanziger Jahren entdeckt. Der "Aufstieg" der Phthalate als kostengünstige Weichmacher vollzog sich im wesentlichen parallel zum Wachstum des PVC-Verbrauchs. Die Produktion von DEHP als mengenmäßig bedeutendstem Phthalat datiert bei der BASF seit 1940.

Herstellung: Ausgangsprodukte für die Phthalaterzeugung sind Phthalsäureanhydrid und Alkohol im Überschuß, die bei Temperaturen von ca. 150 - 200 °C katalytisch verestert werden. Überschüssiger Alkohol wird rückgeführt. Unabhängig von vielen Verfahrensunterschieden fallen bei den verschiedenen Herstellungsverfahren Abwässer und Filtrerrückstände an. Das Abwasser ist mit Phthalaten, Alkoholen und anderen organischen Verbindungen belastet und muß entsprechend gereinigt werden (Towae et al. 1992, S. 196). Gemischte Phthalsäurediester wie BBP erhält man durch Umsetzung der Alkalisalze der Monoester mit entsprechenden Chloriden (Wirth 1979). Ausgangsstoff für die Herstellung von DBP ist neben Phthalsäureanhydrid n-Butal, für DEHP 2-Ethylhexanol-1 (BUA 1986; 1988).

Da die Veresterungsanlagen als geschlossene Systeme betrieben werden, treten nach Herstellerangaben bei der Phthalatproduktion im Normalbetrieb keine Luftemissionen, wohl aber begrenzte Abwasser-Emissionen auf (ECPI 1996).

Verteilung und Weiterverarbeitung: Phthalate stellen in erster Linie einen Hilfsstoff für die Kunststoffproduktion dar. Der erste Verarbeitungsschritt besteht in der Abmischung der Kunststoffpolymere mit Weichmacher-Zusatzstoffen. Dieses Blending erfolgt bei den Kunststoff-Herstellern selbst oder in den Betrieben der kunststoffverarbeitenden Industrie. Zu letzteren sind, neben den Herstellern von Halb- und -Fertigprodukten aus Kunststoff, auch die Compoudeure zu rechnen, die als zwischengeschaltete Rohstoff-Veredeler verarbeitungsfähige Kunststoffmischungen mit Additiven, Weichmachern und sonstigen Hilfsstoffen für die kleineren Verarbeiter aufbereiten. Die Belieferung der Compoudeure und Kunststoffverarbeiter mit Phthalaten erfolgt entweder direkt vom Hersteller oder über den Chemiekalienhandel (Distributeure, Händler). Die Rohware wird als Flüssigkeit in Tanks oder Fässern transportiert und zwischengelagert. Dabei treten umschlags- und reinigungsbedingte Emissionen auf.

Zur Abmischung der Kunststoffpolymere (vgl. Abschnitt 5.4.1) mit den für die Verarbeitung notwendigen festen und flüssigen Zusatzstoffen einschließlich

Weichmachern bedient man sich verschiedener Mischer-Verfahren (überwiegend schnellaufende Heißmischer, 110 - 130 °C). Die Weichmacheraufnahme hängt u.a. von der Porosität des Kunststoffpulvers ab. Die fertigen Abmischungen liegen als Pulver (dry-blend), als Granulat (besonders für die Kabelindustrie) oder als Pasten/Plastisole vor. Unter „Plastisole“ versteht man flüssige Weichmacher/Polymer-Gemische, die bei Raumtemperatur in Streich- und Tauch-, Spritz- oder Gießverfahren verarbeitet werden können (z.B. Automobil-Unterbodenschutz). Bei solchen Plastisolen kann es sich auch um Lösungen von Polymeren (PVC) in Weichmachern handeln.

Die Kunststoffmischungen werden anschließend zu Halb- bzw. Fertigprodukten verarbeitet (vgl. Abschnitt 5.4.3). Normalerweise ist dies mit einer zeitweiligen Erhitzung der Kunststoffmischungen auf ca. 180 °C verbunden (thermoplastische Verarbeitung). Beherrschende Verfahren sind Extrusion (Schläuche, Profile, Folien u.a.), Kalandrieren (Folien, Bodenbeläge), Spritzguß (Ummantelungen u.ä.). Es können auch Flüssigkeiten (Plastisole) verarbeitet werden, wobei auch hier Erhitzen zum Ausgelieren erforderlich ist (Spritz- und Streichanlagen für Beschichtungen und Pasten-Auftrag, Tauchanlagen u.a.m). Je nach Basispolymeren, Phthalattyp, Anlagenkonfiguration und Verfahrensbedingungen (Temperatur) sowie der betrieblichen Emissionsbehandlung treten bei der Verarbeitung unterschiedliche Weichmacherverluste und Emissionen auf.

1.6 Verwendung

Tab. 19 gibt eine Übersicht zum Anwendungsbereich von Weichmachern insgesamt.

Tab. 19: Weichmachieranwendungen¹ Westeuropa, 1994	
Anteile in Prozent	
Anwendungsbereiche nach Produkten	Anteile in Prozent
Compounds (Kabelummantelung, Kabelfüllmassen, Drahtummantelungen, Dichtungen, Profile, Schläuche)	19
Kabel	9
Lacke, Druckfarben, Lösemittel	6
Verpackungsfolien	4
Technische Folien, Planenstoffe, Dachbahnen	20
Bodenbeläge, Tapeten	19
Schläuche, Profile	3
Unterbodenschutz	1
Klebstoffe, Scheibenkleber	6
Spezialtextilien, Kunstleder	6
Sonstige (Schmierstoffe, Druckwalzen, Verbundglasfolien, medizinische Anwendungen)	7
Gesamt	100

Quelle: Menzel (Hüls AG)1996. ¹ Alle Weichmacher, nicht nur Phthalate.

Der Anteil der Phthalate am Gesamtspektrum der Weichmacher lag 1996 nach SRI-Angaben (Menzel 1996) in Westeuropa bei 89 Prozent, wobei auf DEHP und DIOP (Diisooctylphthalat) 46 Prozent, auf Di-n- und Di-iso-Butylphthalat 7 Prozent und auf BBP ca. 3 Prozent des Verbrauchs von insgesamt ca. 1 Mio Tonnen entfielen. (Andere Weichmacherguppen sind Adipate, Sebacate, Phosphate etc., die zusammen etwa 11 Prozent ausmachten.)

Der Weichmacherverbrauch ist in den letzten Jahren kontinuierlich gestiegen. Der Verbrauch von DINP (Diisononylphthalat) hat dabei - primär auf Kosten von DEHP - zugenommen, aber auch der DEHP-Verbrauch wächst noch absolut.

80 - 90 Prozent des in Tab. 19 nach Produktgruppen gegliederten Weichmacherverbrauchs gehen in PVC-Anwendungen. Die restlichen 10 - 20 Prozent betreffen Nicht-PVC-Polymere und Gemische: Kautschuke, Schmiermittelzusätze und Flexibilisierungsmittel in Klebern, Lacken und Druckfarben sowie Kondensatorenflüssigkeit.

Die speziellen Anwendungsbereiche der einzelnen Phthalate, insbesondere von DBP und BBP, werden in den Abschnitten 3.1 und 3.2. behandelt.

1.7 Freisetzung und Umweltverhalten

Emissionen bei der Phthalat-Herstellung treten nach Auskunft der Produzenten im Normalbetrieb nur in geringem Maße auf, da es sich um geschlossene Produktionsanlagen handelt und die anfallenden Waschwässer (vgl. Towae 1992; Bayer AG 1996) in Kläranlagen gereinigt werden. ECPI (1996) schätzt für Westeuropa die herstellungsbedingte Abwasserfracht auf ca. 220 Tonnen pro Jahr für alle Phthalate.

Das Emissionsverhalten bei der Verarbeitung von Phthalaten, aus weichmacherhaltigen Produkten und in der "post consumer"-Phase kann wegen der Vielfalt der Rezepturen, Herstellungsverfahren, Produkte und den sehr unterschiedlichen betrieblichen Verhältnissen nicht generell angegeben, sondern nur anhand empirischer Anhaltspunkte grob geschätzt werden.

Neben Angaben der deutschen Produzenten liegt dazu eine relativ aktuelle, auf die Verhältnisse von 1990 bezogene Untersuchung des europäischen Industrieverbandes der Chemieindustrie, CEFIC, vor (ECPI 1996) vor. Die Abschätzungen der ECPI-Studie beziehen sich auf Phthalate in PVC. Die Studie geht von DEHP aus; sie enthält eine Zusammenstellung der wenigen Schätz- und Meßwerte für DBP-Emissionen (zu BBP fehlen entsprechende Angaben) und eine Übersicht zu Konzentrationsmessungen von Phthalaten in verschiedenen Umweltmedien. Eine grobe Abschätzung von Phthalat-Emissionen gibt Hoffmann (1996) im Rahmen einer dänischen Stoffstromanalyse für Phthalate. Im Gegensatz zur ECPI-Studie werden hier auch Phthalatmissionen aus Nicht-PVC-Anwendungen berücksichtigt. Anhand dieser Angaben werden Emissionsraten für die Phthalate geschätzt und auf die Verbrauchsmenge der Bundesrepublik bezogen. Dieses Verfahren ist notwendig, weil nur wenige aktuelle Meßdaten vorliegen (Greenpeace 1997: Phthalat-Migration aus Weich-PVC-Spielzeug;

Jahr 1997: Phthalatmigration aus Flaschenverschlüssen in Tafelwässer; MAFF 1996 a und b: Phthalate in Nahrungsmitteln und Kindernahrung; Thälmann 1996: Phthalat-Emissionen aus Weich-PVC;), die zwar das Faktum der Phthalatmigration unterstreichen, aber für Hochrechnungen auf Gesamtemissionen hier nicht verwendbar sind.

Nach Stoffeigenschaften und Verarbeitungsverfahren modifizierte Abschätzungen von Emissionsraten für DBP und BBP werden weiter unten (Abschnitt 5.5.1) vorgestellt. Die Gesamtemissionen werden in Abschnitt 5.6 berechnet.

2. Produktion und Verbrauch

Tab. 20 gibt eine Übersicht zur Produktion und zum Verbrauch von Phthalaten in Deutschland. Die Angaben für Phthalate insgesamt, für DEHP und DBP beruhen auf Daten des Statistischen Bundesamtes und des Verbandes Kunststoffherstellende Industrie e.V. (VKE). Die BBP-Daten beruhen auf Schätzungen der Hersteller. 1994/95 wurden in der Bundesrepublik ca. 114.000 Tonnen DEHP, knapp 11.000 Tonnen DBP und 12.000 Tonnen BBP verbraucht. Der Gesamtverbrauch an Phthalaten lag bei 265.000 Tonnen.

Tab. 20: Produktion und Verbrauch von Phthalaten insgesamt, DEHP, DBP und BBP in Deutschland, 1994/95				
Angaben in Tonnen				
	DEHP	DBP	BBP¹	Phthalate insgesamt
Produktion	251.506	21.636	9.000	408.376
Import	30.043	1.501	8.000	99.286
Export	167.581	12.382	5.000	242.692
Verbrauch	113.968	10.755	12.000	264.970

Quellen: VKE 1995, Stat. BA. 1996. ¹ geschätzt nach Angaben von Bayer AG 1996 und Monsanto 1996. Verbrauch = Verarbeitung in Deutschland (Produktionsverbrauch). Bezugsjahre: 1994, für BBP 1995.

Verbrauch heißt hier Verbrauch zur Weiterverarbeitung in Deutschland (Produktionsverbrauch), nicht Verbrauch der Fertigprodukte im Binnenland (Produktverbrauch). Der Produktionsverbrauch ist bei DEHP und DBP wegen des hohen Exportüberschusses kleiner als die Hälfte der jeweiligen Phthalat-Produktion. Bei BBP übersteigt der Import dagegen den Export; die weiterverarbeitete Menge ist größer als die Inlandsproduktion.

Die Export/Import-Daten beziehen sich auf die Phthalate. Der entsprechende Export/Import-Saldo für Phthalat-haltige Produkte wird in Abschnitt 3.2.3 (Inlandsverbrauch in Produkten) erfaßt. Die Emissionsabschätzungen beruhen auf den dortigen Angaben zum Inlandsverbrauch.

Der DEHP-Verbrauch in Deutschland liegt in der Größenordnung von 43 Prozent aller Phthalate. Für DBP liegt die Größenordnung bei 4 Prozent, für BBP bei 4,5 Prozent.

ECPI gibt den Phthalatverbrauch in Westeuropa für 1990 mit 877.000 Tonnen an (ECPI 1996, S. 5). Menzel (1996) kalkuliert die Jahresproduktion an Weichmachern in Westeuropa für 1995 auf 1,4 Mio Tonnen, den Verbrauch auf rd. 1 Mio Tonnen. Knapp 90 Prozent davon waren Phthalate.

Daran gemessen entfallen auf Deutschland (vgl. Tab. 20) rd. ein Drittel der westeuropäischen Phthalat-Produktion und knapp 30 Prozent des westeuropäischen Verbrauchs.

Datenbasis: Die Produktionsziffern für DEHP und DBP beruhen auf Meldedaten der Hersteller für die amtliche Statistik, der auch die Import-Export-Daten entnommen sind. Den Angaben für BBP liegen Schätzungen der beiden größten Hersteller zugrunde; der Markt und die Import-Export-Ströme gelten hier als "nicht transparent" (Bayer AG 1996; Monsanto 1996). Menzel (1996) schätzt den BBP-Markt in Westeuropa auf ca. 3 Prozent der Phthalat-Gesamtmenge. Zumindest der Größenordnung nach paßt dies mit den vorliegenden Angaben zusammen.

DEHP und DBP wurden 1995 in der Bundesrepublik von mehreren Unternehmen hergestellt (BASF AG, Hoechst AG [nur DEHP], Hüls AG, Buna GmbH). Bei BBP gab es in Deutschland nur einen Hersteller (Bayer AG). Hauptproduzent in Westeuropa ist Monsanto Europe s.a. (Belgien), ferner Lonza SpA (Italien).

3. Verwendungen

Da rd. 90 Prozent der Phthalate als Weichmacher für PVC verarbeitet werden, sind die Strukturdaten zur Weich-PVC-Produktion für die Beurteilung der Phthalatverwendung von Belang (vgl. Tab. 21). ECPI zufolge dienen in Europa 92 Prozent der verbrauchten Weichmachermenge als Hilfsstoffe bei der PVC-Herstellung, wovon wiederum rd. 95 Prozent auf Phthalate entfallen (ECPI 1996). Rd. 10 Prozent der Phthalat-Anwendungen gehen in andere, Nicht-PVC-Polymere.

In der Bundesrepublik entfallen rd. 30 Prozent der PVC-Verarbeitung auf Weich-PVC. Tab. 21 nennt die wichtigsten Produktbereiche; dies sind auch die wichtigsten Verbrauchsbereiche der Phthalate insgesamt (vgl. Tab. 19). Die Angaben beziehen sich auf 1992, jedoch hat sich die Struktur seitdem kaum verändert. (Wegen Umstellung in der statistischen Erfassung sind Daten für 1995 nicht verfügbar; VKE 1997.)

Tab. 21: Weich-PVC-Produktion in Deutschland, 1992		
in Tonnen und Prozent		
Bereich	Tonnen	Prozent
Weichfolien, Platten	100.000	23
Beschichtungen	93.000	22
Bodenbeläge	61.000	14
Schläuche, Profile	50.000	12
Kabelmassen	107.000	25
andere	18.000	4
Weich-PVC insgesamt	429.000	100

Quelle: VKE 1996

Folien, Kabelmassen und Beschichtungen sind die Hauptverwendungsbereiche; Beschichtungen umfassen unterschiedliche Bereiche der Pasten/Plastisolverarbeitung (Vinyltapeten, Planen, Unterbodenschutz u.a.m.)

3.1 Anwendungsfelder von Phthalaten

Tab. 22 gibt einen allgemeinen Überblick zu möglichen Phthalatanwendungen nach Polymeren, Produkten und Phthalattypen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei einzelnen Produkten auch andere Materialien als PVC eingesetzt werden können und daß in den meisten Fällen nicht nur Phthalate, sondern auch andere äußere (und innere) Weichmacher Verwendung finden. Bei den Phthalaten handelt es sich oft um Mischungen, die in ihrer Zusammensetzung nach Produkttypen, Herstellern usf. variieren. Für die Auswahl der Weichmacher spielen neben technischen Faktoren Kosten, Verfügbarkeit und toxikologische Gesichtspunkte eine Rolle.

Tab. 22 nennt für die einzelnen Produktgruppen nur die jeweils hauptsächlich angewandten Phthalate. Die Angaben zum durchschnittlichen Gesamt-Weichmachergehalt beziehen sich dagegen auf die Gesamtmenge der in den

Tab. 22: Phthalat-Anwendungen nach Polymeren und Produkten		
Polymer/ Anwendungsbereich	Hauptsächlich verwendete Phthalat- Weichmacher¹	Weich- macher- Gehalt in %²
PVC - Kabel - Fußbodenbeläge - Tapeten (Vinyl-Tapeten) - Baumaterial, Abdeckfolien - PKW-Unterbodenschutz, Nahtabdichtungen - PKW-Innenausstattungen - Verpackungen: ³ Glas-/Flaschenverschlüsse - Medizin. Artikel wie Beutel, Tuben, Schläuche, Handschuhe u.a. - Spielzeug - Schuhsohlen - Aufkleber, Klebstreifen - Folien, Badevorhänge, Büromaterialien u.ä. - PVC-Beschichtung (Kunstleder u.a.; Lacke)	DEHP, DIDP, DINP u.a. DEHP + BBP, DIHP u.a. DINP, DEHP, BBP DEHP u.a. C ₈ -C ₁₀ -Phthalate DIDP, DINP, DEHP 911-, 812-low-fogging- Phthalate, DIDP (DEHP) DEHP, DINP, DIDP DEHP DEHP ⁴ , DINP DEHP, DINP DEHP u.a. + BBP DEHP, DINP, DIDP verschiedene	20 -30 30-50 30-40 30 35 30 30-35 30-40 30-50 40-50 30 20-40 30-40
Polyvinylacetat - Klebstoffe (Verpackungen, Pappe, Kartons)	DBP ⁵ , DIBP, BBP, DIDP	10-20
Celluloseacetate - Filme/Folien	DEP, DMGP, DMP, DBP	30
Cellulosenitrat - Farben/Lacke (Flexofarben, Ver- packungsfarben, Holzlack, Nagellack u.a.) - Klebstoffe	DBP, DEHP u.a. DBP, DEHP u.a.	1-5 (bis 35) 20
Gummi - Polychloroprene; Nitrilkautschuk (Schläuche, Kabelummantelungen, Dichtungen, Folien u.a.)	DEHP, DINP, DIDP	15
Acrylate/Methacrylate - Textilhilfsmittel, Anstrichmittel - PKW-Abdichtungen	BBP, DBP DINP	5-10 44
Polysulfide - Abdichtmassen für Fenster und Böden	BBP, modifiziertes BBP hoher Molekularmasse ⁶	15-20
Phenolharze	DBP	1
Polyurethane	DINP, DIDP	10-30

Quellen: Zusammenstellung nach Christiansen et al. 1990; Cadogan/Howick 1992; Rohlfing 1995; Wilson 1995, Hoffmann 1996; KEMI 1996; Henkel KG 1997; VW AG 1997; Rehau 1997.

¹ Nur Phthalat-Weichmacher; ² alle Weichmachertypen, bezogen auf PVC bzw. das Gesamtgewicht des Trockenproduktes. ³ Für Frischfleischfolien im Selbstbedienungsverkauf ist als Weichmacher Di-2-ethylhexyl-Adipat (DEHA) zwingend. ⁴ In der Schweiz bei Spielzeug für Kinder unter drei Jahren verboten. ⁵ DBP ist bei Polyvinylacetatklebern rückläufig. ⁶ Modifiziertes BBP der Santicizer-Klasse mit low-fogging-Eigenschaft für Isolierglas.

Der Phthalat-Gehalt variiert bei den einzelnen Produktgruppen und Produkten je nach geforderten Eigenschaften in starkem Maße. Durchschnittsangaben haben insofern nur orientierenden Charakter. Der durchschnittliche Weichmacher-Gehalt bei Weich-PVC wird mit 30 - 35 Prozent angegeben (Wilson 1996, S. 182; Hoffmann 1996, S. 27).

Produkten enthaltenen Weichmacher (Phthalate, Adipate usw.). Die Tabelle läßt die große Vielfalt sowohl der Anwendungen wie der Formulierungen erkennen.

Eine quantitative Aufschlüsselung der Phthalat-Anwendungen auf die einzelnen Anwendungsgebiete, wie sie in Tab. 22 aufgeführt werden, ist wegen der großen Spannbreite bei den Formulierungen und der Variabilität im Weichmachereinsatz je nach Verarbeiter und Produkt in Form einer Hochrechnung nach Produktgruppen nicht möglich. Die quantitative Erfassung muß von Schätzungen der Hersteller ausgehen und bezieht sich auf zusammengefaßte Produktgruppen.

Aus Tab. 23 kann die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Phthalate auf die verschiedenen Anwendungsbereiche nach entsprechenden Schätzungen entnommen werden.

Tab. 23: Verbrauch von Phthalaten insgesamt (DEHP, DBP, BBP) nach Sektoren, 1995			
in Prozent und Tonnen			
Phthalat	Verbrauchssektor	Anteil der Verbrauchssektoren	
		in Prozent	in Tonnen
Phthalate insgesamt	- PVC	90	239.000
	- andere	10	26.000
DEHP	- PVC	85 - 90	100.000
	- Dispersionen, Lacke/Farben, Emulgatoren u.a.	10 - 15	14.000
DBP	- Polymere (PVC)	65	7.000
	- Dispersionen, Lacke/Farben, Klebstoffe	30	3.300
	- andere	5	500
BBP	- PVC (Bodenbeläge u.a.)	60	7.200
	- Polysulfid-Dichtmassen	30	3.600
	- andere	10	1.200

Quellen: ECPI 1996; Bayer AG 1996; Monsanto 1996; BASF AG/VKE 1997.

Insgesamt zeigt sich:

Beim DEHP entfallen, wie bei Phthalaten insgesamt, etwa 90 Prozent des Verbrauchs auf die PVC-Produkte. Bei den anderen Polymeren spielt DEHP demgegenüber nicht diese dominierende Rolle.

Vom DBP gehen rd. 65 Prozent als Weichmacher in den Polymerbereich. Es ist in der Vergangenheit bei der PVC-Verarbeitung in starkem Maße durch weniger flüchtige

Phthalate ersetzt worden. DBP wird hier nur noch als quantitativ untergeordneter Zusatz-Weichmacher beigemischt und taucht in der Liste der mengenmäßig bedeutendsten Phthalate bei PVC-Polymeren (Tab. 22) nicht mehr auf.

Wenn vom BBP rd. 60 Prozent im PVC-Sektor Verwendung finden, so insbesondere wegen seiner bevorzugten Stellung bei Fußbodenbelägen.

3.2 Anwendungsfelder von DBP und BBP

DBP und BBP werden im folgenden genauer betrachtet. Die Angaben zur DBP-Verwendung stützen sich in erster Linie auf Auskünfte der BASF AG (BASF/VKE 1997), die unter Heranziehung von Angaben aus dem EU-Risk Assessment der niederländischen Behörden für DBP erstellt wurden, wobei die Strukturangaben als für die Bundesrepublik übertragbar und zutreffend gelten (BASF AG 1997). Die Angaben zu BBP beruhen in erster Linie auf Mitteilungen von Bayer und Monsanto (Bayer AG 1996; Monsanto 1996).

3.2.1 DBP

Dibutylphthalat - die gleichen Eigenschaften zeigt auch Di-iso-Butylphthalat - gilt als sehr gut gelierender, lichtechter Weichmacher für PVC und Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere; es hat ein hohes Lösevermögen für Cellulosenitrat (Meier 1989). DBP wird zu 95 Prozent als Weichmacher eingesetzt (BASF/VKE 1997). Der Inlandsverbrauch („Produktionsverbrauch“) lag 1995 bei knapp 11.000 Tonnen (vgl. Tab. 20). Tab. 23 gibt die Verwendungsstruktur wieder.

Dispersionen sowie Lacke und Klebstoffe auf Cellulosederivat- und PVC-Polymerisat-Basis machten Mitte der 80er Jahre zwei Drittel der DBP-Anwendungen aus (BUA 1988). Diese Struktur hat sich faktisch umgekehrt, da nunmehr 65 Prozent in Polymeren und 30 Prozent in Dispersionen, Farben und Klebstoffen eingesetzt werden. Hier ist eine deutliche, z.T. durch die von den Herstellern 1993 vorgenommene DBP-Selbsteinstufung ("möglicherweise reproduktionsschädigend") ausgelöste Verschiebung zugunsten von Substituten bzw. anderen Kunststoffen anzunehmen.

3.2.1.1 DBP-Polymer-Anwendungen

Rd. 65 Prozent der DBP-Verwendungen entfallen auf Polymerisate, wobei es sich hierbei zu mehr als neun Zehnteln um PVC handelt. (Polymere in Farben, Lacken und Klebstoffen sind hierunter nicht enthalten.) Bei PVC ist der Import/Export-Saldo ausgeglichen (die entsprechenden Angaben des Statistischen Bundesamtes beziehen sich allerdings auf uncompoundierten PVC; AGPU 1996).

DBP hat seine ursprünglich starke Stellung im PVC-Sektor schon seit langem wegen seiner Flüchtigkeit verloren. Heute wird es beim PVC anteilmäßig beigemischt und dient als "fast fusing" Weichmacher-Komponente, d.h. als die am raschesten mit dem PVC reagierende Komponente (sog. Gelierhilfe).

Zur Polymer-Anwendung gehört außer PVC der Einsatz als Weichmacher für Polymethylmethacrylat zur Herstellung von Pigment- und Additivpasten für Farben. DBP ist auch für Epoxidharze geeignet.

(Phytotoxische Effekte von sehr geringen DBP-Konzentrationen, die in den achtziger Jahren entdeckt wurden, haben in England zum Verzicht auf DBP in PVC-Abdeck-Folien für Gartenbauzwecke geführt; Wilson 1996, S. 120.)

3.2.1.2 DBP-Anwendungen in Farben, Dispersionen, Lacken und Klebstoffen

Rd. 30 Prozent der DBP-Anwendungen werden diesem Sektor zugerechnet.

In Lacken dienen Weichmacher als Bestandteil der filmbildenden, nichtflüchtigen Komponenten (Binder) zur Verbesserung der Temperatur-, Fließ- und mechanischen Eigenschaften des Lacks (vgl. Biethan et al. 1992). Lacke auf Cellulosenitrat-Basis enthalten als nichtflüchtige, filmbildende Bestandteile Nitrocellulose (Gehalt z.B. 15 Prozent) sowie Kunstharze (z.B. 10 Prozent) und Weichmacher (z.B. 5 Prozent) sowie flüchtige Lösemittel (z.B. 70 Prozent). Hier werden verschiedene Weichmacher eingesetzt, darunter hauptsächlich DBP und DEHP, auch BBP. Ein wichtiger Anwendungsbereich ist die Möbel- und Holzlackierung. Bei einem Großteil der Nagellacke handelt es sich ebenfalls um Cellulosenitrat-Lacke, die zwischen 5 und 10 Prozent DBP enthalten (Jade Cosmetic 1997).

DBP wird schon bei der Herstellung des Lack-Rohstoffs zum sog. "Phlegmatisieren" des explosiven Cellulosenitrats verwendet. Die gegen mechanische Einflüsse unempfindlich gemachten "Nitrocellulose"-Chips enthalten 18 Prozent DBP (Wolff 1997).

Lacke auf PVC-Polymerisat-Basis (Plastisolfarben) werden u.a. als Druckfarben für Siebdruck/Serigrafie und Textildruck verwendet. Der Phthalatgehalt kann hier bei 35 Prozent (Naßlack) liegen (Hoffmann 1996, S. 47).

Weichmacher in Klebstoffen haben u.a. deren Elastizität, Flexibilität und Fließeigenschaft zu verbessern. Sie finden sich in erster Linie in emulsionsbasierten Klebstoffen. Eingesetzte Phthalattypen sind DEHP, DBP, DIBP und BBP (Haller et al. 1992; Henkel 1997). Polyvinylacetatkleber (Polyvinylacetat-Wasser-Dispersion) dienen u.a. zum Kleben von Büchern, Verpackungen, Holz usw. bis hin zum "Hobbyleim".

Bei Polyvinylacetatklebern ist der DBP-Verbrauch rückläufig (Hoffmann 1996; Menzel 1996). Dies hat zum Teil mit der Kennzeichnung zu tun (Formulierungen mit > 5% DBP-Gehalt: „möglicherweise reproduktionstoxisch“), zum Teil auch mit Kostengründen (Menzel 1996). DBP und DIBP gelten bei PVAC-Klebern als austauschbar (Wilson 1995, S. 211). Die großen Klebstoffhersteller sind daher auf DIBP oder auf andere Weichmacher (Benzoate) umgestiegen. Jedoch hat DBP im Klebstoffbereich durchaus noch seinen Platz und wird eher von den kleineren Klebstoffproduzenten weiterverwandt (Henkel 1997).

In den Bereich Farben/Lacke gehören auch Dispersionen. Dispersionen, speziell auf Basis von Polyvinylacetaten, dienen zur Herstellung von Beschichtungsmaterialien (für Kunstleder, Papier) sowie für Anstrichstoffe (wasserbasierte Dispersionsfarben) und für die Herstellung von Weißleim zum Verkleben von Papier und Holz. Dispersionen müssen Zusatzstoffe beigegeben werden, die die Filmbildung beschleunigen und zugleich die für die Filmbildung notwendige Temperatur herabsetzen. Hier hat DBP günstige Eigenschaften (Biethan et al. 1992).

3.2.1.3 Sonstige DBP-Anwendungen

Geschätzte 5 Prozent der Anwendungen entfallen auf sonstige Kleinanwendungsbereiche. DBP wird, wie auch die Phthalate DEP (Diethylphthalat) und DEHP, in der Liste der 37 gebräuchlichsten Lösungsmittel für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel aufgeführt (IVA 1990, 418 f.) und kann in geringen Mengen in einigen Formulierungen eingesetzt werden (BASF/VKE 1997). Metcalf (1989) erwähnt DBP als Insekten-Repellent (gegen Milben bzw. Flöhe). Behra/Genoni (1989) weisen auf DBP als Zusatzstoff (luftziehendes Agens) zu Naphtalinsulfonaten hin, die Beton als Weichmacher beigemischt werden. Zu den sonstigen Anwendungen wird in Tab. 23 auch der DBP-Verbrauch bei der Herstellung von Kosmetika gerechnet (Nagellacke auf Cellulosenitratbasis); andere Anwendungen im Kosmetik-Sektor (Weichmacher; Vergällungsmittel [wie DEP]) wurden nicht bekannt.

3.2.2 BBP

BBP ist ein ausgezeichnetes Geliermittel für PVC, hat aber eine geringere Weichmacherwirkung als DEHP. Von besonderer Bedeutung ist seine Anti-Schmutz-Wirkung in Fußbodenbelägen.

Der BBP-Markt in der Bundesrepublik wird auf 10.000 bis 15.000 Tonnen geschätzt, wobei rd. zwei Drittel der abgesetzten Ware importiert wird. Umgekehrt ist davon auszugehen, daß mehr als 50 Prozent der inländischen Produktion exportiert werden, da die Hauptabnehmer die Produzenten von PVC-Fußbodenbelägen sind, die insbesondere in Belgien, Frankreich, England, und Schweden ansässig sind. Es wird von einem Inlandsverbrauch von rd. 12.000 Tonnen ausgegangen.

BBP findet vor allem in zwei Bereichen Anwendung: bei PVC-Fußböden und in Polysulfiddichtmassen.

3.2.2.1 BBP als Weichmacher in PVC-Fußböden

Rd. 60 Prozent des BBP dient als Weichmacher bei der Herstellung von PVC-Fußbodenbelägen. Da bei PVC-Fußböden dem hohen Export (rd. zwei Drittel der Inlandsproduktion) Importe in gleicher Größenordnung gegenüberstehen, entspricht die Inlandsproduktion etwa dem inländischen Produkt-Verbrauch (Tarkett-Pegulan 1997).

BBP wird bei PVC-Fußböden eingesetzt wegen seiner guten Gelieereigenschaften und wegen seiner schmutzabweisenden Wirkung (Bayer AG 1996). Es wird dabei als Zusatzweichmacher verwandt. Der Gehalt liegt in Fußbodenbelägen bei maximal 10 Prozent, im Durchschnitt bei ca. 3 Prozent. Der Anteil der Gesamphthalatmenge in Fußbodenbelägen und in Wandbekleidungen kann mit 30 -50 Prozent veranschlagt werden (vgl. Tab. 21; Plastindustrien 1996 spricht von ca. 35-40 Prozent).

3.2.2.2 BBP als Weichmacher in Polysulfid-Dichtmassen

Mit ca. 30 Prozent ist die Herstellung von Dichtmassen auf Polysulfid-Basis der zweite Großverbraucher von BBP-Weichmachern. Der Inlandsverbrauch entsprechender Dichtmassen liegt hier bei etwa 65 Prozent der Inlandsproduktion, da die Importe den Export in Höhe von etwa 50 Prozent nicht ausgleichen (Chemetall 1997).

Aliphatische Polysulfide, insbesondere die "Liquid Polymers" (Alips) dieser Stoffklasse, werden hauptsächlich als Abdichtmassen für die Isolierglasherstellung, für den Beton-Hochbau und in Baubereichen, die nach §19a des Wasserhaushaltsgesetzes geregelt sind (LAU- und HBV-Anlagen) und bei denen Boden und Grundwasser gegen Chemikalien abgedichtet sein müssen, eingesetzt. Ihre Beständigkeit gegen Chemikalien und ihre hohe Elastizität machen sie für die Abdichtung von Tankstellen- oder Flughafenböden, zur Innenbeschichtung von Öltanks usw. geeignet (Palmer/Klosowski 1993; Futscher/Lucke 1995). Im Hochbau dienen sie zum Ausfüllen von Dehnungsfugen. BBP ist Standardweichmacher in solchen Polysulfiddichtmassen. Der Vorzug von BBP besteht in seiner sehr guten Verträglichkeit mit der Polymermatrix und einer festen Einbindung in das Polymer (Bayer AG 1996; Chemetall 1997). Neben BBP und BBP-Derivaten (Santicizer 261 [Octyl-Benzyl-Phthalat]; Santicizer 278, ein BBP-verwandtes Phthalat mit hohem Molekulargewicht und der geringsten Flüchtigkeit dieser Produktgruppe; vgl. Wilson 1995, S. 141) wird auch auf DBP als hier eingesetztes Phthalat verwiesen (Palmer/Klosowski 1993; Chemetall 1997).

Rd. 65 Prozent der Polysulfiddichtmassen (Gesamtabsatz bezogen auf Polysulfid in Deutschland 1995 > 12.000 Tonnen; der Polysulfidanteil der Dichtmassen macht im Schnitt ein Drittel aus) gehen in die Herstellung von Isolierglasfenstern. Etwa 30 Prozent werden im Hochbau für Fugenabdichtung verwandt und rd. 5 Prozent entfallen auf sonstige Abdichtungen (Flugzeugdichtungen, Fugenabdichtung in Betonböden bei Tankstellen), Tankauskleidung usw. (Chemetall 1997).

Bei Isolierglasscheiben (Holler 1995) hat mit BBP weichgemachtes Polysulfid den Vorzug guter Wittereigenschaften, hoher Wasserdampfdichte und geringer Gas-Diffusionsraten (bei Spezialprodukten besonders ausgepägt). Es wirkt als Dicht- wie Klebmasse. BBP wird als Weichmacher genommen, weil es faktisch nicht ausdampft und daher keine Trübung in Isolierglasscheiben hervorruft. Aus dem gleichen Grund wird ein besonders schwerflüchtiges Phthalat zugesetzt (Santicizer 278, BBP-Derivat). Auch der hohe Kreideanteil in den Polysulfid-Dichtmassen verhindert ein Ausschwitzen der Weichmacher. (Chemetall 1997; Akcros Chemicals 1997)

Bezogen auf Polysulfid liegt der Gesamt-Weichmachergehalt im Durchschnitt bei 30 Prozent. Er ist bei Fensterabdichtungen etwas geringer, bei anderen Fugenabdichtmassen höher. Bezogen auf das Gesamtgewicht der Dichtmassen beträgt

der Weichmacheranteil bei der Fugenverdichtung 15-20 Prozent, bei Fensterabdichtungen im Schnitt unter 10 Prozent (Bayer AG 1996; Chemetall 1997).

3.2.2.3 Sonstige BBP-Anwendungen

Die restlichen 10 Prozent verteilen sich auf die Beimischung von BBP als Weichmacher zu Kunststoffen für Produkte wie Schaumkunststoffe, Lederbeschichtungen, Folien, Klebstoffe, Lacke u.a. Eine Aufgliederung im einzelnen ist hier wegen der Vielfalt der Anwendungen weder sinnvoll noch möglich.

3.2.3 Inlandsverbrauch in Produkten

Im großen und ganzen entspricht der Inlandsverbrauch an DEHP, DBP und BBP in Produkten der Verarbeitungsmenge (Produktionsverbrauch).

Beim PVC kann von einer in etwa ausgeglichenen Import-Export-Bilanz gesprochen werden (AGPU 1996). Dies gilt auch für die Nicht-PVC-Anwendungen mit Ausnahme des BBP-Verbrauchs für Polysulfiddichtmassen, wo ein Exportüberschuß von etwa 35 Prozent oder 1.300 Tonnen registriert wird (Chemetall 1997), was 10 Prozent der insgesamt verarbeiteten BBP-Menge entspricht.

Der Inlandsverbrauch in Produkten beläuft sich demnach bei DEHP auf rd. 112.000 Tonnen, bei DBP auf knapp 11.000 Tonnen und bei BBP auf 10.700 Tonnen.

4. Entsorgungswege

Die Entsorgungswege Phthalat-haltiger Produkte können hier nicht im einzelnen untersucht werden. Es kann angenommen werden, daß sie sich im großen und ganzen mit jenen decken, die für Altkunststoffe generell angenommen werden (vgl. VKE o.J. [1995]; Lahl/Zeschmar-Lahl 1997). Im Bereich thermoplastischer Kunststoffe incl. PVC gehört bei den pre-consumer-Abfällen (Produktions- und Verarbeitungsabfälle) Wiederverwertung heute zum Stand der Technik. Im post-consumer-Bereich findet, mit Ausnahme der vom Dualen System erfaßten kurzlebigen PVC-Verpackungen (ca. 26.000 Tonnen/Jahr), kaum Recycling statt. Ca. 250.000 Tonnen PVC-Abfall in Haus- und Gewerbemüll sowie Bauschutt stehen derzeit rd. 4.000 Tonnen gegenüber, die zum Recycling erfaßt werden. Bestehende Recycling-Anlagen z.B. für PVC-Fußbodenbeläge (AgPR, Troisdorf) oder Dachbahnen (AfDR, Troisdorf) verarbeiten heute aus Kostengründen nur geringe Mengen an gebrauchtem Material (Lahl/Zeschmar-Lahl 1997).

Für Altkunststoffe wird bei der Entsorgung angenommen, daß rd. 70 Prozent deponiert und 30 Prozent verbrannt werden (VKE o.J. [1995]). Je langlebiger die Produkte, desto größer der Anteil, der mit dem Bauschutt deponiert wird (Kollmann et al. 1990). Bei den langlebigen BBP-haltigen Produkten (ca. 60 Prozent Fußbodenbeläge, 30 Prozent Polysulfid-Dichtmassen) ist ein noch höherer Deponieanteil über die Bauschutt- und Hausmüll-Entsorgung anzunehmen (> 80 Prozent). Bei den DBP-haltigen Produkten (60 Prozent PVC, 30 Prozent Lacke, Farben, Klebstoffe) erscheint die 70 : 30-Relation plausibel.

Für eine wirklichkeitsnahe Kalkulation der Entsorgungswege muß vom realen Anfall der entsprechenden phthalathaltigen Abfälle ausgegangen werden. Das ist hier nicht möglich, da dafür der Bestand an entsprechenden Produkten und die jährlichen Abgangsmengen gesondert erhoben werden müßten. Wir geben statt dessen eine auf den inländischen Produktverbrauch (Phthalatmenge in Produkten; vgl. Abschnitt 3.2.3) von etwas über 21.000 Tonnen bezogene Modellrechnung. Ausgangspunkt für die Berechnung dieser Menge ist der „Produktionsverbrauch“ zur inländischen Verarbeitung von 11.000 Tonnen DBP und 12.000 Tonnen BBP, abzüglich des Export-Überschusses beim verarbeiteten BBP von etwa 10 Prozent.

Tab. 24: Phthalate (DBP, BBP, DEHP) im Abfall		
Modellrechnung, bezogen auf DBP-/BBP-Anwendungen 1995, in Tonnen ¹		
Produktbereich	Deponie (Phthalat in Tonnen)	Verbrennung (Phthalat in Tonnen)
DBP-haltige Produkte	7.600	3.200
BBP-haltige Produkte	8.600	2.100
DBP und BBP zusammen	16.200	5.300
DEHP-haltige Produkte	80.000	34.000

¹ Bezogen auf inländischen Produktverbrauch 1995. Ohne Recycling und ohne Berücksichtigung von Emissionen in der consumer-Phase.

Die Zusammenstellung (Tab. 24) läßt erkennen, daß bei heutigen Entsorgungsverhältnissen - auch bei Annahme größerer Recyclingmengen sowie

größerer Phthalatmissionen während der Nutzungsphase der Produkte - von der 1995 eingesetzten Ausgangsmenge von 21.000 Tonnen weit über 10.000 Tonnen DBP und BBP als Bestandteil gebrauchter Produkte auf Deponien abgelagert würden. Mit dem Greifen der TA Siedlungsabfall ist hier eine Verschiebung zum Verbrennungspfad zu erwarten (Stief 1995).

5. Freisetzungspfade

In verschiedenen Einzelstudien wurde versucht, für Phthalate insgesamt bzw. für einzelne Phthalate Emissionsraten und -werte zu bestimmen. Die Spannbreiten bei den Schätzungen sind jedoch sehr groß. Die Erfassung der Phthalat-Emissionen von der Herstellung bis zur Abfallentsorgung setzt zur Abschätzung der Größenordnungen solide Messungen und eine detaillierte Beurteilung des aktuellen Standes der Verfahrenstechnik, Abluftreinigung etc. in den einzelnen Anwendungsbereichen voraus. Die Erhebung solcher Daten ist aufwendig und war Rahmen dieser Studie nicht möglich. Daher werden für eine Abschätzung der Emissionen vorliegende Literaturangaben zu Emissionsraten herangezogen.

5.1 Untersuchungen zu Phthalatfreisetzung und Emissionsfaktoren

Zur Bestimmung von Emissionsfaktoren für DBP und BBP stützen wir uns auf die Angaben aus der bereits erwähnten Studie des "European Council for Plasticisers and Intermediates" (ECPI) des europäischen Chemie-Verbandes und auf eine Untersuchung von Hoffmann (1996). Beide Studien betreffen die Phthalate insgesamt und geben zu DBP und BBP zumindest bruchstückhafte Hinweise.

5.1.1 ECPI-Studie

Die ECPI-Studie (ECPI 1996, Bezugsjahr 1990 für Westeuropa) ist die in diesem Zusammenhang aufwendigste und umfassendste, hinsichtlich ihrer empirischen Grundlagen freilich nicht überprüfbare Untersuchung. Sie fußt auf Unternehmensangaben sowie theoretischen Berechnungen und liefert für die einzelnen Verarbeitungsverfahren, für die Konsum- und Entsorgungsphase Emissionsraten für alle Phthalate aus Weich-PVC. Daraus werden die Gesamtemissionen für die verschiedenen Stadien des Phthalat-Verbrauchs aufsummiert.

Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengestellt (Jahresemissionen, absolut in Tonnen). Die in der Tabelle als Prozentwerte - bezogen auf einen Gesamtverbrauch an Phthalaten von 877.000 Tonnen in Westeuropa (1990) - ausgewiesenen Emissionsraten wurden auf der Basis der absoluten Emissionsangaben der ECPI-Studie berechnet. Verglichen werden also die jährliche Phthalatemissionen - aus der Herstellung und Verarbeitung, aus dem gesamten in Gebrauch befindlichen Bestand an Weich-PVC-Anwendungen sowie aus dem auf Deponien lagernden Abfall - mit der im gleichen Jahr neu verbrauchten, d.h. eingesetzten Phthalatmenge.

ECPI errechnet Gesamtemissionen an Phthalaten pro Jahr, die knapp einem Prozent (0,9 Prozent) der jährlich neu verbrauchten, also für Weich-PVC eingesetzten Menge Gesamtphthalat entsprechen. Der mit Abstand wichtigste Emissionsbereich ist der Studie zufolge die Gebrauchsphase der Produkte (0,7 Prozent), gefolgt vom Produktions- und Verarbeitungsprozeß (0,15 Prozent).

Die Berechnungen gehen vom Umweltverhalten von DEHP als dem Hauptphthalat aus, wobei angenommen wird, daß damit die Gesamtverhältnisse bei den Phthalaten relativ

gut abgebildet werden. Sie berücksichtigen nur den Hauptverbrauchssektor der Phthalate, die PVC-Weichmachung. Nicht-PVC-Anwendungen - ca. 10 Prozent des verbrauchten Phthalats fallen unter diese Rubrik - werden in der Studie nicht abgehandelt.

Tab. 25: Phthalat-Emissionen in Westeuropa, 1990 in Tonnen und Prozent, nach Abluft-/Abwasserbehandlung		
Verwendungsbereich	absolut in Tonnen pro Jahr	in Prozent des Gesamtverbrauchs²
Produktion	220	0,025
Verteilung	80	0,01
Verarbeitung	950	0,11
- Folien, Platten	280	
- Fußbodenbeläge	10	
- Spritz-Beschichtungen	520	
- andere Plastisol-Verarbeitungen	50	
- Extrusion/Spritzguß	90	
Produkte in Innenräumen	640	0,07
- Fußböden		
Ausdampfung	20	
Auswaschung	500	
- Wandbeschichtungen	20	
- Sonstige Folien, Platten, Beschichtungen	40	
- Drähte, Kabel, Profile, Schläuche	60	
Produkte außerhalb von Innenräumen	5.600 ¹	0,64
Abfall	250	0,03
Gesamtemissionen	7.740	0,88

Quelle: ECPI 1996, S. 29. ¹ Sehr grobe Schätzung; ² eigene Berechnung.

Eine weitere für das Ergebnis der Studie wichtige Prämisse sind die Annahmen über den Stand an Umweltschutzmaßnahmen (Abluft-, Abwasserreinigung) im Produktions- und Verarbeitungsbereich. Von ihm hängt ab, inwieweit produktionsbedingte Phthalatverluste (vgl. Tab. 27) zu Umweltemissionen werden. Die ECPI-Studie weist den Anteil von Betrieben mit Abluftreinigung (Filter oder Nachverbrennung) für 1990 mit 70 Prozent aus. Diese Angabe kann nicht nachgeprüft werden, dürfte jedoch, gemessen an den bundesdeutschen Verhältnissen (s.u.), etwas hoch gegriffen sein. Bezogen auf die verarbeitete Weichmachermenge scheint diese Größenordnung realistischer. Abwasserbelastung mit Phthalaten spielt bei der PVC-Verarbeitung (anders als bei Herstellung, Transport, bei Produkten und Deponat) allen Angaben zufolge keine Rolle.

Die ECPI-Studie untersuchte nur Phthalatmissionen aus PVC. Der Nicht-PVC-Bereich - ca. 10 Prozent der Anwendungen - trägt jedoch auch zu den Emissionen bei, vermutlich in ähnlichem Maß wie der PVC-Sektor. Dies legt jedenfalls die dänische Untersuchung zum Phthalat-Stoffstrom (Hoffmann 1996) nahe, wenn man Tab. 26 betrachtet.

5.1.2 Hoffmann-Studie

Die Tabelle 9 führt den Phthalatverbrauch und die bei Herstellung und im Produkt-Leben auftretenden Phthalatverluste vor Abluft- und Abwasserreinigung getrennt nach PVC- und Nicht-PVC-Bereichen auf.

Tab. 26: Phthalatverbrauch und -verluste nach Produktgruppen in Dänemark, 1992 in Tonnen und Prozent, vor Abluft-/Abwasserreinigung						
Bereich	Jahresverbrauch		Jahresverluste			
	Tonnen	Prozent	in die Luft Tonnen	ins Abwasser Tonnen	zusammen	
					Tonnen	Prozent
Weich-PVC						
-Produktion	9.800		1 - 12	< 1		
-Verbrauch	9.350	90,6	0,4 - 5,5 Ø 8,45	0,1 - 16 Ø 9,0	Ø 17,45	34,6
Lacke und Farben						
-Produktion	315	3,1	-	-		
-Verbrauch			0,01 - 0,05 Ø 0,03	1,5 - 15 Ø 8,25	Ø 8,28	16,5
Klebstoffe						
-Produktion	190	1,8	-	0,2 - 2,2		
-Verbrauch			-	1,2 - 38 Ø 20,8	Ø 20,8	41,3
Dicht- massen						
-Produktion	< 400	3,9	?	?	?	
-Verbrauch			?	?	?	
Sonstige ¹	< 55	0,5	< 2,5	< 1,3	< 3,8	1,9
Zusammen	10.310	100	Ø <10,98	Ø < 39,35	Ø 50,33	100

Quelle: Zusammengestellt und berechnet nach Hoffmann (1996), S. 59. ¹ DEP als Vergällungsmittel für Alkohol in Duftstoffen (Parfums) < 5 Tonnen/Jahr; DBP, DEHP und DIOP als Isolationsmaterial, und zwar vermutlich als Weichmacher in Bindemitteln bei der Herstellung von Glas- und Steinwolle (Hoffmann, S. 58).

Bei den hier aufgeführten Phthalatverlusten handelt es sich um Emissionen aus Produktion und Produkt-Verbrauch vor Abluft-/Abwasserreinigung.

Es handelt sich bei den Angaben in Tab. 26 also nicht um die Umweltemissionen, wie sie in der ECPI-Tabelle zusammengestellt wurden. Denn es muß die Abluft- und Abwasserreinigung berücksichtigt werden, die in der Produktions-, z.T. aber auch in der Konsumtionsphase wirksam wird, wo die Masse der Abwasseremissionen Kläranlagen zugeführt und, zumindest im Falle von DBP und BBP, weitgehend entschärft wird. Die bei Hoffmann aufgeführten Phthalatverluste müssen also, um zu

Umweltemissionsraten zu gelangen, um die bei Abwasser- und Abluftreinigung zurückgehaltenen Emissionsmengen vermindert werden. Erst dann sind sie mit den ECPI-Angaben vergleichbar.

Die Übersicht ist von Belang, weil sie zeigt, daß im Nicht-PVC-Bereich Phthalat-Emissionen entstehen, die ECPI nicht berücksichtigt. Dies betrifft von den hier behandelten Phthalaten speziell DBP, das zu 30 Prozent in Dispersionen, Farben, Lacken und Klebstoffen angewandt wird (vgl. Tab. 23). Zwar ist auch beim BBP der Nicht-PVC-Sektor überdurchschnittlich groß. Aber die feste Einbindung des BBP in die Polysulfiddichtmassen und deren verwendungsbedingte Oberflächen-Abdeckung verhindern weitgehend einen BBP-Austrag - zumindest während der consumer-Phase.

Folgende Gesichtspunkte sind in diesem Zusammenhang beachtenswert:

1. Der Phthalat-Verbrauch nach Anwendungsbereichen, wie er von Hoffmann für Dänemark (1992) berichtet wird, entspricht etwa dem westeuropäischen Durchschnitt. Rd. 90 Prozent der Phthalate gehen in PVC. Demgegenüber entfallen auf die drei anderen wichtigen Verbrauchssektoren Lacke/Farben, Klebstoffe und Dichtmassen zwischen zwei und vier Prozent. Insofern ist eine Vergleichbarkeit mit den westeuropäischen und mit den deutschen Verhältnissen gewährleistet.

2. Bei den luftgängigen Weichmacherverlusten aus PVC-Produkten berücksichtigt Hoffmann faktisch nur Innenraum-Luftemissionen, während Luftemissionen aus Produkten außerhalb von Räumen kaum betrachtet werden. Daher ist die aus seinen Daten berechnete, auf den Jahresverbrauch an Phthalaten bezogene Emissionsrate aus Weich-PVC (Produktion und Produkte) mit 0,1 Prozent bedeutend niedriger als in der ECPI-Studie ausgewiesen (dort: 0,85 Prozent, davon 0,64 Prozent aus "exterior use").

Luftemissionen aus Nicht-PVC-Anwendungen von Phthalaten erfaßt Hoffmann für Lacke und Farben (0,03 Tonnen) und für „sonstige Produkte“ (2,5 Tonnen DEP und anderer Phthalate aus Vergällungsmitteln und Isolationsmaterialien).

3. Während die Abluftreinigung für die Konsumtionsphase faktisch bedeutungslos ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Abwasser-Emissionen aus der Gebrauchsphase (besonders Waschwässer aus der Fußboden- und Textilreinigung) "im Prinzip" kommunalen oder industriellen Kläranlagen zugeführt werden. Nimmt man eine Reduktion des Phthalat-Eintrags in der Kläranlage um 75 Prozent an, so würden auf Basis der Hoffmann-Daten aus Nicht-PVC-Anwendungen etwa 0,07 Prozent des Phthalat-Jahresverbrauchs ins Wasser nach Kläranlage gelangen. Dies entspräche der Größenordnung nach etwa der vom ECPI für Phthalat-Emissionen aus Produkten in Innenräumen kalkulierten Menge.

Diese Rechnung hat natürlich nur hypothetischen Charakter, weil schon die Erfassung der entsprechenden Emissionen bei Hoffmann mit vielen Unsicherheiten behaftet ist und es unklar bleiben muß, inwieweit die dänischen Verhältnisse bei Lacken und Farben (hier spielt Holzboden-Lackierung eine wichtige Rolle) übertragbar sind. Die Kalkulation zeigt jedoch, daß mit einer nicht unbedeutenden Phthalat-Emission ins Wasser aus Nicht-PVC-Anwendungen zu rechnen ist.

5.1.3 Facit

Die ECPI-Studie ergab für den PVC-Bereich einen Emissionsfaktor von 0,88 Prozent, bezogen auf den Gesamtphtalatverbrauch eines Jahres. Anhand der Angaben bei Hoffmann (1996) kann für den Nicht-PVC-Bereich, der etwa 10 Prozent der Weichmacheranwendungen ausmacht, eine Emissionsrate von 0,1 Prozent des Gesamtphtalatverbrauchs kalkuliert werden. Sie liegt also in der gleichen Größenordnung wie die ECPI-Berechnung. Als Gesamtemission kann also näherungsweise 1 Prozent des Jahresverbrauchs an Phthalaten angenommen werden.

5.2 Phthalat-Emissionen (Phthalate insgesamt, DBP, BBP) bei der Herstellung

Die Emissionsverhältnisse für DEHP und DBP/BBP werden im folgenden nach "Lebensphasen" der Phthalate und mit Bezug auf den Jahresverbrauch betrachtet. Für die Phthalate insgesamt enthält Tab. 25 die wesentlichen Daten auf Basis der ECPI-Angaben. Sie sind, wie dargelegt, für den Nicht-PVC-Bereich um Angaben von Hoffmann (Tab. 26) zu ergänzen.

5.2.1 Phthalate insgesamt

ECPI (1996) gibt den Phthalat-Gehalt der bei der Produktion anfallenden Abwässer, bezogen auf einen westeuropäische Phthalatverbrauch von 877.000 Tonnen, mit 1.500 Tonnen vor Abwasserbehandlung und mit 220 Tonnen nach Abwasserbehandlung an. 90 Prozent davon belasten lt. ECPI das Wasser, 10 Prozent den Boden.

220 Tonnen Emissionen aus der Produktion entsprechen < 0,025 Prozent des Gesamt-Verbrauchs. Diese Angabe liegt um eine Zehnerpotenz über der Abschätzung des BUA-Stoffberichts zu DEHP, die von 0,002 Prozent Emissionen (bezogen auf die Produktionsmenge) in Abwasser und Atmosphäre ausgeht (BUA 1986, S. 8).

Eine Freisetzung von Phthalaten über Abluftströme ist nach Hersteller-Auskunft im Normalbetrieb ohne Störfall auszuschließen.

5.2.2 DBP/BBP

Da die Produktionsbedingungen vergleichbar sind, ist der gleiche Emissions-Faktor anzunehmen, d.h. < 0,025 Prozent des Gesamt-Verbrauchs. Angesichts der relativ guten Abbaubarkeit von DBP und BBP in Kläranlagen dürfte dies eher ein oberer Wert sein. Auch bei der zweistufigen BBP-Produktion ist nach Hersteller-Auskunft (Bayer AG 1996) eine Freisetzung von BBP über Abluftströme im Normalbetrieb ohne Störfall auszuschließen.

5.3 Emissionen beim Transport

5.3.1 Phthalate insgesamt

Bezogen auf den westeuropäischen Verbrauch kalkuliert ECPI die umweltgängigen Phthalatmissionen beim Transport einschließlich der Reinigung der Tankfahrzeuge und -Schiffe auf 80 Tonnen pro Jahr, was 0,01 Prozent des Jahresverbrauchs entspricht. Der BUA-Stoffbericht DEHP ging hier von 0,03 Prozent aus (BUA 1986, S 8).

5.3.2 DBP/BBP

Im Distributionssystem müssen die inländisch produzierten Waren sowie die Importgüter umgeschlagen werden (Basisdaten in Tab. 20). Bei DBP und BBP sind dies mit 23.000 bzw. 17.000 Tonnen jeweils zwar bedeutend geringere Mengen als beim DEHP (282.000 Tonnen). Das Liefer- und Transportsystem (Tank- und Faßware) ist jedoch vergleichbar, und insofern wird der gleiche Emissionsfaktor angenommen, d.h. 0,01 Prozent des Jahresverbrauchs. Unter Berücksichtigung der deutlich höheren Flüchtigkeit von BBP, aber auch von DBP ist dies als untere Grenze und konservative Schätzung zu beurteilen.

5.4 Emissionen bei der Verarbeitung

Die Emissionsverhältnisse bei der Verarbeitung werden von zwei Faktoren bestimmt: den verarbeitungsbedingten Weichmacherverlusten und der Abluft- bzw. Abwasserreinigung.

Um die DBP- und BBP-Emissionen bei der Verarbeitung im Verhältnis zu DEHP abschätzen zu können, werden zuerst die einzelnen Verarbeitungsschritte für Phthalate und die dabei für 1995 anzunehmenden Betriebsbedingungen (vornehmlich Abluftreinigung) besprochen.

5.4.1 Coumpoundierung

Der erste Schritt bei der Weiterverarbeitung des fabrikmäßig erzeugten Phthalats besteht, soweit es als Kunststoffweichmacher verwendet wird, in seiner Einarbeitung in den Kunststoff (PVC). Das bei dieser Compoundierung entstehende Granulat - PVC-Weich-Pulver (dry Blends) oder Agglomerationen - wird anschließend thermoplastisch nach verschiedenen Verfahren weiterverarbeitet. Ähnlich bei kautschukartigen Elastomeren (wie Polysulfiden), die mit Weichmachern abgemischt werden, oder bei der Herstellung von DBP-phlegmathisierter Nitrocellulose für die Lack- und Klebstoffindustrie.

Auch bei flüssig zu verarbeitendem Material wie Lacken, Klebstoffen, wäßrigen Kunststoffdispersionen und Pasten/Plastisolen (wegen des hohen Weichmacheranteils handelt es sich bei Pasten bzw. Plastisolen um PVC-Dispersionen in Weichmachern)

steht die Einarbeitung der Phthalate in die entsprechenden Flüssigkeiten und Polymere am Beginn der Weiterverarbeitung (zu den Verfahren vgl. Meier 1990).

Weich-PVC

PVC wird entweder bei den PVC-Produzenten selbst bzw. bei von ihnen beauftragten Lohnbetrieben abgemischt (EVC, BASF AG [Lohncompoundierung], Hüls AG, Solvay, Vinolit, BSL [ehem. BUNA]), oder bei selbständigen Compoundeuren bzw. großen Verarbeitungsbetrieben (die Kabelhersteller compoundieren i.d.R. selbst; Alcatel 1997). Weichmacherverlust tritt hier nach Auskunft von Compoundeuren so gut wie überhaupt nicht auf. Diese Betriebe verfügen generell über Abluftreinigung entsprechend TA Luft. Abwasserprobleme entstehen bei der Compoundierung im Zusammenhang mit Phthalaten nicht, da das Produkt mit Wasser nicht in Berührung kommt (EVC 1997; DS-Chemie 1997).

Nicht-PVC-Bereich

Bei Einarbeitung von Weichmachern in die Vorprodukte für die Herstellung von Lacken, Dispersionen und Klebstoffen wird hinsichtlich luftgängiger Emissionen von ähnlichen Verhältnissen wie bei der PVC-Compoundierung ausgegangen.

Bei der Klebstoffherstellung (Einrühren des Weichmachers ins Polymer in geschlossenen Kesseln unter Abluftreinigung) ist ein Weichmacherverlust vor Abluftreinigung von ≤ 5 Prozent zu kalkulieren (Henkel KG 1997). Die Abmischung von Phthalaten (BBP) mit Polysulfiden erfolgt ebenfalls in geschlossenen Kesseln unter Abluftreinigung (Chemetall 1997; Akcros Chemicals 1997).

Generell fallen bei der Herstellung von wasserbasierten Dispersionen (Farben) und Klebstoffen Abwässer an. Die Daten von Hoffmann ergeben für dänische Verhältnisse einen abwassergängigen Phthalatanteil bei der Klebstoffherstellung von 0,1 - 1,2 Prozent, im Durchschnitt 0,6 Prozent des Phthalateinsatzes (Hoffmann 1996, S. 59). Es ist nach Auskunft von Compoundeuren davon auszugehen, daß solche Abwässer betrieblichen oder kommunalen Kläranlagen zugeführt werden, wo DEHP nur in begrenztem Maße, DBP und BBP dagegen weitgehend abgebaut bzw. reduziert werden (vgl. Abschnitt 1.2).

5.4.2 Weiterverarbeitung

Für die Emissionen bei der Weiterverarbeitung ist neben dem prozeßbedingten Weichmacherverlust die Abluftreinigung ausschlaggebend.

Wasser spielt demgegenüber bei der Weiterverarbeitung von Phthalaten keine große Rolle. Ausnahmen sind die Herstellung von wasserbasierten Dispersionen und Klebstoffen sowie Kühlprozesse bei der Kabelextrusion. Insofern sind Wasserbelastungen aus der Weiterverarbeitung - im Gegensatz zu Produkten und Abfallentsorgung - nicht in gravierendem Ausmaß zu erwarten. Die bei Produktionsprozessen insgesamt anfallenden Abwasseremissionen bewegen sich nach den Daten von Hoffmann für Dänemark bei ≤ 0,01 Prozent des gesamten

Phthalatverbrauchs. Wasserbelastungen treten jedoch beim späteren Produktgebrauch in höherem Maße auf (vgl. auch Hoffmann 1996, S. 14 f., 36).

5.4.2.1 Abluftreinigung bei PVC-Verarbeitern

Kunststoffverarbeitende Betriebe sind nicht per se nach 4. BImSchV genehmigungspflichtig. Letzteres ist Vorbedingung dafür, daß die TA Luft, in der DEHP und DBP mit Emissionsbegrenzung eingestuft sind (Klasse II), greift. Die Einhaltung des MAK-Wertes (DEHP-Einstufung 10 mg/m^3 , DFG 1996) bezieht sich auf den Arbeitsplatz, erlaubt aber Abführung abgesaugter Emissionen über Dach. In Betrieben, wo die TA Luft nicht greift, ist insofern mit höheren Emissionen zu rechnen. Es zeigt sich jedoch (s.u.), daß dieser Sektor hinsichtlich der Gesamtemissionen nicht von großer Bedeutung ist.

Die DEHP-Einstufung der TA Luft ist auch für die anderen Phthalate von erheblicher Bedeutung, weil DEHP der wichtigste Phthalat-Weichmacher ist, dem andere oft nur beigemischt sind. Abluftreinigung mit Blick auf DEHP reduziert insofern auch andere Phthalatmissionen.

In der Bundesrepublik ist der Anteil von Weich-PVC-verarbeitenden Betrieben mit Abluftreinigung nach Auskunft der Kunststoffhersteller bedeutend größer als in Europa insgesamt und wird für 1995 mit etwa 90 Prozent angegeben (VKE 1997).

Aus der Sicht von Anlagenbauern liegt diese betriebsbezogene Quote nicht bei 90, sondern bei etwa 80 Prozent (Dürr 1997). Dies bestätigen auch Angaben von Betrieben und Zulieferern (Polymer-Chemie 1997; Rasch 1997; Olbrich 1997; Kleinewevers 1997; Arburg 1997; EVC 1997). Demnach ist der großbetriebliche Sektor - Tapeten-, Fußböden-, Folien- und große Kabelhersteller - mit entsprechender Abluftreinigungstechnik komplett ausgerüstet. Das gilt auch, mit gewissen Abstrichen, für mittlere Betriebe. Wegen der hohen Anlagenkosten für Abluftanlagen, die auf Weichmacherelemination ausgelegt sind (die Filter- und Nachverbrennungs-Anlagen kosten normalerweise mehr als 0,5 Mio DM), arbeiten im kleinbetrieblichen Sektor jedoch viele Betriebe noch ohne Abluftreinigung. Dies gilt z.B. für die Hersteller von Kabeln und Schläuchen, überhaupt für Betriebe mit Extrusions-Anlagen bzw. Spritzguß, wo höchstens in 55 - 60 Prozent der Betriebe Abluftreinigungsanlagen installiert sind. Bezogen auf die verarbeitete Menge an Weich-PVC - und damit auch auf die Phthalat-Menge - kann wegen der kompletten Durchdringung des großbetrieblichen Bereichs mit Abluftreinigung jedoch davon ausgegangen werden, daß über 90 Prozent des Weichmacherverbrauchs unter Abluftreinigung erfolgt.

Wo Abluftreinigungsanlagen installiert sind, werden mit Filtertechnik bzw. Nachverbrennung weit über 90 (bis zu 99) Prozent des Weichmachergehalts aus der Abluft entfernt. Wegen des hohen Taupunkts verflüssigen sich Weichmacher allerdings oft schon im Rohrleitungssystem. Insofern heißt es in der Branche, daß Weichmacherverarbeitung "an tropfenden Rohrleitungen" zu erkennen sei. Diese Kondensationsproblematik macht die Weichmacher-Abscheidung und -Entsorgung technisch kompliziert und aufwendig (Dürr 1997).

Die unterschiedlichen Stoffeigenschaften (Flüchtigkeit) der verschiedenen Phthalate sollten sich besonders dort auswirken, wo keine Abgasreinigung vorgenommen wird.

5.4.2.2 Weichmacherverluste bei der Weiterverarbeitung

Generell sind die Verarbeitungsverfahren unterschiedlich emissionsträchtig (Tab. 27).

Beim Weich-PVC sind thermoplastische Verfahren (Kalandrieren, Extrudieren, Spritzguß usw.) und Flüssig-Verarbeitungsverfahren von Plastisolen (Streichen, Schäumen, Beschichten, Tauchen usw.) zu unterscheiden. Letztere gelten auch für Lacke, Farben, Dispersionen sowie Kleb- und Dichtstoffe. Außerdem sind Emissionen zu berücksichtigen, die sich aus der Reinigung von Anlagen sowie Verarbeitungsmaschinen und -Geräten ergeben. Zu letzterem liegen kaum Anhaltspunkte vor.

Luftemissionen bei thermoplastischer Verarbeitung sind - neben Weichmachertyp und -gehalt - besonders von den Verarbeitungstemperaturen sowie der Temperatur und Größe der Oberfläche der Produkte abhängig, die nach Austritt aus Maschine oder Werkstück an der Luft abkühlen (vgl. Balzer/Rauhut 1987; Towae et al. 1992, S. 196).

Tab. 27 : Luftgängige Weichmacherverluste bei thermoplastischen PVC-Verarbeitungsverfahren, vor Abluftreinigung in Prozent der eingesetzten Weichmachermenge	
Verfahren	Weichmacherverlust in Prozent
Kalandrieren	0,5 - 5
Plastisolverarbeitung	0,5 - 1
Spritzguß	0,1 - 0,2
Extrusion	0,2 - 1,5

Quelle: Unternehmensauskünfte; sh. Text

Beim Kalandrieren von Filmen, Platten und beschichteten Flächen ist diese Oberfläche im Vergleich zur eingesetzten Kunststoff- und Phthalat-Menge groß. Bei sehr weichen Folien ist mit einem Weichmacherverlust von bis zu 5 Prozent zu rechnen. Auf Kalandrieranlagen hergestellte Bodenbeläge (Weichmachergehalt 40 Prozent) sind dagegen dicker, ihre Oberfläche ist im Verhältnis zur verarbeiteten Phthalatmenge kleiner. Zudem wird bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet. Folglich kann hier mit einer deutlich geringeren Emissionsrate (0,5 Prozent) gerechnet werden (Kleinewevers 1997).

Bei der Plastisol/Pasten-Verarbeitung gehen Experten von ähnlichen Verhältnissen wie beim Kalandrieren aus, soweit Filme, beschichtete Materialien oder Bodenbeläge hergestellt werden. Auch hier müssen höhere Temperaturen angewandt werden, um das Plastisol in ein festes zusammenhängendes Gel zu überführen (beheizte Geliertkanäle, Öfen). Bei der Herstellung von Fußbodenbelägen aus verpastbarem, geschäumtem PVC auf Streichmaschinen (Weichmachergehalt ca. 30 %) wird mit einem Weichmacherverlust von 1 Prozent gerechnet (Robeling 1997). Etwa die gleiche Größenordnung gilt auch für die Spritzbeschichtung beim Automobil-Unterbodenschutz

und Tauchbeschichtungen. Insbesondere Plastisol-Beschichtungsverfahren (Gelierkanäle) galten in der Vergangenheit als emissionsträchtig. Poppe (1991) gibt den Weichmacherverlust aus PVC-Plastisolen ohne Abluftbehandlung mit 0,5 - 1 Prozent an, frühere Angaben lagen bei maximal 8 Prozent (BUA 1996, theoretischer Wert).

Wo in geschlossenen Formen gearbeitet wird (Rotationsguß, Spritzguß), sind die Emissionsfaktoren bedeutend niedriger, da die Verarbeitungstemperatur zwar ebenfalls hoch ist (170 - 180 °C), das Produkt aber abgekühlt (ca. 50 °C) aus der Form genommen wird. Bei Spritzguß wird der Weichmacherverlust auf 0,1 - 0,2 Prozent kalkuliert (Schrey 1997).

Bei Extrusion kühlt das Fertigprodukt außerhalb der Extrusionsanlage ab. Die Arbeitstemperatur liegt etwas niedriger als beim Kalandrieren und die Oberfläche der Produkte (z.B. Schläuche) ist, im Verhältnis zur Masse des verarbeiteten Materials, kleiner. Daraus ergibt sich ein geringerer Weichmacherverlust als beim Kalandrieren (Annahme < 0,2 - 1,5 Prozent; Polymer-Chemie 1997).

Die Gesamtspanne der Weichmacherverluste vor Abluftreinigung liegt also je nach Verarbeitungsverfahren zwischen 0,2 und 5 Prozent der eingesetzten Menge.

Bei der Extrusion von PVC-Kabeln werden die heißen Kabel in Wasserbecken mit Umlaufwasser gekühlt. Zwischen Extruder und Kühlbecken besteht jedoch ein Zwischenraum, in dem die Kabel abdampfen. Dieser Dampf (Gemisch sehr unterschiedlicher flüchtiger Substanzen einschließlich Weichmacher, Restwassergehalt, Talkum u.ä.) wird abgesaugt und über Filtermatten geführt (zwecks Einhaltung TA Luft). Die Emission flüchtiger Substanzen ins Kühlwasser gilt als extrem gering. Das Kühlwasser wird im Kreislauf geführt. (Alcatel 1997)

5.4.3 Verarbeitungsbedingte Emissionen nach Abluftbehandlung

Wir geben zuerst eine Übersicht für Phthalatmissionen insgesamt nach ECPI (1996) und Hoffmann (1996). Danach werden die DBP/BBP-Emissionen abgeschätzt.

5.4.3.1 Phthalate insgesamt (PVC-Verarbeitung)

Für Westeuropa kalkuliert ECPI (1996) die Emissionen nach Abluftbehandlung für 1990 folgendermaßen (Tab. 28):

Die ECPI-Kalkulation nimmt ein Emissionsvolumen von 0,11 Prozent der jährlichen Verarbeitungsmenge an. Für die Bundesrepublik wird heute eine gleiche Größenordnung für plausibel gehalten (VKE 1997).

Der BUA-Stoffbericht DEHP (1986) ging im Verarbeitungsbereich von Umwelt-Emissionen in der Größenordnung von 0,8 Prozent der eingesetzten Weichmachermenge aus (Bezug 1984; Hauptemissionen aus der Plastisol-Beschichtung).

Tab. 28: ECPI-Abschätzung von Phthalat-Emissionsfaktoren nach Abluftbehandlung für die verschiedenen Kunststoff-Verarbeitungsverfahren, Westeuropa in Prozent und Tonnen		
Verfahren	Emission in Prozent der verarbeiteten Phthalatmenge	Gesamtemissionen in Tonnen/Jahr, Westeuropa 1990
Kalandrieren - Filme, Platten, Oberflächenbeschichtung - Bodenbeläge	0,2 (0,5 ¹) 0,03 - 0,07	280 10
Plastisol-Verarbeitung - Spritzbeschichtung - andere (incl. Unterbodenbeschichtung)	0,25 0,06	520 50
Extrusion	0,02	90
Zusammengefaßt	0,11	950

Quellen: Ber. nach ECPI 1996; ¹ Berndtsson 1991. Basisannahmen: DEHP als Modellsubstanz; 69 Prozent der Phthalatmenge werden in Anlagen mit Abluftreinigung (Filter oder Abgasverbrennung) verarbeitet.

Die Größenordnung von im Durchschnitt 0,1 Prozent Abluftemissionen aus der Verarbeitung (nach Abluftreinigung, soweit vorhanden) wird durch Erhebungen in Dänemark bestätigt (vgl. Tab.29).

Tab. 29: Abschätzung von Phthalat-Emissionsfaktoren nach Abluftbehandlung für verschiedene Produktgruppen in Prozent	
Produktgruppe	Emission in Prozent der verarbeiteten Phthalatmenge
Kabel (Extrusion)	0,025
Folien (Kalandrierung)	0,01 - 0,1
Schläuche (Extrusion)	0,01
Andere Produkte (Plastisolverarbeitung, Spritz- und Rotationsguß)	<1
Insgesamt/Durchschnitt	0,1

Quelle: Hoffmann (1996), S. 36.

Das nach wie vor emissionsträchtigste Verarbeitungsverfahren ist die Plastisol-Verarbeitung.

5.4.3.2 DBP/BBP

Tab. 30 gibt eine Abschätzung für Emissionsfaktoren von DBP und BBP, die sich an den für DEHP berechneten Werten der ECPI-Studie orientiert. Die gegenüber DEHP höhere Flüchtigkeit von DBP und BBP wird hier nicht in Rechnung gestellt, ebensowenig der höhere Grad an Abluftreinigung, der für 1995 in der Bundesrepublik anzunehmen ist.

Tab. 30: Abschätzung von Emissionsfaktoren für BBP und DBP nach Verarbeitungsbereichen		
in Prozent		
Phthalat/Verarbeitungsbereich	Anteil an Gesamtverarbeitung in Prozent	Emissionsfaktor in Prozent der verarbeiteten Phthalatmenge
BBP		
- Fußbödenherstellung (Kalandrieren, Beschichten) ¹	60	0,2
- Abmischen und Verarbeiten von Polysulfid-Dichtmassen ²	30	0,02
- sonstige ³	10	0,1
DBP		
- in Polymeren (PVC) ³	65	0,1
- in Dispersionen, Klebstoffen, Farben und Lacken ⁴	30	0,02
- sonstige ³	5	0,1

Zur Ableitung der Emissionsschätzwerte vgl. Tab. 28 und 29. ¹ Wie Plastisol-Verarbeitung; ² geschlossene Anlagen; ³ wie DEHP-Durchschnitt; ⁴ geschlossene Verfahren, niedrige Einarbeitungstemperaturen.

Die Verwendungsstruktur von DBP und BBP unterscheidet sich von der von DEHP deutlich (vgl. Tab. 23). Insofern sind hier auch andere Verarbeitungsverfahren zu berücksichtigen. Dies betrifft das Abmischen von Polysulfid-Dichtmassen einerseits und die Herstellung von Klebern und Lacken andererseits.

Die Einarbeitung von BBP in Polysulfid-Dichtmassen (Alips) erfolgt in geschlossenen Mischern ("Dissolvern") unter Abluftreinigung (Chemetal 1997).

Bei der Weiterverarbeitung des weichgemachten Polysulfids als 2-Komponenten-Dichtmasse (die zweite Komponente dient zum Ausreagieren/Härten) sind - nicht zu quantifizierende - Emissionen wahrscheinlich. Bei der Herstellung von Isolierglasfenstern wird die Dichtmasse normalerweise halbautomatisch eingespritzt, wobei je nach Qualität der Verarbeitung Verluste entstehen können. Gleiches gilt für den Hochbau und die Verwendung in anderen Bereichen. Das ausgehärtete Polysulfid ist temperaturbeständig. Die relativ feste Einbindung in die Dichtmasse wird auch damit belegt, daß ein Ausgasen wegen des damit verbundenen Trübungseffekts ("fogging")

in den Isolierglasscheiben nicht akzeptabel ist (Chemetall 1997; Akcros Chemicals 1997).

Bei Klebstoffen auf Polyvinylacetat-Basis wird der Weichmacher, in diesem Fall DBP (oder DIBP bzw. andere Weichmacher), entweder schon vom Polymer-Produzenten bei der Polymerisation eingearbeitet oder nachträglich vom Klebstoff-Hersteller mit dem Polymer abgemischt. Beide Male werden geschlossene Rührwerke mit Abluftreinigung verwendet. Im ersten Fall ist die Temperatur erhöht (60 °C), im zweiten Fall wird bei Raumtemperatur gearbeitet. Klebstoffhersteller gehen von einem Phthalatverlust beim Abmischen von unter 5 Prozent aus (Henkel KG 1997). Bei der Herstellung von Cellulosenitrat-"Chips" als Rohstoff für die Produktion von Lacken und Klebstoffen auf Nitrocellulose-Basis bedient man sich des DBP zur Phlegmatisierung der Schießbaumwolle. Der Prozeß verläuft ebenfalls unter geschlossenen Bedingungen. Die DBP-Emissionsrate wird als gering angesetzt. Insgesamt können die DBP-Emissionen in Abluft und Abwasser bei der Herstellung von Lacken, Dispersionen und Klebstoffen als gering angesehen werden und dürften durch die o.a. Raten abgedeckt sein (vgl. BUA 1988).

Faßt man die Annahmen der Tab. 30 zusammen, so dürfte unter Berücksichtigung der größeren Flüchtigkeit gegenüber DEHP eine Emissionsrate von 0,1 Prozent für DBP und BBP in der Verarbeitungsphase eher die untere Grenze darstellen.

5.5 Emissionen aus Produkten

Umweltgängige Phthalate stammen zum größten Teil aus Produkten. Hier wirkt sich die Tatsache aus, daß sie als äußere Weichmacher nur physikalisch gebunden sind und daß bei den meisten weichgemachten Produkten die Oberflächen nicht abgedeckt, sondern emissionsoffen sind.

Generell hängt der Weichmacherverlust aus Produkten stark von der Umgebungstemperatur und den Kontaktmedien ab, außerdem natürlich von Struktur, Dampfdruck und Konzentration des Weichmachers selbst (vgl. Meier 1989; Wilson 1995).

Bei höheren Temperaturen beginnen Phthalate zu verdampfen. Dies ist die verbreitetste Form des Weichmacherverlusts - 90 Prozent der Phthalatemissionen folgen dieser Route (vgl. Abschnitt 1.2 und Tab. 31). Längeranhaltende höhere Temperaturen (Innenräume; Sonnenbestrahlung) bewirken auch thermooxidativen Abbau und Esterspaltung mit der Folge einer erhöhten Flüchtigkeit und eines stärkeren Ausschwitzens. Eindringendes Wasser kann Phthalate verdrängen, wobei sie im Vergleich zu anderen Weichmachern jedoch wasserbeständiger sind.

Für die Migration von Phthalaten aus Weich-PVC - der Übergang in feste oder flüssige Kontaktstoffe - ist die Phthalat-Affinität zum jeweiligen Kontaktstoff ausschlaggebend.

Die Weichmacheremissionen unterscheiden sich auch nach Anwendungsbereichen, weil das Verhältnis von eingesetzter Stoffmenge und Oberfläche produktspezifisch ist (dünner Lackfilm vs. Fußbodenbelag) und weil mit dem jeweiligen Anwendungsbereich auch eine unterschiedliche Umweltexposition verbunden ist. Bei Klebstoffen oder

Abdichtmassen in Fenstern wird deren Oberfläche weitgehend abgedeckt, was den Austausch mit Umweltmedien stark einschränkt. Fußböden sind nicht nur oberflächenoffen, sie werden auch z.T. abgewaschen, was zu einem erhöhten Austrag von Weichmachern führt.

Eine Abschätzung der Produktemissionen für DBP und BBP setzt normalerweise Kenntnisse über den gesamten in Gebrauch befindlichen Bestand an DBP- und BBP-haltigen Produkten voraus. Da solche Informationen nicht verfügbar sind, wird auch hier die Größenordnung an Phthalat-Emissionen auf Basis der ECPI-Studie kalkuliert, die vom Emissionsverhalten von DEHP ausgehend die jährlichen Gesamtphthalatmissionen aus Produkten bestimmt. Diese Menge wird, wie oben dargelegt, zum Phthalat-Jahresverbrauch ins Verhältnis gesetzt und gibt damit eine DEHP-abhängige Emissionskennziffer, die auch für die Bestimmung des Emissionsverhaltens von DBP und BBP herangezogen werden kann.

5.5.1 Emissionsraten für DBP und BBP aus Produkten (consumer Phase)

Die ECPI-Studie nimmt einen jährlichen Verlust an DEHP aus Produkten in der Größenordnung von 0,7 Prozent der Jahresverbrauchsmenge an (vgl. Tab. 25).

Bestimmt man Emissionsraten für DBP und BBP im Verhältnis zu DEHP, so sind einerseits stoffbezogene Eigenschaften und andererseits verbrauchsbezogene Vergleichsdaten heranzuziehen.

Bei den stoffbezogenen Eigenschaften sind in erster Linie Dampfdruck und Flüchtigkeit zu bedenken (vgl. Tab. 31).

Tab. 31: Dampfdruck von Phthalatestern	
25 °C, in Pa	
Weichmacher	Dampfdruck/Pa
DEHP	$4,4 \times 10^{-5}$
DBP	$4,8 \times 10^{-3}$
BBP	$1,2 \times 10^{-3}$

Quelle: ECPI 1996; Rippen 1995

Beim DBP sind im Vergleich zu DEHP Dampfdruck und Wasserlöslichkeit bedeutend größer (BUA 1988; Tab. 31). Beim Weich-PVC kann eine drei mal höhere Flüchtigkeit und damit ein drei mal so großer Weichmacherverlust für DBP im Vergleich zu DEHP angenommen werden (BUA 1986). Insgesamt wird der DBP-Verlust auf etwa das Vierfache des DEHP-Verlustes geschätzt (BUA 1988).

Der Dampfdruck von BBP ist deutlich größer als der von DEHP, jedoch kleiner als der Dampfdruck von DBP (Tab. 31). Gleiches gilt für die Flüchtigkeit von BBP (vgl. Wilson 1995, S. 139). Experimentelle Untersuchungen zum Weichmacherverlust bei Erhitzung von Kunststoff ergaben gegenüber DEHP für DBP eine zehnfache, für BBP eine doppelt so hohe Verlustrate (Wilson 1995, S. 291 f.; ähnliche Daten bei Meier 1989, S.

394). BBP steht also hinsichtlich seiner emissionsrelevanten Stoffeigenschaften zwischen DEHP und DBP.

Betrachtet man den Verbrauch von DBP und BBP in Produkten (Tab. 23), so ist bei beiden gegenüber DEHP der geringere PVC-Anteil zu berücksichtigen. Ein Teil der DBP- und BBP-Anwendungen kann außerdem als emissionsarm betrachtet werden. Dies gilt für Klebstoff-Anwendungen und Dichtmassen, bei denen die Oberflächen weitgehend abgedeckt sind.

Unter Berücksichtigung der stofflichen und verwendungsbezogenen Vergleichsdaten wird im Fall von DBP ein Emissionsfaktor in Höhe von 3 - 4 Prozent des jährlichen Gesamtverbrauchs angenommen. Gegenüber DEHP ist das das Drei- bis Vierfache. Für BBP nehmen wir einen Emissionsfaktor von 0,9 - 2,0 Prozent an, deutlich niedriger als beim DBP und nur wenig höher als beim DEHP (vgl. Tab. 32).

5.5.2 Emissionsraten für Phthalate aus Abfall

Es wird angenommen, daß Phthalate aus deponiertem Abfall, speziell aus Weich-PVC, weitgehend ausgewaschen werden (Kollmann et al. 1990). Nähere Kenntnisse hierüber liegen nicht vor. Anhand der ECPI-Schätzungen wird hilfsweise eine Emissionsrate von 0,03 Prozent des Jahresverbrauchs angenommen (vgl. Tab. 32).

5.6 Gesamtemissionen

Die für die Schätzung herangezogenen Emissionsfaktoren sind in Tab. 32 zusammengestellt.

Tab. 32: Phthalat-Gesamtemissionen (DEHP, DBP, BBP): Emissionsfaktoren					
Angaben in Prozent des jährlichen Gesamtverbrauchs					
Stufe	DEHP		DBP	BBP	
	BUA 1986	ECPI 1996	BUA 1988	Minimum ¹	Maximum ²
Herstellung	0,002	0,025	0,002	0,002	0,025
Transport	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03
Verarbeitung	0,8	0,11	0,8	0,1	0,4
Produkte	1,0	0,71	2,8 - 4,0 ³	0,9	2,0
Entsorgung	? [0,03]	0,03	? [0,03]	? [0,03]	0,03
Insgesamt	1,86	0,89	3,63 - 4,86	1,04	2,49

Quellen: BUA 1986, 1988; ICPE 1996. ¹ Schätzung, orientiert an BUA 1986, 1988; ² Schätzung, orientiert an ICPE 1996; ³ Vierfaches von DEHP, bezogen auf BUA 1986 bzw. ECPI 1996.

Wie oben dargelegt beziehen sie sich im Fall von DEHP auf Weich-PVC. 90 Prozent der Anwendungen ergeben hier eine Gesamtemission von 0,9 Prozent des Gesamtphthalatverbrauchs. Die Untersuchung von Hoffmann (1996) ergab für den Nicht-PVC-Bereich (10 Prozent der Verwendungen in der ECPI-Studie) eine

Gesamtemission von 0,1 Prozent des Gesamtphtalatverbrauchs, liegt also in der gleichen Größenordnung. Bei DBP und BBP waren im vorangehenden Abschnitt die Stoffeigenschaften und Verwendungsdaten herangezogen worden, um Emissionsfaktoren im Vergleich zu DEHP zu bestimmen. Für DBP konnten zudem Angaben aus den BUA-Studien (1986, 1988) herangezogen werden. Da dies für BBP nicht gilt, werden hier Minima und Maxima bestimmt, die sich an den Angaben für DEHP orientieren (Produktion, Transport, Entsorgung) und für den Verarbeitungs- und Produktbereich berücksichtigen, daß BBP hinsichtlich der Stoffeigenschaften in dargestellter Weise zwischen DBP und DEHP steht (Verarbeitung, Produkte). Für die Abschätzung der absoluten Gesamtemissionen wird der inländische Phthalat-Verbrauch in Produkten für 1995 zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 3.2.3). Im Fall der Emissionen aus Produktion und Transport ist das eine Unterschätzung, weil die Produktionsmengen z.T. deutlich größer sind (vgl. Tab. 20). Einschränkend bleibt zu bemerken, daß die anhand der ECPI-Studie gewonnenen Emissionsfaktoren sich auf Emissionen aus dem gesamten Bestand an Produkten beziehen. Ihre Übernahme setzt insofern eine Vergleichbarkeit der Verhältnisse in Westeuropa und der Bundesrepublik voraus, was aber nicht überprüfbar ist.

Die Einschränkungen machen deutlich, daß die hier vorgestellten Schätzmengen nur Größenordnungen angeben können. Eine genaue Bestimmung und Überprüfung der Ergebnisse setzt kontrollierbare Meßdaten zu den Emissionsverhältnissen voraus, die für diese Studie aber nicht verfügbar waren.

Tab. 33: Phthalat-Emissionen in Deutschland, 1995 (DEHP, DBP, BBP): Abschätzung der Größenordnungen in Prozent und Tonnen						
	DEHP		DBP		BBP	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Faktor ¹	0,9	1,8	3,7	4,8	1,0	2,5
Menge ²	1.030	2.050	400	520	110	270
Zusammen	1.000 - 2.000		500 - 800			

Angenommene Emissionsfaktoren: Maximum nach BUA (1986, 1988); Minimum kalkuliert nach ECPI (1996); BBP: geschätzt. ¹ Tab. 31; ² Basisdaten: Inlandsverbrauch in Produkten (vgl. Tab. 20 und Abschn. 3.2.3).

Die Größenordnung der nach diesem Verfahren geschätzten Emissionen liegt bei 1.000 bis 2.000 Tonnen DEHP, bei 400 bis 500 Tonnen DBP und bei 100 bis 300 Tonnen BBP. Die jährlich freigesetzte Menge an DBP und BBP liegt danach zwischen 500 und 800 Tonnen. Die Masse dieser Emissionen wird über den Luftpfad freigesetzt und aus der Luft in Gewässer und Böden eingetragen.

6. Zusammenfassung

Tab. 34 enthält die Eckdaten für den Stoffstrom Phthalate (DEHP, DBP und BBP) für 1995. Neben Produktion/Verarbeitung und Verbrauch in Produkten werden auch die Schätzdaten für Emissionen und Entsorgungswege aufgeführt. Auch die letztgenannten Angaben beziehen sich auf den für 1995 berechneten Stoffstrom, also nicht auf die real aus dem vorhandenen Bestand an Produkten stammenden Emissionen bzw. Abfallmengen. Bei den Emissionen versucht das Kalkulationsverfahren (vgl. Abschnitt 5) allerdings eine Annäherung an die Größe des Produktbestands.

Tab. 34: Eckdaten Phthalate (DEHP, DBP, BBP): Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland 1995			
in Tonnen			
Stufe	DEHP/Tonnen	DBP/Tonnen	BBP/Tonnen
Produktion ¹	250.000	21.600	9.000
Verarbeitung ²	114.000	10.800	12.000
- in Polymeren (PVC)	100.000	7.000	7.200
- andere Produkte	14.000	3.800	4.800
Inlandsverbrauch in Endprodukten ³	114.000	10.800	10.700
Emissionen ⁴	1.000 - 2.000	400 - 500	100 - 300
Abfallentsorgung über Endprodukte ⁵	114.000		
- Deponat	80.000	7.600	8.600
- Verbrennung	34.000	3.200	2.100

¹ Tab. 20; ² Tab. 23; ³ Abschn. 3.2.3; ⁴ Tab. 33; ⁵ Tab. 24.

DEHP dient als Referenzsubstanz, deren Stoffstromdaten aufgeführt werden, weil nur anhand der für sie kalkulierten Emissionsfaktoren auch die entsprechenden Emissionswerte für DBP und BBP zu bestimmen sind.

PVC stellt auch für die hier behandelten Phthalate den Hauptverwendungsbereich dar. Allerdings machen die Nicht-PVC-Bereiche bei DBP und BBP im Vergleich zu DEHP und zu den Phthalaten insgesamt einen sehr viel größeren Anteil von jeweils rd. 40 Prozent aus. Der Inlandsverbrauch in Produkten - sie sind die Hauptemissionsquelle von Phthalaten - entspricht etwa der inländischen Verarbeitungsmenge, da mit geringen Ausnahmen (10 Prozent vom BBP) die Import- und Exportströme sich ausgleichen.

Die Daten beruhen hauptsächlich auf Hersteller- und Anwenderangaben sowie auf Erhebungen des Europäischen Chemieverbandes. Hinsichtlich der Emissions- und Abfalldaten ist ausdrücklich darauf zu verweisen, daß es sich um Schätz- und Modellrechnungen handelt, die nur der Bestimmung von Größenordnungen dienen können.

7. Literatur und Quellennachweise (Phthalate)

- AGPU 1996: Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V., Bonn, Volkswirtschaftliche Daten und Fakten zu PVC, Stand September 1996
- Akcros Chemicals 1997: Akcros Chemicals GmbH & Co KG, Greiz, pers. Mitt. v. 15. 7. 1997 bezügl. Polysulfid-Dichtmassen
- Alcatel 1997: Kabelwerk Rheydt GmbH, Mönchengladbach, pers. Mitt. v. 18.7.1997 bezügl. Kabelextrusion
- Balzer, D./Rauhut, A. 1987: Landesgewerbeanstalt Bayern, DEHP/DOP-Bericht. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Nürnberg 1987
- BASF 1997: Dr. Gerhard Gans, pers. Mitt. v. 15.7.1997 bezügl. DBP
- BASF AG/VKE 1997: schriftl. Mitt. des VKE in Abstimmung mit der BASF AG v. 14.7.1997 bezügl. DBP
- BASF Kunststoffe 1995: Vinoflex, Vinidur, Vinuran. Sortimentbeschreibung, Eigenschaften, Verarbeitung, BASF AG, Ludwigshafen o.J. [1995]
- Bayer AG 1996: Bayer AG, Geschäftsbereich Kautschuk, Leverkusen, Dr. M. Pieroth, schriftl. Mitt. v. 19.11.1996, pers. Mitt. v. 22.11.1996 bezügl. Benzylbutylphthalat
- Behra, R./Genoni, G.P. 1989: Toxikologie/Oekologie von Bauchemikalien: Naphtalinsulfonate in Beton, MS, EAWAG Dübendorf/Schweiz, 1989
- Berndtsson, B.S. 1991: Emissions in Sweden of phthalic acid esters (PAEs) from production and from the processing industry using PAEs as plasticisers, Report PM 6/91, Neste Oxo AB, 1991, zit. nach ECPI 1996
- Biethan, U. et al. 1992: Paints and Coatings, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 18, Weinheim 1992, S. 359-386
- Brooke, D.N. et al. 1991: Environmental hazard assessment: Di-(2-ethylhexyl)phthalate, Toxic Substances Division, Directorate of Air, Climate and Toxic Substances, Department of the Environment, Garston/Watford 1991
- BUA 1986: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrg.), Di-(2-ethylhexyl)phthalat, BUA-Stoffbericht 4, Weinheim/Deerfield Beach 1986
- BUA 1988: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrg.), Dibutylphthalat, BUA-Stoffbericht 22, Weinheim, Basel u.a. 1988
- Cadogan, D. 1996: European Council for Plasticisers & Intermediates (ECPI), Phthalate Esters, Bruxelles, August 1996
- Cadogan, D./Howick, Chr. 1992: Plasticizers, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 20, Weinheim 1992, S. 439-457
- CEC 1994: Commission of the European Communities, CS/PM/2356, Synoptic Document N. 7: Draft of Provisional List of Monomers and Additives Used in the Manufacture of Plastics and Coatings Intended to Come into Contact with Foodstuffs, Brussels 1994
- Chemetall 1997: Chemetall GmbH, Frankfurt/M., pers. Mitt. v. 15.7.1997 bezügl. Polysulfid-Dichtmassen
- Christiansen, K. et al. 1990: Environmental assessment of PVC and selected alternative materials, Environmental Project No. 131, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen 1990
- Colborn, T./Clement, C. (eds). 1992: Chemically-induced alterations in sexual and functional development: the wildlife-human connection, Adv. Mod. Environ. Toxicol. XXI, Princeton NJ 1992

- Davies, B. J. et al. 1994: Di-(2-ethylhexyl)Phthalate supresses Estradiol and Ovulation in cyclic Rats, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 128, 1994, 216-223
- DFG 1996: Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 1996, Weinheim u.a. 1996
- DFG 1997: Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 1997, Weinheim u.a. 1997
- DS-Chemie 1997: DS-Chemie, Bremen, pers. Mitt. v. 10.7.1997 bezügl. PVC-Compoundierung
- Dürr 1997: Dürr GmbH, Stuttgart, schriftl. und pers. Mitt. v. 18. und 21. 7.1997 bezügl. Abluftreinigung bei Weich-PVC-Verarbeitung
- ECPI 1996: European Council for Plasticisers & Intermediates, Phthalate Esters used in Plasticised PVC, Bruxelles [CEFIC] 1996
- EVC 1997: European Vinyls Corporation (EVC), Wilhelmshaven, Thomas Hülsmann, pers. Mitt. 10.7.1997 bezügl. Weich-PVC-Compoundierung und -Verarbeitung
- Furtmann, K. 1993: Phthalate in der aquatischen Umwelt. Analytik, Verbreitung, Verbleib und Bewertung. LWA-Materialien Nr. 6/93, Düsseldorf 1993
- Futscher, M./Lucke, H. 1995: Sichere Abdichtung von Industrieböden, in: kleben & dichten ADHÄSION, 6, 1995, H. 6, S. 20-24
- Gächter, R./Müller, H. 1989: Taschenbuch der Kunststoff-Additive, München-Wien 1989
- Gans, G. 1996: Dr. Gerhard Gans, BASF AG, Vortrag "Phthalate als Weichmacher", Umweltbundesamt 4.9.1996
- GKV 1997: Gesamtverband kunststoffverarbeitende Industrie e.V. (GKV), Frankfurt/M., pers. Mitt. v. 30.6.1997 bezügl. Kunststoffverarbeitungsbetriebe
- Greenpeace 1997: Kinderspielzeug aus Weich-PVC, Hamburg 1997
- Gülden, M. et al. 1997: Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. UBA-FB 97-068, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- Haller, W. et al. 1992: Adhesives, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 1, Weinheim 1992, S. 221-236
- Henkel KG 1997: Henkel KG/Industriechemikalien, Düsseldorf, pers. Mitt. v. 14.7.1997 bezügl. Klebstoffherstellung
- Hoffmann, L. 1996: Massestromsanalyse for phthalater. Forbrug, bortskaffelse og udslip til omgivelserne i Danmark, Miljø- og Energiministeriet Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 320, Kopenhagen 1996
- Holler, G. 1995: Die Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit des Isolierglasverbundes und die Alterungsbeständigkeit des Mehrscheiben-Isolierglases, in: H. J. Gläser et al., Mehrscheiben-Isolierglas. Verhalten und Eigenschaften, Renningen 1995, S. 68 - 99
- Holler, S. et al. 1996: Umweltanalytik und Ökotoxikologie, Berlin - Heidelberg - New York 1996
- IVA 1990: Industrieverband Agrar e.V., Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, München 1990
- Jade Cosmetic 1997: Jade Cosmetic GmbH, Frankfurt/M., pers. Mitt. v. 21.7.1997 bezügl. DBP in Nagellack
- Jahr, D. 1997: Wasseranalytik mit On-line-SPE-GC/MS - Erfahrungsbericht aus zwei Jahren Praxis, in: GDCh, Fachgruppe Wasserchemie, Jahrestagung 1997, Kurzfassungen, Frankfurt/M. 1997, 254-257

- Jobling, S. et al. 1995: A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weekly estrogenic, *Environ. Health Persp.* 103, 1995, 582-587
- KEMI 1996: Additiv i PVC Märkning av PVC. Rapport från kemikalie-inspektionen 6/96, Verf. I. Andersson/C.-M. Larsson, Stockholm 1996
- Kleinewevers 1997: Kleinewevers Kunststoffanlagen, Krefeld/München, pers. Mitt. v. 8.7.1997 bezügl. Weichmacherverlusten beim Kalandrieren
- Kollmann, H. et al. 1990: Stoffströme und Emissionen durch Produktion, Verwendung und Entsorgung von PVC, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez-543, Jülich 1990
- Körner, W. et al. 1996: Validation and Application of A Rapid in vitro Assay for Assessing the Estrogenic Potency of Halogenated Phenolic Chemicals, *Organohalogen Comp.* 27, 1996, 297-302
- Lahl, U./Zeschmar-Lahl, B. 1997: PVC-Recycling in Deutschland - Anspruch und Wirklichkeit 1997, Greenpeace-Studie, Hamburg 1997
- LTWS 1996: Beirat beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe (LTwS) Katalog Wassergefährdender Stoffe, LTWS-Nr. 12, Berlin [Umweltbundesamt] 1996, 4 Bde.
- Lundberg, G./Nilsson, C. 1994: Phthalic Acid Esters Used as Plastic Additives. Vol. 1: Ecotoxicological Risk Assessment; Vol. 2: Comparisons of Toxicological Effects. KEMI-Report No 12/94 (The Swedish National Chemicals Inspectorate), Solna 1994
- Lundberg, P. et al. 1992: Diethylhexyl Phthalate. *Environmental Health Criteria* 131, Geneva [WHO] 1992
- MAFF 1996a: Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Contaminants Division, Phthalates in Food, food surveillance information sheet No. 82, London 1996
- MAFF 1996b: Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Contaminants Division, Phthalates in Infant Formulae, food surveillance information sheet No. 83, London 1996
- Meier, L. 1989: Weichmacher, in: R. Gächter/H. Müller (Hrg.), Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3. A., München/Wien 1989, S. 341-442
- Menzel, B. 1996: Weichmacher, in: *Kunststoffe* 86, 1996, 992-996
- Metcalf, R. L. 1989: Insect Control, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. comp. rev. ed., Vol. A 14, Weinheim 1989, S. 263-320
- Moffat, G. J. 1996a: Study to evaluate the effect of butylbenzylphthalate on uterine growth in immature female rats after subcutaneous administration, CTL Report No. CTL/R/1278, Macclesfield 1996
- Moffat, G. J. 1996b: Study to evaluate the effect of butylbenzylphthalate on uterine growth in immature female rats after oral administration, CTL Report No. CTL/R/1280, Macclesfield 1996
- Monsanto 1996: Monsanto Deutschland, Düsseldorf, pers. Mitt. 22.11.1996 bezügl. Benzylbutylphthalat
- Nordic Council 1996: Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580)
- Palatinol C/Palatinol AH 1994/1995: BASF AG, Sicherheitsdatenblätter gemäß 91/155/EWG zu Palatinol C (=DBP), Stand 28.7.1995, und zu Palatinol AH (=DEHP), Stand 12.8.1994

- Palmer, R.A./Klosowski, J.M. 1993: Sealing Materials, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 23, Weinheim 1993, S. 499-513
- Plastindustrien 1996: Plastindustrien i Danmark, Redegorelse om Phthalater i Blod PVC, Kopenhagen 1996
- Poppe, A. C. 1991: Weichmacherverluste aus PVC-Plastisolen, in: Kunststoffe 81, 1991, S. 310-313
- Rippen 1992 und 1995: Rippen, Handbuch Umweltchemikalien, 17. Erg. Lfg. 1992 (DEHP; DBP), 32. Erg.Lfg. 1995 (BBP), Landsberg 1992 und 1995
- Robeling, D. 1997: Herbert Olbrich GmbH & Co, Bocholt, Dirk Robeling, pers. Mitt. v. 8.7.1997, bezügl. PVC-Streich- und Kalandieranlagen
- Rohlfing, W., 1995: Weichmacher für PVC, in: S. Lohmeyer u.a., Die speziellen Eigenschaften der Kunststoffe II, Renningen-Malmsheim 1995, S. 222-236
- Schrey, J. 1997: Arburg GmbH & Co, Jürgen Schrey, pers. Mitt. v. 8.7.1997 bezügl. PVC-Spritzguß
- Sharpe, R.M. et al. 1995: Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production, Environ. Health Persp. 103, 1995, 1136-1143
- Soto, A. et al. 1995, The E-SCREEN Assay as a Tool to Identify Estrogens: An Update on Estrogenic Environmental Pollutants, Environ. Health Persp. 103, Suppl. 7, 1995, 113-122
- Stat. BA 1996: Statistisches Bundesamt Wiesbaden, Direktrecherche Oktober 1996 bezüglich Phthalat-Produktionsdaten
- Stief, K. 1995: Requirements for Municipal Solid Waste Landfills in Germany, in: Federal Environmental Agency, A Selection of Recent Publications 4, 1995, S. 321-340
- Tarkett-Pegulan 1997: Tarkett-Pegulan AG, Frankenthal, pers. Mitt. v. 10.10.1997 bezügl. PVC-Fußböden
- Thälmann, D. 1996: Emission von Phthalaten (DEHP und DINP) aus Weich-PVC, Posterbeitrag Analytica Conference, München 1996
- Towae, F.K. et al. 1992: Phthalic Acid and Derivatives, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 20, Weinheim 1992, S. 181-206
- UBA 1996: Di(2-ethylhexyl)phthalat - DEHP, in: J. Ahlers et al., Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, UBA-Texte 38/96, Berlin 1996, S. 211 - 221
- Unimoll BB 1996: Bayer AG, Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG zu Unimoll BB (= Phthalsäurebenzyl-n-butylester, i.e. BBP), Stand 2. 4. 1996
- VKE 1996: Verband Kunststoffherstellende Industrie, Produktion von Weichmachern auf der Basis von Phthalsäure, 29.11.1995
- VKE o.J. [1995]: Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., Kunststoff kann man wieder verwerten, Frankfurt/M. o.J [1995]
- VW AG 1997: VW AG, Wolfsburg, pers. Mitt. v. 3.7.1997 bezügl. Weichmachergehalt im Unterbodenschutz
- Wams, T. J. 1987: Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant. A Review, Sc. Tot. Environ. 66, 1987, 1-16
- Wilson, A.S. 1995: Plasticisers. Principles and Practice, London 1995
- Wine, R.N. et al. 1997: Reproductive Toxicity of Di-n-butylphthalate in a Continuous Breeding Protocol in Sprague-Dawley Rats, Environ. Health Persp. 105, 1997, 102-107

- Wirth, F. et al. 1979: Phthalsäure und Derivate, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 18, Weinheim 1979, S. 521-544
- Wolff 1997: Wolff Walsrode AG, Walsrode, pers. Mitt. v. 10.7.1997 bezügl. Phlegmatisierung von Cellulosenitrat

III: Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate

1. Technisches Nonylphenol (Gemisch)

CAS-Nr. 25154-52-3 (Nonylphenol); 1066-49-2 (Isononylphenol)
EINECS-Nr. 246-672-0
Summenformel: $C_{15}H_{24}O$
Abkürzung: NP

2. 4-Nonylphenol (reines p-Isomeres)

CAS-Nr. 84852-15-3
EINECS-Nr. 284-325-5
Summenformel: $C_{15}H_{24}O$
Abkürzung: 4-NP

3. Octylphenol

CAS-Nr. 140-66-9
EINECS-Nr. 205-426-2
Summenformel: $C_{14}H_{22}O$
Abkürzung: Octylphenol

Übersichtsliteratur: BUA 1988; Fiege et al. 1979, S. 192 ff.; Fiege et al. 1991, S. 322 ff.; Talmage 1994; Nordic Council 1996

1. Allgemeine Angaben

Bei Alkylphenolen handelt es sich um Phenol-Derivate, (Fiege et al. 1979; 1991), die am aromatischen Ring eine oder mehrere Alkylgruppen tragen. Aus dieser großen, ca 130 Einzelverbindungen umfassenden Substanzgruppe (Fiege et al. 1979) wird der Stoffstrom für Nonylphenol untersucht. Ferner werden verfügbare Informationen über Octylphenol zusammengestellt. Beide Substanzen zeigen endokrine Effekte. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Alkylphenoethoxylate (APEO). Sie sind wassergängig und können bis zum Alkylphenol abgebaut werden. Da es sich bei den APEO fast ausschließlich um Nonyl- und Octylphenoethoxylate handelt, werden sie hier gleichfalls als Gesamtgruppe auf ihre Verwendungsmengen und Verbrauchsstrukturen hin untersucht. (Die in Gewicht ausgedrückten Mengenangaben beziehen sich z.T. auf die Alkylphenole, z.T. auf deren Ethoxylate, was jeweils zu beachten ist.)

1.1 Stoffcharakterisierung

Unter Nonyl- bzw. Octylphenol werden Alkylphenole mit einem C₉- bzw. C₈-Alkyl-Rest verstanden. Der Alkylrest kann unterschiedlich verzweigt sein. Alkylphenole dienen hauptsächlich als Zwischenstoffe für die Herstellung von Phenolharzen, von Ethoxylaten, d.h. Stoffen mit tensidischer Wirkung, sowie von antioxidativ wirkenden Additiven. Von den Alkylphenolen werden fast nur Octyl- und Nonylphenol ethoxyliert. Bei den anderen Alkylphenolen macht dies i.d.R. keinen Sinn, weil die Alkylkette zu kurz oder zu lang für eine Tensidfunktion ist.

Die Nonylphenole und ihre Ethoxylate sind die mit Abstand bedeutendste Gruppe der Alkylphenole bzw. Alkylphenoethoxylate.

Technisches Nonylphenol (Isononylphenol) stellt eine Mischung verschiedener Isomere und Homologe dar. Die Nonyl-Kette (C₉-Körper) weist unterschiedliche Verzweigungen auf und kann am Phenol-Ring in p- oder in o-Stellung stehen. Die p-o-Normalverteilung liegt im technischen Nonylphenol bei 9:1. Außerdem ist eine Verknüpfung zum Ring von mehreren Stellen der Seitenkette aus möglich (BUA 1988; Fiege 1991). 4-Nonylphenol ist der Hauptbestandteil von technischem Nonylphenol, dessen größten Nebenbestandteil das sonst unbedeutende 2-Nonylphenol (CAS-Nr. 91672-41-2) darstellt. Es enthält daneben in geringen Mengen u.a. auch Dinonylphenol (C₂₄H₄₂O; CAS-Nr. 137-99-5) sowie meist Alkylphenole mit C₈- bis C₁₀-Seitenketten wie z.B. Octylphenol. Nonylphenole sind hochviskose Flüssigkeiten. Die relevanten Stoffdaten können der Literatur entnommen werden (BUA 1988; Talmage 1994; Nordic Council 1996).

Die Hauptverwendungszwecke von NP sind heute im westeuropäischen Rahmen mit über 50 Prozent seine Weiterverarbeitung als chemisches Zwischenprodukt für die Kunststoffindustrie (Edukt für Phenolharze, Antioxidantien, Härtungsbeschleuniger). Über 40 Prozent dienen als Zwischenprodukt für die Herstellung von Ethoxylaten, die als Wasch- und Reinigungsmittel, Emulgatoren z.B. für Pflanzenschutzmittel, als Hilfsmittel und Additive in der Textil- und Leder-Industrie, der Papier- und Zementindustrie, in der chemischen Reinigung u.a. Bereichen eingesetzt werden. Nur

ein prozentual kleiner Anteil (4 Prozent) wurde 1995 direkt als Dieselkraftstoff-Marker bzw. Schmieröladditiv (Ca- und Ba-Salze) verwendet (Hager 1996). Die Verbrauchsstruktur hat sich gegenüber Ende der 80er Jahre (vgl. BUA 1988) deutlich verändert (Verminderung des Anteils zur Ethoxylierung wegen weitgehenden Verzichts bei Wasch- und Reinigungsmitteln).

Verbrauchsmengen: Nonylphenole und ihre Ethoxylate sind Massenprodukte der chemischen Industrie. Die Produktionskapazitäten für NP lagen 1996 weltweit bei annähernd 450.000 Tonnen. Davon entfiel mit rd. 110.000 Tonnen ein Viertel auf Westeuropa. Der westeuropäische Verbrauch wird für 1995 auf rd. 64.000 Tonnen geschätzt und dürfte wegen des europäischen Exportüberschusses unter einem Viertel des Weltverbrauchs liegen. Auch bei den Ethoxylaten wurde rd. ein Drittel der westeuropäischen Produktion 1995 exportiert (Hager 1996).

Einstufungen: 4-Nonylphenol ist in der WGK 3 (stark wassergefährdend) eingestuft, für Nonylphenoethoxylate gilt eine Einstufung in WGK 2 (wassergefährdend; LTWS 1996; vgl. Marlophen NP 9, 1996). Gemäß vorläufiger Selbstzuordnung nach TA Luft gilt NP als Stoff der Klasse III/Ziff. 3.1.7 (bei einem Massenstrom von 3 kg/h oder mehr darf die Massenkonzentration $0,15 \text{ g/m}^3$ nicht überschreiten; vgl. Nonylphenol 1996). 1997 wurde Nonylphenol von der MAK-Kommission neu in die Liste der zu überprüfenden Stoffe mit dem Ziel der Aufstellung eines MAK-Wertes aufgenommen (DFG 1997). Nonylphenol und 4-Nonylphenol stehen auf der 2. Prioritätenliste gemäß EWG-Verordnung 793/93 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe (zuständiges Land ist Großbritannien). Ergebnisberichte lagen für diese Studie noch nicht vor.

Einstufung von Octylphenol: WGK 2; TA Luft Klasse III (vgl. Octylphenol PT 1997).

1.2 Verteilungsverhalten

Die in Tab. 35 zusammengestellten Stoffdaten für technisches Nonylphenol - die Eigenschaften der anderen hier behandelten Alkylphenole unterscheiden sich hiervon nicht grundsätzlich - verweisen auf eine geringe Wasserlöslichkeit und geringe Flüchtigkeit (niedrige Henry-Konstante). Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P_{ow}$) ist vergleichsweise hoch und deutet auf eine große Affinität zu organischem Material (Biokonzentration), Boden und Sediment hin.

Tab. 35: Stoffeigenschaften von technischem Nonylphenol	
Löslichkeit in Wasser (mg/l)	5
Dampfdruck (Pa; 20 °C)	10
Henry Konstante ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$)	0,16
$\log P_{ow}$ (pH 7)	3,28 - 4,48

Quelle: BUA 1988; Nordic Council 1996; Ahel/Giger 1993

Wegen des geringen Dampfdrucks scheidet der Luftpfad als Verbreitungsmedium weitgehend aus. Da die Alkylphenoethoxylate - im Unterschied zu den Alkylphenolen -

sehr gut wasserlöslich sind, ist die wäßrige Phase deren Hauptverbreitungspfad. Mit Abbau der Ethoxylat-Seitenketten nimmt die Löslichkeit der Produkte jedoch rapide ab, und es steigt deren Affinität zur organischen Phase (Boden, Sediment, biologisches Material). Der relativ hohe $\log P_{ow}$ verweist auf Anreicherung in diesem Umweltkompartiment. Eine theoretische Abschätzung der Verteilung von 4-Nonylphenol in der Umwelt nimmt an, daß sich > 60 Prozent im Sediment, > 10 Prozent im Boden und etwa 25 Prozent in der Wasserphase finden (Nordic Council 1996, S. 121).

Abbaubarkeit: Nonylphenol kann unter aeroben Bedingungen im Wasser und Boden mineralisiert werden. Da unter anaeroben Bedingungen offenbar kein mikrobieller Abbau erfolgt, wird Anreicherung von Nonylphenol im Schlamm von Kläranlagen beobachtet. Die Ethoxylate sind biologisch anaerob bis zum Nonylphenol abbaubar (EO-Kettenabspaltung); je kürzer die Kette, desto schwerer der Abbau (vgl. Gülden et al. 1997, S. 156 ff.).

Bioakkumulation: Die gemessenen Biokonzentrationsfaktoren für Nonylphenol variieren stark und liegen für unterschiedliche Organismenklassen zwischen 0,9 und 10.000. Nonylphenol ist insofern für eine Reihe aquatischer Organismen eine Verbindung mit hoher Bioakkumulations-Neigung.

1.3 Ökotoxikologische Daten

Die vorliegenden ökotoxikologischen Daten lassen folgendes erkennen (vgl. BUA 1988; Nordic Council 1996):

Nonylphenol ist für Fische, aquatische Wirbellose und Algen sehr toxisch. Die LC_{50} - bzw. EC_{50} -Werte liegen in der Größenordnung von 0,13 bis 1,4 mg/l (Fisch), von 0,18 bis 3,0 mg/l (Wirbellose) und von 0,027 bis 1,5 mg/l (Algen). Der BUA-Bericht (1988) resümiert, daß Nonylphenol gegenüber allen geprüften Organismen toxisch wirkt und nennt einen LC_{50} -/ EC_{50} -Spanne von 0,13 bis 5,0 mg/l. Octylphenol ist fischtoxisch (LC_{50} : 1,05 mg/l).

Das Wachstum vieler Bodenbakterien wird durch Nonylphenol gehemmt.

Die Abbauprodukte der Alkylphenoethoxylate sind i.d.R. toxischer als die Ausgangsprodukte. Die Toxizität nimmt mit abnehmender Länge der Seitenketten zu.

1.4 Endokrine Effekte von Nonylphenol und Octylphenol und ihren Ethoxylaten

Endokrine Effekte von Nonyl- und Octylphenol sind in den letzten Jahren mehrfach nachgewiesen worden (Übersicht: Nordic Council 1996; Gülden et al. 1997). Hier genügt es, auf folgende Befunde zu verweisen:

1991 fanden Soto et al., daß aus Polystyrol freigesetztes Nonylphenol in-vitro und in-vivo östrogenähnliche Wirkung hat. Dieser Effekt zeigte sich sowohl bei MCF-7-Zellproliferation (E-SCREEN-Test), wie durch die Induktion von

Progesteronrezeptoren. Ovariectomierte Ratten ließen nach Nonylphenolgabe erhöhte mitotische Aktivität des Endometriums erkennen.

Bei Untersuchungen mit Hepatozyten von Regenbogenforellen (Vitellogenin-Synthese) wiesen Jobling und Sumpter (1993) für Nonyl- und Octylphenol eine leichte östrogene Wirkung nach. Bei Nonylphenoethoxylaten ergab sich eine Abnahme der östrogenen Aktivität mit zunehmender Länge der Ethoxylat-Kette. Gegenüber 17β -Östradiol wurde die östrogene Potenz von Nonylphenol bzw. Octylphenol mit 10^{-5} bzw. 10^{-4} angegeben. Auch in anderen Untersuchungen (White et al. 1994) zeigte sich eine ähnliche Größenordnung und eine stärkere Aktivität von Octylphenol gegenüber Nonylphenol, wobei neben Fischhepatozyten auch Reporter-Gen-Tests durchgeführt und die Rezeptorbindung von NP und OP nachgewiesen wurde.

In-vivo-Experimente zeigten einen Anstieg der Vitellogenin-Konzentration im Blut von Regenbogenforellen nach OP- und NP-Exposition (Harries et al. 1995). Bei juvenilen weiblichen Ratten führten NP- und OP-Gaben zu einem Anstieg des Uterus-Gewichts (Bicknell et al. 1995; Lee/Lee 1996). In Experimenten von Sharpe et al. (1995) ergaben sich Hinweise auf einen reproduktionsschädigenden Effekt von Octylphenolbelastungen bei Embryonen. Trächtige Weibchen erhielten $1.000 \mu\text{g OP/l}$ im Trinkwasser. Bei den männlichen Nachkommen wurde eine signifikante Verminderung von Hodengewicht und Spermienproduktion registriert. Allerdings ist dies kein spezifischer Nachweis auf östrogene Aktivität von Octylphenol (vgl. Gülden et al. 1997, S. 71), steht aber mit einer solchen Interpretation in Einklang.

1.5 Herstellung, Weiterverarbeitung und Verwendung von Alkyl- und Nonylphenolen

1.5.1 Produzenten in Europa und der Bundesrepublik

Alkyl- und Nonylphenole werden in der Bundesrepublik (Bezugsjahr 1995) fast ausschließlich von der Hüls AG, Marl, produziert. Octylphenol wird ferner bei der BASF AG, Ludwigshafen, tert-Butylphenol bei der Bayer AG, Leverkusen, hergestellt. Bedeutende ausländische Lieferanten für Butyl- und Octylphenol sind die Schenectady Pratteln AG, CH-Pratteln, für 2,6-Di-tert-Butylphenol Great Lakes Chemicals, F-Presan. Dodecylphenol stellen im europäischen Ausland u.a. die EniChem, I-Mantovia, sowie BP Chemicals, GB-London, her (SRI 1995; Firmen-Auskünfte).

Tab. 36 gibt eine Übersicht zu Anbieterstruktur und Produktionskapazitäten für Nonylphenol in Westeuropa für 1995/96.

Generell ist von einer Kapazitätsauslastung zwischen 60 und 70 Prozent auszugehen. Die westeuropäische Produktion wird für 1995 auf 77.000 Tonnen geschätzt. ICI hat zum Ende 1996 die Produktion eingestellt, was zu einer entsprechenden Anhebung der Auslastung bei den anderen Produzenten geführt hat, da die Gesamtnachfrage stabil geblieben ist.

Tab. 36: Nonylphenol-Produzenten und Kapazitäten in Westeuropa, 1995/96	
in Tonnen	
Konzern	Nonylphenol-Kapazität/Tonnen
Hüls AG, D-Marl	40.000
EniChem, I-Mantovia	24.000
SISA (Societa Italiana Serie Acetica Sintetica), I-Pioltello	15.000
ICI, GB-Wilton	20.000
Berol (Akzo Nobel Surfac Chemistry), S-Möln dal	10.000
Gesamt	109.000

Quelle: Hager 1996

1.5.2 Verfahren, Weiterverarbeitung

Für die Produktion höherer Alkylphenole wie Octyl-, Dodecyl- oder Nonylphenol bedient man sich heute katalytischer Verfahren in geschlossenen Anlagen (Hüls-Verfahren mit zwei Reaktionstürmen; BUA 1988; Fiege et al. 1991, S. 337f.). Ausgangsprodukte der Nonylphenol-Herstellung sind Tripropylen (Isononen) und Phenol (molares Verhältnis 1:1,7). Bei der Alkylierung an Festbettkatalysatoren entsteht ein Isomerengemisch, das in anschließender mehrstufiger Destillation von nicht umgesetzten Ausgangsstoffen und Beiprodukten befreit wird. Nicht umgesetzte Produkte werden dabei im Kreislauf zurückgefahren. Die Ausbeute liegt bei etwa 98 Prozent NP (Hager 1996).

Lt. BUA (1988) erfolgt bei der Herstellung kein Abwassereintrag von Nonylphenol. Wegen der Vakuumdestillation ist aber mit Gasemissionen zu rechnen, die mit 0,1 mg/Tonne veranschlagt werden (BUA 1988).

Bei der Weiterverarbeitung zu anderen Produkten sind die Alkylphenoethoxylate und Alkylphenolharze als Hauptproduktklassen sowie die Additive auf Alkylphenolbasis hervorzuheben.

Nonylphenoethoxylate mit breitem Verwendungsspektrum (s.u.) werden durch Umsetzung von Nonylphenol mit Ethylenoxid, ebenfalls in geschlossenen Anlagen, gewonnen. Das dabei erhaltenene Nonylphenoethoxylat (NPEO) stellt keinen reinen Stoff, sondern ein Gemisch nach Gaußscher Normalverteilung mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad (unterschiedliche Zahl der EO-Gruppen) dar.

Nonylphenol- und andere Alkylphenoethoxylate werden in Westeuropa von einer großen Zahl von Unternehmen hergestellt. Die Ethoxylierungsanlagen sind Multi-Purpose-Anlagen, die auch für die Herstellung von Fettalkoholethoxylaten u.ä. verwendet werden. Die Ethoxylierungskapazität der großen deutschen Unternehmen (BASF AG, Hüls AG, Hoechst AG) liegt bei 355.000 Tonnen, die westeuropäische Kapazität bei 1,3 Mio Tonnen Ethoxylat (Hager 1996).

Folgt man BUA 1988 und Herstellerangaben, so ist ein Gewässer-Eintrag von Nonylphenol aus der NPEO-Produktion nicht zu erwarten; Spülwässer aus der Anlagenreinigung werden demnach "in der Regel" eingedampft und verbrannt.

Für die Herstellung von Alkylphenolharzen (Kondensationsprodukte von Alkylphenolen und Aldehyden) gehört 4-Nonylphenol zu den Ausgangsstoffen (Hesse 1991). Alkylphenolharze (Novolake, Resole) haben Bedeutung für die Formulierung von Klebstoffen, als Zusatzstoffe in der Gummi- und Kautschukindustrie sowie bei der Herstellung von Lacken einschließlich Epoxidharzlacken, wo sie als Härter verwendet werden. Die Produktion von Phenolharzen ist wegen ausgeprägter Schadstoffbelastung der Produktions-Abwässer (Waschwässer) umweltsensibel.

Bedeutende Hersteller in der Bundesrepublik sind die Bakelite AG, Iserlohn (Rüttgers-Konzern), und Vianova Resins, Wiesbaden (Hoechst-Konzern). Der für die Marktversorgung in der Bundesrepublik bedeutendste Auslandsproduzent ist Schenectady Europa S.A., F-Béthune.

Höhere Alkylphenole sind ein wichtiges Ausgangsmaterial für Antioxidantien und andere Additive. Dies gilt auch für Nonylphenol, das zu Tris(4-nonyl-phenyl)-phosphit (TNPP) umgesetzt wird, eine Verbindung, die als Antioxidans und Co-Stabilisator in Kunststoffen (PVC) und Gummi dient.

Für den bundesdeutschen Markt relevante Hersteller und Lieferanten sind General Electric (USA), Elf Atochem (Frankreich) und CIBA Spezialitätenchemie, Lampertheim.

1.6 Freisetzung und Umweltverhalten

Freisetzung von Alkyl- resp. Nonylphenol erfolgt auf allen Stufen des Stoffstroms. Freisetzung aus Produkten, die Hauptquelle, hängt von der jeweiligen Verarbeitungs- und Anwendungsform ab. Während bei Phenolharzen und bei Additiven das umgesetzte Alkylphenol normalerweise Teil einer neuen chemischen Verbindung ist, aus der es - bis auf Restmonomere - nicht freigesetzt wird (Ausnahme z.B. das hydrolysierbare TNPP), liegt dies bei den Ethoxylaten anders. Sie sind wasserlöslich und können bis zum Alkylphenol abgebaut werden; für die in der Umwelt vorkommenden Alkylphenole sind deren Ethoxylate die Hauptquelle. Rd. 40 Prozent vom industriell erzeugten Nonylphenol geht in die Ethoxylat-Herstellung (vgl. Tab. 38).

Die Alkyl- und Nonylphenol-Emissionen aus Produktion/Verarbeitung und aus Produkten werden in Abschnitt 5 zusammenfassend behandelt.

2. Produktion und Verbrauch von Alkylphenol und Alkylphenoethoxylaten

Für Westeuropa sind belastbare Gesamt- und Strukturdaten für Produktion und Verbrauch von Nonylphenol und dessen Ethoxylaten verfügbar. Für die Bundesrepublik werden Gesamtdaten für Alkylphenole sowie Schätzdaten für Nonylphenol bzw. deren Ethoxylate weiter unten vorgestellt.

2.1 Übersicht Westeuropa 1995

Mehr als vier Fünftel der in Westeuropa produzierten Nonylphenol-Menge wurden 1995 auch in der Region verbraucht (Tab. 37). Der Import ist von untergeordneter Bedeutung.

Produktionskapazität	109.000
Produktion	77.000
Import	5.000
Export	18.000
Verbrauch	64.000

Quelle: CESIO 1996 nach Hager 1996, Hüls 1996; Eigenerhebung

Von der Verwendungsseite her dominiert der Kunststoffsektor - Phenolharze und Kunststoffadditive - mit rd. 53 Prozent der Verbrauchsmenge. Auf die Ethoxylat-Herstellung entfallen rd. 43 Prozent des Nonylphenol. Ein kleiner Teil (4 Prozent) dient als Öl- und Schmieröladditiv (Tab. 38).

Verbrauchssektor	Menge	Prozent
Phenolharze und Kunststoffadditive	33.700	53
Nonylphenoethoxylate	27.900	43
Schmieröladditive u.ä.	2.400	4
Insgesamt	64.000	100

Quelle: CESIO 1996, nach Hager 1996, Hüls 1996

Die größte ökologische Bedeutung haben Nonylphenole als Ethoxylate. Sie sind die Hauptquelle von Nonylphenol in der Umwelt. Der NPEO-Verbrauch in Westeuropa lag 1995 bei 75.000 bis 80.000 Tonnen (Tab. 39). Die Produktion war mit ca. 110.000 Tonnen bedeutend größer. Ein Drittel der in Westeuropa hergestellten Ethoxylat-Menge wurde auf außereuropäische Märkte exportiert.

Tab. 39: Produktion und Verbrauch von Nonylphenoethoxylaten in Westeuropa, 1995	
in Tonnen und Prozent	
Produktion	109.800
Export	35.400
Import	400
Verbrauch	74.800 ¹

Quelle: Hager 1996; Schätzung

¹ Die Angaben von CESIO liegen mit 80.000 t um 5.200 t (7 %) höher.

Geht man davon aus, daß der Nonylphenol-Anteil in NPEOs 36 % beträgt, so ergeben o.a. 27.900 t Nonylphenol zur Verarbeitung in NPEO (Tab. 37) rd. 77.500 t NPEO (Mittelwert zwischen beiden Angaben).

Der bedeutendste Anwendungsbereich von Nonylphenoethoxylaten im westeuropäischen Rahmen war 1995 mit 35 Prozent die Herstellung von industriellen Wasch- und Reinigungsmitteln (27.000 Tonnen). Mehr als 16.000 Tonnen dienten zur Herstellung von Hilfsmitteln für die Textil- und Lederindustrie. 7 Prozent (5.700 Tonnen) gingen als Formulierungshilfsmittel in die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln (Spritzmittel). Diese drei Anwendungsbereiche - zusammen annähernd 50.000 Tonnen oder 65 Prozent - müssen alle als unmittelbar gewässerrelevant eingestuft werden. 50.000 Tonnen Nonylphenoethoxylat entsprechen etwa 18.000 Tonnen Nonylphenol - knapp 30 Prozent der in Westeuropa verbrauchten Nonylphenol-Menge von 64.000 Tonnen (vgl. Tab. 38).

Tab. 40: Verbrauch von Nonylphenoethoxylaten in Westeuropa 1995, nach Sektoren		
in Tonnen und Prozent		
Sektor	Tonnen	Prozent
Ind. Wasch- und Reinigungsmittel	26.500	35
Textilhilfsmittel	8.900	12
Lederhilfsmittel	7.200	10
Agrochemikalien	5.700	7
Emulsionspolymerisation, Farben, Lacke	10.900	15
Andere industrielle Anwendungen	15.600	21
Gesamtverbrauch	74.800	100

Quelle: Tab. 39; Hager 1996

2.2 Übersicht Deutschland 1995

Tab. 41 gibt eine Übersicht zu Produktion und Verbrauch von Alkylphenolen insgesamt sowie Nonylphenol in der Bundesrepublik (1995). Die Daten beruhen auf Hersteller-Angaben.

Nonylphenol macht demnach mit über 23.000 Tonnen rund 70 Prozent der in der Bundesrepublik produzierten Alkylphenol-Menge (33.000 Tonnen) aus. Die restlichen 30 Prozent - rd. 10.000 Tonnen - entfallen auf Octyl-, Butyl- und andere Alkylphenole.

Die 70:30-Relation kann auch für die Mengenverhältnisse bei der Weiterverarbeitung als allgemeiner Schlüssel zugrunde gelegt werden.

Während der Import von Alkylphenolen ohne Bedeutung ist, gehen knapp 40 Prozent der Rohware in den Export. Zur Weiterverarbeitung verbleiben etwa 20.000 Tonnen in der Bundesrepublik, darunter ca. 14.000 Tonnen Nonylphenol.

Tab. 41: Produktion und Verbrauch von Alkylphenolen zur Weiterverarbeitung in Deutschland, 1995 in Tonnen		
Stufe	Alkylphenole /Tonnen	Nonylphenol¹/ Tonnen
Produktion	33.000	23.100
Export	13.000	9.100
Import	ca.100	ca. 70
Verbrauch zur Weiterverarbeitung	20.000	14.000

Quelle: Hüls 1996; Eigenerhebung und -schätzung

¹ 70-%-Anteil, geschätzt

Bei einer Produktion von rd. 23.000 Tonnen und einem Verbrauch von ca. 14.000 Tonnen Nonylphenol in der Bundesrepublik (Tab. 40) liegt deren Anteil am westeuropäischen Verbrauch bei 22 Prozent, während er bei der Produktion mit 30 Prozent deutlich größer ist. Die Bundesrepublik ist also ein bedeutender Exporteur von Nonylphenol (vgl. Tab. 41).

3. Verwendungen

Die Verbrauchsstruktur der auf dem Binnenmarkt zur Weiterverarbeitung verbleibenden 20.000 Tonnen Alkylphenole wird in Tab. 42 aufgeschlüsselt. Auch hier sind Herstellerangaben die Quelle.

Tab. 42: Verbrauch von Alkylphenolen zur Weiterverarbeitung in Deutschland 1995, nach Verarbeitungsbereichen geschätzt, in Tonnen		
Verarbeitungsbereich	Alkylphenol/Tonnen	Nonylphenol/Tonnen
Verarbeitungsmenge insgesamt	20.000	14.000
davon verarbeitet:		
- zu Alkylphenol-Ethoxylat	13.500	11.500
darunter Export	9.000	
darunter Verbrauch in Deutschland	4.500	
- zu Alkylphenol-Harz	4.500	1.800
darunter Export	1.800	
darunter Verbleib in Deutschland	2.700	
- zu Antioxidantien, Additiven, Mineralölzusätzen u.ä.	2.000	800
darunter Export	1.000	
darunter Verbleib in Deutschland	1.000	

Quelle: Hüls 1996; Eigenerhebungen und -schätzungen

Von den 20.000 Tonnen Alkylphenol zur Weiterverarbeitung werden geschätzte 10 Prozent oder 2.000 Tonnen für die Produktion von Antioxidantien, Additiven sowie Öl- und Mineralölzusätzen etc. verbraucht. Es verbleiben 18.000 Tonnen Alkylphenole (AP), die im Verhältnis 3:1 zu Ethoxylaten (13.500 Tonnen) und zu Phenolharzen (4.500 Tonnen) als Hauptprodukten weiterverarbeitet werden.

Verfolgt man den Stoffstrom weiter, so zeigt sich, daß von den 20.000 Tonnen Alkylphenol, die in Deutschland weiterverarbeitet wurden, mit den entsprechenden Produkten (Ethoxylate, Alkylphenolharze, Additive etc.) mehr als die Hälfte (11.800 Tonnen) exportiert wurden und nur etwa 8.200 Tonnen in Produkten bzw. Zwischenprodukten im Inland verblieben. Diese Produkte werden z.T. einer weiteren Verarbeitungsstufe zugeführt, im Fall der Ethoxylate z.B. zur Herstellung von Emulsionspolymerisaten oder anderen Formulierungen, die als Endprodukte ihrerseits teils im Inland verbleiben, teils exportiert werden. Die entsprechenden Anteile werden weiter unten abgeschätzt (vgl. Tab. 43 und 44).

Andererseits gelangen über den Import von Fertigprodukten Alkylphenole bzw. deren Umsetzungsprodukte auf den Binnenmarkt. Der Gesamtverbrauch an Alkylphenol in entsprechenden Produkten, der für die Entsorgungs- und Emissionsmengen von Bedeutung ist, wird gleichfalls weiter unten geschätzt (vgl. Abschnitt 3.5 und Tab. 55).

Bei den Produkten sind die Ethoxylate sowie das Additiv Trisnonylphenylphosphit (TNPP) unter ökologischen Gesichtspunkten relevant, weil aus ihnen Nonylphenol (bzw. andere Alkylphenole) freigesetzt werden können. Bei den anderen Produkten (Additive, Phenolharze, epoxidierte Phenolharze etc.) ist das Alkylphenol chemisch umgesetzt bzw. fest in die Matrix eingebunden. Bei ihnen stellen sich aber Probleme unter den Gesichtspunkten Monomeren- bzw. Restmonomeregehalt und -freisetzung bei Herstellung/Weiterverarbeitung und aus Produkten.

Im folgenden werden die einzelnen Produktklassen (Additive; Alkylphenolharze; Alkylphenoethoxylate) gesondert betrachtet.

3.1 Antioxidantien, Additive, Öl- und Mineralölzusätze

Auf Basis von höheren Alkylphenolen werden eine Reihe von Additiven gewonnen. Von Bedeutung sind insbesondere mehrfachalkylierte Phenole, speziell die 2,6-Di-tert-Butylphenole (wie BHT, 2,6-Di-tert-Butylmethylphenol), die zu den weitverbreiteten Kunststoff-, Kautschuk- und Schmieröl-Additiven mit antioxidativer Wirkung gehören (Kurze 1974; Klemchuk 1985). Nonylphenol ist Bestandteil eines technisch und kommerziell bedeutenden Additivs, nämlich des Tris(nonylphenyl)phosphit. Nach Auskunft von Mineralöladditiv-Formulierern war Nonylphenol früher ein gängiges Additiv bei Schmierölen, wurde aber wegen der Toxizitätsdiskussion abgesetzt; Dodecylphenol spielt dagegen als Vorprodukt für Schmieröladditive nach wie vor eine Rolle (Chevron Chemical 1997).

Insgesamt werden zu solchen Zwecken nach Hersteller-Angaben maximal 2.000 Tonnen Alkylphenol verarbeitet, darunter geschätzte 800 Tonnen Nonylphenol. Bei hohen Export- und Importmengen bleibt die Bilanz etwa ausgeglichen, so daß für die weitere Betrachtung Produktion und Verbrauch gleichgesetzt werden können (vgl. Tab. 42).

BHT

BHT (2,6-Di-tert-Butylmethylphenol) ist ein weit verbreitetes Additiv zum Oxidationsschutz. Die westeuropäische Produktion liegt bei ca. 8.000 Tonnen; für den westeuropäischen Verbrauch spielt auch Importware eine Rolle. Der Verbrauch in Deutschland wird auf über 2.000 Tonnen geschätzt. Die bedeutendsten Anwendungsbereiche sind Schmierstoffe, Kunststoffe und Gummi/Kautschuk. Kleinere Mengen gehen in Futtermittel, Lebensmittel, Farben, Pharmaprodukte u.ä. (Helm 1997; Raschig 1997).

Tris(nonylphenyl)phosphit

Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP; CAS-Nr. 26523-78-4) ist eines der wenigen Organophosphit-Additive, die für Lebensmittelkontakt zugelassen sind (vgl. z.B. Irgastab CH 55 1997). Es wird im „low-cost“-Bereich schon seit über 40 Jahren hauptsächlich in PVC-Rezepturen als Co-Stabilisator und als Verarbeitungshilfe (bei

Hart-PVC) eingesetzt, ferner bei Polyolefinen, die z.T. zu Polypropylen-Folien weiterverarbeitet werden, bei geschäumten Kautschuken und in geringem Maße in Kunststoff-Lacken, Schmierstoffen u.ä. TNPP verbessert die Wärme- und Bewitterungsstabilität von Kunststoffen. Kleinere Mengen dienen auch als Zwischenprodukte, die umgeestert werden. (Klemchuk 1985; CIBA 1997; General Electric 1997; Witco 1997)

Der Absatz von TNPP in Europa wird für 1995 auf etwa 2.000 Tonnen, in der Bundesrepublik auf rd. 500 Tonnen geschätzt (CIBA 1997; Elf Atochem 1997; General Electric 1997; Witco 1997). Die Relation deckt sich recht gut mit dem deutschen PVC-Anteil an der europäischen Produktion, die bei rd. einem Viertel liegt (Wrede 1995). Der deutsche Markt wird im wesentlichen von drei Herstellern beliefert, die teils im In-, hauptsächlich aber im Ausland produzieren (Elf Atochem/Düsseldorf; General Electric/Rüsselsheim; CIBA Additive/Lampertheim). Der größte Teil der in der Bundesrepublik verbrauchten 500 Tonnen TNPP geht in Stabilisatormischungen, in denen das TNPP nicht besonders ausgewiesen ist (sog. „verdeckter Markt“).

Die inländische Produktion von TNPP liegt bei geschätzten 300 Tonnen. Export (Annahme: zwei Drittel der Produktion) und Import sind hoch. Letzterer dürfte den Inlandsbedarf zu 80 Prozent abdecken. Die Rohware (Nonylphenol) für die Inlandsproduktion für TNPP wird hier der deutschen Produktion zugerechnet. Das Nonylphenol macht etwa 95 Gewichtsprozent vom TNPP aus.

Wie für organische Phosphite generell gilt auch für TNPP, daß es sich relativ leicht zersetzt. Die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungsklasse nimmt mit steigender Wirkung als Stabilisator zu (Pauquet 1996), was speziell auch auf TNPP zutrifft (Klemchuk 1985). Nonylphenol kann also aus TNPP freigesetzt werden. Zudem enthält TNPP in geringem Maße freies Nonylphenol (1 - 6 Prozent; Böhme 1997).

Als Additiv ist TNPP nicht in die Matrix eingebunden. Über sein Migrationsverhalten liegen nach Herstellerangaben keine systematischen Kenntnisse vor. Grundsätzlich bestimmt das Umgebungsmilieu über das Ausmaß der Migration. Während TNPP faktisch keine Affinität zum wäßrigen Milieu hat, erfolgt ein ausgeprägter Übergang z.B. in organische Lösemittel. Dabei ist jedoch nur das oberflächennahe TNPP mobil.

Zu bedenken bleibt auch die Möglichkeit einer alterungsbedingten Freisetzung aus Kunststoffen. Da die Funktion von Antioxidantien darin besteht, Energiestöße und Sauerstoffangriffe zu absorbieren und dadurch den Kunststoff, dem sie beigegeben sind, vor Alterung zu schützen, werden sie sukzessive zerstört. Dabei entstehen normalerweise aber nicht die Edukte, sondern kleinere Molekül-Bruchstücke. Insofern ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß die Alterung des Kunststoffes zu einer zusätzlichen TNPP-Freisetzung (neben Migration und hydrolytischer Spaltung) führt.

Die aus TNPP freigesetzte Menge Nonylphenol kann hier nicht abgeschätzt werden; sie dürfte aber, gemessen an der eingesetzten Menge, nicht sehr groß sein.

Nonylphenol

In geringen Mengen (kg-Bereich) wird Nonylphenol beim Labor-Nachweis von Heizöl als Hilfschemikalie verwendet. Bei der Kontrolle von dunklen Heizöl-Typen wird es der Analyse beigegeben, um ein Übergehen der dunklen Färbung in die ausgeschüttelte Marker-Phase zu verhindern.

3. 2 Alkylphenolharze

Durch Kondensation von Alkylphenolen mit Formaldehyd gewinnt man Alkylphenolharze. Es handelt sich sowohl um Novolake wie um selbsthärtende Resole zur Weiterverarbeitung (Hesse 1991; Bakelite 1997; Vianova 1997). Etwa 4.500 Tonnen der Alkylphenole gehen in den Phenolharz-Strang. Bezogen auf das Phenolharz macht der Alkylphenol-Gehalt etwa 85 Prozent aus.

Der Anteil der Nonylphenol- an den Alkylphenolharzen beträgt nach Auskunft von inländischen Phenolharzherstellern etwa 40 Prozent (1.800 Tonnen; vgl. Tab. 43).

Beim fertigen Phenolharz ist der Exportanteil, gemessen am Durchschnitt der Chemiebranche (rd. 50 Prozent), relativ niedrig. Wir rechnen mit einer Exportrate von 40 Prozent. Demnach werden von den 4.500 Tonnen AP-Ausgangsprodukten etwa 1.800 Tonnen ins Ausland exportiert, und 2.700 Tonnen verbleiben in Deutschland (vgl. Tab. 42). Der Import gleicht den Export jedoch aus, so daß von einem inländischen Verbrauch zur Weiterverarbeitung in der Größenordnung von 4.500 Tonnen ausgegangen werden kann.

Tab. 43: Alkylphenole in Phenolharzen, 1995			
in Tonnen, geschätzt			
Alkylphenolverwendung	insgesamt/ Tonnen	Nonylphenol -Harze/t	andere Harze/t
Alkylphenol zur Weiterverarbeitung	20.000		
davon in Phenolharze	4.500	1.800	2.700
darunter in:			
- Gummi	2.500	1.250	1.250
- Klebstoffe	1.400	250	1.150
- Lacke	600	300	300

Quelle: Bakelite 1997; Vianova 1997; Eigenschätzungen

Die Anwendungsbereiche und jeweiligen Anwendungsmengen von Alkylphenolharzen werden auf Grundlage von Auskünften der relevanten Produzenten in Tab. 43 zusammengefaßt.

Gummiindustrie: Da nichtvulkanisierte Kautschukmischungen oft nicht genügend klebrig sind und zu wenig aneinander haften, nimmt man reine Alkylphenolharze (Novolake; hauptsächlich Octylphenolharze) als Klebrigmacher oder „Tackifier“ für mehrlagige Gummi- bzw. Kautschukprodukte wie z.B. Autoreifen. Etwa 90 Prozent der

Phenolharzanwendung in der Gummiindustrie entfällt auf Klebrigmacher. Sie werden in fester Form (sog. Brocken, „lumps“) geliefert. Ferner dienen Alkylphenolharze in der Branche zur Modifikation von Verstärkerharzen und als Vulkanisationsharze (Vernetzerharze auf Butyl- und Octylphenolbasis). Der Gesamtabsatz wird für die Bundesrepublik auf etwa 2.500 Tonnen geschätzt, davon etwa 50 Prozent Nonylphenolharze.

Klebstoffindustrie: Alkylphenolharze werden zur Steigerung von Klebrigkeit, Binde- und Wärmefestigkeit von Klebmassen und als Spezialklebstoffe im Leichtbau, speziell der Luftfahrt (Endlich 1997), eingesetzt. Hier dominieren Butylphenolharze. Der Gesamtabsatz wird auf 1.400 Tonnen geschätzt. Lieferform: feste Resole. Der Markt ist jedoch rückläufig, da es sich hier um lösemittelhaltige Klebstoffe handelt, die allmählich substituiert werden.

Lackindustrie: Alkylphenolharze (flüssige Resole) fungieren als Lackzusätze, speziell als Härter für Epoxidharze. Kombinationen von Phenol- mit Epoxidharzen gelten als besonders chemikalien- und lösemittelbeständig und haben daher seit langem vor allem bei sterilisationsfähiger Innenlackierung von Konserven und Tuben (sog. „Goldlacke“; Goldschmidt et. al. 1984) breite Anwendung gewonnen. Der Phenolharz-Anteil bei solchen Lacken für die Innenbeschichtung von Emballagen beträgt bis zu 30 Prozent vom Festlack. Alkylphenolharze sind hier lebensmittelrechtlich zugelassen. Nonylphenol wird in einer Größenordnung von ca. 300 Tonnen für Phenolharze verarbeitet, die als Härter für Innenlacke von Konserven u.ä. Metallverpackungen gebraucht werden.

Der Restmonomeregehalt bei Alkylphenolharzen (sowohl flüssige wie feste Ware), die zur Weiterverarbeitung an die Gummi-, Lack- und Klebstoffindustrie geliefert werden, liegt in der Größenordnung von 1 bis < 5 Prozent (Vianova 1997).

Die Phenolharzproduktion ist abwasserkritisch. Sie verursacht große Abwassermengen (Waschwässer). Diese Abwässer enthalten Lösemittel, Formaldehyd, Restmonomere u.a. Der produktionsbedingte Verlust vom eingesetzten Alkylphenol beträgt im Normalbetrieb etwa 1 - 3 Prozent. Neben der biologischen Abwasserreinigung gehören die Rückführung von Abwässern zur (externen) Entharzung und die Abwasserverbrennung zu den branchenüblichen Entsorgungswegen. Abluftprobleme bezüglich Alkylphenolen treten demgegenüber nicht auf. (Hesse 1991; Bakelite 1997; Vianova 1997).

3.3 Alkylphenoethoxylate: Verbrauchstrend und Verwendungsstruktur

Da die in der Umwelt gefundenen Alkylphenole bzw. Nonylphenole hauptsächlich aus ihren Ethoxylaten stammen, ist der Ethoxylat-Strang von besonderer Bedeutung und verdient eine genauere Betrachtung.

3.3.1 Alkylphenol/Alkylphenoethoxylate - Ausgangsmengen

Etwa 13.500 Tonnen Alkylphenole wurden in der Bundesrepublik zu ca. 37.500 Tonnen Alkylphenoethoxylat umgesetzt. (Der Kalkulation liegt die Annahme zugrunde, daß das Alkylphenol im Durchschnitt 36 Gewichtsprozent der Alkylphenoethoxylate ausmacht.)

Allgemein wird angenommen, daß bei den Ethoxylaten rd. 85 Prozent auf Nonylphenoethoxylat entfallen. Dementsprechend gehen etwa 11.500 Tonnen Nonylphenol in den Ethoxylierungsstrang, eine Größenordnung, die mit den anderen Verbrauchsschätzungen (ca. 1.800 Tonnen Nonylphenol für Alkylphenolharze, vgl. Tab. 43, und einigen hundert Tonnen für sonstige Anwendungen, vgl. Tab. 42) übereinstimmt.

Tab. 44: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Deutschland, 1995		
in Tonnen; ohne Importe		
Verarbeitungsstufe	Alkylphenol/Tonnen	Alkylphenoethoxylat/Tonnen
Gesamt-Input/Output der Ethoxylierung	13.500	37.500
davon Export als Ethoxylat	9.000	25.000
davon Weiterverarbeitung nach Ethoxylierung	4.500	12.500

Quelle: Tab. 42; Eigenberechnung

Rd. zwei Drittel der Ethoxylate oder 25.000 Tonnen wurden exportiert. 12.500 Tonnen APEO verblieben dagegen in Deutschland zur Weiterverarbeitung in Endprodukte. Im exportierten Alkylphenoethoxylat waren 9.000 Tonnen umgesetztes Alkylphenol enthalten, in dem in der Bundesrepublik weiterverarbeiteten Drittel der APEO-Produktionsmenge dagegen 4.500 Tonnen Alkylphenol (vgl. Tab. 42), darunter ca. 4.000 Tonnen Nonylphenol. Die Importmenge an ethoxyliertem Alkylphenol ist sehr gering (sie wird mit ca. 100 Tonnen angegeben, in denen knapp 40 Tonnen Alkylphenol verarbeitet sind; in Tab. 44 und Tab. 46 vernachlässigt).

3.3.2 Hauptanwendungen: Trend und Branchenaufschlüsselung

Mit ihren ebenso hydrophoben wie hydrophilen Eigenschaften und ihrer ausgeprägten Neigung zur Adsorption an Grenzflächen (z.B. Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzflächen) gehören die Alkylphenoethoxylate zu den oberflächenaktiven nichtionischen Tensiden.

Trend

Stache (Tensid-Taschenbuch) führte 1990 für den deutschen Markt 22 Anbieter von Nonylphenoethoxylaten mit insgesamt über 220 Produkten auf, die als Wirkstoffe und Formulierungshilfsmittel für folgende Anwendungsbereiche angeboten wurden:

- Wasch- und Reinigungsmittel (Haushalts- und Industriereiniger);
- Kosmetik, Lebensmittel, Pharma;

- Landwirtschaft und Pflanzenschutz;
- Textil- und Lederhilfsmittel;
- Kunststoffverarbeitung, Farben, Lacke, Klebstoffe;
- Metallverarbeitung und Galvanotechnik;
- Erdölförderung, Bergbau, Straßenbau, Flotation;
- Mineralölindustrie.

Wegen ihrer technischen und kommerziellen Vorzüge (billig und wirkungsvoll) werden APEO als Emulgatoren, als Dispergier- und Benetzungsmittel nach wie vor in den verschiedensten Bereichen eingesetzt (vgl. Tab. 46). Die Verbrauchs-Tendenz ist jedoch rückläufig. Die Selbstverpflichtung der Industrieverbände von 1986 (s.u.) sah eine Reduktion des APEO-Verbrauchs um fast 60 Prozent innerhalb von 6 Jahren vor. Dieser Trend gilt auch für einige Auslandsmärkte. Aus Skandinavien wird eine Verminderung des NPEO-Verbrauchs zwischen 1988 und 1995 um rd. 40 Prozent berichtet (Nordic Council 1996, S. 115). Zugleich hat sich die Verwendungsstruktur (bezogen auf den Verbrauch in der Bundesrepublik) gegenüber Ende der 80er Jahre bedeutend verändert.

Reduktionsverpflichtung der Industrieverbände 1986

Der Verbrauchsrückgang und die Veränderung der Verbrauchsstruktur ergeben sich in erster Linie aus der 1986 eingegangenen Selbstverpflichtung der zuständigen Industrieverbände (TEGEWA und andere) zu einer stufenweisen Substitution von APEO in Produkten, welche unter das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG) von 1975 fielen. Auslöser war die Diskussion um die Gewässer-Toxizität von APEO.

Die Verbände gingen für 1985 von einem APEO-Einsatz in der damaligen Bundesrepublik einschl. Berlin (West) von 17.000 Tonnen aus. Davon gelangten nach ihrer Einschätzung 12.000 Tonnen - das waren über 70 Prozent - ins Abwasser.

Von den 12.000 Tonnen abwassergängigen APEO entfielen nach Unterlagen der Verbände 4.500 Tonnen auf Haushaltswasch- und -reinigungsmittel und 7.500 Tonnen auf den industriellen Bereich. Von letzteren waren 5.300 Tonnen abwassergängige APEO in Produkten enthalten, die unter das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz fielen, und 2.200 Tonnen in sonstigen Produkten.

Demnach ergab sich eine zu reduzierende APEO-Menge oder Abwasserfracht von 9.800 (4.500 plus 5.300) Tonnen. Diese Menge sollte im Rahmen eines Stufenplans innerhalb von sechs Jahren bis auf 300 - 400 Tonnen industrielle Reinigungsmittel für die Lebensmittel- und metallverarbeitende Industrie substituiert werden. Das Reduktionsziel sah mithin den Wegfall von 9.500 Tonnen APEO vor, was 56 Prozent der 1985 eingesetzten 17.000 Tonnen APEO oder 79 Prozent der 12.000 Tonnen abwassergängigen APEO entsprach (vgl. Tab. 45).

Tab. 45: APEO-Substitutionsverpflichtung der Industrieverbände von 1986 in Tonnen APEO-Verbrauch 1985	
APEO-Verwendungsbereich	Zu substituierende Verwendungsmenge aus 1985/Tonnen APEO
Haushalts-Wasch- und -Reinigungsmittel, Reinigungsmittel für gewerbliche Wäschereien ¹	2.200
Haushaltsreinigungsmittel ² darunter	2.300
- Haushaltsreiniger	1.300
- als Aerosol abgefüllte Reiniger	300
- Desinfektionsreiniger	700
Industriereiniger ³ darunter	5.000
- Netz- und Waschmittel Textilindustrie	2.000
- Leder- und Pelzhilfsmittel, Papierhilfsmittel, Textilhilfsmittel, Industriereiniger	3.000
Insgesamt	9.500

Quelle: Industrieverbände 1986a und b; DAGS 1987

¹ Selbstverpflichtung IKW (Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.);

² Selbstverpflichtung IPP (Industrieverband Putz- und Pflegemittel e.V.);

³ Selbstverpflichtung Fachvereinigung Industriereiniger im VCI e.V. und TEGEWA (Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoffindustrie e.V.)

Die freiwillige Selbstverpflichtung der Industrieverbände bezieht sich jedoch nur auf Produkte, die unter das WRMG fallen. Insofern erfaßt sie bedeutende Eintragsquellen von Alkylphenoethoxylaten in die Umwelt nicht. Gemessen an der Verwendungsmenge von 1985 blieben 45 Prozent oder 7.500 Tonnen eingesetzte APEO von der Selbstverpflichtung unberührt.

Von diesen 7.500 Tonnen APEO war nach Aussage der Industrieverbände ein Drittel (2.500 Tonnen) abwassergängig. Diese 2.500 Tonnen setzten sich zusammen aus 300 - 400 Tonnen Industriereiniger, die als vorläufig nicht substituierbar galten, sowie 2.200 Tonnen APEO in Produkten, die im Industriebereich eingesetzt wurden und nicht unter das WRMG fielen. Bei der Mengenangabe ist zu berücksichtigen, daß die Industrieverbands-Mitglieder nicht den gesamten Markt, sondern nur etwa 90 Prozent davon abdeckten.

Auswertung von Rahmenrezepturen. Dem Umweltbundesamt liegen ca. 40.000 Rahmenrezepturen für Wasch- und Reinigungsmittel vor. Eine EDV-Auswertung mit Stand Januar 1993 ergab einen geschätzten APEO-Gehalt von 3.400 bis 4.000 Tonnen (UBA 1993). 28 Prozent davon entfielen auf Industriereiniger (Metall), 20 Prozent auf die Textilindustrie, 8 Prozent auf Fahrzeugreinigung als größte Verbraucher. Gegen diese Schätzung wandte die Industrie u.a. ein, daß viele der Rahmenrezepturen veraltet und Änderungen nicht nachgemeldet oder nicht registriert worden seien. Eine Überprüfung des bereinigten Datenbestandes Ende 1994 ergab noch eine Menge von

1.100 - 1.700 Tonnen APEO. Auch dagegen wurden vergleichbare Vorbehalte geltend gemacht (UBA 1996; TEGEWA 1996).

Nach Auskunft des DAGS (Deutscher Ausschuß für Grenzflächenaktive Stoffe im VCI) werden seit 1992 von den an die Vereinbarung gebundenen Verbandsunternehmen APEO in den entsprechenden Produkten in der Bundesrepublik nicht mehr eingesetzt (DAGS 1996). Ob in Produkten nichtverbandsgebundener Unternehmen sowie in Importen APEO enthalten sind, weiß der DAGS nicht, vermutet es aber (TEGEWA 1996).

Die für 1995/96 gültigen Lieferprogramme von APEO-Produzenten wiesen als Anwendungsgebiete ihrer jeweiligen Produkte ausdrücklich die Herstellung von Reinigern und Textilhilfsmitteln aus, also von Produkten, die unter den Reduktionsplan fallen. Um nur einige Beispiele zu nennen:

- BASF AG (BASF Erzeugnisse 1994), Lutensol AP-Marken [Alkylphenoethoxylate], ausgewiesen für die Herstellung von Reinigungsmitteln und als Netz-, Dispergier- und Emulgiermittel für technische Anwendungen;
- Hüls AG (Hüls/GFB Tenside 1996), Marlophen-Marken [Nonylphenol-Ethoxylate], ausgewiesen für die Herstellung von lösemittelhaltigen Reinigern, von sauren, neutralen und alkalischen Reinigungsmitteln, von pastösen Reinigungsmitteln, als Bindemittel und Trägermaterial für feste Reinigungsmittel wie z.B. WC-Sticks, für die Herstellung von Textilhilfsmitteln und zur Wachs-Emulgation;
- Wall Chemie (Wall Chemie [1996]), Walloxen NO-Marken [Nonylphenolpolyethylenglykoether], ausgewiesen u.a. als Emulgatoren für Mineralöle und Pflanzenschutzmittelformulierungen, als Dispergier- und Netzmittel für Industriereiniger, als universelle Tenside für Leder-, Papier- und Textilhilfsmittel, als Trägermaterial für feste Reinigungsmittel (WC-Steine);
- Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. (Zschimmer & Schwarz 1995), Mulsifan-Marken [Alkylarylpolyglykoether] für die Textilhilfsmittelindustrie, Metallbearbeitung, chemisch-technische Produkte, als Lösungsvermittler für Riechstoffe und ätherische Öle u.a.

Als Ausgangspunkte für die APEO-Verbrauchsschätzung für 1995 sind also zu konstatieren einerseits eine eindeutig rückläufige Tendenz im APEO-Verbrauch (WRMG- und andere Produkte), andererseits die begrenzte Reichweite und partielle Nichtberücksichtigung der industriellen Reduktionsverpflichtung mit Bezug auf die Versorgung des deutschen Marktes. Insofern ist für 1995 ein vermindertes, nach wie vor aber bedeutender APEO-Verbrauch bei weiter rückläufiger Tendenz zu erwarten.

3.3.3 APEO-Verbrauchsschätzung für 1995

Es war weiter oben anhand der Angaben der herstellenden Industrie festgestellt worden, daß 1995 in der Bundesrepublik ca. 12.500 Tonnen APEO zur Weiterverarbeitung verblieben (vgl. Tab. 44). Im folgenden wird eine Verbrauchsübersicht zu APEO gegeben, die von der Produktion („Produktionsverbrauch“) und der Verwendung („Produktverbrauch“) APEO-haltiger Produkte in der Bundesrepublik ausgeht.

Wegen der Vielfalt der Produkte, wegen der starken Veränderungen, die sich auf dem APEO-Markt in der Berichtszeit vollzogen haben und wegen der Unübersichtlichkeit hinsichtlich der Export-Import-Ströme kann zwar nur mit Schätzungen gearbeitet werden und ist eine Vollständigkeit der Angaben nicht möglich. Die Notwendigkeit einer Betrachtung von der Seite der APEO-Verwendung in Produkten ergibt sich jedoch schon daraus, daß diese Produkte den wichtigsten Eintragspfad für Alkyl- bzw. Nonylphenoethoxylate und Alkylphenol bzw. Nonylphenol in die Umwelt darstellen.

Die Übersicht stützt sich auf Auskünfte der Hersteller von Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten, auf eine Schätzung des DAGS vom November 1996, die auf Angaben der APEO-Hersteller beruht, sowie auf Erhebungen bei Unternehmen der Anwenderbranchen und den sie beliefernden Unternehmen.

Gesamtverbrauch

Vorab kann bemerkt werden, daß sich die Angaben von Alkylphenol- und APEO-Herstellern, von DAGS und von anwendender Industrie hinsichtlich der Größenordnung des inländischen Gesamtverbrauchs (Produktionsverbrauch) weitgehend decken - sie liegen zwischen 10.000 und 13.000 Tonnen APEO für 1995 - und daß Unsicherheiten nur bei der Bestimmung der Verwendungsmengen in einzelnen Anwendungsfeldern bestehen. Die Abfrage bei einer Vielzahl von Unternehmen aus Branchen, in denen APEO-haltige Produkte Verwendung finden, ergab insgesamt eine etwas größere Verwendungsmenge als vom DAGS geschätzt, wobei sich die anhand der Unternehmensbefragungen hier zusammengestellte Menge mit der Ausgangsmenge von 12.500 Tonnen APEO bzw. 4.500 Tonnen zu APEO umgesetztem Alkylphenol, die aus den Angaben der Hüls AG erschlossen wurde (vgl. Tab. 42 und 44), weitgehend deckt. Zugleich bestätigte sich der auch aus anderen Untersuchungen bekannte Sachverhalt, daß die herstellende Industrie bei Produkten, die in eine Vielzahl von Verwendungen gehen und dabei mehreren Verarbeitungsschritten unterliegen, gleichfalls nur grobe Kenntnisse über die endgültigen Verwendungszusammenhänge hat.

Tab. 46 gibt für 1995 einen zusammenfassenden Überblick zu den im einzelnen in den folgenden Abschnitten zu besprechenden Anwendungen. Wiedergegeben wird der geschätzte Produktionsverbrauch für die Herstellung von Produkten, die teils im Inland verbraucht, teils exportiert werden.

Die Masse der APEO wird als Emulgatoren verwendet. Rund die Hälfte des Einsatzes entfiel auf die Herstellung von Emulsionspolymerisaten, d.h. auf Kunststoffbeschichtungen, Farben/Lacke, Klebstoffe, Dichtungsmassen u.ä. Produkte auf Basis von Styrol-Butadien, Styrol-Acrylat, reinen Acrylat- bzw. PVC-Dispersionen. Dies ergibt sich auch aus der Übersicht des DAGS, derzufolge ebenfalls 50 Prozent des Gesamtverbrauchs auf Emulsionspolymerisate entfielen.

Hinsichtlich der anderen Anwendungsbereiche nennt der DAGS neben der Herstellung von Agrochemikalien (ca. 5 Prozent der Anwendungsmenge) folgende Industriezweige, allerdings ohne Quantifizierung: Textilhilfsmittelindustrie, Metallindustrie, Farben- und Lackindustrie, Kunststoffindustrie, Bergbauindustrie, Mineral- und Mineralölindustrie, Zellstoff- und Papierindustrie sowie die Bauindustrie, wobei hervorgehoben wird, daß

diese Anwendungen nicht unter die freiwillige Verzichtserklärung fallen. Diese Struktur deckt sich ebenfalls mit den Angaben in Tab. 46.

Tab. 46: Verwendungsstruktur von Alkylphenoethoxylaten, 1995		
Produktionsverbrauch in Tonnen, geschätzt; ohne Importe		
Verbrauchsbereich	APEO/Tonnen	Prozent
1 Emulgatoren für Emulsionspolymerisate darunter Export	6.200 3.000	49
2. Emulgatoren in Pestiziden darunter Export	725 425	6
3. Bauchemie darunter Export	1.000 120	8
4. Produkte der Mineralölindustrie	750	6
5. Sonstige Anwendungsbereiche		
- Ölförderung/Offshore-Industrie darunter Export	1.000 900	8
- Textil- und Lederhilfsmittel darunter Export	2.500 2.250	20
- Industriereiniger	100	1
- Hilfsmittel für Kunststoffe, Farben, Lacke	200	2
- Hilfsmittel für Zellstoff- und Papierindustrie	100	1
- Flockungshilfsmittel für Kläranlagen	210	2
- Medizinische/veterinärmedizinische Produkte	60	< 1
6. Insgesamt (gerundet) darunter Export	12.800 6.700	100

Quelle: DAGS 1996; Hager 1996; Hüls 1996; Eigenberechnungen (sh. Text). Z.T. ohne Import von APEO in Produkten.

APEO fungierten nach den weiter unten im einzelnen wiedergegebenen Erhebungen zu rd. 50 Prozent als Formulierungshilfsmittel bei der Herstellung von Agrochemikalien (Pestiziden), von Bauchemikalien (Betonzusatz- und Formtrennmittel, Hilfsmittel für Wachs- und Bitumenemulsionen), von Mineralölprodukten (Kühlschmierstoffe, Motorenöle), als Hilfsstoffe für die ölfördernde Offshore-Industrie, als Bestandteil von Textil- und Lederhilfsmitteln sowie als Hilfs- und Wirkstoffe in einer Reihe anderer, untergeordneter Verwendungszusammenhänge.

Vergleicht man Tab. 46 und Tab. 41 (Nonylphenoethoxylat-Verbrauch in Westeuropa, nach Verbrauchsbereichen), so weicht die Verbrauchsstruktur in Deutschland von der westeuropäischen deutlich ab. Dies hängt nicht nur mit dem APEO-Verzicht im Wasch- und Reinigungsmittelsektor zusammen, auf den im europäischen Rahmen 1995 ein beträchtlicher Teil des APEO-Verbrauchs entfiel, sondern auch mit deutlich niedrigeren Verbrauchsanteilen in anderen Bereichen, z.B. bei Agrochemikalien und Textil- und Lederhilfsmitteln. Der Gesamtverbrauch in Deutschland liegt bei etwa einem Viertel des westeuropäischen Verbrauchs, wenn man den Sonderbereich Wasch- und Reinigungsmittel außer acht läßt. Insofern ist die Größenordnung durchaus plausibel.

Produktions- und Produktverbrauch

Bei einem Produktionsverbrauch von rd. 12.800 Tonnen wird die Exportmenge auf etwa 6.700 Tonnen geschätzt. Damit ergibt sich rechnerisch ein Inlandsverbrauch in der Größenordnung von rd. 6.000 Tonnen APEO in Produkten ohne Importware; letztere wird auf 1.800 Tonnen geschätzt, die zu addieren sind. Bei den Emulsionspolymerisaten wird ein Exportanteil von 50 Prozent, bei den APEO in formulierten Pestiziden von etwa 60 Prozent angenommen. Hohe Exportanteile von 90 Prozent sind anzunehmen für die Offshore-Produkte und Textil- und Lederhilfsmittel, gering ist die Ausfuhr demgegenüber bei bauchemischen Produkten (10 Prozent).

In den 12.800 Tonnen im Inland zu Produktionszwecken verbrauchten APEO waren etwa 4.500 Tonnen umgesetztes Alkylphenol (36 Prozent) bzw. 4.000 Tonnen Nonylphenol (rd. 90 Prozent des Alkylphenols) enthalten.

Der Inlandsverbrauch von APEO in Produkten wird auf rd. 8.000 Tonnen geschätzt. Er ergibt sich aus den in Tab. 46 zusammengestellten Verwendungen von etwas über 6.000 Tonnen sowie einer Einfuhr von ca. 1.800 Tonnen, die hauptsächlich auf APEO in importierten Emulsionspolymerisaten entfällt.

Diese 8.000 Tonnen APEO (Verbrauch in Produkten) entsprechen etwa dem APEO-Verbrauch des Jahres 1985, vermindert um die damals zu substituierende Menge APEO, die in abwasserrelevanten Verwendungen enthalten waren (vgl. Abschnitt 3.3.2).

Ein Blick auf die in Tab. 46 wiedergegebene Verwendungsstruktur zeigt, daß ohne Pestizidformulierungshilfsmittel, Offshore-Chemikalien usw. und ohne diffuse Emissionen aus anderen Verwendungen in Gewässer mindestens 800 Tonnen APEO (10 Prozent der Gesamtmenge) 1995 als abwasserrelevant einzustufen waren. Der als Kläranlageneintrag zu rechnende Teil des Gesamtverbrauchs in Produkten ist etwas geringer (vgl. Abschnitt 5.2), weil ein Teil der freigesetzten APEO anders (z.B. über Altöl) entsorgt wird.

Der geschätzte Inlandsverbrauch von 8.000 Tonnen APEO in Produkten enthält ca. 2.900 Tonnen Alkyl- bzw. 2.600 Tonnen Nonylphenol.

3.4 Alkylphenoethoxylate: Verwendungsstruktur nach Produkten und Branchen

Im folgenden werden die einzelnen Verwendungsbereiche gesondert betrachtet.

3.4.1 Emulsionspolymerisate

1995 wurden Alkylphenoethoxylate als Emulgatoren bei der Herstellung von Emulsionspolymerisaten in einer Größenordnung von mehr als 6.000 Tonnen eingesetzt. Die APEO-Anwendung betrifft insbesondere Emulsionspolymerisate auf Basis von Styrol-Butadien und Styrol-Acrylat, beschränkt sich aber nicht auf diese Polymere, sondern findet sich auch in reinen Acrylat- oder PVC-basierten Systemen

(BASF 1997a). Es handelt sich dabei um Kunststoffbeschichtungen, Farben, Lacke, Klebstoffe, Dichtungsmassen u.ä. Produkte.

Die Übersicht stützt sich bei der Abschätzung des Gesamtverbrauchs auf die Erhebung des DAGS für 1995 für StyrolAcrylat- (ein Drittel) und Styrol-Butadien-Polymerisate (zwei Drittel der Gesamtmenge nach DAGS-Schätzung), sowie auf die im nachstehenden Abschnitt (3.4.1.1) wiedergegebenen Daten zu APEO bei Dispersionsfarben und -lacken.

Bei den Emulsionspolymerisaten handelt es sich um Dispersionen mit einem Emulgator-Anteil, der durchschnittlich bei ca. 1,5 Gewichtsprozent liegt. Bezugsgröße für die Mengenabschätzung ist die Dispersion, nicht das fertige Endprodukt - im Fall von Lack also der Polymeranteil und nicht der Naßlack. Die „European Polymer Dispersion and Latex Association“ (EPDLA) sprach 1995 von durchschnittlich 1,5 Prozent APEO-Anteil in entsprechenden Dispersionen (EPDLA 1995). Jedoch handelt es sich weder bei allen Emulgatoren um APEO, noch enthalten alle Dispersionen APEO. Im Fall von Dispersionsfarben und -lacken sind dies nur etwa 30 Prozent.

Dispersionsfarben und -lacke stellen einen Haupt-Anwendungsbereich von APEO dar. Zur Abschätzung des APEO-Verbrauchs bei Emulsionspolymerisaten gehen wir auf diesen Bereich etwas näher ein.

3.4.1.1 Dispersionsfarben und -lacke

Alkylphenoethoxylate dienen bei Farben und Lacken als Emulgatoren und Dispergiermittel, die die Polymere (Bindemittel) und die unlöslichen Pigmente in Lösung zu bringen, insbesondere aber Polymerdispersionen lagerstabil zu halten haben. APEO fungieren in der Farben- und Lackindustrie auch als Glanzgeber, Verlaufmittel und ähnliche Zusätze, die zu einer optimalen Ausbildung des Lackfilms beitragen, indem sie ein Ausflocken von Partikeln bei der Filmbildung verhindern.

Die Bindemittel werden als feine Tröpfchen emulgiert. Sie laufen beim Anstrich zusammen und bilden einen Film, in dem die Emulgatoren eingebunden sind. Als Dispergiermittel wirken die APEO durch Benetzung der Pigment-Oberfläche (Verdrängung der Luft von der Pigment-Oberfläche und Adsorption), sie tragen zur Zerkleinerung der Pigmente bei und sie stabilisieren die Dispersion, indem sie eine Reagglomeration der Teilchen verhindern. Nonylphenoethoxylat (NPEO-10) ist mit einem Anteil von 80 - 85 Prozent das derzeit verbreitetste APEO in der europäischen Lackindustrie (BASF 1997a; Cray Valley 1997).

Etwa die Hälfte der Emulgatormenge bei Dispersionsfarben und -lacken entfällt auf APEO, jedoch mit rückläufiger Tendenz (BASF 1997a). Wegen der Gewässertoxizität und Abbauproblematik bei alkylphenolbasierten Produkten sind nicht nur im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel, sondern auch bei nichtionischen Emulgatoren für andere Anwendungszweige aromatenfreie Ersatzstoffe entwickelt worden. Für APEO sind dies hauptsächlich Fettalkoholethoxylate (Henkel 1996; Baumann et al. 1997; Bieleman 1996). (Auch Alkylphenoethersulfate, die hervorragende Emulgatoren für

Vinylester- und Styrol-Acrylat-Copolymer-Dispersionen darstellen, können durch Fettalkoholethersulfate ersetzt werden.)

Nach Auskunft von Dispersions- und von Farben-Herstellern enthalten gegenwärtig rd. 30 Prozent aller Dispersionsfarben und -lacke APEO als Emulgatoren und Additive. Der APEO-Anteil liegt bei 1 - 1,5 Prozent, bezogen auf die fertige Dispersion (Festkörper). Der Festkörper(Polymer-)gehalt ist bei den einzelnen Farben und Lacken sehr unterschiedlich. Wir gehen von den in Tab. 47 dargestellten Polymeranteilen aus.

Tab. 47: Dispersionsfarben und -lacke 1995: Produktionsmenge und Polymer-Gehalt				
in Tonnen und Prozent; Polymeranteil geschätzt				
	Lacke	Innenfarben	Außenfarben	Grundierungen
Produktionsmenge/Tonnen	37.375	472.631	154.157	67.041
Polymeranteil (fest)/Prozent	25	5	15	12
Polymeranteil (fest)/Tonnen	9.344	23.632	23.124	8.045

Quelle: Stat. BA 1996; BASF 1997a; Eigenberechnung

Der zusammengefaßte Polymeranteil der in der Bundesrepublik 1995 produzierten Dispersionsfarben und -lacke lag etwa bei 64.000 Tonnen. Ein knappes Drittel (30 Prozent) dieser Farben enthält APEO in der Größenordnung von 1 - 1,5 Prozent ihres Polymeranteils (Cray Valley 1997). Die Gesamtmenge liegt demnach zwischen 1.900 und 2.900 Tonnen (Mittelwert 2.400 Tonnen). 80 Prozent davon entfallen auf Nonylphenoethoxylat (ca. 1.900 Tonnen) und 20 Prozent auf Octylphenoethoxylat (rd. 480 Tonnen).

Nach Auskunft des Lackverbandes ist bei Dispersionslacken und -farben mit einer Exportrate von ca. 20 Prozent und einem Import von 10 - 15 Prozent zu rechnen. Der Inlandsverbrauch liegt demnach nur wenig unter der Inlandsproduktion (Verband der Lackindustrie 1997).

Diese Menge erhöht sich noch geringfügig, da die Polyurethanverdicker, die vielen Farben in geringen Prozentsätzen (zwischen 0,2 und 1,5 Prozent der fertigen Formulierung) zugemischt werden, ebenfalls z.T. APEO-emulgiert sind. Außerdem werden APEO im Farb- und Lacksektor als Netzmittel beim Vermahlen von Pigmenten, als Glanzgeber und als Verlaufmittel zugesetzt. Zusammen mit Schaumhilfsmitteln für Schaumgummi, mit Additiven und mit Netzmitteln in der Kunststoffindustrie mögen dies nach Schätzung von Farb- und Lackproduzenten ca. 200 Tonnen/Jahr sein (in Tab. 46 unter „Sonstige“ rubriziert).

3.4.1.2 APEO in Emulsionspolymerisaten insgesamt

Tab. 48 faßt den APEO-Verbrauch im Bereich Emulsionspolymerisate (zusammen über 6.000 Tonnen) nach Anwendungsbereichen zusammen. Die Branchenaufteilung ist aus

Marktschätzungen (Anteile der Teilmärkte) eines bedeutenden Lieferanten von Dispersionen für die Teilmärkte Styrol-Acrylat- und Styrol-Butadien-Polymerisate abgeleitet. Die Anteilsschätzungen wurden für alle Anwendungsbereiche auf die vom DAGS genannte Verbrauchsmenge (5.000 Tonnen) bezogen, mit Ausnahme des Sektors Farben und Lacke, für den die oben wiedergegebene Verbrauchsschätzung von 2.400 Tonnen APEO angenommen wird. Die branchen- bzw. produktbezogenen Angaben haben Näherungscharakter, da sie geschätzt werden mußten. Die einzelnen Anwendungsbereiche (wiederum mit Ausnahme der Farben und Lacke) konnten nicht auf andere Polymerisate außer Styrol-Butadien und Styrol-Acrylat überprüft werden; die Angaben sind daher als untere Schätzung zu betrachten.

Bei den Styrol-Butadien-Polymerisaten (nach DAGS-Schätzung rd. 3.300 Tonnen) gelten als wichtigste Anwendungsbranchen die Papierbeschichtung (60 Prozent), wo sie als Bindemittel fungieren, und die Herstellung von Teppichrücken (30 Prozent). Auf andere Anwendungen incl. Klebstoffe entfallen 10 Prozent. (Styrol-Butadien-Kautschuke für Reifen, Förderbänder, Schuhsohlen, Kabelisolierungen, Schläuche, Fußbodenbeläge etc. stellt man mit preisgünstigeren Emulgatoren her, da hier nur während der Produktionsphase und nicht über längere Zeit bis zur endgültigen Produktverwendung eine Emulsion gebildet werden muß.)

Hauptdomäne von Styrol-Acrylat-Polymerisaten (1.800 Tonnen) sind Farben, Lacke und Anstrichmittel (70 Prozent). Ins restliche knappe Drittel teilen sich Klebstoffproduzenten (20 Prozent) sowie die Bauchemie (10 Prozent) mit Fliesenklebern, Dichtungsmassen u.ä..

Tab. 48: APEO-Verbrauch für Emulsionspolymerisate nach Anwendungsbereichen, 1995	
in Tonnen; geschätzt	
Anwendungsbereich	APEO-Einsatz/Tonnen
Farben/Lacke	2.400
Papierbeschichtung	2.000
Textil/Teppichrücken	1.000
Klebstoffe	500
Bauchemie	175
Sonstige	125
Zusammen	6.200

Quelle: Hersteller- und Firmenangaben; DAGS 1996; BASF 1997a

Das Substitutionsbemühen der Industrie bei APEO für Dispersionsfarben und -lacke verweist darauf, daß bei den Emulsionspolymerisaten abwasserrelevante APEO-Freisetzungen einzukalkulieren sind. Die Entsorgung von nicht ausgehärteten Farbresten (Auswaschen von Farbrollen und Pinseln, Fortschütten von Farbresten) ist hier als eine Hauptquelle anzusehen. Nimmt man an, daß nur 1 Promille der APEO-Menge aus Dispersionsfarben (vgl. Tab. 48) auf diesem Weg ins Abwasser gelangt, wären dies 24 Tonnen.

3.4.2 Emulgatoren in Pflanzenschutzmitteln (PSM)

Für die Konfektionierung von Pflanzenschutzmitteln (Pestiziden) zu selbstemulgierenden, lagerstabilen Konzentraten für flüssige Spritzmittel verwendet man Emulgatorkombinationen aus nicht- und anionischen Tensiden, darunter APEO, insbesondere NPEO. Bei wäßrigen und Feststoffprodukten (die als Suspensionen/Dispersionen in flüssige und damit spritzbare Form gebracht werden) spielen APEO keine Rolle.

Der Verbrauch von APEO für die Formulierung von PSM ist nur schwer abzuschätzen, da die Zahl der Formulierungen sehr groß ist (in der Bundesrepublik sind über 900 Pflanzenschutzmittel zugelassen), die Rezepturen im einzelnen nicht bekannt sind und die Formulierungen für einzelne Wirkstoffe auch je nach Anwendungs-Anforderung variieren können.

Bezogen auf die Einzelformulierung kann der APEO-Anteil bei 5 Prozent liegen, was einem größeren Anteil bezogen auf die reine Wirkstoffmenge entspricht. In den Niederlande wurde angenommen, daß ein Viertel der Emulsionskonzentrate 5 Prozent APEO enthalten (Westra/Vollebregt 1995). Da emulgierbare Konzentrate lösemittelhaltig sind und auch deshalb Umweltprobleme aufwerfen, wird seit längerem ein Rückgang dieser Formulierungsform zugunsten wäßriger bzw. fester Produkte beobachtet (BASF 1997b). Insofern ist der Einsatz von APEO bei Pflanzenschutzmitteln rückläufig.

APEO im inländischen PSM-Verbrauch

In der Bundesrepublik werden jährlich etwa 35.000 Tonnen PSM-Wirkstoffe in Verkehr gebracht (DFG 1994). Der Anteil der Spritzmittel liegt bei rd. 90 Prozent, also bei etwa 30.000 Tonnen. Importware (wertmäßig ca. 4 Prozent des Inlandsmarktes; IVA 1997) hat hieran nur einen geringen Anteil.

Eine Auswertung von der Biologischen Bundesanstalt (Braunschweig) vorliegenden PSM-Rezepturen ergab für 1993 einen durchschnittlichen APEO-Gehalt von 1,4 Prozent, bezogen auf die gesamte in der Recherche erfaßte Wirkstoffmenge (untersucht wurden die Rezepturen für knapp 60 Prozent der ausgebrachten Wirkstoffmenge; BBA 1996). Rechnet man diesen Anteil von 1,4 Prozent auf ca. 30.000 Tonnen Spritzmittelwirkstoffe hoch, so ergibt sich für 1993 eine geschätzte APEO-Menge von 420 Tonnen, die im Inland ausgebracht wurden.

Stellt man den Rückgang des APEO-Verbrauchs bei der PSM-Formulierung in den letzten Jahren in Rechnung, so muß bei vorsichtiger Schätzung mit einem APEO-Anteil von etwa einem Prozent - bezogen auf die Gesamt-Wirkstoffmenge - gerechnet werden. Für 1995 ergibt das bei 30.000 Tonnen Spritzmitteln etwa 300 Tonnen APEO. Diese Schätzung stimmt mit der DAGS-Annahme (250 Tonnen) größenordnungsmäßig überein. Sie entspricht auch der zitierten Angabe aus den Niederlanden (umgerechnet 1,25 Prozent Anteil von APEO an allen Emulsionskonzentraten).

APEO-Verbrauch der inländischen PSM-Produktion

Für die Abschätzung des Gesamtverbrauchs an APEO für die Formulierung von PSM (Inlandsverbrauch plus Export) wird die inländische Gesamtproduktion an PSM herangezogen (vgl. Tab. 49). Dabei ist zu berücksichtigen, daß PSM zum Teil als reiner Wirkstoff - in diesem Fall: nicht emulgiert -, zum Teil als fertig formulierte Produkte exportiert werden. Darüber, in welcher Relation dies der Fall ist, liegen keine Angaben vor, da die Verhältnisse nach Produkt, Region, Unternehmen, Marktverhältnissen etc. schwanken. Nach Befragung einzelner Unternehmen wird die Relation mit 1:1 angesetzt.

Die Gesamtproduktion an PSM lag 1995 bei 127.500 Tonnen Wirkstoff (Stat. BA 1997). Der Industrieverband Agrar e.V. (IVA 1997), der nur für seine Mitgliedsunternehmen spricht, die nicht den gesamten Markt abdecken, gibt für das gleiche Jahr eine Gesamtproduktion von 111.300 Tonnen an.

Tab. 49: Pflanzenschutzmittel: Produktion, Export, APEO-Verbrauch 1995 in Tonnen Wirkstoff bzw. APEO	
PSM-Wirkstoff- bzw. APEO-Gehalt	Menge/Tonnen
PSM-Produktion (Wirkstoff)	127.500
darunter PSM-Spritzmittel (90 Prozent)	114.750
- davon Inlandsverbrauch	30.000
- davon Export	84.750
Im Inland formulierte Spritzmittelmenge ¹	72.375
APEO-Gehalt der im Inland formulierten Spritzmittel	724

Quelle: Stat. BA 1997; Unternehmensangaben, Eigenberechnung (sh. Text).

¹ Inlandsverbrauch zzgl. 50 Prozent der Exportmenge (Wirkstoff)

Die im Inland formulierte PSM-Menge (Spritzmittel) wird demnach für 1995 auf ca. 70.000 Tonnen geschätzt (40.000 Tonnen für Export, 30.000 Tonnen für Inlandsverbrauch). Unter Zugrundelegung eines APEO-Anteils von 1 Prozent kann bei der PSM-Herstellung mit einem Verbrauch von 725 Tonnen APEO gerechnet werden. Die geringere Schätzmenge des DAGS (500 Tonnen, hälftig für Inlandsverbrauch und Export) dürfte mit einer Unterschätzung der Exportproduktion bei einer insgesamt zu niedrig angesetzten PSM-Menge zusammenhängen.

3.4.3 Produkte der Bauchemie

Im Bereich der Bauwirtschaft/Bauchemie finden Alkylphenoethoxylate u.a. Verwendung bei Betonzusatzmitteln, bei Formtrennmitteln sowie bei Bitumen- und Wachsemulsionen (Adiment 1997; Kertscher 1997; MC Bauchemie 1997; SUMOVERA 1997; Woermann 1997). Über die Mengen gibt Tab. 50 Auskunft. Andere APEO-haltige Produkte wie Fugendichtungsmassen, Spachtel- und Vergußmassen auf Kunststoffbasis, die im Baubereich ebenfalls von Bedeutung sind (vgl. Deutsche

Bauchemie 1997), wurden bereits summarisch unter Emulsionspolymerisaten (Tab. 48) erfaßt und werden hier nicht mitbehandelt.

Tab. 50: APEO in bauchemischen Produkten, 1995	
in Tonnen	
Produktgruppe	APEO-Gehalt in Tonnen
Luftporen- und Schaumbildner für Beton	650
Formtrennmittel	30
Bitumen- und Wachsemulsionen	350
Gesamt (gerundet)	1.000

Quelle: Unternehmensangaben, Eigenberechnung (sh. Text).

Luftporenbildner, Schaumbildner

Unter Betonzusatzmitteln versteht man Betonzusätze, die die Betoneigenschaften (Verarbeitbarkeit, Erhärten, Erstarren, Witterungsbeständigkeit usf.) beeinflussen. Hier kommen als Wirkstoffe und Formulierungshilfsmittel APEO in Frage. Als bedeutendster Bereich gelten die Luftporenbildner. Daneben spielen Schaumbildner, Wachs- und Bitumenemulsionen eine Rolle. Für Erhärtungsbeschleuniger und -verzögerer, Betonverflüssiger u.a. Zusatzmittel werden APEO nicht verwandt.

Mit APEO formulierte Luftporenbildner werden Beton zugegeben, der frost- und tausalzbeständig sein soll, d.h. Beton für Brückenkonstruktionen, Fahrbahndecken u.ä. Die beim Erstarren des Betons zurückbleibenden feinen Luftporen dienen als Ausdehnungsräume für gefrierendes Wasser (Eiskristalle). Damit wird die sich im Beton aufbauende Spannung abgemildert und die Rißgefahr verringert. Die hierfür eingesetzte Betonmenge schätzen Betonfachleute auf 5 - 10 Prozent des Gesamtverbrauchs. Auch Putz, Mörtel, Gips incl. Gipskartonplatten etc. enthalten in geringem Maße Luftporenbildner.

Die bauchemische Industrie erzeugte 1996 ca. 4.000 Tonnen Luftporenbildner; etwa 500 Tonnen wurden exportiert. Import spielt keine Rolle. Auch für Transportmörtel oder Porenleichtbeton mit einem hohen Luftgehalt benötigt man Schaumbildner. Die Größenordnung des Jahresverbrauchs wird auf 800 Tonnen geschätzt. Bei den Luftporenbildnern hat der früher eher untergeordnete Anteil der tensidhaltigen Produkte in den letzten Jahren stark zugenommen. Er liegt bei der Hälfte der Gesamtmenge.

Der Wirkstoffgehalt der Luftporen- und Schaumbildner ist sehr unterschiedlich. Er beträgt bei Konzentraten ca. 50 Prozent, sonst 2 - 4 Prozent. Branchenkenner gehen hinsichtlich der Lieferform davon aus, daß etwa die Hälfte der 4.000 Tonnen Gesamtproduktion Konzentrate darstellen. Auf dieser Basis ist für Luftporen- und Schaumbildner ein Tensidverbrauch von etwa 650 Tonnen APEO zu schätzen.

Formtrennmittel auf Emulsionsbasis

Formtrennmittel benötigt man in der Bauwirtschaft, um das Ablösen von Betonteilen von Verschaltungen und Formen zu gewährleisten. Solche Trennmittel werden auf Basis von Mineralölen, pflanzlichen Ölen, Emulsionen oder Polymeren hergestellt und enthalten je nach Formulierung diverse Trennwirkstoffe und Zusatzstoffe (Kertscher 1997; Rühl/Wilken 1991).

Nach Aussagen der bauchemischen Industrie gilt ein Verbrauch von ca. 15.000 Tonnen Formtrennmittel für Baustellen und Fertigbetonteil-Werke als realistisch. Diese Größenordnung enthält, anders als die Statistik der Deutschen Bauchemie (1997), auch die von der Mineralölindustrie gelieferten Billig-Trennöle. Vermutlich nicht mehr als 10 Prozent der Formtrennmittel insgesamt sind APEO-haltige Emulsionen (1.500 Tonnen). Solche emulsionsbasierten Formtrennmittel werden vornehmlich als Sprühmittel für Mischer- und Maschinenschutz im Baustellenbereich eingesetzt, nur in geringem Maße für die Ablösung von Verschaltungen u.ä. Die Formsteinwerke und Produzenten von Fertigbau-Betonteilen verwenden bevorzugt Mineralölprodukte.

Der Tensidgehalt kann mit 1 bis max. 5 Prozent angesetzt werden; wir rechnen mit 2 Prozent. Das ergibt 30 Tonnen APEO-Verbrauch für Formtrennmittel im Baubereich.

Bitumen- und Wachsemulsionen

Bitumen- und Wachsemulsionen, die in der Bauwirtschaft ebenfalls in größeren Mengen eingesetzt werden, enthalten z.T. APEO-Tenside. Wachsemulsionen dienen u.a. zum Abdecken von Betonoberflächen. Bitumenemulsionen (Anstrich-, Abdichtmittel) werden etwa zur Hälfte mit APEO-Emulgatoren formuliert. 1994 wurden rd. 86.000 Tonnen bituminöse Anstrichmittel produziert (Dt. Bauchemie 1997). Nimmt man einen Emulgatorgehalt von unter 1 Prozent an, ergeben sich auch hier 300 - 400 Tonnen APEO.

Insgesamt wird von Seiten der Bauchemie eine Größenordnung von 1.000 Tonnen APEO als Bestandteil von Bauchemikalien (Betonzusatzmittel, Formtrennmittel, Bitumen- und Wachsemulsionen) für realistisch gehalten.

3.4.4 Produkte der Mineralölindustrie

Bei Mineralölprodukten (Kühlschmierstoffe, Schmieröle, Motorenöle usw.) gelten APEO als „alte“ Additive, die in modernen Formulierungen nur noch wenig eingesetzt werden, aber doch noch relativ weite Verbreitung haben, weil sie billig sind und einige technisch hervorragende Eigenschaften haben und weil sie Bestandteil vieler eingeführter Produkte sind. Von Rohstoffherstellern wie von Spezialisten der Mineralölbranche (Exxon Chemicals 1997; Fuchs Petrolub 1997; Lubrizol 1997; Petrofer 1997; Rhenus 1997) wird der Gesamtsektor zwar als unübersichtlich dargestellt, der Gesamtverbrauch von APEO läßt sich aus ihren Angaben aber auf eine Größenordnung von 500 - 1.000 Tonnen schätzen. Diese Größenordnung ergibt sich auch aus Sicht der APEO-Produzenten. Wir gehen von 800 Tonnen Verbrauch in 1995 aus.

Die Mengenabgaben stützen sich auf Industrieschätzungen zu den verschiedenen Öltypen und Kühlschmierstoffen, auf die auch die Angaben zum APEO-Gehalt bezogen sind. Wegen unterschiedlicher Zuordnung weichen diese Angaben z.T. deutlich von jenen des Bundesamtes für Wirtschaft (1997) ab.

Tab. 51: APEO in Produkten der Mineralölindustrie, 1995	
in Tonnen	
Produktgruppe	APEO-Gehalt/ Tonnen
Wassermischbare Metallbearbeitungsöle	280
Nichtwassermischbare Metallbearbeitungsöle	225
Sonstige Schmier- und Hydrauliköle	100
Motorenöle	140
Gesamt (gerundet)	750

Quelle: Unternehmensangaben; Eigenberechnung (sh. Text).

Hauptverbrauchsbereich sind Metallbearbeitungsöle. Schmierölproduzenten beziffern den Verbrauch für 1995 auf etwa 120.000 Tonnen, davon 40.000 Tonnen wassermischbare Kühlschmierstoffe (Konzentrat) und etwa 80.000 nichtwassermischbare Bearbeitungsöle. Letztere teilen sich auf in ca. 46.000 Tonnen Umformöle, 30.000 Tonnen Schneidöle und etwa 6.000 Tonnen Korrosionsschutzöle. (Die Statistik des Eschborner Bundesamtes weist etwa 80.000 Tonnen Metallbearbeitungsöle aus.)

Wassermischbare Metallbearbeitungsöle

Bei den hier interessierenden wassermischbaren Metallbearbeitungsölen (Konzentrate) für die zerspanende Metallbearbeitung wird der Anteil der mit APEO als Emulgatoren formulierten Produkte auf maximal 20 Prozent geschätzt. Der APEO-Gehalt liegt nach Expertenauskunft zwischen < 1 und < 10 Prozent, im Durchschnitt bei 3 - 4 Prozent (Fuchs Petrolub 1997; Rhenus 1997).

Unter der Annahme, daß 20 Prozent der wassermischbaren Kühlschmierstoffe einen Anteil von 3,5 Prozent APEO haben, ergibt sich eine Gesamtmenge von ca. 280 Tonnen APEO.

Nichtwassermischbare Bearbeitungsöle

Im Bereich der nichtwassermischbaren Bearbeitungsöle werden bei maximal 30 Prozent der Gesamtmenge APEO als Additive beigegeben, jedoch in geringerer Konzentration von höchstens 2 Prozent. Sie machen diese Kühlschmierstoffe emulgierbar, so daß die auf die Metallbearbeitung folgende Metallreinigung erleichtert wird. Außerdem gestatten sie eine gewisse Wasseraufnahme der Kühlschmierstoffe (Fuchs Petrolub 1997; Rhenus 1997). Wir rechnen als konservative Schätzung mit 1,5 Prozent bezogen auf 15.000 Tonnen Bearbeitungsöle, was eine Gesamtmenge von 225 Tonnen APEO ergibt.

Sonstige Schmier- und Hydrauliköle

Über den Bereich der Metallbearbeitungsöle hinaus muß auch für Spezialanwendungen bei Hydraulikölen, allgemeinen Schmierölen usw. ein APEO-Verbrauch angenommen werden, der von Experten mit 100 Tonnen geschätzt wird.

Motorenöle

Motorölen werden Additivmischungen beigegeben (Detergentien, Demulgatoren, Korrosionsinhibitoren, „friction modifier“), die die Metalloberflächen von Brennraum, Kolben, Ventilen etc. vor Ablagerungen und Korrosion schützen sollen. APEO dienen u.a. dazu, einen antioxidativen Schutzfilm auf der inneren Metalloberfläche aufzuziehen. Diese Additiv-Mischungen werden von Spezialfirmen formuliert, wobei die Automobil- und Mineralölunternehmen die gewünschten Eigenschaften vorgeben. Die Rezepturen werden nicht offengelegt, so daß nur sehr grobe Schätzungen verfügbar sind (Exxon Chemicals 1997; Esso 1997; Lubrizol 1997).

Erstbefüllöle für fabrikneue PKW (Gesamtverbrauch rd. 20.000 Tonnen Motoröl pro Jahr) enthalten ca. 0,2 Prozent APEO als Additiv, insgesamt also maximal 40 Tonnen. Bei sonstigen Motorenölen - der Jahresverbrauch liegt bei 400.000 Tonnen - nehmen wir für 25 Prozent einen APEO-Zusatz von 0,1 Prozent an, was 100 Tonnen entspricht. (Dem Umweltbundesamt vorliegende Analysedaten verweisen bei „typischen“ Motorölen auf einen noch bedeutend höheren NPEO-Gehalt von 0,5 Prozent, so daß auch hier von einer unteren Schätzung auszugehen ist [UBA 1997].)

Legt man die Industrieangaben zu Grunde, so werden bei Motorölen mindestens 140 Tonnen APEO verbraucht.

Als APEO-Jahresverbrauch für Bearbeitungs-, Korrosionsschutz-, Schmier- und Hydrauliköle kann somit eine Gesamtmenge von knapp 750 Tonnen angenommen werden.

3.4.5 Sonstige Anwendungsbereiche von APEO

Im folgenden werden eine Reihe von nur z.T. systematisch überprüfbar Anwendungs-bereichen von APEO zusammengestellt, für die zumindest überschlägige Schätzungen des APEO-Verbrauchs von Seiten der Hersteller- bzw. Anwenderindustrie vorliegen.

Die Gesamtmenge bewegt sich in der Größenordnung von etwa 4.200 Tonnen, wobei z.T. nicht klar ist, ob die APEO-Verarbeitung in der Bundesrepublik oder im Ausland stattfindet (z.B. bei den Offshore-Produkten für die ölfördernde Industrie).

Die Angaben beruhen auf Schätzungen der Produzenten von Alkylphenolen bzw. APEO, von Herstellern von Chemie-Spezialitäten, von Anwendern sowie auf Verbandsangaben.

3.4.5.1 Ölförderung/Offshore-Chemikalien

Bei der marinen Ölförderung werden bedeutende Mengen an Chemikalien verbraucht. Für 1989 zeigen die Daten von Hudgins (1991), daß bei der Ölförderung im Nordostatlantik (640 Off-Shore-Anlagen, davon 50 Prozent auf britischem, 23 Prozent auf norwegischem und 20 Prozent auf niederländischem Hoheitsgebiet) über 8.000 Tonnen synthetische organische Chemikalien incl. ca. 2.000 Tonnen Emulgatoren und Detergentien als „offshore- bzw. drilling chemicals“ u.ä. Hilfsstoffe eingesetzt und davon mindestens die Hälfte in die Nordsee freigesetzt wurden (berechnet nach Hudgins 1991, S. 38 ff.). Diese Angabe markiert nur eine Größenordnung. Zum Verbrauch von Offshore-Chemikalien liegen im übrigen auch aus dem OSPARCOM-Prozeß keine konsistenten Angaben vor (UBA 1997).

Zu den Ölförderungshilfsmitteln gehören Alkylphenoethoxylate und Alkylphenolharze. Als Detergentien, Emulgatoren, Demulgatoren, im Zusammenhang mit Flokkulationsmitteln u.a.m. finden sie bei der Offshore-Ölförderung als Hilfsmittel zum Aufbrechen von Öl-Wasser-Emulsionen, zur Abscheidung von Festkörper-Partikeln aus Öl-Wasser-Gemischen, bei der Viskositätseinstellung von Injektionswasser (das zur „Stimulation“ in die ölführenden Gesteinsschichten gepumpt wird), als Korrosionsschutzmittel sowie als Zusätze zu Tankreinigungsmitteln oder als Reinigungsmittel für die Entfettung/Entölung der Ausrüstungen, Werkzeuge und Plattformen breite Verwendung. Die Hauptverwendung betrifft Bohrloch- und Ausrüstungsreinigung sowie Förderungs-Stimulation. Leichte Verfügbarkeit, niedriger Preis und einfache Modifizierbarkeit für die jeweils gewünschten Zwecke machten Nonylphenoethoxylate hier zu einer weitverbreiteten Basis-Chemikalie (Hudgins 1991; NAM 1997).

Die ölfördernden Unternehmen verweisen darauf, daß die Formulierungen der von ihnen eingesetzten Spezialchemikalien oft im einzelnen nicht bekannt sind, sehr viele unterschiedliche Produkte eingesetzt werden und die Mengenabschätzungen dadurch sehr schwierig ist. Für 1995 wird die Schätzung, daß im Bereich der Nordsee-Ölförderung APEO in einer Größenordnung von 1.000 Tonnen in entsprechenden Formulierungen (Spezialchemikalien) Verwendung gefunden haben, sowohl von APEO-Herstellern und Lieferanten von entsprechenden Spezialchemikalien wie von Anwenderseite her für realistisch gehalten. Die Gesamtmenge wird für 1995 unter Einbeziehung von sonstigen Industriereinigern als noch höher angesehen (Baker Petrolight 1997; BJ Services 1997; NAM 1997). Die Zulieferung von APEO in einer Größenordnung von über 1.000 Tonnen aus deutscher Produktion für den Export - Erdölförderung in der Nordsee findet so gut wie nicht in deutschen Hoheitsgewässern statt - gilt für 1995 ebenfalls als realistische Größenordnung. Wieviel APEO davon in der Bundesrepublik zu entsprechenden Produkten verarbeitet wurden, ist nicht bekannt. (Die Angabe 90 Prozent Export in Tab. 46 bezieht sich auf APEO-haltige Produkte wie auf APEO für entsprechende Produkte.)

Seit 1995 ist es nach Auskunft der auf diesem Gebiet engagierten Unternehmen (die BASF-Aktivitäten bei Ölförderungs-Chemikalien sind inzwischen an Baker Petrolight übergegangen) zu einer drastischen Reduktion des APEO-Verbrauchs gekommen. Dies wird auch aus den Niederlanden berichtet (Westra/Vollebregt 1995). Als Substitutionsprodukte finden u.a. Oxoalkylethoxylate und Fettalkoholethoxylate

Verwendung. Es ist nach diesen Angaben von einer Reduktion um den Faktor 10 auf eine Größenordnung von ca. 100 Tonnen/anno Verbrauch im Nordsee-Offshore-Bereich auszugehen.

3.4.5.2 Textil- und Lederhilfsmittel

In der Textilindustrie spielten APEO in der Vergangenheit einerseits als waschaktive Substanzen bei allen Waschvorgängen eine Rolle, andererseits als Hilfsstoffe mit emulgierender resp. dispergierender Wirkung bei der Wollaufbereitung, bei der Spinnerei und bei der Weberei. APEO-haltige Lederhilfsmittel werden hauptsächlich zur Entfettung der Häute verwendet, wobei solche Verarbeitungsprozesse in der Bundesrepublik ohne Bedeutung sind und in Lieferländern für Rohleder wie Italien, Türkei oder Marokko vorstatten gehen. Die Übersicht zur Reduktionsverpflichtung der Industrieverbände von 1986 (vgl. Tab. 45) zeigt, daß in der Bundesrepublik früher große Mengen APEO als Netz- und Waschmittel bzw. als Hilfsmittel für Textilien sowie als Leder- und Pelzhilfsmittel verbraucht wurden, die unter das WRMG fielen und nach Auskunft der zuständigen Industrieverbände inzwischen vollständig ersetzt worden sind (DAGS 1996).

1995 wurden nach Herstellerschätzung (Hüls 1996) ca. 2.500 Tonnen APEO in Produkten der Textil- und (in geringem Maße) der Leder- bzw. Pelzhilfsmittelindustrie verarbeitet (Spinnpräparationen, Schmalzen, Schlichtemittel, Färbereihilfsmittel, Avivagen, Beschichtungsmittel, Entfettungsmittel usw.), die jedoch zu ca. 90 Prozent exportiert wurden. Für das Inland wird für 1995 angenommen, daß bei Textil-, Leder- und Pelzhilfsmitteln APEO-haltige Produkte in einer Größenordnung unter 250 Tonnen APEO Verwendung fanden.

3.4.5.3 Industriereiniger

Trotz der freiwilligen Verzichterklärung waren 1995 nach wie vor Industriereiniger mit APEO als Tensiden in Gebrauch, was auch für 1997 gilt. Dabei dürfte es sich in erster Linie um importierte Ware handeln. (Beispiel: der Reiniger „Parts Ready“ von ISP [International Speciality Products, Köln-Rodenkirchen] auf Basis von N-Methylpyrrolidon mit 6 Prozent NPEO-Zusatz, ein Import-Produkt aus den USA.)

Da Industriereiniger vielfach von kleineren Unternehmen („Garagenbetriebe“) formuliert werden, ist nicht auszuschließen, daß APEO-haltige Reiniger auch aus deutscher Produktion kommen. Dies dürfte besonders für die Metallreinigung gelten. Die Auswertung der dem Umweltbundesamt vorliegenden Rahmenrezepturen von 1993 hatte (unbeschadet der Frage, ob die errechneten Mengen zutrafen) gezeigt, daß die Metallindustrie mit 28 Prozent Hauptverwendungsbereich APEO-haltiger Reiniger war. Bei der Metalloberflächenreinigung deckt der entsprechende Industrieverband nur 70 Prozent des Marktes ab, zwei große und zahlreiche Kleinunternehmen gehören ihm nicht an, sind also auch nicht an die Selbstverpflichtung gebunden (IHO 1996).

Insgesamt wird angenommen, daß bei Industriereinigung für 1995 eine Menge von weniger als 100 Tonnen APEO zu veranschlagen ist.

3.4.5.4 Hilfsmittel für die Kunststoffindustrie, Farben- und Lackherstellung

APEO werden im Farben- und Lacksektor neben den oben genannten Anwendungsformen (Dispersionsfarben und -lacke) als Netzmittel beim Vermahlen von Pigmenten, als Glanzgeber und als Verlaufmittel zugesetzt. Zusammen mit Schaumhilfsmitteln für Schaumgummi sowie mit Additiven und Netzmitteln in der Kunststoffindustrie werden diese Anwendungen auf unter 200 Tonnen/Jahr geschätzt.

3.4.5.5 Hilfsmittel für die Zellstoff- und Papierindustrie

Zu den wichtigen Chemikalien bei der Papierherstellung zählen die Retentionshilfsmittel (wasserlösliche organische Verbindungen). Es handelt sich dabei um die gleichen Stoffklassen, die auch in Kläranlagen als Flockungshilfsmittel (s.u.) eingesetzt werden. Durch ihren Einsatz wird eine bessere Stoffrückhaltung auf der Papiermaschine erzielt, ggfs. auch die Entwässerung des Papierstoffs beschleunigt. Man nimmt an, daß in der Bundesrepublik allein an kationischen Polyacrylamiden pro Jahr etwa 8 - 9.000 Tonnen in der Papierindustrie verbraucht werden (Henzelmann et al. 1995). Wo es sich um Dispersions- bzw. Emulsionsprodukte handelt, können sie APEO als Emulgatoren enthalten. APEO in Papierhilfsmitteln fallen unter den o.a. Reduktionsstufenplan, können aber in Importprodukten vorkommen. Sie können auch als Netzmittel beim Deinking Verwendung finden. Angenommene APEO-Menge für 1995: unter 100 Tonnen.

3.4.5.6 Flockungshilfsmittel für Kläranlagen

Bei der Reinigung von industriellen und kommunalen Abwässern und der Schlamm-entwässerung, bei der Aufbereitung von Trinkwasser und der Schwimmaufbereitung (Flotation) von Erzen, Kohlen, Salzen werden Flockungshilfsmittel (Sedimentationsbeschleuniger) eingesetzt, die die Zusammenballung von Feststoffpartikeln bewirken. Hier sind Polyelektrolyte auf Basis von Polyacrylamiden, Polyacrylaten u.a. von Bedeutung, die u.a. als Dispersionen bzw. Emulsionen zugegeben werden. Als Emulgatoren werden u.a. APEO eingesetzt (Schumann et al. 1997).

1995 lag der Verbrauch an Polyacrylamiden für kommunale Kläranlagen bei etwa 19.000 Tonnen. Etwa 5 Prozent davon dienten als Fällungs- und Flockungsmittel, 95 zur Schlamm-entwässerung und -entwässerung. In Deutschland werden etwa 50 - 60 Prozent der Polyacrylamide als Emulsionen ausgebracht (Stockhausen 1997; Schumann et al. 1997). Bei diesen Emulsionen liegt der APEO-Gehalt im Schnitt bei etwa 2 Prozent, der Gesamtgehalt der Flockungshilfsmittel für den Kläranlagenbetrieb also bei rd. 210 Tonnen APEO.

3.4.5.7 Medizinische und veterinärmedizinische Produkte

Nonoxinole (Nonylphenoethoxylate) werden nach Auskunft des Bundesinstituts für Arzneimittel und Medizinprodukte in wenigstens 55 medizinischen und

veterinärmedizinischen Produkten als Wirkstoffe oder als Hilfsmittel eingesetzt. Nonoxinol-9 findet sich in 21 medizinischen und 5 veterinärmedizinischen Produkten (BfArM 1996).

Mindestens zehn Arzneimittel im Anwendungsbiet „Empfängnisverhütung/Kontrazeptivum“ enthalten Nonoxinol-9 als spermatiziden Wirkstoff (Vaginalzäpfchen, -schäume, -salben u.ä. Darreichungsformen). Der NPEO-Gehalt liegt, wo ausgewiesen, zwischen 1 und 4 Gewichts-Prozent des Arzneimittels. Zu den Nonoxinol-haltigen Medizinprodukten mit größerer Verbreitung gehören Desinfektionsmittel (verschiedene Betaisodona-Präparate, Braunol, Iodobac). Das Nonylphenoethoxylat hat hier Hilfsmittel-Funktion. Seine Konzentration ist geringer (unter 1 Prozent) als bei jenen Mitteln, wo es als Wirkstoff eingesetzt wird (BfArM 1996; Mundipharma 1997; Rhône-Poulenc 1997).

Die in medizinischen Produkten eingesetzte NPEO-Menge wird auf etwa 10 Jahres-Tonnen geschätzt.

Eine bedeutende veterinärmedizinische Anwendungsform von Nonoxinol sind vorbeugende Tauchmittel gegen Infektionen der Euterzitzen von Kühen. Sie werden nach dem Melken aufgebracht. Nonoxinol-9 dient hier als Wirkstoffträger (Iodophor), der das Iod als aktives Prinzip komplex gebunden hält. Der Nonoxinol-Gehalt der Präparate liegt zwischen 1 und 4 Prozent, was bei einem Gesamtverbrauch Nonoxinol-haltiger Zitzentauchmittel von rd. 1.750 Tonnen etwa 50 Tonnen Nonylphenoethoxylat ausmacht (Schwarz 1997).

Für den Gesamtbereich medizinischer und veterinärmedizinischer Produkte ergibt sich ein APEO-Verbrauch von ca. 60 Tonnen.

3.4.5.8 Weitere Verwendungen

APEO finden sich mit Sicherheit noch in anderen als den genannten Verwendungszusammenhängen. Jedoch dürfte es sich hier nur um geringe Mengen handeln (z.B. Additive in chemischen Synthesen). In einer Reihe nach wie vor diskutierter Einsatzgebiete sind APEO nachstellerauskunft inzwischen jedoch substituiert. Dies gilt z.B. für Staubbindemittel, die zur Verhinderung von Staubexplosionen im Kohlebergbau untertage ausgebracht werden und die über lange Zeit APEO als tensidisches Netzmittel enthielten. Hier finden heute Fettalkoholethoxylate Verwendung, was von Anwenderseite vorgeschrieben wird und auch für die hier bedeutsame Importware gilt (Chemische Fabrik Kalk 1997; Ruhrkohle 1997; Saarbergwerke 1997). APEO als Reinigungsverstärker in Reinigungsmitteln für Chemische Reinigungen (Lösemittel) sind gleichfalls ersetzt worden (Büsing Fasch 1997; Kreussler 1997; ein Hersteller wollte sich hierzu allerdings nicht äußern). Importe haben hier keine Bedeutung. In diesen und anderen Bereichen ist ein Abfluß von APEO aus deutscher Herstellung für entsprechende Produkte anzunehmen.

3.5 Gesamtverbrauch Alkylphenol in Produkten

Für die Abschätzung von Entsorgungsmengen und Emissionen von Alkylphenolen ist deren Inlandsverbrauch insgesamt von Interesse (vgl. Tab. 52).

Tab. 52: Alkylphenolverbrauch in Produkten in Deutschland, 1995 in Tonnen		
Produktgruppe	Alkylphenol/Tonnen	Nonylphenol/Tonnen
Alkylphenolharz	4.500	1.800
Alkylphenoethoxylate	2.900	2.600
Sonstige Verwendungen	2.000	1.000
Gesamtverbrauch	9.400	5.400

Quelle: Tab. 42 und 43; Eigenberechnung (sh. Text).

Bei den Verwendungsbereichen Antioxidative/Additive/Mineralölzusätze und Alkylphenolharze gilt die Import/Export-Bilanz als ausgeglichen, so daß der Produktionsverbrauch von zusammen 6.500 Tonnen (vgl. Tab. 42) dem Produktverbrauch entspricht. Geschätzter Nonylphenolanteil: 1.000 Tonnen für den Bereich Additive u.a., 1.800 Tonnen in Alkylphenolharzen. Bei den APEO-haltigen Produkten wird der Inlandsverbrauch insgesamt auf rd. 8.000 Tonnen APEO bzw. 2.900 Tonnen Alkylphenol geschätzt (vgl. Tab. 46, zuzüglich rd. 1.800 Tonnen APEO in importierten Polymerisaten). Darunter befinden sich rd. 2.600 Tonnen Nonylphenol.

Zusammengefaßt: Bei einer Ausgangsmenge von rd. 20.000 Tonnen Alkylphenol zur Weiterverarbeitung in der Bundesrepublik (vgl. Tab. 41 und 42) dürften - nach Berücksichtigung von Export und Import auf den verschiedenen Verarbeitungsstufen - etwa 9.400 Tonnen umgesetztes Alkylphenol in Endprodukten Verwendung finden, also weniger als die Hälfte der Ausgangsmenge. Der Nonylphenol-Anteil liegt bei 5.400 Tonnen, also etwa 50 Prozent. Er ist damit geringer als bei der Alkylphenol-Produktion (70 Prozent), was auf einen überdurchschnittlich hohen Anteil von Nonylphenol-haltiger Exportware und auf den Substitutionstrend beim Inlandsverbrauch verweist.

4. Entsorgungswege

Hinsichtlich der Entsorgungswege von Alkylphenolen resp. deren Ethoxylaten, die in Produkten enthalten sind, kann hier nur eine grobe, auf den Jahresverbrauch von 9.400 Tonnen umgesetztem Alkylphenol (Produktverbrauch) bezogene Modell-Schätzung gegeben werden. Real wäre der tatsächliche Anfall an entsprechenden Abfällen heranzuziehen, der aber nicht bekannt ist und in seiner Größenordnung hier auch nicht abgeschätzt werden kann (dafür wären Kenntnisse über den Bestand an Produkten, über deren Lebensdauer und die jährlichen Abgangsgrößen erforderlich).

Tab. 53: Entsorgungswege von Alkylphenol/Alkylphenoethoxylat in Produkten Modellrechnung, bezogen auf AP/APEO-Anwendungen 1995, in Tonnen ¹			
Alkylphenol- Verbrauchsbereich	Deponat/ Tonnen Alkylphenol	Verbrennungsgut /Tonnen Alkylphenol	Zusammen
Antioxidantien, Additive, Öl- und Mineralölzusätze	1.000	1.000	2.000
darunter Nonylphenol	500	500	1.000
Alkylphenolharze	3.150	1.350	4.500
darunter Nonylphenol	1.300	500	1.800
Alkylphenoethoxylate	1.800 ²	850 ²	2.650
darunter Nonylphenol	1.650	800	2.450
Zusammen	5.950	3.200	9.150
darunter Nonylphenol	3.450	1.800	5.250

¹ Bezogen auf geschätzten inländischen Produktverbrauch (sh. Text). Ohne Recycling und ohne Berücksichtigung von Emissionen in der consumer-Phase bei den aufgeführten Produktbereichen. ² Entspricht 36 Prozent der jeweiligen Ethoxylat-Menge.

Tab. 53 listet die Entsorgungswege und die Mengen ihrer Größenordnung nach auf, wobei Emissionen der consumer-Phase bzw. der Klärschlamm Entsorgung, die das Deponat bzw. Verbrennungsabfall vermindern und die im nachfolgenden Abschnitt in ihrer Größenordnung abgeschätzt werden, nur bei den Produkten Berücksichtigung finden, die faktisch komplett oder zu großen Teilen freigesetzt werden (zusammen 550 Tonnen APEO bzw. 190 Tonnen Alkylphenol, einschließlich APEO in landwirtschaftlich genutzten Klärschlämmen).

Bei den Alkylphenolen, die für die Herstellung von Antioxidantien, Additiven und Mineralölzusätzen verwendet werden (vgl. Tab. 42), liegt der Produktverbrauch (umgesetzte Alkylphenole in Produkten) mit etwa 2.000 Tonnen in der gleichen Größenordnung wie der Produktionsverbrauch (Verbrauchsmenge zur Weiterverarbeitung im Inland). Bei der Entsorgung wird hälftig Deponierung und Verbrennung angenommen. Der gegenüber der „normalen“ Entsorgungsrelation von 65 zu 35 Prozent bei Hausmüll und ähnlichen Abfällen hier höhere Prozentsatz zur Verbrennung ergibt sich aus dem beträchtlichen Anteil von Additiven in Mineralölderivaten (Schmieröle u.a.).

Bei den Alkylphenolharzen (vgl. Tab. 43) kann die Verarbeitungsmenge (4.500 Tonnen Alkylphenol) ebenfalls als Bezugsgröße genommen werden, da die Export-Import-Bilanz ausgeglichen ist. Angesichts der Verbrauchsstruktur der entsprechenden Produkte wird die für Altkunststoffe gängige Entsorgungsrelation (70 Prozent Deponie, 30 Prozent Verbrennung; VKE o.J. [1995]) angenommen.

Bei den APEO-haltigen Produkten (vgl. Tab. 46) sind die Verhältnisse sehr unterschiedlich. Bei den Emulsionspolymerisaten wird von einem APEO-Inlandsverbrauch in Produkten von 5.000 Tonnen ausgegangen (Produktionsverbrauch abzüglich Export zuzüglich eines geschätzten Imports in Produkten von 1.800 Tonnen), von denen 3.500 Tonnen (70 Prozent) als Deponat, 1.500 Tonnen als Verbrennungsgut zu gelten haben. Emulgatoren in Pestiziden (Produktverbrauch 300 Tonnen) und Offshore-Chemikalien (Produktverbrauch 100 Tonnen) werden in dieser Überschlagsrechnung komplett als Emissionen (Boden, Wasser, Sediment) betrachtet, APEO in bauchemischen Produkten (900 Tonnen; Betonzusatzmittel, Bitumen- und Wachsemulsionen) vollständig als Deponat. 560 Tonnen APEO aus Hilfsmitteln für die Zellstoff- und Papierindustrie, aus Flockungshilfsmitteln sowie Textil-/Lederhilfsmitteln werden unter Absehung von Emissionen ins Wasser (s.u.) als klärschlammgängig betrachtet, da bei der Abwasserentsorgung die Schlammaffinität der Nonyl- bzw. Alkylphenole hoch ist (vgl. Schumann et al. 1997; Schwarz 1997). Von ihnen gehen entsprechend der allgemeinen Klärschlammbehandlung (Daten zur Umwelt 1997, S. 201, 456) 64 Prozent auf Deponien, 9 Prozent in die Klärschlammverbrennung und 27 Prozent werden landwirtschaftlich genutzt oder für Rekultivierungszwecke eingesetzt. (Nach Angaben der Abwassertechnischen Vereinigung ist der Anteil landwirtschaftlich genutzter Klärschlämme jedoch höher und in den letzten Jahren auf über 50 Prozent gestiegen; vgl. ATV 1996, 1997). Bei medizinischen bzw. veterinärmedizinischen Produkten (60 Tonnen) gelten 60 Prozent als schlammgängig, 40 Prozent werden (über Rinder-Gülle) in den Boden eingetragen (Schwarz 1997). APEO in Mineralölderivaten (Schmier- und Hydraulik-, Motor- und sonstige Öle) werden vollständig als Verbrennungsgut gerechnet, obwohl ein Teil vermutlich Deponat darstellt (Schlämme aus der Ölentsorgung). Bei Industriereinigern hauptsächlich zur Metalloberflächenreinigung wird die für diesen Bereich festgestellte Tensid-Relation (10 Prozent Abwasser, 30 Prozent Schlamm/Deponat, 60 Prozent Altöl/Verbrennung) zugrundegelegt (Leisewitz/Schwarz 1994), bei den APEO als Zusatzstoffe in Kunststoffen, Farben und Lacken (200 Tonnen Produktverbrauch, soweit nicht bei Emulsionspolymerisaten erfaßt) die vom VKE angegebene Kunststoff-Entsorgungs-Relation (70 Prozent Deponie, 30 Prozent Verbrennung).

Zusammengefaßt: Der für diese Modellrechnung als Gesamtabfall herangezogene Jahresverbrauch spaltet sich bei der Entsorgung in zwei Drittel Deponat und ein Drittel Verbrennungsgut. Die daraus resultierende Gesamtmenge Deponat liegt bei 6.000 Tonnen, der Nonylphenol-Anteil daran bei etwa 3.500 Tonnen. Es handelt sich um eine Überschlagsrechnung zur Bestimmung von Größenordnungen, bei der Emissionen oder Abfälle aus der consumer-Phase vorgeschalteten Prozessen unberücksichtigt bleiben, da sie die Gesamtdimension nicht wesentlich verändern.

5. Freisetzungspfade

Die Informationsbasis zur Bestimmung der Emissionen bei Herstellung und Verwendung sowie Entsorgung von Alkyl- bzw. Nonylphenolen und deren Ethoxylaten bzw. deren Umsetzungsprodukten ist überraschend dünn. Daher stehen die folgenden quantitativen Angaben (Tab. 54) unter dem Vorbehalt, daß es sich nur um Abschätzungen von identifizierbaren Emissionen handelt, die nur eine Teilmenge der Gesamtemissionen darstellen. Jedoch sind zwei Dinge eindeutig: Es gibt eine große Zahl diffuser Eintragsquellen; einige Hauptverwendungen bestimmen die Masse der Alkylphenol-Einträge in die Umwelt.

Tab. 54: Identifizierbare Alkyl-/Nonylphenol-Emissionen, 1995		
Schätzmengen, in Tonnen		
Bereich	Alkylphenol/Tonnen	Nonylphenol/Tonnen
Herstellung, Verarbeitung, Transport	< 1	< 0,7
Alkylphenolharze	?	?
APEO-haltige Produkte		
- Emulsions-Polymerisate	?	?
- Pestizide	100	90
- abwassergängige APEO	70	60
in Gewässer	15	
in Böden (Klärschlamm)	55	
- sonstige ¹	70	60
Emissionen aus Abfall	?	?
Zusammen	240	210

Quelle: Eigenberechnung (sh. Text).

¹ hauptsächlich aus bauchemischen Produkten

5.1 Emissionen bei Herstellung und Verarbeitung von Alkylphenolen

Im Normalbetrieb erfolgt bei der Herstellung von Nonylphenol nach Literaturangaben kein Eintrag ins Abwasser (BUA 1988; Nordic Council 1996, nach gleicher Quelle). Dabei auftretende gasförmige Emissionen betragen lt. BUA-Bericht 0,1 mg Nonylphenol pro Betriebsstunde und Tonne Kapazität. Auf die Produktionsverhältnisse der Bundesrepublik bezogen ergibt das einen jährlichen Eintrag im Kilogramm-Bereich.

Bei der Herstellung von Nonylphenoethoxylat ist lt. BUA-Bericht ein Eintrag von Nonylphenol in die Umwelt nicht zu erwarten. Der Bericht geht davon aus, daß die Spülwässer (Anlagenreinigung) in der Regel eingedampft und verbrannt werden. Gleichlautende Auskunft gab ein maßgeblicher Hersteller (Hüls 1996). Empirische Angaben lagen nicht vor.

Die Herstellung von Alkylphenolharzen ist abwasserkritisch, da bei der Produktion beachtliche Verluste von eingesetzten Rohmaterialien durch Waschprozesse, Destillatabspaltung u.ä. verloren gehen (Bakelite 1997; Vianova 1997). Die Betriebsabwässer enthalten u.a. Lösemittel, Formaldehyd, Monomere des Harzes incl.

Alkylphenol. Branchenüblich ist Reinigung in biologischen Kläranlagen, ferner die Entharzung von Abwässern durch externe Unternehmen (z.B. Raschig AG, Ludwigshafen) bzw. Abwasser-Verbrennung, die sehr teuer ist. Hier ist eine Eintragsquelle von Alkylphenol anzunehmen.

Angaben über Emissionsmengen beim Kläranlagenbetrieb liegen nicht vor, da i.d.R. nur Gesamtphenol gemessen wird. Jedoch läßt sich die Größenordnung abschätzen (Infraserve 1997): Einer Kläranlage mit zwei biologischen Stufen werden u.a. Abwässer aus der Produktion von ca. 6.000 Tonnen verschiedener Phenolharze pro Jahr zugeführt. Der einzuhaltende Grenzwert für Phenol liegt bei 110 µg/l, die Nachweisgrenze bei 20 µg/l. Die Messungen des Phenolgehalts im Kläranlagenausfluß ergeben eine Größenordnung von etwa 0,1 Tonne Phenol pro Jahr. Nimmt man bei den Alkylphenolharzen gleiche Verhältnisse wie bei den Phenolharzen insgesamt an, so sollte dieser Wert (0,1 Tonnen) bei einem Einsatz von insgesamt 4.500 Tonnen Alkylphenol bzw. 1.800 Tonnen Nonylphenol für Alkylphenolharze in 1995 (vgl. Tab. 43) die Emissions-Größenordnung angeben - vorausgesetzt, daß die Abwasserreinigung überall auf gleichem Stand ist.

Zu Emissionen bei anderen Verarbeitungsprozessen, beim Transport und bei der Reinigung von Tanks, Gebinden etc. liegen keine Informationen vor. Wegen des niedrigen Dampfdrucks der Alkylphenole dürften diese Emissionspfade nicht besonders problematisch sein.

Insgesamt liegt die Emission von Alkylphenolen bei Produktion und Verarbeitung nach diesen (unvollständigen) Angaben unter 1 Tonne pro Jahr (0,003 bis 0,005 Prozent der produzierten bzw. verarbeiteten Alkylphenol-Menge).

5.2 Emissionen aus Produkten

Haupteintragsweg von Alkyl- und Nonylphenol in die Umwelt sind Ethoxylate. Letztere werden entweder beim bestimmungsgemäßen Gebrauch APEO-haltiger Produkte freigesetzt (z.B. Pestizide) und abgebaut, oder sie gelangen nach Gebrauch entsprechender Produkte ins Abwasser, aus welchen Abbauprodukte der APEO über Klärschlamm bzw. Kläranlagenauslauf ausgetragen werden.

Pestizide: APEO als Formulierungshilfsmittel in Pflanzenschutzmitteln (PSM) gelangen mit dem Spritzmitteleinsatz zwangsläufig in die Umwelt. Als Freisetzungsrate werden 90 Prozent des APEO-Verbrauchs für im Inland ausgebrachte PSM angenommen (vgl. Nordic Council 1996). Der Rest verbleibt in Gebinden etc. Für 1995 beläuft sich der so geschätzte APEO-Eintrag auf 270 Tonnen oder ca. 100 Tonnen Alkylphenol. Es erfolgt ein Eintrag in Boden, Oberflächen- und Grundwässer.

Abwassergängige APEO:

Ein Teil der APEO ist in Produkten enthalten, deren bestimmungsgemäßer Gebrauch zu abwassergängiger APEO-Freisetzung führt.

Als Kläranlageneintrag über diesen Pfad werden hier für 1995 rd. 600 - 650 Tonnen APEO aus Hilfsmitteln der Zellstoff- und Papierindustrie, Flockungshilfsmitteln, Textil- und Lederhilfsmitteln, Industriereinigern (40 Prozent der Ausgangsmenge) und medizinischen bzw. veterinärmedizinischen Produkten (60 Prozent der Ausgangsmenge) gerechnet (vgl. Abschnitt 3.4). Daraus resultieren 220 - 230 Tonnen Alkylphenol. Mengenmäßig kaum bestimmbar Eintragsquellen wie z.B. Pinselauswaschung und Entsorgung von nicht ausgehärteten Farbresten bleiben hier unberücksichtigt. Bezogen auf den inländischen Gesamtverbrauch an APEO in Endprodukten von rd. 8.000 Tonnen (vgl. Abschnitt 3.3.3) liegt der als Mindestmenge erfaßte abwassergängige Anteil 1995 damit bei unter 10 Prozent.

Alkylphenoethoxylate werden bei der Abwasserbehandlung anaerob zu Alkylphenol und Polyglykol abgebaut. Anaerob kann Nonylphenol nicht weiter degradiert werden und adsorbiert hauptsächlich an den Schlamm. Bei Schlammeindickung verbleibt ein Teil im Überschußwasser (vgl. BUA 1988).

1995 an bayerischen Oberflächengewässern durchgeführte Untersuchungen auf Nonylphenol ergaben unterhalb von Kläranlagen „je nach Bevölkerungsdichte und industrieller Struktur“ Konzentrationen zwischen 0,7 und 1,5 µg/l Nonylphenol (technisches Gemisch von 4-iso-Nonylphenol). Auf den unbelasteten Fließstrecken lagen die Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,1 µg/l. Gegenüber Messungen in den Jahren 1988 - 1991 zeigte sich im Mittel ein Rückgang der Gewässerbelastung um etwa die Hälfte (Zellner/Kalbfus 1997). Diese Messungen belegen einerseits den Nonylphenol-Eintrag über den Kläranlagenabfluß, andererseits lassen sie eine deutliche Wirkung des APEO-Verzichts erkennen.

Die quantitativen Angaben über den Abbau von Alkylphenolverbindungen in Kläranlagen differieren - was nicht zuletzt mit unterschiedlichem Anlagenbetrieb (Verweilzeiten) und Eintrag zusammenhängen dürfte (vgl. BUA 1988, S. 13f.). Im Fall von Nonylphenoethoxylaten werden Werte referiert, denen zufolge rd. 70 Prozent sämtlicher Nonylphenolverbindungen abgebaut werden. Während die Ausgangsverbindungen offenbar gut abbaubar sind (Abbauraten > 90 Prozent), sind kurzkettige Abbauprodukte bzw. das Nonylphenol selbst stabiler. Schwedische Untersuchungen an biologischen Kläranlagen ergaben für Nonylphenol und kurzkettige NPEO Eliminationsraten von > 90 und von 96 Prozent. Ähnliche Werte wurden in Dänemark gefunden (Nordic Council 1996, S. 123).

Von den 220 - 230 Tonnen Alkylphenol, die als Kläranlageneintrag angenommen werden, rechnen wir über 90 Prozent (> 200 Tonnen) als schlammgängig. Davon werden wiederum 27 Prozent (ca. 55 Tonnen) landwirtschaftlich oder zu Rekultivierungszwecken genutzt und insofern umweltrelevant werden (bei steigendem Anteil landwirtschaftlicher Klärschlammnutzung; vgl. ATV 1996, 1997). Der Gewässer-Eintrag liegt bei Annahme von 5 Prozent der Ausgangsmenge in der Größenordnung von 10 - 15 Tonnen Alkylphenol. Der Umwelteintrag von APEO-bürtigem Alkylphenol aus Kläranlagen liegt nach dieser Schätzung bei unter 30 Prozent der Ausgangsmenge, was angesichts der referierten Literaturdaten eine eher konservative Schätzung darstellt.

Sonstige inlandsbezogene Umwelteinträge aus anderen Produkten der consumer-Phase können hier nicht bestimmt werden, dürften aber nicht unbeträchtlich sein: Als Hauptquelle sind Boden- und Gewässereinträge aus der vielfach umweltoffenen Verwendung von bauchemischen Produkten - zwanzig Prozent der Jahresverwendung als Emission gerechnet ergäben rd. 65 Tonnen - sowie ferner aus veterinärmedizinischen Produkten (Bodenbelastung mit Nonylphenol aus Gülle, ca. 8 Tonnen/Jahr) anzunehmen. Über die Entsorgung von Resten von Dispersionsfarben incl. Pinselauswaschen muß mit einem Abwassereintrag von APEO gerechnet werden. Freisetzung von APEO aus Dispersionsfarbanstrichen und Lacken gilt als unbedeutend. Der marine Gewässer- und Sedimenteintrag aus Offshore-Chemikalien, bei denen nur mit einer geringen Entsorgungsquote zu rechnen ist, wobei ein Teil der APEO in der Ölphase verbleibt, betrifft keinen Inlandsverbrauch.

Emissionen aus der Abfallbehandlung: Soweit ersichtlich, ist auch dieser Aspekt der Umweltbelastung durch Alkylphenole kaum untersucht worden. Der Gesamteintrag von Alkylphenol in Deponien aus der inländischen Jahresverwendung für 1995 war auf eine Größenordnung von 6.000 Tonnen bestimmt worden. Im Rauchgas von Müllverbrennungsanlagen wurden Alkylphenole nicht gefunden. Dagegen kommen sie im Sickerwasser von Mülldeponien, die mit Haus- oder Industrieabfällen beschickt wurden, im Konzentrationsbereich von 10 - >100 µg/L vor (Nordic Council 1996, S 124). Gesamtemissionsmengen sind nicht abschätzbar.

6. Zusammenfassung

Die in Tab. 55 zusammengefaßten Eckdaten zum Stoffstrom von Alkyl- bzw. Nonylphenol in Deutschland für 1995 betreffen die Stufen Produktion, Verarbeitung und Inlandsverbrauch in Produkten, ferner Emissions- und Abfallentsorgungsdaten.

Tab. 55: Eckdaten Alkyl-/Nonylphenol: Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland, 1995 in Tonnen		
Stufe	Alkylphenol/ Tonnen	Nonylphenol/ Tonnen
Produktion ¹	33.000	23.100
Verarbeitung ²	20.000	14.000
- Alkylphenolharze	4.500	1.800
- Alkylphenoethoxylate	13.500	11.500
- sonstige	2.000	800
Inlands-Verbrauch in Endprodukten ³	9.400	5.400
- Alkylphenolharze	4.500	1.800
- Alkylphenoethoxylate	2.900	2.600
- sonstige	2.000	1.000
Emissionen ⁴	240	210
Abfallentsorgung über Endprodukte ⁵	9.200	5.300
- Deponat	6.000	3.500
- Verbrennung	3.200	1.800

Quelle: ¹ Tab. 41; ² Tab. 42; ³ Tab. 52; ⁴ Tab. 54, ohne nicht bestimmbare Emissionen aus E-Polymerisaten; ⁵ Tab. 53. Rundungsfehler.

Die Umsetzung zu Alkylphenolharzen sowie zu Ethoxylaten, die in sehr unterschiedliche Verwendungszusammenhänge gehen, stellen die Hauptverwendungspfade dar. Die beim Alkylphenol und bei den Ethoxylaten sowie den APEO-haltigen Produkten hohen Exportanteile vermindern den jeweils im Inland zur Weiterverarbeitung (Produktionsverbrauch) und zum Endverbrauch verbleibenden Rest an Roh- bzw. umgesetzter Ware. Der Verzicht auf APEO - das heißt in erster Linie auf Nonylphenoethoxylate - in Wasch- und Reinigungsmitteln dürfte beim inländischen APEO-Verbrauch auch zu einem überdurchschnittlichen Rückgang an Nonylphenol gegenüber anderen Alkylphenol-Verbindungen geführt haben.

Die Daten beruhen im wesentlichen auf Angaben der Produzenten (auf den jeweiligen Stufen) und schließen für die einzelnen Teilmärkte entsprechende Schätzungen ein. Bei Emissionen und Abfallentsorgung handelt es sich um grobe Schätzungen bzw. Modellrechnungen (Abfallentsorgung).

7. Literatur und Quellennachweise (Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)

- Adiment 1997: Heidelberger Baustofftechnik GmbH, Leimen, pers.Mitt. v. 1.10.1997 bezügl. Betonzusatzmittel
- Ahel, M. et al. 1994: Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I: Occurrence and transformation in sewage treatment, *Wat. Res.* 28, 1994, 1131-1142
- Ahel, M. et al. 1996: Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III: Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater, *Wat. Res.* 30, 1996, 37-46
- Ahel, M./Giger, W. 1993: Partitioning of alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents, *Chemosphere* 26, 1993, 1471-1476
- Ashland 1997: Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, Hilden, pers. Mitt. v. 22.9.1997 bezügl. Alkylphenolharze/Kernsandbindemittel
- ATV 1996: Abwassertechnische Vereinigung e.V., Zahlen zur Abwasser- und Abfallwirtschaft, Hennef 1996
- ATV 1997: Abwassertechnische Vereinigung e.V., schriftl. Mitt. v. 2.12.1997 bezügl. Klärschlamm Entsorgung
- Bakelite 1997: Bakelite AG, Iserlohn, pers. Mitt. v. 18.9. 1997 bezügl. Alkylphenolharze
- Baker Petrolight 1997: Baker Petrolight Ltd., Aberdeen/GrBr, Paul Hammonds, pers. Mitt. v. 10.10.1997 bezügl. APEO/offshore-chemicals
- BASF 1997a: BASF AG, Ludwigshafen; BASF AG, Köln, pers. Mitt. v. 16./17.9.1997 bezügl. Emulgatoren in Emulsionspolymerisaten
- BASF 1997b: BASF AG, Ludwigshafen, pers. Mitt. v. 18.9.1997 bezügl. Emulgatoren in Pflanzenschutzmitteln
- BASF Erzeugnisse 1994: BASF AG, BASF Erzeugnisse, Stand November 1994, Ludwigshafen 1994
- Baumann, C. et al. 1997: Stabilisierungssysteme für die Herstellung von Polymerdispersionen, *Henkel-Referate* 33/1997, 121-126
- BBA 1996: Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, pers. Mitt. v. 14.5.1996 bezügl. PSM-Formulierungen
- BfArM 1996: Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte, Berlin, schriftl. Mitt. v. 22.11.1996 bezüglich Nonoxinol-9-haltiger Arzneimittel; pers. Mitt. v. 20.11. 1996 bezügl. Nonoxinol-haltiger Medizinprodukte
- Bicknell, R. J. et al. 1995: Oestrogenic activity of an environmentally persistent alkylphenol in the reproductive tract but not in the brain of rodents, *J. Steroid. Biochem. Molec. Biol.* 54, 1995, 7-9
- Bieleman, J. H. 1996: Ersatz für Alkylphenoethoxylate als Dispergieradditive, in: *Farbe & Lack* 102, 1996, 4, 91-98
- BJ Services Company GmbH, Hambühren, pers. Mitt. v. 10.10.1997 bezügl. APEO/offshore-chemicals
- Böhme, C. 1997: Toxizität und Exposition einiger Bestandteile von Lebensmittelverpackungen, in: *Bundesgesundhbl.* 10/1997, 392-393
- BUA 1988: Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrg.), Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13, Weinheim 1988
- Buderus 1997: Buderus Guß GmbH, Wetzlar, pers. Mitt. v. 22.9.1997 bezügl. Gußformen und Kernsandbindemittel
- Büsing Fasch 1997: Büsing Fasch GmbH Co., Oldenburg, pers. Mitt. v. 30.10.1997 bezüglich Reinigungsverstärker

- Bundesamt für Wirtschaft 1997: Bundesamt für Wirtschaft, Eschborn, Schmierstoff-Absatz 1996, in: europe oil-telegram Nr. 20 v. 17. März 1997, S. 3
- Chemische Fabrik Kalk 1997: Chemische Fabrik Kalk GmbH, Köln-Kalk, pers. Mitt. v. 16.10.1997 bezügl. Staubbindemittel
- Chevron Chemical 1997: Chevron Chemical GmbH, Frankfurt/M., pers. Mitt. v. 10.10. und 30.10. 1997 bezüglich Mineralöladditive
- CIBA 1997: CIBA Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, pers. Mitt. v. 19.9.1997 bezügl. TNPP
- Cray Valley 1997: Cray Valley Kunstharze GmbH, Tönisvorst, pers. Mitt. v. 17.9.1997 bezügl. Dispersionsformulierungen
- DAGS 1987: VCI/Deutscher Ausschuß für Grenzflächenaktive Stoffe: Verzicht auf Alkylphenoethoxylate (APEO), Schreiben an den Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Herrn Prof. Dr. Klaus Töpfer, v. 22. Juni 1987, 3 S., in: BUA 1988, S. 55 ff.
- DAGS 1996: VCI/Deutscher Ausschuß für Grenzflächenaktive Stoffe: Verwendung von Alkylphenoethoxylaten (AOPEO) in der Bundesrepublik Deutschland, Schreiben an das Umweltbundesamt, Frau Chr. Gottschalk, v. 21. November 1996, 2 S.
- Daten zur Umwelt 1997: Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Ausgabe 1997, Berlin 1997
- Deutsche Bauchemie 1997: Deutsche Bauchemie e. V. (ehemals ibh - Industrieverband Bauchemie und Holzschutzmittel e.V.), Jahresbericht 1996-1997, Frankfurt/M. 1997
- DFG 1994: Deutsche Forschungsgemeinschaft, Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln. Sachstandsbericht, Weinheim 1994
- DFG 1997: Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 1997, Weinheim u.a. 1997
- Elf Atochem 1997: Elf Atochem Deutschland GmbH, Düsseldorf, pers. Mitt. v. 23.10.1997 bezügl. TNPP
- Endlich, W. 1997: Dipl. Ing. Wilhelm Endlich, ibc Ing.- und Beratungsbüro für Kleb- und Dichttechnik, München, pers. Mitt. v. 22.9.1997 bezügl. Klebstoffen
- EPDLA 1995: European Polymer Dispersion and Latex Association (EPDLA), Statement zum Einsatz von APEO in Dispersionen, 1995
- Esch, B./Ewens, H.-P. 1994: Stand der öffentlichen Abwasserbeseitigung (1991) - Darstellung des vorläufigen Ergebnisses der Erhebung vom statistischen Bundesamt, Korrespondenz Abwasser 41, 1994, 1375-1376
- Esso 1997: Esso A.G., Kraftstoff-Technik, Die neuen Esso-Kraftstoffe für Umweltschutz-Technologie für das nächste Jahrtausend, Hamburg o.J. [1997]
- Exxon Chemicals 1997: Exxon Chemicals, Business Unit Paramins, Köln, pers. Mitt. v. 6. 10. 1997 bezügl. Additiv-Packages für Motorenöle
- Fiege, H. et al. 1979: Phenol-Derivate, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 18, Weinheim 1979, S. 191-243
- Fiege, H. et al. 1991: Phenol Derivatives, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 19, Weinheim 1991, S. 313 ff.
- Fuchs Petrolub 1997: Fuchs Petrolub AG Oel+ Chemie, Mannheim, pers. Mitt. v. 3. 10. 1997 bezügl. Mineralölderivate und -additive
- General Electric 1997: General Electric Plastics/Specially Chemicals, Rüsselsheim, pers. Mitt. v. 18.9.1997 bezügl. TNPP
- Goldschmidt, A. et. al. 1984: Glasurit-Handbuch Lacke und Farben der BASF Farben + Faser AG, 11. A., Hannover 1984

- Gülden, M. et al. 1997: Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-FB 97-068, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- Hager, C.-D. 1996: Bedeutung und Anwendung von Nonylphenol und Nonylphenoethoxylaten. Vortrag von Dr. C.-D. Hager, Hüls AG, bei der EAWAG, CH-Dübendorf, 30./31.10.1996, MS
- Helm 1997: Helm AG, Hamburg, pers. Mitt. v. 16.10.1997 bezügl. BHT
- Henkel 1996: Henkel KGaA Düsseldorf, Plastics & Coatings Technology, Produkte für die Herstellung von Kunststoffen, Kunststoffdispersionen und Polymerisaten, Düsseldorf o.J [1996]
- Henzelmann, W. et al. 1995: Organische Polymere als Retentionshilfsmittel in der Papierindustrie, in: Wochenblatt für Papierfabrikation 6/1995, 259-261
- Hesse, W. 1991: Phenolic Resins, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 19, Weinheim 1991, S. 371 ff.
- Hudgins, Ch. M. 1991: Chemical Usage in North Sea Oil and Gas Production and Exploration Operations. Prepared for Oljeindustriens Landsforening (OLF) The Norwegian Oil Industry Association. Environment Committee. Petrotech Consultants Inc., Houston/Tx. 1991
- Hüls 1996: Hüls Aktiengesellschaft, Marl, Dr. Klaus-Dierk Hager, pers. Mitt. v. 10. 10. und 20. 11. 1996 bezügl. Alkylphenoethoxylaten (Produktion/Verwendung)
- Hüls/GFB Tenside 1996: Hüls Aktiengesellschaft, Lieferprogramm GFB Tenside, Marl 1996
- IHO 1996: Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz für industrielle und institutionelle Anwendungen e.V., Düsseldorf, pers. Mitt. v. 13.5.1996 bezügl. APEO-haltiger Industriereiniger
- Industrieverbände 1986 a: IKW (Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.), IPP (Industrieverband Putz- und Pflegemittel e.V.), Fachvereinigung Industriereiniger im VCI e.V. und TEGEWA (Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoffindustrie e.V.), Freiwillige Verzichtserklärung auf Alkylphenoethoxylate (APEO). Schreiben an den Bundesminister des Innern, Herrn Dr. Friedrich Zimmermann, Bonn, v. 14. Januar 1986, in: BUA 1986, S. 45 ff.
- Industrieverbände 1986 b: Fachvereinigung Industriereiniger im VCI e.V. und TEGEWA (Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoffindustrie e.V.), Stufenplan für die Substituierung von APEO im industriellen Bereich. Schreiben an den Bundesminister des Innern, Herrn Dr. Friedrich Zimmermann, Bonn, v. 14. Januar 1986, in: BUA 1986, S. 51 ff.
- Infraserve 1997: Infraserve GmbH & Co Wiesbaden KG, Wiesbaden, pers. Mitt. v. 12.10.1997 bezügl. Kläranlagenbetrieb
- Irgastab CH 55 1997: CIBA Additive GmbH, Lampertheim, EG-Sicherheitsdatenblatt zu Tris(nonylphenyl)phosphit (CAS-Nr. 26523-78-4), Stand 01/97; Technisches Merkblatt zu Trisnonylphenylphosphit, Stand 07/95
- IVA 1997: Industrieverband Agrar e.V., Jahresbericht 96/97, Frankfurt/M. 1997
- Jobling, S./Sumpter, J.P. 1993: Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*) hepatocytes, *Aquatic Toxicol.* 27, 1993, 361-372
- Kertscher 1997: Kertscher Chemische Baustoffe GmbH Cie, Paderborn, pers. Mitt. v. 29.9.1997 bezügl. Formtrennmittel
- Klemchuk, P.P. 1985: Antioxidants in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 3, Weinheim 1985, S. 91 ff.

- Kreussler 1997: Chemische Fabrik Kreussler & Co GmbH, Wiesbaden, pers. Mitt. v. 30.10.1997 bezügl. Reinigungsverstärker
- Kurze, W. 1974: Antioxidantien, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. A., Bd. 8, Weinheim 1974, S. 19-45
- Lee, P. C./Lee, W. 1996: In vivo estrogenic action of nonylphenol in immature female rats, Bull. Environm. Contam. Toxicol. 57, 1996, 341-348
- Leisewitz, A./Schwarz, W. 1994: Metalloberflächenreinigung mit CKW, KW und wäßrigen Reinigern. Stoffstromanalyse und Umweltbelastungsvergleich, Umweltbundesamt, Texte 65/94, Berlin 1994
- LTWS 1996: Beirat beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe (LTwS), Katalog Wassergefährdender Stoffe, LTWS-Nr. 12, Berlin [Umweltbundesamt] 1996, 4 Bde
- Lubrizol 1997: Lubrizol GmbH, Hamburg, pers. Mitt. v. 1. 10. 1997 bezügl. Additive in Motoren- und Korrosionsschutzölen
- Marlophen NP 9 1996: Hüls AG, EG-Sicherheitsdatenblatt zu Isononylphenol, ethoxyliert (ethoxyliert mit ca. 9 EO) (CAS-Nr. 37205-87-1), Stand 1.4.1996
- MC-Bauchemie 1997: MC-Bauchemie Müller GmbH & Co. Chemische Fabriken, Bottrop, pers. Mitt. v. 1. 10.1997 bezügl. Betonzusatzmittel und Formtrennmittel
- Mundipharma 1997: Mundipharma GmbH, Limburg/L., pers. Mitt. v. 21.10.1997 bezügl. Nonoxinol
- Muskopf, J. W. /McCollister, S. B. 1987: Epoxy Resins, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. comp. rev. ed., Vol. A 9, Weinheim 1987, S. 547-563
- NAM 1997: Nederlandse Aardolie Maatschappij B.V., Assen/NL, John Littlehales, pers. Mitt. bezügl. APEO/offshore-chemicals v. 9. 10. 1997
- Nonylphenol 1996: Hüls AG, EG-Sicherheitsdatenblatt zu Nonylphenol (CAS-Nr. 25154-52-3), Stand 9.12.1996
- Nordic Council 1996: Nordic Council of Ministers, Chemicals with Estrogen-like Effects, Copenhagen 1996 (TemaNord 1996:580)
- Octylphenol PT 1997: Hüls AG, EG-Sicherheitsdatenblatt zu Octylphenol PT (Schmelze) (CAS-Nr. 140-66-9), Stand 16.4.1997
- Pauquet, J.-R. 1996: Antioxidantien, in: Kunststoffe 86, 1996, 940 ff.
- Petrofer 1997: Petrofer Chemie H. R. Fischer GmbH & Co KG, Hildesheim, pers. Mitt. v. 3. 10. 1997 bezügl. Mineralölderivate und -additive
- Raschig 1997: Raschig AG, Ludwigshafen, pers. Mitt. v. 16.10.1997 bezügl. BHT
- Rhenus 1997: Rhenus Wilhelm Reinert GmbH, Mönchengladbach, pers. Mitt. v. 3. und 16.10.1997 bezügl. APEO/Kühlschmierstoffe
- Rhône-Poulenc 1997: Rhône-Poulenc GmbH, Frankfurt/M., pers. Mitt. v. 29.10.1997 bezügl. Nonoxinol
- Rühl, R./Wilken, U. 1991: Gefahrstoffe beim Bauen, Renovieren und Reinigen. Hrg. Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, Gisbau, o.O. 1991
- Ruhrkohle 1997: Ruhrkohle Bergbau, Gelsenkirchen, pers. Mitt. v. 23.10. 1997 bezügl. Staubbindemittel
- Saarbergwerke 1997: Saarbergwerke Aktiengesellschaft, Saarbrücken, , pers. Mitt. v. 9. 10. 1997 bezügl. Staubbindemittel
- Schumann, H. et al. 1997: Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung, UBA Forschungsbericht 10206518, UBA-Texte 39/97, Berlin 1997; Prof. Dr. Jürgen Hahn, Dr. Horst Schumann, pers. Mitt. bezügl. Flockungshilfsmittel v. 13.10.1997

- Schwarz, W. 1997: W. Schwarz, Öko-Recherche GmbH, Frankfurt/M., Studie im Auftrag der Biologischen Bundesanstalt, 1997, unveröff.
- Sharpe, R. M. et al. 1995: Gestational and lactational exposure of rats to xenosterogens results in reduced testicles size and sperm production, Environm. Health Persp. 103, 1995, 1136-1143
- Soto, A. M. et al. 1991: p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic released from „modified“ polystyrene, Environm. Health Persp. 92, 1991, 167-173
- SRI 1995: SRI [Stanford Research Institute] International, 1995 Directory of Chemical Producers, Europe, Vol. 2, 1995
- Stat. BA 1996: Statistisches Bundesamt, Produzierendes Gewerbe. Fachserie 4, Reihe 3.1: Produktion im Produzierenden Gewerbe 1995, Wiesbaden 1996
- Stat. BA 1997: Statistisches Bundesamt, Abtlg. IV A 4, Direktrecherche Warengruppen 242011-242015 in 1995
- Stockhausen 1997: Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Krefeld, pers. Mitt. v. 13.10.1997 bezügl. Flockungshilfsmittel
- SUMOVERA 1997: Kooperationsstelle Hamburg, Projekt SUMOVERA, Katja Bertz, Full Market Study of the German national market for concrete mould release agents, Stand März 1996
- Talmage, S. S. 1994: Environmental and Human Safety of Major Surfactants. Alcohol Ethoxylates and Alkylphenol Ethoxylates. A Report to the Soap and Detergent Association, Boca Raton u.a. 1994
- TEGEWA 1996: Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V., Frankfurt/M., Dr. Ungeheuer, pers. Mitt. v. 10.5.1996 bezüglich APEO in Wasch- und Reinigungsmitteln
- UBA 1993: Umweltbundesamt, Eingesetzte APEO-Mengen in Wasch- und Reinigungsmitteln (Stand Januar 1993)
- UBA 1996: Umweltbundesamt, Dr. Petra Greiner, pers. Mitt. v. 13.5.1996 bezüglich NPEO in Wasch- und Reinigungsmitteln (Stand Ende 1994)
- UBA 1997: Umweltbundesamt, Joachim D'Eugenio, pers. Mitt. v. 13.10.1997 bezügl. offshore-chemicals; Günter Pahlke, pers. Mitt. v. 23.20.1997 bezügl. Mineralöladditivierung
- Verband der Lackindustrie 1997: Verband der Lackindustrie e.V., Frankfurt/M., Produktionsstatistik 1995; pers. Mitt. v. 29.9.1997 bezüglich Import/Export von Lacken und Dispersionsfarben
- Vianova 1997: Vianova Resins, Wiesbaden, pers. Mitt. v. 18.9.1997 bezügl. Alkylphenolharzen
- VKE o.J. [1995]: Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V., Kunststoff kann man wieder verwerten, Frankfurt/M. o.J. [1995]
- Wall Chemie [1996]: Wall Chemie GmbH, Lieferprogramm Tenside und Emulgatoren, Kempen o.J. [1996]
- Westra, J./Vollebregt, L.H.M. 1995: The use of alkylphenol ethoxylates in the Netherlands, Chemiewinkel, University of Amsterdam o.J. [1995]
- White, R. et al. 1994: Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic, Endocrinology 135, 1994, 175-182
- Witco 1997: Witco GmbH, Bergkamen, pers. Mitt. v. 18.9.1997 bezügl. TNPP
- Woermann 1997: Woermann GmbH & Co. KG, pers. Mitt. v. 1. 10. 1997 bezügl. Betonzusatzmittel und Formtrennmittel
- Wrede, F. 1995: Polyvinylchlorid (PVC), in: Kunststoffe 85, 1995, 1515ff.

Zellner, A./Kalbfus, W. 1997: Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole, in: Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser, Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 50, München 1997, 55-64

Zschimmer & Schwarz 1995: Zschimmer & Schwarz GmbH & Co, Chemische Fabriken, Tensidprogramm, Lahnstein 1995

Tabellenverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
Tab. 1: Stoffstromdaten Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Bundesrepublik Deutschland 1995	4
Tab. 2: Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Verarbeitungsmenge nach Hauptverwendungen, 1995	5
Tab. 3: Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Inlandsverbrauch in Endprodukten, 1995	8
Tab. 4: Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol, Identifizierbare Emissionen aus Produktion und Produkten, 1995	10
I. Bisphenol A	
Tab. 5: Produktion und Verbrauch von Bisphenol A in Deutschland, 1995	23
Tab. 6: Verbrauch von Bisphenol A in Deutschland 1995 nach Verarbeitungsbereichen	23
Tab. 7: Verbrauch von Bisphenol A für Polycarbonate in Deutschland, 1995	25
Tab. 8: Verbrauch von Polycarbonaten nach Anwendungsbereichen - Westeuropa, 1995	26
Tab. 9: Verbrauch von Bisphenol A für BPA-Epoxidharze in Deutschland, 1995	29
Tab. 10: Verbrauch von Epoxidharzen nach Anwendungsbereichen - Westeuropa, 1994	31
Tab. 11: Epoxidharzverbrauch in Deutschland, 1995	32
Tab. 12: Metallverpackungen für Nahrungs- und Genußmittel (Konserven und Getränkedosen), 1995	36
Tab. 13: Mengenabschätzung Trockenlack für Dosenbeschichtung, 1995	38
Tab. 14: "Sonstige Anwendungen" (Inlandsverbrauch) von Bisphenol A in Deutschland, 1995	43
Tab. 15: Entsorgungswege BPA-basierter Produkte - Modellrechnung, bezogen auf BPA-Anwendungen, 1995	49
Tab. 16: BPA-Emissionen in Deutschland, 1995	51
Tab. 17: Eckdaten Bisphenol A: Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland, 1995	55
II. Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat	
Tab. 18: Stoffeigenschaften von DEHP, DBP, BBP	67
Tab. 19: Weichmacheranwendungen Westeuropa, 1994	73
Tab. 20: Produktion und Verbrauch von Phthalaten insgesamt, DEHP, DBP und BBP in Deutschland, 1994/95	76
Tab. 21: Weich-PVC-Produktion in Deutschland, 1992	78
Tab. 22: Phthalat-Anwendungen nach Polymeren und Produkten	79

Tab. 23: Verbrauch von Phthalaten insgesamt (DEHP, DBP, BBP) nach Sektoren, 1995	80
Tab. 24: Phthalate (DBP, BBP, DEHP) im Abfall	86
Tab. 25: Phthalat-Emissionen in Westeuropa, 1990	89
Tab. 26: Phthalatverbrauch und -verluste nach Produktgruppen in Dänemark, 1992	90
Tab. 27: Luftgängige Weichmacherverluste bei thermoplastischen PVC-Verarbeitungsverfahren, vor Abluftreinigung	96
Tab. 28: ECPI-Abschätzung von Phthalat-Emissionsfaktoren nach Abluftbehandlung für die verschiedenen Kunststoff-Verarbeitungsverfahren, Westeuropa	98
Tab. 29: Abschätzung von Phthalat-Emissionsfaktoren nach Abluftbehandlung für verschiedene Produktgruppen	98
Tab. 30: Abschätzung von Emissionsfaktoren für BBP und DBP nach Verarbeitungsbereichen	99
Tab. 31: Dampfdruck von Phthalatestern	101
Tab. 32: Phthalat-Gesamtemissionen (DEHP, DBP, BBP): Emissionsfaktoren	102
Tab. 33: Phthalat-Emissionen in Deutschland, 1995 (DEHP, DBP, BBP): Abschätzung der Größenordnungen	103
Tab. 34: Eckdaten Phthalate (DEHP, DBP, BBP): Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland, 1995	104

III. Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate

Tab. 35: Stoffeigenschaften von technischem Nonylphenol	113
Tab. 36: Nonylphenol-Produzenten und Kapazitäten in Westeuropa, 1995/96	116
Tab. 37: Produktion und Verbrauch von Nonylphenol in Westeuropa, 1995	118
Tab. 38: Verbrauch von Nonylphenol in Westeuropa 1995, nach Verbrauchssektoren	118
Tab. 39: Produktion und Verbrauch von Nonylphenoethoxylaten in Westeuropa, 1995	119
Tab. 40: Verbrauch von Nonylphenoethoxylaten in Westeuropa 1995, nach Sektoren	119
Tab. 41: Produktion und Verbrauch von Alkylphenolen zur Weiterverarbeitung in Deutschland, 1995	120
Tab. 42: Verbrauch von Alkylphenolen zur Weiterverarbeitung in Deutschland 1995, nach Verarbeitungsbereichen	121
Tab. 43: Alkylphenole in Phenolharzen, 1995	124
Tab. 44: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Deutschland, 1995	126
Tab. 45: APEO-Substitutionsverpflichtung der Industrieverbände von 1986	128
Tab. 46: Verwendungsstruktur von Alkylphenoethoxylaten, 1995	131
Tab. 47: Dispersionsfarben und -lacke 1995: Produktionsmenge und Polymer-Gehalt	134
Tab. 48: APEO-Verbrauch für Emulsionspolymerisate nach Anwendungsbereichen, 1995	136
Tab. 49: Pflanzenschutzmittel: Produktion, Export, APEO-Verbrauch, 1995	137

Tab. 50: APEO in bauchemischen Produkten, 1995	138
Tab. 51: APEO in Produkten der Mineralölindustrie, 1995	140
Tab. 52: Alkylphenol-Verbrauch in Produkten in Deutschland, 1995	146
Tab. 53: Entsorgungswege von Alkylphenol/Alkylphenoethoxylat in Produkten	147
Tab. 54: Identifizierbare Alkyl-/Nonylphenol-Emissionen, 1995	149
Tab. 55: Eckdaten Alkyl-/Nonylphenol: Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland, 1995	153