



Internationale Kommission zum Schutz des Rheins  
Commission Internationale pour la Protection du Rhin  
Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn

## **Synthesebericht**

### **Antifoulings und Kühlwassersysteme**

Koblenz, 04.11.2002

## Vorwort

Die Arbeitsgruppe C (Emissionen) der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins ist beauftragt, die Emissionen von Stoffen in das Rheineinzugsgebiet zu ermitteln und Vorschläge für Reduzierungsmaßnahmen zu erarbeiten. Zur Reduzierung von nicht agrarischen bioziden Wirkstoffen wurden in den Jahren 1998 bis 2000 mehrere nationale Dokumente erstellt, die die Situation bzgl. dieser Stoffgruppe im jeweiligen nationalen Rheineinzugsgebiet darlegen. Die Teilbereiche Antifoulings und Kühlwassersysteme wurden hierbei zur Bearbeitung an den neu eingerichteten Expertenkreis Cb übergeben. Der Expertenkreis Antifoulings und Kühlwassersysteme soll zunächst einen Synthesebericht erarbeiten, der die Basis für die Ausarbeitung von Empfehlungen sein soll. Dieser Synthesebericht wird hiermit vorgelegt; er ist in die Bereiche A (Antifoulings) und B (Kühlwassersysteme) untergliedert. Der Synthesebericht ist unter Beteiligung der in der IKSR zugelassenen NGOs erstellt worden.

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>Teil A: Antifoulings</b>	<b>5</b>
<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>A 1 Beschreibung und Anwendungsbereiche von Antifoulings</b>	<b>6</b>
<b>A 2 Freisetungsverhalten von Antifoulings</b>	<b>9</b>
2.1 Free-association Antifouling Paints (FAP)	9
2.2 Self Polishing Copolymers (SPC)	9
<b>A 3 Einteilung der Antifoulingfarben und -methoden</b>	<b>10</b>
3.1 Biozidhaltige Antifoulingfarben	10
3.1.1 TBT-haltige Antifoulingprodukte (Seeschiffe)	10
3.1.2 TBT-freie Antifoulingprodukte	11
3.1.2.1 „Echte“ Substitute auf SPC-Basis	11
3.1.2.2 Weitere Substitute auf FAP-Basis	12
3.1.2.3 Natürliche Biozide	12
3.2 Biozidfreie Antifoulinganstriche und -technologien	12
3.3 Ökonomische Aspekte	15
3.4 PAK-haltige Antifoulingprodukte	15
<b>A 4 Produktion</b>	<b>16</b>
<b>A 5 Emissionen durch den Einsatz von Antifoulings</b>	<b>17</b>
<b>A 6 Rechtliche Situation</b>	<b>18</b>
6.1 Internationale Regelungen	18
<b>A 7 Schlussfolgerungen</b>	<b>20</b>
<b>Literatur Antifoulings</b>	<b>21</b>

<b>Teil B: Kühlwassersysteme</b>	<b>25</b>
<b>B 1 Technische Beschreibung von Kühlsystemen</b>	<b>26</b>
<b>B 2 Abwasser aus Kühlsystemen</b>	<b>27</b>
2.1 Abwasser aus Durchlaufkühlsystemen	28
2.2 Abwasser aus Kreislaufkühlsystemen	29
<b>B 3 Die BAT Reference Note „Industrielle Kühlsysteme“</b>	<b>29</b>
<b>B 4 Biozide in Kühlsystemen</b>	<b>32</b>
4.1 Anorganische Chlor- und Bromverbindungen	32
4.2 Chlor- und Bromabspalter	33
4.3 Ozon und Sauerstoffabspalter	33
4.4 Nichtoxidative Biozide	34
<b>B 5 Die EU-Biozid-Richtlinie 98/8/EG</b>	<b>36</b>
<b>B 6 Überwachung von Kühlwasserbioziden in Kühlwassereinleitungen</b>	<b>37</b>
<b>B 7 Schlussfolgerungen</b>	<b>41</b>
<b>Literatur Kühlwassersysteme</b>	<b>43</b>
<b>Anhang B 1: Biozide Wirkstoffe im Kühlwasserbereich – ökotoxikologische Eigenschaften</b>	<b>45</b>
<b>Anhang B 2: Dosierung von ausgewählten Bioziden in der Kreislaufkühlung</b>	<b>51</b>
<b>Anhang B 3: Geschätzte Verbrauchsdaten einiger Biozide (nur Wirkstoffgehalt) im Kühlwasserbereich in kg/a</b>	<b>52</b>



Teil A

**Antifoulings**

## Einleitung

Im vorliegenden Bericht werden die maßgeblichen derzeit und in der Vergangenheit eingesetzten Antifoulingstoffe vorgestellt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit, Wirksamkeit und Auswirkung auf die Umwelt beurteilt.

*Die in der Seeschifffahrt und für Sportboote verwendeten Antifoulinganstriche werden in der Binnenschifffahrt kaum angewandt.*

*Da die gesamte Seeflotte Antifoulinganstriche verwendet, kann man mit starken Auswirkungen dieser Produkte im Bereich der Seehäfen und der Wasserwege, die diese mit dem Meer verbinden, rechnen. Dies gilt insbesondere für die Rheinmündungen und den Rotterdamer Hafen.*

*Da die Wasserführung des Rheins See- und Küstenschiffen nur in sehr begrenztem Umfang Zugang zum vom Rhein gespeisten Hinterland ermöglicht, scheinen die Auswirkungen dieser Art von Schifffahrt im Hinterland gering zu sein.*

*In der Binnenschifffahrt stellt sich das Problem des Bewuchses mit Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren nicht. Die Handelsschiffe werden teilweise nur mit einer Korrosionsbeschichtung im Rumpfbereich (siehe Kap. 3.4) versehen; teilweise ist kein Anstrich vorgesehen (äußerer Kielraum).*

*Im Gegensatz zu den Handelsschiffen verfügen Sportboote fast immer über einen Antifoulinganstrich..*

Antifouling enthalten oft Kupfer- und Tributylzinnverbindungen.

Die Zielvorgaben für Kupfer wurden im Rheineinzugsgebiet in den letzten Jahren nicht erreicht bzw. deutlich überschritten.

Obwohl der Wirkstoff Tributylzinnkation (TBT) für Boote < 25 m Länge europaweit verboten ist und z. B. in Deutschland der Einsatz von TBT für Schiffe, die überwiegend in Binnengewässern verkehren, ebenfalls untersagt ist, geht dieser Bericht auch auf diesen aus Umweltsicht problematischen Stoff ein. Im Meeresbereich ist die Verwendung von TBT bis zum Inkrafttreten des Internationalen Übereinkommens der IMO (International Maritime Organisation) zum Verbot tributylzinnehaltiger Schiffsfarben formell noch nicht verboten. Nach dem IMO-Übereinkommen soll das Aufbringen TBT-haltiger Antifouling ab dem 01.01.2003 nicht mehr erlaubt sein. Weltweit werden dadurch etwa 75% des gesamten Antifouling-Einsatzes abgedeckt. TBT ist ein hochtoxischer und endokrin wirksamer Stoff, der auch heute noch regelmäßig im Wasser und Sediment von Seen und Flüssen gemessen wird. Die Messwerte für TBT im Rheineinzugsgebiet lagen in den letzten Jahren in der Nähe der Zielvorgabe.

Im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie wurde TBT als prioritärer gefährlicher Stoff mit extrem hohem Gefährlichkeitsgrad eingestuft.

Teerbeschichtungen an älteren Binnenschiffen sowie an Schiffsanlegern zwecks Konservierung können zu einer Belastung durch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) führen. Die Messwerte für die Summe der PAKs wie auch für Benzo(a)pyren im Rheineinzugsgebiet lagen in den letzten Jahren ebenfalls in der Nähe der Zielvorgaben.

Auch die PAKs wurden als prioritär gefährliche Stoffe identifiziert.

Trotz der erwähnten eingeleiteten Maßnahmen besteht auch weiterhin Handlungsbedarf für die Gruppe der Antifouling.

## A 1 Beschreibung und Anwendungsbereiche von Antifoulings

### Definition

Antifoulings sind Stoffe und Zubereitungen, die zur Verhinderung von Bewuchs (Fouling) durch Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere auf Schiffskörper oder Wasserbauwerke aufgetragen werden.

### Problemstellung

Viele der im Wasser vorkommenden Organismen haben ihren natürlichen Lebensraum auf Hartsubstraten. Sie siedeln sich deshalb auch an Schiffsrümpfen, Unterwasserbauwerken, Reusen, Netzen, Bojen usw. an. Vor allem Algen, Muscheln und Seepocken können dort einen ausgeprägten Bewuchs (das sogenannte Fouling) bilden. An der Schiffsaußenhaut bildet sich bereits nach kurzer Zeit ein dünner Film aus Proteinen und anderen Nährstoffen, diese stellen die Grundlage für Bakterien und Einzeller dar. Deren klebrige Ausscheidungen können den Fahrwiderstand bereits um 10 % erhöhen. Im nächsten Schritt siedeln sich Algen, Würmer und Pilze an, die wiederum als Ernährungsbasis für Muscheln, Schnecken und Seetang dienen. Durch Fouling kann bereits nach 6 Monaten eine Gewichtszunahme von  $150 \text{ kg/m}^2$  auftreten. Für ein großes Überseeschiff mit  $40.000 \text{ m}^2$  Unterwasserrumpffläche bedeutet das ein zusätzliches Gewicht von 6000 t (Haak, 1996; Stachel & Krinitz, 1999; Nehring, 2000).

Außerdem kann eine verstärkte Korrosion des Schiffsrumpfes durch die Foulingprozesse verursacht werden. Neben der Gewichtszunahme bewirkt der Bewuchs eine Erhöhung der Oberflächenrauheit und des Strömungswiderstandes bei Schiffen. Als Folge verringert sich entweder die Fahrgeschwindigkeit, oder es kommt zu einem erheblichen Mehrbedarf an Treibstoff. Dies führt nicht nur zu erhöhten Kosten für die Reeder, sondern verbraucht auch Ressourcen (fossile Brennstoffe) und führt zu erhöhten Emissionen, z.B. an  $\text{CO}_2$  (Stachel & Krinitz, 1999; Nehring, 1999).

Ein weiterer Effekt des Aufwuchses an der Schiffsaußenhaut ist die Einschleppung fremder Arten. Da der Bewuchs jedoch in der Regel fest am Schiff haftet, können fremde Arten nur eingeschleppt werden, wenn es zu einem Ablösen lebensfähiger Spezies vom Rumpf kommt oder indem Larven oder Sporen in das Wasser entlassen werden. Da dies nur unter bestimmten Randbedingungen der Fall ist, hat dieser Weg eine deutlich geringere Bedeutung als die Einschleppung über das Ballastwasser. Diese Tendenz wird durch die Verwendung effektiver Antifouling-anstriche noch verstärkt, so dass derzeit der Hauptweg der Einschleppung fremder Arten durch Ballastwasseraustausch vonstatten geht.

Schon im Altertum wurden die Boote geteert oder Blei- und Kupferplatten gegen Bewuchs und Wurmfraß eingesetzt. Als mit der industriellen Revolution maschinengetriebene Schiffe aus Eisen aufkamen, bildeten Kupfer und Eisen im Salzwasser ein galvanisches Element, die Korrosion wurde gefördert. Auf der Suche nach Alternativen wurden verschiedene Materialien wie Kork, Zement, Gummi und sogar Papier erprobt, bis sich im 20. Jahrhundert die Farbanstriche durchsetzten. Die Grundmatrix (Trägerfarbe) enthielt einen giftigen Stoff, der sich im Laufe der Zeit herauslösen und den Bewuchs fernhalten sollte (Bertram, 2000; Nehring, 2000).

Die ersten Antifoulinganstriche entstanden auf der Basis von Kupferverbindungen. Bis heute werden Kupfer(I)oxid, Kupferthiocyanat, Kupfersulfat, Kupferresinat, Kupfernaphthenat und Kupfer in metallischer Form verwendet. In den 40er und 50er Jahren wurden Organozinnfarben entwickelt. Am weitesten verbreitet sind heute Tributylzinn-Farben (englisch: Tributyltin, TBT). Neben Kupfer und TBT wurden früher in Antifoulingfarben auch organische Biozide wie DDT, Strychnin, Aldrin, Dieldrin oder hochtoxische Schwermetallverbindungen wie Quecksilber-, Arsen und Organobleikomplexe eingesetzt (Bertram, 2000 ; IMO, 1999).



Beim European Chemicals Bureau ECB (ECB, 2001) sind ca. 180 verschiedene biozid wirksame Verbindungen in Antifouling-Produkten gemeldet. Zur Anwendung kommen derzeit jedoch nur ca. 20 biozide Wirkstoffe. Neben den bekannten Kupfer- und Tributylzinnverbindungen werden diverse andere Biozide als biozider Wirkstoff und als Wirkungsverstärker (sog. Co-Toxikanten, Booster) verwendet. Als Beispiele sind Diuron (Harnstoffderivat), Irgarol (ein Triazin), DCOI Sea Nine 211<sup>TM</sup> (ein Isothiazolinon) sowie Kupfer- und Zinkpyrithion zu nennen, in geringem Umfang kommen Captan, Folpet, Zineb, Maneb, Pentachlorphenol oder Pyridin zum Einsatz. Einige dieser Verbindungen sind auch in Pflanzenschutzmitteln enthalten. Teerhaltige Produkte werden ebenfalls als bewuchshemmende Stoffe eingesetzt (IMO, 1999).

Im Vereinigten Königreich waren im Jahre 2000 etwa 300 TBT-freie Antifoulingprodukte zugelassen (Pesticides Safety Directorate, 2000).

Im Meeresbereich ist der Bewuchs u.a. aufgrund der marinen Artenzusammensetzung (Seepocken, Muscheln) meist deutlich stärker ausgeprägt als im Binnenbereich. Eine Erneuerung des Antifoulinganstrichs ist kostenaufwendig (Dockzeit). Die Reeder bevorzugen deshalb Antifouling mit Standzeiten, die auf die verschiedenen Dockungsintervalle abgestimmt sind. Diese Intervalle sind je nach Schiffstyp und Einsatz unterschiedlich. Derzeit docken nur etwa 10-15% der Schiffe alle 5 Jahre ein; alle anderen docken in kürzeren Intervallen, teilweise jährlich, ein.

In Binnengewässern ist der Bewuchs generell schwächer ausgeprägt und kann leichter entfernt werden. In der Binnenschifffahrt werden deshalb für Handelsschiffe teilweise nur Korrosionsbeschichtungen verwendet; im Bereich der Sport- und Freizeitschifffahrt werden die Antifoulinganstriche in der Regel jährlich erneuert. Halten sich Handelsschiffe jedoch auch zeitweise in Küsten- oder Meeresgewässern auf, so steigt der Anteil an Schiffen mit Antifoulinganstrichen sprunghaft an.

## A 2 Freisetzungsverhalten von Antifoulings

Hinsichtlich des Freisetzungsverhaltens unterscheidet man unabhängig von den biozid wirksamen Inhaltsstoffen zwei Typen von Antifoulingfarben:

### A 2.1 Free-association Antifouling Paints (FAP) .

Die Biozide sind nicht chemisch an die Matrix gebunden, so dass die Diffusionsrate zu Anfang sehr hoch ist und nach wenigen Wochen stark nachlässt. Man kann von einer "unkontrollierten" Freisetzung sprechen .

Aufgrund der schnell nachlassenden Wirksamkeit und der schlechten mechanischen Eigenschaften dieses Farbtyps, ist die Auftragdicke begrenzt und die Haltbarkeit eines FAP-Anstrichs auf maximal zwei Jahre beschränkt. Vor einem Neuanstrich muss die alte Farbe restlos entfernt werden (Stachel & Krinitz, 1999).

Eine weiter entwickelte Form der Free-Association Paints sind die sogenannten ablativen, abschuppenden oder auch selbsterodierenden Farben (oft fälschlich auch als selbstpolierend (engl. self polishing) bezeichnet). Diese Farben bieten eine Standzeit von bis zu drei Jahren und sind kostengünstiger im Vergleich zu den selbstpolierenden Farben, können aber nicht wie diese einfach überstrichen werden und zeigen eine weniger kontrollierte Biozid-Freigabe.

### A 2.2 Self Polishing Copolymers (SPCs)

Der biozide Wirkstoff ist chemisch an die Matrix gebunden und wird durch Hydrolyse während der Fahrt Schicht für Schicht langsam und gleichmäßig gelöst. Es erfolgt eine kontrollierte Abgabe an die Umwelt in kleinen Mengen.

Der Bewuchs an der Schiffswand wird zum einen durch die toxische Wirkung des eingesetzten Biozides zum anderen aber auch durch den "Häutungsprozess" der Farbe verhindert (Stachel & Krinitz, 1999).

Die Vorteile der SPC gegenüber den FAP sind:

- Bessere Antifouling-Eigenschaften
- Sehr gute mechanische Eigenschaften, dies ermöglicht einen doppelt so dicken Farbauftrag
- Haltbarkeit des Anstrichs bis zu 5 Jahre und mehr (in Abhängigkeit von der Schichtdicke)
- Selbstpolierende Farboberfläche führt zu geringerer Reibung
- Die alte Farbschicht ist überstreichbar, es ist kein zeit- und kostenaufwendiges Entfernen des alten Farbanstrichs mehr erforderlich.

Durch SPC werden nicht nur der Treibstoffverbrauch und die daraus resultierenden Emissionen reduziert; die längeren Dockungsintervalle und geringeren Arbeitszeit- und Farbkosten bedeuten gleichzeitig eine Geldersparnis für die Reedereien (Stachel & Krinitz, 1999; IMO, 1999; Nehring, 2000).

Im Sportbootbereich werden FAP's und auch die aus den FAPs weiterentwickelten selbsterodierende Farbanstriche eingesetzt, die häufig auch fälschlicherweise als self-polishing bezeichnet werden (s.o.). Sportboote werden in der Regel jedes Jahr gestrichen und benötigen somit keine langen Standzeiten, wie die SPCs sie gewährleisten.

## A 3 Einteilung der Antifoulingfarben und -methoden

Bezogen auf die Inhaltsstoffe differenziert man zwischen **biozidhaltigen** und **biozidfreien Antifoulinganstrichen**.

### A 3.1 Biozidhaltige Antifoulingfarben

#### A 3.1.1 Tributylzinn(TBT)-haltige Antifoulingprodukte

Tributylzinnhaltige Schiffsfarben dürfen nur noch für Seeschiffe bis zum 1.01.2003 eingesetzt werden. Aufgrund ihrer guten Wirksamkeit stellen sie im marinen Bereich bis heute den größten Anteil der eingesetzten Antifoulingmittel dar.

TBT ist hochtoxisch und gilt als „Allround-Pestizid“. Im Wasser dissoziieren die meisten Organozinn-derivate zum Alkyl(oder Aryl)<sub>n</sub>Sn-Kation und zum anorganischen Anion. Das stabile und persistente TBT wird nur relativ langsam zum kurzlebigen instabilen Dibutylzinn (DBT) abgebaut, welches zum stabilen aber weniger toxischen Monobutylzinn (MBT) metabolisiert wird. Organozinnverbindungen adsorbieren stark an Schwebstoff und an das Sediment ( $\log P_{ow}$  für TBTO = 3,2 – 3,8). In der Wassersäule treten sie nur in geringen Konzentrationen auf. Durch Desorption oder Remobilisierung aus dem Sediment oder aus Biota können TBT-Rückstände wieder mobilisiert werden (Umweltbundesamt, 1997).

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) liegt für filtrierende Invertebraten bei ca. 10.000, für Bakterien und Phytoplankton wurden BCF zwischen 600 und 30.000 ermittelt.

Bereits in Konzentrationen von 10 - 20 µg/kg Trockensubstanz im Sediment bzw. 0,5 ng/l im Wasserkörper schädigt TBT die Gewässerfauna chronisch. Der bekannteste und sensitivste TBT-Effekt ist das Imposex-Phänomen bei Weibchen getrennt-geschlechtlicher Schnecken, das inzwischen weltweit bei mehr als 120 marinen Arten beobachtet wurde. Im fortgeschrittenen Stadium werden die Weibchen steril, dies kann lokal zum Zusammenbruch einer ganzen Population führen (Nehring, 2000). Tributylzinn wird überwiegend als TBTO (Tributylzinnoxid) eingesetzt, in geringen Mengen kommen auch TBTB (Tributylzinnbenzoat), TBTN (Tributylnaphtenat) und TBTL (Tributylzinlinoleat) zur Anwendung. Früher kamen auch Triphenylzinnverbindungen (TPT) zum Einsatz.

Es liegen umfangreiche Messdaten zur Konzentration von TBT in marinen und limnischen Sedimenten sowie in verschiedenen aquatischen Organismen vor (siehe Anhang A 1 ‚Vorkommen von TBT in der Umwelt‘). Sie zeigen, dass der Einsatz von TBT in diesem Sektor zu einer deutlichen Akkumulation im Bereich von Häfen, Dockanlagen und stark frequentierten Schifffahrtslinien führt.

**TBT-haltige Farben** enthalten neben TBT auch **Kupfer** und in der Regel weitere meist organische **biozide Wirkstoffe**, die als Wirkungsverstärker („Booster“) zugesetzt werden. Die wichtigsten werden nachfolgend aufgeführt (Pesticides Safety Directorate, 1999):

- Irgarol 1051 (2-methylthio-4-4-tert.-butylamnio-6-cyclopropylamino-s-Triazin)
- Thiram (Bis-(dimethylaminothiocarbonyl)disulfid)
- Zineb (Zinkethylen-bis(dithiocarbamat)Polymer)
- Maneb (Manganethylen-bis(dithiocarbamat)Polymer)
- Ziram (Zink-Dimethyldithiocarbamat)
  
- Diuron (Dichlorphenyl-dimethyl Harnstoff)
- 4,5-Dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (=DCOI), z.B. *Sea Nine 211™*
- Zink-Pyrithion
  
- Zink (metallisch)
- Zinknaphtenat

Kupfer und die o.g. Wirkungsverstärker sind toxisch und biologisch meist schwer abbaubar. Sie stellen somit beim Einsatz TBT-haltiger Antifouling eine zusätzliche Umweltbelastung dar (IMO, 1999).

### **A 3.1.2 TBT-freie Antifoulingprodukte**

Die TBT-freien Antifoulingfarben enthalten in der Regel als Hauptbiozid eine Kupferverbindung kombiniert mit den oben genannten Co-Bioziden. Das entscheidende Merkmal der TBT-freien Verbindungen ist das Fehlen der extrem toxischen und endokrin wirksamen Triorganozinn-Komponenten.

Die bisher verwendeten organozinnfreien Antifoulingfarben sind zum großen Teil Free-association Antifouling Paints (FAP). Die Diffusionsrate ist zu Anfang sehr hoch und lässt nach wenigen Wochen stark nach, so dass man von einer "unkontrollierten" Freisetzung sprechen kann. Die FAPs werden wegen ihrer nicht vergleichbaren Wirksamkeit nicht als Alternativen für die selbstpolierenden TBT-haltigen Antifouling-Anstriche betrachtet (Umweltbundesamt, 2000 b). Die weiterentwickelten selbsterodierenden Farben werden wegen des niedrigeren Preises im Vergleich zu den TBT-SPCs häufig an weniger belasteten Stellen der Schiffshülle, wie dem Flachboden, verwendet.

#### **A 3.1.2.1 „Echte“ Substitute auf SPC-Basis**

Es wurden inzwischen akzeptable, in der Wirksamkeit den TBT-haltigen Antifouling vergleichbare TBT-freie Substitute entwickelt, die als "Self-Polishing-Copolymers" (SPCs) wirken und wie die TBT-SPCs eine kontrollierte Freisetzung zeigen (IMO, 1999; Stachel & Krinitz, 1999). Die aktiven Bestandteile sind chemisch gebunden und werden aus der Farbmatrix in einem kontrollierten Prozess freigesetzt, es handelt sich hierbei um (IMO, 1999 - MEPC 43/inf. 19):

- **Kupfer-Acrylat-Systeme**
- **Ionenaustausch-Copolymer-Systeme**
- **Silan-Methacrylat-Systeme**

Die Hauptwirkstoffe sind Kupfer- oder Zinkverbindungen, die kontrolliert durch eine chemische Reaktion aus der Copolymer-Matrix freigesetzt werden, in Kombination mit Co-Bioziden z.B. DCOI *Sea Nine 211™* oder Zink-Pyrithion, welche lose beigemischt sind. Die SPC's werden überwiegend im Meeresbereich eingesetzt.

Sowohl die TBT-haltigen als auch die TBT-freien Farben enthalten Kupfer als biozid wirksamen Inhaltsstoff sowie organische oder anorganische Biozide als Wirkungsverstärker („Booster“). Die Kupferfreisetzungsraten der TBT-freien selbstpolierenden Antifouling-Anstriche liegen nur leicht über denen der TBT-haltigen selbstpolierenden Antifouling-Anstrichen. Die Mehrheit der organischen Co-Biozide, die in TBT-haltigen SPC-Antifouling-Produkten und in den Free-association Antifouling Paints (FAP) verwendet werden, sind nicht leicht abbaubar. Im Gegensatz dazu unterliegen die eingesetzten Co-Biozide der SPCs auf Basis von Kupfer, z.B. Zink-Pyrithion und DCOI *Sea Nine™*, einem raschen Primärabbau, verbunden mit einer deutlichen Abnahme der Toxizität (IMO, 1999).

Da sowohl die TBT-SPCs als auch die TBT-freien Cu-basierten SPCs Kupfer und organische Co-Biozide enthalten, wobei die in den Cu-basierten SPCs verwendeten Co-Biozide einem schnellen Primärabbau unterliegen, sind die TBT-freien Anstriche wegen des Fehlens des endokrin wirksamen TBT als weniger schädlich zu bewerten.

Sie sind aber dennoch aufgrund der Persistenz von Kupfer nicht unschädlich. Sie sollten als Übergangslösung angesehen werden, bis biozidfreie Varianten oder zumindest Antifoulings, die auf organischen Bioziden basieren, welche den Tests auf leichte Abbaubarkeit (ready biodegradability; OECD 301 A-F) genügen, auf dem Markt verfügbar sind.

Aus Umweltsicht sind die oben erwähnten TBT-Substitute deutlich günstiger als die TBT-haltigen Antifoulings zu bewerten. Dies wurde durch vergleichende Einschätzungen der TBT-haltigen SPCs und TBT-freien Cu-basierten SPCs (Zink-Pyrithion/TBT und DCOI (*Sea Nine 211<sup>TM</sup>*)/TBT) bestätigt. Kupfer wurde nicht in die Bewertung aufgenommen, da es auch in TBT-haltigen Antifoulings in vergleichbaren Gehalten enthalten sein kann (IMO, MEPC43/INF.19, 1999).

#### **A 3.1.2.2 Weitere Substitute auf FAP-Basis**

Es werden Antifoulingfarben als Free Associating Paints (FAP) angeboten, die anstelle von TBT andere organische Biozide, z.B. s-Triazine (Irgarol), Harnstoffderivate (Diuron) oder Dithiocarbamate enthalten, welche bisher nur als Co-Toxikanten/Wirkungsverstärker eingesetzt wurden. Diese Antifouling-Anstriche haben eine schlechtere Wirksamkeit als die SPCs; ihre Wirkstoffe sind schlecht abbaubar bis persistent. Sie können deshalb nicht als akzeptable Alternativen angesehen werden.

Im Bereich der Freizeitschifffahrt werden diverse „Eigenrezepturen“ eingesetzt. So mischen einige Yachtbesitzer ihren Unterwasserfarben Antibiotika bei. Dies stellt nach Meinung von Umweltmedizinern nicht nur einen völlig unnötigen Eintrag dieser Arzneimittel in die Gewässer dar, sondern kann auch die Ausbildung von Antibiotikaresistenzen fördern (Mrasek, 2000).

#### **A 3.1.2.3 Natürliche Biozide**

In der Natur vorkommende Stoffe und Extrakte aus marinen Pflanzen und Tieren (z.B. Algen und Schwämmen), die eine Besiedlung durch andere Organismen verhindern und als Schutz vor Fressfeinden dienen, werden auf ihre Wirksamkeit in herkömmlichen Farben untersucht. Es wird an der Synthetisierung dieser biogenen Biozide und der Einbindung in eine SPC-Matrix zur kontrollierten Freisetzung in die Umwelt gearbeitet (Umweltbundesamt, 1997).

Auch terrestrische pflanzliche Stoffe wie Nelken- oder Thymianöle werden auf ihre Eignung als natürliche biozide Wirkstoffe in Antifoulingfarben untersucht.

### **Zwischenergebnisse**

Für den großtechnischen Einsatz in der Seeschifffahrt kommen als echte Alternativen zu den TBT-SPCs derzeit nur die Antihafbeschichtungen auf Silikonbasis (Kap. 3.2) und die Self-polishing Copolymers auf Kupferbasis (Cu-SPCs) (siehe Kap. 3.1.2.1) in Frage, da nur sie eine vergleichbare Gewährleistung an Wirksamkeit und v.a. Wirkungsdauer bieten. Ablative Kupfer-Antifoulings (FAP) werden demgegenüber nicht als akzeptable Alternativen betrachtet, da sie

- a) ihre Kupfer-Ionen nur diffusionskontrolliert (also in nicht gleichbleibenden Raten) freisetzen
- b) die Standzeiten von TBT-Produkten nicht erreichen.
- c) organische Wirkungsverstärker („booster“) enthalten, die nicht leicht abbaubar sind (Triazine [*Irgarol*], Harnstoffderivate [*Diuron*]).

Die weiterentwickelten selbsterodierenden Anstriche können allerdings den Einsatz der Cu-basierten SPCs ergänzen, indem man diese aus Kostengründen z.B. für Flachböden

verwendet und die SPCs für die Seitenbereiche. Aus Umweltsicht sind die TBT-freien selbstpolierenden Farben wegen ihrer kontrollierten Biozidfreigabe und aufgrund der längeren Standzeiten vorzuziehen.

Da auch TBT-haltige Antifoulingfarben Kupfer enthalten, kann man beim Ersatz der TBT-Antifouling durch Cu-SPCs nicht von einer Problemverlagerung von TBT nach Kupfer sprechen.

Es ist allerdings auch darauf hinzuweisen, dass die alternativen Cu-SPCs keineswegs als „umweltfreundlich“ einzustufen sind, da auch sie das ökotoxische und nicht-abbaubare  $\text{Cu}^{++}$ -Ion freisetzen. Diese Produkte sind deshalb nur als „weniger umweltschädliche“ Übergangslösungen zu betrachten. Als mittelfristiges Ziel kann der Ersatz der anorganischen (und deshalb persistenten) Kupferverbindungen durch leicht abbaubare organische Biozide akzeptiert werden.

### **A 3.2 Biozidfreie Antifoulinganstriche und -technologien**

Die biozidfreien Antifoulingfarben und -technologien befinden sich zum Teil noch im Forschungs- und Entwicklungsstatus. Eine Ausnahme hiervon bilden die Antihaftbeschichtungen auf Silikonbasis und zum Teil die biozidfreien SPC's. Sie werden nachfolgend kurz dargestellt. Die Verwendung biozidfreier Antifouling für die Seeschifffahrt wird derzeit in einem Praxisprojekt des World Wide Fund for Nature (WWF) geprüft (Watermann et al., 2001).

#### **▪ Antihaftbeschichtungen auf Silikonbasis**

Die Silikonfarben bilden eine stark wasserabweisende, gummiartige Schicht und verhindern durch ihre glatte Oberfläche, dass sich Organismen festsetzen. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass ein Bewuchs zwar nicht vollständig vermieden wird, die Bewuchsdicke aber deutlich geringer ausfällt und leicht entfernt werden kann, da der entstehende Belag keine große Haftfestigkeit besitzt. Laut Herstellerangabe gibt es bereits Farben auf Silikonbasis, die mindestens 3 – 5 Jahre halten. Von Nachteil ist, dass Silikonfarben durch ihre weiche Konsistenz leicht beschädigt werden können und teuer sind (Umweltbundesamt, 1997; Jacoby & Pfrommer, 2000).

#### **▪ Antihaftbeschichtungen auf Teflonbasis**

Farben auf Teflonbasis enthalten Polytetrafluorethylen. Sie bilden einen harten dünnen Farbfilm, der durch eine sehr glatte Oberfläche und eine verringerte Oberflächenspannung die Anhaftung von Bewuchs verhindern soll (Jacoby & Pfrommer, 2000).

#### **▪ Hydroviskose Beschichtungen**

Die mit hydroviskoser Oberfläche ausgestatteten Beschichtungen quellen im Wasser auf und bilden eine weiche bewuchshindernde Schicht (selbstpolierend). Diese Technik ist den natürlichen Abwehrmechanismen einiger Algen oder Fische nachempfunden, die sich durch Absonderung von Schleim vor Fremdbewuchs schützen (Jacoby & Pfrommer, 2000).

#### **▪ Biozidfreie Hartbeschichtungen**

Hartbeschichtungen basieren auf einem Grundanstrich aus Epoxidharz. Auch Polyurethanbeschichtungen sind gebräuchlich. Sie verfügen zwar nicht über eine bewuchshemmende Wirkung, sollen aber in Verbindung mit mechanischen Reinigungsverfahren durchaus einen effektiven Schutz bieten (Jacoby & Pfrommer, 2000).

- **Periodische mechanische Reinigung von Schiffsrümpfen**

Die Schiffsrümpfe werden mit einer biozidfreien, glatten Beschichtung (non-stick-coatings), z.B. einer harten Korrosionsbeschichtung auf Epoxidbasis, behandelt und sollen bei Bedarf einer periodischen Reinigung, vergleichbar mit einer Autowaschanlage, unterzogen werden. Im Rahmen von Forschungsvorhaben des deutschen Umweltbundesamtes wurden derartige Reinigungsmethoden auf unterschiedlichen Beschichtungen getestet. Die Methodik hat sich für den limnischen Bereich bereits als wirksam und wirtschaftlich erwiesen. Projekte zur Verbreitung dieser Techniken im marinen Bereich wurden in Deutschland durch das Ministerium für Forschung und Technologie initiiert, u.a. auf dem Forschungsschiff Gauss, und an der Universität Bremen (BMU, 2000; Umweltbundesamt, 1997; Jacoby & Pfrommer, 2000; Westing & Ferrari, 1996; Nijboer & Westing, 1996; Westing & Haferkamp, 1996; Westing & Haferkamp, 1999).

- **Biozidfreie selbstpolierende/selbsterodierende Beschichtung**

Ähnlich den SPC-Antifoulingfarben hydrolysiert das Polymerelement bei Kontakt mit Wasser und es wird die oberste Farbschicht einschließlich des anhaftenden Bewuchses abgelöst, bzw. wenn die Beschichtung selbsterodierend ist wird die oberste Farbschicht physikalisch abgeschuppt. Dies funktioniert nur, wenn das Schiff sich bewegt. Bei längeren Liegezeiten verliert der Anstrich seine Wirksamkeit und Makrobewuchs kann sich dauerhaft festsetzen (Jacoby & Pfrommer, 2000).

- **Selbstreinigende Oberflächen (künstliche Delfinhaut, imitiertes Seehundfell)**

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens des World Wide Fund for Nature (WWF) wurden Rümpfe von Küstenschiffen, aber auch Hochsee- und Containerschiffe neben anderen biozidfreien Systemen mit einem imitierten Seehundfell aus Polyurethanfasern überzogen (Watermann et al., 2001). Durch die permanente Bewegung der feinen Fasern durch das Wasser kann sich (lt. Theorie) kein dauerhafter Bewuchs festsetzen. Derzeit wird in Zusammenarbeit der Tierärztlichen Hochschule Hannover und der Technischen Universität Berlin die besonders strukturierte Delfinhaut untersucht, die lediglich einen gelartigen dünnen Biofilm ausbildet. Zusätzlich verhindern enzymatische Prozesse in den oberen Hautschichten einen Bewuchs. Diese Mechanismen sollen auf technische Oberflächen übertragen werden (Unger, 2001).

- **Elektrochemischer Bewuchsschutz**

Bei dieser Technik, die sich noch in der Entwicklungsphase befindet, wird die äußere Farbschicht (Polymeraußenhaut) periodisch minutenlang unter Strom gesetzt. Dabei wird bei jedem Stromstoß die elektrische Polung verändert. Durch die schwankenden Umweltbedingungen in unmittelbarer Nähe des Schiffsrumpfes soll ein Festsetzen von Mikroorganismen, Algen, Muscheln und Seepocken verhindert werden. Die Installation des Bewuchsschutzes kostet deutlich mehr als ein herkömmliches Antifoulingssystem, doch die Folgekosten sind wesentlich geringer: Da die Außenschicht härter ist und das System nur gezielt eingesetzt wird, wenn es gebraucht wird (also nicht bei schneller Fahrt), ist von deutlich längeren Standzeiten auszugehen. Das Verfahren ist entsprechend der Stärke des Foulings steuerbar und stellt eine völlig neue Strategie des Bewuchsschutzes dar (BMU, 2000; Greenpeace, 2001; Umweltbundesamt, 1997).

- **Weitere Möglichkeiten des Bewuchsschutzes**, die international diskutiert oder zur Zeit erprobt werden:

- Verwendung von Ultraschall, Magnetfeldern, Hydrogel oder Plastikfolien auf dem Schiffsrumpf (die zusammen mit dem Aufwuchs abgezogen werden), Einsatz von

„Spiny coatings“ (mit kleinen Nadeln besetzte Beschichtungen), von natürlichen Fressfeinden (z.B. Napfschnecken), von UV-Licht etc. (Umweltbundesamt, 1997).

- Einsatz einer Plastikhülle, wenn das Boot im Hafen liegt, und Sterilisierung des dazwischen befindlichen Wassers;
- Wechsel der Salinität, z.B. durch zeitweises Plazieren des Schiffes in ein mit Süßwasser gefülltes Bassin (praktisch anwendbar in Schleusen) oder Füllen eines Hafenbeckens mit Süßwasser;

Für die Handelsschifffahrt sind bereits marktreife Produkte auf Silikonbasis im Handel. Im Bereich der Küsten- und Freizeitschifffahrt werden bereits verschiedene biozidfreie Antifoulingfarben angeboten.

### A 3.3 Ökonomische Aspekte

Eine mit TBT-Farben vergleichbare Wirkung erzielen die organozinnfreien Self-Polishing-Copolymers (SPCs), die einen selbstpolierenden Effekt aufweisen. Sie erreichen inzwischen Dock-Intervalle von 5 Jahren (IMO, 1999).

#### ◆ Kosten

Die alternativen TBT-freien Antifoulingprodukte sind, bezogen auf die behandelte Oberfläche, mindestens doppelt so teuer wie die TBT-haltigen SPCs. Der höhere Preis liegt aber nicht nur in den teureren Rohmaterialien begründet, sondern kommt vor allem durch die gegenwärtig niedrigeren Produktionsvolumina zustande. Es ist zu erwarten, dass die Kosten für alternative TBT-freie Antifouling-Produkte mit steigender Produktionsmenge abnehmen werden (IMO, 1999).

### A 3.4 PAK-haltige Antifoulingprodukte

In früheren Jahren wurde Steinkohlenteer zur Verhinderung der Korrosion, insbesondere von Binnenschiffen, verwendet. Neben der guten Verarbeitungsmöglichkeit zeigt es guten Schutz gegen Korrosion bei niedrigem Preis.

Steinkohlenteer ist an sich kein Antifouling; durch die Auslaugung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus dem Steinkohlenteer, insbesondere Fluoranthen, zeigt es jedoch die Eigenschaften von Antifouling.

Seit Juli 1997 existiert in den Niederlanden ein Verbot von PAK-haltigen Beschichtungen. Es wurde geschätzt, dass in den Jahren 1995 bis 1999 eine 80%-ige Reduktion der PAK erfolgt ist (Meijerink, 2001). In Deutschland, der Schweiz und Frankreich sind PAK-haltige Beschichtungen ebenfalls verboten.

Alternative Beschichtungssysteme sind bereits vor diesem Verbot entwickelt worden. Diese alternativen Systeme enthalten hauptsächlich Bitumen, welches erheblich weniger PAKs enthält. Einige dieser alternativen Systeme wurden in einem Praxisversuch in den Niederlanden im Jahre 1995 getestet. Die alternativen Systeme erwiesen sich als fast ebenso effektiv wie die Systeme auf Steinkohlenteerbasis. Lediglich auf stark verrosteten Materialien ergab sich eine geringere Effektivität; auch verloren einige Systeme ihre Farbechtheit unter UV-Bestrahlung. Der Schutz durch alternative Systeme war gleichwertig für die Verwendung auf Stahl und auf intakten steinkohlenteerhaltigen Altanstrichen (VROM, 1993; CREM, 1994; TNO, 1994; TNO, 1995).

Seit vielen Jahren werden neue Schiffe nur mit bitumenhaltigen Stoffen behandelt. Da diese sich als kompatibel zu den alten Beschichtungen aus Steinkohlenteer erweisen, sind alle neuen Beschichtungen an bestehenden Schiffen auf der Grundlage dieses Produkttyps erfolgt. So verfügt heute fast die gesamte Binnenschifffahrtsflotte über eine derartige bitumenhaltige Beschichtung.



## A 4 Produktion

Schätzungsweise 90 % des Marktvolumens an Antifoulingfarben werden für die Seeschifffahrt verbraucht, 10 % kommen im Yacht- und Kleinbootmarkt zum Einsatz (Umweltbundesamt, 2001). Circa 75 % der Welthandelsflotte sind mit TBT-haltigen Farben ausgestattet. In Japan ist die Applikation von TBT-Antifouling bereits seit etwa 5 Jahren vollständig untersagt. Die International Maritime Organisation (IMO) hat im Oktober 2001 im Rahmen einer Konvention beschlossen, die Applikation von TBT-haltigen Antifoulingfarben ab dem Jahr 2003 weltweit zu untersagen. Ab dem Jahr 2008 sollen keine TBT-haltigen Altanstriche mehr auf den Schiffen vorhanden sein oder müssen durch eine impermeable Deckschicht ("sealer") von einer weiteren Freisetzung abgeschirmt sein. Diese Konvention tritt in Kraft, wenn 25% der Mitgliedsstaaten, die mindestens 25% der Welthandelsflotte darstellen, diese Konvention gezeichnet oder ratifiziert haben.

Deutschland ist der weltweit bedeutendste Produktionsstandort für TBT. Dieser Standort liegt im Rheineinzugsgebiet. Fast die gesamte produzierte Menge (95%) von 3000 t/a wird jedoch als Rohprodukt (TBTO), ein kleinerer Teil davon als formulierte Farbe, exportiert. Hauptimporteure sind die Länder Südostasiens, wo sich ein Großteil der globalen Werftkapazitäten befinden. Deutschland ist vor diesem Hintergrund eher ein unbedeutender Konsumenten-Markt für TBT-haltige Schiffsfarben (Umweltbundesamt, 2000 b; Umweltbundesamt, 1997).

Im Rheineinzugsgebiet werden ansonsten keine TBT-Verbindungen hergestellt.

Neben TBT wurde bis 1995 auch Triphenylzinn (TPT) als Antifouling-Wirkstoff verwendet.

**Tabelle 1:** Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Antifoulingfarben (UBA, 2000 b)

Verbrauchte Menge (1996)		Substanz
in Deutschland < 150 t/a	in Europa 1.330 t/a	TBTO

Der Einsatz in Antifouling-Schiffsfarben ist nach Angaben der Organisation Environmental Programme Association (ORTEPA) heute noch der einzige biozide und damit umweltoffene Anwendungsbereich für TBT in Deutschland.

## A 5 Emissionen durch den Einsatz von Antifoulings

Die Bestandsaufnahme der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins der Emissionen prioritärer (Rhein-relevanter) Stoffe gibt für das Jahr 2000 die Emissionen aus diffusen Quellen von Kupfer aus Antifoulings im Rheineinzugsgebiet mit 21 085 kg/a an. Hierbei handelt es sich bei den Emissionen in das schweizerische und das deutsche Rheineinzugsgebiet (2 bzw. 2854 kg/a) um Emissionen aus der Freizeitschiffahrt, während im niederländischen Rheineinzugsgebiet die Emissionen von 18 231 kg/a aus der Freizeit- und Seeschiffahrt resultiert.

Tabelle 2.1 enthält die durch den Einsatz von Antifoulingstoffen auf Sport- und Freizeitbooten verursachten Emissionen in den Niederlanden für das Jahr 1999.

**Tabelle 2.1:** Emissionen in das Rheineinzugsgebiet durch Antifoulingprodukte auf Sport- und Freizeitbooten für die Niederlande im Jahr 1999 (Meijerink, 2001)

Substanz	Emissionsfaktor in kg/a x Schiff	Emissionen in kg/a*
Kupfer	$37,974 * 10^{-3}$	7100
PAK (6 nach Borneff)	$0,245 * 10^{-3}$	46
Fluoranthen	$0,220 * 10^{-3}$	43
Benzo(a)pyren	$0,007 * 10^{-3}$	1.4
TBT (als Zinn)	0	0

Die Emissionsmengen beziehen sich auf eine Anzahl von 267000 Booten in den Niederlanden; 70% der Boote befinden sich im Rheineinzugsgebiet

Die Emissionen in Boden und Luft sind vernachlässigbar, da die Austräge überwiegend in Oberflächengewässer gelangen.

Laut Angaben der Schweizerischen Delegation wurden im Jahre 2000 rund 102 000 Freizeitschiffe (Motorboote, Segelboote, Ruderboote, Pedalos, etc.) registriert. Davon befinden sich ca. 70 00 Schiffe im Rheineinzugsgebiet. Im Rhein beträgt die Zahl der Freizeitschiffe etwa 3000.

Nach Angaben der deutschen Delegation sind in Deutschland in der Binnenschiffahrt (außer Berufsschiffahrt) im Jahre 2000 ca. 385 000 kennzeichnungspflichtige Boote registriert gewesen; davon dürften sich ca. 30% der Boote im Rheineinzugsgebiet befinden.

Durch verschiedene Kontrollen lokaler Behörden in Deutschland wurde deutlich, dass es im Sportbootbereich immer noch zu missbräuchlichen Anwendungen von TBT-haltigen Antifoulings kommt. Es ist davon auszugehen, dass bei konstanter Fortsetzung der Kontrollen, diese Anwendungen auf Null reduziert werden können.

Tabelle 2.2 enthält die durch den Einsatz von Teerbeschichtungen in der Binnenschiffahrt verursachten Emissionen für die Niederlande im Jahre 1999 (van den Roovaart, 2001).

**Tabelle 2.2:** Emissionen durch Teerbeschichtungen in der niederländischen Binnenschiffahrt im Rheineinzugsgebiet für das Jahr 1999.

Substanz	Emissionsfaktor in kg/a x Schiff	Emissionen in kg/a*
PAK (6 nach Borneff)	0.4	900
Fluoranthen	0.210	471
Benzo(a)pyren	0.083	186

\* Die Emissionen beziehen sich auf 3204 Schiffe, 70% der Schiffe befinden sich im Rheineinzugsgebiet

Die TBT-Emissionen aus der Seeschifffahrt im Hafen von Rotterdam werden auf 4-13 t/a geschätzt (Gandrass & Salomons, 2001)).

Der Großteil der Emissionen (ca. 96%) wird durch Schiffe mit einer Länge von >100m verursacht. Die Abschätzungen gelten als sehr unsicher.

## A 6 Rechtliche Situation

### Situation in Binnengewässern

Die Anwendung TBT-haltiger Antifoulings ist für Boote < 25 m Länge europaweit verboten. Am Bodensee (Anrainerstaaten Schweiz, Österreich, Deutschland) besteht darüber hinaus seit 1987 ein generelles Verbot biozidhaltiger Antifouling-Farben, welches allerdings nur unzureichend umgesetzt wurde (Watermann, 1999). In der Europäischen Union wurde die EU-Richtlinie 99/51/EG vom 26. Mai 1999 der TBT-Einsatz auf allen Schiffen, die überwiegend auf Binnengewässern und Seen eingesetzt werden, untersagt (Umweltbundesamt, 2000 b; Watermann, 1999; BMU, 2001). Diese Stoffe können auch von dem flussaufwärts gelegenen Seehafen Rotterdam in das Wasser und Sediment eingetragen werden. Besonders hohe Belastungen treten im Hafenschlick und im Sedimentbereich auf. Es treten erhebliche Probleme bei der Entsorgung des kontaminierten Baggergutes (Sonderabfall) auf. Aber auch in entfernteren Regionen der Ozeane wird TBT nachgewiesen. In den Niederlanden ist zusätzlich der Auftrag kupferhaltiger Antifoulings im Sportbootbereich verboten. Das Fahren von Booten mit im Ausland aufgetragenen kupferhaltigen Antifoulings wie auch der Besitz dieser ist jedoch nicht strafbar. In der Schweiz sind die umweltrelevanten Vorschriften über die Herstellung und Verwendung von Chemikalien aller Art in der Verordnung über umweltgefährliche Stoffe (Stoffverordnung, StoV) festgelegt. Antifoulings bedürfen nach Art. 22 der StoV einer Zulassungsbewilligung. Die konkreten Vorschriften über die eingeschränkte Verwendung von Antifoulings sind in Anhang 4.13 der StoV enthalten. Demnach dürfen Antifoulings, außer zu Forschungszwecken, nicht abgegeben werden, wenn sie Trialkyl- oder Triarylzinnverbindungen enthalten. Die Bewilligungsbehörde kann in begründeten Fällen Ausnahmen vom Verbot nach Absatz 1 gestatten, wenn der aus diesen Verbindungsklassen stammende Zinngehalt im trockenen Anstrich 1,5 Massenprozent nicht übersteigt.

Das Einführen von Antifoulings zum privaten Eigengebrauch ist verboten. Wer Antifoulings zum gewerblichen Gebrauch im eigenen Betrieb einführen will, braucht eine Zulassungsbewilligung.

### A 6.1 Internationale Regelungen

➤ **Richtlinie des Rates vom 21. Dezember 1989 (89/677/EWG)** zur Änderung der Richtlinie **76/769/EWG** zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen.

Zinnorganische Verbindungen als Bewuchshemmung für:

- Bootskörper < 25 m Länge
- Kästen, Schwimmer, Netze und andere Geräte für die Fisch- und Muschelzucht
- unter Wasser befindliche Geräte aller Art

sind nicht zugelassen.

Zinnorganische Verbindungen sind nicht zur Wasseraufbereitung zugelassen und dürfen nur von gewerblichen Verbrauchern angewendet werden (Haak, 1996; Kühn & Birrett, 1996).

- **Richtlinie 99/51/EG der Kommission vom 26. Mai 1999** zur fünften Anpassung des **Anhangs I** der Richtlinie **76/769/EWG** des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Zinn, PCP und Cadmium) an den technischen Fortschritt

Die Richtlinie 99/51/EG beinhaltet über die bereits bestehenden Regelungen der Richtlinie 89/677/EG hinaus ein Verbot des Einsatzes zinnorganischer Verbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen auf Schiffen jeglicher Länge, die überwiegend auf Binnengewässern und Seen eingesetzt werden sowie ein Verbot der Verwendung von nicht chemisch gebundenen organozinnhaltigen anwuchsverhindernden Anstrichen (Free Associating Paints-FAP) für jegliche Anwendung.

- Die **EU-Richtlinie 98/8/EG über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (Biozid-Richtlinie)** schreibt ein Zulassungsverfahren für diese Stoffe vor. Bis 13. Mai 2000 sollte die Richtlinie in nationales Recht umgesetzt werden. Enthalten Biozid-Produkte neue Wirkstoffe, die vor dem 14. Mai 2000 nicht in diesen Biozid-Produkten eingesetzt wurden, müssen sie vor ihrem Inverkehrbringen ein nationales Zulassungsverfahren durchlaufen. Im Ergebnis des „Altstoffprogramms“ und des laufenden Zulassungsverfahrens wird eine EG-einheitliche „Positivliste“ erstellt, die alle zulässigen Biozid-Wirkstoffe enthält. Bereits vor dem 14. Mai 2000 in Verkehr befindliche Biozidprodukte mit alten Wirkstoffen dürfen bis maximal Mai 2010 verwendet werden und müssen innerhalb dieser zehn Jahre systematisch überprüft und hinsichtlich ihrer weiteren Zulassung bewertet werden. Im Rahmen des Altbiozid-Prüfprogramms (EG-VO Nr. 1896/2000) wird u.a. ein Notifizierungsschritt eingeführt, der Hersteller und Importeure auffordert, die alten Wirkstoffe zu benennen, für die sie die notwendigen Unterlagen für eine Risikobewertung des Wirkstoffes zur Entscheidung über Aufnahme in die Positivliste liefern wollen. Die Wirkstoffe der Produktarten mit dem größten Risikopotenzial sollen prioritär bearbeitet werden.

- **EU-Wasserrahmenrichtlinie** (Richtlinie **2000/60/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik):  
**TBT** und andere in Antifoulingprodukten eingesetzte Biozide wie Diuron, PAKs und PCP sind in der **Liste prioritärer Stoffe** (33 Stoffe) enthalten, die durch die Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 verabschiedet wurde, um den Anforderungen aus Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie zu entsprechen. TBT und die PAKs stuft die Kommission als **prioritär gefährlich** ein. Für die prioritär gefährlichen Stoffe gilt die Einstellung der Einleitungen, Emissionen und Verluste innerhalb von spätestens 20 Jahren nach Verabschiedung von Emissionsbegrenzungen für diese Stoffe.

- **International Maritime Organisation IMO**

Die Mitgliedsstaaten der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (IMO) haben sich nach langwierigen Verhandlungen im Oktober 2001 auf eine Konvention geeinigt, die ein weltweites Verbot der Anwendung von organozinnhaltigen Antifouling-Anstrichen ab dem 1. Januar 2003 vorsieht. Ab dem 1. Januar 2008 sollen entsprechend den Vorgaben der Konvention alte organozinnhaltige Antifouling-Anstriche entweder vom Schiffsrumpf entfernt oder versiegelt sein. Voraussetzung für das Inkrafttreten der Konvention ist jedoch die Zeichnung oder Ratifizierung des Übereinkommens durch mindestens 25 Staaten, die zusammen mindestens 25% des Bruttoreaumgehaltes der Handelsflotte der Welt ausmachen. Das Übereinkommen tritt 12 Monate nach Erfüllung der o.g. Voraussetzungen in Kraft. Die Mitgliedsstaaten wurden in einer Konferenzresolution aufgerufen, die in der Konvention festgelegten Verbotsdaten

2003/2008 einzuhalten, auch wenn das Inkrafttreten des Übereinkommens zu diesen Zeitpunkten noch nicht erreicht sein sollte.

In der „**OSPAR List of Chemicals for Priority Action**“ (Annex 2 der OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances) sind u.a. die Antifouling-Inhaltsstoffe TBT, PCP und die PAKs aufgeführt. Einleitungen, Emissionen und Verluste dieser Stoffe sollen bis zum Jahr 2020 beendet werden.

## A 7 Schlussfolgerungen

Als Alternative zu den TBT-SPCs (tributylzinnhaltige self polishing copolymers) bieten sich derzeit für den Einsatz in der Seeschifffahrt nur Antihafbeschichtungen auf Silikonbasis und die Kupfer-SPCs (die in der Regel organische Co-Biozide enthalten) an. Von letzteren geht ebenfalls ein nicht unerhebliches Risiko für die aquatische Umwelt aus. Der Einsatz weiterer biozidfreier Systeme wird derzeit durch Tests im Schiffsbetrieb geprüft. Insgesamt sind heute bereits ca. 10 biozidfreie Produkte für die Handelsschifffahrt auf dem Weltmarkt erhältlich (WWF, 2001).

Eine Begrenzung der Verwendung von TBT-haltigen Antifouling in der weltweit operierenden Seeschifffahrt ist im internationalen Rahmen der IMO eingeleitet worden.

Als kurz- bis mittelfristiges Ziel für die Freizeitschifffahrt aber auch die Seeschifffahrt sollte der vollständige Ersatz der Kupferverbindungen durch leicht abbaubare organische Biozide bzw. weitere alternative Verfahren angestrebt werden.

In der Freizeitschifffahrt sollte weiterhin, wie bereits in Dänemark, Schweden, den Niederlanden und dem Vereinigten Königreich erfolgt, ein Anwendungsverbot für diuron- und irgarol-haltige Antifouling in Betracht gezogen werden.

Mittelfristig sollten für die Binnen-, die Freizeit- und auch die Seeschifffahrt Technologien angewendet werden, die ohne die Verwendung von Bioziden einen wirksamen Schutz vor Fouling-Prozessen gewährleisten. Diese biozidfreien Methoden des Bewuchsschutzes, von denen einige wenige bereits in der Freizeitschifffahrt angeboten werden, befinden sich überwiegend noch in der Entwicklungs- und Erprobungsphase. Da diese von Seiten der Schiffseigner noch häufig mit Skepsis betrachtet werden, ist hier eine intensive Information über den Praxisbetrieb dieser Neuentwicklungen notwendig. Weitere Fördermöglichkeiten für die Verwendung dieser biozidfreien Antifouling-Methodiken (z.B. reduzierte Hafengebühren) sollten in Betracht gezogen werden.

Da in der Binnenschifffahrt alternative Produkte auf Bitumenbasis auch bei Anwendung auf intakten steinkohlenteerhaltigen Altanstrichen ausreichenden Schutz bieten, ist in diesem Bereich zu prüfen, ob nicht kurzfristig Maßnahmen ergriffen werden können, die eine ausschließliche Verwendung von Produkten auf Bitumenbasis auch bei Altanstrichen gewährleisten.

## Literatur Antifoulings

Becker, Eva Christine; Bringezu, Stefan. 1992: Belastungen von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote, Wasser- und Abwasser-Forschung **25**: 40 – 46

Bertram, Volker. 2000: Wohin geht die Reise. Schiff & Hafen **6**: 62 – 64

BfG. 1993: Jahresbericht 1992, Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)

BMU-Pressedienst. 2001. Nr. 007: Bundesregierung ergreift Initiative zu TBT-Verbot, 22. Januar, Bundesumweltministerium Berlin

CREM 1994. De milieubelasting van Scheepscoatings. Alternatieven voor steenkoolteer in de binnenvaart. Amsterdam, april 1994. Onderzoek van CREM naar het PAK gehalte in de alternatieven

BMU-Umwelt 3/2000: Alternativen zu giftigen Antifouling-Anstrichen: 142 – 143

European Chemicals Bureau (ECB). 2001: Biocides Substances – Antifouling products – PT 21; <http://ecb.ei.jrc.it/biocides>

Gandrass, J.; Salomons, W.; GKSS Research Centre, Institute for Coastal Research, 28. Februar 2001: Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea. Project Report, 342 pp.

Greenpeace-Magazin 2/2001: Seepocken unter Strom: 4

Haak, P.W.. 1996: Antifouling Systems, Current Status and Development. Directorate General for Shipping and Maritime Affairs (DGSM) of the Dutch Ministry of Transport, Public Works and Water Management. Organotin Environmental Program Association (ORTEPA): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints: 9 - 16

International Maritime Organisation (IMO). 1999: Marine Environment Protection Committee (MEPC). 43<sup>rd</sup> session, Agenda item 3: Harmful Effects of the Use of Antifouling Paints for Ships, Comparative assessment of TBT-free antifouling paints based on copper-acrylate systems and ion-exchange copolymer systems versus antifouling paints containing TBT, submitted by Germany, MEPC 43/Inf.19, 30 April 1999

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). 2001: Zahlentafeln 1998 der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheinwassers und des Schwebstoffs

Jacoby, Ulrich; Pfrommer, Wolfgang. 2000: Antifouling für den Bodensee, Wasserschutz durch Umwelttechnik. Bodenseestiftung + Bodensee-Seglerverein

Jantzen, E. et al.. 1991: Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten – Analytik und Beurteilung. Vom Wasser **76**: 1 – 11

Meijerink, Joan, 2001: Antifouling shipping (pleasure boats). RIZA. Lelystad. The Netherlands (unveröffentlicht)

Kühn, Birett. 1996: Technische Regeln für Gefahrstoffe: TRGS 516 Antifoulingfarben. Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe – 93. Erg. Lfg. 11

Lange, R. 1996: Monitoring of current levels of TBT-seawater and evaluation of the risk for the environment in the context of recent ecotoxicity data, The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints -Proceedings-, International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going Vessels, 21st February 1996, The Hague

Mrasek, Volker. 2000: So manche Yacht gleitet auf Penicillin dahin. Frankfurter Rundschau online, 28.03.00

Nehring, Stefan. 2000: Das TBT-Dilemma, Deutsche Gesellschaft für Meeresforschung DGM-Mitteilungen 3/2000: 27 – 30

Nehring, Stefan. 1999: Antifoulingmittel und ihre Auswirkungen, Schiff & Hafen **9**: 81ff.

M.H. Nijboer en E.P.M. van Westing: Evaluatie van alternatieven voor de aangroeiwering op het ondergedeelte van recreatievaartuigen (fase 1). Taak 2: afweging alternatieven. TNO Tauw rapport CA/96.9938 (1996)

Pesticides Safety Directorate, 1999: Pesticides 1999. Health and Safety Executive. London: The Stationary office

Pesticides Safety Directorate, 2000; Pesticides 2000. Health and Safety Executive, London pages 595

Stachel & Krinitz, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), 1999: Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen

TNO, 1994. Kwaliteitsonderzoek Conserverinsproducten Binnenvaart (deel 1): beoordeling uitgangspositie en applicatieproef. TNO Coatings, Delft, augustus 1994

TNO, 1995. Kwaliteitsonderzoek Conserverinsproducten Binnenvaart (deel 2): samenvatting en evaluatie na 1 jaar praktijkproef. TNO Coatings, Delft, augustus 1995

Umweltbundesamt 2001: Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank, UBA-Texte 6/01

Umweltbundesamt 2000 a: Ökobase Umwelatlas, Zusammenstellung von Messwerten der Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zu organischen Zinnverbindungen in Binnengewässern Umweltbundesamt 2000 b: Anhörung der Industrie zu Organozinnverbindungen vom 14. März 2000 (unveröffentlicht)

Umweltbundesamt 1999: Verfolgung der Umweltbelastung durch ??? und organische Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben – Band I: Organische Zinnverbindungen“. Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 297 63 155 (BMU-Umweltforschungsplan)

Umweltbundesamt 1998: Bericht zum 8. Chemischen Kolloquium der BfG in Koblenz am 16.06.98: Vorkommen und Gefährdungspotential von zinnorganischen Verbindungen in Sedimenten (unveröffentlicht)

Umweltbundesamt, 1997: Bericht an BMU: Vermeidung des Eintrags von Organozinnverbindungen in die Umwelt (unveröffentlicht)

Unger, Sabine.2001: Boote durch künstliche Delphinhaut geschützt, Forscher auf der Suche nach umweltverträglichen Oberflächen für Schiffe, Handelsblatt vom 14.02.2001

Van den Roovaart, J.C., 2001, Coating binnenscheepvaart, werkdocument nr. 2001.088X, RIZA

VROM, 1993; Beileidsstandpunt PAK in het milieu. VROM: DGN/SVS/09993005, september 1993

Watermann, Burkhard. 1999: Antifoulings in Europa; Bodensee-Stiftung, Internationale Stiftung für Natur , Limnomar Hamburg: 23

Watermann et al., 2001; Performance of biocide-free antifouling paints, Volume I, editor WWF Deutschland, Frankfurt

E.P.M. van Westing en G.M. Ferrari, Evaluatie van alternatieven voor de aangroeiwering op het ondergedeelte van recreatievaartuigen (Fase 1). Taak 1: Inventarisatie en evaluatie. TNO-rapport CA/96.9934 (1996)

E.P.M. van Westing en S.C.M. Haverkamp, Evaluatie van alternatieven voor de aangroeiwering op het ondergedeelte van recreatievaartuigen (Fase 1). Taak 3 : Plan van aanpak. TNO Tauw rapport CA/96.9939 (1996)



E.P.M. van Westing en S.C.M. Haverkamp, Mechanisch Reinigen van Recreatievaartuigen, eindrapportage. TNO Tauw rapport CA/98.9029 (1999)

WWF, 2001. World Wide Fund for Nature, 2001 : Erfahrungen mit TBT-freien Anstrichen

Yacht, 2000 a: Antifouling - Verbot wackelt. News vom 14.08.2000, [www.yacht.de/archiv/140800.html](http://www.yacht.de/archiv/140800.html)

Yacht, 2000 b: Die Stunde der Wahrheit, Was können giftfreie Antifoulings wirklich ? **25–26**: 36 – 42

## Teil B

### Kühlwassersysteme

## B 1 Technische Beschreibung von Kühlsystemen

Bei den Kühlsystemen unterscheidet man zwischen Durchlaufkühlung, offener und geschlossener Kreislaufkühlung über Rückkühlwerke und kombinierter Durchlauf-, Ablauf- und Kreislaufkühlung.

Unter Durchlaufkühlung (Bild 1) versteht man den Gebrauch von Kühlwasser ohne Rückführung, d. h. das erwärmte Kühlwasser wird entweder direkt (Durchlaufkühlung) oder nach Abkühlung in einem Kühlturm (Ablaufkühlung) in ein Gewässer abgeleitet.

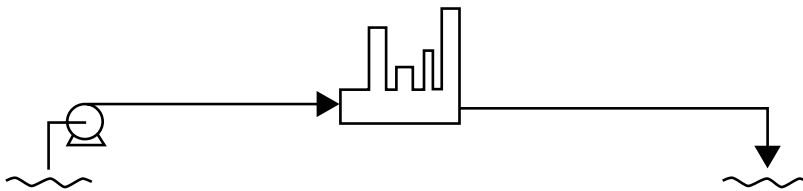


Bild 1: Durchlaufkühlung ohne Ablaufkühlung

Unter offener Kreislaufkühlung (Nasskühltürme) (Bild 2) versteht man einen zur Luft offenen Kühlkreislauf, wobei das zur Kühlung benutzte Wasser hauptsächlich durch Verdunstung abkühlt. Dabei werden die Verdunstungsverluste und die Abflutung durch Zusatzwasser (in der Regel aufbereitetes Rohwasser) ersetzt.

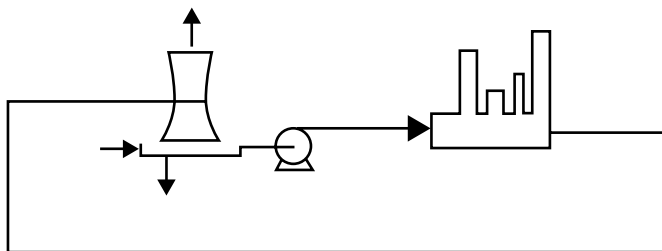


Bild 2: Offene Kreislaufkühlung (Nasskühltürme)

Ferner gibt es geschlossene Kühlsysteme, die abwasserfrei betrieben werden (Bild 3).

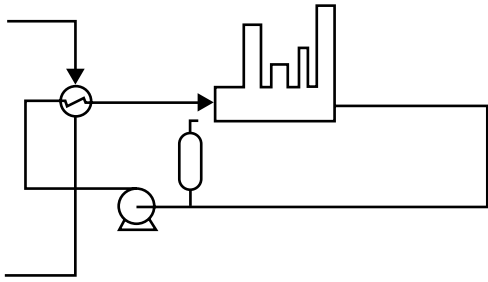


Bild 3: Geschlossene Kreislaufkühlung

Solche Systeme werden üblicherweise bei der Kühlung von Anlagen eingesetzt, die ein Prozesstemperaturniveau oberhalb 40/50 °C gestatten. Weiterhin werden diese Systeme u.a. bei der Kühlung von Anlagen eingesetzt, bei denen mit wassergefährdenden Stoffen umgegangen wird. Dies gilt insbesondere dann, wenn über Maßnahmen wie z.B. der Erhöhung des Kühlwasserdrucks gegenüber dem Prozessdruck eine Verunreinigung des Kühlwassers durch Leckagen nicht ausgeschlossen werden kann. Geschlossene Systeme werden nur zu Revisionen und Reparaturen entleert. In geschlossenen Kühlsystemen sind teilweise Konditionierungsverfahren mit höheren Additivkonzentrationen als bei offenen Kühlkreisläufen üblich. Deshalb ist ein Auffangbehälter für die Kühlflüssigkeit vorzusehen, in den der gesamte Inhalt zumindest des größten Teilsystems jederzeit entleert werden kann, um sie wieder zur Füllung des Systems benutzen zu können (kein Abwasseranfall).

## B 2 Abwasser aus Kühlsystemen

Abwärme entsteht aufgrund von Naturgesetzen bei allen Energieumwandlungs- und Nutzungsprozessen. Sie kann diffus oder an Stoffströme gebunden an die Umgebung abgegeben werden. Wegen der hohen Wärmekapazität, der einfachen, ungefährlichen Handhabung und des großen Aufkommens ist Wasser ein oft genutzter Abwärmeträger. Für Kühlzwecke kommen im Prinzip alle in ausreichender Menge verfügbaren Wasserarten wie Meerwasser, Brackwasser, Fließwasser, Wasser aus Binnenseen und Brunnenwasser in Betracht. Die Qualität des am Standort zur Verfügung stehenden Rohwassers kann von vornherein die Wahl bestimmter Verfahrenstechniken der Kühlung einschränken: beispielsweise ist bei Meer- und Brackwasser bisher nur die Durchlaufkühlung gebräuchlich.

Natürliches Wasser enthält ungelöste und gelöste Stoffe in – je nach Herkunft – sehr unterschiedlichen Mengen. Zu den ungelösten Stoffen gehören Grobschmutz wie Treibgut, Äste, Blätter, Gräser usw., ebenso suspendierte Feststoffe, z. B. Sand, Ton, Korrosionsprodukte, abgestorbene Makro- und Mikroorganismen. Gelöst finden sich im Rohwasser vorwiegend die Chloride, Sulfate, Hydrogencarbonate, Nitrate und Phosphate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid), daneben auch Spuren von Schwermetallsalzen, organischen Substanzen und seltener Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Konzentration dieser Wasserinhaltsstoffe kann

mit der Jahreszeit, der Temperatur und der Wasserführung des Vorfluters, mit wechselnden Abwassereinleitungen, mit den Gezeiten und anderen Einflussgrößen stark schwanken.

Von Wasser mitgeführte Verunreinigungen wirken sich in vielfältiger Weise auf Kühlsysteme aus. Grobschmutz führt zur Blockierung von Wasserwegen. Abrasiv wirkende Feststoffe verursachen, vor allem an Kupferlegierungen, verstärkten Verschleiß. Suspendierte und gelöste Inhaltsstoffe des Wassers können, insbesondere bei erhöhter Temperatur, in Wärmetauschern komplexe physikalische und chemische Vorgänge auslösen, wie z. B. Sedimentation aus dem suspendierten Zustand, Kristallisation infolge Überschreitung des Löslichkeitsproduktes, Ausbildung biologisch gewachsener Ablagerungen und Korrosion.

Andere Korrosionsformen, wie die Entzinkung von Kupferlegierungen bzw. die Wasserstoffkorrosion metallischer Werkstoffe, werden durch Ammoniak bzw. durch Schwefelwasserstoff aus der anaeroben Umsetzung organischen Materials oder durch Salpetersäure aus der bakteriellen Nitrifikation von Ammoniak begünstigt.

Zur Vermeidung von Betriebsstörungen in Kühlsystemen durch Vorgänge der oben erwähnten Art muss im Allgemeinen das Rohwasser mechanisch gereinigt und, je nach seiner Beschaffenheit und den Anforderungen von Seiten des gewählten Kühlverfahrens, gegebenenfalls auch weiter aufbereitet werden. Häufig muss Kreislaufwasser zusätzlich mit Chemikalien, u.a. nicht agrarischen bioziden Wirkstoffen (im Weiteren Kühlwasserbiozide genannt) konditioniert werden.

### **B 2.1 Abwasser aus Durchlaufkühlsystemen**

Bei sehr großen Anlagen mit hohem Kühlwasserdurchsatz, wie Turbinenkondensatoren in Kraftwerken reicht in Deutschland in der Regel eine mechanisch/physikalische Reinigung aus. In Frankreich und den Niederlanden werden jedoch häufiger noch Biozide eingesetzt. Bei den sonstigen Durchlaufkühlsystemen kann zur Bekämpfung der biologischen Verschmutzung der wärmeübertragenden Flächen eine Biozidbehandlung erforderlich werden. Dazu wird eine Stoßbehandlung mit Chlordioxid/Chlor/Brom oder auch mit Wasserstoffperoxid bzw. Ozon durchgeführt. Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Behandlung ist bei einer Stoßbehandlung der zeitliche Abstand zwischen den Dosierphasen deutlich höher als der Zeitbedarf für eine eigentliche Dosierung. Die Dauer einer Stoßbehandlung ist abhängig von dem jeweiligen Kühlwassersystem. Unter einer Stoßbehandlung ist ein möglichst kurzfristiger Biozideinsatz zu verstehen. Durch die Umsetzung mit oxidierbaren Substanzen (z. B. biologische Verschmutzung) nimmt die Konzentration des Oxidationsmittels (oxidierendes Biozid) mit der Zeit ab (Zehrung). Die regelmäßige Messung des Zehrungsverlaufs ist außer bei dem Einsatz von anorganischen Chlor- und Bromverbindungen sowie Chlor- und Bromabspaltern in der Praxis nur schwer möglich. Hier müssen Erfahrungswerte in Abhängigkeit des jeweiligen Kühlwassersystems herangezogen werden. Bei der Stoßbehandlung sollte die geringste noch Erfolg versprechende Biozidmenge eingesetzt werden. Es können auch partielle Biozidbehandlungen im Kühlwasserteilstrom durchgeführt werden, um die Belastung des Vorfluters möglichst gering zu halten.

## **B 2.2 Abwasser aus Kreislaufkühlsystemen**

Abwasser aus der Kreislaufkühlung fällt bei der Abflutung offener Kühlkreisläufe und beim Wechsel des Wassers geschlossener Kühlkreisläufe an. Das bei der offenen Kreislaufkühlung verwendete Zusatzwasser wird in der Regel aufbereitet bzw. konditioniert.

Da die Kühlung in diesen gegen die Luft offenen Kreisläufen im Kühlturm überwiegend durch Verdunstung erreicht wird, müssen die dadurch entstandenen Wasserverluste ersetzt werden. Die als weitere Folge der Verdunstung auftretende Aufkonzentration (Eindickung) der Wasserinhaltsstoffe wird durch Abfluten eines Teilstromes aus dem Kreislauf bei gleichzeitigem Ersatz durch Frischwasser in Grenzen gehalten. Abfiltrierbare Stoffe werden in der Kühlturmtasse oder bei der Kühlwasserreinigung mittels Teilstromfiltration zum größten Teil zurückgehalten und sind im Abflutwasser nur in geringen Mengen enthalten. Das Abflutwasser, das in seiner Zusammensetzung dem im Kreislauf geführten Wasser entspricht, enthält auch Stoffe, die aus der Luft ausgewaschen worden sind. Das Abflutwasser sollte hinter einem vorhandenen Teilstromfilter abgezogen werden. Es wird in der Regel nicht behandelt.

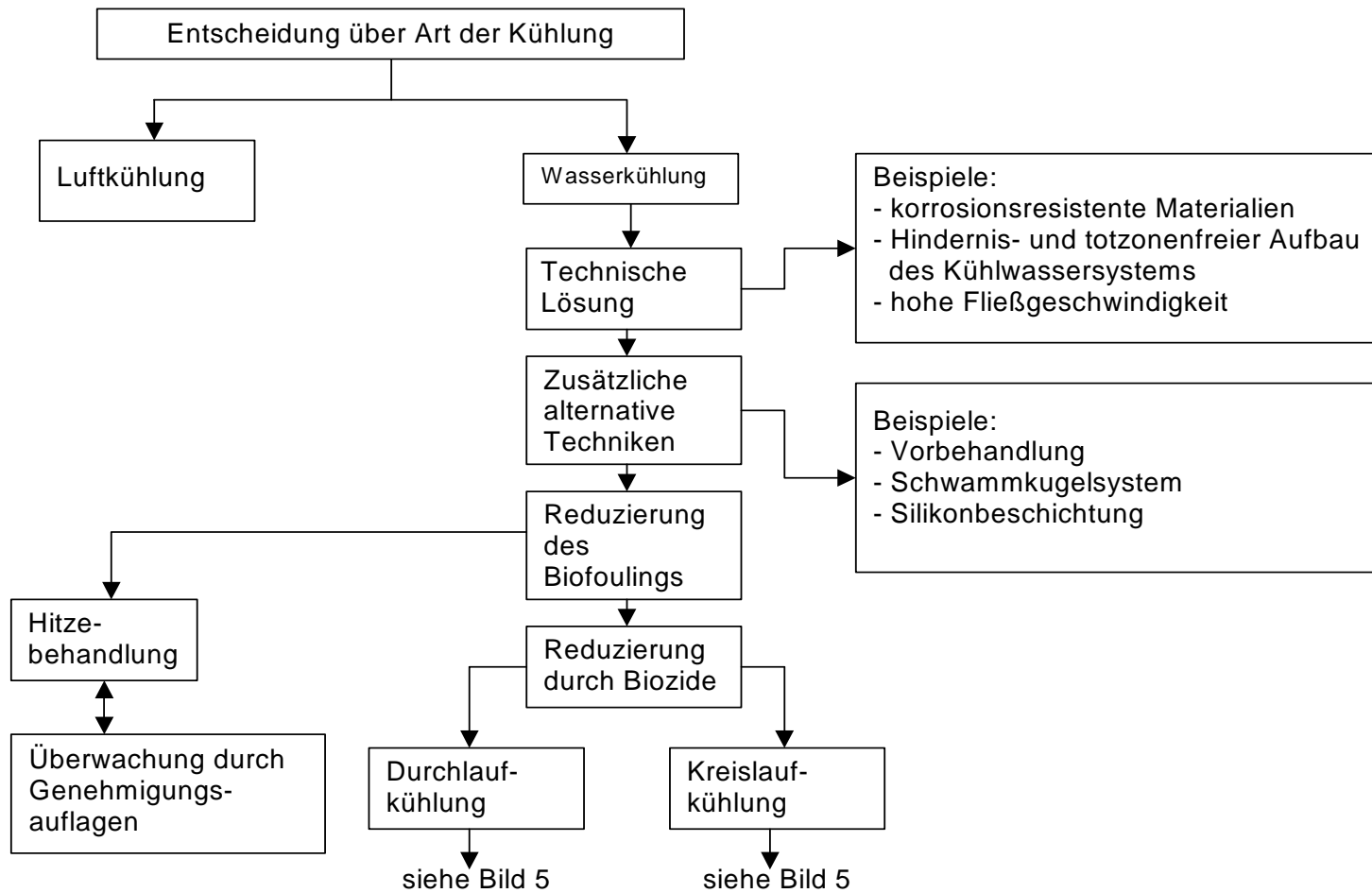
Durch die Eindickung und den Eintrag aus der Luftansaugung kann aber eine Teilstromfiltration des Kühlkreislaufes erforderlich werden.

## **B 3 Die BAT Reference Note „Industrielle Kühlsysteme“**

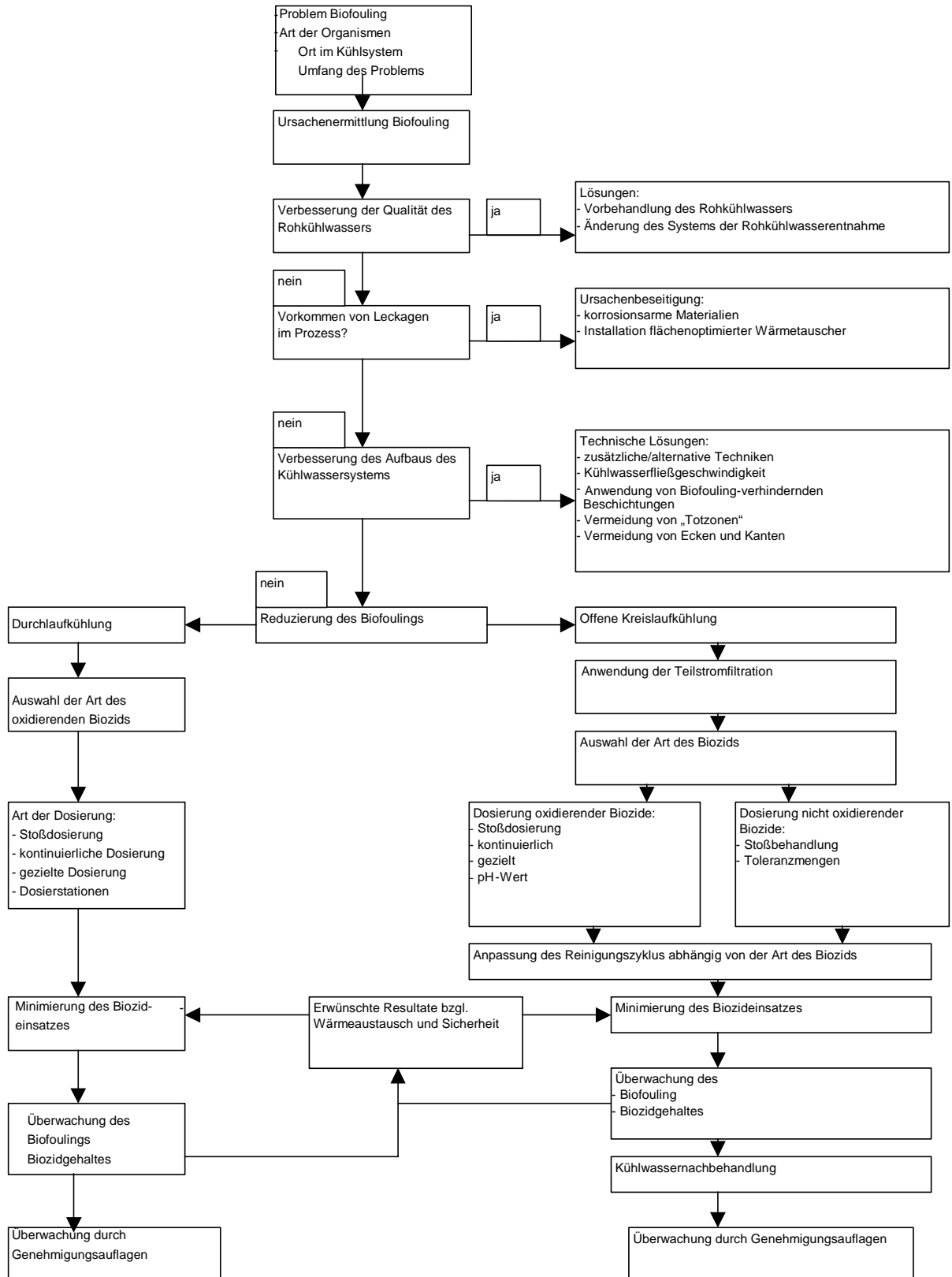
Im November 2000 hat die Europäische Kommission im Rahmen der Umsetzung des Artikels 16 (2) der Richtlinie zur Integrierten Vermeidung und Kontrolle von Umweltverschmutzung (IPPC-Directive) das „Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems“ veröffentlicht (BREF, 2000). Das Dokument enthält wichtige Feststellungen zur Reduzierung des Chemikalieneinsatzes und insbesondere des Biozideinsatzes. Bild 4 und 5 zeigen einen strukturierten Vorschlag für die Minimierung des Biozideinsatzes für eine Durchlaufkühlung in der Planungsphase und eine existierende Kreislaufkühlung.

Die verschiedenen Optionen zur Optimierung des Biozideinsatzes erstrecken sich über einen weiten Bereich und sind oft miteinander verknüpft. Im Wesentlichen beziehen sich die Optionen auf folgende Maßnahmebereiche:

1. Einsatz von abwasserfreien Kühlsystemen bzw. optimiertes Design des Kühlsystems (keine Toträume, korrosionsarme Materialien),
2. Alternative Behandlung von Kühlabwässern (Vorbehandlungen, Schwammkugeln, Beschichtungen, Hitzebehandlung, Teilstrombehandlung),
3. Vermeidung von Produktleckagen in das Kühlwasser (Verwendung korrosionsarmer Materialien) und optimierte Wartung,
4. Auswahl von weniger gefährlichen umweltverträglichen Kühlwasserbioziden,
5. Optimierte Dosierung und Überwachung der vorhandenen Biozidkonzentration und des Biofouling,
6. Endbehandlung des Kühlwassers und Überwachung der Einleitung.



**Bild 4:** Schema zum Aufbau eines Kühlwassersystems, das die Anwendung und die Emission von Bioziden minimiert (siehe auch Bild 5)



**Bild 5:** Vorgehensweise zur Reduzierung des Einsatzes von Bioziden in industriellen Kühlwassersystemen (van Donk & Jenner, 1996)



## B 4 Biozide in Kühlsystemen

Neben Härtestabilisatoren, Dispergiermitteln und Korrosionsinhibitoren nehmen Biozide eine wichtige Funktion in Kreislaufkühlsystemen wahr.

Um das biologische Wachstum in Grenzen zu halten, ist in vielen Fällen eine Behandlung der Kühlkreisläufe mit Bioziden nötig. Dabei hat die Behandlung als Stoßbehandlung zu erfolgen.

Unkontrolliertes Wachstum von Mikroorganismen führt in Kühlkreisläufen zu schweren Störungen. Besonders schleimbildende Bakterien rufen starke, den Wärmedurchgang hemmende Ablagerungen hervor (Biofouling). Die Ablagerungen sind außerdem korrosionsfördernd (Unterbelagkorrosion). Biologisch induzierte Korrosion z. B. durch sulfatreduzierende Bakterien unter anaeroben Bedingungen an Kohlenstoffstahl ist ein dafür bekanntes Beispiel. Bestimmte Bakterien rufen lokale Korrosionen an Chrom-Nickelstählen oder auch Kupfer hervor.

Erhöhte Temperaturen und das Biofouling begünstigen die Entwicklung insbesondere von der Bakterie *Legionella pneumophila* und der Amöbe *Naegleria fowleri*, welche ein potenzielles Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen. Die Prozesse, die zu ihrer verstärkten Bildung führen sowie die Ausbreitung im Kühlsystem ermöglichen, sind noch nicht in allen Einzelheiten geklärt; von großer Wichtigkeit scheint jedoch der allgemeine Verschmutzungszustand des Kühlsystems zu sein. Als Präventionsmaßnahme wird häufig der Einsatz von Bioziden favorisiert (Guide des Bonnes Pratiques, 2001). Die Notwendigkeit des Einsatzes von Bioziden zur Legionellenprävention ist jedoch umstritten (Werner & Pietsch, 1991). Es ist darauf hinzuweisen, dass eine effektive Anwendung von Bioziden im Kühlsystem den Einsatz von Dispergiermitteln erfordert, die die im Kühlsystem vorhandenen Biofilme zerstören und verteilen. In diesen Biofilmen, die eine durch Polymere zusammengehaltene Biomasse darstellen, können sich die im Kühlsystem befindlichen Bakterien besonders gut vermehren. Häufig befindet sich dieser Biofilm an der inneren Oberfläche der Installationen des Kühlsystems.

Eine grobe Übersicht über die in einzelnen Staaten verwendeten Kühlwasserbiozide, ihre ökotoxikologischen Eigenschaften, in der Literatur aufgeführte Dosierungen in Kreislaufkühlungen sowie Verbrauchsdaten für einige westeuropäische Staaten zeigen die Anhänge B 1 – B 3. Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgte anhand der Auswertung von rd. 350 Sicherheitsdatenblättern zu den im Kühlwasserbereich eingesetzten Produkten. In der Durchflusskühlung werden aufgrund der kurzen Aufenthaltszeit und der Forderung einer raschen Elimination schnell wirkende oxidative Biozide eingesetzt, in der offenen Kreislaufkühlung auch stabilere organische Biozide. Nachfolgend werden die wichtigsten Biozide beschrieben:

### B 4.1 Anorganische Chlor- und Bromverbindungen

Das meist gebrauchte Biozid ist aufgrund seiner Wirksamkeit bei niedrigem Preis Chlorbleichlauge (oxidierendes Biozid).

Die eigentliche biozide Verbindung ist hierbei das Hydrolyseprodukt von Chlorgas in Wasser, die hypochlorige Säure (HOCl). Bei den in Kühlkreisläufen üblichen pH-Werten über 8 lässt die biozide Wirkung von Chlor im Wasser nach, weil das Dissoziationsgleichgewicht zwischen der hypochlorigen Säure zugunsten des weniger wirksamen Hypochlorit-Ions ( $\text{OCl}^-$ ) verschoben wird. In diesem Fall ist es günstiger, die schwächer dissoziierende hypobromige Säure (HOBr), die bis pH 9 gegenüber dem nur gering mikrobiozid wirkenden Hypobromit-Ion ( $\text{OBr}^-$ ) dominiert, anzuwenden. Die hypobromige Säure wird in der Regel vor Ort durch Zugabe von Natriumbromid zu

Natriumhypochlorit (NaOCl) erzeugt. Da ein zunehmender Anteil der hypochlorigen Säure bei der Kühlturmpassage mit abnehmendem pH gestrippt wird (rd. 30-40% bei pH 6 und rd. 10% bei pH 8,5, vgl. Holzwarth et al., 1984; Baltus & Berbee, 1996), wird empfohlen, chlorabspaltende Biozide in der offenen Kreislaufkühlung bei pH-Werten über 8 einzusetzen (Anonym, 2000).

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

Bei der Aufbereitung von Trinkwasser wird Chlor teilweise durch Chlordioxid ersetzt, um die Bildung von AOX, insbesondere von Halogenmethanen zu vermindern. Chlordioxid reagiert deutlich weniger mit komplexen organischen Molekülen und Ammonium und bildet demzufolge weniger AOX. Vereinzelt wird Chlordioxid auch im Kühlwasserbereich eingesetzt, wobei es vor Ort meist durch Reaktion von Chlorgas mit Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) erzeugt wird. Chlordioxid ist wesentlich flüchtiger als die hypochlorige Säure und kann demzufolge leichter aus offenen Kühlanlagen ausgestrippt werden (Anonym, 1991; Groshart & Balk, 2000).

#### **B 4.2 Chlor- und Bromabspalter**

Insbesondere in der offenen Kreislaufkühlung werden oftmals organische Chlor- und Bromabspalter eingesetzt. Diese setzen dann die hypobromige bzw. hypochlorige Säure als eigentlich aktive Verbindung zeitlich verzögert frei.

Hier ist insbesondere die Verbindung 1-Brom-3-Chlor-5,5-Dimethylhydantoin (BCDMH) zu nennen. Diese Verbindung hydrolysiert rasch und wird aufgrund der limitierten Wasserlöslichkeit meist in einem separaten Teilstrom (über BCDMH gefiltertes Kühlwasser) zugegeben (van Donk & Jenner, 1996). Der organische Rest der Hydrolyse, das 5,5-Dimethylhydantoin, gilt als schwer biologisch abbaubar, hat jedoch eine geringe Neigung zur Adsorption (Anonym, 1994).

Vereinzelt werden auch verwandte Verbindungen wie das 1,3-Dichlor-5,5,-dimethylhydantoin oder das 1,3-Dichlor-5-ethyl-5-methylhydantoin eingesetzt.

#### **B 4.3 Ozon und Sauerstoffabspalter**

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

Wasserstoffperoxid ist im Vergleich zu den anderen oxidativen Bioziden erst bei höheren Konzentrationen (rd. 15 mg/l, vgl. van Donk & Jenner, 1996) wirksam. Wegen des eisen- bzw. kupferkatalysierten Zerfalls hat es nur eine kurze Halbwertszeit. In einigen Fällen konnte die Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid durch die Verwendung spezieller Katalysatoren verbessert werden.

Vereinzelt wird auch Peressigsäure als organischer Sauerstoffabspalter im Kühlwasserbereich eingesetzt. Unter ungünstigen Bedingungen ist die Peressigsäure korrosiv. Die Verbindung ist leicht biologisch abbaubar.

#### **B 4.4 Nichtoxidative Biozide**

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

Eines der wichtigsten nichtoxidativen Kühlwasserbiozide besteht aus einer Mischung der zur Stoffgruppe der Isothiazolinone gehörenden Verbindungen 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, die schon im Konzentrationsbereich unter 1 mg/l wirksam sind. Der Wirkmechanismus beruht auf der Inhibierung von Zellproteinen (Groshart & Balk, 2000). Die Isothiazolinone hydrolysieren langsam ( $t_{1/2} = 7$  d bei 30°C und pH 8) und sind biologisch nicht leicht abbaubar. In Versuchen mit Laborkläranlagen wurde jedoch eine äußerst geringe Mineralisierung der Verbindungen nachgewiesen (Baltus & Berbee, 1996; Krzeminski et al., 1975).

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

Der Einsatz des Dibromnitrilpropionamid (DBNPA) in der Kühlwasserbehandlung ist ebenfalls weit verbreitet. Die Verbindung hydrolysiert rasch zu den teilweise ebenfalls biozid wirkenden Verbindungen Dibromacetonitril, Dibromacetamid, Monobromnitrilpropionamid und Cyanoacetamid. Es liegen nur substanzspezifische Abbaudaten vor (Blanchard et al., 1987). Die Substanz selbst ist vermutlich schwer biologisch abbaubar (Groshart & Balk, 2000). Zur Gruppe der organischen Bromverbindungen sind auch die Verbindungen 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) und Beta-brom-beta-nitrostyrol zu rechnen, zu denen keine Abbaudaten vorliegen. Bronopol wird langsam ( $t_{1/2} = 14$  d bei 30°C und pH 8), Beta-brom-beta-nitrostyrol hingegen rasch ( $t_{1/2} = 20$  min bei 30°C und pH 8) hydrolysiert (Baltus & Berbee, 1996). In den Niederlande wird DBNPA häufiger als die Isothiazolinone verwendet.

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

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

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

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

## B 5 Die EU-Biozid-Richtlinie 98/8/EG

Die Richtlinie 98/8/EG über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten beinhaltet ein Zulassungsverfahren für Biozide. Biozide sind Stoffe oder Zubereitungen, denen bestimmungsgemäß die Eigenschaft innewohnt, Lebewesen abzutöten oder zumindest in ihrer Lebensfunktion einzuschränken. Sie werden u.a. als Holzschutzmittel, Desinfektionsmittel, Prozesskonservierungsmittel, Insektizide und Rodentizide eingesetzt. Kühlwasserbiozide unterfallen ebenfalls dieser Richtlinie. Biozide und Pflanzenschutzmittel unterscheiden sich häufig nur durch das Einsatzgebiet, letztere dienen nur der Sicherung der Pflanzenproduktion sowohl im landwirtschaftlichen als auch im gärtnerischen Bereich.

Am 13. Mai 2000 endete die Frist für die Umsetzung dieser Richtlinie in nationales Recht. Biozidprodukte, die nach diesem Stichtag innerhalb der Gemeinschaft in den Verkehr gebracht werden sollen und die Wirkstoffe enthalten, die zuvor nicht für biozide Zwecke in Verkehr waren, müssen nach der Richtlinie vor ihrem Inverkehrbringen ein nationales Zulassungsverfahren durchlaufen.

Im Rahmen des Zulassungsverfahrens trifft die für das Zulassungsverfahren zuständige Behörde eine Entscheidung über die Zulassungsfähigkeit des Biozidproduktes, die sich auf umfangreiche Unterlagen über dessen Eigenschaften stützen wird. Mindestvoraussetzungen für die Zulassungsfähigkeit des Produktes sind, dass das Produkt keine unverträglichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt hat, dass es hinreichend wirksam ist und dass der im Biozidprodukt enthaltene Wirkstoff im Anhang 1 der Biozid-Richtlinie, der sogenannten Positiv-Liste, steht.

Wirkstoffe, die bereits vor dem 14. Mai 2000 als Wirkstoff in einem Biozidprodukt in Verkehr waren, gelten als „alte“ Wirkstoffe und Biozidprodukte, die diese Wirkstoffe enthalten, gelten als „alte“ Biozidprodukte. Alte Wirkstoffe und alte Biozidprodukte dürfen noch maximal zehn Jahre gerechnet ab dem 14. Mai 2000 – also bis Mai 2010 – nach den bisherigen Regelungen der Mitgliedsstaaten in Verkehr gebracht werden.

Da in den meisten der EG-Mitgliedsstaaten bislang keine Regelungen für Biozidprodukte existieren, ist weitgehend unbekannt, welche und wie viele Wirkstoffe und Produkte innerhalb der Gemeinschaft in Verkehr sind. In der ersten Phase des Prüfprogramms sollen daher die derzeit bereits in Verkehr gebrachten Wirkstoffe identifiziert werden.

Zusätzlich wird ein sogenannter „Notifizierungsschritt“ vorgeschrieben: Mit einer Notifizierung sollen Hersteller, Formulierer oder Importeure solche alten Wirkstoffe benennen, für die sie bereit sind, alle Unterlagen zu liefern, die für die Risikobewertung und für die Entscheidung über die Aufnahmefähigkeit des Wirkstoffes in die Positiv-Liste relevant sind.

Die in der Biozid-Richtlinie vorgesehenen Übergangsregelungen, insbesondere die Beibehaltung der Verkehrsfähigkeit für maximal zehn Jahre, sollen nur auf diese notifizierte alten Wirkstoffe angewendet werden. Alte Wirkstoffe, die nicht notifiziert werden, dürfen nach einer Übergangsfrist nicht weiter in Verkehr gebracht werden.

Ein Antragsteller hat die Ernsthaftigkeit einer Notifizierung durch die Vorlage eines vorgezogenen, kleinen Datenpaketes zu belegen. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass Antragsteller – mit Blick auf die durch die Übergangsregelungen in Aussicht gestellten Vergünstigungen – alte Wirkstoffe benennen, für die sie nicht bereit sind, vollständige Prüfunterlagen zu liefern.

Auf der Grundlage der während des Notifizierungsschrittes abgegebenen Daten soll in der zweiten Phase des Prüfprogramms festgelegt werden, in welcher Reihenfolge die notifizierte alten Wirkstoffe abgearbeitet sind. Die Festlegung der Reihenfolge ist somit risikobezogen: Wenn die vorliegenden Daten für einen Wirkstoff Hinweise auf ein hohes Risikopotential geben, erhält dieser Wirkstoff eine hohe Priorität.

Gleichzeitig mit der Festlegung der Reihenfolge für die Bearbeitung der Wirkstoffe werden die Mitgliedsstaaten zu Berichterstatlern für bestimmte Wirkstoffe benannt: Der berichterstattende Mitgliedsstaat wird die Risikobewertung für seine Wirkstoffe durchführen und damit die gemeinschaftliche Entscheidung über die Aufnahme oder Nichtaufnahme des Wirkstoffes in die Positiv-Liste vorbereiten.

Sobald ein Wirkstoff in Anhang 1 aufgenommen worden ist, werden für Biozidprodukte, die diesen Wirkstoff enthalten, nationale Zulassungsentscheidungen zu treffen sein; umgekehrt werden bei Nichtaufnahme eines Wirkstoffes in die Positiv-Liste EG-weite Verbote des Inverkehrbringens auszusprechen sein.

Die eigentliche Bewertung der Wirkstoffe während der zweiten Phase des Prüfprogramms wird voraussichtlich, bei einer realistischen Schätzung der für Notifizierung, Prioritätensetzung und das Beibringen von Prüfunterlagen erforderlichen Zeit, erst in etwa fünf Jahren beginnen. Mit der Verordnung 1896/2000 vom 07. September 2000 über die erste Phase des Prüfprogramms hat die EU-Kommission erste Weichen zur Identifizierung und Notifizierung alter Wirkstoffe gestellt.

## **B 6 Überwachung von Kühlwasserbioziden in Kühlwassereinleitungen**

Neben den betriebsinternen Optimierungen zur Reduzierung des Einsatzes von Kühlwasserbioziden ist es Aufgabe der Überwachungsbehörden, eine Gefährdung der Gewässer und der menschlichen Gesundheit unter Beachtung nationaler und internationaler Vorschriften zu verhindern. Die folgende Auflistung von eventuellen Auflagen zur Genehmigung soll beispielhaft die verschiedenen Möglichkeiten der Überwachungsbehörden demonstrieren, die Beeinflussung der Gewässer bzw. der menschlichen Gesundheit zu vermeiden:

- Einsatzverbote (z. B. von Chrom- und Quecksilberverbindungen, Zinnorganika und Mercaptobenzthiazol);
- Begrenzung bestimmter Parameter, wie z. B. AOX oder freies Chlor in der Einleitung von Kühlwässern in die Gewässer;
- Ersatz von Bioziden durch weniger gefährliche Biozide (z. B. von Chlor durch Chlordioxid);
- Begrenzung der ökotoxikologischen Effekte der Kühlwasserableitung mit Hilfe von Biotestverfahren, z. B. dem Leuchtbakterientest.

Alle aufgeführten Möglichkeiten sind in Genehmigungen bereits realisiert worden.

### **Deutschland**

In der Bundesrepublik Deutschland werden die Kühlwassereinleitungen durch die gesetzlichen Vorgaben des § 7a Wasserhaushaltsgesetzes begrenzt. Konkretisiert werden diese Anforderungen in den Anhängen zur Abwasserverordnung.

Für Kühlwassereinleitungen werden mit Anhang 31 –(Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung) folgende Anforderungen gestellt:

### 1. Allgemeine Anforderungen

Das Abwasser darf – mit Ausnahme von Phosphonaten und Polycarboxylaten – keine organischen Komplexbildner enthalten, die einen DOC –Abbaugrad nach 28 Tagen von 80 Prozent entsprechend DIN EN 29888 (Ausgabe 1993) nicht erreichen.

Das Abwasser darf keine Chrom- oder Quecksilberverbindungen, Nitrit, metallorganische Verbindungen (Metall-Kohlenstoff-Bindung) und Mercaptobenzthiazol sowie keine Zinkverbindungen aus Kühlwasserkonditionierungsmitteln aus der Abflutung von Hauptkühlkreisläufen in Kraftwerken enthalten, die aus dem Gebrauch von Arbeits- und Hilfsmitteln stammen.

Mikrobizide Wirkstoffe dürfen bei der Frischwasserkühlung von Kraftwerken im Durchlauf nicht eingesetzt werden.

Im Abwasser aus der Frischwasserkühlung von industriellen und gewerblichen Prozessen im Durchlauf oder Ablauf und von Kraftwerken im Ablauf sowie aus der Abflutung von Kühlkreisläufen dürfen mikrobizide Wirkstoffe nur nach Durchführung einer Stoßbehandlung enthalten sein. Davon ausgenommen ist der Einsatz von Wasserstoffperoxid oder Ozon.

Die Anforderungen gelten als erfüllt, wenn die angegebenen Substanzen nicht verwendet werden, alle verwendeten Betriebs- und Hilfsstoffe in einem Betriebstagebuch aufgeführt sind und Herstellerangaben vorliegen, die zeigen, dass die Substanzen nicht in den verwendeten Betriebs- und Hilfsstoffen enthalten sind.

### 2. Anforderungen an das Abwasser für Kühlsysteme an der Einleitungsstelle

	Abflutung von Hauptkühlkreisläufen von Kraftwerken (Abflutwasser aus der Umlaufkühlung)	Abflutung sonstiger Kühlkreisläufe
	Stichprobe mg/l	
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	30	40 Nach Durchführung einer Reinigung mit Dispergatoren gilt ein Wert von 80.
Phosphorverbindungen als Phosphor, gesamt, nach DIN EN ISO 11885 (Ausgabe April 1998)	1,5 Werden nur anorganische Phosphorverbindungen eingesetzt, gilt ein Wert von 3.	3 Werden nur zinkfreie Kühlwasserkonditionierungsmittel eingesetzt, gilt ein Wert von 4.  Enthalten die eingesetzten zinkfreien Konditionierungsmittel nur anorganische Phosphorverbindungen, gilt ein Wert von 5.

### 3. Anforderungen an das Abwasser für die Abflutung von sonstigen Kühlsystemen vor Vermischung

	Stichprobe mg/l
Zink	4
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	0,15

### 4. Anforderungen an das Abwasser aus Kühlanlagen für den Ort des Anfalls

An das Abwasser aus einem der folgenden Bereiche werden folgende Anforderungen nach Durchführung einer Stoßbehandlung mit mikrobiziden Wirkstoffen gestellt:

		Abwasser aus der Frischwasserkühlung von industriellen und gewerblichen Prozessen und von Kraftwerken im Ablauf	Abflutung von Hauptkühlkreisläufen von Kraftwerken (Abflutabwasser aus der Umlaufkühlung)	Abflutung sonstiger Kühlkreisläufe
		Stichprobe		
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	mg/l	0,15	0,15	0,5
Chlordioxid und andere Oxidationen (angegeben als Chlor)	mg/l	0,2	0,3	0,3
Bakterienleuchthemmung (G <sub>L</sub> )			12	12

Die Anforderung an die Bakterienleuchthemmung gilt auch als eingehalten, wenn die Abflutung so lange geschlossen bleibt, bis entsprechend den Herstellerangaben über Einsatzkonzentration und Abbauverhalten ein G<sub>L</sub>-Wert von 12 oder kleiner erreicht ist und dies in einem Betriebstagebuch nachgewiesen wird.

### Schweiz

Die umweltrelevanten Vorschriften über die Herstellung und die Verwendung von Chemikalien aller Art sind in der Verordnung vom 9. Juni 1986 über umweltgefährdende Stoffe (Stoffverordnung, StoV) festgelegt. Die StoV enthält einerseits konkrete Einschränkungen und Verbote für die Herstellung und die Verwendung bestimmter Stoffe und andererseits Grundsätze für den Hersteller zur Selbstkontrolle im Hinblick auf die Auswirkungen auf die Umwelt. Konkrete Vorschriften über die Herstellung und Verwendung von Stoffen für Kühlsysteme sind in der StoV nicht enthalten. Die Hersteller haben jedoch die allgemeingültigen Vorschriften der StoV zu beachten,



insbesondere die Selbstkontrolle sowie die Vorschriften bezüglich der Verbote bestimmter Stoffe und die Kennzeichnung der Produkte einschließlich der Abgabe von Gebrauchsanweisungen für die Verwendung und schadlose Beseitigung.

## **Niederlande**

Für die Verwendung jedes einzelnen Kühlwasseradditivs ist eine Genehmigung der Wasserbehörde notwendig. Im Genehmigungsantrag müssen die Betriebe ausreichende Informationen zu den Umwelteigenschaften der vorgeschlagenen Additive, zu den verwendeten Techniken zur Vermeidung von Emissionen der Additive und der Reaktionspartner in die Oberflächengewässer sowie zu den Auswirkungen dieser Emissionen auf die Qualität des Vorfluters zur Verfügung stellen.

Die Einhaltung von BAT ist notwendig, um die Emissionen, die in Verbindung mit dem Gebrauch der Additive stehen, zu verhindern bzw. zu begrenzen. Lokale Gewässerqualitätsstandards sollten nicht überschritten werden.

In den Niederlande ist Chlorbleichlauge das am häufigsten zur Kühlwasserkonditionierung verwendete Additiv. Es wurden Programme aufgestellt, um die Verwendung dieses Additivs zu überprüfen und seine Verwendung als Konditionierungsmittel für das Kühlwasser zu reduzieren. Die Fracht an halogenhaltigen organischen Verbindungen, die ihren Ursprung in der Verwendung von Chlorbleichlauge hat, hängt zu einem großen Teil von der Menge des eingesetzten Additivs zur Kühlwasserkonditionierung ab. Aus diesem Grund wurde in den Genehmigungen die Verpflichtung geschaffen, die jährliche Einsatzmenge an Chlorbleichlauge für Zwecke der Kühlwasserkonditionierung an die Wasserbehörden zu berichten. Auf diese Weise wurde die Ermittlung der jährlichen Verbrauchsmengen ermöglicht.

In den Niederlande existieren keine festgelegten Emissionsbegrenzungen für Kühlwasseradditive. Es existieren jedoch Zielwerte für die Verwendung von Chlorbleichlauge in der Durchlaufkühlung:

- 0.2 mg/L freies Chlor bei kontinuierlicher Dosierung
- 0.2 mg/L freies Chlor als 24h-Mittelwert und einen Maximalwert von 0.5 mg/L freies Chlor bei diskontinuierlicher Dosierung.

Obwohl keine Emissionsbegrenzungen existieren, werden die obengenannten Zielwerte gelegentlich als Grenzwerte in die Genehmigungen aufgenommen.

## **Frankreich**

In Frankreich müssen Kühlwassereinleitungen, wie alle anderen industriellen Einleitungen, allgemeine Anforderungen (nicht toxisch, keine Umweltauswirkungen, etc.), Grenzwerte für Einleitungen (Normen) und Überwachungsanforderungen (überwachte Parameter, Messfrequenz) erfüllen. Darüber hinaus muss der Ablauf der Einleitungen (Umwelt, Kanalisation, Transport in ein auf Abfallbehandlung spezialisiertes Zentrum, etc.) auf der Grundlage der Zusammensetzung der Einleitungen definiert werden.

Diese Vorschrift wird insbesondere im ministeriellen Erlass zu Wasserentnahmen und Wasserverbrauch und zu Emissionen aller Art aus klassifizierten, aus Umweltgründen einer Genehmigung unterliegenden Anlagen vom 2. Februar 1998 beschrieben.

Die Einleitungen aus Kühlkreisläufen werden folglich in den präfektoralen Betriebsgenehmigungserlassen berücksichtigt, die die Gesamtheit aller von jedem Industriebereich einzuhaltenden Vorschriften angeben.

In Frankreich gibt es keine spezifischen Vorschriften für diese besonderen Einleitungen, außer eines Paragraphen des Erlasses vom 2. Februar 1998, in dem festgelegt wird, dass die Kühlung im offenen Kreislauf außer bei Vorlage eines expliziten präfektoralen Erlasses untersagt ist, was in der Praxis bedeutet, wenn eine technisch-wirtschaftliche Studie erwiesen hat, dass eine andere Lösung vorzuziehen ist.

## B 7 Schlussfolgerungen

In gewissen Fällen kann es sich als gerechtfertigt erweisen, Biozide in Kühlwasserkreisläufen zu verwenden, obwohl davon ausgegangen wird, dass sich diese Substanzen nachteilig auf die Umwelt auswirken. Dies kann insbesondere aus Gründen der öffentlichen Gesundheitspflege gerechtfertigt sein, da die kontrollierte Nutzung dieser bioziden Wirkstoffe zur Begrenzung der Verbreitung pathogener Organismen in Wasser oder Luft beitragen kann.

Im Allgemeinen und im Einzelfall existieren eine große Anzahl von Optionen zur Optimierung des Biozideinsatzes mit dem Ziel, die schädliche Beeinflussung des Gewässers zu vermindern. Als Hauptoptionen sind hierbei die Folgenden zu nennen:

- Optimierte Dosierung der angewandten bioziden Wirkstoffmengen und Verbesserung der Überwachung des Biofouling und der vorhandenen Biozidkonzentrationen
- Auswahl umweltverträglicher (z.B. biologisch leicht abbaubarer) Kühlwasserbiozide, deren Einsatzmenge von Fall zu Fall auf der Grundlage spezifischer Analysen bestimmt werden muss
- Favorisierung, sofern aufgrund technisch-wirtschaftlicher Studien möglich, von abwasserfreien (Luftkühlung) oder biozidfreien Kühlkreisläufen (z.B. Substitution durch mechanisch/physikalische Reinigung)

Daneben sind weitere Optionen (keine Aufzählung nach Rangfolge!) zu prüfen, die im Einzelfall zu erheblichen Verbesserungen bezüglich des Gewässerschutzes führen können:

- Optimiertes Design des Kühlsystems (z.B. keine Toträume und Überdimensionierung)
- Einsatz von automatischen Rohrreinigungsanlagen mit Schwammkugeln
- Einsatz von automatischen Rückspülfiltern im Kühlwassereingang
- Einsatz von Ultraschall und elektromagnetisch gepulsten Feldern zur Verhinderung der Entstehung von Biofilmen
- Alternative Behandlung von Kühlabwässern (z.B. Vorbehandlung, Hitzebehandlung, Teilstrombehandlung)
- Verwendung korrosionsarmer Materialien und Beschichtungen
- Vermeidung von Prozessleckagen, insbesondere von organischen Materialien
- Endbehandlung des Kühlabwassers
- Überwachung der Einleitung des Kühlabwassers
- Verstärkter Einsatz von Wasserstoffperoxid und/oder Anwendung ultravioletter Strahlung

- Vermeidung der Verwendung von anorganischen Chlor- und Bromverbindungen bzw. Chlor- und Bromabspaltern bei der kontinuierlichen Dosierung in der Durchlaufkühlung in Kraftwerken
- Verwendung von Dispergiermitteln zur Auflösung von Biofilmen
- Mechanisch/Physikalische Reinigung bei Anlagen mit sehr hohem Kühlwasserdurchsatz
- Weitestgehender Verzicht auf anorganische Chlor- und Bromverbindungen sowie Chlor- und Bromabspalter
- Auffangbehälter für die gesamte Kühlflüssigkeit im Falle von Wartungs- und Reparaturarbeiten an geschlossenen Kühlsystemen. Diese Maßnahme berücksichtigt die Tatsache, dass bei Reinigungs-, Wartungs- oder Reparaturarbeiten in geschlossenen Kühlsystemen ebenfalls Abwasser anfällt, dass in erheblichem Maße toxisch sein kann und folglich vor Einleitung entsprechend zu behandeln ist.

## Literatur Kühlwassersysteme

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

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

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

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

Baltus, C. A. M., L. C. M. Kerkum, & P. G. M. Kienhuis. 1999: Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit recirculatiekoelsystemen. RIZA rapport 99.025, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Lelystad.

Blanchard, F. A., S. J. Consior, & D. L. Hopkins. 1987: 2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamid (DBNPA) chemical degradation in natural waters - experimental evaluation & modelling of competitive pathways. *Water Res.* **21**: 801-807.

BREF, 2000: Integrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems, Joint Research Centre, European IPPC Bureau, Sevilla, November 2000

Donk, M. van., Jenner, H. A. 1996: Optimization of biofouling control in industrial cooling water systems with respect to the environment, Edit. KEMA, by order of RIZA (Arnhem (NL)).

Gartiser, S., & R. Scharmann. 1993: Biologische Testverfahren im Bereich des Abschlammwassers von Kühlturmkreisläufen. *Wasser, Abwasser, Praxis*: 402-407.

Gellert, G., & A. Stommel. 1995: Untersuchung über die Hemmwirkung von Kühlwasser auf die Lichtemission und auf das Wachstum von Leuchtbakterien. *Korrespondenz Abwasser* **42**: 1324-1333.

Groshart, C. P., & F. Balk. 2000: Biocides. Association of River Waterworks RIWA, Amsterdam.

Guide des Bonnes Pratiques, Legionella et tours aéroréfrigérantes, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de L'Environnement, Juni 2001

Holzwarth, G., R. G. Balmer, & L. Soni. 1984: The Fate of Chlorine and Chloramines in Cooling Towers. *Water Res.* **18**: 1421-1427.

Krzeminski, S. F., C. F. Brackett, & J. D. Fisher. 1975: Fate of microbicidal 3-Isothiazolone compounds in environment: modes and rates of dissipation. *Agricultural and food chemistry* **23**: 1060-1068.

Scheidel, R. G., H. Steinlein, & W. Weindel. 1996: Abklingverhalten von Mikrobioziden im Kühlwasser. *Chemie Technik* **25**: 402-407.

Schmittecker, B.M., K.-P. Henke & R. Bergmann, 1999: Kühlwasserbehandlung mit Ozon. VGB Kraftwerkstechnik 4/99: 82-87.

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

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

Werner, H.-P. & M. Pietsch, 1991: Bewertung des Infektionsrisikos durch Legionellen in Kühlkreisläufen von Kraftwerken. VGB Kraftwerkstechnik 71, Heft 8: 785-787.

## Biozide Wirkstoffe im Kühlwasserbereich – Ökotoxikologische Eigenschaften

Wirkstoffe	CAS EINECS	Genotoxi- zität		Ökotoxizität				Abbaubarkeit	
		Ames	umuC	Daphnien EC50 (mg/l)	Fische LC50 (mg/l)	Algen EC50 (mg/l)	Bakterien EC50 (mg/l)	Endabbau (Sauerstoff- zehrung, CO2- Entwicklung)	sonstige
Chlor  R 23/36/ 37/ 38/50	7782-50-5 231-959-5	+/-		0,1 (48 h) 0,02 (96 h)	0,1 (96 h) PP 0,44 (96 h) LM 0,2 (96 h) O	1- 9 Ankistro- desmus falc.			
Natriumhypochlorit  R 31/34	7681- 52- 9 231- 668- 3	+/-		2,1 (96 h)	5,9 (96 h) PP 0,07 (48h) O	0,11 (24 h) Dunaliella tertiolecta	100 Vibr.f. 14 BS		
Chlordioxid  R 6/8/26/34/50	10049-04-4 233-162-8	+		0,063 (48 h)	0,15 (96 h) LM 0,17 (96 h) PP				
Natriumchlorit	7758-19-2 231-836-6	+		>1 (48 h) 0,03 (48 h) Crustacea 0,29 (48 h) Crustacea	>500 (96 h) B 530 L 5-10 PR 50 L				
Trichlorisocyanursäure  R 8/22/31/36/37/50/53	87-90-1 201-782-8	-		0,21 (48 h)	0,3 (96 h) LM 0,3 (96 h) O		0,63 Vibr.f.	0% in 14 d OECD 301 C	
1, 3- Dichloro- 5- ethyl- 5- methylhydantoin  R 8/22/26/34/43/50 (Neustoff Anmelde- nummer: 87- 06- 070)	89415-87-2 401-570-7			0,95 (48 h)	1,1 (96 h) O				

Wirkstoffe	CAS EINECS	Genotoxi- zität		Ökotoxizität				Abbaubarkeit	
		Ames	umuC	Daphnien EC50 (mg/l)	Fische LC50 (mg/l)	Algen EC50 (mg/l)	Bakterien EC50 (mg/l)	Endabbau (Sauerstoff- zehrung, CO2- Entwicklung)	sonstige
1,3- Dichloro- 5, 5- dimethylhydantoin	118-52-5 204-258-7	-							
1-Bromo- 3- Chloro- 5, 5- Dimethylhydantoin	32718-18-6 (16079- 88- 2) 251-171-5 (240- 230- 0)			0,42 (48 h) 0,75 (48 h)	0,4 (96 h) O 0,5 (96 h) LM	200 (72 h) ScS		Hydrolyseprodukt Dimethylhydantoin gilt als mäßig abbaubar bis persistent	
Natriumbromid (Einsatz in Verbindung mit NaOCl)	7647- 15- 6 231- 599- 9			5800 (48 h) 27 (21 d)	16479- 18441 PP >2000 O 225 (96 h) PR 2,5 (28d) PR chr.	8000 (72 h) ScS			
Ammoniumbromid (Einsatz in Verbindung mit NaOCl)	12124-97-9 235-183-8	-		>1000 (48 h) Produkt	>1000 (96 h) LM und O Produkt				
Natriumhypobromit (Reaktionsprodukt von NaBr bzw. NH4Br und NaOCl)	13824- 96- 9 237- 520- 4								
Ozon	10028- 15- 6 233- 069- 2	-		0, 03 (EC30)	0,0093 (96 h) O				
Wasserstoffperoxid	7722- 84- 1 231- 765- 0	+/-	+	7,7 (24 h)	35 (24 h) L 42 (48 h) CC 16,4 (96 h) PP	2,5 (72 h) CV 7,3 ScQ	11 (EC10) Ps. p. 16 Vibr.f. 90 ECO (Robra)		
R 8/34									
Kaliummonopersulfat	70693- 62- 8 274- 778- 7			5,3 (24 h)	32 (96 h NOEC) B 56 (96 h LC100) B		179 (18 h) Ps. p.		
Peressigsäure	79- 21- 0	-		6,6 (24 h)	22 S (24 h)	1,3 (72 h)	0,22 Vibr. f.	>70% BSB	56%

Wirkstoffe	CAS EINECS	Genotoxi- zität		Ökotoxizität				Abbaubarkeit	
		Ames	umuC	Daphnien EC50 (mg/l)	Fische LC50 (mg/l)	Algen EC50 (mg/l)	Bakterien EC50 (mg/l)	Endabbau (Sauerstoff- zehrung, CO2- Entwicklung)	sonstige
R 7/10/20-22/35/50	201- 186- 8			3,3 (48 h) 0,22 (48 h)	13 S (96 h)	ScS	1,85 Ps. p	78% in 30d OECD 301D	OECD 303 A
Glutardialdehyd	111- 30- 8 203- 856- 5	+/-	+	18 (24 h) 14 (48 h)	10- 100 (96 h) L 22,4 (96 h) LM 23,7 (96 h) O	0,61 (72 h) ScS 0,84 (96 h) ScS	76 Vibr. f. (5 Min.) 13,3 (17 h) Ps. P. 540 BS	74% in 28 d OECD 301D	90-100% in 28 d OECD 301 A 86% nach 49 d OECD 303A
R 23/25/34/42/43/50									
2,2-Dibrom-3-Nitrilopropionamid (DBNPA)	10222- 01- 2 233- 539- 7			0,86 (48 h) 0,71 (48 h)	1 (96 h) O 1,12 (96 h) PR 1,3 (96 h) LM	0,3 (96 h) SeC 0,29 (72 h) RS	0,293 Vibr. f.	Hydrolysiert zu Dibromaceto- nitril, Dibromacetamid, Dibromessigsäure, Monobrom- nitrilopropionamid	
2- Brom- 2- nitropropan- 1, 3- diol (Bronopol)	52- 51- 7 200- 143- 0			1,4 (48 h)	41,2 (96 h) O 35,7 (96 h) LM	0,02-0,05 (0- 72 h) ScS			
R 21/22/37-41/50/53									
Beta- Brom- Beta- nitrostyrol	7166- 19- 0 230- 515- 8	+		0,024 (48 h) 0,093 (48 h)	0,017 (96 h) LM 0,24 (96 h) PR 0,027 (96 h) O	0,056 (72 h) RS	0,007 Vibr. f.		
1, 2- Benzisothiazol- 3( 2H)- on	2634- 33- 5 220- 120- 9	-		2,1 (48 h) 0,7 (48 h) NOEC)	2,4 (96 h) O 3,4 (96 h) O	0,06 Pseudo- kirchnerella s.	0,4 Ps.p.		
R 22/38/43/50									
Mischung aus 5- Chlor- 2- methyl- 4- isothiazolin-3- on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on	26172- 55- 4 (2682-20-4) 247- 500- 7	+		0,15 (48 h) 0,139 (48 h) 4,7 (48 h)	0,12 (144 h) PP 0,14 (144 h) O 0,21 (96 h) PR	0,05 (72 h) RS	0,065 Vibr. f. 5,7 Ps. P.		14C Belebt- schlamm, semi- kontinuierlich



Wirkstoffe	CAS EINECS	Genotoxi- zität		Ökotoxizität				Abbaubarkeit	
		Ames	umuC	Daphnien EC50 (mg/l)	Fische LC50 (mg/l)	Algen EC50 (mg/l)	Bakterien EC50 (mg/l)	Endabbau (Sauerstoff- zehrung, CO2- Entwicklung)	sonstige
R 23-25/34/43/50/53	(220-239-6)								18,3 - 23,6%
3, 5- Dimethyl- tetrahydro- 1, 3, 5-thiadiazin- 2- thion ( = Dazomet)	533- 74- 4 208- 576- 7	-		0,3 (48 h) 0,009 (48 h NOEC)	0,46 (96 h) LM 0,16 (96 h) O	1 (96 h) ScS	1,8 (EC10) Ps. p. 20 (EC0) BS		> 60 (OECD302B)
R 22/36/50/ 53									
4, 5- Dichlor-( 3H)- 1, 2- dithiol- 3-on	1192- 52- 5 214- 754- 5			0,7 (24 h) <0,018 (16 d NOEC)	0,014 (96 h) O 0,018 (96 h) LM	13 - 17 (72 h)			
4- Chlor- 2( tert- Butylamino)- 6- (Ethylamino)- S- Triazin (= Terbutylazin)	5915- 41- 3 227- 637- 9			21,2 (48 h) 0,9 (21 d NOEC)	4,6 (96 h) O 52 (96 h) LM 1,6 (96 h) PR	0,019 (5 d) ScS			Nur Bodenstudie Vorhanden
R 22/51/53									
2-Methyl-thio-4-tert.butylamino- 6-cyclo-propylamino-s-triazin	28159-98-0			66 (24 h)	4 (96 h) B 0,94 (96 h) O 2,9 LM	0,01 (Produkt)			
R 43/50/53									
Methylbisthiocyanat	6317- 18- 6 228- 652- 3			0,07 (48 h) 0,031 (21 d)	0,24 (96 h) O 0,39 (96 h) PR 0,21 (96 h) LM	0,01 SeC 0,04 (96 h) CP	0,054 Vibr.f.	rasche Hydrolyse in Wasser	
R 25/26/34/43/50									
Alkylbenzyltrimethylammonium- chlorid (Benzalkoniumchlorid)	8001- 54- 5 (68391- 01- 5; 68424-85-1) 269- 919- 4 (270-325-2; (264-151-6)	-	-	0,057 - 0,1	2,3 L 2,1 (< 12h) LM 3,2 (< 12 h) O	0,024 - 0,051 ScS	0,073 Vibr. f. 4,1 Ps. p. 13 - 55 BS	36- 43% in 28 d OECD 301D; 12-100% OECD 301B; 65- 87% OECD 301C	72- 88% in 14 d OECD 301E; 95% in 25 d OECD 301E; 93% OECD 302B; 83% OECD 303A

Wirkstoffe	CAS EINECS	Genotoxi- zität		Ökotoxizität				Abbaubarkeit	
		Ames	umuC	Daphnien EC50 (mg/l)	Fische LC50 (mg/l)	Algen EC50 (mg/l)	Bakterien EC50 (mg/l)	Endabbau (Sauerstoff- zehrung, CO2- Entwicklung)	sonstige
Dimethylcocobenzylammonium- chlorid R 21/22	61789-71-7				1,7 (96 h) O Produkt				
Dodecylguanidinhydrochlorid (DGH)	13590- 97- 1 237- 030- 0				2,0 (96 h) LM 4,2 (96 h) O			23% in 28 d OECD 301 D (Produkt)	20% in 28 d OECD 302 B (Produkt)
Poly-( hexamethylen) - biguanidhydrochlorid R 36/51/53	32289- 58- (035708- 79- 3) (27083- 27- 8)				3,2- 13 (96h) O		1,3 (400 h) NH	13,5% in 28 d OECD 301 D	
Methylenblau	61-73- 4 200-515- 2	+/-		2,26 (48 h) 4,93 (24 h)	13 (48 h) Oryzias latipes 8 (96 h) Mystus vittatus		bei 100 mg/ l Nitrifikation nicht gehemmt		
Poly (oxy- 1, 2- ethandiy), alpha- phenyl- omega- hydroxy ( = Glykol, polyethylene, monophenylether)	9004- 78- 8								
Tetra-alkyl-phosphoniumchlorid	81741- 28- 8 279- 808- 2								

Abkürzungen:

a) + = Effekt; - = kein Effekt; +/- = widersprüchliche Daten

b) Fische: B= Brachydanio rerio; L = Leuciscus idus; PP = Pimephales promelas; PR= Poecelia reticulata; LM = Lepomis macrochirus; O = Onchorhynchus mykiss = Salmo gairdneri; CC = Cyprinus carpio; chr. = chronisch

c) Bakterien: Vibr. f. = Vibrio fischeri; Ps. p. = Pseudomonas putida; BS = Belebtschlamm; NH = Nitrifikationshemmung

d) Algen: SeC= Selenastrum capricornutum; ScS= Scenedesmus subspicatus, ScQ= Scenedesmus quadricauda; CV= Chlorella vulgaris; CP= Chlorella pyrenoidosa; SkC= Skeletonema costatum; RS= Raphidocelis subcapitata;

CR= Chlamydomonas reinhardtii

## Dosierung von ausgewählten Bioziden in der Kreislaufkühlung

Wirkstoff	Konzentration Aktivsubstanz mg/l		
<b>Oxidative Biozide</b>			
	1)	2)	3)
Natriumhypochlorit	0,1 - 0,2 (Aktivchlor)	1 - 5	0,1-0,2(Aktivchlor)
1-Brom-3-Chlor-5,5-dimethylhydantoin	2 - 7	0,2 - 5	1-4
Ozon	0,015 - 0,2	0,015 - 0,2	0.1-0.2
Wasserstoffperoxid		1 - 5	>50
<b>nicht oxidative Biozide</b>			
Glutardialdehyd	25 - 50	11 - 200	25-50
2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid (DBNPA)	4 - 10	1 - 50	4-10
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)	1 - 25	1 - 25	1-25(*)
β-Brom-β-nitrostyrol	1 - 5	4 - 20	1-5(*)
Isothiazolinone	1 - 5	1 - 30	1-2
Methylenbisthiocyanat	2 - 6	0,8 - 5	2-6(x*)
Quarternäre Ammoniumverbindungen	3 - 50	5 - 40	3-15

Quellen:

1) Baltus &amp; Berbee, 1996

2) Consultants in Environmental Sciences, 1994

3) Gartiser, 2002 : Umweltverträgliche Chemikalien in der  
Kühlwasserkonditionierung(uba-texte, noch unveröffentlicht)(x) Verifizierung der Angaben nicht möglich, da diese Wirkstoffe nur in Kombination mit  
anderen Wirkstoffen eingesetzt werden.

## Anhang B3

Geschätzte Verbrauchsdaten einiger Biozide (nur Wirkstoffgehalt) im Kühlwasserbereich in kg/a

Gruppe	Wirkstoff	UK <sup>1)3)</sup>	NL <sup>1)</sup>	F <sup>1)</sup>	D <sup>2)</sup>	CH <sup>1)</sup>
oxidative Biozide						
Auf Chlorbasis	Natriumhypochlorit	731.000	2.100.000	500.000-800.000	674.000	300.000-500.000
	Chlor				184.000	
	Natriumdichlorisocyanurat	19.300		<1.000		<1.000
	Calciumhypochlorit			<1.000	146.000	<1.000
	Chlordioxid	13.000		Gering, aber zunehmend		
Auf Brombasis	Natriumbromid	356.000				
	Natriumhypobromit				44.000	<5.000
	1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (BCDMH)	286.000		<5.000	1.830.000	<5.000
Sonstige	Ozon	0		<1.000	3.000	<1.000
	Wasserstoffperoxid	910		<1.000	1.180.000	30.000-50.000
	Peressigsäure	975		<1.000	50.000	<1000
	Kaliummonopersulfat				11.000	
Gesamtmenge oxidative Biozide		1.407.185			4.132.000	
nicht oxidative Biozide						
QAV	Dimethylcocobenzylammoniumchlorid	23.400				
	Benzylalkylammoniumchlorid	21.400				
	Gesamtmenge QAV	71.152		10.000	64.100	<10.000
Isothiazolinone	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	13.200				
	Gesamtmenge Isothiazolinone	18.000	2.250	3.000	20.800	2.000-5.000
Sonstige	halogenierte Bisphenole (Dichlorophen, Fentichlor)	12.150				0
	Thiocarbamate	56.800		0		0
	Glutardialdehyd	56.400	15.000	in geschlossenen Kreis-läufen		in geschlossenen Kreis-läufen

	Tetraalkylphosphoniumchlorid	9.500				
	2,2-Dibrom-3-nitrilo-propionamide	17.200	10.000	2.000	19.800	2.000-5.000
	Methylen(bis)thiocyanate (MBT)	2.270			2.400	
	β-Brom-β-nitrostyren	231				
	Fettamine			<1.000		<1.000
	Triazinderivate			5.000	11.000	<5.000
	Dodecylguanidinhydrochlorid				6.900	
	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol				400	
	Andere	4.412				
Gesamtmenge nichtoxidativer Biozide		248.115			125.400	

<sup>1)</sup> Durchlauf- und Kreislaufkühlsysteme; Natriumhypochlorit als Cl<sub>2</sub> angegeben

<sup>2)</sup> nur Kreislaufkühlsysteme mit Verdunstungskühlung; Natriumhypochlorit als Cl<sub>2</sub> angegeben

<sup>3)</sup> Das Vereinigte Königreich ist nicht Teil des Rheineinzugsgebietes; die Daten sind dennoch hier zu Vergleichszwecken aufgeführt

Quellen:

**VK:** IPPC Draft Reference Document on the application of BAT to Industrial Cooling Systems

**NL:** Niederländische Delegation in der IKSR

**F :** Daten entstammen der Zusammenarbeit der französischen Delegation mit Biozidlieferanten. Sie stellen eine Schätzung der im französischen Rheineinzugsgebiet verwendeten Biozidmengen ohne Einbezug der Kernkraftwerke dar.

**D :** Umweltverträgliche Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung (uba-texte Nr.xx/02, noch unveröffentlicht)

**CH:** Angaben der Biozidlieferanten für das Einzugsgebiet des Hochrheins

Die genannten Einsatzmengen beziehen sich für das Vereinigte Königreich, die Niederlande und Deutschland auf das gesamte Staatsgebiet, für Frankreich und die Schweiz lediglich auf das Rheineinzugsgebiet.

Alle Angaben sind mit Unsicherheiten behaftet; sie sind als grobe Schätzungen zu bewerten.

Die Daten beruhen vorwiegend auf Informationen, die sich auf die Jahre 2000/2001 beziehen (jedoch Vereinigtes Königreich: 1992/93 und Niederlande: 1998).

Fehlende Angaben in der Tabelle sind nicht in der Weise zu interpretieren, dass der betreffende Stoff in dem betroffenen Land oder Flusseinzugsgebiet nicht verwendet wird

Die Informationen zu den Verbrauchsdaten an Kühlwasserbioziden in den Rheinanliegerstaaten unterteilt nach Kühlwassersystem (Durchlauf- oder Kreislaufkühlung) und eingesetzter Wasserart (Meerwasser, Frischwasser,...) sind weitestgehend unbekannt.

Für die Niederlande existieren jedoch ältere Angaben zum Einsatz von Chlorbleichlauge (Niederlande gesamt: ca. 2100 t/a , niederländisches Rheineinzugsgebiet: ca. 1080 t/a), die einen groben Überblick erlauben:

Es werden demnach im Rheineinzugsgebiet 1009 t/a Chlorbleichlauge in der Durchlaufkühlung (Meerwasser), 11 t/a in der Durchlaufkühlung (Frischwasser) , 40 t/a in der Kreislaufkühlung (Frischwasser) und 22 t/a in der Kreislaufkühlung (anderes Wasser) verwendet.