

Stoffflußanalyse endokrin wirksamer Substanzen - Produktion, Verwendung, Umwelteinträge

Dr. André Leisewitz Öko-Recherche. Büro für Umweltforschung und -beratung, Frankfurt/M.

I. Eintragsquellen von naturfremden Substanzen mit endokriner Wirkung - allgemeine Bemerkung

Endokrin wirksame, naturfremde Substanzen (vgl. Gies 1997) - andere Stoffe werden hier nicht betrachtet - können auf sehr verschiedenen Wegen in die Umwelt gelangen. Der Abwasserpfad ist nur einer unter mehreren.

Ein bedeutender und weiträumig wirkender Eintragspfad ist die Verfrachtung flüchtiger organischer Substanzen auf dem **Luftweg**. Werden solche Substanzen in warmen, auftriebsstarken Regionen freigesetzt (z.B. der Äquatorialregion), können sie in der Atmosphäre transportiert werden und kondensieren je nach Flüchtigkeit mit abnehmender Temperatur bei unterschiedlichen Breitengraden aus. Das Vorkommen von DDT in zivilisationsfernen arktischen Regionen wird u.a. über diesen Mechanismus der "globalen Destille" erklärt. Er ist damit eine der Grundlagen für die Anreicherung von DDT bzw. DDT-Abbauprodukten in der arktischen Nahrungskette. Dies gilt auch für andere "POPs" (persistente organische Umweltschadstoffe). Ob die bei Inuits oder Eisbären meßbare Belastung des Fettgewebes mit solchen endokrin wirksamen Umweltchemikalien bei Organismen der Region zur Reproduktionsschäden führt, wird derzeit untersucht.

Der Luftpfad stellt auch bei kleinräumiger Betrachtung eine wesentliche Eintragsquelle für organische flüchtige Substanzen dar. Bei den hier u.a. zu besprechenden Phthalaten (PVC-Weichmachern) wird heute die Hauptmenge über den Niederschlag in die aquatische Umwelt eingetragen. Demgegenüber spielt im Fall der Phthalate der noch vor wenigen Jahrzehnten bedeutendste Eintragspfad, die Abwassereinleitung, nur eine untergeordnete Rolle (Furtmann 1993).

Neben der Umweltbelastung durch nicht beabsichtigte **diffuse Emissionen aus Produktion und Produkten** bzw. durch Einträge aus der **Abwasser- und Abfallbehandlung** sind Umweltbelastungen in Folge des **bestimmungsgemäßen Gebrauchs** von Produkten zu beachten, die endokrin wirksame Substanzen enthalten. Dies gilt z.B. für Formulierungshilfsmittel in Pestiziden, die als Spritzmittel ausgebracht werden.

Eine erste, nicht quantifizierende Annäherung an Quellen und Eintragspfade endokrin wirksamer Substanzen in der Bundesrepublik gibt die folgende Übersicht. Sie zeigt für in Oberflächengewässern der Bundesrepublik nachgewiesene endokrin wirksame Umweltchemikalien (vgl. Gülden et al. 1997) deren Anwendungsbereiche sowie den Stand der gesetzlichen Regulierung der Stoffverwendung.

Bei der Mehrzahl der hier aufgeführten Substanzen handelt es sich um **Pestizide bzw. Biozide** (9 Stoffe). Bei vier nachgewiesenen Substanzen bzw. Substanzklassen geht es um **Industriechemikalien** (PCB, Nonylphenol, Phthalate, Dichloranilin) und in zwei Fällen - PAK, Dioxine - um allgemeine **Abfall- und Verbrennungsprodukte**.

Übersicht: Endokrin wirksame Substanzen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik		
Substanz	Verwendung	Regulierung
Östrogene		
DDT, DDE, DDD	Insektizid	Verbot 1972, DDT-Gesetz; m.Ausnahmen
Methoxychlor	Insektizid	nicht verboten; nicht zugelassen
PCB	Kühl- und Isolierflüssigkeit in Transformatoren, Weichmacher für Lacke und Klebstoffe, hydraulische Flüssigkeiten, Wärmeüberträger u.a.	EG-Richtlinie 1976; PCB-Verbots-VO 1989; Ausnahmen bis 1999 gültig
Benzo(a)pyren, Benz(a)anthracen	Steinkohlenteer; Produkt unvollständiger Verbrennungen, Auto- u. Industrieabgase	
Nonylphenol und verwandte	Phenolharze, Additive, Nonylphenol-ethoxylate (Emulgatoren für Emulsions-Polymeris., Bauchemie, PSM, Kühlschmieröle, Industriereiniger u.a.)	freiwilliger Verzicht auf APEO in Wasch- und Reinigungsmitteln
Endosulfan	Insektizide	nicht zugelassen; Antrag auf Zulassung gestellt
Dieldrin, Chlordan	Insektizide	Verbot 1974
Phthalate: DEHP, BBP, DBP	Weichmacher für PVC; Farben/Lacke; Klebstoffe; Polysulfid-Dichtmassen; Fußbodenbeläge u.ä.	
Antiöstrogene		
PCDD/F	Produktion und Verbrennung von organischen und anorg. Chlor- und Halogenverbindungen	
PCB	Kühl- und Isolierflüssigkeit in Transformatoren, Weichmacher für Lacke und Klebstoffe, hydraulische Flüssigkeiten, Wärmeüberträger u.a.	EG Richtlinie 1976; PCB-Verbots-VO 1989; Ausnahmen bis 1999 gültig
Benzo(a)pyren, Benz(a)anthracen	Steinkohlenteer; Produkt unvollst. Verbrennungen, Auto- u. Industrieabgase	
Androgene		
Tributylzinn	Biozide; insbes. Antifoulingfarben und Holzschutzm.; Textil- u. Lederschutzmittel	Verbot bei Schiffen unter 25 m
Antiandrogene		
Linuron	Herbizid	nicht zugel.; Antrag auf Zulassung möglich
Diuron	Herbizid	zugelassen; seit 1997 Verwendungs-Einschränkung
3,4-Dichloranilin	Vor-/Zwischenprodukt für Arzneimittel, Farbstoffe, Insektizide, Herbizide	
Vinclozolin	Fungizid (Weinbau u.a.)	zugelassen
p,p'-DDE	Insektizid (DDT)	Verbot DDT-Gesetz 1972

Die Stoffliste legt auf den ersten Blick die Ansicht nahe, es würde sich bei endokrin wirksamen Stoffen in der Umwelt vornehmlich um ein Pestizid-Problem handeln. Die Mehrzahl der gefundenen Wirkstoffe ist aber inzwischen verboten (3), nicht mehr zugelassen (2) oder in ihrer Verwendung stark eingeschränkt (2).

Bei den **Industriechemikalien und Verbrennungsprodukten** handelt es sich um relativ weit verbreitete Stoffe, von denen einer - PCB - inzwischen auch einem Verbot unterliegt, allerdings noch für einige Zeit in Anwendung bleibt und über den vorhandenen Bestand an in Gebrauch befindlichen oder deponierten Produkten in die Umwelt eingetragen wird.

Für drei Substanzen, für die es mehr oder weniger stichhaltige Hinweise auf endokrine Wirkung gibt, haben wir im Auftrage des Umweltbundesamtes die Stoffströme in der Bundesrepublik näher bestimmt. Anhand der Ergebnisse können zu der eingangs gestellten Frage einige quantifizierende Aussagen gemacht werden (Leisewitz/Schwarz 1998).

II. Stoffströme für Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat und Nonylphenol in der Bundesrepublik

Untersucht wurden die Stoffströme für folgende drei Substanzen bzw. Substanzgruppen:

- Bisphenol A (BP), das in Fließgewässern der Bundesrepublik nicht nachgewiesen wurde und daher in der gezeigten Übersicht nicht enthalten war;
- zwei Phthalate, nämlich Dibutylphthalat (DBP) und Benzylbutylphthalat (BBP);
- Nonylphenol bzw. Alkylphenoethoxylate (APEO). Bei den APEO handelt es sich zu 90 Prozent um Nonylphenoethoxylat.

Für alle genannten Substanzen sind endokrine Effekte in vitro und z.T. (so bei BPA und Nonylphenol) auch in vivo nachgewiesen.

Erfaßt wurden für 1995 die Produktions- und Verbrauchsmengen sowie der Inlandsverbrauch in Produkten. Freisetzungspfade und Hauptwege der Abfallentsorgung wurden abgeschätzt. Für solche Stoffstromanalysen liegen aus der volkswirtschaftlichen Statistik kaum aggregierte Daten vor. Es ist daher notwendig, die entsprechenden Daten bei den herstellenden und verarbeitenden bzw. vermarktenden Unternehmen zu erheben und zu schätzen. Gleiches gilt für Emissionsberechnungen. Ein gesondertes Problem stellt die Erfassung der Import-/Export-Ströme dar, die nicht immer in ausreichendem Maße möglich ist.

II. 1 Bisphenol A (BPA)

Das BPA-Molekül besteht aus zwei phenolischen Ringen. Seine beiden OH-Gruppen sind polymerisationsfähig. BPA ist Vorprodukt für die Herstellung von mengenmäßig bedeutenden Kunststoffen, nämlich Polycarbonat und Epoxidharzen. Es gehört weltweit zu den 50 umsatzstärksten Industriechemikalien.

- Inländische Produktion

Das in der Bundesrepublik produzierte BPA wurde fast vollständig zu Polycarbonat (70 Prozent) bzw. Epoxidharz (30 Prozent) umgesetzt. In beiden Produkten ist das BPA fest eingebunden. Der Restmonomeregehalt ist vergleichsweise gering. Er beträgt nach Herstellerangaben beim PC max. 100 - 150 ppm, beim Epoxidharz im ausgehärteten Lack unter 1 ppm.

- Weiterverarbeitung und Verwendung in Produkten

Polycarbonate sind sehr stabile Kunststoffe, die in vielen industriellen Bereichen als Konstruktionswerkstoffe verwendet werden (Platten und Scheiben, CDs, Flaschenhohlkörper, medizinische Behälter, Folien u.ä. Produkte).

Tab. 1: Eckdaten Bisphenol A: Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland 1995 (in Tonnen)	
Stufe	Bisphenol A/Tonnen¹
Produktion	210.000
Verarbeitung	190.000
- für Polycarbonat	133.000
- für Epoxidharze	56.000
- für andere Anwendungen	700
BPA in Endprodukten	120.000
- in Polycarbonat	77.000
- in Epoxidharz	41.000
- in anderen Anwendungen	1.450
Identifizierbare Emissionen	17
Abfallentsorgung über Endprodukte (BPA-Gehalt)	
- Deponat	67.400
- Verbrennung	46.900

¹ Menge BPA produziert bzw. zur Verarbeitung sowie in Endprodukten umgesetztes. Differenzen durch Rundung.

Bei Epoxid-Harzen handelt es sich um flüssige Harze, die unter Zugabe von Härtern zu gleichfalls sehr harten, unlöslichen und chemikalienbeständigen Kunststoffen (Duroplasten) ausreagieren. Sie werden besonders als Kleb-, Lack- und Gießharze eingesetzt. Hauptverwendungen sind Oberflächenbeschichtungen (Industrie-, Dosen-, Autogrundierungslacke, Pulverlacke, Fußböden/Industrieböden).

Spezielle Anwendungsbereiche von BPA-Harzen sind zahntechnische Komposite (Füllmassen) und Versiegelungsmaterialien (Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat) sowie Innenlackierungen von Konserven-Dosen (Epoxidharzlacke, Organosol-Lacke für Aufreißdosen mit BADGE [Bisphenol-A-Diglycidylether] als Stabilisator). Beide Verwendungen können zur Punktquelle von Restmonomerenfreisetzung bzw. Freisetzung von Umsetzungsprodukten werden, die in vitro ebenfalls endokrine Wirkung zeigen. Im Speichel und in fetthaltigen Konserven sind entsprechende Umsetzungsprodukte (BADGE; BPA-Dimethacrylat, BPA) gefunden worden.

Sonstige Verwendungen von BPA betreffen vergleichsweise kleine Mengen, so als Flammenschutzmittel (Tetrabrombisphenol, TBBA), als Additiv für Thermopapier (fax-Papier) zur Farbentwicklung, als Additiv bei der Reifenherstellung und als Additiv zur Weichmacherstabilisierung für Hochtemperatur-Kabel. In diesen Verwendungen wird BPA z.T. in reiner Form eingesetzt; es ist dann nicht fest gebunden und damit leichter freizusetzen.

Die "Eckdaten" (Tab. 1) zeigen, daß die inländische Verwendung von umgesetztem BPA in Produkten mengenmäßig deutlich geringer ist als die Produktions- und die Verarbeitungsmenge, was mit dem Außenhandel zusammenhängt.

- Identifizierbare Emissionen

Die Emissions-Daten sind lückenhaft. Es handelt sich nur um die im Rahmen der Studie identifizierbaren Emissionen. Auch hier liegen Angaben der Industrie zugrunde. Die Freisetzung von BPA aus Polycarbonat und Epoxidharz wird als gering angesehen. Relevante Quellen von BPA in Abwasser und Klärschlamm ist das Deinking von Thermopapier beim Papierrecycling. Nach verschiedenen Berechnungen fallen hier zwischen 35 und 64 Tonnen BPA im Klärschlamm und 10 - 16 Tonnen im Rohabwasser an. Daraus ergeben sich etwa eine Tonne BPA im Abwasser und ca. 14 Tonnen BPA in landwirtschaftlich genutztem Klärschlamm (unter der Annahme, daß 27 Prozent vom Klärschlamm 1995 auf Agrarflächen ausgebracht wurden; vgl. Daten zur Umwelt 1997).

Insgesamt gesehen ist die BPA-Freisetzung, gemessen an den verwendeten Mengen, gering. Fast das gesamte BPA gelangt also in umgesetzter Form (als fest eingebundener Bestandteil von Produkten) in die Entsorgungsphase und dabei zu ca. 60 Prozent (geschätzt) auf Deponien. BPA wird in Sickerwasser freigesetzt; in welchem Maße ist offenbar nicht bekannt.

II. 2 Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat (BPA)

Deutlich anders sieht die Situation bei den beiden untersuchten Phthalaten aus.

Bei Phthalaten handelt es sich um Benzoldicarbonsäureester mit zwei Seitenketten. Die Gruppe umfaßt etwa 60 Phthalate. Ihr Hauptverwendungszweck ist ihre Beimischung als Weichmacher zu Kunststoffen, zu 85 - 90 Prozent PVC. Bei Nicht-PVC-Polymeren dienen Phthalate u.a. der Viskositätseinstellung von Dichtmassen, als Flexibilisierungsmittel in Lacken, Farben und Klebern, zur Erleichterung der Filmbildung u.ä.m.

Phthalate wirken als sogenannte äußere Weichmacher, die mit dem Kunststoff keine chemische Bindung eingehen, sondern nur physikalisch gebunden werden. Sie wirken beim PVC wie ein polares Lösungsmittel, das den Kunststoff weich macht.

Zu Vergleichszwecken wird in der Übersicht (Tab. 2, 3) auch der verbreitetste Phthalat-Weichmacher, DEHP (Diethylhexylphthalat), aufgeführt, für den es jedoch keine stichhaltigen Hinweise auf endokrine Wirkung gibt.

- Inländische Produktion

DBP und BBP werden in einer Größenordnung von zusammen 30.000 Jahrestonnen produziert. Etwa 70 Prozent davon werden im Inland weiterverarbeitet; der Inlandsverbrauch liegt ebenfalls bei etwa zwei Drittel der Produktionsmenge.

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

- Weiterverarbeitung und Verwendung in Produkten

Tab. 3 zeigt, wofür DBP und BBP im Inland verarbeitet werden.

DBP ist ein relativ flüchtiges, kurzkettiges Phthalat, das als Weichmacher zu zwei Dritteln in PVC Verwendung findet und zu einem Drittel in Dispersionen, Lacken/Farben und Klebstoffen eingesetzt wird.

BBP ist ein relativ teurer Spezialweichmacher, der ebenfalls gut für PVC geeignet ist und die Alterungsbeständigkeit von Kunststoff erhöht. BBP wird hauptsächlich in PVC-Fußbodenbelägen verarbeitet. Es dient außerdem als Viskositätseinsteller für Dichtmassen aus Polysulfid, die für Fensterdichtungen (Isolierglasscheiben) und für Fugenabdichtung im Baubereich eingesetzt werden.

Tab. 3: Verbrauch von Phthalaten insgesamt (DEHP, DBP, BBP) nach Sektoren 1995 (in Prozent und Tonnen)			
Phthalat	Verbrauchssektor	Anteil der Verbrauchssektoren	
		in Prozent	in Tonnen
Pthalate insgesamt	- PVC	90	239.000
	- andere	10	26.000
DEHP	- PVC	85 - 90	100.000
	- Dispersionen, Lacke/Farben, Emulgatoren u. a.	10 - 15	14.000
DBP	- Polymere (PVC)	65	7.000
	- Dispersionen, Lacke/Farben, Klebstoffe	30	3.300
	- andere	5	500
BBP	- PVC (Bodenbeläge u. a.)	60	7.200
	- Polysulfid-Dichtmassen	30	3.600
	- andere	10	1.200

- Identifizierbare Emissionen

Da die Phthalate als äußere Weichmacher chemisch nicht gebunden sind, ist ihre Verlustrate durch Ausdampfen, Migration oder Leaching auch bedeutend größer als bei umgesetzten bzw. chemisch gebundenen Substanzen wie etwa Bisphenol A. Die in Tab. 2 aufgeführten Emissionsmengen - ca. 450 Tonnen DBP und ca. 200 Tonnen BBP pro Jahr - wurden geschätzt. Grundlage sind entsprechende Untersuchungen des Europäischen Chemieverbandes (CEFIC/European Council for Plasticisers & Intermediates) für Phthalatverbrauch und -Emissionen in Westeuropa, die auf DEHP als einer Modellschubstanz beruhen, die das Verhalten aller Phthalate abbilden soll. Bei der Schätzung für BBP und DBP werden deren gegenüber DEHP deutlich höhere Flüchtigkeit, aber auch die anderen Verarbeitungs- und Verwendungsformen berücksichtigt.

Die vorliegenden Untersuchungen zur Phthalat-Emission zeigen, daß die entscheidende Freisetzungsquelle die Produkte sind, aus denen Phthalate ausgasen und ausgewaschen werden. Herstellung und Verarbeitung sind, soweit es um den Normalbetrieb geht, nur nachgeordnete Emissionsquellen.

Der Hauptverbreitungspfad von Phthalaten ist der Luftpfad, über den sie in andere Medien eingetragen werden. Bedeutsam ist auch die Auswaschung von Phthalaten z.B. aus Fußböden.

Durch die Abfallentsorgung werden aus dem jährlichen Stoffstrom geschätzte 15.000 Tonnen DBP und BBP in Deponat eingetragen. Phthalate können in Sickerwässern nachgewiesen werden (Leaching).

II.3 Nonylphenol

Alkylphenole tragen am aromatischen Ring eine oder mehrere Alkylgruppen. Beim Nonylphenol handelt es sich um einen C9-Alkyl-Rest.

Alkylphenole dienen hauptsächlich zur Herstellung

- von Phenolharzen,
- von Ethoxylaten, d.h. von wasserlöslichen Verbindungen mit Tensid-Wirkung,
- sowie von antioxidativ wirkenden Additiven.

Von den Alkylphenolen werden fast nur Nonyl- und Octylphenol ethoxyliert. Bei den anderen Alkylphenolen macht dies i.d.R. keinen Sinn, weil die Alkylketten zu kurz oder zu lang für eine Tensidfunktion sind. Wenn von APEO (Alkylphenolethoxylaten) gesprochen wird, geht es insofern fast ausnahmslos (zu 90 Prozent) um Nonylphenolethoxylat. (Einige Angaben beziehen sich auf APEO insgesamt, nicht nur auf Nonylphenolethoxylate.)

Tab. 4: Eckdaten Alkyl-/Nonylphenol: Produktion, Verarbeitung und Verbrauch in Deutschland, 1995 (in Tonnen)		
Stufe	Alkylphenol/ Tonnen	Nonylphenol/ Tonnen
Produktion	33.000	23.100
Verarbeitung	20.000	14.000
- Alkylphenolharze	4.500	1.800
- Alkylphenoethoxylate	13.500	11.500
- sonstige	2.000	800
Inlands-Verbrauch in Endprodukten	9.400	5.400
- Alkylphenolharze	4.500	1.800
- Alkylphenoethoxylate	2.900	2.600
- sonstige	2.000	1.000
Identifizierbare Emissionen	240	210
Abfallentsorgung über Endprodukte	9.200	5.300
- Deponat	6.000	3.500
- Verbrennung	3.200	1.800

Die Übersicht läßt erkennen, daß es sich bei Nonylphenol und seinen Etoxylaten ebenfalls um Massenprodukte handelt.

- Inländische Produktion

Die Produktion lag 1995 bei 23.000 Tonne, die Weiterverarbeitung in der Bundesrepublik (Rest: Export) bei 14.000 Tonnen. Davon ging nur ein kleiner Teil in die Phenolharzproduktion (13 Prozent), die Masse (mehr als 80 Prozent) wurde zu Ethoxylat verarbeitet.

Die Tab. 4 läßt den hohen Exportüberschuß bei den Verarbeitungsprodukten erkennen. Er betrifft aber nicht den Phenolharzsektor, sondern die Ethoxylate. Von 11.500 im Inland verarbeiteten Tonnen Nonylphenol für Ethoxylat wurden ca. drei Viertel exportiert.

- Verwendungen

Die relevanten Anwendungsbereiche - Nonylphenolharze; APEO - können Tab. 4 und 5 entnommen werden.

Nonylphenolharze werden in der Gummiindustrie als Klebrigmacher ("Tackifier"), in Klebstoffen und als Lackzusätze eingesetzt, speziell als Härter für Epoxidharze (hierzu werden flüssige Resole verwendet). Sie finden sich, weil besonders chemikalien- und lösemittelbeständig, in der Innenlackierung von Konserven und Tuben (wo schon das Bisphenol A als Bestandteil von Epoxidharzlacken bzw. BADGE aufgefallen war).

APEO: 1986 haben die entsprechenden Industrieverbände einen freiwilligen Verzicht auf die Verwendung von APEO in Produkten, die dem Wasch- und Reinigungsmittelgesetz unterliegen, erklärt. Dieser Verzicht sah bei einem Gesamt-APEO-Verbrauch von rd. 17.000 Tonnen die schrittweise Substitution von etwa 9.500 Tonnen APEO Jahresverbrauch (1986) vor. Dieser Verzicht ist nach Aussage der Verbände vollständig realisiert. Die Gewässerkonzentration von Nonylphenol hat sich im genannten Zeitraum etwa halbiert (Zellner/Kalbfus 1997).

1986 blieben von der damaligen APEO-Verwendungsmenge rd. 7.500 Tonnen von der Selbstverpflichtung unberührt. Davon waren nach Darlegung der Verbände damals rd. 2.500 Tonnen APEO abwassergängig.

Unsere Abschätzung des APEO-Verbrauchs 1995 in der Bundesrepublik ergab eine Größenordnung von rd. 8.000 Tonnen APEO einschließlich Importware. Das entspricht etwa dem Verbrauchsniveau von 1986 abzüglich der substituierten APEO in abwasserrelevanten Verwendungen.

APEO fungieren im wesentlichen als Emulgatoren, als Dispergiermittel und als Tenside.

Hauptanwendungsbereiche von APEO sind die Herstellung von Emulsionspolymerisaten (50 Prozent), insbesondere Dispersionsfarben und -Lacke, von denen rd. 30 Prozent APEO als Emulgatoren und Additive enthalten. Ferner spielen sie eine Rolle als Emulgatoren in Papierbeschichtungen, Teppichrücken u.ä.

Emulsionspolymerisaten.

Weitere bedeutende Anwendungsbereiche sind

- die Bauchemie (Luftporen- und Schaumbildner für Beton; in Bitumen- und Wachsemulsionen; Formtrennmittel auf Emulsionsbasis);
- ihre Anwendung als Emulgatoren in Pestiziden (Spritzmittel-Konzentrate);
- ihre Anwendung als Additive in Metallbearbeitungsölen (Kühlschmierstoffe, Schmier- und Hydrauliköle sowie als Additive in Motorölen).
- Wir schätzen den APEO-Verbrauch als Flockungshilfsmittel für Kläranlagen auf rd. 210 Tonnen pro Jahr.

Tab. 5: Alkylphenoethoxylate in Produkten, Inlandsverbrauch 1995 (in Tonnen, geschätzt; ohne Importe)		
Verbrauchsbereich	APEO/Tonnen	in Prozent vom Gesamtverbrauch
1 Emulgatoren für Emulsionspolymerisate	3.000	50
2. Emulgatoren in Pestiziden	300	5
3. Bauchemie	900	15
4. Produkte der Mineralölindustrie	750	13
5. Sonstige Anwendungsbereiche	920	17
- Ölförderung/Offshore-Industrie	100	2
- Textil- und Lederhilfsmittel	250	4
- Industriereiniger	100	2
- Hilfsmittel für Kunststoffe, Farben, Lacke	200	3
- Hilfsmittel für Zellstoff- u. Papierindustrie	100	2
- Flockungshilfsmittel für Kläranlagen	210	3
- Medizinische/veterinärmedizinische Produkte	60	1
1.-5. Zusammen (gerundet)	6.000	100
zzgl. Import	2.000	
6. Gesamt	8.000	
- Alkylphenol-Gehalt	2.900	
- Nonylphenol-Gehalt	2.600	

- Identifizierbare Emissionen

Auch hier handelt es sich nur um die im Rahmen der Untersuchung identifizierbaren Emissionen. Ohne Berücksichtigung bleiben u.a. die Alkylphenolharze und Emulsionspolymerisate.

Während das Nonylphenol im Phenol-Harz relativ fest eingebunden ist, sind die Alkylphenoethoxylate die Hauptquelle der Freisetzung von Nonylphenol. NPEO werden bei der Abwasserbehandlung anaerob zu Nonylphenol und Polyglykol abgebaut. Anaerob kann Nonylphenol nicht weiter abgebaut werden und adsorbiert hauptsächlich an den Schlamm.

Wir schätzen den Kläranlageneintrag an APEO für 1995 auf mindestens 600 - 650 Tonnen, was etwa 220 - 230 Tonnen Alkylphenol entspricht. 90 Prozent davon werden als schlammgängig gerechnet.

Hauptquellen von Nonylphenol-Emissionen sind, soweit bekannt:

- Pestizide, deren Emulgatoren bestimmungsgemäß freigesetzt werden (ca. 90 Tonnen Nonylphenol/Jahr);
- abwassergängige Hilfsmittel der Zellstoff- und Papierindustrie, Industriereiniger, Flockungshilfsmittel, Textilhilfsmittel, medizinische und veterinärmedizinische Produkte (insgesamt ca. 60 Tonnen Nonylphenol/Jahr);
- Bauchemische u.a. Produkte (ca. 60 Tonnen).

• Entsorgung

Aus dem Jahresverbrauch gehen mindestens 3.500 Tonnen Nonylphenol in Produkten auf die Deponie.

III. Fazit, Schlußfolgerungen

Tab. 6 gibt eine vergleichende Übersicht zu den drei Stoffströmen.

Tab. 6: Bisphenol A, DBP/BBP, Nonylphenol: Produktions-, Verbrauchs- und Emissionsdaten, 1995 (geschätzt, in Tonnen und Prozent)			
Stufe	Bisphenol A	DBP/BBP	Nonylphenol
Produktion	210.000	30.600	23.100
Inlandsverbrauch	120.000	21.500	5.400
identifizierte Emissionen	17	650	210
identifizierbare Emissionen in Prozent von			
- Produktion	0,008	2	1
- Inlandsverbrauch	0,01	3	4

Die identifizierbaren Emissionen stellen aus unserer Sicht untere Schätzzgrenzen für die Größenordnungen dar, zumal bei allen Stoffen große Informationslücken für beachtliche Produktgruppen und Verwendungen festzustellen sind.

Während beim Bisphenol A die umweltrelevanten Einträge von der Tonnage her nicht bedeutend sind, ist dies bei Phthalaten und Nonylphenol bzw. APEO durchaus der Fall. "Umwelthormone" sind jedoch Stoffe, die in kleinen Konzentrationen wirken. Daher sind neben großflächigen Belastungen (Einträge aus diffusen und Punktquellen wie im Fall der APEO) punktuelle Belastungen aus Einzel-/Spezialanwendungen zu beachten (z.B. Bisphenol aus zahntechnischem Material, aus der Innenlackierung von Metallverpackungen, aus dem Thermopapier-Deinking usf.).

Im übrigen zeigt sich:

- Produktions- und Verbrauchsmengen sind allein für sich genommen nicht aussagekräftig, entscheidend bleibt die Frage, wie die Substanzen umgesetzt und in den Produkten gebunden werden.
- Haupteintragspfade sind in den untersuchten Fällen beim heutigen Stand der Technik - Normalbetrieb vorausgesetzt - nicht Herstellung und Verarbeitung, sondern die Produkte und deren Einsatzformen.
- Der Gesamtbereich Deponat ist u.E. eine black box; über das Verhalten der untersuchten Substanzen in Deponien gibt es kaum Kenntnisse.
- Darüberhinaus sind für die Bewertung der Stoffströme und -Einträge in die Umwelt ihre Anreicherung in einzelnen Umweltkompartimenten, ihre Metabolisierung und mögliche Kombinationswirkungen bei Organismen zu berücksichtigen, Fragen, auf die mit Stoffstromanalysen natürlich keine Antwort gegeben werden kann.

4. Literatur

Daten zur Umwelt (1997): Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Ausgabe 1997, Berlin 1997

Furtmann, K. (1993): Phthalate in der aquatischen Umwelt - Analytik, Verbreitung, Verbleib und Bewertung, LWA-Materialien 6/93, Düsseldorf 1993

Gies, A. (1997): Umweltbelastungen durch endokrin wirksame Stoffe, in: Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Münchener Beitr. Abwass., Fisch. u. Flußbiol. 50, München, Wien [R. Oldenbourg] 1997, 13-19

Gülden, M. et al. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt Forschungsber. 102 04 279. UBA-Texte 46/97, Berlin 1997

Leisewitz, A./Schwarz, W. (1998): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Umweltchemikalien. Umweltbundesamt Forschungsber. 106 01 076, Berlin 1998

Zellner, A./Kalbfus, W. (1997): Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole, in: Stoffe mit endokriner

Wirkung im Wasser. Münchener Beitr. Abwass., Fisch. u. Flußbiol. 50, München, Wien [R. Oldenbourg] 1997, 55-64