

PROJEKT BIOMIK

Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern

Teilprojekt 2: Stoffflussanalyse für die Schweiz: Quartäre Ammoniumverbindungen

Endbericht

Projektleitung: Dr. Leo Morf

Sachbearbeitung: Andreas Buser, Andreas Gubler

Fachliche Begleitung: Prof. Walter Giger

Zürich, 7. Dezember 2007

Auftragsarbeit im Rahmen des Projektes

*„MicroPoll“ – Erkennung und Priorisierung von Mikroverunreinigungen
& mögliche Wandlung der heutigen Siedlungswasserwirtschaft*
des Bundesamts für Umwelt (BAFU)

Die Schlussfolgerungen der Autoren decken sich nicht in jedem Fall mit der Haltung des BAFU.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	3
Glossar.....	7
Zusammenfassung.....	8
1. Motivation und Zielsetzung	10
1.1. Motivation	10
1.2. Zielsetzung	10
2. Grundlagen.....	12
2.1. Beurteilung und Priorisierung der in der Schweiz eingesetzten Biozidprodukte und Wirkung.....	12
2.2. Quartäre Ammoniumverbindungen.....	12
2.2.1. Übersicht und Einteilung.....	12
2.3. Eigenschaften	15
2.3.1. Abbaubarkeit	15
2.3.2. Umweltverhalten	16
2.3.3. Konzentrationen in der Umwelt, Klärschlamm und Gärgut	17
2.3.4. Toxizität	18
2.4. Herstellung	19
2.5. Auswahl der QAV-Substanzgruppen	20
3. Vorgehen, Methodik und Datenlage	22
3.1. Vorgehen	22
3.2. Angewandte Methode	23
3.2.1. Systemanalyse	23
3.3. Datenlage.....	25
3.3.1. Schweiz	25
3.3.2. Europa	25
3.3.3. Schweden	26
4. Anwendungsbereiche und Vorkommen	27
4.1. Übersicht	27
4.1.1. Schweiz	27
4.1.2. EU-Biozidprodukterichtlinie (BPD)	29
4.1.3. Schwedische Verbrauchszahlen	32
4.2. Hauptgruppe 1: Desinfektionsmittel und allgemeine Biozidprodukte.....	32
4.2.1. Produktart 1: Biozidprodukte für die menschliche Hygiene.....	33
4.2.2. Produktart 2: Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte im Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens.....	35

4.2.3.	Produktart 3: Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich.....	46
4.2.4.	Produktart 4: Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich	49
4.2.5.	Produktart 5: Trinkwasserdesinfektionsmittel	50
4.3.	Hauptgruppe 2: Schutzmittel.....	50
4.3.1.	Produktart 6: Topf-Konservierungsmittel	50
4.3.2.	Produktart 7: Beschichtungsschutzmittel	53
4.3.3.	Produktart 8: Holzschutzmittel.....	54
4.3.4.	Produktart 9: Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien	56
4.3.5.	Produktart 10: Schutzmittel für Mauerwerk.....	57
4.3.6.	Produktart 11: Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen	58
4.3.7.	Produktart 12: Schleimbekämpfungsmittel	59
4.3.8.	Produktart 13: Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten.....	61
4.4.	Hauptgruppe 3: Schädlingsbekämpfungsmittel	62
4.5.	Hauptgruppe 4: Sonstige Biozidprodukte	63
4.6.	Nicht-biozide Anwendungen.....	63
4.6.1.	Weichspüler und Textilfärbung.....	66
4.6.2.	Reinigungsmittel	67
4.6.3.	Bitumen-Emulgatoren im Strassenbau.....	67
4.6.4.	Herstellung organischer Lehme (Organobentonite).....	67
4.6.5.	Organische Synthese	68
4.7.	Abschätzung der Anwendungsmengen von QAV in der Schweiz.....	69
5.	Bestimmung der Transferkoeffizienten.....	71
5.1.	Transferkoeffizienten bei der Produktion von QAV und der Formulierung von QAV- basierten Produkten	71
5.2.	Transferkoeffizienten in bioziden Anwendungen	71
5.2.1.	Produktart 1: Biozidprodukte für die menschliche Hygiene.....	71
5.2.2.	Produktart 2: Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte im Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens.....	72
5.2.3.	Produktart 3: Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich.....	75
5.2.4.	Produktart 4: Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich	76
5.2.5.	Produktart 6: Topf-Konservierungsmittel	76
5.2.6.	Produktart 7: Beschichtungsschutzmittel	77
5.2.7.	Produktart 8: Holzschutzmittel.....	78
5.2.8.	Produktart 9: Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien	82
5.2.9.	Produktart 10: Schutzmittel für Mauerwerk.....	83

5.2.10.	Produktart 11: Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen	84
5.2.11.	Produktart 12: Schleimbekämpfungsmittel	85
5.2.12.	Produktart 13: Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten	87
5.2.13.	Produktart 16: Molluskizide	87
5.2.14.	Produktart 18: Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden	87
5.3.	Transferkoeffizienten in nicht-bioziden Anwendungen	88
5.3.1.	Weichspüler und Textilfärbung	88
5.3.2.	Reinigungsmittel	88
5.3.3.	Bitumen-Emulgatoren im Strassenbau	88
5.3.4.	Herstellung organischer Lehme (Organobentonite)	88
5.3.5.	Organische Synthese	88
5.4.	Transferkoeffizienten in der Abfallwirtschaft	89
5.4.1.	Kehrichtverbrennungsanlagen	89
5.4.2.	Deponien	89
5.4.3.	Güllengruben und Vergärung	89
5.4.4.	Kanalisation	90
5.4.5.	Kläranlagen	90
6.	Resultate	94
6.1.	Stoffflüsse von QAV in bioziden Anwendungen	94
6.1.1.	Stoffflüsse von BAC-C12 in bioziden Anwendungen	94
6.1.2.	Stoffflüsse DDAC-C10 in bioziden Anwendungen	95
6.1.3.	Emissionsfrachten einzelner biozider Anwendungsgebiete	96
6.1.4.	Stoffflüsse in einzelnen Produktarten	99
6.2.	Anthropogene Lager	101
6.3.	Unsicherheit	102
6.4.	Verteilung in der Umwelt	104
6.4.1.	Flüsse zwischen Umweltkompartimenten	104
6.4.2.	Konzentrationen und Lager in Umweltkompartimenten	104
7.	Schlussfolgerungen und Handlungsbedarf	109
7.1.	Metabolismus der untersuchten QAV	109
7.1.1.	Verbrauch, Anwendungsbereiche	109
7.1.2.	Anthropogene Lager	110
7.1.3.	Emissionen, Verteilung und Verhalten in der Umwelt	110
7.1.4.	Verhalten in der Umwelt, letzte Senken	112
7.2.	Datenlücken, Handlungsbedarf	113

7.3. Zukünftiges Vorgehen bei der Bewertung von Wirksubstanzen –Bedeutung/Wert der Stoffflussanalyse	114
8. Danksagung	116
9. Literaturverzeichnis.....	117
10. Anhang	123
10.1. Übersicht über lineare QAV.....	123
10.2. Verteilung in der Umwelt.....	126
10.3. Stoffflüsse.....	127

Glossar

ATAC	Alkyltrimethylammoniumchlorid(e)
ATAS	Alkyltrimethylammoniumsalz(e)
BAC	Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid(e) bzw. Benzalkoniumchlorid(e)
BAG	Bundesamt für Gesundheit
BAS	Alkylbenzyltrimethylammoniumsalz(e) bzw. Benzalkoniumsalz(e)
BPD	Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten
BPV	Biozidprodukteverordnung (Schweiz)
-C10, -C12, usw.	Anzahl der Kohlenstoffatome in der/den Alkylkette(n)
CAS-Nummer	Chemical Abstracts Service Nummer; internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe
DDAC	Dialkyldimethylammoniumchlorid(e)
DDAS	Dialkyldimethylammoniumsalz(e)
EC, EC ₅₀	Effektkonzentration, Konzentration bei der bei 50% der Organismen ein Effekt auftritt
HG	Hauptgruppe gemäss der Biozideprodukteverordnung
kg/a	Kilogramm pro Jahr
K _{OW}	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LC ₅₀	Letale Konzentration, Konzentration bei der 50% der Organismen sterben
Q347	Abfluss im Fliessgewässer, welcher an dieser Stelle im Mittel an 347 Tagen pro Jahr erreicht oder überschritten wird
QAV	Quartäre Ammoniumverbindung(en)
PA	Produktart gemäss der Biozidprodukteverordnung
PNEC	Predicted no-effect concentration; Konzentration, unterhalb derer höchstwahrscheinlich kein negativer Effekt an dem jeweiligen Ökosystem auftritt
t/a	Tonnen pro Jahr
TVA	Technische Verordnung über Abfälle vom 10. Dezember 1990

Zusammenfassung

Hintergrund, Ziel und Zweck. Bei den Mikroverunreinigungen wurden Bioziden bisher weniger Beachtung geschenkt als beispielsweise Arzneistoffe oder Agrochemikalien. Eine Studie zur Priorisierung der in der Schweiz eingesetzten Biozide bezüglich Gewässerbelastung ergab für quartäre Ammoniumverbindungen (QAV), die Isothiazolinone CMI und BIT sowie Irgarol das grösste Gefährdungspotential. In dieser Arbeit wurden mittels einer Stoffflussanalyse die Einträge von fünf wichtigen Vertretern, nämlich vier Benzalkoniumchloriden (BAC-Homologen) und Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC-C10) in Gewässer abgeschätzt und die zu erwartenden Umweltkonzentrationen modelliert. Die gewählten Substanzen werden in grossen Mengen in bioziden Anwendungen eingesetzt und besitzen eine hohe biologische Aktivität.

Methoden. Es wurde eine Stoffflussanalyse durchgeführt. Die eingesetzten Mengen wurden pro Biozidproduktart bzw. -unterart anhand der im schweizerischen Produktregister eingetragenen Produkte, Literaturrecherchen und Kontakten zu Herstellern und Anwendern abgeschätzt. Als wertvollen Vergleich wurden die Verbrauchsmengen aus dem schwedischen Chemikalienregister erhoben. Die Transferkoeffizienten in den Prozessen Herstellung, Anwendung, Nutzungsphase sowie der Entsorgung in die verschiedenen Stoffflüsse wie Abwasser, Verbrennung oder Gülle wurden anhand von Literaturdaten und eigenen Annahmen abgeschätzt. Die Transferkoeffizienten in Kläranlagen in den Klärschlamm und in die Gewässer beruhten auf aktuellen Studien aus Österreich zum Verhalten der Substanzen in Kläranlagen. Die zu erwartenden Konzentrationen in Oberflächengewässern und Sedimenten wurden aufgrund von physikochemischen Parametern und des mikrobiellen Abbaus abgeschätzt.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen. Die Stoffflussanalyse für die fünf wichtigen Vertreter der QAV zeigte, dass die Datenlage in der Schweiz zurzeit zu schwach wäre, um alleine daraus Verbräuche bzw. die Gewässergefährdung verlässlich abzuschätzen. Dies gelang dank internationaler Literatur und der Substanzmengen basierten Produktdatenbank von KemI aus Schweden. Die **Gesamt-Verbräuche** von bioziden Anwendungen betragen für BAC 90 t/a und für DDAC rund 30 t/a. Als wichtigste Anwendungsgebiete wurden die Produktarten 2, 3, 4, 8, 10, 11 und 12 identifiziert. Gesamte **Emissionen** werden mit 11 t/a geschätzt (BAC: 8.4 t/a; DDAC: 2.6 t/a). Davon betragen die Emissionen in die Gewässer rund 5 t/a. Der Anteil an diffusen Emissionen ist für BAC und DDAC sehr gross (>90%). Dies bedeutet, dass weitere Massnahmen zur Risikoreduktion für solche Substanzen, die „nur“ in der ARA mit End-of-Pipe-Lösungen ansetzen, keine wesentliche weitere Verbesserung der Gesamt-Emissionssituation bringen. Die **akkumulierten Mengen** in der Gebrauchsphase betragen für BAC immerhin rund 400 t (=3-facher Jahresverbrauch). Für DDAC-C10 sind es ca. 230 t/a (8-facher Jahresverbrauch). Obwohl angenommen werden muss, dass Emissionen in die Umwelt vor allem im ersten Jahr der Nutzungsphase relevant sind, stellen diese akkumulierten Mengen ein nicht vernachlässigbares diffuses Emissionspotential dar. Als **letzte Senken** in der Umwelt kommen für die untersuchten QAV Sedimente und Böden in Frage. Es ist aber nicht von einer Akkumulation über Jahrzehnte wie für POPs oder Schwermetalle auszugehen. Ein Gewässereintrag aus den Böden kann auf Grund der Immobilität im Boden wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Im Sediment ist von DDAC-C10 keine Gefährdung von Organismen zu erwarten. Für die BAC-Homologen kann die Gefährdung noch nicht eingestuft werden. Im Oberflächenwasser können die Konzentrationen infolge ungenügender Verdünnung von Kläranlagen-Abläufen lokal im ökotoxikologisch relevanten Bereich liegen. Die **Unsicherheiten** der Verbräuche und Emissionen sind noch sehr gross. Wichtige Gründe dafür sind fehlende Informationen in der Schweiz zu Verbrauchsmengen in einzelnen Anwendungsbereichen und Feldmessungen (z. B. Spitalabwasser). Verbräuche in nicht-bioziden Anwendungen spielen gemäss ersten Abschätzungen eine grosse Rolle für BAC (dreimal höher als in bioziden Anwendungen) und sind auch für DDAC-C10 (10% der Gesamtsumme) nicht vernachlässigbar.

Empfehlungen und Ausblick. Da die Schweiz im Gegensatz zu Schweden nicht über ein Chemikalienregister verfügt, welches auch Verwendungsmengen enthält, ist die Bestimmung des Verbrauchs aufwändig und mit Unsicherheiten verbunden. Es ist abzuwägen, ob sich die Einrichtung einer solchen Datenbank lohnt oder ob auch weiterhin die benötigten Daten zu Substanzen in umfangreichen Studien ermittelt werden sollen. Des Weiteren wird empfohlen, dass ein Aufbau/Betrieb eines Feldmessungsnetzes an für Stoffflussanalysen relevanten Messpunkten in der Anthroposphäre und/oder an der Schnittstelle zur Umwelt in Erwägung gezogen wird. Im Falle der untersuchten Substanzen wären dies z. B. Messungen in Spitalabwasser sowie im Abwasser von lebensmittelverarbeitender Industrie und Gewerbe.

1. Motivation und Zielsetzung

1.1. Motivation

Die moderne Zivilisation hängt stark von Chemikalien ab. Rund 100'000 verschiedene Substanzen werden heute produziert (Giger, 2002). Einige von ihnen können Menschen, Tiere und Umwelt gefährden. Für verschiedene Chemikaliengruppen wie z. B. Pflanzenschutzmittel oder Wasch- und Reinigungsmittel sind daher seit längerer Zeit gesetzliche Vorschriften in Kraft. Für viele Zusatzstoffe wie beispielsweise Formulierungsmittel, Konservierungsmittel und Korrosionsschutzsubstanzen fehlten jedoch Vorschriften weitgehend. Seit 1. August 2005 sind in der Schweiz nun auch die Biozidprodukte geregelt, in der „Verordnung über das Inverkehrbringen von und den Umgang mit Biozidprodukten“ (Biozidprodukteverordnung, VBP) (Schweizerischer Bundesrat, 2005).

Biozidprodukte sind Wirkstoffe und Zubereitungen, die dazu dienen, auf chemischem oder biologischem Weg Schadorganismen (Bakterien, Pilze, Insekten, Nagetiere, etc.) abzuschrecken, unschädlich zu machen oder zu zerstören. Mit Biozidprodukten sollen Schädigungen von Lebensmitteln, Gebrauchsgegenständen, Baumaterialien (Holz) und anderen Produkten verhindert werden. Zu den Biozidprodukten gehören u. a. Desinfektionsmittel aller Art, Konservierungsmittel, Schutzmittel für Lebens- und Futtermittel, Holzschutzmittel und Unterwasseranstriche. In der Biozidprodukteverordnung werden in Anlehnung an die seit 1998 in der EU in Kraft getretene Biozidrichtlinie (Biocidal Products Directive, BPD (European Union, 1998) entsprechend 23 Produktarten definiert.

Bei zahlreichen der eingesetzten Biozidproduktarten ist eine relevante Emission in das aquatische System gegeben, in der Regel hauptsächlich via häusliche, gewerbliche und industrielle Abwässer. Dies ist insbesondere der Fall für Biozide, die direkt in wässriger Umgebung eingesetzt werden wie z. B. Desinfektionsmittel für Schwimmbäder, Konservierungsmittel für Detergentien (Wasch- und Reinigungsmittel, Körperpflegemittel), Biozide für Kühlwassersysteme oder Antifouling-Produkte. Emissionen in das aquatische System treten indirekt aber auch bei vielen anderen Anwendungen auf, wie z. B. bei Holzschutzmitteln, Beschichtungsmitteln oder Konservierungsmitteln für Lacke und Farben.

Biozide können aufgrund der beschriebenen Emissionen in das aquatische System als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässer auftreten. Biozide sind zudem einsatzbedingt biologisch aktive Substanzen und können somit eine potentielle Gefährdung für Umwelt und Mensch darstellen.

1.2. Zielsetzung

Gemäss Schweizer Biozidprodukteverordnung erfolgt die Registrierung und Zulassung der Biozidprodukte über die Beurteilung einzelner Wirkstoffe, für die von den Herstellerfirmen Grundlagendaten zur Verfügung gestellt werden müssen. Die Bereitstellung der Grundlagendaten und die Beurteilung durch die Behörde ist sowohl zeitlich als auch finanziell limitiert. Um in Zukunft solche Abklärungen zielgerichtet und mit vertretbarem Aufwand durchführen zu können, sollen im vorliegenden Projekt BIOMIK Methoden entwickelt, Grundlagendaten bereitgestellt und Prioritäten gesetzt werden.

Die Fragestellung wurde in zwei Teilprojekten bearbeitet: Ziel des ersten Teilprojekts war die Beurteilung und Priorisierung der in der Schweiz eingesetzten Biozidprodukte und Wirkstoffe bezüglich einer Gefährdung von Abwasser und Gewässern in der Schweiz. Dabei wurden insbesondere folgende Fragen bearbeitet:

- Welche Produktarten und Wirkstoffe werden wo und in welchen ungefähren Mengen eingesetzt?

- Wo treten Emissionen in das aquatische System auf und in welchem Ausmass?
- Wie sind das Umweltverhalten und die ökotoxikologischen Eigenschaften der Wirkstoffe?
- Nach welchen Gesichtspunkten kann eine Priorisierung der Produktarten und Wirkstoffe erfolgen?
- Welche Prioritäten für zukünftige Abklärungen können hinsichtlich der Biozid-Produktarten vorgeschlagen werden?
- Welche Stoffgruppe soll in Teilprojekt 2 exemplarisch näher untersucht werden?

Ziel des vorliegenden zweiten Teilprojektes war die exemplarische Quantifizierung der Stoffflüsse über den gesamten Lebensweg für relevante Vertreter der Stoffgruppe der quartären Ammoniumverbindungen, die in Teilprojekt 1 als relevant beurteilt und ausgewählt wurden. Dabei sollten Informationslücken und Handlungsbedarf für die Durchführung weiterer Untersuchungen aufgezeigt werden. Diese Grundlagen sollen helfen, das **Vorgehen** für eine rationelle Durchführung zukünftiger, analoger Untersuchungen für weitere Kandidaten der grossen Stoffklasse der Biozide, unter Berücksichtigung der vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) schon angewandten Methoden der Stoffflussanalyse bzw. bestehender Methoden, gemäss Risk Assessment, EUSES zu optimieren.

Dabei wurden in Teilprojekt 2 insbesondere folgende Fragen bearbeitet:

- Welches sind die wichtigsten Güter, Prozesse und Lager in Bezug auf die in Teilprojekt 1 ausgewählte Stoffgruppe der Biozide?
- Wie gross sind die Güter-, Stoffflüsse und Lager in der Schweiz?
- Wie gross sind die Unsicherheiten der für das System sensiblen Daten?
- Gibt es Datenlücken im untersuchten Stoffhaushalt? Welche Lücken müssen geschlossen werden?
- Wie können in Zukunft Stoffflussanalysen für andere Vertreter der grossen Stoffgruppe der Biozide rationell und verlässlich durchgeführt werden?
- Besteht Handlungsbedarf, um in Zukunft Stoffflussanalysen rationell und verlässlich durchführen zu können?

Die in Teilprojekt 1 und 2 gewonnen Erkenntnisse dienen als Entscheidungsgrundlage für die Gestaltung und Durchführung der geplanten „Strategie zur Verringerung der Schadstoffbelastung der Gewässer und zur Ressourcenschonung“.

Resultate und Schlussfolgerungen aus dem ersten Teilprojekt sind in einem separaten Bericht „Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern – Teilprojekt 1: Priorisierung von Produktarten und Wirkstoffen“ (Bürgi et al., 2007) enthalten.

2. Grundlagen

2.1. *Beurteilung und Priorisierung der in der Schweiz eingesetzten Biozidprodukte und Wirkung*

Umfangreiche Abklärungen (Telefoninterviews mit Formulierern, Anwendern, Verbänden, Interviews mit Wirkstoffherstellern und Branchenvertretern, Befragungen Behördenvertreter national (BAFU, BAG, BVET, BLW), international (European Chemicals Bureau, ECB), Kontakt mit Experten (Eawag, diverse ausländische Forschungsinstitutionen), einem umfangreichen Literaturstudium (bezüglich vorhandener Daten aus anderen Ländern, einer Auswertung von Marktstudien und umfangreiche Recherche auf Websites der Hersteller) in Teilprojekt 1 erlaubte eine Beurteilung und Priorisierung der in der Schweiz eingesetzten Biozidprodukte und deren Wirkung erstmals vorzunehmen. Aus den Abklärungen konnten folgende Erkenntnisse abgeleitet werden (Bürgi et al., 2007):

In der EU wurden 372 Substanzen als biozide Wirkstoffe notifiziert. Für die Schweiz konnte der Einsatz von 277 Substanzen nachgewiesen werden (Stand Mitte 2006). Gemäss ersten groben Abschätzungen werden diese bioziden Wirkstoffe in der Schweiz pro Jahr in einer Gesamtmenge von ca. 7'500 Tonnen/Jahr eingesetzt. Mehr als 95% davon wird durch die 30 häufigsten Substanzen abgedeckt. Trotz Unsicherheiten zu einzelnen Verbrauchszahlen sind insgesamt robuste Aussagen möglich, welche Substanzen in relevanten Mengen in welchen Anwendungsbereichen (Produktarten) eingesetzt werden.

Von den 30 bioziden Wirkstoffen, welche in relevanten Mengen eingesetzt und emittiert werden (>5'000 kg/a Emissionen), sind gemäss den Erkenntnissen aus Teilprojekt 1 10 Wirkstoffe schnell abbaubar (Ozon, Peroxide, Chlor, Ethanol, etc.). Für 20 Wirkstoffe ist eine relevante Umweltkonzentration möglich. Für diese wurde das PEC/PNEC-Verhältnis abgeschätzt. Aufgrund zusätzlicher Kriterien (Einsatz in anderen als Biozidanwendungen, Metaboliten, Datenlage, etc.) wurden zusammen mit dem Auftraggeber drei Wirkstoffgruppen zur näheren Betrachtung in einer Stoffflussanalyse in Teilprojekt 2 empfohlen: Quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV), Isothiazolinone und Irgarol 1051 (eine Triazin-Verbindung). Die endgültige Wahl fiel dann, wie im vorliegenden Bericht (siehe Kapitel 2.5) beschrieben, auf zwei Gruppen von linearen Alkylammonium-Verbindungen, nämlich auf Dialkyldimethylammoniumchloride (DDAC) und Benzalkoniumchloride (BAC) als wichtige Vertreter der QAV.

2.2. *Quartäre Ammoniumverbindungen*

2.2.1. *Übersicht und Einteilung*

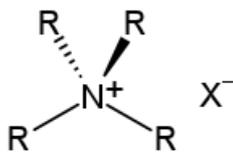
Als quartäre (oder quaternäre¹) Ammoniumverbindungen (QAV) bezeichnet man organische Ammoniumverbindungen mit quartären Stickstoff-Atomen, d.h. das N-Atom hat vier Bindungen zu C-Atomen und ist permanent positiv geladen. Sie gehören zu den kationischen Tensiden, die Ende der Neunzigerjahre ein jährliches Produktionsvolumen von weltweit 700'000 Tonnen aufwiesen (Chemical Marketing Reporter, 19. Mai 1997, zitiert in Karsa, 1998). Obwohl es bei den kationischen Tensiden auch andere hydrophile Zentren wie das Sulfonium- oder das Phosphoniumkation gibt, haben diese kaum eine kommerzielle Relevanz. Quartäre Ammoniumverbindungen wurden in den Vierzigerjahren von der Firma Armour entwickelt um den anfallenden Talg zu verwenden (Ralston, 1948). Das erste nennenswerte Produkt war dehydriertes Dimethylammoniumchlorid, welches auch noch heute in verschiedenen

¹ Eine quaternäre Verbindung ist eigentlich eine Verbindung, welche aus vier Elementen besteht. Eine quartäre Verbindung besitzt ein vierfach gebundenes Zentralatom. Diese beiden Begriffe werden im englischen und französischen Sprachraum jedoch nicht unterschieden, beide werden mit „quaternary“ resp. „quaternaire“ übersetzt.

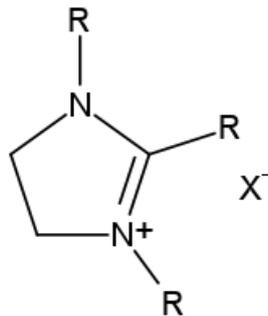
Anwendungen eingesetzt wird. Die beiden Haupteinsatzgebiete von QAV in den Neunzigerjahren waren als Wirkstoff in Weichspülern und als „Hydrophobation Agents“ in organischen Lehmen (Puchta et al., 1993).

Chemisch betrachtet gibt es grundsätzlich drei Arten von QAV, nämlich (Römpp, 2006):

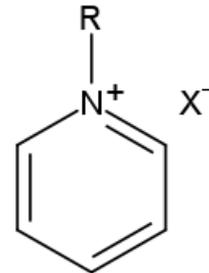
Lineare Alkylammonium-Verbindungen



Imidazolinium-Verbindungen



Pyridinium-Verbindungen

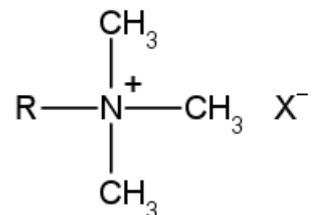


Der Begriff QAV wird jedoch häufig ausschliesslich für die erste Verbindungsgruppe verwendet. Wir beschränken uns in diesem Bericht ebenfalls auf lineare Alkylammonium-Verbindungen, wenn von QAV die Rede ist. Imidazolinium- und Pyridinium-Verbindungen (wozu beispielsweise das Kontaktherbizid Paraquat zählt) werden in diesem Bericht nicht weiter betrachtet.

Die QAV sind eine grosse und heterogene Gruppe von Substanzen. Gemäss dem österreichischen Umweltbundesamt (Gans et al., 2005) sind 326 QAV im EINECS-Register (European Inventory of Existing Commercial Substances) eingetragen, wovon etwa 100 auf dem Markt sind. In technischen Anwendungen werden im Allgemeinen keine Einzelstoffe, sondern Gemische aus Verbindungen unterschiedlicher C-Kettenlängen verwendet. Im Folgenden werden die wichtigsten Gruppen kurz besprochen, welche alle zu den linearen Alkylammonium-Verbindungen gehören.

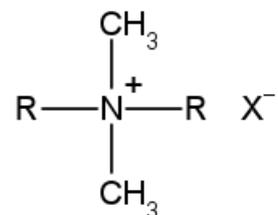
2.2.1.1. Alkyltrimethylammoniumsalze, -chloride (ATAS, ATAC)

Alkyltrimethylammoniumsalze enthalten drei Methylgruppen und eine variable Alkylkette. Sie werden in erster Linie als kationische Tenside verwendet, können aber auch eine biozide Wirkung haben. Wenn es sich beim Anion um ein Chlorid handelt, wird die Gruppe als ATAC abgekürzt. Die nachgestellte Zahl gibt die Länge der Alkylkette an, z. B. ATAC-C12 für Dodecyltrimethylammoniumchlorid.



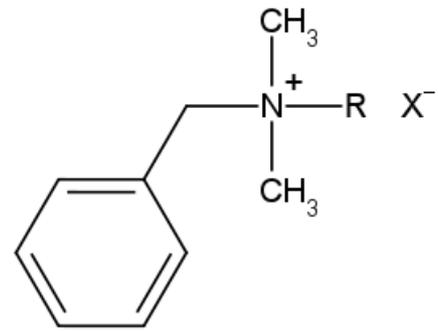
2.2.1.2. Dialkyldimethylammoniumsalze, -chloride (DDAS, DDAC)

Dialkyldimethylammoniumsalze enthalten zwei Methylgruppen und zwei variable Alkylketten. Wenn es sich beim Anion um ein Chlorid handelt, wird die Gruppe als DDAC abgekürzt. Die nachgestellte Zahl gibt hier die Länge der beiden Alkylketten an, also beispielsweise DDAC-C10 für eine Verbindung mit zwei n-Decylresten (Summenformel C₂₂H₄₈ClN).



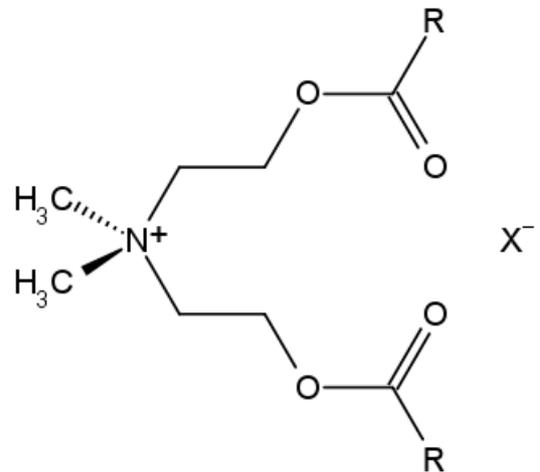
2.2.1.3. Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, -chloride (Benzalkoniumsalze, BAS, BAC)

Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze enthalten zwei Methylgruppen, eine Benzylgruppe und eine Alkylkette, die in der Länge zwischen 8 und 18 C-Atomen variiert. Die Alkylkette weist jeweils eine gerade Anzahl an C-Atomen auf. Wenn es sich beim Anion um ein Chlorid handelt, wird die Gruppe als BAC abgekürzt. Benzalkoniumchlorid ist der internationale Freiname für Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid mit der allgemeinen Formel $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2(CH_2)_nCH_3R]Cl$ (Sütterlin, 2007).



2.2.1.4. Esterquats

Die Alkylketten von Esterquats enthalten eine oder mehrere Estergruppen ($-O-CO-$). Esterquats werden vor allem in Weichspülnern eingesetzt, wobei sie das biologisch schwer abbaubare Distearyltrimethylammoniumchlorid (DDAC-C18) ersetzen (Kaiser et al., 1998).



2.2.1.5. Weitere QAV

Neben den bereits erwähnten Gruppen gibt es noch eine Vielzahl weiterer QAV, so zum Beispiel ethoxylierte und methoxylierte QAV, welche eine Ethoxy- bzw. Methoxy-Gruppe enthalten ($-O-CH_2-$ bzw. $-O-CH_3-$)

2.2.1.6. Nomenklatur

Wie bereits erwähnt gibt es eine Vielzahl von QAV, zudem existieren häufig verschiedene Bezeichnungen für eine Substanz. Dieser Bericht beschränkt sich im Allgemeinen auf drei Gruppen von QAV, nämlich ATAS, DDAS und BAS, da diese die grösste Gewässerrelevanz aufweisen (Bundesministerium der Justiz, 2005). Tabelle 10-1 im Anhang gibt einen Überblick über die Vertreter dieser drei Gruppen von QAV. Die Liste (und die Synonima) sind aber keinesfalls abschliessend. Die angegebenen Abkürzungen sind innerhalb dieses Berichts gültig, können in andern Studien auch anders verwendet werden. Die Synonyme sind in Englisch belassen. Weitere Synonyme und Substanzen sind in Datenbanken wie ChemIDplus² (National Library of Medicine, 2006) oder ChemFinder³ (CambridgeSoft Corporation, 2006) verfügbar.

Häufig werden abhängig von der Länge der Alkylkette(n) Trivialnamen verwendet, so z. B. Capryl- (C8), Caprin- (C10), Lauryl- (C12), Myristyl- (C14), Cetyl- (C16) und Stearyl- (C18). Das DDAC mit zwei C18 Ketten wird somit auch Distearyltrimethylammoniumchlorid genannt. Im vorliegenden Bericht wird der Übersichtlichkeit halber die Form *QAV-Gruppe + Länge der C-Kette* verwendet, also beispielsweise DDAC-C10 für Didecyltrimethylammoniumchlorid (siehe Tabelle 10-1 im Anhang).

² <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

³ <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>

2.3. Eigenschaften

QAV sind oberflächenwirksame Substanzen und können daher als kationische Tenside (Surfactants) eingesetzt werden. Sie setzen die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herab und ermöglichen oder unterstützen so die Bildung von Dispersionen. Oberflächenaktive Substanzen verändern die Eigenschaften von Oberflächen, was bei Prozessen, die an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen ablaufen (z. B. heterogene Katalyse, galvanische Abscheidung, Reibung, Adhäsion) von Bedeutung ist. Diese Eigenschaften verdanken QAV dem positiv geladenen N-Atom (wasserlöslicher Teil) und den langen Alkylketten (fettlöslicher Teil). In Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten liegen sie bei Raumtemperatur als kristallines Pulver oder als Flüssigkeit vor. DDAC und BAC sind nichtflüchtige, gut wasserlösliche, photolytisch und hydrolytisch stabile Verbindungen.

2.3.1. Abbaubarkeit

Der aerobe Abbau von ATAS, DDAS und BAS wurde in verschiedenen Versuchen belegt. Es gibt Hinweise, dass längere C-Ketten zu schlechterer Abbaubarkeit führen. Anaerob werden alle drei Gruppen nicht oder nur sehr schlecht abgebaut (Madsen et al., 2001). Esterquats sind mikrobiell deutlich besser abbaubar als ATAS, DDAS und BAS. Der Grund dafür sind die Estergruppen, welche eine ideale Angriffsstelle für Mikroorganismen sind. Aufgrund von Abbauprüfungen für einige Substanzen geht man davon aus, dass Esterquats aerob wie anaerob gut abbaubar sind (Kaiser et al., 1998). Andere QAV, welche Sauerstofffunktionen wie z. B. Ethoxygruppen enthalten, dürften im Allgemeinen dank dieser Gruppen ebenfalls besser abbaubar sein als ATAS, DDAS und BAS.

Es gibt einige Studien zum Metabolismus in Gewässern unter aeroben und anaeroben Bedingungen, welche teilweise zu etwas widersprüchlichen Resultaten kommen. Die US EPA charakterisierte kürzlich aufgrund der vorliegenden Studien in je einem Bericht zuhanden des Entscheiders über die neuerliche Zulassung von DDAC-C10 und BAC als aerob und anaerob stabil gegenüber mikrobiellem Abbau (US EPA, 2006b; US EPA, 2006a). Die errechneten aeroben und anaeroben Halbwertszeiten von DDAC-C10 in Flusswasser betragen 180 bzw. 261 Tage. Bei einer Halbwertszeit des mikrobiellen Abbaus unter aeroben Bedingungen von 180 Tagen, kann die Hydrolyse relevant werden. Die hydrolytische Halbwertszeit von DDAC-C10 bei pH 7 wurde je nach verwendetem Puffer auf 175 bis 194 Tage bestimmt. Die Photolyse hingegen ist vernachlässigbar, auch in Gegenwart eines Photosensibilizers (Photosensibilisators). Gemäss Brooks (2001) beträgt die Halbwertszeit von DDAC-C10 in aeroben Sedimenten 11 Tage, komplexiert mit Tonmineralien 46 Tage. Auch im Boden wurde DDAC-C10 als stabil eingestuft, da während einer einjährigen Untersuchung nur ein sehr geringer Abbau festgestellt wurde. Die Halbwertszeit durch mikrobiellen Abbau wurde auf 1048 Tage bestimmt (Cranor, 1991 zitiert in Brooks, 2001). Die photolytische Halbwertszeit wurde als 132 Tage bestimmt. In einem nicht-exponierten Vergleichsversuch betrug sie 169 Tage (US EPA, 2006b). Ein vom Antragsteller in Auftrag gegebener Bericht kam zum Schluss, dass die Halbwertszeit variabel ist und durch Konzentration, das Vorhandensein von anionischen Gruppen und der mikrobiellen Aktivität stark abhängig ist. DDAC-C10 wurde im Bericht als biologisch leicht abbaubar bezeichnet (zitiert nach US EPA, 2006b).

Für BAC wurde unter anaeroben Bedingungen in Gewässern eine Halbwertszeit des Bioabbaus von 1815 Tagen berechnet. Für den aeroben Abbau lagen der US EPA keine Daten vor. Die hydrolytische Halbwertszeit bei einem pH zwischen 5 und 7 beträgt 150–183 Tage. Gegen Photolyse sind BAC stabil. In Gegenwart eines Photosensibilizers wie Aceton können sie jedoch abgebaut werden (US EPA, 2006a). Die Halbwertszeit von 7 Tagen bei 1% Aceton ist jedoch nicht direkt auf die Umwelt übertragbar. Wie bei DDAC-C10 kam ein vom Auftragsteller in Auftrag gestellter Bericht zum Schluss, dass BAC leicht abbaubar sei (zitiert nach US EPA, 2006a).

Wird die von Arnot et al. (2005) vorgeschlagene Methode für die Adjustierung der verschiedenen Modelle im Biowin 4.10 für DDAC-C10 und BAC-C12 angewendet, so ergeben sich Halbwertszeiten von 24 bzw. 36 Tagen für den Bioabbau im Boden. Diese Halbwertszeiten sind deutlich kürzer als die durch Abbauprobungen im Labor bestimmten Werte. Aufgrund der grossen Bereiche der in der Literatur gefundenen und selbst abgeschätzten Halbwertszeiten wurden daher für die Abschätzung der Konzentrationen in der Umwelt zwei verschiedene Szenarien – „schneller Abbau“ und „langsamer Abbau“ – berücksichtigt (siehe Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1 Halbwertszeiten in Gewässern und Boden (Tage)

	Bereich	„Schneller Abbau“	„Langsamer Abbau“
Gewässer, BAC	150–1815	150	1800
Gewässer, DDAC-C10	11–261	20	260
Boden, BAC	36–??	36	1000
Boden, DDAC-C10	24–1048	24	1000

2.3.2. Umweltverhalten

Auf Grund ihrer kationischen Eigenschaften adsorbieren QAV stark auf negativ geladenen Oberflächen. Adsorptionsversuche mit DDAC-C10 in verschiedenen Böden ergaben eine hohe Adsorptionsfähigkeit mit einem $\log K_{OC}$ zwischen 5.64 für Sand und 6.20 für lehmigen Boden (ABC Laboratories Inc., 1989 zitiert in Juergensen et al., 2000). Für BAC lag der $\log K_{OC}$ zwischen 5.8 bei Sandboden und 6.8 bei sandigem Lehmboden (US EPA, 2006a). Im Boden werden QAV insbesondere durch Tonminerale stark adsorbiert. Die Adsorption findet teilweise durch Ionenaustausch statt und ist häufig irreversibel. Anaerob nicht abbaubare QAV können sich so im Boden anreichern, sind jedoch nicht mehr unmittelbar bioverfügbar (McAvoy et al., 1994). Die Kontamination von Grundwasser und Gewässern von DDAC-C10 und BAC in Böden wird als vernachlässigbar angesehen. In Gewässern sind QAV praktisch ausschliesslich an Partikel und Schwebstoffe gebunden. Eine Massenbilanz in einem japanischen Fluss ergab, dass auf einer Fließstrecke von 3 km rund ein Drittel der kationischen Tenside aus dem Flusswasser ins Sediment transportiert wurden (Sun et al., 2003). Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient von DDAC-C10 wurde als 0 ($\log K_{OW}$) bestimmt (Nixon, 1998 zitiert in Juergensen et al., 2000). Mit EPI Suite 3.20 wurde aufgrund der Struktur von DDAC-C10 hingegen ein $\log K_{OW}$ von 4.66 abgeschätzt. Aufgrund der kationischen Eigenschaften von QAV wurde der K_{OC} für die Abschätzung der Verteilung zwischen Wasser, suspendierten Sedimenten und Sediment herangezogen. Die der Tabelle 2-2 zugrunde liegenden Daten sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 2-2 Verteilung von BAC und DDAC-C10 in Gewässern

	BAC	DDAC-C10
Oberflächenwasser	1%	4%
Suspendierte Sedimente	4%	4%
Sediment	95%	92%

2.3.3. Konzentrationen in der Umwelt, Klärschlamm und Gärgut

Bis heute sind praktisch keine Daten bezüglich Umweltkonzentrationen in der Schweiz als auch weltweit vorhanden. So misst auch keines der angefragten Kantonslabors (BL, BE, BS, ZH) bei der Überprüfung der Wasserqualität der Fließgewässer QAV. Bei der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein werden QAV und Tenside ebenfalls nicht gemessen (J. Mazacek, persönliche Mitteilung).

Im Wohlensee im Kanton Bern zeigt das dort gemessene Konzentrationsprofil von DHTDMAC (siehe Tabelle 10-1), dass diese Verbindungen in der Schweiz ab den späten 60er-Jahren verwendet wurden. Die höchsten Konzentrationen wurden in Sedimentschichten von 1970 bis in die frühen 80er-Jahre gefunden (siehe Abbildung 2-1). Eine erste Reduktion wurde ab 1980 beobachtet, was durch die Phosphatfällung und die nachfolgende Flockulation und Filtration im Vorklärbecken der Kläranlage in Bern. Eine zweite Reduktion wurde in den nach 1990 abgelagerten Sedimenten festgestellt. Diese korreliert mit dem Ersatz von DHTDMAC in Weichspülern durch Esterquats (Giger and Alder, 2002).

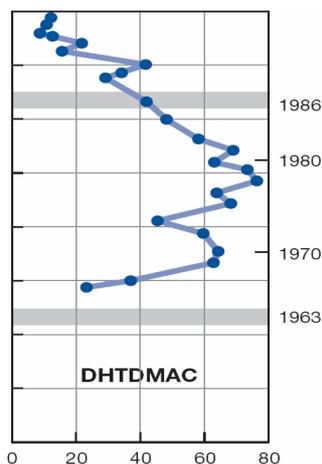


Abbildung 2-1 Konzentration von DHTDMAC im Sediment des Wohlensees in mg/kg Trockengewicht (Quelle: Giger and Alder, 2002)

Der durch die Industrie freiwillig erfolgte Ersatz von DTDMAC, einem DDAC-Gemisch, in Weichspülern, konnte mittels abnehmender Konzentrationen im Klärschlamm nachgewiesen werden. Während die durchschnittliche Konzentration in getrocknetem Klärschlamm von fünf Kläranlagen im Kanton Zürich 1991 3.7 g/kg betrug, sank diese bis ins Jahr 1994 auf 0.2 g/kg (Fernandez et al., 1996).

Weitere Messungen in der Schweiz, insbesondere der untersuchten Substanzen, sind keine bekannt.

Das österreichische Umweltbundesamt hat im Jahr 2004 umfangreiche Messungen in Oberflächengewässern und deren Sedimente durchgeführt. Die Resultate der beiden Messkampagnen im Juni und August sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst. Die Konzentrationen im Oberflächenwasser beinhalten auch Schwebstoffe.

Tabelle 2-3 Konzentrationen von BAC und DDAC-C10 in österreichischen Gewässern (zwei Messkampagnen)

	Oberflächenwasser [ng/l]		Sediment [µg/kg]	
	Mediane	Bereich	Mediane	Bereich
BAC-C12	52/25	<NG–1900	60/130	3–3600
BAC-C14	24/26	<NG–510	20/66	<NG–1600
BAC-C16	12/–	<NG–110	6/12	1–350
BAC-C18	14/–	<NG–94	7/12	<NG–290
DDAC-C10	31/–	<NG–150	16/76	<BG–510

Im Fraser River (Kanada) wurde unterhalb von vier Sägewerken, welche DDAC-C10 als Holzschutzmittel einsetzen, das Sediment untersucht. Dabei wurden Konzentrationen von 0.52–1.26 mg/g Trockengewicht gefunden. Die Konzentration im Abwassereinlauf in den Fluss betrug 446 µg/l, während diese in 10 m Abstand zum Abwasserrohr weniger als die Bestimmungsgrenze von 10 µg/l war (Szenasy, 1998). In einem japanischen Fluss wurden 2001 zwischen 13 µg/l und 135 µg/l an kationische Tenside gefunden (Sun et al., 2003).

Messungen im Zu- und Abfluss einer österreichischen Kläranlage zeigten, dass DDAC (C10–C18) sowie BAC (C12–C18) nachweisbar sind. Die wichtigsten Vertreter mit einigen µg/l waren DDAC-C10, DDAC-C18 sowie BAC-C12 und BAC-C14. Die Fracht im Ablauf von Kläranlagen war deutlich reduziert. Insbesondere DDAC wurden grösstenteils eliminiert und waren meist nicht mehr nachweisbar (Gans et al., 2005). Weitere Messungen belegen, dass auch ATAS im Zufluss von Kläranlagen enthalten waren. Der wichtigste Vertreter in österreichischen Messungen war ATAC-C16 mit 7.1 µg/l (persönliche Mitteilung des Österreichischen Umweltbundesamtes an T. Kupper, Eawag).

In Vorarlberg wurde das Gärgut von Biogasanlagen untersucht und dabei teilweise hohe Konzentrationen von QAV gefunden (Eberhard and Scheffknecht, 2007): Die höchsten Konzentrationen wurden mit 120 und 50 mg/kg für BAC-C12 und BAC-C14 gefunden. Bei andern Anlagen wurden indes um drei Grössenordnungen kleinere Werte gemessen.

2.3.4. Toxizität

QAV können biozide und toxische Wirkungen haben. Vertreter der QAV gehören zusammen mit den Biguaniden zu den membranaktiven Bioziden, welche die die Funktion und Struktur der Zellmembran schädigen, indem sie elektrostatische Bindungen mit negativ geladenen Stellen eingehen. Die Gegenwart von Seifen oder anderen anionischen Tensiden inaktiviert die biozide Wirkung, da die kationischen QAV durch die Anionen gebunden werden. QAV sind trotzdem effiziente, nicht-oxidative Breitbandbiozide, die gegen Bakterien, Algen und Mollusken wirken.

In mit Dreck, Öl oder Ablagerungen stark kontaminierten Systemen sinkt die Aktivität und bei einer Überdosierung kann starke Schaumbildung auftreten (Paulus, 2005).

Die biozide Wirkung der ATAS, DDAS und BAS beruht darauf, dass sie sich in Zellmembranen anreichern und deren Funktionsweise behindern. Die biozide Wirkung ist nur dann gegeben, wenn der am N-Atom gebundene Alkylrest eine Kettenlänge von 8–18 C-Atomen aufweist (Gans et al., 2005). Die biozide Wirkung hängt von der Länge der Alkylketten ab. So sind Benzalkoniumhomologen mit einer Kettenlänge von 12C am effektivsten gegen Hefen und Pilze, jene mit 14C gegen Gram-positive Bakterien und jene mit 16C gegen Gram-negative Bakterien (Merianos, 1991 in Para et al., 2006). Gram-negative Mikroorganismen sind viel resistenter gegenüber QAV, da sie komplexere Zellwandstrukturen besitzen (Madsen et al., 2001).

Einige aquatische Lebewesen, insbesondere Algen, jedoch auch viele Wirbellose und Fische, sind sehr empfindlich gegenüber ATAS, DDAS und BAS. Die akute Toxizität dieser Substanzen wird mit EC/LC50-Werten unter 1 mg/l und nicht selten unter 0.1 mg/l charakterisiert. Es werden jedoch auch Werte deutlich über 1 mg/l beobachtet. Esterquats sind deutlich weniger toxisch als die zuvor genannten Gruppen, ihre EC/LC50-Werte liegen im Allgemeinen mindestens eine Größenordnung über jenen von ATAC, DDAC und BAC. Esterquats haben typischerweise EC/LC50-Werten zwischen 2 und 10 mg/l (Madsen et al., 2001).

Auf der Grundlage von neuen Leuchtbakterien- und Wachstumshemmtests und den erhaltenen EC-Werte, wird eine Gefährdung der aquatischen Umwelt durch BAC von der Autorin der Studie ausgeschlossen. Um in einer 1:1-Mischung (mol:mol) von BAC und linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) bei den in der Umwelt zu erwartenden Molverhältnissen auf die nötige Effektkonzentration zu kommen, müsste das Löslichkeitsprodukt überschritten werden, so dass aufgrund einer Ionenpaarbildung ein Niederschlag auftreten würde (Sütterlin, 2007).

2.4. Herstellung

Die Herstellung von QAV erfolgt in zwei Schritten, der Produktion von alkylierten Aminen und der Quaternisierung. Der erste Schritt kann durch unterschiedliche Prozesse erreicht werden, die hier nicht näher beschrieben werden sollen (für Details siehe z. B. Karsa, 1998). Allen Prozessen gemein ist, dass aus Ölen oder Fetten (Talg, Kokosfett, etc.) tertiäre Amine hergestellt werden. Dies erklärt auch, warum QAV meist als Mischung von Homologen verschiedener Kettenlängen produziert werden, denn das Ausgangsprodukt ist ebenfalls ein Gemisch. Die Quaternisierung, also die Alkylierung der entsprechenden tertiären Amine, erfolgt mit einem Quaternisierungsmittel (Paulus, 2005). Häufig eingesetzt werden Dimethylsulfat sowie verschiedene Alkylchloride wie Methyl-, Ethyl- oder Benzylchlorid (Karsa, 1998).

DHTDMAC wird zum Beispiel über folgenden Reaktionsweg hergestellt:

Talg (Gemisch aus Fetten unterschiedlicher Kettenlängen)

→ Talgfettsäuren

→ Talgfettsäurenitrile

→ Ditallowamin (doppelt gesättigt)

→ Ditallowmethylamin

→ DHTDMAC (Ditallowdimethylchlorid, doppelt gesättigt)

Nach dem Auskühlen ist das Produkt als Paste vorhanden, welche noch zu einem kristallinen Pulver getrocknet werden kann. DHTDMAC wird entweder als Paste (75% DHTDMAC), Pulver (95%) oder wässrige Emulsion (16%) angeboten (European Commission, 2002).

2.5. Auswahl der QAV-Substanzgruppen

Dieser Bericht beschränkt sich im Allgemeinen auf drei Gruppen von linearen Alkylammonium-Verbindungen, nämlich auf Dialkyldimethylammoniumsalze (DDAS), Benzalkoniumsalze (BAS) und Alkyltrimethylammoniumsalze (ATAS). Vorhandene Informationen zu anderen QAV wurden jedoch ebenfalls in den Bericht eingeschlossen.

Der Grund für diese Wahl liegt in der Toxizität und dem Umweltverhalten dieser Stoffe. So sind die Vertreter dieser drei Gruppen generell toxischer als andere QAV, zudem sind sie schlechter abbaubar. Die deutsche „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ bezeichnet folgende Stoffe als wassergefährdend (Bundesministerium der Justiz, 2005):

- n-Alkyl(C8–18)benzyltrimethylammoniumchlorid und -bromid
- n-Alkyl(C12–16)trimethylammoniumchlorid und -bromid
- Dialkyl(C16–18)dimethylammoniumchlorid

Für die Stoffflussanalyse wurden aus diesen Gruppen die Dialkyldimethylammoniumchloride (DDAC) und die Alkylbenzyltrimethylammoniumchloride (BAC) ausgewählt, weil diese aufgrund des Einsatzes und der chemischen Eigenschaften wie der Toxizität als besonders relevant betrachtet wurden. Überdies war für diese beiden Substanzgruppen die Datenlage am besten. Die ATAC werden überwiegend in nicht-bioziden Anwendungen eingesetzt, ethoxylierte QAV und DDAC-Organobentonite kommen nur in nicht-bioziden Anwendungen zum Einsatz.

Von BAC und DDAC wurden die in bioziden Anwendungen relevanten Substanzen gewählt, die in Tabelle 2-4 angegeben sind. BAC-Homologen mit einer Kettenlänge von C8 und C10 wurden nicht berücksichtigt, weil diese nur in wenigen Produkten und in geringen Konzentrationen vertreten sind. Zudem ist im Produktregister des BAG (siehe Tabelle 4-1) nur ein einziges Produkt mit einer der beiden CAS-Nummern enthalten, so dass von einem sehr geringen Verbrauch ausgegangen werden konnte.

Tabelle 2-4 In bioziden Anwendungen verwendete und in der Stoffflussanalyse berücksichtigte Verbindungen

Gruppe	Kettenlänge	Bezeichnung	CAS
BAC	12	BAC-C12	Diverse, jeweils als Gemisch vorhanden
BAC	14	BAC-C14	139-07-1, zusätzlich in diversen Gemischen vorhanden
BAC	16	BAC-C16	Diverse, jeweils als Gemisch vorhanden
BAC	18	BAC-C18	Diverse, jeweils als Gemisch vorhanden
DDAC	10 (2x)	DDAC-C10	7173-51-4

Bei den BAC kommen etliche Gemische, die unter verschiedenen CAS-Nummern registriert sind, zum Einsatz. In Tabelle 2-5 sind die jeweiligen Anteile der verschiedenen Homologen aufgeführt. Diese Zusammensetzung diente zusammen mit der Anzahl Einträge im Produktregister des BAG (siehe Tabelle 4-1) für eine Abschätzung der Aufteilung der BAC-Einsatzmengen auf die einzelnen Homologen.

Tabelle 2-5 Zusammensetzung der BAC-Produkte und -Gemische

CAS	Anteil C8	Anteil C10	Anteil C12	Anteil C14	Anteil C16	Anteil C18
139-07-1			100%			
8001-54-5			50%	30%	17%	3%
61789-71-7		2%	61%	23%	11%	3%
63449-41-2			67%	25%	7%	1%
68391-01-5*			45%	30%	20%	5%
68424-85-1*			26%	63%	11%	
68989-00-4	1%	3%	61%	23%	11%	1%
85409-22-9			70%	30%		

* In den verfügbaren Quellen wurden unterschiedliche Zusammensetzungen gefunden. Die Werte in der Tabelle stellen den Durchschnitt dar.

3. Vorgehen, Methodik und Datenlage

3.1. Vorgehen

Das Vorgehen in Teilprojekt 2 war in fünf Arbeitsschritte unterteilt. Die Durchführung der Stoffflussanalyse lehnte sich an die vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) schon mehrfach angewandte Vorgehensweise an (BUWAL, 1996). Sie basierte ausschliesslich auf in der Literatur publizierten sowie bei der Industrie oder bei Experten vorhandenen Daten. Es wurden im Rahmen dieses Projekts keine zusätzlichen Messungen durchgeführt.

Arbeitsschritt 1: Vervollständigung/Verfeinerung der Datenlage zu Verbrauch und Einsatz

Die in Teilprojekt 1 ermittelten groben Abschätzungen zum Verbrauch und Einsatz von Bioziden wurde für die ausgewählte Stoffgruppe der quartären Ammoniumverbindungen mit Fokus auf die in Tabelle 2-4 aufgeführten Substanzen vervollständigt und verfeinert. Dies erfolgt anhand der in Kapitel 3.2 beschriebenen Stoffflussanalyse. Für die Vervollständigung und Verfeinerung der Datenlage zu Verbrauch und Einsatz wurden die Literaturdaten nochmals spezifischer hinsichtlich der gewählten Stoffgruppe studiert (erweitertes Literaturstudium). Es wurden vertiefte Recherchen im BAG-Produktregister durchgeführt sowie Daten zum Verbrauch aus andern Ländern (insbesondere aus dem schwedischen Chemikalienregister) sowie Daten, welche Rückschlüsse auf den Verbrauch zulassen. Experten sowie relevante Hersteller wurden bezüglich der ausgewählten Stoffgruppe nochmals kontaktiert. Für die Einsatzmengen und die Transferkoeffizienten wurden aus den verfügbaren Daten und eigenen Annahmen jeweils ein „Best-Guess“-Wert sowie die Unsicherheit abgeschätzt.

Arbeitsschritt 2: Genauere Quantifizierung der Emissionsabschätzungen

Für die ausgewählten Substanzen wurden die groben Abschätzungen zu möglichen Emissionen von QAV als Stoffgruppe in die aquatischen Systeme aus Teilprojekt 1 durch eine detailliertere Quantifizierungen der Stoffflüsse der einzelnen Substanzen in der Anthroposphäre und der Flüsse in die Umwelt ersetzt. Dazu wurden wiederum in erster Linie Daten aus der Literatur (publizierte Messdaten, Modellierungsergebnisse, etc.) verwendet, aber auch Know-how-Träger miteinbezogen. Die Unsicherheiten der einzelnen Stoffflüsse und der Emissionen in die Umwelt wurden geschätzt.

Arbeitsschritt 3: Quantifizierung von Lagern in der Anthroposphäre und Umwelt

Zusätzlich zu den Flüssen von der Anthroposphäre in die Umwelt wurden für die Stoffflussanalyse auch allfällig relevante akkumulierte Lager in der Anthroposphäre und der Umwelt („letzte Senken“) abgeschätzt. Dies erfolgte anhand Grösse von Stoffflüssen, der Verweildauer in Prozessen sowie in der Umwelt anhand von Daten zu Halbwertszeiten.

Arbeitsschritt 4: Systemdefinition, Vervollständigung des Systems, Darstellung und Interpretation der Resultate

Für die Stoffflussanalyse wurden weitere Flüsse innerhalb der Anthroposphäre und unter Berücksichtigung der physikochemischen Eigenschaften zwischen Umweltkompartimenten bestimmt. Da für die Schweiz selber keine Messwerte vorliegen, wurden auch hier Daten aus dem Ausland so weit möglich auf die Schweiz angewendet (siehe Kapitel 3.3). In einem iterativen Prozess zwischen Datensammlung, Festlegung der Flüsse und Prozesse wurde das untersuchte System definiert. Die Resultate wurden mittels der Stoffflussanalyse dargestellt und interpretiert. Mittels Fehlerbetrachtungen wurden die Datenunsicherheiten geschätzt und diskutiert.

Arbeitsschritt 5: Definition von Informationslücken und Handlungsbedarf

Informationslücken sowie Handlungsbedarf werden zusammen mit der betroffenen Chemischen Industrie diskutiert und Vorschläge für ein zukünftiges Vorgehen für Biozide ausgearbeitet.

3.2. Angewandte Methode

Die im vorliegenden Bericht angewandte Methode der Stoffflussanalyse nach Baccini und Brunner (1991) bzw. Baccini und Bader (1996) orientiert sich an der Anleitung „Stoffflussanalyse Schweiz“ (BUWAL, 1996).

Im Einzelnen wurden bei der Durchführung der Stoffflussanalyse folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

Für die Stoffflussanalyse (SFA) wurden in einem ersten Schritt die in bioziden Anwendungen relevanten QAV und deren Einsatzbereiche. Anhand der Einsatzbereiche wurden die wesentlichen Prozesse bestimmt und eine Strukturierung des Systems vorgenommen. Eine Bilanzierung der Teilsysteme wurde durchgeführt und anschliessend zu einem Gesamtsystem aggregiert. Die Einsatzmengen und die Transferkoeffizienten in den verschiedenen Prozessen wurden anhand der verfügbaren Daten ermittelt. Bei ungenügender Datenlage wurden möglichst wirklichkeitsnahe Abschätzungen gemacht bzw. Annahmen getroffen.

3.2.1. Systemanalyse

Das System stellt den momentanen Umsatz von 4 BAC-Homologen und DDAC-C10 in der Schweiz dar. Die räumliche Systemgrenze entspricht den politischen Grenzen der Schweiz. Als zeitliche Systemgrenze wurde ein Jahr gewählt. Da verfügbare Informationen zu verschiedenen Jahren für die Abschätzung der Stoffflüsse berücksichtigt wurden und teilweise von zeitlich konstanten Einsatzmengen ausgegangen werden musste, kann kein bestimmtes Jahr definiert werden. Die Stoffflüsse beziehen daher sich auf ein Jahr Mitte des aktuellen Jahrzehnts.

Das System besteht aus folgenden drei Teilsystemen:

- Verkehr mit Produkten
- Abfallwirtschaft
- Umwelt

In Tabelle 3-1 sind die berücksichtigten Prozesse beschrieben. In Abbildung 3-1 ist das System abgebildet.

Tabelle 3-1 In der Stoffflussanalyse berücksichtigte Prozesse

Teilsystem	Prozess	Beschreibung
Verkehr mit Produkten	Produktion und Handel	Herstellung von QAV sowie Formulierung von Produkten, die QAV enthalten, in der Schweiz
Verkehr mit Produkten	Anwendungsphase	Einsatz der QAV in bioziden Anwendungen
Verkehr mit Produkten	Nutzungsphase	Lebensphase von Objekten, die mit QAV behandelt wurden (falls zutreffend)
Verkehr mit Produkten	Entsorgungsphase	Entsorgung von Objekten, die mit QAV behandelt wurden (falls zutreffend)
Abfallwirtschaft	Güllengrube	Zwischenlager von Gülle in der Schweiz
Abfallwirtschaft	Vergärung	Behandlung von Gärgut (Gülle und Cofermente) in Vergärungs- bzw. Biogasanlagen in der Schweiz
Abfallwirtschaft	Deponie	Lager für nicht brennbaren Abfall in der Schweiz
Abfallwirtschaft	Kanalisation	Kanalisationsnetz in der Schweiz, vom Einsatzort der QAV bis zu Kläranlagen
Abfallwirtschaft	Kläranlage	Abwasserbehandlungsanlagen, in denen das Abwasser gereinigt und in einen Vorfluter eingeleitet wird
Abfallwirtschaft	KVA	Thermische Verwertung von brennbaren Abfällen in Kehrichtverbrennungsanlagen (inkl. Klärschlammverbrennungsanlagen)
Umwelt	Luft	Luftraum oberhalb der Schweiz
Umwelt	Gewässer	Oberflächengewässer in der Schweiz (Wasser und Sediment)
Umwelt	Boden	Landwirtschaftliche Böden und Böden im Siedlungsraum in der Schweiz

Luft wird – im Gegensatz zu *Gewässer* und *Boden* – nicht als Lager in der Umwelt behandelt. Die in die Luft gelangenden Emissionen werden gemäss ihrem Anteil an der Landfläche der Schweiz auf Gewässer (5.6%) und Boden (94.4%) aufgeteilt.

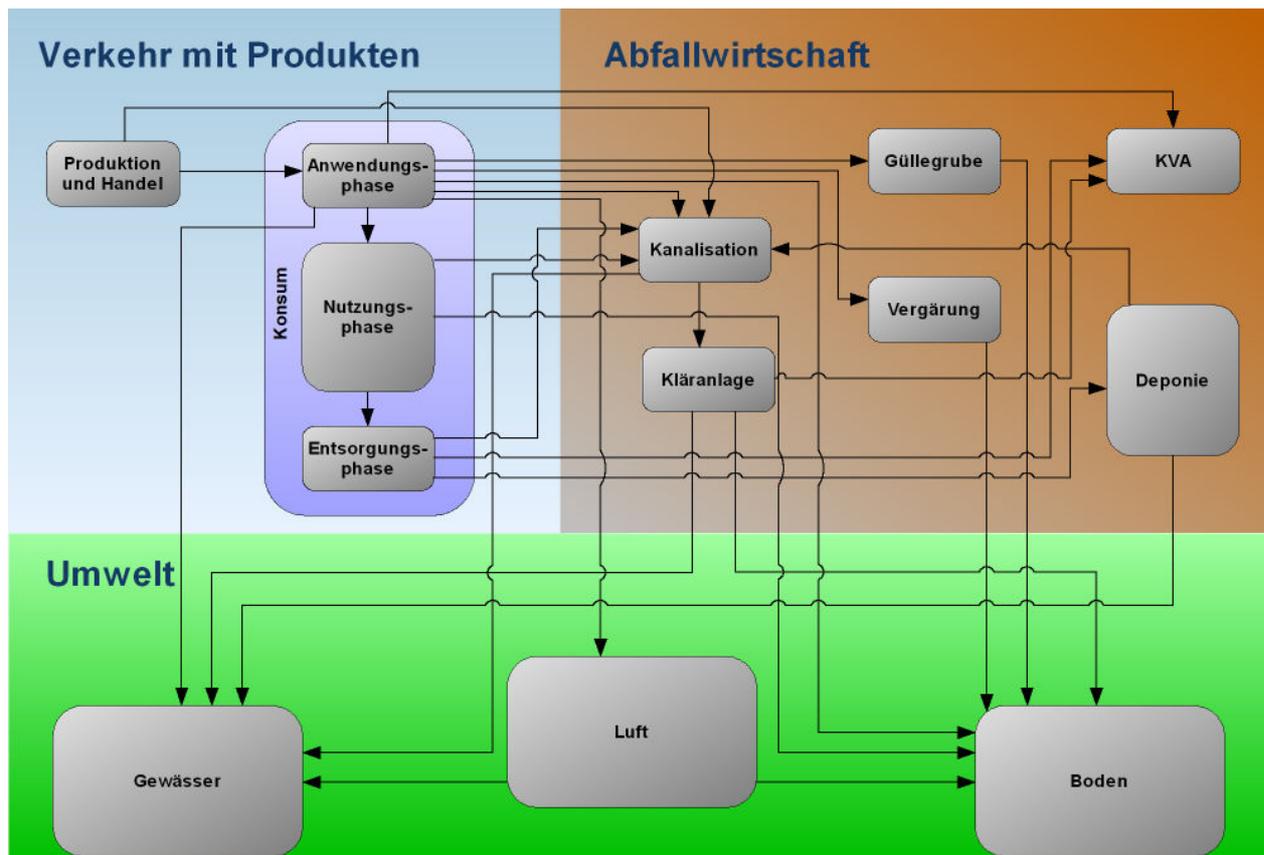


Abbildung 3-1 Systembild für BAC und DDAC-C10 in bioziden Anwendungen

3.3. Datenlage

3.3.1. Schweiz

In der Produktdatenbank des Bundesamtes für Gesundheit (BAG) sind biozide Substanzen enthalten, die in Produkten für die Schweiz registriert sind. So können Aussagen über den Einsatzhäufigkeit einzelner Substanzen in Produkten in den verschiedenen Biozid-Produktarten gemacht werden. Daten zu den Einsatzmengen sind jedoch nicht enthalten. Überdies werden die Datensätze von vom Markt genommenen Produkten oft nicht gelöscht, so dass die Daten teilweise nicht repräsentativ für die aktuellen Anwendungen sein können.

Die Schweizer Firma Lonza gehört weltweit zu den wichtigsten Herstellern von QAV (Produktlinien *BARDAC* und *BARQUAT*). Im Gegensatz zu andern Schweizer Biozidherstellern war sie nicht bereit die Autoren dieser Studie und von Teilprojekt 1 zu einem Interview zu empfangen. Als Gründe wurden genannt, (a) dass nach geschäftssensitiven Informationen verlangt werde, die nicht ohne Anonymisierung und Konsolidierung mit denjenigen von anderen Mitbewerbern an Dritte weitergegeben werden dürfen und (b) Lonza ressourcenmässig nicht in der Lage sei, externe Projekte genügend nah zu verfolgen um deren Tragweite zu beurteilen. Deshalb würden sie sich bei der Teilnahme an solchen Umfragen immer auf allfällige Empfehlungen des Verbandes verlassen.

3.3.2. Europa

Informationen zur Verwendung von QAV finden sich in verschiedenen Studien und Datenbanken. Für DDAC-C18 existiert eine Risikoabschätzung der Europäischen Union (European Commission, 2002).

Eine dänische Studie liefert eine Übersicht über den Biozidverbrauch in Dänemark. Durch die Auswertung des dänischen Biozidregisters und mittels Befragungen wurde die verwendeten Substanzen identifiziert und, wo möglich, Verbrauchsmengen geschätzt (Lassen et al., 2001). Eine österreichische Studie mass BAC- und DDAC-Konzentrationen im Abwasser verschiedener Indirekteinleiter. Dies erlaubt Schätzungen der Frachten von Indirekteinleitern in einer mittleren Kleinstadt sowie für andere ausgewählte Indirekteinleiter (Gans et al., 2005).

3.3.3. Schweden

Das schwedische Chemikalieninspektorat (KemI) führt ein Chemikalienregister Informationen zu Produktion, Verwendung, Ein- und Ausfuhr von Chemikalien in Schweden. Diese sind verfügbar, unterliegen jedoch gewissen Vertraulichkeitsrichtlinien, d.h. die Daten sind oft nur in aggregierter Form und nicht im gewünschten Detaillierungsgrad verfügbar. Im Unterschied zur KemI-Datenbank werden im BAG-Produktregister nur die Anzahl Produkte erfasst, in denen eine bestimmte Substanz eingesetzt wird, sowie die jeweiligen Konzentrationen in den Produkten. So können anhand des BAG-Produktregisters nur qualitative, nicht aber quantitative Aussagen gemacht werden.

4. Anwendungsbereiche und Vorkommen

4.1. Übersicht

4.1.1. Schweiz

Die Biozidprodukteverordnung (VBP), verabschiedet im Jahr 2005, harmonisiert das schweizerische Recht mit demjenigen der EU (vgl. Kap. 4.1.2, BPD). Schweizer Hersteller und Formulierer werden damit verpflichtet, ihre Produkte für die entsprechenden Anwendungen zu registrieren. Die 23 Produktarten der VBP entsprechen jenen der BPD. Die Anmeldeformulare geben Auskunft über die verwendeten Wirkstoffe und deren Konzentrationen. Die Formulare werden zurzeit erfasst, bis jetzt (Stand Februar 2007) sind etwa 1'500 von 3'000 Anträgen erfasst. Eine anonymisierte Auswertung der bereits erfassten Anmeldungen durch das BAFU ergibt eine erste Übersicht über den Gebrauch von QAV in der Schweiz (siehe Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2). Da aber erst rund die Hälfte der Anträge in die Auswertung einfließen, darf die Tabelle nicht so interpretiert werden, dass fehlende Substanzen in der Schweiz nicht angewendet werden.

Tabelle 4-1 Anzahl registrierter QAV-haltiger Produkte pro Produktart im BAG-Produktregister (Stand Februar 2007)

CAS-Nr.	Substanz	Total*	Produktarten													
			1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	16	18
139-07-1	BAC-C12	2		1	1	2										
63449-41-2	BAC-Gemisch	3		2		1										
68391-01-5	BAC-Gemisch	71	14	56	12	15	3	1		2	10	5	3	1		
68424-85-1	BAC-Gemisch	34	3	9	4	9	2			1	7	2	1			
68989-00-4	BAC-Gemisch	1		1												
85409-22-9	BAC-Gemisch	13	2	7	5	4	1	1								
5538-94-3	DDAC-C8	1		1		1										
7173-51-5	DDAC-C10	118	23	81	28	33	3	4	2	3	5	3	3		1	1
85409-23-0	Ethyl-BAC-Gemisch	20	12	18	10	7							1			
57-09-0	Cetrimoniumbromid	1	1		1											
68953-58-2	Di(tallowalkyl, gesättigt)dimethylammonium-bentonit	2						1	1							
68989-03-7	Methyldi(polyoxyethylen)kokosalkylammoniummethylsulphat	1	1													
	BAC total	144	19	75	22	33	6	2	0	3	17	7	4	1	0	0
	DDAC total	119	23	82	28	34	3	4	2	3	5	3	3	0	1	1
	QAV total	267	56	176	61	72	10	7	3	4	22	10	8	1	1	1

* Produkte können für mehrere Produktarten registriert werden, weshalb das Total nicht der Summe der Nennungen in den Produktarten entsprechen muss. Die grau hinterlegten Substanzen/Substanzgemische wurden in der vorliegenden Studie nicht quantitativ untersucht.

Gemäss der Auswertung des BAG-Produktregisters sind mindestens 12 verschiedene QAV(-Mischungen) in Biozidprodukten enthalten, welche in der Schweiz zugelassen sind. Die beiden häufigsten Vertreter sind DDAC-C10 (CAS 7173-51-5) und BAC-C12-18. Insgesamt enthielten 267 der rund 900 ausgewerteten Produkte QAV. Die Konzentrationen in den Endprodukten variieren von 0.005% bis 80%. Der Schwerpunkt der Anwendung von QAV liegt (zumindest gemessen an der Anzahl Produkte) bei Produkten zur Desinfektion. Es wurden nur 2 Produkte für die Anwendungen in den Hauptgruppen 3 und 4 (Produktarten 14–23) registriert.

Tabelle 4-2 Verwendung QAV-haltiger Produkte in der Produktart 2 gemäss BAG-Produktregister (Stand Februar 2007)

CAS-Nr.	Substanz	Total PA 2	Unterteilung PA 2					nicht genauer spezifiziert
			2.01	2.02	2.03	2.04	2.05*	
139-07-1	BAC-C12	1	1	1	1	1		
63449-41-2	BAC-Gemisch	2	1		1			
68391-01-5	BAC-Gemisch	56	26	15	8	1	7	7
68424-85-1	BAC-Gemisch	16	9	3		1	2	1
68989-00-4	BAC-Gemisch	1		1				
85409-22-9	BAC-Gemisch	7	6	6	3	3	1	
5538-94-3	DDAC-C8	1	1					
7173-51-5	DDAC-C10	81	49	23	7	3	4	14
85409-23-0	Ethyl-BAC-Gemisch	18	8	2	2	1		7

2.01 Desinfektionsmittel für medizinische Ausrüstung und Böden, Biozidprodukte für den Wohnbereich des Menschen oder für industrielle Bereiche

2.02 Biozidprodukte zur Verwendung in Schwimmbädern usw.

2.03 Biozidprodukte zur Verwendung in Klimaanlage

2.04 Biozidprodukte für chemische Toiletten, die Behandlung von Abwässern oder Krankenhausabfällen

2.05 Sonstige Biozidprodukte der Produktart 2 (vgl. *)

* 14 Produkte sind als Algen- und Moosentferner für Mauerwerk, Stein, etc. registriert und könnten auch PA 10 zugeordnete werden. Die Produkte wurden zur Algenentfernung für Luftbefeuchter, zur Desinfektion von Gartenholz bzw. zur Desinfektion von Wäsche registriert.

4.1.2. EU-Biozidprodukterichtlinie (BPD)

Seit 1998 ist in der EU die Biozidrichtlinie (Biocidal Products Directive, BPD) in Kraft. (European Union, 1998) Darin wurden die gesetzlichen Grundlagen für das Inverkehrbringen von Chemikalien neu geregelt und eine einheitliche Regelung für die Mitgliedländer geschaffen. Produzenten und Formulierer mussten die verwendeten Wirkstoffe bis zum 31. Januar 2003 für die entsprechenden Anwendungsgebiete (Produktarten) melden. Gemeldete Stoffe wurden in den Annex II der BPD aufgenommen und dürfen vorläufig weiter gebraucht werden. Nicht gemeldete Substanzen wurden in den Annex III aufgenommen und dürfen seit dem 1. September 2006 nicht

mehr verwendet werden. Für die in Annex II notifizierte Substanzen muss bis zu einer bestimmten Frist ein Dossier zur Beurteilung der Substanz eingereicht werden. Auf Grund des Dossiers kann die weitere Verwendung der Substanz bewilligt und die Substanz in Annex I der BPD aufgenommen werden. Im Falle eines negativen Entscheides oder wenn ein mangelhaftes oder gar kein Dossier eingereicht wird, kommt die Substanz in Annex III und darf demnach nicht weiter verwendet werden. Die Fristen zur Eingabe der Dossiers sind je nach Produktart verschieden. Die Dossiers für die Produktarten 8 (Holzschutzmittel) und 14 (Rodentizide) mussten bis 28. März 2004 eingereicht werden, die Dossiers für die letzten Produktbereiche sind bis Ende 2008 fällig.

Verschiedene QAV wurden in den Annex II der BPD aufgenommen (siehe Tabelle 4-3), teilweise für eine Vielzahl von Produktarten und teilweise auch für Anwendungen, für welche sich sonst keine Hinweise finden lassen. Es ist zu beachten, dass nicht nur Einzelsubstanzen, sondern auch Substanzengemische notifiziert wurden. Diese umfassen teilweise ganze Gruppen von QAV. Ferner ist zu beachten, dass nicht zwingend für alle Substanzen in Annex II auch wirklich ein Dossier eingereicht wird. Produzenten liessen Substanzen möglicherweise in Annex II aufnehmen, um diese während der Übergangsfrist noch verwenden zu dürfen. Im Juni 2006 wurden für mehrere QAV die Notifizierung für die PA 16, 18, 19 und 21 aus dem Annex II entfernt (European Commission, 2006).

Verschiedene ATAS, DDAS und BAS wurden in den Annex III aufgenommen, hätten also nicht mehr gebraucht werden dürfen. Da die betroffenen Substanzen aber grosse strukturelle Ähnlichkeiten mit Substanzen in Annex II haben bzw. in notifizierten Gemischen enthalten sind, wurden die Einträge von BAC und DDAC in Annex III gelöscht. Die betreffenden Wirkstoffe dürfen somit für die notifizierten Produktarten auf dem Markt verbleiben. Bei der Beurteilung der entsprechenden Dossiers wird dann genau festgeschrieben, welche Substanzen erlaubt bleiben (UK CA, 2006).

Tabelle 4-3 Lineare QAV (nur ATAS, DDAS und BAS), welche im Annex II der EU-Biozidrichtlinie (BPD) aufgenommen wurden. Übersicht über die gemeldeten Substanzen und Produktarten (unter Berücksichtigung der per 14. Juni 2006 zurückgezogenen QAV in PA 16, 18, 19 and 21).

CAS	Substanz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Alkyltrimethylammoniumsalze (ATAS)																										
1119-97-7	Tetradecyltrimethylammoniumbromid	1																								
Gemisch	Alkyltrimethylchloride, -bromide oder -methylsulphate (Talg-, Kokos- und Soyaalkyl und Alkyl von C8–C18 gesättigt oder ungesättigt)								8																	
Alkylbenzoldimethylammoniumsalze (BAS)																										
85409-22-9	Alkyl(C12–14)-benzoldimethylammoniumchlorid	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13					17						22	23	
68424-85-1	Alkyl(C12–16)-benzoldimethylammoniumchlorid	1	2	3	4		6	7	8	9	10	11	12	13												
68391-01-5	Alkyl(C12–18)-benzoldimethylammoniumchlorid	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13					17						22	23	
68989-01-5	(C12–18)-alkyldimethylammoniumsalze mit 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one 1,1-dioxid (1:1)	1			4																					
Gemisch	Benzylalkyldimethyl (Talg-, Kokos- und Soyaalkyl und Alkyl von C8–C22 gesättigt oder ungesättigt) -chlorid, -bromid oder -hydroxide	1	2	3	4		6	7	8	9	10	11	12	13												
Dialkyldimethylammoniumsalze (DDAS)																										
68424-95-3	Di(C8–10)-alkyldimethylammoniumchlorid	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13												22	23
7173-51-5	Didecyldimethylammoniumchlorid	1	2	3	4		6	7	8	9	10	11	12	13				17						22	23	
3401-74-9	Didodecyldimethylammoniumchlorid	1	2	3	4		6	7	8	9	10	11	12	13				17						22	23	
Gemisch	Dialkyldimethylchloride, -bromide oder -methylsulphate (Talg-, Kokos- und Soyaalkyl und Alkyl von C6–C18 gesättigt oder ungesättigt)	1	2	3	4		6	7	8	9	10	11	12	13												

4.1.3. Schwedische Verbrauchszahlen

In Zusammenarbeit mit dem KemI konnten Daten über den Verbrauch von QAV aus dem schwedischen Chemikalienregister zusammengestellt werden. Die Verbrauchsmengen von Schweden können zwar nicht eins zu eins auf die Schweiz übertragen werden, zusammen mit Literatur- und Internetrecherche sowie Herstellerangaben, welche vor allem qualitative Aussagen erlauben, ermöglichen sie jedoch eine quantitative Abschätzung des Verbrauchs in der Schweiz. Bei der Datenauswertung mussten die Datenschutzaufgaben des KemI berücksichtigt werden. In Tabelle 4-4 sind die Gesamtverbräuche für jede Gruppe sowie die Verbräuche aufgeteilt nach Einsatzart aufgelistet. Daraus ist ersichtlich, dass von den Gruppen BAC, DDAC, ethoxylierte QAV sowie DDAC-Organobentonite jeweils mehrere hundert Tonnen pro Jahr verwendet werden. Die beiden letztgenannten Gruppen kommen jedoch (fast) ausschliesslich in nicht-bioziden Anwendungen zum Einsatz. Auch von den in der vorliegenden Studie näher untersuchten BAC und DDAC wird der grösste Teil für nicht-biozide Anwendungen verwendet.

Tabelle 4-4 Verbrauch von quartären Ammoniumverbindungen 2004 in Schweden in t/a (Quelle: KemI)

Gruppe	Total	Biozider Einsatz	davon privat	davon industriell	Nicht-biozider Einsatz	davon privat	davon industriell
BAC	329	77	2	75	252	12	240
DDAC	173	22	<1	22	151	20	131
ATAC	17	5	–	5	12	<1	12
Ethoxylierte QAV	415	<1	–	<1	415	12	403
DDAC-Organobentonite	270	–	–	–	270	30	239
Summe	1'204	104	2	102	1'100	123	1'026

Zusätzlich zu den Gesamtsummen konnten Auswertungen nach den Product Codes (u.a. Biozid-Produktarten) sowie Industrial Codes gemacht werden.

Randbemerkung: Das BAC-Gemisch mit der CAS 61789-71-7 weist den grössten Verbrauch in Schweden auf. Im Produktregister des BAG (Stand Februar 2007) ist diese CAS hingegen nicht enthalten.

4.2. Hauptgruppe 1: Desinfektionsmittel und allgemeine Biozidprodukte

Wegen ihrer antimikrobiellen Wirkung werden QAV als Wirkstoff in Desinfektionsmitteln verwendet, insbesondere bei manuellen Verfahren zur Desinfektion von Arbeitsflächen und Gegenständen. Ihre Geruchs- und Geschmacksneutralität, ihre geringe Toxizität sowie ihre Wirksamkeit über ein breites pH-Spektrum (von schwach sauer bis mittelalkalisch) gehören zu den Vorzügen von QAV-basierten Desinfektionsmitteln. Zudem sind sie wenig aggressiv

gegenüber Haut und anderen Materialien und sind ausser gegenüber Eisen kaum korrosiv. Nachteilig wirkt sich das schmalere Wirkungsspektrum von QAV im Vergleich zu anderen Wirkstoffen aus. So bestehen Wirkungslücken bei Viren und eine geringere Wirksamkeit gegenüber gramnegativen Bakterien. Die Gegenwart von Seifen, anionischen Tensiden, Eiweiss sowie hartes Wasser vermindert die Wirksamkeit deutlich. Zudem brauchen QAV-basierte Desinfektionsmittel eine relativ lange Einwirkzeit, sind relativ schwer abspülbar und bilden relativ stark Schaum (Andrei, 2005). In Produkten von HG1 – wie in vielen anderen Anwendungen – werden QAV nicht nur als Biozid, sondern auch als kationische Tenside eingesetzt.

QAV gehören zu den am häufigsten in Desinfektionsmitteln der HG1 eingesetzten Biozide wie Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6 gelegen.

Tabelle 4-5 Häufigkeit von QAV im Vergleich zu andern Wirkstoffgruppen in Desinfektionsmitteln im Desinfektionsmittelverzeichnis des BAG, Anzahl Produkte je Wirkstoffgruppe und Anwendungsbereich (Quelle: Bürgi et al., 2007)

	Hände (PA 1)	Instrumente (PA 2)	Fläche (PA 2, PA 4)	Schwimmbad (PA 2)	Belüftung (PA 2)	Lebensmittelbetriebe (PA 4)
QAV	17	22	159	20	1	59
...
Total	61	45	302	22	1	130

Tabelle 4-6 Häufigkeit von QAV im Vergleich zu andern Wirkstoffgruppen in Desinfektionsmitteln in HG1 in Deutschland (Quelle: DGHM, 2002)

Mittel mit	Hände (PA 1)	Haut (PA 1)	Fläche (PA 2, PA 4)	Instrumente (PA 2)	Total
QAV	16	6	345	81	448
Alkoholen	85	33	152	21	291
Aldehyden	0	0	133	44	177
Guanidinderivaten	4	2	68	44	118
Alkylaminderivaten	0	0	51	38	89

4.2.1. Produktart 1: Biozidprodukte für die menschliche Hygiene

Biozidprodukte für die menschliche Hygiene kommen vor allem in Spitälern und Arzt-Praxen, im Pflegebereich (Pflege- und Altersheime), im Medizinalbereich sowie im Lebensmittel verarbeitenden Bereich zum Einsatz. Diverse QAV wurden zur Notifizierung im Annex II der BPD überwiesen (siehe Tabelle 4-3).

Gemäss einer Zusammenstellung der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM, 2002) und einer Auswertung des Desinfektionsmittelverzeichnisses des BAG kommen QAV vor allem in Produkten zur Händedesinfektion, aber auch zur Hautdesinfektion (z. B.

Fussbäder oder Waschungen) zum Einsatz (siehe Tabelle 4-6). In Desinfektionsmittelverzeichnis des BAG beinhalten 17 von 61 Produkten zur Händedesinfektion QAV (siehe Tabelle 4-5). BAC werden oder wurden auch zur Hohlraumdesinfektionen wie Blasenspülungen, in medizinischen Gurgellösungen, Halstabletten (Rote Liste, 1996), als Konservierungsmittel für topisch eingesetzte Medikamente (z. B. Wundsalben, Nasen-, Augentropfen (Foster, 1965)), in Pflasterverbänden (Lovell and Staniforth, 1981) sowie zur lokalen Empfängnisverhütung eingesetzt (Meyer and Runnebaum, 1990). Bei letztgenannten Anwendungen kann die mögliche Anwendungsmenge als klein betrachtet werden und aufgrund von unerwünschten Nebeneffekten von BAC wie Kontaktdermatitis (Willis et al., 1988) kann der Verbrauch auch zurückgegangen sein.

In einer Produktrecherche wurden nur drei QAV als Wirksubstanz in Produkten dieser Kategorie gefunden. Eine der QAV gehört zu den BAC, eine ist zu den ATAS zu zählen und die letzte fällt unter keine der drei definierten Kategorien. Alle werden in Konzentrationen unter 5% eingesetzt (siehe Tabelle 4-7). Nach Informationen einer schweizerischen Laborkette mit 15 Filialen wird dort zur Händedesinfektion ein Produkt eingesetzt, das 0.1% BAC sowie Isopropanol und n-Propanol enthält (persönliche Mitteilung einer Mitarbeiterin).

Tabelle 4-7 In der Produktrecherche gefundene in Desinfektionsprodukten für die menschliche Hygiene verwendete QAV (Quelle: Bürgi et al., 2007)

Wirkstoff	Einteilung	CAS-Nr.	Anwendungs-konzentration	Anzahl Produkte
Benzalkoniumchlorid	BAC	8001-54-5	0.15–0.3%	1
Didecyldimethyl-ammoniumchlorid	DDAC	7173-51-5		1
Dimethylethylhexadecyl-ammoniummethylsulfat	ATAS	3006-10-8	≤ 1%	2
Undecylensäure Amidopropyltrimethyl-ammoniummethosulfat	Andere	94313-91-4	1–5%	2

Im Vergleich mit anderen Wirkstoffen, welche in diesem Bereich eingesetzt werden, wie den Alkoholen, sind die Verbrauchsmengen an QAV eher gering. Gemäss einer Studie in deutschen Spitälern (Gartiser et al., 2000) werden pro Spitalbett und Tag 1–10 mg QAV für die Händedesinfektion verwendet. Im ESD werden 4 mg pro Tag und Bett angegeben (van der Poel and Bakker, 2001). Mit 47'875 Krankenbetten in der Schweiz (BFS, 2005) ergibt sich ein gesamtschweizerischer Verbrauch an QAV von rund 20–200 kg/a. Schätzungen für den Verbrauch in Schweizer Spitälern reichen von 60–1400 kg/a (Bürgi et al., 2007). Aus dem schwedischen Chemikalienregister konnten die Verbrauchszahlen für PA 1 aus Datenschutzgründen nicht ermittelt werden. Es liess sich nur jeweils eine Obergrenze ableiten. Für DDAC-C10 beträgt diese 6000 kg/a, für BAC-C10–18 (CAS 68424-85-1) eine solche von 60 kg/a.

Wie aus Tabelle 4-1 hervorgeht, sind in der Schweiz für PA 1 mindestens 31 Produkte mit BAC und 23 Produkte mit DDAC registriert. Bei DDAC wird gemäss der verfügbaren Daten nur DDAC-C10 eingesetzt während bei BAC gemäss BAG-Produktregister 4 unterschiedliche Formulierungen zum Einsatz kommen. Anhand der verfügbaren Daten wurde für BAC und

DDAC ein Verbrauch von jeweils 10–1400 t/a geschlossen. Wie aus Tabelle 4-8 hervorgeht wurden als „Best Guess“ jeweils 100 t/a geschätzt. Für die Abschätzung der Verteilung auf die verschiedenen Kettenlängen wird angenommen, dass von jedem der 31 Produkte gleich viel eingesetzt wird. Ausgehend von Literaturangaben betreffend der Zusammensetzung der BAC-Gemische je CAS (siehe Tabelle 2-5) wird der Anteil von BAC-C12 als rund 49%, von BAC-C14 als 34%, von BAC-C16 als 14% und von BAC-C18 als 3% geschätzt.

Tabelle 4-8 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in PA 1 (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	10–1400	100		45	35	17	3
DDAC	10–1400	100	100				

4.2.2. Produktart 2: Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte im Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens

Diese Produktart umfasst eine heterogene Gruppe von Anwendungen und Produkten, so zum Beispiel Produkte für die private und professionelle Flächendesinfektion, Mittel zur Instrumentendesinfektion in der Medizin, Desinfektionsmittel für Wäschereien, Mittel für chemische Toiletten sowie Desinfektionsmittel für Badewasser. Diese Anwendungen werden im Folgenden getrennt betrachtet. In Belüftungs- und Kühlungsanlagen werden ebenfalls Biozide eingesetzt, diese Anwendung wird unter PA 11 besprochen.

In einer Produktrecherche wurden QAV in 48 in PA 2 verwendeten Produkten gefunden, womit sie zusammen mit den Alkoholen die häufigste Gruppe waren (Bürgi et al., 2007).

In Schweden betrug der Verbrauch von BAC und DDAC-C10 im Jahr 2004 55 t/a bzw. 13 t/a. Dies ist jeweils rund die Hälfte des gesamten bioziden Einsatzes (siehe Tabelle 4-4).

Tabelle 4-9 Verbrauch von DDAC und BAC in PA 2 (exkl. Desinfektionsmittel für Toiletten) in Schweden im Jahr 2004 (kg/a)

Gruppe	CAS	Menge (kg/a)
BAC-Gemisch	8001-54-5	3'000
BAC-Gemisch	61789-71-7	32'000
BAC-Gemisch	68391-01-5	3'100
BAC-Gemisch	68424-85-1	1'200
BAC-Gemisch	85409-22-9	110
BAC total*	–	55'000
DDAC-C10	7173-51-5	13'000
DDAC total	–	13'000

*: Das Total entspricht nicht der Summe der einzelnen CAS, da aus Vertraulichkeitsgründen für einige CAS keine Daten verfügbar waren.

Tabelle 4-10 In der Produktrecherche gefundene in Desinfektionsprodukten in PA 2 verwendete QAV (nur BAC und DDAC)

CAS-Nr.	Substanz	Anwendungskonzentration	Anzahl Produkte
139-08-2	BAC-C14		2
8001-54-5	BAC-Gemisch		5
61789-71-7	BAC-Gemisch	0.25–4%	6
63449-41-2	BAC-Gemisch		2
68391-01-5	BAC-Gemisch		8
68424-85-1	BAC-Gemisch		2
85409-22-9	BAC-Gemisch	0.05–1%	2
7173-51-5	DDAC-C10	0.25–4%	16

4.2.2.1. Private und professionelle Flächendesinfektion

Diese Produkte werden zur Desinfektion von Wänden, Böden und anderen Oberflächen verwendet. Mögliche Anwendungen im Privatbereich sind Putzmittel mit antimikrobieller oder desinfizierender Wirkung oder Desinfektionsmittel für Toiletten. Professionelle Anwendungen

entfallen grösstenteils auf Einrichtungen des Gesundheitssektors wie Spitäler und Praxen. Dadurch soll die Ausbreitung von Infektionen verhindert werden. Die Desinfektion von Arbeitsflächen in der Lebensmittelindustrie fällt unter PA 4.

Aus 673 im deutschen Gesundheitsdienst eingesetzten Produkten zur Flächen-, Instrumenten-, Wäsche, Haut- und Händedesinfektion enthielten 195 Produkte zur Flächendesinfektion QAV, oft in Verbindung mit Aldehyden (Eickmann et al., 2007). Gemäss Lassen et al. (2001) wurden 1998 in Dänemark zwei BAC (CAS 68424-85-1 und 85409-22-9) in Konzentrationen von 2.5% bzw. 0.05% in Produkten für den Privatgebrauch eingesetzt. Es ist jedoch anzunehmen, dass weitere Substanzen, welche im professionellen Bereich angewendet werden, auch in Mitteln für den Privatgebrauch verwendet werden. In professionellen Anwendungen kommen verschiedene BAC und DDAC als Wirksubstanzen zum Einsatz (siehe Tabelle 4-11.), so z. B. Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid (CAS 139-08-2) (Lassen et al., 2001).

Tabelle 4-11 Substanzen in professionellen Desinfektionsmitteln.

CAS-Nr.	Substanz	Konz. [%] in Produkten	Quelle
139-08-2	Benzyl-dimethyltetradecylammoniumchlorid	3	Lassen
61789-71-7	Benzyl-dimethylkokosalkylammoniumchlorid	1, 6–10	Lassen, Bürgi
63449-41-2	Alkyl(C8–18)-benzyl-dimethylammoniumchlorid	2.5–10	Lassen
68391-01-5	Alkyl(C12–18)-benzyl-dimethylammoniumchlorid		Bürgi
68424-85-1	Alkyl(C12–16)-benzyl-dimethylammoniumchlorid	3–8.95	Lassen
68424-95-3	Di(C8–10)alkyl-dimethylammoniumchlorid	2.5	Lassen
7173-51-5	Didecyl-dimethylammoniumchlorid	2.5	Lassen, Bürgi
8001-54-5	Alkylbenzyl-dimethylammoniumchlorid		Bürgi
85409-22-9	Alkyl(C12–14)-benzyl-dimethylammoniumchlorid	0.5–20	Lassen

Von Seiten der Hersteller wird eine Abwechslung bei den verschiedenen Desinfektionsmitteln empfohlen. So soll beispielsweise zwei Wochen lang ein QAV-basiertes, dann ein Tag lang ein Peroxid-basiertes Desinfektionsmittel verwendet werden, worauf das Ganze wiederholt wird (PMT, 2007). Nach Informationen einer schweizerischen Laborkette mit 15 Filialen wird dort zur täglichen Flächendesinfektion ein Produkt eingesetzt, das 20% BAC sowie 1-Phenoxypropan-2-ol, 2-Phenoxypropanol, nicht-ionische Tenside und Phosphonate enthält. Es wird nicht zwischen verschiedenen Produkten abgewechselt (persönliche Mitteilung einer Mitarbeiterin). Gemäss Produktbeschreibung wird je nach Einwirkzeit eine Konzentration von zwischen 0.25–2% Konzentrat in der Reinigungslösung angegeben. Ähnliche Verdünnungen des Konzentrats werden auch von andern Herstellern empfohlen. Eine vollständige Benetzung, auf die gemäss Hersteller zu achten ist, wird mit rund 40 ml/m² erreicht. Pro Reinigungsgang werden folglich rund 20–320 mg/m² verwendet. Die Nettogeschossfläche des Klinikums 1 des Universitätsspitals

Basel beträgt rund 50'000 m². Da dieses Spital überdurchschnittlich gross ist, wird das Klinikum allein als durchschnittliche Grösse für Schweizer Spitäler angenommen. Für die 345 Spitäler in der Schweiz (BFS, 2005) beträgt die Nettogeschossfläche somit rund 17 Mio. m². Im Kanton Solothurn beträgt die Gebäudefläche der Spitäler rund 250'000 m². Unter der Annahme von durchschnittlich vierstöckigen Gebäuden und unter Berücksichtigung des Anwohneranteils des Kantons Solothurn an der Schweizer Bevölkerung von 3.3%, ergibt sich eine Geschossfläche von rund 30 Mio. m² für die Schweiz. Wie aus Tabelle 4-5 hervorgeht, sind rund in der Hälfte aller Produkte für die Flächendesinfektion QAV enthalten. Anhand dieser Zahlen und unter der Annahme einer täglichen Reinigung lässt sich ein QAV-Verbrauch zur Flächendesinfektion in Spitälern als 60–700 t/a abschätzen. Da vor allem die Oberflächen in Risikobereichen mit QAV-haltigen Desinfektionsmitteln gereinigt werden, könnten die effektiv eingesetzten Mengen geringer sein.

Im Emission Scenario Document (ESD) wird für den Gesundheitssektor ein Verbrauch von 7 ml (5 ml für Boden und Spülbecken, 2 ml für Toiletten) Desinfektionsmittel pro Tag und Einwohner angenommen (van der Poel and Bakker, 2001). Für die Schweiz ergäbe sich daraus ein Desinfektionsmittelverbrauch von 19 Mio. l/a bzw. 19'000 t/a. Unter der Annahme, dass aufgrund der Tatsache des hohen Anteils von QAV in Produkten (siehe Tabelle 4-5) etwa zur Hälfte eingesetzt werden und dass die durchschnittlichen QAV-Konzentration in der Flächendesinfektionslösung etwa 0.05–0.5% betragen ergibt sich ein QAV-Verbrauch von 5–50 t/a. Zum Desinfektionsmittelverbrauch wurden von den meisten kontaktierten Spitälern keine Angaben zur Verfügung gestellt. Nur für ein Spital waren die Daten erhältlich. In diesem Fall wurden für 180 Betten ca. 10.3 t/a Desinfektionsmittel (exkl. Hautdesinfektion) verbraucht. Mit 47'875 Krankenbetten in der Schweiz (BFS, 2005) ergibt sich ein gesamtschweizerischer Verbrauch an Flächendesinfektionsmitteln von rund 2'700 t/a. Mit den gleichen Überlegungen wie oben, resultiert daraus ein QAV-Verbrauch von rund 0.7–7 t/a.

In Österreich wurden die Konzentrationen von verschiedenen QAV im Abwasser zweier Spitäler ermittelt. Spezifische Angaben zu den Spitälern wie die Bettenanzahl wurden keine gemacht. Für Spital 1 wird die Konsenswassermenge mit 350 m³/d (0.13 Mio. m³/a), für Spital 2 der Wasserverbrauch mit 1.2 Mio. m³/a (Gans et al., 2005). Die aus diesen Angaben berechneten Frachten der einzelnen Substanzen sind in Tabelle 4-12 angegeben. Anhand der Anzahl Spitäler auf die Schweiz umgelegt ergeben sich Mengen von 170–690 t/a BAC und 4–9 t/a DDAC-10.

Tabelle 4-12 Mengenabschätzung mittels Messungen in zwei österreichischen Spitalabwässern

Substanz	Konz. Spital 1 (µg/l)	Konz. Spital 2 (µg/l)	Fracht Spital 1 (kg/a)	Fracht Spital 2 (kg/a)
BAC-C12	2'800	1'140	360	1'400
BAC-C14	1'100	480	140	580
BAC-C16	27	27	3	33
BAC-C18	1.5	2.4	0.2	3
DDAC-C10	210	10	27	12
DDAC-C18	0.35	0.2	0.04	0.2

Kümmerer et al. (1997) haben anhand von 24-Stunden-Sammelproben die Frachten von BAC (Summe von BAC-C12 und BAC-C14) im Abwasser von fünf europäischen Spitälern bestimmt (siehe Tabelle 4-13). Dabei waren die um über einen Faktor zehn höheren BAC-Frachten im österreichischen Spital auffällig. Anhand der Anzahl Spitäler und Spitalbetten umgerechnet auf die Schweiz ergeben sich Frachten von 0.9–310 t/a bzw. 0.2–17 t/a BAC. Da die eingesetzten QAV nicht zu 100% ins Abwasser gelangen (siehe Abschnitt 5.2.2.1) ist der Verbrauch leicht höher als die Frachten im Abwasser.

Tabelle 4-13 Berechnete Frachten von BAC-C12–14 im Abwasser von europäischen Spitälern (Quelle: Kümmerer et al., 1997)

Bezug	Brüssel	Utrecht	Graz	Bologna	Freiburg
Gesamtfracht Spital (kg/a)	2.6	7.0	909	3.6	29.0
Fracht pro Bett (g/a)	15.0	8.2	362	4.5	21.5

Ein Vertreter einer Schwimmbadzubehör-Firma bezeichnet QAV als häufig in Flächendesinfektionsmitteln vorkommende Substanzen. Gemäss seinen Angaben benötigen die rund 500 Hallenbäder in der Schweiz im Durchschnitt pro Jahr je ca. 50–100 Liter Konzentrat. Demnach werden dort ungefähr 25–50 t/a Flächendesinfektionsmittel (also exkl. Wasserdesinfektion) verwendet. Weiter würden die rund 500 öffentlichen Freibäder weniger Desinfektionsmittel benötigen als Hallenbäder. Die Konzentration des Wirkstoffs bei der Anwendung wurde als 0.1–1% angegeben (persönliche Mitteilung eines Firmenvertreters). Beim betreffenden Produkt sind die Inhaltskonzentrationen als jeweils <10% eines BAC-Gemischs und DDAC-C10 angegeben. Unter der Annahme von jeweils 5–10% im Produkt ergibt sich ein Verbrauch von BAC und DDAC-C10 von jeweils rund 1–5 t/a für die Flächendesinfektion von öffentlichen Schwimmbädern.

Putzmittel, welche als „antibakteriell“ angepriesen werden, haben teilweise die gleichen Inhaltsstoffe wie konventionelle Putzmittel. Wenn im Privatbereich spezielle biozide Wirkstoffe eingesetzt werden, sind es meist QAV (SKW, 2006). Es wurde angenommen, dass im öffentlichen Sektor deutlich mehr QAV eingesetzt werden als im privaten Bereich.

Bürgi et al. (2007) schätzten den Verbrauch von QAV für Flächendesinfektion (privat und professionell) auf knapp 50 t/a. Lassen et al. (2001) schätzten den Verbrauch von QAV in dieser Kategorie auf 9.8 t/a für Dänemark 1998, was auf die Schweiz hochgerechnet etwa 13 t/a entspricht (Faktor 1.3). Bezogen auf die Schweiz anhand der Einwohnerzahl auf die Schweiz ergeben sich auf den schwedischen Verbrauchsmengen (siehe Tabelle 4-9) ein Einsatz von rund 45 t/a BAC und 10 t/a DDAC für PA 2, wovon die Flächendesinfektionsmittel des grössten Teil ausmachen. Wie aus Tabelle 4-14 hervorgeht, sind Bereiche der aufgrund der unterschiedlichen Ansätze geschätzten Verbrauchsmengen von BAC und DDAC sehr gross. Als „Best Guess“ für BAC und DDAC wurden Mengen von 40 t/a bzw. 10 t/a abgeschätzt.

Tabelle 4-14 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Flächendesinfektionsmitteln (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	1'000–700'000	40'000		19'000	13'000	7'000	1'000
DDAC	1'000–300'000	10'000	10'000				

4.2.2.2. Desinfektion von medizinischen Instrumenten

Desinfizierende Lösungen werden gebraucht, um chirurgische Instrumente nach dem Gebrauch zu entkeimen. Die Geräte werden in die Lösungen getaucht, um das Reinigungspersonal zu schützen und die Ausbreitung von Infektionen zu verhindern.

In diesem Anwendungsgebiet kommen viele verschiedene Mittel zum Einsatz. Als Wirksubstanz kommen verschiedene QAV in Frage, so um Beispiel die im vorhergehenden Kapitel erwähnten. Wie aus Tabelle 4-5 hervorgeht, enthalten rund die Hälfte der im Desinfektionsmittelverzeichnis aufgeführten Mittel QAV. Über die in der Instrumentendesinfektion in der Schweiz eingesetzten Mengen konnten keine direkten Angaben ermittelt werden. Im ESD für diese Anwendung wird mit einem Verbrauch von 250 kg/a Wirkstoff pro Krankenhaus gerechnet (van der Poel and Bakker, 2001). Hochgerechnet auf die 345 Krankenhäuser in der Schweiz ergibt sich ein Verbrauch von 86 t/a. Der grösste Anteil davon entfällt aber wahrscheinlich auf Alkohole, da diese in deutlich höheren Konzentrationen als QAV eingesetzt werden. Es wurde angenommen, dass QAV in der Hälfte der Desinfektionsmittel vorhanden sind (siehe Tabelle 4-5) und in den Produkten in einer durchschnittlichen Konzentration von 0.5% vorliegen. Somit ergibt sich ein Verbrauch von rund 0.2 t/a. Gemäss dänischem Biozidininventar liegt der Verbrauch an Wirkstoffen jedoch bei 0.1–1 t/a (Lassen et al., 2001). Bürgi et al. (2007) schätzte den Verbrauch von QAV in diesem Bereich für die Schweiz auf 3.3 t/a. Der Verbrauch von QAV für die Desinfektion von medizinischen Instrumenten wurde als bedeutend kleiner eingeschätzt als für die Flächendesinfektion. In der Produktrecherche wurden ein Produkt mit DDAC-C10 und eines mit DDAC-C10 plus BAC-Gemisch gefunden. Aus den Einträgen ins BAG-Produktregister lassen sich keine klaren Angaben machen, da diese Anwendung zusammen mit den Flächendesinfektionsmitteln geführt wird. Aufgrund der höheren Präsenz in den gefundenen Produkten wird der Verbrauch von DDAC-C10 als höher abgeschätzt als für BAC (siehe Tabelle 4-15).

Tabelle 4-15 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV zur Desinfektion von medizinischen Instrumenten (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	50–3'000	200		90	70	30	10
DDAC	50–3'000	500	500				

4.2.2.3. Schwimmbäder

Wasserdesinfektionsmitteln enthalten meist Chlor, Chlordioxid oder Ozon als Wirkstoffe, QAV kommen hier nicht zum Einsatz. Private Anwender verwenden teilweise neben den üblichen Wasserdesinfektionsmitteln zusätzlich Algizide, welche QAV enthalten.

Gemäss dem Verband der Österreichischen Umweltberatungsstellen sind QAV die im Handel am häufigsten angebotenen Algizide für private Swimmingpools. Auch „Überwinterungsmittel“ enthalten ebenfalls meist QAV. Als der wichtigste Vertreter dieser Gruppe wird BAC angegeben (Kainz et al., 2004). Neben QAV werden auch Polyoxiiminosäuren und Kupfersulfat als Algizide verwendet (OECD, 2004). Neben in privaten und öffentlichen Swimmingpools werden BAC und DDAC – zumindest in den USA – auch für dekorative Brunnen und Teiche verwendet (US EPA, 2006a; US EPA, 2006b).

Im BAG-Produktregister sind 28 Produkte mit BAC und 23 Produkte mit DDAC-C10 enthalten. Die Produkte werden als Algizide sowohl im Wasser als auch rund um die Pools verwendet. In der Produktrecherche wurden Produkte mit in Tabelle 4-16 beschriebenen Anwendungen gefunden. Es sind dabei beide oben beschriebenen Anwendungsarten zu finden.

Tabelle 4-16 In der Produktrecherche gefundene in PA 2.02 verwendete QAV (nur BAC und DDAC)

CAS-Nr.	Substanz	Anwendungsbeschreibung
63449-41-2	BAC-Gemisch	Umkehrosmose, Wasserbehandlung, “controlling slime-forming and sulfate-reducing bacteria and algae”
68391-01-5	BAC-Gemisch	Algenbekämpfungsmittel
68391-01-5	BAC-Gemisch	Algenbekämpfung im Schwimmbadwasser
68391-01-5	BAC-Gemisch	Moosentferner
68391-01-5	BAC-Gemisch	Überwinterung von Freibädern
7173-51-5	DDAC-C10	Algenbekämpfung im Schwimmbadwasser
7173-51-5	DDAC-C10	Moosentferner

Bei Messungen von DDAC und BAC im Abwasser in Österreich wurden keine bedeutenden Unterschiede gefunden zwischen Quartieren mit vielen und Quartieren mit wenigen privaten Swimmingpools. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Frachten aus privaten Swimmingpools vergleichsweise klein sind (Gans et al., 2005). In der österreichischen Studie wurde zudem festgestellt, dass das Abwasser des betrachteten Schwimmbads nur gering mit QAV belastet war (bis 0.02 µg/l DDAC bzw. 0.11 µg/l BAC), während das Abwasser eines Wellness-Centers wesentlich stärker belastet war (um 18 µg/l DDAC-C10 bzw. 61 µg/l BAC). Möglicherweise werden dort QAV-haltige Desinfektions- und Reinigungsmittel eingesetzt. Diese Anwendung ist der Flächendesinfektion zuzuordnen (siehe Abschnitt 4.2.2.1). Die berechneten Frachten betragen für das Hallenbad rund 0.2 g/Jahr DDAC-C10 und 1.5 g/a BAC. In diesem Hallenbad wurden offensichtlich weder in Flächendesinfektionsmitteln noch in Algiziden relevante Mengen von QAV eingesetzt.

Der Bedarf an QAV für private Swimmingpools wird durch Vertreter einer Schwimmbad-zubehör-Firma als wesentlich höher als für öffentliche Schwimmbäder eingeschätzt. In der Schweiz gibt es schätzungsweise 50'000 private Swimmingpools. Dort werden vor allem Desinfektionsmittel zur Wasseraufbereitung und teilweise auch Algizide eingesetzt, welche meist QAV enthalten. Auch Freibäder verwenden teilweise Algizide. Bei Hallenbädern kommen

Algizide nur in Ausnahmefällen zum Einsatz, insbesondere wenn das Hallenbad über grosse Scheiben verfügt, so dass viel Sonnenlicht eintritt. Ein öffentliches Schwimmbadbecken fasst im Durchschnitt 1000–5000 m³ Wasser.

Der Algizideinsatz wird als allgemein 2 ml/m³ angegeben. In der Produktbeschreibung für ein Produkt zur Algenbekämpfung im Schwimmbadwasser wird ein wöchentlicher Einsatz von 2 Litern auf 500 m³ Wasser empfohlen, was der doppelten Konzentration entspricht. Der Totalgehalt an QAV wird auf dem Sicherheitsdatenblatt als 10–25% angegeben. Für eine Bottom-Up-Abschätzung werden 50'000 private Swimmingpools mit einem durchschnittlichen Volumen von 50 m³ Wasser, ein Einsatz während des Sommerhalbjahrs und ein Marktanteil von 20% angenommen. Dies ergäbe einen Verbrauch von rund 10–60 t/a QAV. In zwei Produkten der gleichen Firma ist ein BAC-Gemisch in Konzentrationen von 2.5% bzw. 7.5% enthalten. Bezieht man dieselbe Abschätzung auf diese Produkte, ergäbe sich ein BAC-Verbrauch von 3–20 t/a.

Aufgrund der Messungen in Österreich, bei denen aus Quartieren mit vielen Swimmingpools keine signifikant grösseren Frachten festgestellt wurden, und aufgrund des Gesamtverbrauchs in PA 2 in Schweden wird der effektive Verbrauch eher am unteren Ende des abgeschätzten Bereichs von 3–40 t/a für BAC und 1–20 t/a für DDAC erwartet. Da BAC sowohl in der BAG-Produkt Datenbank als auch in der Produktrecherche häufiger gefunden wurden, wurde mit 5 t/a ein höherer Verbrauch angenommen als für DDAC mit 2 t/a (siehe Tabelle 4-17).

Tabelle 4-17 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Schwimmbädern (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	3'000–40'000	5'000		2'300	1'700	800	200
DDAC	1'000–20'000	2'000	2'000				

4.2.2.4. Klimaanlage

Für den spezifischen Fall der Auto-Klimaanlagen konnten Angaben zu den eingesetzten Wirkstoffen ermittelt werden: Gemäss Aussagen eines Vertreters des SKW werden BAC, o-Phenylphenol und 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol als biozide Wirkstoffe eingesetzt (P. Eichenberger, persönliche Mitteilung). Auch gemäss Desinfektionsmittelliste des BAG wird ein Produkt mit QAV verwendet. Der SKW schätzt, dass für die Autoklimaanlagen ca. 5–10 t Biozidprodukte mit einem Wirkstoffgehalt von deutlich unter 1% (typisch 0.1%) eingesetzt werden. Insgesamt dürfte die eingesetzte QAV-Menge somit nur rund 1–10 kg/a betragen.

Eine Firma welche für Luftreinigung und Hygiene in Kanälen und Lüftungen zuständig ist, benötigt nach eigenen Angaben ca. 50–60 l/a Desinfektionsmittelprodukte. In der Schweiz existieren ca. 10–15 solche Firmen. Somit ergäbe sich ein Gesamtverbrauch von nur ca. 500–900 l/a. Unter der Annahme eines typischen Wirkstoffgehalts von 0.1% und einem Marktanteil von QAV zwischen 10% und 50% ergibt sich eine Menge von weniger als 1 kg/a. Auch wenn die Angaben der Firma vielleicht nicht sehr repräsentativ sind, wird ein deutlich höherer Verbrauch als unwahrscheinlich erachtet. Aufgrund der im Vergleich zu andern Anwendungen vernachlässigbaren Anwendungsmengen, wurden Klimaanlage in der Stoffflussanalyse nicht näher betrachtet.

4.2.2.5. Chemische Toiletten

Desinfektionsmittel werden bei chemischen Toiletten zur Reinigung und zur Kontrolle des Bakterienwachstums eingesetzt. Chemische Toilette sind häufig mobil und werden in Bussen, Zügen, Booten, Campern und an anderen Orten, wo kein Anschluss an die Kanalisation besteht, eingesetzt.

Gemäss (Lassen et al., 2001) wird ein Benzalkoniumchlorid (CAS 85409-22-9) mit Konzentrationen von 10–15% im Endprodukt eingesetzt. Der Verbrauch wurde anhand des Verbrauchs pro Camper und der pro Camper eingesetzten Menge auf 3–15 t/a geschätzt für Dänemark 1998. Bezogen auf die Schweiz der Einwohnerzahl würde der Verbrauch rund 4–20 t/a betragen. Die Anzahl chemischer Toiletten in Campern könnte in der Schweiz jedoch geringer sein als in Dänemark. Die Anzahl der Toiletten in Zügen, Bussen, Booten, Familiengärten oder SAC-Hütten wurde als vergleichbar angenommen. In Bürgi et al. (2007) wurden die Gesamtmengen von Bioziden in diesem Bereich als sehr gering eingestuft.

In Schweden betrug der Verbrauch von BAC in „sanitation agents for toilets“ im Jahr 2004 rund 1.3 t/a, wovon über 90% von einem bestimmten BAC-Gemisch ausgemacht wurde. Es wurden keine DDAC für diese Anwendung verwendet in Schweden (siehe Tabelle 4-18).

Tabelle 4-18 Verbrauch von DDAC und BAC für chemische Toiletten in Schweden im Jahr 2004

Gruppe	CAS	Menge (kg/a)
BAC-Gemisch	61789-71-7	1'200
BAC total*	–	1'300
DDAC total	–	0

*: Das Total entspricht nicht der Summe der einzelnen CAS, da aus Vertraulichkeitsgründen für einige CAS keine Daten verfügbar waren.

Die Abschätzungen für Dänemark wurden als eher hoch eingestuft und die aufgrund der schwedischen Verbrauchsdaten abgeleiteten Verbrauchsmengen von rund 1 t/a BAC als realistisch angesehen. Der in Tabelle 4-19 angegebene Unsicherheitsbereich bezieht sich auf die minimalen und maximalen Abschätzungen anhand der verfügbaren Daten.

Tabelle 4-19 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV für chemische Toiletten (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	<1'000–20'000	1'000		470	340	160	30
DDAC	–	0					

4.2.2.6. Wäschereien

In Wäschereien können QAV als Tenside in Weichspülern, als Desinfektionsmittel oder als Topfschutzmittel in Waschmitteln eingesetzt werden. Zudem besteht die Möglichkeit eines Eintrags von QAV aus verschmutzter Wäsche, z. B. bei Spitalwäsche. Als biozider Einsatz gelten

nur die Verwendung in Desinfektionsmitteln oder Topfschutzmitteln, wobei letztere unter die PA 6 fällt.

Laut der dänischen Studie (Lassen et al., 2001) finden sich keine Hinweise, dass QAV in Wäschereien zum Einsatz kommen. Auch in einer Produktrecherche konnten keine Hinweise auf einen Einsatz gefunden werden. Im schwedischen Chemikalienregister ist ein Verbrauch von 20 t/a DDAC und 0.2 t/a BAC in Spülmitteln für Textilien enthalten. Unter dem Industrial Code „Waschen und Trockenreinigung von Textilien und Lederwaren“ ist ein Verbrauch von 0.5 t/a DDAC und 0.04 t/a BAC angegeben. Während erstere Anwendung als nicht-biozider Einsatz aufgeführt ist, ist bei letzterer der Einsatzzweck nicht ganz klar.

Im Rahmen einer österreichischen Studie (Gans et al., 2005) wurden im Abwasser von Wäschereien relativ hohe Konzentrationen verschiedener DDAC und BAC bis zu 2.1 mg/l (für BAC-C12) gemessen. Für die betrachtete Kleinstadt machten die Frachten von DDAC und BAC aus den Wäschereien 43% bzw. 73% des Gesamteintrags in die Kläranlage aus. Gemäss Angaben der beprobten Wäscherei wurden keine QAV-haltigen Reinigungsmittel eingesetzt, die Quelle der hohen Frachten blieb unklar. Gemäss Informationen durch einen schweizerischen Industrievertreter werden in Wäschereien nebst Esterquats auch andere QAV eingesetzt (O. Gans, Umweltbundesamt Wien, persönliche Mitteilung). Gemäss eigenen Angaben verwendet ein grosses Unternehmen, welches unter anderem Wasch- und Reinigungsmittel herstellt, in diesen Produkten weder BAC noch DDAC (R&D Konsultant dieser Firma, persönliche Mitteilung). Eine Verwendung von QAV wird in Produkten für Industrie und Gewerbe als möglich erachtet.

Aus den bei den beiden österreichischen Wäschereien wurden Rückschlüsse auf eingesetzte Mengen an QAV gemacht. Für die Wäscherei 1 (W1), von welcher die Messwerte für die Bilanzierung der Kleinstadt verwendet wurden, wurde ein Wäsche-Durchsatz von 36 t/d angegeben, für die Wäscherei 2 (W2) 42 t/d. Die Wäsche stammte aus Spitälern, der Hotellerie sowie aus Industrie und Gewerbe. Während der Wasserverbrauch für W1 mit 780 m³/d aufgeführt ist, benötigt W2 500 m³/d Wasser. Die in Tabelle 4-20 angegebenen Frachten für W1 wurden der Studie entnommen, in der die Frachten bezogen auf 30'000 Einwohner angegeben sind. Diese liegen rund 20% höher als für die Wäscherei an sich. Durch den höheren Wäschedurchsatz in W2 entspricht die Fracht da gerade derjenigen von einer Kleinstadt mit 30'000 Einwohnern. Die anhand der Messungen in W2 berechneten Frachten sind zwischen einer und fast drei Grössenordnungen kleiner anhand der Werte von W1. So ergibt sich anhand der Einwohner auf die Schweiz umgerechnet eine Fracht von BAC von 4.5 t/a bzw. 235 t/a über alle Anwendungsarten in Wäschereien. Für DDAC betragen die Frachten 0.5 t/a bzw. 15 t/a.

Tabelle 4-20 Mengenabschätzung mittels Messungen in zwei österreichischen Wäschereien

Substanz	Konz. Wäscherei 1 (µg/l)	Konz. Wäscherei 2 (µg/l)	Fracht Wäscherei 1 (kg/a)*	Fracht Wäscherei 2 (kg/a)
BAC-C12	2'100	69	720	13
BAC-C14	620	24	210	4.4
BAC-C16	21	2.1	7.2	0.4
BAC-C18	11	1.3	3.8	0.2
DDAC-C10	64	8.1	22	1.5
DDAC-C12	88	0.35	30	0.06
DDAC-C14	7.7	<0.11	2.7	<0.02
DDAC-C16	6.9	0.4	2.4	0.07
DDAC-C18	9.5	1.5	3.3	0.3

*: Bezogen auf 30'000 Einwohner

Da die in Wäschereien eingesetzten QAV praktisch zu 100% ins Abwasser gelangen, entsprechen die Frachten etwa dem Verbrauch. Anhand der aus den österreichischen Messungen berechneten Frachten kann ein Verbrauch von 4–250 t/a BAC und <1–20 t/a DDAC für die Schweiz abgeschätzt werden. Im BAG-Produktregister ist nur ein Produkt vorhanden, das zur Desinfektion von Wäsche eingesetzt wird. Es enthält 0.14% DDAC-C10 und wird als „Textilerfrischer“ beschrieben. In der Produktrecherche wurde kein Produkt mit QAV gefunden, welches in diesem Bereich eingesetzt wird. Es wurde daher geschätzt, dass nur ein geringer Prozentsatz des Verbrauchs in Wäschereien auf die Textildesinfektion zurückgeht. Für die Stoffflussanalyse wurde ein Anteil von weniger als 5% angenommen. Die Aufteilung auf die verschiedenen BAC-Substanzen wurde anhand der Anzahl und Zusammensetzung der in PA 2.05 (andere Biozidprodukte in PA 2) gelisteten Produkte gemacht (siehe Tabelle 4-21). Die in W1 gefundenen längerkettigen DDAC wurden als nicht aus Wäschedesinfektionsmitteln kommend eingestuft.

Tabelle 4-21 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Wäschedesinfektionsmitteln (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	100–5'000	500		230	170	80	20
DDAC	20–1'000	100	100				

4.2.3. Produktart 3: Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich

Biozidprodukte kommen im Veterinärbereich zur Reinigung und Desinfektion von Stallungen, Transportmitteln, Brutplätzen, Stiefeln und Schuhen, Melkausrüstung, zur Desinfektion direkt am Tier (z. B. Euter, Zitzen) sowie in Fischzuchten zum Einsatz (van der Poel and Bakke, 2002). Dabei werden die gleichen oder ähnliche Mittel und Wirksubstanzen verwendet wie bei der Desinfektion im Humanbereich (siehe PA 1 & 2).

Die angefragten Organisationen wissen nicht oder nur teilweise Bescheid über den Einsatz von Desinfektionsmitteln im Allgemeinen oder QAV im Speziellen. Angefragte Firmen bezeichnen die Menge an Desinfektionsmitteln im Veterinärbereich allgemein als gering. Mengenmässig dürfte für QAV die Desinfektion von Stallungen und Transportmitteln sowie der Melkausrüstung von Bedeutung sein. Diese beiden Anwendungsgebiete werden im Folgenden genauer betrachtet. Zur Desinfektion von Zitzen und Euter werden hauptsächlich Iod-haltige Mittel verwendet, QAV haben hier kaum eine grössere Bedeutung (Kaiser et al., 1998).

In Folge der Ausbreitung der Vogelgrippe oder anderen übertragbaren Tierkrankheiten könnte es in Europa zu einem vermehrten Verbrauch von Desinfektionsmitteln gekommen sein, vor allem wegen der häufigeren Desinfektion von Schuhen und Stiefeln sowie Bestellungen. Dow lobte zu diesem Zweck Glutaraldehyd-haltige Produkte aus (Dow, 2005), ein gesteigerter Einsatz von QAV ist jedoch ebenfalls nicht auszuschliessen.

Im BAG-Produktregister (siehe Tabelle 4-1) sind in PA 3 28 Produkte mit DDAC-C10 und 32 Produkte mit verschiedenen BAC-Mischungen enthalten. Aus dem schwedischen Chemikalienregister konnten für PA 3 keine Verbrauchsmengen herausgelesen werden. Der unter dem Industrial Code „Agriculture, hunting and related service activities“ laufende Verbrauch konnte jedoch für BAC als 340 kg/a und für die Summe aller QAV-Typen als 680 kg/a ermittelt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieser Verbrauch auch für PA 3 in Schweden zutrifft. Da es keine Hinweise auf einen relevanten Einsatz von ATAS in dieser PA gibt, ist die Menge der DDAC wohl nahe bei der aus den Daten hervorgehenden Obergrenze von 340 kg/a. In Kalifornien wurden 2005 gemäss PAN-Datenbank 330 kg/a DDAC-C10 und 2'400 kg/a von drei verschiedenen BAC-Gemischen eingesetzt (PAN, 2006).

4.2.3.1. Desinfektion von Stallungen und Transportmitteln

Chemische Desinfektion wird vor allem in Ställen, die intensiv und keimträchtig genutzt werden und in deren Besetzung häufig wechselt, verwendet. Die Desinfektion soll präventiv die Ausbreitung von Krankheiten unterbinden. Die Hauptanwendungen sind die Geflügelhaltung, insbesondere bei Masthähnchen sowie die Schweinezucht. Gemäss Aussagen von Herstellern wird zu etwa 60% in der Geflügel- und zu 40% in der Schweinehaltung verwendet (Kaiser et al., 1998). Der Einsatz von QAV zur Gewährleistung der Hygiene in der Geflügelzucht wird auch in einer aktuellen US-Studie bestätigt (Tezel et al., 2007).

Verschiedene BAS und DDAS kommen in Stalldesinfektionsmitteln zum Einsatz (CAS 63449-41-2, 61789-71-7, 7173-51-5, 8001-54-5 und weitere). QAV-Konzentrationen in den Endprodukten variieren von 0.5 bis 3.6% (Kaiser et al., 1998; Lassen et al., 2001; Bürgi et al., 2007).

Kaiser et al. (1998) schätzen aufgrund von Befragungen und Auswertungen von Produktzusammensetzungen den Verbrauch an Stalldesinfektionsmitteln für Deutschland auf 860 t/a. Darin enthalten sind 45 t/a QAV, wovon 37 t/a auf DDAC-C10 (CAS 7173-51-5) und 8 t/a auf verschiedene BAC entfallen.

Anhand von aktuellen und historischen landwirtschaftlichen Kenngrössen für die Schweiz und Deutschland kann eine Abschätzung der Verbräuche für die Schweiz gemacht werden: Die Schweiz verfügte 2005 über 64'000 landwirtschaftliche Betriebe, wovon 37'000 Milchkühe und 12'000 Schweine hielten. Der Bestand belief sich auf insgesamt 621'000 Milchkühe und 1.6

Millionen Schweine (Bundesamt für Statistik, 2007). Zudem betrug 2003 in der Schweiz der Bestand an Hühnern 7.4 Millionen Stück (HLS, 2006). Im Jahr 1997 wurden in Deutschland 5.1 Millionen Milchkühe und 23.7 Millionen Schweine gehalten. Die der Betriebe mit Milchkühen und Schweinen belief sich in diesem Jahr auf je 180'000 (Bundesamt für Statistik, 2007). Der Bestand an Hühnern betrug 1999 in Deutschland 80 Millionen Stück (Trei, 2002).

Für DDAC war der Verbrauch in Deutschland rund 280 mg pro Huhn und 620 mg pro Schwein und Jahr. Für BAC war der Verbrauch entsprechend rund 60 mg pro Huhn und 140 mg pro Schwein und Jahr. Anhand dieser Zahlen, der aktuellen Nutztierbestände und unter der Annahme eines konstanten Verbrauchstrends pro Tier ergibt sich für die Schweiz ein Verbrauch von DDAC-10 von rund 2 t/a für die Desinfektion bei Hühnern und 1 t/a bei Schweinen. Für verschiedene BAC ergibt sich analog ein Verbrauch rund 400 kg/a bzw. 200 kg/a.

Der Bestand an Milchkühen, Schweinen und Hühnern lag 2004 in Schweden (Jahr der Daten aus der Chemikaliendatenbank) bei 400'000, 1.8 Millionen bzw. 12.7 Millionen (Statistics Sweden, 2006). Der Bestand an Milchkühen ist somit in der Schweiz in den verglichenen Jahren 50% höher, während er bei den Schweinen etwa gleich und bei den Hühnern um 40% geringer ist. Wird für Schweden dasselbe Verbrauchsverhältnis von Stall- und Transportmitteldesinfektion zu Desinfektion von Melkausrüstung von 45 t/a zu 80 t/a (siehe unten) angenommen, ergibt sich ein Verbrauch von je rund 120 kg/a für DDAC und BAC für die Desinfektion von Stallungen und Transportmitteln in Schweden. Zieht man den kleineren Bestand an Hühnern in der Schweiz in Betracht, ergeben sich Anwendungsmengen von je rund 100 kg/a.

Im Jahr 2002 lag in Kalifornien der Bestand von Milchkühen, Schweinen und Hühnern bei 1.6 Millionen, 163'000 bzw. 65 Millionen (USDA, 2002). Der Nutztierbestand war im Vergleich zur Schweiz bei Kühen und Hühnern um einen Faktor 2.5 bzw. 9 höher, während er bei den Schweinen zehnmal geringer ist. Unter derselben Annahme für den Anteil am QAV-Verbrauch von Stall- und Transportmitteldesinfektion an PA 3 wie oben, ergibt sich in diesem Bereich ein Verbrauch von 120 kg/a DDAC-C10 und 860 kg/a BAC für Kalifornien. Wird ausgehend von den Abschätzungen für Deutschland angenommen, dass pro Schwein gut doppelt so viel QAV verwendet wird wie pro Huhn, so ergibt sich ein Verbrauch von 2 mg DDAC-C10 und 13 mg BAC pro Huhn und Jahr. Dies sind zwischen einem Faktor fünf und Grössenordnungen weniger als in den deutschen Schätzungen. Umgelegt für die Schweiz macht das ungefähr 20 kg/a DDAC-C10 und 150 kg/a BAC.

Die Schätzungen basierend auf den Daten von Schweden und von Kalifornien sind deutlich tiefer als die auf den Ergebnissen in Deutschland basierenden. Dies trifft insbesondere auf DDAC zu, wo ein Faktor von über zwei Grössenordnungen zwischen den Werten liegt (siehe Tabelle 4-22). Die Zahlen aus dem schwedischen Chemikalienregister und der PAN-Datenbank sind deutlich aktueller als die Abschätzungen für Deutschland. Andererseits könnten die eingesetzten Desinfektionsmittel in Deutschland aufgrund der geographischen Nähe und den guten Handelsbeziehungen der Situation in der Schweiz mehr entsprechen. Der DDAC-Verbrauch ist gemäss deutschen Schätzungen (3 t/a) deutlich grösser als derjenige von BAC (600 kg/a), gemäss den schwedischen Statistiken jedoch etwa gleich (100 kg/a) und gemäss den kalifornischen Daten sogar kleiner (20 kg/a). Als Best Guess wird ein Verbrauch von 200 kg/a DDAC sowie 200 kg/a BAC geschätzt. Anhand der Einträge in die BAG-Produktdatenbank wird die BAC-Menge den einzelnen Substanzen zugeteilt. Bei DDAC ist weder in der deutschen Studie, im schwedischen Chemikalienregister, noch im BAG-Produktregister (Stand Februar 2007) eine andere relevante Verbindung als DDAC-C10 auszumachen.

Tabelle 4-22 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in PA 3, Stallungen und Transportmittel (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	100–600	200		100	70	25	5
DDAC	20–3000	200	200				

4.2.3.2. Desinfektion der Melkausrüstung

Melkanlagen und -ausrüstung müssen nach dem Melken von Milchresten gereinigt und meist auch desinfiziert werden. Dazu werden sie mit kaltem Wasser vorgereinigt, mit einem sauren oder alkalischen Mittel desinfiziert und schliesslich mit kaltem Wasser ausgespült. Dies erfolgt bei modernen Anlagen normalerweise automatisch.

Neben chloralkalischen sowie sauren Reinigern auf Basis Phosphor- oder Amidosulfonsäure kommen alkalische Reiniger mit QAV als Wirkstoff zum Einsatz. Mengenmässig entfallen rund 70% der verwendeten QAV auf DDAC-C10 (CAS 7173-51-5) und 20% auf verschiedene BAC, der Rest auf andere kurzkettige QAV (Kaiser et al., 1998). Gemäss der Schätzung von (Kaiser et al., 1998) werden in Deutschland 80 t/a QAV in insgesamt 2200 t/a Melkreiniger verbraucht. Sie gingen dabei von etwa 200'000 Betrieben aus, was mit den oben erwähnten 180'000 Betrieben mit Milchkühen ziemlich gut übereinstimmt. Eine Umrechnung auf Basis der Anzahl Betriebe ist zweckmässiger als auf Basis der Anzahl Milchkühe, da die Geräte nach jedem Melkgang gereinigt werden müssen. Dies ist unabhängig von der Anzahl Kühe pro Betrieb. Pro Betrieb und Jahr würden somit in Deutschland 0.4 kg QAV für die Desinfektion der Melkausrüstung verbraucht. Hochgereicht auf die Schweiz ergibt sich ein Verbrauch von 15 t/a von welchen gemäss den Angaben zur Verteilung rund 3 t/a auf BAC und 10 t/a auf DDAC-C10 entfallen.

Vergleicht man den Wert unter der Berücksichtigung der Anzahl Milchkühe mit den Zahlen von Schweden (keine Angaben zur Anzahl Betriebe mit Milchwirtschaft gefunden), ergibt sich für die Schweiz ein DDAC- und BAC-Verbrauch von je rund 350 kg/a. Abgeleitet vom Verbrauch in Kalifornien und den dortigen 17'000 milchwirtschaftlichen Betrieben (USDA, 2002) lässt sich ein Verbrauch von 450 kg/a DDAC-C10 und 3'000 kg/a BAC abschätzen. Würde anstelle der Anzahl Betriebe mit der Anzahl Kühe gerechnet, wäre die abgeschätzte Menge allerdings um einen Faktor fünf geringer.

Die Abschätzung für DDAC-C10 mittels der schwedischen und der kalifornischen Daten ist somit mehr als eine Grössenordnung kleiner als mittels den Angaben aus der deutschen Studie. Bezüglich der Interpretation und der Aufteilung von BAC in die einzelnen Substanzen wurden aufgrund derselben Überlegungen gemacht wie in Abschnitt 4.2.3.1.

Tabelle 4-23 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in PA 3, Melkausrüstung (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	350–3000	700		350	240	90	20
DDAC	350–10000	1500	1500				

4.2.4. Produktart 4: Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich

Oberflächen, Behälter, Geschirr, Besteck und Leitungen, welche zur Herstellung, Beförderung und Lagerung von Lebens- und Futtermitteln für Mensch und Tier benützt werden, müssen gereinigt und desinfiziert werden, um gute und gesundheitlich unbedenkliche Produkte zu erhalten. Geschlossene Systeme werden meist alkalisch-sauer gereinigt (alkalische Vorreinigung, saure Nachreinigung, vgl. 4.2.3.2. betreffend Melkausrüstung); bei offenen Systemen kommen andere Mittel zum Einsatz. An beiden Orten kommen jedoch QAV zur Anwendung. Nach Expertenaussagen gehören QAV zusammen mit Wasserstoffperoxid, Alkylaminen, Alkoholen, chlorabspaltenden Verbindungen sowie Perchloressigsäure und Peressigsäure zu den am häufigsten verwendeten Substanzen (SKW, 2006).

Gemäss der Produktrecherche, der Auswertung des Desinfektionsmittelverzeichnisses und der Produktdatenbank des BAG kommen in der Schweiz verschiedene BAC-Gemische (CAS 61789-71-7, 8001-54-5, ...) und DDAC-C10 in Konzentrationen von 0.5–5% zum Einsatz. QAV werden in 59 von 130 im BAG-Desinfektionsmittelverzeichnis (siehe Tabelle 4-5 auf Seite 33) enthaltenen Produkten verwendet. In Dänemark kommen gemäss Lassen et al. (2001) zwei BAC zum Einsatz (CAS 61789-71-7, 63449-41-2).

Wie aus Tabelle 4-24 hervorgeht, betrug der Verbrauch von BAC und DDAC-C10 in Schweden in PA 4 8.7 t/a bzw. 3.5 t/a (siehe). Der unter dem Industrial Code „Manufacture of food products and beverages“ zusammengefasste Verbrauch, der nicht deckungsgleich mit PA 4 ist, betrug an BAC und DDAC in Schweden 8.1 t/a bzw. 1.7 t/a. Der Verbrauch in PA 4 wird als besser zutreffend eingestuft. Die Unterschiede sind jedoch – insbesondere für BAC – gering. Aufgrund der um rund 20% geringeren Bevölkerungszahl der Schweiz wären die Mengen hier leicht kleiner, also 7 t/a BAC und 3 t/a DDAC-10.

Tabelle 4-24 Verbrauch von DDAC und BAC in PA 4 in Schweden im Jahr 2004 (kg/a)

Gruppe	CAS	Menge
BAC-Gemisch	8001-54-5	1400
BAC-Gemisch	68424-85-1	1200
BAC-Gemisch	61789-71-7	1900
BAC total	–	8700
DDAC-C10	7173-51-5	3500

Der Verbrauch von DDAC-C10 und „QAV“ (womit wahrscheinlich nur die BAC gemeint sind) wird in diesem Bereich für Dänemark auf 8 t/a bzw. 11 t/a geschätzt (Lassen et al., 2001). Hochgerechnet aufgrund der Bevölkerungszahlen ergibt dies einen Verbrauch von 10 t/a bzw. 15 t/a für die Schweiz. Bürgi et al. (2007) schätzten den Verbrauch von QAV in diesem Bereich auf 13 t/a für die Schweiz.

Eine Schweizer Firma, die nach eigenen Angaben einen Marktanteil von 20–30% bei Desinfektionsmitteln für die Milchverarbeitung, Getränkeindustrie, Fleisch- und Lebensmittelverarbeitung hat, stellt 80 t/a eines Desinfektionsmittels mit einem Gehalt von 10% nicht näher

spezifizierten QAV her (persönliche Mitteilung der Firma). Hochgerechnet auf die Schweiz ergibt sich somit ein Verbrauch von rund 25–40 t/a, wobei für den maximalen Verbrauch jeweils mit der Gesamtmenge an QAV für die beiden Gruppen gerechnet wird.

Tabelle 4-25 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in PA 4 (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	7000–40'000	15'000		7'100	5'600	1'960	340
DDAC	3000–40'000	7'000	7'000				

4.2.5. Produktart 5: Trinkwasserdesinfektionsmittel

Einige QAV sind auch in dieser Produktart zur Notifizierung an den Annex 2 der europäischen Biozidrichtlinie überwiesen worden (siehe Kap. 2.1.3). Es liegen jedoch keine Informationen zur Verwendung von QAV in diesem Bereich vor. Im BAG-Produktregister ist ebenfalls kein Eintrag in dieser Produktart zu finden. Es wird daher angenommen, dass in der Schweiz kein Einsatz in dieser PA stattfindet.

4.3. Hauptgruppe 2: Schutzmittel

4.3.1. Produktart 6: Topf-Konservierungsmittel

Topf-Konservierungsmittel dienen dazu, verarbeitete Produkte des Nicht-Lebensmittel-Bereichs während ihrer Lagerung in Behältern vor Abbau und Zersetzung zu schützen. Sämtliche Produkte, welche auf wässrigen Lösungen basieren, müssen konserviert werden.

Topf-Konservierungsmittel kommen auch in Kosmetika zum Einsatz. Diese Anwendung fällt unter die Kosmetikverordnung, nicht unter die Biozidprodukteverordnung, soll aber hier trotzdem besprochen werden.

Aus den Daten im schwedischen Chemikalienregister konnte ein Verbrauch von gut 2 t/a QAV bestimmt werden. Eine Aufteilung auf die verschiedenen QAV-Typen war nicht möglich. Da neben BAC und DDAC nur noch ATAS einen kleinen Anteil des bioziden Einsatzes ausmachen, wurde geschätzt, dass die beiden untersuchten Gruppen den Grossteil dieses Verbrauchs ausmachen. Im BAG-Produktregister befinden sich per Februar 2007 in PA 6 sieben Produkte mit BAC und drei Produkte mit DDAC-C10 (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28).

4.3.1.1. Farben, Lacke, Tinten und Klebstoffe

Wasserbasierte Farben und Anstriche, Lacke Tinten, Klebstoffe und Füller werden grösstenteils mit Bronopol oder Isothiazolinonen konserviert. Zur Verwendung von QAV in diesem Bereich finden sich in der dänischen Studie (Lassen et al., 2001) keine Hinweise. Auch in der Produktrecherche wurden weder BAC noch DDAC in diesem Anwendungsbereich gefunden. In einer Untersuchung von Fingermalfarben wurden in keiner der 50 Proben QAV gefunden (Kant. Laboratorium BS, 2006a). Gemäss Informationen in der Fachliteratur werden BAC und andere QAV jedoch als Konservierungsmittel in Farben eingesetzt (Lindner, 2004). Ditallowdimethylammoniumchlorid (DTHDMAC, CAS 68783-78-8) wird zur Herstellung organischer Lehme (Organobentonite) verwendet, welche unter anderem als Fluss- und Verdickungsmittel in Farben und Lacken verwendet werden (European Commission, 2002). Die Anwendung erfolgt

dort nicht als Konservierungsmittel und auch nicht als Biozid. Die Herstellung organischer Lehme wird in Abschnitt 4.6.4 besprochen.

Gemäss dem schwedischen Chemikalienregister wurden 2004 rund 70 t/a QAV in Farben verwendet. Der angegebene Produkttyp gehört jedoch nicht zu den bioziden Anwendungen. Davon sind nur 0.05 t/a DDAC. Aus Vertraulichkeitsgründen konnte der Verbrauch von BAC nicht angegeben werden. Unter dem Industrial Code „Manufacture of paints, varnishes and similar coatings, printing ink and mastics“ wird ein Verbrauch von 133 t/a QAV geführt. Davon sind nur knapp 1 t/a DDAC. Der Verbrauch von BAC konnte wieder nicht angegeben werden. Unter dem Industrial Code „Retail sale of paint“ ist ein QAV-Verbrauch von 15 t/a zusammengefasst. Hiervon waren knapp 6 t/a BAC und 0.01 t/a DDAC. Da auch die beiden Industrial Codes als nicht-biozide Anwendungen eingestuft wurden (der QAV-Verbrauch in PA 6 betrug ja nur 2 t/a; siehe oben), wird der Verbrauch von BAC und DDAC als Topfschutzmittel in Farben, Lacken, Tinten und Klebstoffen als vernachlässigbar eingestuft.

4.3.1.2. Wasch- und Reinigungsmittel

Topfkonservierungsmittel werden Wasch- und Reinigungsmitteln zugegeben, welche nicht durch einen sehr hohen oder tiefen pH oder einen desinfizierenden Wirkstoff konserviert werden. Mengenmässig viel bedeutender dürfte jedoch die Verwendung von QAV als Weichspüler in Waschmitteln sein, diese Anwendung wird in Abschnitt 4.2.2.6 auf Seite 43 besprochen.

Gemäss Lassen et al. (2001) finden BAC-Gemische (CAS 63449-41-2) am häufigsten Verwendung in diesem Bereich, es dürften jedoch ebenfalls diverse weitere DDAS und BAS verwendet werden. BAC werden typischerweise in Konzentration um 0.1% eingesetzt (Lassen et al., 2001). Die im schwedischen Chemikalienregister aufgeführte Verbrauchsmenge von gut 2 t/a in Topfschutzmitteln wurde grossmehrheitlich den Wasch- und Reinigungsmitteln zugeordnet, da in den andern Bereichen ein vernachlässigbarer bzw. geringer Verbrauch geschätzt wurde. Als Best Guess wurde für BAC und DDAC jeweils ein Verbrauch von 1 t/a geschätzt (siehe Tabelle 4-26).

Tabelle 4-26 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Wasch- und Reinigungsmitteln (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	200–3000	1'000		440	400	140	20
DDAC	200–3000	1'000	1'000				

4.3.1.3. Kosmetika

ATAS, DDAS und BAS werden Kosmetika, Haarpflegeprodukten und anderen Pflegeprodukten als Topfkonservierungsmittel oder Tensid zugegeben. Die Wirkung als Tensid und Antistatikum steht häufig im Vordergrund (Madsen et al., 2001). Da QAV nicht mit anionischen und nicht-ionischen Tensiden kompatibel sind, werden sie eher selten als Konservierungsmittel eingesetzt. Sie sind im alkalischen Bereich wirksamer als im sauren und sind gegen Pseudomonaden kaum wirksam. Gegen andere Gram-negative sowie Gram-positive Bakterien und Schimmelpilze sind allerdings zeigen die eine hohe Wirksamkeit (Paulus, 2005). Die Abgrenzung zwischen dem Einsatz als Tensid oder Konservierungsmittel ist meist schwierig oder unmöglich, für die Stoffflussanalyse jedoch weniger relevant, da der Stofffluss in beiden Fällen derselbe ist.

In Kosmetik- und Haarpflegeprodukten kommen meist QAV mit Kettenlängen von 16 bis 18 C-Atomen zum Einsatz (Thorup, 2000). Anhang 3 der schweizerischen Verordnung über kosmetische Mittel (VKos) enthält die zugelassenen Konservierungsmittel und deren Höchstkonzentrationen (siehe Tabelle 4-27). In der Schweiz zugelassen sind ATAS mit Kettenlängen von 12 bis 22 C-Atomen, Benzalkoniumsalze sowie Benzethoniumchlorid. Erlaubt sind im Allgemeinen maximal 0.1% QAV als antimikrobiell wirksame Substanz in Produkten, welche auf der Haut verbleiben, und maximal 3% QAV als Antistatikum in Produkten, welche abgewaschen werden. Allerdings können Stoffe für andere als die erwähnten Anwendungen durch andere Regelwerke in anderen Konzentrationen erlaubt sein (Eidg. Departement des Innern EDI, 2005).

Tabelle 4-27 In der schweizerischen Kosmetikverordnung (VKos) zugelassene Konservierungsmittel und festgelegte Grenzwerte. (Eidg. Departement des Innern EDI, 2005)

Substanzklasse	CAS-Nr.	Inhaltsstoff	Grenzwerte VKos und Einschränkungen
ATAS	diverse	N-Alkyl(C12–22)-trimethylammoniumbromid und -chlorid	antimikrobiell wirksam: 0.1% antistatisch: - ATAC-C22: 5% (nur in Mitteln, die abgespült werden) - andere: 3%
BAS	diverse	Benzalkoniumchlorid, -bromid, -saccharinat	antimikrobiell wirksam: 0.1% (Intimpflegeprodukte und Mittel, welche auf der Haut verbleiben) antistatisch: 3% (Haarpflegemittel, die abgespült werden)
sonstige	121-54-0	Benzethoniumchlorid	antimikrobiell wirksam: 0.1% (nur in Mitteln, die ausgespült werden)

Gemäss der „Skin Deep“-Datenbank sind BAC (Eintrag „Benzalkoniumchloride“) in 152 Kosmetikprodukten enthalten. Davon entfällt ein Drittel auf Augentropfen. Der Rest verteilt sich auf Gesichtereiniger, Wundbehandlungsmittel, Feuchtigkeitscrèmes, Grundierungen, Baby-lotions, Haarspülungen und Produkte zur Schmerzlinderung. BAC-C18 (Eintrag als „Stearyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride“) ist in 200 Produkten enthalten, die grosse Mehrheit davon in Haarspülungen oder weiteren Produkten für die Haarpflege. Während bei DDAC-C18 94 Produkte (v. a. Haarspülungen und Feuchtigkeitscrèmes) eingetragen sind, ist DDAC-C10 nur mit zwei Produkten vertreten (EWG, 2007).

In einer aktuellen Schweizer Studie wurden in 39 Proben von Haarentfernungs- und Haarverformungsmitteln ATAS gefunden, aber keine der ebenfalls erlaubten BAC (Kant. Laboratorium BS, 2007). Auch in einer älteren, ähnlich angelegten Studie wurden nur ATAS gefunden (Kant. Laboratorium BS, 2001). In einer Untersuchung von Kosmetika mit Grapefruit-Extrakten wurde das in Kosmetika nicht erlaubte DDAC-C10 gefunden. Bei früheren Untersuchungen wurden bei ähnlichen Produkten BAC und Benzethoniumchlorid (ethoxylierte QAV) gefunden (Kant. Laboratorium BS, 2004). Bei der Untersuchung von Hygienetüchern wurden verschiedene ATAS, jedoch wurden keine DDAC und BAC gefunden (Kant. Laboratorium BS, 2006b). Auch bei Hautbleichmitteln und anderen Kosmetika aus Exotikländen wurden ATAS, aber keine BAC oder DDAC gefunden (Kant. Laboratorium BS, 2005). Gemäss Expertenaussagen gehören QAV in der Schweiz nicht zu den häufig verwendeten Substanzen

(SKW, 2006). Im schwedischen Chemikalienregister ist ein Verbrauch von 0.5 t/a QAV in Kosmetika enthalten. Ein bedeutender Anteil davon dürfte aber auf ATAS, ethoxylierte QAV sowie DDAC-Organobentonite entfallen. Obwohl DDAC bei einer Probe gefunden wurden, wurde der Verbrauch aufgrund des geltenden Verbots auf praktisch null geschätzt. Da in Kosmetika vor allen längerkettige BAC verwendet werden, wurde die Verteilung entsprechend abgeschätzt (siehe Tabelle 4-28).

Tabelle 4-28 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Kosmetika (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	50–500	100		10	10	40	40
DDAC	0–100	0					

4.3.2. Produktart 7: Beschichtungsschutzmittel

Beschichtungsschutzmittel sollen Beschichtungen, Anstriche und Überzüge vor mikrobiellem Zerfall schützen. Üblicherweise kommt eine Mischung aus einem Fungizid und einem Algizid zum Einsatz. Die eingesetzten Wirkstoffe kommen meist aus dem Pestizid-Bereich.

An Fassaden kommen gemäss einem Schweizer Experten auch QAV zum Einsatz (Kastien, 1999). Im BAG-Produktregister sind zwei Produkte mit einem BAC-Gemisch und vier Produkte mit DDAC-C10 enthalten (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). Bei einem BAC enthaltenden Produkt wird als Verwendung „Anstrich“ beim andern „Schimmelentferner“ angegeben. Bei DDAC-C10 wurde jeweils nur angegeben, dass die Produkte für eine industrielle Verwendung bestimmt sind. Bei der Produktrecherche (Bürgi et al., 2007) wurde nur ein Produkt mit (einer nicht näher spezifizierten) QAV gefunden. In einer im Jahre 2005 unter den Verbandsmitgliedern des Schweizerischen Maler- und Gipserunternehmerverbands SMGV durchgeführten Umfrage waren QAV (BAC) die am siebthäufigsten genannte Substanzgruppe (von elf). Die Autoren der Studie vermuten, dass BAC ein Biozid zur Fassadendesinfektion ist und nicht in den Verputzen oder Farben Einsatz findet (Burkhardt et al., 2006).

Im schwedischen Chemikalienregister ist kein Verbrauch von QAV in dieser Produktart ausgeführt. Hingegen wird unter dem Industrial Code „Construction“ eine Verwendung von 1.7 t/a BAC und 0.2 t/a DDAC aufgeführt. Die genaue Anwendung konnte dem Chemikalienregister aber nicht entnommen werden, wurde aber nicht der PA 7 zugeordnet. Der Verbrauch von bioziden in dieser Produktart wurde von Bürgi et al. (2007) mit rund 150 t/a abgeschätzt. Da QAV gemäss der Umfrage bei SMGV-Mitgliedern und weiteren Experten nicht zu den am häufigsten verwendeten Beschichtungsschutzmitteln gehören und im schwedischen Chemikalienregister kein QAV-Verbrauch in PA 7 enthalten ist, wurde ein Anteil von weniger als 5% (7.5 t/a) geschätzt. Da einerseits von den SMGV-Mitgliedern BAC genannt wurde, andererseits aber mehr Produkte mit DDAC im BAG-Produktregister enthalten sind, wurde der Verbrauch von beiden Gruppen mit 1 t/a als gleich hoch angenommen (siehe Tabelle 4-29).

Tabelle 4-29 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Beschichtungsschutzmitteln (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	100–5'000	1'000		580	300	100	20
DDAC	100–5'000	1'000	1'000				

4.3.3. Produktart 8: Holzschutzmittel

Die Standdauer einer baulichen Anlage aus Holz wird unter mittel- und nordeuropäischen Klimaverhältnissen durch das Resistenzverhalten gegenüber Insekten- und Pilzbefall bestimmt. Der vorbeugende chemische Holzschutz dient der Ergänzung und Unterstützung des baulichen Holzschutzes, insbesondere in Situationen, in denen keine geeigneten natürlich dauerhaften Holzarten zur Verfügung stehen (Müller, 2005). Holzschutzmittel sollen Holz vor Zersetzung und Qualitätsverminderungen durch Mikroorganismen bewahren. Mikroorganismen, darunter viele Pilze, können Holz befallen, es zersetzen und seine Stabilität vermindern. Durch Pilze verursachte Verfärbungen führen ebenfalls zu einer Wertminderung von Holz. So führt zum Beispiel der Befall von Weichholz durch Sapistain („Blue stain“) zu grau-bläulichen Verfärbungen. Deshalb wird in Sägereien das Holz nach der Verarbeitung üblicherweise mit Schutzmitteln behandelt, welche entweder aufgesprayt oder in einem Tauchbad appliziert werden (Juergensen et al., 2000). Fachleute unterscheiden zwischen Holzschutzmitteln und Holzschutzprodukten. Erstere dienen zum Langzeit-Schutz des Holzes, letztere in erster Linie zum Schutz der Holzoberfläche (Farben, Lacke, Lasuren). Erstere werden praktisch ausschliesslich industriell angewendet, letztere jedoch häufig auch von Handwerkern und privaten Anwendern. Holzschutzprodukte enthalten häufig Beschichtungsschutzmittel und Konservierungsmittel, wobei die Abgrenzung zwischen diesen Anwendungen nicht immer klar ist.

Als Holzschutzmittel wurden QAV erstmals Ende der siebziger Jahre in Neuseeland als Ersatz für die Chrom-Kupfer-Arsen-Salze (CCA) eingesetzt. Durch die anschliessende Reduktion des Einsatzes an chromat- und arsenhaltigen Holzschutzmitteln sowie lösungsmittelhaltiger Formulierungen hat der Einsatz QAV zugenommen (Müller, 2005). Für 1997 werden QAV- und QAV-Bor-Präparate innerhalb der wasserlöslichen Holzschutzmittel als häufig eingesetzt beschrieben (BGI, 1999).

QAV sind gegen Holz zerstörende Insekten und Pilze wirksam, aber weder im Erdkontakt abbaubeständig noch moderfäulewirksam. QAV alleine (3 von 157 Produkten des deutschen Holzschutzmittelverzeichnis von 2004) sowie in Kombination mit Bor-Präparaten (21 Produkte) werden im Innen- und Aussenbau ohne Erdkontakt (Gefährdungsklasse 1–3) eingesetzt. Letztere eignen sich insbesondere für den Schutz gegenüber holzverfärbenden Pilzen (Bläue und Schimmel). Gemäss DIN 68800-3 sind QAV und QAV-Bor-Präparate zur vorbeugenden Behandlung von tragenden und aussteifenden Holzbauteilen mit den Prüfprädikaten Iv (gegen Insekten vorbeugend wirksam), P (vorbeugend wirksam gegen Pilze (Fäulnisschutz)) und W (geeignet auch für Holz, das der Witterung ausgesetzt ist, aber ohne Erdkontakt bzw. ständigem Kontakt mit Süsswasser) zugelassen. QAV-Kupfer-Verbindungen (8 Produkte) kommen im Aussenbau zum Einsatz (Gefährdungsklasse 1–4), teilweise auch mit Erdkontakt. Zusätzlich zu den oben erwähnten sind diese Verbindungen auch für das Prüfprädiat E (geeignet auch für Holz, das extremer Beanspruchung ausgesetzt ist; Erdkontakt und in ständigem Kontakt mit Süsswasser) zugelassen (Müller, 2005).



Abbildung 4-1 Typisches Einsatzgebiet von QAV-Kupfer-Präparaten (Quelle: www.forestry.ubc.ca)

Im Verzeichnis bewilligter Holzschutzmittel mit rund 500 Einträgen sind vier Produkte mit BAC und neun Produkte mit einer nicht näher spezifizierten QAV enthalten (BUWAL, 2005). Gemäss den Sicherheitsdatenblättern der betreffenden Produkte handelt es sich bei mindestens drei bei der QAV um DDAC-C10. Damit gehören QAV zu den häufig verwendeten Holzschutzmitteln, wobei einige Substanzen wie Dichlofluanid oder Permethrin in deutlich mehr Produkten vorkommen. In der Produktrecherche wurden zehn weitere Produkte mit BAC gefunden, für welche allerdings auch für PA 2 ein Einsatz angegeben wurde. Auch ein Produkt mit ATAS (CAS 112-02-7) wurde in der Produktrecherche gefunden. Ein Einsatz dieses QAV-Typs wird auch in Mensink (1999) erwähnt. Im österreichischen Holzschutzmittelverzeichnis sind fünf Produkte mit BAC und ein DDAC-C10 enthalten (Arbeitsgemeinschaft Holzschutzmittel, 2006). Zusätzlich sind in beiden Verzeichnissen einige polyethoxylierte QAV aufgelistet. Im BAG-Produktregister waren lediglich zwei Produkte mit DDAC-C10 enthalten. Beim aktuellen Stand war kein einziges Produkt mit BAC in der Datenbank enthalten (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). Gemäss Juergensen et al. (2000) ist DDAC-C10 das am häufigsten verwendete Mittel gegen Sapstain (Bläue und Schimmelpilze) in British Columbia, Kanada.

In Schweden betrug 2004 der Verbrauch von DDAC in unter dem Industrial Code „Manufacture of wood and of products of wood and cork, except furniture; manufacture of articles of straw and plaiting materials“ zusammengefassten Produkten 5 t/a. Dieser ist für QAV wohl praktisch gleichbedeutend wie die PA 8. Aufgrund von Vertraulichkeitsbestimmungen kann die Menge der BAC aus den Daten nicht bestimmt werden. Anhand des Gesamtverbrauchs aller QAV-Typen von 26 t/a unter diesem Industrial Code beträgt die BAC-Menge 0–21 t/a. Da von den andern QAV-Typen nur noch die ATAS in relevanten Mengen in bioziden Anwendungen zum Einsatz kommen (siehe Tabelle 4-4 auf Seite 123), dieser aber klein ist, wurde von einer Menge von 20 t/a BAC ausgegangen. Gemäss der PAN Pesticides Database wurden 2005 in Kalifornien 1.5 t/a DDAC-C10 eingesetzt (PAN, 2006). BAC sind in der PAN-Datenbank nicht enthalten. Die Waldfläche in Kalifornien ist rund zehnmal grösser als in der Schweiz. Es wird jedoch nur die Hälfte bewirtschaftet. Auf die Schweiz übertragen würde sich ein DDAC-Verbrauch von <1 t/a ergeben ohne den Holzimport miteinzubeziehen. In den Sägereien der kanadischen Provinz British Columbia wurden 1993 rund 580 t/a DDAC-C10 verbraucht, 1996 waren es noch 450 t/a. Rund 90% der Produktion wurden chemisch behandelt, wovon wiederum 90% nach Übersee exportiert wurde (Juergensen et al., 2000). Die bewirtschaftbare Waldfläche in British Columbia ist rund vierzigmal grösser als diejenige in der Schweiz. Da der Holzzuwachs in den nördlichen Regionen etwas geringer ist als im südlichen und küstennahen Teil und in der Schweiz, wurde eine gut zwanzigmal höhere Holzproduktion geschätzt. Unter der Annahme einer gleich hohen Verwendung pro Holzmenge ergäbe sich für die Schweiz ein Verbrauch von rund 20 t/a DDAC-C10. Da heute vermehrt auf eine Reduktion von Holzschutzmitteln geachtet wird (z. B. kann durch eine bessere Trocknung des Holzes auf Holzschutzmittel verzichtet werden), könnte der aktuelle Einsatz geringer sein. Bürgi et al. (2007) schätzten den Verbrauch von QAV in Holzschutzmittel und -produkten in der Schweiz auf rund 75 t/a. Anhand der zur Verfügung stehenden Daten wurde von einer niedrigeren Verbrauchsmenge ausgegangen (siehe Tabelle

4-30). Die Aufteilung auf die verschiedenen BAC-Homologen wurde anhand der in der Produktrecherche gefundenen CAS-Nummern von Produkten gemacht, da im BAG-Produktregister keine Produkte mit BAC enthalten waren.

Tabelle 4-30 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Holzschutzmitteln (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	5'000–50'000	10'000		5'700	3'100	1'100	100
DDAC	1'000–30'000	5'000	5'000				

4.3.4. Produktart 9: Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien

Textilien, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien werden mit Schutzmitteln behandelt, um sie vor mikrobieller Zersetzung zu schützen. Textilien für Outdoor-Anwendungen ausser Kleidern werden praktisch alle behandelt. Bei Kunstfasern, wie PVC, steht meist nicht der Schutz der Faser an sich im Vordergrund, sondern das Verhindern von mikrobiellem Wachstum auf deren Oberfläche. Die Abgrenzung zu PA 7 ist nicht eindeutig. Die Konservierung von Papier und Karton mit Schutzmittel fällt ebenfalls unter diesen Produkttyp, die eingesetzten Mengen sind aber sehr klein. Nicht zu verwechseln ist diese Anwendung mit dem Einsatz von Schleimbekämpfungsmitteln bei der Papierproduktion, welcher unter PA 11 fällt (siehe Abschnitt 4.3.6)

Im BAG-Produktregister sind je drei Produkte mit BAC und DDAC-C10 enthalten (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). In der Produktrecherche wurden drei Produkte mit BAC, einige ATAS und polymere QAV gefunden. DDAC wurde nicht explizit gefunden, jedoch konnte bei zwei Produkten der QAV-Typ nicht eruiert werden. Im schwedischen Chemikalienregister ist für PA 9 ein QAV-Verbrauch von gut 1 t/a angegeben. Der Anteil von ATAS könnte hier neben BAC und DDAC relevant sein. Aus Datenschutzgründen konnten jedoch die Anteile der verschiedenen QAV-Typen nicht ermittelt werden. Unter dem Industrial Code „Manufacture of textiles“ wurde eine Verbrauchsmenge von 66 t/a QAV angegeben, wovon 0.1 t/a als DDAC ermittelt werden konnten. Die unter diesem Industrial Code erfassten Anwendungen müssen aufgrund des Vergleichs mit andern Auswertungen nicht-biozid sind, zumindest zum allergrössten Teil. Esterquats wurden vermutet, davon den Hauptteil auszumachen. Im Textilhilfsmittelkatalog des deutschen Verbands TEGEWA, in dem alle auf dem deutschen Markt erhältlichen Textilhilfsmittel zusammengestellt sind, wurden sechs antimikrobielle Textilhilfsmittel mit QAV gefunden (TEGEWA, undatiert). Bei drei davon handelte es sich um polymere QAV, bei den andern konnte der QAV-Typ nicht bestimmt werden. In der dänischen Studie werden QAV in dieser Produktart nicht erwähnt. Der Verbrauch von Bioziden wird für Textilien auf 0.8–3.2 t/a und für Lederwaren auf 0.6–2.4 t/a geschätzt (Lassen et al., 2001). Bürgi et al. (2007) schätzten für die Schweiz ein Biozidverbrauch von 20 t/a über alle Produktunterarten, wobei der Anteil von QAV als vernachlässigbar eingestuft wurde. Gestützt auf die schwedischen Daten, die Einträge in die BAG-Produktdatenbank und die Erkenntnisse aus der Produktrecherche wurde für BAC und DDAC-C10 Verbräuche von 0.4 t/a bzw. 0.2 t/a als Schutzmittel für Textilien und Leder geschätzt (siehe Tabelle 4-31). Aufgrund der wenigen Daten und der geringen Anwendungsmengen wurde der Verbrauch nicht zwischen diesen beiden Produktunterarten aufgeteilt.

Tabelle 4-31 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Schutzmitteln für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	100–2'000	400		160	160	70	10
DDAC	50–1'000	200	200				

4.3.5. Produktart 10: Schutzmittel für Mauerwerk

Diese Produktart umfasst Anwendungen zum Schutz von Mauerwerk vor Mikroorganismen, insbesondere Algen. Die Konservierung von Holz sowie Isoliermaterialien sind hierbei ausgenommen, diese fallen unter die Produktarten 8 bzw. 9.

Gemäss der Studie von Bürgi werden häufig dieselben Substanzen eingesetzt wie in PA 7. In der Produktrecherche wurden keine Hinweise auf einen Gebrauch von QAV in PA 10 gefunden. Im BAG-Produktregister sind jedoch in dieser Produktart 17 Produkte mit BAC und fünf mit DDAC-C10 enthalten (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). Im ESD werden QAV im Allgemeinen und BAC im Speziellen als in PA 10 eingesetzte Biozide genannt. Als Einsatzorte werden Fassaden, Wände, Terrassen, Dächer, usw. angegeben (Migné, 2002).

Gemäss Informationen des deutschen Umweltbundesamtes enthielten 19 von 86 zur Fassadenreinigung gemeldeten Bewuchsentfernern BAC als Wirkstoff (Stand Dezember 2000). (Umweltbundesamt Deutschland, 2006). In Dänemark ist BAC⁴ der am häufigsten verwendete Wirkstoff in diesem Bereich. Bis und mit 1995 wurde BAC als Wirkstoff in Algiziden für Mauerwerk eingesetzt. Seither werden offiziell keine Algizide mehr verwendet, dafür Putzmittel, welche ebenfalls BAC enthalten und den gleichen Effekt haben. Der BAC-Verbrauch 1998 wurde auf 9–20 t/a geschätzt (Lassen et al., 2001). Im schwedischen Chemikalienregister wurde der Verbrauch in dieser Produktart aus Datenschutzgründen nicht angegeben. Die Höchstmengen für alle Produktarten ohne Angabe konnten jedoch als 12 t/a BAC und 1 t/a DDAC ermittelt werden. Für DDAC, das weder in der Produktrecherche gefunden wurde, noch in der dänischen Studie erwähnt wird, wurde aufgrund der Einträge im BAG-Produktregister ein Verbrauch von 0.1 t/a abgeschätzt. Für BAC wurden die Schätzungen aus der dänischen Studie als zu eher hoch eingestuft. Der Verbrauch wurde anhand der schwedischen Daten und aufgrund der 17 Einträge in der BAG-Produktdatenbank als 5 t/a geschätzt (siehe Tabelle 4-32).

Tabelle 4-32 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Schutzmitteln für Mauerwerk (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	0–20'000	5'000		1900	2160	800	140
DDAC	0–1'000	100	100				

⁴ Unklar, ob wirklich BAC gemeint ist. Name und CAS-Nr. stimmen nicht überein. Die Autoren bezeichnen Stoff als BAC-C8–18, die angegebene CAS-Nr. 63393-96-4 entspricht jedoch ATAC-C8–10.

4.3.6. Produktart 11: Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen

Grundsätzlich lassen sich drei verschiedene Flüssig-Kühlsysteme unterscheiden: Durchflusskühlung, offene Kreislaufkühlung (System ist zur Atmosphäre hin offen, z. B. in einem Kühlturm) sowie geschlossene Kreislaufkühlung. Schutzmittel werden benötigt, um die Bildung von Biofilmen und Schlamm zu verhindern. Nicht-oxidative Schutzmittel, zu denen auch QAV gehören, werden praktisch ausschliesslich in der offenen Kreislaufkühlung eingesetzt. Die Applikation erfolgt meist stossweise, d.h. jeweils über kurze Zeiträume (Gartiser and Urich, 2002). Des Weiteren kommen Biozide in Fernwärmenetzen zum Einsatz. Gemäss einer dänischen Studie von 1994 wurden in 8% der Fernwärmenetze Biozide eingesetzt, vornehmlich QAV und Isothiazolinone. Der Einsatz erfolgt hier kontinuierlich. In Belüftungsanlagen mit offenen Kühlwasserkreisläufen werden Biozide zur Kontrolle von pathogenen Bakterien, insbesondere von Legionellen, eingesetzt (Lassen et al., 2001). Über die eingesetzten Substanzen liegen uns keine Angaben vor, es ist jedoch anzunehmen dass auch hier QAV eingesetzt werden. In Frage kommen die gleichen oder ähnliche Substanzen, welche in Flüssig-Kühlsystemen oder zur Flächendesinfektion (PA 2) gebraucht werden.

In Kühlsystemen kommen verschiedene QAV zum Einsatz, vor allem BAC-Gemische, aber auch DDAC-C10. Die Anwendungskonzentrationen liegen im Bereich von 3–50 mg/l (Lassen et al., 2001; IKS, 2002). Gemäss Produkteinformationen zu zwei Wasserbehandlungsbioziden mit DDAC als Wirkstoff sollen die Applikationen wöchentlich erfolgen. Die empfohlen Dosen liegen um 10 mg/l Wirkstoff in Normalbetrieb, um 20 mg/l bei akuten Problemen (LONZA, 2002; LONZA, undatiert).

In einer deutschen Studie wurden mittels Befragungen und Messungen folgende Verbrauchsmengen bestimmt: 53 t/a in Kraftwerken (10 Kühlanlagen, 4.8 GW Leistung, 40 Mio. m³ Wasserverbrauch) und 11 t/a in industriellen Kühlsystemen (100 Kühlanlagen, 2.1 MW Leistung, 35 Mio. m³ Wasserverbrauch). Der gesamte Verbrauch für Deutschland beträgt also rund 64 t/a (Gartiser and Urich, 2002). Für Frankreich und Grossbritannien betragen die Schätzungen 10 t/a bzw. 71 t/a (davon 45 t/a BAC). Umgerechnet anhand der Einwohnerzahl würden die Verbrauchsmengen in der Schweiz zwischen 1 t/a und 9 t/a betragen. Für BAC alleine läge der Verbrauch bei 5.5 t/a. Aufgrund von Befragungen der Biozid-Lieferanten wurde der QAV-Verbrauch im schweizerischen Rheineinzugsgebiet auf unter 10 t/a geschätzt (IKS, 2002). Lassen et al. (2001) schätzen den Verbrauch von QAV in Fernwärme- und Kühlwassersystemen im Jahr 1999 auf lediglich 0.3–0.6 t/a für Dänemark. Umgerechnet auf die Schweiz ergäben sich Verbrauchsmengen von rund 0.4–1 t/a.

In der Produktrecherche wurden zwei Produkte mit BAC, eines mit DDAC-C10 sowie eines mit BAC und DDAC gefunden. Im BAG-Produktregister sind in dieser Produktart sieben Produkte mit BAC und drei mit DDAC-C10 enthalten (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). In der Tabelle 4-33 ist der Bereich des Verbrauchs angegeben, der aufgrund der Umrechnung der verschiedenen Schätzungen auf die Schweiz erhalten wurde. Die Summe von 9 t/a wurde als Obergrenze angenommen, als „Best Guess“ die Hälfte davon.

Tabelle 4-33 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Schutzmitteln für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	300–6'000	3'000		1'200	1'200	500	100
DDAC	100–3'000	1'500	1'500				

4.3.7. Produktart 12: Schleimbekämpfungsmittel

Schleimbekämpfungsmittel (Slimicides) werden in industriellen Anlagen, meist in Wasserkreisläufen, eingesetzt, um die Bildung von Biofilmen und Schleim zu verhindern, da diese die Leitungsfähigkeit der Anlage beeinträchtigen sowie zu Korrosion führen können. Die beiden wichtigsten Einsatzgebiete sind die Papier- und Zellstoff- sowie die Ölförderindustrie. Daneben werden Slimicides auch in der Zuckerverarbeitungs- sowie der Textil- und Lederindustrie eingesetzt, wobei sich Überschneidungen mit den Produktarten 9, 11 und 13 ergeben (Baumann et al., 2000).

In der Produktrecherche (Bürgi et al., 2007) wurden fünf Produkte mit QAV gefunden. Vier davon waren BAC-Gemische, beim fünften konnte der QAV-Typ nicht eruiert werden. Damit gehören QAV nicht zu den am häufigsten gefundenen Bioziden in dieser Produktart. Im BAG-Produktregister (Stand Februar 2007) befinden sich je vier Produkte mit einem BAC-Gemisch bzw. DDAC-C10 (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). Davon sind je drei BAC-Gemische und DDAC-C10 für die Verwendung in der Papier- und Zellstoffindustrie eingetragen. Für den Einsatz in der Ölförderung sind es drei BAC-Gemische.

4.3.7.1. Papier- und Zellstoffindustrie

Bei der Papierherstellung bestehen ideale Bedingungen für das Wachstum von Mikroorganismen. Bei ungenügender Systemwartung können sich mächtige Biofilme (bis mehrere cm dick) im Innern der Maschinen bilden. Diese beeinträchtigen die Funktionstüchtigkeit der Maschinen und führen zu Produktionsfehlern, zum Beispiel wenn Teile des Biofilms in die Zellstoffmasse fallen. Falls zudem anaerobe Bedingungen entstehen, verursachen Bakterien Geruchsprobleme und Korrosion. Des Weiteren können Mikroorganismen die Funktionsweise anderer Additive beeinträchtigen (Paulus, 2005).

Neben technischen und konstruktiven Massnahmen zur Verminderung von mikrobiellem Wachstum wie mechanische Reinigung oder Vermeidung von Toträumen, kommen auch verschiedenste Biozide zum Einsatz, so auch QAV (Gruber and Schempp, 2002). Zu den verwendeten QAV wurden keine Angaben gemacht.

Es ist davon auszugehen, dass in der Papierindustrie relevante Mengen an QAV verbraucht werden. Bei Messungen im Abwasser einer österreichischen Papierfabrik wurden DDAC- und BAC-Konzentrationen im Bereich von 0.01 bis 2 µg/l gemessen. Dies entspricht Frachten von 0.1–13 g/d für diese Papierfabrik. Wie aus Tabelle 4-34 hervorgeht waren BAC-C12 und BAC-C14 mengenmässig am bedeutendsten (Gans et al., 2005).

Tabelle 4-34 Konzentrationen und Frachten im Abwasser einer österreichischen Papierfabrik (Gans et al., 2005)

Substanz	Konz. ($\mu\text{g/l}$)	Fracht (kg/a)
BAC-C12	2	4.9
BAC-C14	0.51	1.3
BAC-C16	0.048	0.1
BAC-C18	0.026	0.06
DDAC-C10	0.094	0.2
DDAC-C12	0.081	0.2
DDAC-C14	0.015	0.04
DDAC-C16	0.023	0.05
DDAC-C18	0.12	0.3

Die schweizerische Papier- und Kartonindustrie produzierte 2004 an 19 Betriebsstätten insgesamt 1.8 Mio. t/a Papier und Karton, wovon 68% exportiert wurden. Die Schweizer Bevölkerung verbrauchte 7'400 t/a Papier und Karton, wovon 34% aus der inländischen Produktion stammten. Dies entspricht einem Verbrauch von 224 kg/Kopf (ZPK, 2005). Da die Produktionsdaten der untersuchten Papierfabrik in Österreich nicht bekannt sind, wurde eine durchschnittliche Kapazität angenommen. Umgerechnet auf die Schweiz anhand der Anzahl Papierfabriken ergeben sich Frachten von rund 120 kg/a BAC und 15 kg/a DDAC. Neben Schleimbekämpfungsmitteln könnte ein Teil der Fracht auch von der Verwendung von QAV als Reinigungsmittel stammen.

In der dänischen Studie wurde ein Verbrauch von 33 t/a Bioziden in Schleimbekämpfungsmitteln in der Papier- und Zellstoffindustrie abgeschätzt, was auf die Schweiz umgerechnet rund 46 t/a entspricht. QAV wurden dabei allerdings nicht als Wirkstoffe genannt (Lassen et al., 2001). Bürgi et al. (2007) schätzten den Biozidverbrauch in der Papier- und Zellstoffindustrie auf bis zu 340 t/a mit 100 t/a als realistischem Wert. Über die Häufigkeit von QAV in Produkten wurde daraus ein Verbrauch von 5 t/a geschätzt. Aus dem schwedischen Chemikalienregister konnte der Verbrauch für PA 12 nicht eruiert werden. Für den Industrial Code „Manufacture of pulp, paper and paper products“ konnte aber ein Verbrauch von 26 t/a QAV ermittelt werden. Dieser Industrial Code entspricht wohl etwa dem Verbrauch in der Papierherstellung in PA 12. Von den 26 t/a entfielen knapp 7 t/a auf BAC. Die Menge von DDAC konnte aus Datenschutzgründen nicht ermittelt werden. Da jedoch bei der bioziden Verwendung von DDAC nur gut 1 t/a DDAC nicht einer Produktart zugeordnet werden konnte, ist der Verbrauch von DDAC in Schweden <1 t/a. Der Hauptteil der nicht-zugeordneten QAV-Menge wird wahrscheinlich von Organobentoniten ausgemacht, von welchen ein Einsatz in der Papierindustrie bekannt ist. Die aus dem schwedischen Chemikalienregister gewonnenen Daten wurden als robustesten erachtet. Die aus den Messungen in der österreichischen Papierfabrik gemachte Schätzung für die Schweiz wurde als tief angesehen (siehe Tabelle 4-35).

Tabelle 4-35 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Schleimbekämpfungsmitteln in der Papier- und Zellstoffindustrie (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	100–6'000	5'000		2'000	1'900	900	200
DDAC	10–3'000	1'000	1'000				

4.3.7.2. Ölförderindustrie

QAV werden bei der Ölförderung in Bohrspülungen (Bohrschlämmen, Drilling Muds) als Korrosionsinhibitoren und Biozide eingesetzt. Sie überziehen die Metallteile als feinen Film und schützen diese so vor elektrochemischer Korrosion. Zudem hemmen sie das Wachstum anaerober Schwefelbakterien, welche durch die Freisetzung von Schwefelwasserstoff ebenfalls Korrosionsschäden verursachen (Gulden, 2001). Zudem werden QAV als so genannte „Anti-Agglomerate Hydrate Inhibitors“ zur Verhinderung von Kristallisations- und Ausfällungsreaktionen in Bohrschlämmen verwendet (Bosch and Axcell, 2005).

In einem Emission Scenario Document der OECD ist die Verwendung von ATAC in der Ölindustrie als Biozid erwähnt (OECD, 2002). BAC-C16 und BAC-C18 kommen als Korrosionsinhibitoren zum Einsatz (Grigson et al., 2000). Als Korrosionsinhibitoren sind zudem Imidazolin-Verbindungen im Gebrauch (ebenfalls quartäre Ammoniumverbindungen, jedoch nicht Gegenstand dieses Berichts). Als Agglomerate Hydrate Inhibitor kommt Tributylammoniumchlorid zum Einsatz (Bosch and Axcell, 2005), vermutlich auch noch weitere QAV.

Die Verwendung von QAV zur Herstellung organischer Lehme (Organobentonite), welche in wasserbasierter Bohrschlämmen gebraucht werden, ist keine biozide Anwendung und wird in Abschnitt 4.6.4 besprochen (European Commission, 2002).

Die Anwendungskonzentrationen hängen von der Anwendung ab. Typische Konzentrationen für den Einsatz als Korrosionsinhibitoren sind 25–50 ppm, für den Einsatz als Bakterizid 0.5–1 ppm (Gulden, 2001). Zu den Verbrauchsmengen wurden keine Angaben gefunden. Die verwendeten QAV sind im Abwasser von Ölförderungsanlagen nachweisbar. Bei Messungen auf zwei Ölbohrplattformen wurden bei einer Anwendungskonzentration von 40 mg/l im Abwasser etwa 0.1 mg/l QAV bestimmt. In den Sedimenten um die Plattformen wurden BAC-Gehalte von bis zu 10 ng/g gemessen (Grigson et al., 2000). Für die Schweiz wurden die Anwendungsmengen als nicht relevant eingestuft.

4.3.8. Produktart 13: Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten

Metallbearbeitungsflüssigkeiten dienen als Kühl- und Schmiermittel und entfernen Feinstoffe und Späne bei der Metallverarbeitung. Sie bestehen häufig aus wasserbasierten Öl-Emulsionen, können aber auch nicht-wasserbasierte oder synthetische Flüssigkeiten sein. Konservierungsmittel werden eingesetzt zum Schutz von wasserbasierten Metallverarbeitungsflüssigkeiten vor mikrobiologischem Abbau und zur Verhinderung von mikrobiell induzierter Korrosion (Knight and Cooke, 2002). Der Einsatz von QAV in solchen Flüssigkeiten ist jedoch nicht nur als Biozid denkbar, sondern auch als Emulgator und/oder Korrosionsinhibitor.

Im BAG-Produktregister befindet sich (Stand Februar 2007) nur ein einziges Produkt mit einem BAC-Gemisch in PA 13 (siehe Tabelle 4-1 auf Seite 28). In der Produktrecherche wurde gar kein Produkt mit QAV gefunden.

Im schwedischen Chemikalienregister liessen sich die Verbrauchsmengen von QAV in dieser Produktart aufgrund von Datenschutzbestimmungen nicht eruieren. Unter den Industrial Codes „Manufacture of fabricated metal products, except machinery and equipment“ und „Treatment and coating of metals; general mechanical engineering“ konnten jedoch QAV-Verbräuche von von 15 t/a (davon 2 t/a BAC) bzw. 26 t/a ermittelt werden. Durch den Vergleich mit der Aufschlüsselung nach Product Codes konnte bestätigt werden, dass nur ein kleiner Anteil der insgesamt gut 40 t/a durch biozide Anwendungen von BAC und DDAC verwendet wurde. Die Verwendung als Emulgatoren oder Korrosionsinhibitoren und allenfalls auch andere QAV-Typen machen folglich den grössten Teil der Einsatzmenge aus.

Basierend auf eine Umfrage unter dänischen Anbietern wurde der Verbrauch an QAV in Metallbearbeitungsflüssigkeiten auf 1.8–2.3 t/a für Dänemark im Jahr 1999 geschätzt (Lassen et al., 2001). Umgerechnet auf die Schweiz ergibt sich ein Verbrauch von rund 2–3 t/a. Da kein Anhaltspunkt für eine Verwendung von DDAC in der Schweiz gefunden wurde, wurde der Verbrauch als null angenommen. Bei BAC, bei welchen im BAG-Produktregister ein Eintrag vorhanden ist wurde eine Einsatzmenge von 2 t/a geschätzt (siehe Tabelle 4-36).

Tabelle 4-36 Abschätzung des aktuellen schweizerischen Verbrauchs von QAV in Schutzmitteln für Metallbearbeitungsflüssigkeiten (kg/a)

	Total	Best Guess	C10	C12	C14	C16	C18
BAC	0–3'000	2'000		900	600	400	100
DDAC	0–2'000	0					

4.4. Hauptgruppe 3: Schädlingsbekämpfungsmittel

Der Einsatz von QAV in der Schädlingsbekämpfung ist denkbar. Es wurde gezeigt, dass ATAS, DDAS und BAS als Molluskizide wirksam sind (VallejoFreire et al., 1954). Im Rahmen der neuen Biozidprodukttrichtlinie der EU wurden fünf QAV zur Notifizierung in der PA 16 (Molluskizide) überwiesen, darunter drei DDAC und zwei BAC. Ein DDAC sowie die beiden BAC wurden jedoch per Juni 2006 aus dem Annex II gelöscht. Für die PA 18 (Insektizide) wurden ursprünglich vier QAV zur Notifizierung überwiesen. Die beiden gleichen BAC-Gemische, die ebenfalls in PA 16 gelöscht wurden, wurden auch hier entfernt (European Commission, 2006).

In Abklärungen zur vorliegenden Studie wurden jedoch keine Hinweise für die Verwendung von QAV in den Produktarten 14 bis 19 gefunden. Das BAG-Produktregister enthält ein Produkt, welches neben PA 9, 11 und 12 auch für PA 16 registriert ist (Stand Februar 2007). Beim Produkt handelt es sich um eine 40%-ige Lösung von DDAC-C10. Auch für PA 18 enthält das BAG-Produktregister bis zu diesem Zeitpunkt nur einen einzelnen Eintrag. Es handelt sich dabei ebenso um DDAC-C10, welches als 25%-ige Lösung ebenfalls für PA 9 eingetragen ist. In der Produkte- und der Literaturrecherche wurden keine Hinweise für die Verwendung von QAV in den Produktarten 14 bis 19 gefunden. Der Einsatz von QAV in der Schädlingsbekämpfung richtet sich fast ausschliesslich gegen Algen und Pilze und fällt unter die Produktarten 8 und 10 (Holzschutz und Schutz von Mauerwerk). Es wurde daher angenommen, dass die Einsatzmengen in Molluskiziden vernachlässigbar sind.

4.5. Hauptgruppe 4: Sonstige Biozidprodukte

Es sind keine Anwendungen von QAV in der Hauptgruppe 4 bekannt. Zwei BAC und ein DDAC wurden zwar in den Annex II der BPD aufgenommen (siehe Tabelle 4-3 auf Seite 31), doch sind bis heute (Stand Februar 2007) weder im BAG-Produktregister QAV in dieser HG vorhanden, noch wurden in der Produktrecherche (Bürigi et al., 2007) Hinweise auf eine Verwendung gefunden. Falls es trotzdem einen Einsatz geben sollte, wurde dieser als sehr gering eingeschätzt. Der Verbrauch wurde daher als null angenommen.

4.6. Nicht-biozide Anwendungen

Ein grosser Anteil der QAV wird in nicht-bioziden Anwendungen eingesetzt. In Schweden wurden 2004 neben 77 t/a BAC in bioziden Anwendungen 252 t/a in nicht-bioziden Anwendungen eingesetzt (KemI, 2006). Für DDAC waren es 22 t/a in bioziden und 151 t/a in nicht-bioziden Anwendungen (siehe Tabelle 4-4 auf Seite 32). Dies entspricht einem Anteil von 77% für BAC bzw. 87% für DDAC in nicht-bioziden Anwendungen. Die wichtigsten nicht-bioziden Anwendungen von QAV waren in Schweden oberflächenaktive Mittel, Reinigungsmittel, Emulgierungsmittel sowie Farben. Von den total 1'100 t/a QAV in nicht-bioziden Anwendungen konnten jedoch ein Drittel aufgrund von Datenschutzgründen keinem Produkttyp zugeordnet werden (siehe Tabelle 4-37). Für die QAV-Typen BAC und DDAC konnte nur bei einigen Produkttypen die Einsatzmenge ermittelt werden. So konnten oberflächenaktive Mittel, Reinigungsmittel sowie Textilspülmittel als wichtige Einsatzgebiete von BAC und DDAC identifiziert werden. Wird DDAC-C10 (bzw. CAS 7173-51-5) allein betrachtet, entfallen nur 1.8 t/a auf nicht-biozide Anwendungen. Davon machen Reinigungsmittel 1.1 t/a aus. Während DDAC-C10 also überwiegend in bioziden Anwendungen (22 t/a) zum Einsatz kommt, werden bei nicht-bioziden Anwendungen folglich praktisch ausschliesslich längerkettige DDAC verwendet.

Tabelle 4-37 Wichtige (verfügbare) nicht-biozide Einsatzgebiete von QAV >2 t/a in Schweden nach Produkttyp (t/a)

Produkttyp	total QAV	davon BAC	davon DDAC
Surface active agents, other	259	31	
Cleaners	192	22	10
Emulsifiers	75		
Paints	70		0.05
Flotation agents	41		
Softeners	24		
Putty (filling agents)	20		
Rinsing agents (textiles)	19	0.2	19
Filling (filling agents)	15		
Construction materials, other	8		
Car care products and boat care products	7		
Underseal materials, incl. cavity seals	6		
Drying agents	5	0	5
Base oil (lubricants)	3		
Polishing agents for lacquers (car wax)	2	0.03	2
Nicht zuordenbar	343	192	114

Bei der Aufteilung nach dem Industrial Code (biozide und nicht-biozide Anwendungen) waren die bedeutendsten Anwendungsgebiete die Herstellung von organischen Grundchemikalien, von Seifen, Detergenzien sowie Reinigungs- und Poliermitteln mit über 60% des Gesamtverbrauchs von 1'200 t/a QAV. Nur 5 t/a konnten nicht zugeordnet werden. Zu BAC und DDAC konnte jedoch der grösste Teil des Verbrauchs aus Datenschutzgründen nicht zugeordnet werden. Die bedeutendsten (bekanntesten) Einsatzgebiete von BAC und DDAC waren der Detailhandel sowie die Herstellung von Seifen, Detergenzien sowie Reinigungs- und Poliermitteln (siehe Tabelle 4-38).

Tabelle 4-38 Wichtige (verfügbare) Einsatzgebiete von QAV >10 t/a in Schweden nach Industrial Code (t/a)

Industrial Code	QAV	BAC	DDAC
Manufacture of other organic basic chemicals	346		
Manufacture of soap and detergents, cleaning and polishing preparations	252	4	13
Manufacture of paints, varnishes and similar coatings, printing ink and mastics	133		1
Manufacture of textiles	66		0.1
Retail trade, except of motor vehicles and motorcycles; repair of personal and household goods	44	4	19
Publishing, printing and reproduction of recorded media	39	0	
Manufacture of other chemical products n.e.c.	33		
Maintenance and repair of motor vehicles	32		4
Manufacture of pulp, paper and paper products	26	7	
Manufacture of wood and of products of wood and cork, except furniture; manufacture of articles of straw and plaiting materials	26		5
Treatment and coating of metals; general mechanical engineering	26		
Construction	19	2	0.2
Sale, maintenance and repair of motor vehicles and motorcycles; retail sale of automotive fuel	18	0	4
Retail sale of automotive fuel	17		5
Industrial cleaning	16	4	2
Retail sale of paint	15	6	0.1
Manufacture of fabricated metal products, except machinery and equipment	15	2	
Transport, storage and communication	15	2	2
Manufacture of food products and beverages	11	8	2
Nicht zuordenbar	5	279	114

Wird DDAC-C10 (bzw. CAS 7173-51-5) allein betrachtet, entfallen nur 1.8 t/a auf nicht-biozide Anwendungen. Davon machen Reinigungsmittel 1.1 t/a aus. Während DDAC-C10 also überwiegend in bioziden Anwendungen (22 t/a) zum Einsatz kommt, werden bei nicht-bioziden Anwendungen folglich praktisch ausschliesslich längerkettige DDAC verwendet.

Nicht-biozide Anwendungen waren nicht Gegenstand dieser Studie. Daher wurden die Einsatzmengen nur für die wichtigsten, gewässerrelevantesten Anwendungsbereiche in den nachfolgenden Abschnitten grob geschätzt. Da in der Schweiz für nicht-biozide Anwendungen keine detaillierte Produktrecherche durchgeführt wurde, wurden die Abschätzungen hier stark auf die schwedischen Daten (KemI, 2006) abgestützt.

4.6.1. Weichspüler und Textilfärbung

Weichspüler kommen in der Wäschennachbehandlung zum Einsatz. Als Wirkstoff enthalten sie kationische Tenside, welche auf die negativen Oberflächen der Textilien aufziehen. Die Textilien fühlen sich nach dieser Behandlung weicher an, sind einfacher zu bügeln und laden sich elektrostatisch weniger auf. 1992 wurden weltweit 200'000 t/a an QAV in Weichspülern eingesetzt (R. B. McConnell, 1994 zitiert in Karsa, 1998). DDAC-C18 (Distearyldimethylammoniumchlorid, CAS 107-64-2) war wegen seiner Eigenschaften lange die bevorzugte Wirksubstanz für Weichmacher (RÖMPP Online, 2007). DDAC-C18 wurde nicht als Reinsubstanz hergestellt, zum Einsatz kam DTDMAC, dessen Hauptbestandteil mit rund 42% DDAC-C18 ist (European Commission, 2002). Seit den späten 80er- und frühen 90er-Jahren wurden die DDAC in Weichspülern zunehmend durch Esterquats ersetzt, welche ebenfalls gute Eigenschaften als Weichspüler zeigen, jedoch weniger toxisch und besser abbaubar als ihre Vorgänger sind.

In Folge des Ersatzes von DTDMAC durch weniger problematische Esterquats ging der Einsatz in Europa massiv zurück. Wurden in Europa 1990 noch 65'000 t/a DTDMAC in Weichspülern konsumiert, so waren es 1993 nur noch 24'000 t/a. 1996 betrug der Verbrauch nur noch knapp 600 t/a, 1998 noch gut 400 t/a (European Commission, 2002). Dieser Rückgang konnte anhand von Sedimentuntersuchungen auch in der Schweiz bestätigt werden (siehe Abschnitt 2.3.3).

Im schwedischen Chemikalienregister für das Jahr 2004 ist ein Verbrauch von 19 t/a DDAC und 0.2 t/a BAC in Spülmitteln für Textilien enthalten. Bei den DDAC handelte es sich um längerkettige Substanzen. Unter dem Industrial Code „Waschen und Trockenreinigung von Textilien und Lederwaren“ ist im gleichen Jahr ein Verbrauch von 0.5 t/a DDAC und 0.04 t/a BAC angegeben. Der Verbrauch von QAV unter „Manufacture of textiles“ betrug 66 t/a, wovon 0.1 t/a auf DDAC entfielen. Hier könnte der Einsatz bei der Färbung von Textilien als „Dye Levellers“ und „Dye Retardants“ bedeutend sein (OECD, 2002).

Im Abschnitt 4.2.2.6 wurde anhand der aus den österreichischen Messungen (Gans et al., 2005) berechneten Frachten ein Verbrauch von 4–250 t/a BAC und <1–20 t/a DDAC für die Schweiz abgeschätzt. Der Anteil der bioziden Einsatzgebiete wurde als gering eingestuft. Die Einsatzmengen von DDAC-C10 in nicht-bioziden Anwendungen im Textilbereich wurden als vernachlässigbar geschätzt, während für längerkettige DDAC Verbrauchsmengen von einigen Tonnen pro Jahr möglich sind. Für BAC sind aufgrund der Daten aus dem schwedischen Chemikalienregister relevante Einsatzmengen bei der Färbung von Textilien denkbar. In einer Produktrecherche konnten z. B. Buntwäsche-Entfärber mit BAC als Inhaltsstoff gefunden werden. BAC könnte in diesen Produkten aber auch zur Konservierung eingesetzt werden. Aufgrund der Messungen in den österreichischen Wäschereien, könnte ein hoher Verbrauch von BAC in Weichspülern erfolgen. Dieser konnte jedoch anhand der Literaturrecherche nicht bestätigt werden. Die Einsatzmengen von BAC in nicht-bioziden Anwendungen im Textilbereich sind sehr unsicher. Es sind Mengen von mehr als 100 t/a, aber auch relativ geringe Verbräuche (<1 t/a) möglich.

4.6.2. Reinigungsmittel

QAV werden aufgrund ihrer positiven Ladung von vielen Oberflächen angezogen und verändern diese und damit auf die für die Reinigung erforderliche Kraft. Es wird angenommen, dass die kationischen Tenside die Oberflächenenergie ändern, was den Kontaktwinkel von auf die Oberfläche abgelagerter Schmutzpartikel verändert. Dieser Umstand ermöglicht eine einfachere Reinigung des Bodens im Vergleich zu einem unbehandelten Boden (Karsa, 1998).

Aus den im schwedischen Chemikalienregister verfügbaren Daten konnte ein Verbrauch in Reinigungsmitteln (Produkttyp R10**** ohne 970/Waschmittel) von 22 t/a BAC und von 1.1 t/a DDAC-C10 geschlossen werden. Anhand dieser Informationen wurde angenommen, dass in der Schweiz 20 t/a BAC und 1 t/a DDAC-C10 eingesetzt werden.

4.6.3. Bitumen-Emulgatoren im Strassenbau

Als Alternative zu heissen Asphalt-Mischungen (Bitumen-Mineralien-Gemische) werden beim Bau und vor allem bei Reparaturen von Strassen Bitumen-Emulsionen verwendet, welche bei tieferen Temperaturen eine geeignete Viskosität erreichen. Um das Bitumen in Wasser-Mineralien-Gemischen zu emulgieren, werden QAV sowie andere (meist kationische) Tenside eingesetzt. Kationische Tenside haben gegenüber anderen Emulgatoren den Vorteil, dass sie starke Wechselwirkungen mit den negativ geladenen Mineralienoberflächen eingehen und so zusätzlich als Haftungsverstärker wirken. Dadurch kann die Zugabe anderer haftungsverstärkender Additive zur Bitumen-Emulsion verringert werden (James and Stewart, 1990 in OECD, 2002).

QAV kommen in Bitumen-Emulsionen, welche sich langsam verfestigen, in Konzentrationen von 0.8–1.5% zum Einsatz. In mittelschnell trocknenden Mischungen sind 0.3–0.5% QAV oder Fette von Diaminen enthalten. In schnell trocknenden (im Jargon „rasch brechend“) Mischungen werden Diamin-Verbindungen den QAV vorgezogen. In Grossbritannien wurden 1986 insgesamt 140'000 t/a solcher Bitumenemulsionen hergestellt (James and Stewart, 1990 in OECD, 2002). In der Schweiz wurden 1997 rund 265'000 t Bitumen abgesetzt. Rund 4.5 Mio. t/a Asphalt, welche ca. 5% Bitumen enthalten, wurden für Tragschichten und Deckbeläge verbraucht. Der Verbrauch von Bitumen in Emulsionen wird auf 5–10% des gesamten Bitumenverbrauchs für den Strassenbau oder auf maximal 30'000 t/a für 1997 geschätzt. In der Schweiz werden überwiegend rasch brechende Bitumen-Emulsionen eingesetzt, welche keine QAV enthalten (von Arx, 1999).

Wird angenommen, dass je 5–20% langsam und mittelschnell brechende Mischungen eingesetzt werden, ergibt sich ein QAV-Verbrauch von 15–120 t/a. Im schwedischen Chemikalienregister konnte der Verbrauch von QAV im Produkttyp „Road paving materials“ nicht ausgewiesen werden. Darin wäre wohl der Verbrauch von QAV in Bitumen-Emulgatoren im Strassenbau aufgeführt.

4.6.4. Herstellung organischer Lehme (Organobentonite)

Die Herstellung von organischen Lehmen ist ein bedeutender Markt für QAV (Dery, 1997). Organische Lehme (organophile Lehme, „Organoclays“) werden hergestellt, indem Bentonit (ein Tonmineralienmischung) mit einer wässrigen QAV-Lösung vermischt und geknetet wird. Bei diesem Prozess werden Kationen in den Zwischenschichten der Tonmineralien (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+) durch die Kationen der QAV ersetzt. Die synthetisierten Lehme sind hydrophober als das Ausgangsprodukt und quellen auch in apolaren Lösungen (Drucker and Mattingly, 2003). Rund 70% der hergestellten organischen Lehme werden in Bohrschlämmen in der Ölförderung eingesetzt, rund 30% als Fliessmittel in Lacken, welche vornehmlich in der Automobilindustrie Verwendung finden (European Commission, 2002).

Zur Synthese organischer Lehme mit DTDMAC wird eine wässrige Lösung mit 16% DTDMAC verwendet. Die Konzentration organischer Lehme in Bohrschlämmen beträgt etwa

2%, die DTDMAC-Konzentration im Bohrschlamm ist somit kleiner als 1% (European Commission, 2002). In der EU wurden 1996 rund 4100 t/a DTDMAC zur Herstellung organischer Lehme verbraucht, 1998 bereits knapp 5000 t/a DTDMAC. Für lösemittelbasierte Farben wurden 1997 4137 t/a DTDMAC in organischen Lehmen verbraucht, insgesamt wurden in diesem Jahr 4605 t/a DTDMAC produziert (European Commission, 2002).

4.6.5. Organische Synthese

In der organischen Synthese eignen sich QAV als Phasentransferkatalysatoren. Hier haben sich sowohl kurz- als auch langkettige QAV bewährt. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von Michael-Additionen, Alkylierungen bis hin zu Oxidationen (RÖMPP Online, 2007). Im schwedischen Chemikalienregister ist für das Jahr 2004 ein Verbrauch von 346 t/a QAV aufgeführt (siehe Tabelle 4-38). Welche Anteile davon durch welche QAV-Typen ausgemacht wurden, konnte nicht eruiert werden.

4.7. Abschätzung der Anwendungsmengen von QAV in der Schweiz

Für die Schweiz wurde in bioziden Anwendungen ein Verbrauch von 90 t/a BAC und 31 t/a DDAC-C10 geschätzt. Während für DDAC-C10 der nicht-biozide Einsatz von geringer Relevanz ist, sind die Verbräuche von BAC und insbesondere von längerkettigen DDAC in nicht-bioziden Anwendungen von grosser Bedeutung. Für BAC wurden diese Mengen auf einen grossen zweistelligen bis dreistelligen Tonnenbetrag pro Jahr geschätzt.

Sowohl für BAC als auch für DDAC-C10 beläuft sich der Anteil der Hauptgruppe 1 am Verbrauch auf rund 70%. Die restlichen 30% werden in Hauptgruppe 2 eingesetzt. Die Verbräuche in den beiden andern Hauptgruppen sind vernachlässigbar. Die Produktart 2 ist mit rund 47 t/a BAC und 13 t/a DDAC-C10 für den Hauptteil des Verbrauchs in bioziden Anwendungen verantwortlich (52% bzw. 40%). Die Flächendesinfektion ist dabei eindeutig die relevanteste Einzelanwendung. Wie aus Abbildung 4-2 hervorgeht, machen neben der PA 2 die Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich (PA 4) und Holzschutzmittel (PA 8) einen grossen Anteil des Verbrauchs aus.

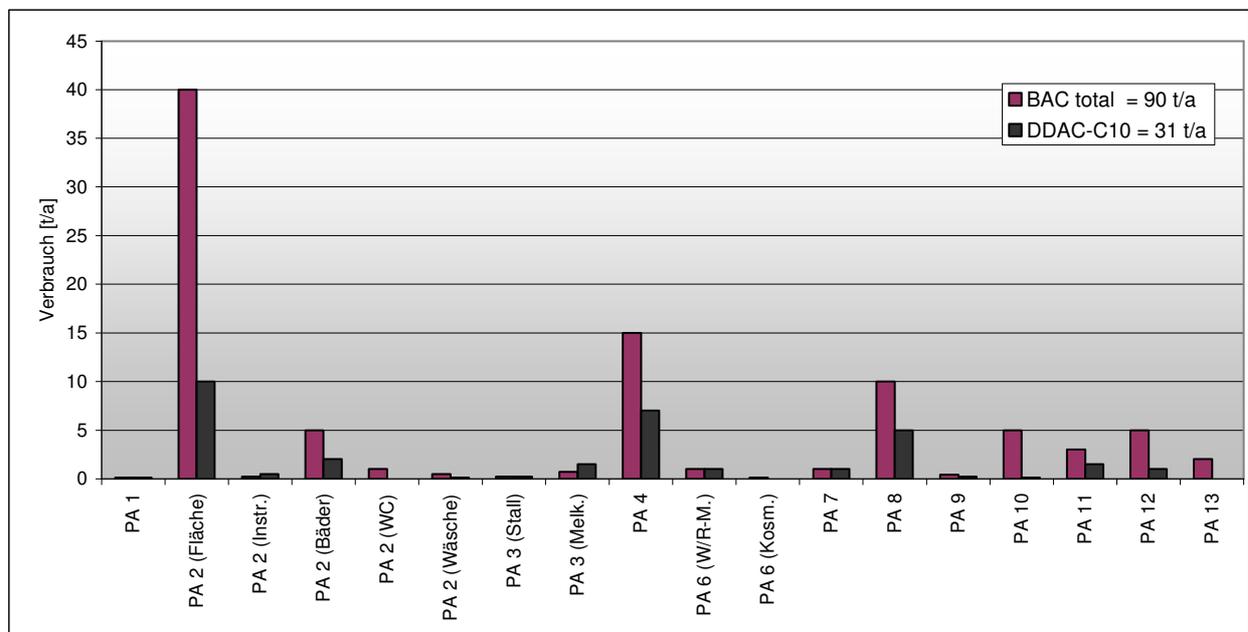


Abbildung 4-2 Aktueller Verbrauch von BAC (Summe aller Homologen) und DDAC-C10 in bioziden Anwendungen, aufgeteilt nach Produktart bzw. Einsatzbereich

Innerhalb der BAC nimmt die Verbrauchsmenge für biozide Anwendungen mit zunehmender Kettenlänge ab. Weil je nach Produktart unterschiedliche BAC und BAC-Gemische zur Anwendung kommen, variiert die Verteilung innerhalb eines Einsatzgebiets. So schwankt der Anteil von BAC-C12 zwischen etwa 40% und 60%. Die Anteile von BAC-C14 (30–40%), BAC-C16 (10–20%) und insbesondere BAC-C18 (2–5%) sind geringer (siehe Abbildung 4-3).

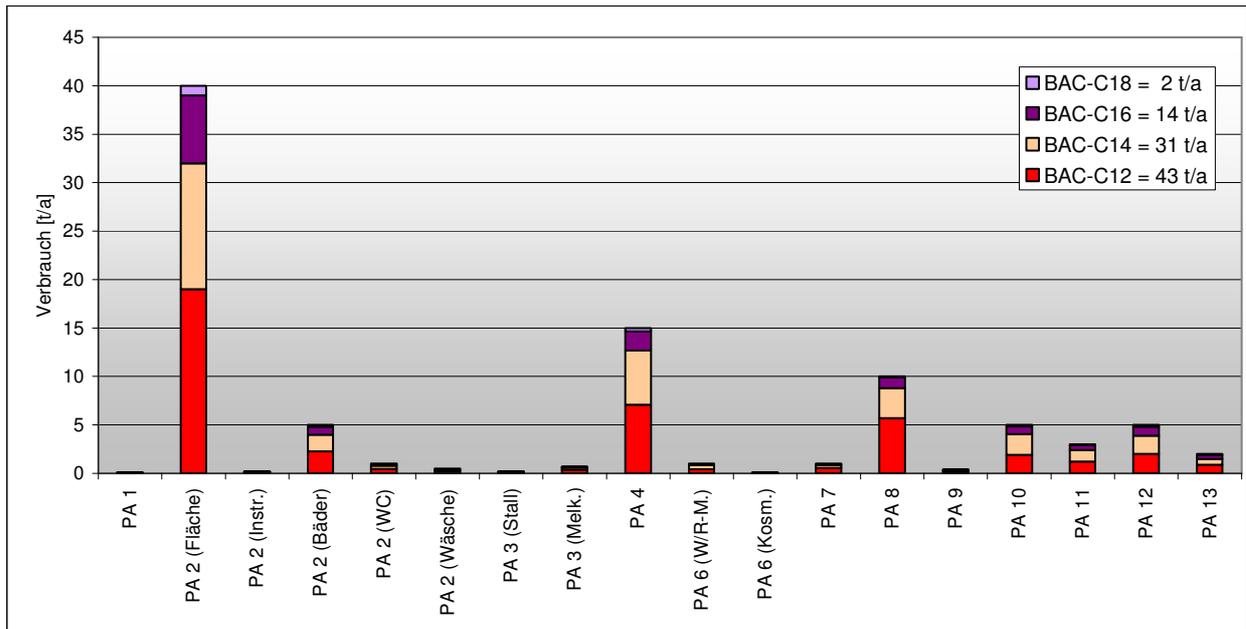


Abbildung 4-3 Aktueller Verbrauch der BAC-Homologen in bioziden Anwendungen, aufgeteilt nach Produktart bzw. Einsatzbereich

Die Unsicherheit der Verbräuche in den einzelnen Einsatzbereichen ist gross, da in der Schweiz weder Verbrauchszahlen verfügbar sind, noch Messungen in Abfallströmen (z. B. Abwasser oder Klärschlamm) bestehen. Werden die minimalen und maximalen Einsatzmengen über alle Einzelanwendungen aufaddiert, ist der „Worst Case“ um fast zwei Grössenordnungen (Faktor ca. 50–60) höher als der „Best Case“. Die Summe der „Best-Case-Schätzungen“ liegt jeweils tiefer als das geometrische Mittel von Best Case und Worst Case (siehe Tabelle 4-39). Der Worst Case erscheint etwas sehr hoch, auch im Vergleich mit den schwedischen Verbrauchszahlen (siehe Tabelle 4-4 auf Seite 32). Die Unsicherheiten bei den Einzelanwendungen sind grösser als beim Gesamtverbrauch, da für diesen bessere Vergleiche mit Daten oder Rückschlüsse aus Konzentrationen im Abwasser aus anderen Ländern möglich sind. Daher ist der aus der Summe der jeweiligen Maxima gebildete Worst Case hoch. Eine realistischere Maximalmenge liegt für BAC bei rund 400 t/a, für DDAC-C10 bei rund 200 t/a.

Tabelle 4-39 Verbrauch von QAV in bioziden Anwendungen: Summe der Einzelanwendungen mit Best Case und Worst Case (t/a)

	Best Guess	Best Case	Worst Case
BAC (Summe)	90	18	900
BAC-C12	43	9	430
BAC-C14	31	6	300
BAC-C16	14	2.4	150
BAC-C18	2.4	0.4	20
DDAC-C10	31	7	430

5. Bestimmung der Transferkoeffizienten

In diesem Bericht werden die Anteile, die in einem Prozess in die Umwelt (Wasser, Boden, Luft) oder in weitere Prozesse innerhalb der Anthroposphäre gelangen einheitlich als Transferkoeffizienten (TK) bezeichnet. In den Emission Scenario Documents (ESD) der EU werden diese entweder als Emissionsfaktoren oder als „Fractions“ bezeichnet.

Es sind für viele, jedoch nicht für alle Produktarten ESDs vorhanden. Die meisten darin enthaltenen Szenarien sind jedoch schlecht auf diese Studie übertragbar, da sich die beiden Ansätze voneinander unterscheiden. Die Abschätzungen werden häufig bezogen auf regionale oder betriebliche Szenarien gemacht. Überdies besteht in grosser Teil der ESDs aus Abschätzung zum Einsatz von verschiedenen Bioziden. Emissionsfaktoren bzw. Transferkoeffizienten im Sinne einer Stoffflussanalyse werden nur bei einigen Produktarten angegeben.

5.1. Transferkoeffizienten bei der Produktion von QAV und der Formulierung von QAV-basierten Produkten

Im Gegensatz beispielsweise zu Flammschutzmitteln oder Kunststoffadditiven kommt der Produktion von Bioziden und der Formulierung von Biozidprodukten verglichen mit ihrem Einsatz nur eine geringe Bedeutung zu. Im Technical Guidance Document ist bei der Produktion von kationischen Tensiden ein Verlust von <0.3% ins Abwasser angegeben (European Commission, 2003). Bei der Formulierung ist die Angabe für Flüssigwaschmittel, wo ein Verlust von 0.09% angegeben ist, am ehesten auf QAV übertragbar. Für beide Prozesse zusammen wurde daher ein Transferkoeffizient von 0.003 (0.3%) geschätzt.

Es wurde geschätzt, dass Import und Export von QAV und QAV-basierten Formulierungen ähnlich gross sind, da die Schweiz einerseits über Produktionsfirmen verfügt, andererseits aber auch viele Produkte ausländischer Hersteller auf dem Markt sind. Überdies sind die Zollstatistiken zu wenig spezifisch, um Import und Export an QAV zu erfassen. Da bei der Produktion und Formulierung nur kleine Verluste ins Abwasser auftreten, hätte ein allfälliger Import- oder Exportüberschuss (bei gleichbleibendem inländischem Verbrauch) nur einen kleinen Effekt auf die Gesamtflüsse von QAV im Abwasser bzw. die Emissionen in die Umwelt. Import und Export wurden daher gleichgesetzt und in der SFA nicht näher betrachtet.

5.2. Transferkoeffizienten in bioziden Anwendungen

5.2.1. Produktart 1: Biozidprodukte für die menschliche Hygiene

Die in diesem Bereich angewendeten QAV gelangen zum überwiegenden Teil ins Abwasser. Im ESD werden 100% als Standard angenommen, aber angegeben, dass dieser Anteil bei nicht-abgespülten Produkten kleiner sein kann (van der Aa and Balk, 2004). Beim Einsatz zur Händedesinfektion kann ein gewisser Anteil an Papier-Handtüchern abgerieben werden. Beim Einsatz zur Handdesinfektion kann ein Teil an Hygiene- und Verbrauchsmaterial haften bleiben. Diese Materialien werden mit dem Spitalkehricht entsorgt. Auch in Textilien kann ein kleiner Anteil der eingesetzten QAV gelangen. Da diese aber beim Waschen auch in die Kanalisation gelangen, wird dieser Fall nicht gesondert betrachtet. Die geschätzten Transferkoeffizienten sind in Tabelle 5-1 wiedergegeben.

Tabelle 5-1 Transferkoeffizienten für QAV in PA 1

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.8–0.99	0.95
Verbrennung	0.01–0.2	0.05

5.2.2. Produktart 2: Desinfektionsmittel für den Privatbereich und den Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens sowie andere Biozidprodukte im Bereich des öffentlichen Gesundheitswesens

5.2.2.1. Private und professionelle Flächendesinfektion

Im ESD wurde beim ersten Szenario als Best Guess angenommen, dass 75% der eingesetzten Biozide ins Abwasser gelangen. Beim zweiten Szenario wurde für den Einsatz für sanitäre Zwecke 55% als Emission ins Abwasser angenommen, bei der Desinfektion von Objekten 95% (van der Poel and Bakker, 2001). Wohin die restlichen Anteile gelangen, wurde nicht angegeben. Ein gewisser Anteil kann in zur Reinigung verwendeten Tüchern, Moppüberzügen und ähnlichem Verbrauchsmaterial zurückbleiben. Davon wird ein Teil von Zeit zu Zeit gewaschen, andererseits kommen auch Einwegprodukte zum Einsatz. Fast alle Biozide hinterlassen gewisse Rückstände. Für Produktkontaktflächen ist es am Besten, wenn der betreffende Bereich nach der Kontaktzeit mit Alkohol oder Wasser abgewischt wird, um sicherzustellen, dass das Biozid vollständig beseitigt wird. Es empfiehlt sich, die Oberflächen monatlich oder vierteljährlich abzuwischen, um eine Ansammlung von Rückständen zu vermeiden (Shield Medicare, 2002). Solche Ansammlungen können auch teilweise mit dem Staub aufgewischt und in den Kehricht entsorgt werden. Da auch die Emissionen von Reinigungstüchern beim Waschen ins Abwasser gelangen, werden diese nicht separat betrachtet. Als Best Guess wurde geschätzt, dass 90% der eingesetzten QAV ins Abwasser und 10% in den Kehricht gelangen (siehe Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2 Transferkoeffizienten für QAV bei der privaten und professionellen Flächendesinfektion

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.7–0.98	0.90
Verbrennung	0.02–0.3	0.10

5.2.2.2. Desinfektion von medizinischen Instrumenten

Zwei Szenarien sind im ESD enthalten; eines für die Desinfektion von Endoskopen, das andere für die Desinfektion von andern Geräten. Bei ersterem wurden eine Aufenthaltszeit von zwei Wochen und eine Verschleppung von 1.5% beim Austausch der Desinfektionslösung angenommen (van der Poel and Bakke, 2002). Da der mikrobielle Abbau in diesem sterilen Medium und die Ausgasung während dieser Zeitspanne als vernachlässigbar abgeschätzt wurden, wurde eine Emission von 100% der eingesetzten QAV ins Abwasser angenommen.

Tabelle 5-3 Transferkoeffizienten für QAV bei der Desinfektion von medizinischen Geräten

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	–	1.00

5.2.2.3. Schwimmbäder

Im ESD der OECD wird eine wöchentliche Erneuerungsrate des Wassers geschätzt. Es wird weiter angenommen, dass das Wasser in die öffentliche Kanalisation gelangt (OECD, 2004). In der Schweiz sind die Gewässerschutzvorschriften für Gemeinschaftsbäder in Norm SN 591 385/1 und den zugrunde liegenden gesetzlichen Grundlagen (Gewässerschutzgesetz, Gewässerschutzverordnung) geregelt. Demnach muss Wasser aus Duschen, Durchschreibebecken, Fussdesinfektion, sämtliche Reinigungsabwässer sowie Filtrerrückspülwässer in die Schmutz- oder Mischwasserkanalisation geleitet werden. Eine Direkteinleitung in Gewässer oder eine Versickerung ist unter Vorbehalt der baupolizeilichen Bewilligung bei Beckenentleerungen (Teilentleerungen bis 20 cm über Boden), bei überwintertem Beckenwasser ohne Überwinterungsschemikalien sowie bei ständig abfliessenden Abwässern aus dem Badewasserkreislauf möglich. Nebst der Bewilligung ist auch die Verfügbarkeit eines geeigneten Gewässers in der Nähe erforderlich. In einem Kreisschreiben der Baudirektion des Kantons Zürich von 2001 wurde mitgeteilt, dass Baubewilligungen für Neubauten von privaten Schwimmbädern nur erteilt werden dürfen, wenn der Anschluss an eine zentrale Kläranlage gewährleistet ist. Bestehende Schwimmbäder, die noch unmittelbar oder mittelbar über eine Meteorwasserleitung in einen Vorfluter entwässern, waren nach Inkrafttreten des Kreisschreibens innerhalb eines Jahres an die Schmutzwasserkanalisation anzuschliessen (Kreisschreiben vom 29. Juni 2001, Baudirektion des Kantons Zürich).

Es ist davon auszugehen, dass die Mehrheit der öffentlichen Schwimmbäder die Möglichkeit der Direkteinleitung wahrscheinlich aufgrund des Fehlens von geeigneten Gewässern, Problemen bei der technischen Realisierbarkeit oder den Investitionskosten nicht nutzt. Es wird weiter angenommen, dass der Teil des Wassers von öffentlichen Schwimmbädern, der bei einigen Anlagen direkt in die Gewässer gelangt, deutlich weniger QAV enthält als der in die Kanalisation eingeleitete. QAV werden in diesen Anlagen überwiegend für die Flächendesinfektion, also ausserhalb des Beckens, eingesetzt. Bei privaten Anlagen könnte ein Teil des Beckenabwassers, das durch den Einsatz von Algiziden QAV enthält, für die Gartenbewässerung benutzt werden. QAV werden teilweise auch ausserhalb des Beckens verwendet, z. B. in Moosentfernern (siehe Tabelle 4-16).

Der Abbau von QAV in Schwimmbädern ist schwierig zu schätzen. BAC und DDAC wurden als stabil gegenüber Hydrolyse und Photoabbau beschrieben. In Präsenz eines Photosensitizers wurde bei einer DDAC eine Halbwertszeit von 227 Tagen ermittelt (Juergensen et al., 2000; US EPA, 2006b; US EPA, 2006a). Durch die lange Aufenthaltszeit von QAV in Swimmingpools ist ein gewisser Abbau durch diese Prozesse und auch durch Mikroorganismen möglich, wird aber auf <20% geschätzt (siehe Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4 Transferkoeffizienten für QAV in Schwimmbädern

	Bereich	Best Guess
Abbau	0.01–0.2	0.05
Kanalisation	0.4–0.97	0.85
Gewässer	0.01–0.2	0.05
Boden	0.01–0.2	0.05

5.2.2.4. Chemische Toiletten

Zurzeit besteht kein Emission Scenario Document für die Verwendung von Bioziden in chemischen Toiletten. Es ist anzunehmen, dass die Entleerung üblicherweise in die Kanalisation erfolgt, Entleerungen direkt in die Umwelt sind jedoch möglich. Bei der Entleerung gelangen die angewendeten Biozide in die Kanalisation. Ein Abbau während des Einsatzes ist zwar möglich, wird aber unter Berücksichtigung der geringen Abbaurate in Klärschlamm ebenfalls als gering eingeschätzt. Es wird angenommen, dass 90% der in diesem Bereich eingesetzten QAV in die Kanalisation, 5% in den Boden gelangen und weitere 5% während des Einsatzes abgebaut werden (siehe Tabelle 10-1 auf Seite 123).

Tabelle 5-5 Transferkoeffizienten für QAV in chemischen Toiletten

	Bereich	Best Guess
Abbau	0.01–0.2	0.05
Kanalisation	0.7–0.99	0.90
Boden	0–0.1	0.05

5.2.2.5. Wäschereien

Die als Wäschedesinfektionsmittel eingesetzten Substanzen können während dem Waschgang durch Reaktionen mit andern Chemikalien oder durch die erhöhten Temperaturen eliminiert werden oder an die Wäsche sorbieren. Der überwiegende Anteil gelangt aber ins Abwasser. Bei QAV wurde eine mögliche Elimination während des Waschgangs als vernachlässigbar abgeschätzt. Eine Adsorption an die Wäsche ist hingegen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften möglich. Bei mehrmaligem Waschen ist die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Waschlösung und Textilien anzunehmen. Ausserdem ist keine relevante Emission von QAV aus Textilien in die Umwelt zu erwarten. Es wurde daher angenommen, dass die gesamte Menge der eingesetzten QAV ins Abwasser gelangt.

Tabelle 5-6 Transferkoeffizienten für QAV in Wäschedesinfektionsmitteln

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	–	1.00

5.2.3. Produktart 3: Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich

5.2.3.1. Desinfektion von Stallungen und Transportmitteln

Für die Abschätzung der Stoffflüsse nehmen Kaiser et al. (1998) an, dass 30% aller Bestandteile der Desinfektionsmittel (also auch der QAV) verdunsten, der Rest gelangt in die Geflügel- und Schweinegülle, und zwar im Verhältnis 60%:40%. Diese Annahme, dass die QAV mit dem Desinfektionsmittel verdunsten, trifft jedoch kaum zu. QAV sind Salze und verdunsten praktisch nicht, d. h. es kommt zur Aufkonzentration bei konstanter Menge. Ein gewisser Anteil der Gülle gelangt anstatt in die Güllegruben auf die Miststöße. Da der Mist später in ähnlicher Weise auf den Feldern ausgetragen wird, wurde dieser Pfad in erster Näherung auch der Gülle zugeschrieben. Im ESD wird angenommen, dass nur die Reinigung der Fahrzeuge bei Schlachthöfen von Relevanz ist. Der Transferkoeffizient ins Abwasser wird als 75% angegeben (van der Poel and Bakker, 2001). Auch bei der Reinigung einigen Stallungen gelangt ein Teil der Desinfektionsmittel ins Abwasser. Der weitaus grösste Teil der Desinfektionsmittel gelangt jedoch in die Gülle. Im ESD wird angenommen, dass beim Spraysen von Desinfektionsmitteln in den Stallungen 65% in die Gülle, 20% ins Abwasser und 10% in die Luft gelangt (van der Poel and Bakker, 2001). Aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks können QAV nur gebunden an Wassertröpfchen und Aerosole in der Luft vorkommen. Daher wird der in die Luft gelangende Anteil kleiner als im ESD angenommen. Da der Einsatz von QAV zur Desinfektion von Stallungen grösser ist als für Transportmittel wird ein Transferkoeffizient von 70% in die Gülle, von 25% ins Abwasser und von 5% in die Luft geschätzt (siehe Tabelle 5-7). Der grösste Teil der Emissionen in die Luft gelangt schnell entweder auf den Boden oder in Gewässer.

Tabelle 5-7 Transferkoeffizienten für QAV in Desinfektionsmitteln für Stallungen und Transportmitteln

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.05–0.5	0.25
Gülle (inkl. Mist)	0.5–0.95	0.70
Luft	0–0.1	0.05

5.2.3.2. Desinfektion der Melkausrüstung

Bei modernen Melkanlagen besteht eine räumliche Abgrenzung zum Stall, Reinigungsmittel und Spülwasser werden in die Kanalisation geleitet. Bei älteren Anlagen hingegen gelangen Reiniger und Spülwasser in die Rindergülle. Aufgrund von Expertenbefragungen schätzen (Kaiser et al., 1998), dass je 50% der eingesetzten Mittel in die Kanalisation bzw. in die Rindergülle gelangt. Im ESD wird ein Prozentsatz von 75% in die Gülle verwendet (van der Poel and Bakker, 2001). Es wird geschätzt, dass heute in der Schweiz der in die Gülle gelangende Anteil aufgrund eines vermehrten Abschlusses der Reinigungsräume an die Kanalisation. Es wird angenommen, dass 25% der QAV in die Gülle und 75% ins Abwasser gelangen.

Tabelle 5-8 Transferkoeffizienten für QAV in Desinfektion der Melkausrüstung

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.25–0.9	0.75
Gülle	0.1–0.75	0.25

5.2.4. Produktart 4: Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich

Es existiert kein ESD für PA 4. Die Desinfektion von Einrichtungen, Behältern, Besteck und Geschirr, Oberflächen und Leitungen, die im Zusammenhang mit der Herstellung, Beförderung, Lagerung oder dem Verzehr von Getränken, Lebens- oder Futtermitteln stehen, wird grundsätzlich im Inneren von Gebäuden gemacht. So wurden direkte Emissionen in die Umwelt als vernachlässigbar eingestuft. Wie bei den Flächendesinfektionsmitteln kann auch hier ein gewisser Anteil in zur Reinigung verwendeten Tüchern, Moppüberzügen und ähnlichem Verbrauchsmaterial zurückbleiben (siehe Abschnitt 5.2.2.1). Auch kann ein Teil der QAV mit dem Staub aufgewischt und in den Kehricht entsorgt werden. Da auch die Emissionen von Reinigungstüchern beim Waschen ins Abwasser gelangen, werden diese nicht separat betrachtet.

In Österreich wurden in Gärrückständen aus der Biogasgüllevergärung teilweise hohe Konzentrationen von QAV gefunden. Die Höchstkonzentration von DDAC-C10 betrug 3.7 mg/kg, jede von BAC-C12 gar 119 mg/kg (Eberhard and Scheffknecht, 2007). Aus dem Vergleich der Herkunft der Cofermente und den gemessenen Konzentrationen scheinen Küchen- und Speiseabfälle sowie Molkerei- und Schlachtabfälle für einen grossen Teil des QAV-Eintrag in die Biogasgülle verantwortlich zu sein. Die Zusammensetzung und Herkunft der in der Schweiz eingesetzten Cofermente ist unbekannt und aufgrund der aktuell stark ansteigenden Nachfrage nach Bioabfall starken Änderungen unterworfen. Der Anteil der in PA 4 eingesetzten QAV, der mit Cofermenten in Vergärungsanlagen gelangt, wird als vernachlässigbar bis maximal 10% geschätzt. Als Best Guess wurde geschätzt, dass 85% der eingesetzten QAV ins Abwasser, 10% in den Kehricht und 5% in Vergärungsanlagen gelangen (siehe Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9 Transferkoeffizienten für QAV in Desinfektionsmitteln für den Lebens- und Futtermittelbereich

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.7–0.98	0.85
Verbrennung	0.02–0.2	0.10
Vergärung	0.00–0.1	0.05

5.2.5. Produktart 6: Topf-Konservierungsmittel

5.2.5.1. Farben und Lacke, Tinten, Klebstoffe

Da die Mengen in der in der Schweiz als vernachlässigbar abgeschätzt wurden, wurde der Anwendungsbereich in der SFA nicht quantitativ untersucht.

5.2.5.2. Wasch- und Reinigungsmittel

Die eingesetzten QAV gelangen zum überwiegenden Anteil ins Abwasser. Die Anteile des QAV-Verbrauchs bei Wasch- und Reinigungsmitteln sind nicht bekannt. Daher wurden die in den Abschnitten 4.2.2.6 (Wäschereien) und 4.2.2.1 (Flächendesinfektion) bestimmten Transferkoeffizienten gemittelt (siehe Tabelle 5-10).

Tabelle 5-10 Transferkoeffizienten für QAV in Topf-Konservierungsmitteln für Wasch- und Reinigungsmittel

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.8–0.99	0.95
Verbrennung	0.01–0.2	0.05

5.2.5.3. Kosmetika

Die Inhaltsstoffe der Rinse-off-Kosmetika gelangen grösstenteils ins Abwasser. Ein kleinerer Anteil gelangt mittels Hygienetüchern und Watte in die Verbrennung. Bei Leave-on-Produkten gelangen die Inhaltsstoffe ebenfalls ins Abwasser und in die Verbrennung (direkt oder indirekt z. B. via Hautschuppen und Hausstaub). Ein gewisser Anteil wird auch vom Körper aufgenommen und entweder abgebaut oder ausgeschieden. Als Best Guess wurde geschätzt, dass 90% der eingesetzten QAV ins Abwasser und 10% in den Kehrriech gelangen (siehe Tabelle 5-11).

Tabelle 5-11 Transferkoeffizienten für QAV in Topf-Konservierungsmitteln für Kosmetika

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.7–0.95	0.9
Verbrennung	0.05–0.3	0.1

5.2.6. Produktart 7: Beschichtungsschutzmittel

Anwendungsphase

Im ESD wird zwischen privaten und professionellen Anwendern unterschieden (van der Aa et al., 2004a). Es wird dort angenommen, dass bei privaten Anwendern 3% ins Abwasser und 25% in den Abfall gelangen, während bei professionellen Anwendern 0% ins Abwasser und 7% in den Abfall gelangt. Es wurde angenommen, dass der Anteil des Verbrauchs von QAV durch private Anwender deutlich geringer ist als durch professionelle (80%), weshalb die mittleren Transferkoeffizienten entsprechend geschätzt wurden (siehe Tabelle 5-12).

Tabelle 5-12 Transferkoeffizienten für QAV in der Anwendungsphase von Beschichtungsschutzmitteln

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.00–0.03	0.01
Verbrennung	0.07–0.25	0.10
Behandeltes Objekt	0.72–0.93	0.89

Nutzungsphase

Ein Verlust von 2–3% der Ausgangsmenge während der Nutzungsphase wird im ESD geschätzt (van der Aa et al., 2004a), was rund 3% der eingebrachten Substanzmenge entspricht. Während im ESD angenommen wird, dass die gesamten Emissionen in den Boden gelangen, wurde hier angenommen, dass ein Drittel ins Abwasser gelangt (siehe Tabelle 5-13). Die Lebensdauern von Putzen beträgt zwischen 30 und 75 Jahren (Meyer et al., 1994). Da Verputze oft vor dem Erreichen der Lebensdauer ersetzt werden, wurde eine mittlere Nutzungsdauer von 30 Jahren angenommen.

Tabelle 5-13 Transferkoeffizienten für QAV in Beschichtungsschutzmitteln während der Nutzungsphase

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.00–0.1	0.01
Boden	0.00–0.2	0.02

Entsorgungsphase

Wenn Fassaden erneuert werden müssen, gelangen die abgelösten Verputze in den Bauschutt und anschliessend entweder ins Mischabbruchrecycling oder direkt auf eine Deponie. Es wurde angenommen, dass nach dem Mischabbruchrecycling das gesamte QAV enthaltende Material auf Deponien gebracht wird. Allfällige Stoffflüsse in eine KVA wären nicht von Relevanz.

5.2.7. Produktart 8: Holzschutzmittel

QAV binden sehr schnell an die Holzfaser, so dass die Einbringung im Kesseldruckverfahren empfohlen wird. Dabei wird das Holz in geschlossenen Imprägnieranlagen unter Anwendung von Unter- und Überdruck mit dem Holzschutzmittel getränkt. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, sämtliche Hohlräume des Holzes mit dem Schutzmittel zu füllen. Gemäss DIN 68800-3 ist dies für Holz im Erd- bzw. Wasserkontakt (Gefährdungsklasse 4) das einzig zulässige Einbringverfahren (Müller, 2005). Für die andern Gefährdungsklassen kann auch die Trogtränkung, Streichen oder Spritzen eingesetzt werden.

Der Imprägnierprozess einschliesslich aller Arbeiten, die zur Herstellung einbaufertiger Hölzer dienen, stellt den ersten Bereich dar, aus dem Holzschutzmittelbestandteile in die Umwelt gelangen können. Durch technische Massnahmen und Sicherheitsvorkehrungen kann ein Grossteil der im Bereich von Imprägnieranlagen verdunsteten oder ausgewaschenen Bestandteile von Holzschutzmitteln aufgefangen und entweder der Imprägnierlösung wieder zugeführt oder entsorgt werden. Der Kernbereich einer Imprägnier- oder Tränkanlage sollte immer überdacht

sein. Bis zum Abschluss der maximalen Fixierung der Wirkstoffe sollte das Holz vor Regen geschützt gelagert werden. Da die Feststellung der ausreichenden Fixierung nicht direkt möglich ist, sind erhöhte Emissionen während des Transports, der (Zwischen)Lagerung und während dem Einbau durch Witterungseinflüsse möglich. Auch bei erforderlichen auf der Baustelle erforderlichen Nachbehandlungen an Schnittstellen und Trockenrissen können Emissionen entstehen. Emissionen sind insbesondere beim Verdünnen oder bei einer falschen Entsorgung von Schutzmittelresten möglich.

Anwendungsphase

In einer Studie wurde das Fixierungsverhalten von BAC und DDAC in Abhängigkeit von Einbringverfahren, Temperatur und Zeit ermittelt (Schoknecht et al., 2003). Der maximale Fixierungsgrad bei der Kesseldruckimprägnierung betrug für BAC bei 5 °C und 20 °C 99.1% und 99.4%. Bei der Trogränkung waren die maximalen Fixierungsgrade mit 96.4% und 97.4% deutlich geringer. Für DDAC betragen die Werte bei der Trogränkung 95.1% und 98.3%. Während aber bei BAC 95% der maximalen Fixierungsgrade bereits nach einer Lagerdauer von 2 bis maximal 7 Tagen erreicht wurde, dauerte es bei DDAC zwischen 7 und 58 Tagen. Für den langen Zeitraum bei DDAC wurde jedoch eine zu hohe Luftfeuchtigkeit bei der Konditionierung vermutet. Im ESD (OECD, 2003) wird für gut wasserlösliche Holzschutzmittel eine Emission von 3% ins Abwasser angenommen, welche als „Best Guess“ für BAC und DDAC gewählt wurde. Die Emissionen in die Luft können aufgrund des geringen Dampfdrucks als vernachlässigbar angesehen werden.

Eine Verwendung durch private Anwender vor Ort wird als vernachlässigbar angesehen.

Tabelle 5-14 Transferkoeffizienten für QAV in der Anwendungsphase von Holzschutzmitteln

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.01–0.05	0.03
Behandeltes Holz	0.95–0.99	0.97

Nutzungsphase

In Anlehnung an die genormten Verfahren EN 84⁵ (stehendes Wasser) und ENV 1250-2⁵ (bewegtes Wasser) wurden die Auswaschraten von BAC bestimmt (Schoknecht et al., 2002). Als Proben wurden Kiefernholzstücke (50 · 25 · 15 mm) gewählt, auf welche 10.8 kg/m³ 50% BAC-Lösung aufgebracht wurde. Es wurde festgestellt, dass die Konzentrationen im Eluat exponentiell abnahmen, wobei die Abnahme bei nach dem Verfahren ENV 1250-2-M durchgeführten Versuchen schneller war. Die Konzentrationen waren bei beiden Testverfahren nach 14 bzw. 9 Tagen um mindestens eine Größenordnung kleiner als bei Versuchsbeginn. Die Gesamtemissionen betragen rund 4% der eingebrachten Menge (siehe Tabelle 5-15). Aufgrund der exponentiellen Abnahme der Emissionen wird angenommen, dass die Gesamtverluste über eine längere Zeitspanne nicht mehr stark zunehmen würden.

Bei den Beregnungsversuchen wurden Prüfkörper eingesetzt, die nur eine behandelte Fläche (110 · 40 mm) erhielten. Es wurde zehnmal während 3 Minuten beregnet, wobei die Oberflächen der Prüfkörper zwischen den Beregnungen trocknen konnten. Die Freisetzung des BAC verlief

⁵ Da die Versuche nicht genau genormt durchgeführt wurden, sind die Verfahren in der Folge entsprechend gekennzeichnet (-M für modified).

konstant, so dass die kumulative Freisetzung über die Versuchsdauer linear zunahm. Leider wurden keine längeren Versuchsreihen durchgeführt. Unter der Annahme einer konstanten Fortsetzung der Emissionsraten würde die Gesamtverluste der Auswaschversuche nach rund 40 · 30 Minuten Beregnung erreicht, wozu es hinzulande nur wenige Tagen bis Monate dauern würde. In einem früheren Versuch zeigten Schoknecht und Bergmann (2000), dass die Eindringtiefen von BAC nur rund 1–2 mm sind. Bei Auswaschversuchen nahmen die Konzentrationen im äussersten Millimeter ab, während sie in tieferen Schichten zunahmen. Es wird daher angenommen, dass Emissionen in die Umwelt vor allem zu Beginn der Nutzungsphase auftreten und die Gesamtemissionen während der Nutzungsphase eines Objekts den Gesamtverlusten bei den Auswaschversuchen entsprechen.

Tabelle 5-15 Emissionsversuche von BAC aus Holz (Quelle: Schoknecht et al., 2002)

	Konz. im Eluat (mg/l)	Verluste (mg/m ²)	Verluste (%)
EN 84-M, pH 7	0.5–15	1084	3.9
EN 84-M, pH 5	1.9–10	1076	4.2
ENV 1250-2-M, pH 7	1.8–12	966	3.8
ENV 1250-2-M, pH 5	2.2–12	1124	4.5
Beregnen, 30 l/m ³		53	0.07
Beregnen, 49 l/m ³		80	0.10

Bei DDAC wurde ausgehend von Versuchen von Jin (1997) der Verlauf der Emissionen aus Sumpfkiefer-Proben ins Wasser modelliert und mittels folgender Gleichung beschrieben (Brooks, 2001):

$$\text{DDAC-Verlust (g/cm}^2\text{/Tag)} = 77.24856 \cdot e^{-1.534 \cdot \text{Tage}}$$

Der integrierte Gesamtverlust beträgt somit rund 50 µg/cm² bzw. 500 mg/m². Die Rundhölzer mit einem Durchmesser von 17.2 cm waren mit 0.4 Pounds/Foot³ (6.4 kg/m³) ACQ-B (Ammoniacal copper quat) imprägniert worden waren, welches 29–38% DDAC enthält. Das Holz enthielt somit rund 50 g DDAC pro Laufmeter oder 90 g/m². Daraus ergibt sich eine Gesamtemission von rund 0.5%.

In einem Auswaschversuch mit DDAC wurden über 12 bzw. 26 Wochen keine Verluste festgestellt. Bei einer Einbringung in Boden wurden über die selben Zeiträume Verluste von 7–10% bzw. 8–11% ermittelt (Wang et al., 1998).

Frühere Auslaugversuche wurden mit kleinen Prüfkörpern gemacht, um die Emissionsraten zu erhöhen und Vergleiche schneller möglich zu machen. In Erdeingrabversuchen gaben mit ACQ („Alkaline Copper Quat“) behandelte 19 · 8 · 200 mm Probestücke in neun Monaten 30% der eingebrachten DDAC-Menge ab. In einem weiteren Erdeingrabversuch mit 6 · 19 · 203 mm grossen Sumpfkiefer-Proben wurden je nach Formulierung in drei Monaten Verluste von 13% bzw. 33% DDAC gemessen. In einem Versuch mit Bodenkontakt auf Hawaii wurde in 44 Monaten ein Verlust von 42% des eingebrachten DDAC aus 19 · 19 · 1000 mm Prüfkörpern

festgestellt. Diese Versuche wurden jedoch unter Bedingungen durchgeführt, die einen Verlust begünstigten, insbesondere was die geringe Grösse der Prüfkörper sowie die extremen äusseren Bedingungen anbelangt. Die Resultate dürfen daher nicht einfach auf die Grösse der Handelsware extrapoliert werden. Bei oberirdisch durchgeführten Versuchen mit 51 · 19 · 356 mm grossen Sumpfkiefern-Proben in Hawaii wurden nach 6 Monaten Verluste von 27% bzw. 32% DDAC festgestellt (Zusammenfassung zweier Studien von 1992 und 1994 in Lebow, 2004).

In einem Versuch wurden mit 0.5% und 1.0% DDAC bzw. Didecyldimethylammonium-Tetrafluoroborat Prüfkörper der Grösse 20 · 20 · 10 mm untersucht. Dabei wurden verschiedene Holzarten miteinander verglichen. Die Prüfkörper wurden gemäss japanischem Industriestandard während zehn Tagen jeweils für acht Stunden in gerührtes, 27 °C warmes, destilliertes Wasser mit einem gegenüber den Holzproben zehnfach grösseren Volumen gelegt. Während der restlichen Zeit wurden die Proben bei 60 °C getrocknet. Die Auswaschung unter diesen extremen Bedingungen schwankte zwischen 4% und 60%. Dabei wurden die grössten Unterschiede zwischen den verschiedenen Holzarten festgestellt. Die Auswaschung von DDAC war im Allgemeinen höher als bei Didecyldimethylammonium-Tetrafluoroborat (Hwang et al., 2006).

Da QAV normalerweise nicht für Holz in Erdkontakt verwendet werden (siehe Abschnitt 4.3.3), können die Resultate dieser Studien für die Emissionsabschätzung nicht direkt herangezogen werden. Die in den verschiedenen Auswaschexperimenten ermittelten Emissionen schwankten für DDAC zwischen nicht festgestellt und 60% über die Versuchsdauer. Die um bis zu zwei Grössenordnungen höheren Emissionen gegenüber den Ergebnissen von Jin sowie Wang et al. im von Hwang et al. durchgeführten Experiment sind auf die nicht realitätsnahen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Solche hohen Emissionen wären wohl nur bei zeitweise im Wasser stehenden Bauteilen zutreffend. Aufgrund der hohen Unsicherheit werden für DDAC Emissionen zwischen 0.5% und 20% über die Lebenszeit in Betracht bezogen. Für BAC, wo die Versuche unter verschiedenen Bedingungen konstante Ergebnisse bei 4% lieferten, werden aufgrund der Unsicherheiten bei der Übertragung auf die Praxis Verluste von 2% bis 10% über die Lebenszeit berücksichtigt. Die Emissionen dürften grossmehrheitlich in den Boden oder ins Abwasser gelangen. Emissionen direkt in Oberflächengewässer sind in einem geringeren Umfang jedoch auch möglich. Es wird in Anlehnung an die für mit BAC und DDAC versehene Holz passenden Nutzungskategorien aus dem ESD angenommen, dass 80% Emissionen in den Boden und 20% ins Abwasser gelangen.

Tabelle 5-16 Transferkoeffizienten für QAV in Holzschutzmitteln während der Nutzungsphase

	Verbleib im Holz		Kanalisation		Boden	
	Bereich	Best Guess	Bereich	Best Guess	Bereich	Best Guess
BAC	0.9–0.98	0.96	0.005–0.02	0.01	0.02–0.08	0.03
DDAC	0.8–0.995	0.95	0.001–0.04	0.01	0.004–0.16	0.04

Die Lebensdauer von Holz im Bau ist je nach Objekt unterschiedlich. Bei Aussentüren und Fenstern beträgt sie rund 30–70 Jahre, bei Holzjalousieläden rund ein Jahrzehnt weniger (Meyer et al., 1994). Da die Nutzungsphase häufig etwas kürzer als die Lebensdauer ist, wurde eine mittlere Nutzungsdauer von 40 Jahren berücksichtigt.

Entsorgungsphase

Das mit QAV behandelte Holz wird grösstenteils in Kehrichtverbrennungsanlagen entsorgt. Ein kleiner Teil wird zur energetischen Nutzung in spezialisierten Anlagen verwendet, ein weiterer Teil wird exportiert. Aufgrund der Bestimmungen in der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) darf brennbares Material nicht mehr auf Deponien, wo ein weiteres Auslaugen möglich

wäre, abgelagert werden. Für die SFA wurde angenommen, dass das gesamte Altholz in KVAs oder in andere spezialisierten Feuerungen im Inland geliefert wird.

5.2.8. Produktart 9: Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien

Anwendungsphase

Für Textilien wird im ESD eine Fixierungsrate von 0.7 für Biozide im industriellen Einsatz angegeben. Für Lederwaren wird von einer Fixierungsrate von 0.95 ausgegangen (van der Poel and Bakker, 2001). Für Gummi und polymerisierte Materialien wird im ESD ein Eintrag ins Abwasser von nur rund 1% geschätzt (van der Aa et al., 2004b). Da die Anteile des Verbrauchs für Textilien, Leder sowie Gummi und polymerisierte Materialien nicht bekannt sind, wurden als Best Guess ein Transferkoeffizient von 0.15 ins Abwasser angenommen (siehe Tabelle 5-17).

Tabelle 5-17 Transferkoeffizienten für QAV in der Anwendungsphase von Schutzmitteln für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.01–0.3	0.15
Fixiert auf Produkt	0.7–0.99	0.85

Nutzungsphase

Im ESD wird geschätzt, dass während der Nutzungsphase von Textilien annähernd der gesamte Biozidgehalt während der Nutzungsphase ausgewaschen wird. Bei einer Indoor-Nutzung gelangen die Biozide ins Abwasser, bei einer Outdoor-Nutzung in den Boden und in Gewässer (Tissier et al., 2001b). Für Leder wird im ESD nicht abgeschätzt, wie viel während der Nutzung aus den Produkten emittiert. Bei waschbaren Objekten werden „substantielle Emissionen“ geschätzt (Tissier et al., 2001a). Für Gummi und polymerisierte Materialien ist im ESD eine Auswaschung von rund 1% über die Lebenszeit angegeben (van der Aa et al., 2004b). Aufgrund dieser grossen Unterschiede und der unbekanntem Aufteilung auf die verschiedenen Produkte, sind die Unsicherheiten bei den Transferkoeffizienten gross (siehe Tabelle 5-18). Die Nutzungsdauer der Produkte wurde auf rund 5 Jahre geschätzt.

Tabelle 5-18 Transferkoeffizienten für QAV in Schutzmitteln für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien während der Nutzungsphase

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.05–0.5	0.3
Boden	0.02–0.4	0.2
Verbleib im Produkt	0.1–0.95	0.5

Entsorgungsphase

Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien gehören zu den brennbaren Materialien, die gemäss TVA nicht auf Deponien abgelagert werden darf. Der überwiegende Anteil wird in Kehrichtverbrennungsanlagen entsorgt. Geringere Stoffflüsse in den Export oder ins Recycling sind ebenfalls möglich. Für die SFA wurde angenommen, dass die gesamte Menge in KVAs im Inland geliefert wird.

5.2.9. Produktart 10: Schutzmittel für Mauerwerk

Anwendungsphase

Sowohl für die präventive als auch für die kurative Behandlung werden wässrige Lösungen verwendet. Die Anwendung kann mit Rollern, Bürsten, Sprays sowie Nieder- und Hochdruckreinigern erfolgen. Je nach Einsatzzweck wird das behandelte Objekt anschliessend abgespült (Migné, 2002). Daher können die Verluste in Luft, Boden und Kanalisation sehr unterschiedlich sein. Im ESD werden beim Spraysen einer Fassade oder eines Daches Verluste von 10% durch Verwehen und 20% durch Abfluss angegeben. Erfolgt die Anwendung mittels Bürste beträgt der Verlust in Boden und Abwasser zwischen 3% und 5%. In die Luft wird nichts emittiert. Bei einer nachfolgenden Abspülung mittel Niederdruckreiniger betragen die Verluste 10% durch Verwehen und 20% durch das Wegwaschen. Beim Einsatz von Hochdruckreinigern zum Abspülen werden die eingebrachten Biozide vollständig wieder entfernt. 75% gelangen mit dem Spülwasser in die Kanalisation, 25% in die Luft (Migné, 2002). Die über die Häufigkeit der verschiedenen Aufbringmethoden, das Abspülen und die Verwendung von Nieder- und Hochdruckreinigern ist nicht bekannt. Es wurde daher angenommen, dass die Anwendung zu je 50% mittels Bürsten und Spraysen erfolgt und dass Abspülen mit Niederdruck-, Hochdruckreinigern oder kein Abspülen ähnlich oft angewendet werden. Die weggespülten Anteile wurden zu je 50% der Kanalisation und dem Boden zugerechnet. Daraus ergeben sich die in Tabelle 5-19 aufgeführten Transferkoeffizienten.

Tabelle 5-19 Transferkoeffizienten für QAV in der Anwendungsphase von Schutzmitteln für Mauerwerk

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.05–0.5	0.20
Boden	0.05–0.5	0.20
Luft	0.01–0.25	0.10
Behandeltes Objekt	0.1–0.9	0.50

Nutzungsphase

Für die Emissionen von Bioziden im Allgemeinen und QAV im Speziellen aus Mauerwerk während der Nutzungsphase liegen keine Informationen vor (Migné, 2002). Einerseits adsorbieren QAV stark an Oberflächen, andererseits sind aber Dächer, Terrassen und meist auch Fassaden und Wände der Witterung ausgesetzt oder sie werden aktiv gereinigt. Überdies muss gemäss Herstellern die Anwendung jährlich wiederholt werden, was nicht für ein langes Verbleiben an den Objekten spricht. Da Mauerwerk eine sehr lange Lebensdauer hat und die Akkumulation an den Oberflächen nicht als gross eingeschätzt wurde, wurde angenommen, dass die in einem bestimmten Jahr aufgebrachte QAV-Menge vor dem Ende der Nutzungsphase des

Mauerwerks vollständig emittiert wird. Es wurde wiederum eine 50:50-Verteilung in Kanalisation und Boden angenommen (siehe Tabelle 5-20).

Tabelle 5-20 Transferkoeffizienten für QAV in Schutzmitteln für Mauerwerk während der Nutzungsphase

	Bereich	Best Guess
Kanalisation	0.2–0.8	0.50
Boden	0.2–0.8	0.50

5.2.10. Produktart 11: Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen

Bei der offenen Kreislaufkühlung (d. h. gegen die Atmosphäre hin offen) wird das Wasser grösstenteils rezirkuliert. Emissionen von Kühlwasser und darin enthaltenen Substanzen sind bei der Verfrachtungen von Sprühwasser bei Kühltürmen durch Wind sowie beim sogenannten Abschlämmen („Blowdown“) des Kühlwassers (Baumann et al., 2000; Umweltbundesamt Deutschland, 2001). Das Abschlämmen dient dazu, die Salzkonzentration im Kühlwasser konstant zu halten und eine Aufkonzentration zu verhindern. Dabei wird ein Teil des Kühlwassers durch Frischwasser ersetzt. Bei stabilen Substanzen können über 80% der eingesetzten Biozide via Abschlämmen ins Abwasser gelangen (Umweltbundesamt Deutschland, 2001 Annex IX). Für Fernwärmenetze ist noch kein Emission Scenario Document vorhanden (van der Poel and Bakke, 2002). Da QAV nicht schnell abgebaut werden, wurde als Best Guess angenommen, dass während der mittleren Aufenthaltszeit 10% der QAV durch Abbau eliminiert werden. Durch das Verfrachten von Sprühwasser mit dem Wind gelangt gemäss ESD rund 1% in die Luft (Groshart and Balk, 2003). Der Rest gelangt ins Abwasser oder bei Direkteinleitern in die Gewässer.

In den Rhein erfolgten 1995 von 3.6 Mia. m³/a Kühlwassereinleitungen des Gewerbes nur knapp 3% durch Indirekteinleiter. Bei den Kühlwassereinleitungen der Wärmekraftwerke für die öffentliche Versorgung wurde nur die Gesamtmenge von 12.6 Mia. m³/a angegeben (Gartiser and Urich, 2002). Der grösste Teil des Abwassers dürfte von Durchlaufkühlung stammen, bei der kaum Biozide eingesetzt werden. Für den Kanton Bern wurde geschätzt, dass 223 Betriebe mit einer Abwassermenge von 6.3 Mio m³/a Direkteinleiter sind, während 57 Betriebe mit 0.2 Mio m³/a Abwasser Indirekteinleiter sind. Die Schätzung wurde jedoch als unvollständig angegeben (GSA, 2004). Gemäss Anhang 3.3 der Gewässerschutzverordnung wird unterscheiden zwischen:

- unverschmutztem Kühlwasser, das nicht der Kläranlage zugeführt werden darf, sondern versickert oder in ein Gewässer eingeleitet werden muss
- durch Biozide und Konditionierungsmittel belastetem Kühlwasserüberlauf (Abschlammung), das weder versickert noch in ein Gewässer eingeleitet werden darf, sondern der Kläranlage zugeführt werden muss

Aufgrund dieser unsicheren Datenlage wurde geschätzt, dass in der Schweiz 95% der eingesetzten Biozide via Abwasser in Kläranlagen gelangen. Die restlichen 5% wurden als Direkteinleiter angenommen. Daraus ergeben sich die in Tabelle 5-21 zusammengestellten Transferkoeffizienten.

Tabelle 5-21 Transferkoeffizienten für QAV in Schutzmitteln für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen

	Bereich	Best Guess
Abbau	0.05–0.5	0.20
Kanalisation	0.5–0.95	0.75
Gewässer	0.01–0.1	0.04
Luft	0.005–0.05	0.01

5.2.11. Produktart 12: Schleimbekämpfungsmittel

5.2.11.1. Papier- und Zellstoffindustrie

Anwendungsphase

Grössere Papierfabriken haben oft betriebseigene Kläranlagen, die das eingesetzte Wasser in bis zu drei Stufen (mechanisch, biologisch, chemisch) reinigen und anschliessend in den Vorfluter einleiten. Kleinere Firmen leiten ihr Abwasser hingegen in die kommunale Kanalisation ein. Über die Eliminationsleistung von Kläranlagen, die nur Abwasser von Papierfabriken reinigen, liegen keine Untersuchungen für QAV vor. Es wurde angenommen, dass die Eliminationsleistung vergleichbar mit derjenigen von kommunalen Kläranlagen ist (siehe Abschnitt 5.4.5). Daher wurde für die Stoffflussanalyse in erster Näherung nicht zwischen diesen beiden Fällen unterschieden.

Im ESD der OECD wird standardmässig damit gerechnet, dass 0% der in der Papierindustrie eingesetzten Substanzen am produzierten Papier haften bleibt (OECD, 2004). Aufgrund der Sorptionseigenschaften von QAV wurde geschätzt, dass ein relevanter Anteil an den Papiererzeugnissen adsorbiert. Zu relativen Anteilen liegen keine Daten vor, aber da im Gegensatz zu den Schutzmitteln für Fasern, Leder Gummi und polymerisierte Materialien (PA 9) eine Adsorption nicht angestrebt wird, wurde von einem deutlich geringeren Prozentsatz ausgegangen. Als Best Guess wurden 20% gewählt. Da QAV relativ stabil sind, wurde als Best Guess angenommen, dass analog zu PA 11 20% davon in den Anlagen abgebaut werden (siehe Tabelle 5-22). Der Anteil, welcher dem Entsorgungsweg der thermischen Behandlung zugeordnet wird, wurde mit 0.8 geschätzt. Der Unsicherheitsbereich wurde mit 0.6 bis 0.95 gewählt. In die Kanalisation werden im Best-Guess-Fall 0.1 transferiert. Im optimalen Fall wird ein Transfer von 0.01 angenommen, der maximal erwartete Eintrag in die Kanalisation wird mit 0.2 geschätzt.

Tabelle 5-22 Transferkoeffizienten für QAV in der Anwendungsphase Schleimbekämpfungsmitteln in der Papier- und Zellstoffindustrie

	Bereich	Best Guess
Abbau	0.05–0.5	0.20
Kanalisation	0.4–0.9	0.60
Adsorption an Produkt	0.05–0.5	0.20

Nutzungsphase

Es wurde angenommen, dass die Emissionen aus dem Papier in der Nutzungsphase vernachlässigt werden können, da Papier in den meisten Anwendungen trocken ist und kein Auslaugen stattfinden kann. Die Nutzungsdauer von Papier ist je nach Erzeugnis sehr unterschiedlich und reicht von einigen Tagen bei Zeitungen zu mehreren Jahrzehnten bei Büchern oder Dokumenten in Archiven. Es wurde eine mittlere Nutzungsdauer von 3 Jahren angenommen.

Entsorgungsphase

Am Ende der Nutzungsphase wird rund 70% des Papiers separat gesammelt. Die Sammelware wird teils direkt an die Papier- oder Kartonfabriken geliefert, teils vorher in Sortierbetrieben nach verschiedenen Qualitäten aufbereitet. Da die Qualität der Sammelware teilweise nicht mit den Bedürfnissen der inländischen Verwerter übereinstimmt, werden grössere Teile des Sammelguts exportiert (BAFU, 2006). Beim Recycling des Altpapiers gelangen Teile der QAV ins Abwasser, in den Kehricht und ins Recyclingpapier sowie es findet ein Abbau statt. Die restlichen 30% des Altpapiers gelangen via Hauskehricht direkt in die KVA. Die Transferkoeffizienten wurden grob geschätzt. Der Export und die Adsorption an Recyclingpapier wurden für die Stoffflussanalyse nicht mehr weiter betrachtet, da diese Stoffflüsse von geringer Relevanz für den Eintrag in Gewässer sind.

Tabelle 5-23 Transferkoeffizienten für QAV in Schleimbekämpfungsmitteln in der Papier- und Zellstoffindustrie in der Entsorgungsphase

	Bereich	Best Guess
Abbau	0.03–0.3	0.10
Kanalisation	0.2–0.6	0.30
Verbrennung	0.3–0.5	0.40
Adsorption an Recyclingpapier	0.03–0.3	0.10*
Export	0.05–0.3	0.10*

* in SFA nicht berücksichtigt

5.2.11.2. Ölförderindustrie

Da die Mengen in der in der Schweiz als vernachlässigbar abgeschätzt wurden, wurde der Anwendungsbereich in der SFA nicht quantitativ untersucht.

5.2.12. Produktart 13: Schutzmittel für Metallbearbeitungsflüssigkeiten

Wasserbasierte Metallbearbeitungsflüssigkeiten werden als Konzentrate geliefert. Im Betrieb werden die Konzentrate mit Wasser gemischt, um die gewünschte Verdünnung zu erreichen. Beim Waschen der Mischbehälter können Verluste ins Abwasser entstehen. Einträge in die Kanalisation können auch beim Reinigen der Werkstücke und des Betriebes auftreten. Grössere Firmen nutzen normalerweise rezirkulierendes Reinigungswasser, der nach Erreichen einer bestimmten Konzentration als Abfall entsorgt wird. Andere Firmen verfügen über einen Ölabscheider, mit welchem auch ein grosser Teil der QAV aus dem Abwasser entfernt wird und in den Abfall gelangt.

Nach dem Gebrauch dürfen die wasserbasierten Metallbearbeitungsflüssigkeiten nicht direkt ins Abwasser eingeleitet werden. Mittels unterschiedlichen Verfahren wie Umkehrosmose, Ultrafiltration, Flotierung oder Koagulation werden die öligen Bestandteile – und mit diesen ein Grossteil der QAV – abgetrennt und in einer (Sondermüll)verbrennungsanlage entsorgt werden (van der Aa and Balk, 2003). Messdaten zu den relativen Anteilen der verschiedenen Entsorgungswege sind keine vorhanden. Aufgrund der hohen Tendenz der QAV in organisches Material zu partitionieren, wurde der Eintrag ins Abwasser als gering eingeschätzt. Da der Abbau von Additiven in Metallbearbeitungsflüssigkeiten allgemein klein ist und QAV relativ stabil sind, wurde der Abbau als 10% angenommen (siehe Tabelle 5-24).

Tabelle 5-24 Transferkoeffizienten für QAV in Schutzmitteln für Metallbearbeitungsflüssigkeiten

	Bereich	Best Guess
Abbau	0.01–0.2	0.10
Kanalisation	0.01–0.2	0.10
Verbrennung	0.6–0.95	0.80

5.2.13. Produktart 16: Molluskizide

Da die Mengen in der in der Schweiz als vernachlässigbar abgeschätzt wurden, wurde der Anwendungsbereich in der SFA nicht quantitativ untersucht.

5.2.14. Produktart 18: Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden

Da die Mengen in der in der Schweiz als vernachlässigbar abgeschätzt wurden, wurde der Anwendungsbereich in der SFA nicht quantitativ untersucht.

5.3. Transferkoeffizienten in nicht-biozide Anwendungen

Die nicht-bioziden Anwendungen sind nicht Teil der Stoffflussanalyse. In den folgenden Unterkapiteln werden die Transferkoeffizienten für die relevanten Einsatzbereiche grob abgeschätzt, obwohl nicht-biozide Anwendungen nicht Teil der SFA waren.

5.3.1. Weichspüler und Textilfärbung

Analog zu den Wäschedesinfektionsmitteln und Konservierungsmittel von Waschmitteln (siehe Abschnitte 5.2.2.5 und 5.2.5.2) wurde angenommen, dass die gesamte eingesetzte Menge ins Abwasser gelangt.

5.3.2. Reinigungsmittel

Analog zu den Flächendesinfektionsmitteln (siehe Abschnitt 5.2.2.1) wurde geschätzt, dass rund 90% der Einsatzmenge ins Abwasser gelangt. Die restlichen 10% gelangen in die Verbrennung.

5.3.3. Bitumen-Emulgatoren im Strassenbau

QAV werden im Asphalt stark gebunden und verbleiben grösstenteils darin. Kleine Freisetzungen sind möglich, jedoch nicht quantifizierbar und kaum bedeutend (James and Stewart, 1990 in OECD, 2002). Emissionen bei der Produktion und Formulierung und beim Transport der Emulgatoren sind möglich. Gemäss Angaben eines Herstellers ist bei der Produktion von Bitumenadditiven mit Verlusten von rund 1% zu rechnen. Dies bezieht sich jedoch auf Bitumenadditive im Allgemeinen und nicht spezifisch auf QAV (OECD, 2002).

5.3.4. Herstellung organischer Lehme (Organobentonite)

Bei der Herstellung von Organobentoniten wird von einem geringen Anteil ins Abwasser gelangendem Anteil ausgegangen. Die quartären Ammonium-Kationen binden praktisch irreversibel an die Tonmineralien (Zhang et al., 1993; Winnacker, Kuchler, 1983 in European Commission, 2002). Es ist deshalb nicht mit einer relevanten Freisetzung von QAV bei der Verwendung organischer Lehme in Farben und Lacken oder in Bohrschlämmen zu rechnen.

5.3.5. Organische Synthese

Der grösste Teil der eingesetzten QAV reagiert entweder zu andern Produkten oder wird zurückgewonnen. Nur ein geringer Anteil gelangt ins Abwasser.

5.4. Transferkoeffizienten in der Abfallwirtschaft

5.4.1. Kehrichtverbrennungsanlagen

Es gibt keine Studien, die sich spezifisch mit dem Verhalten bzw. dem Mineralisationsgrad von QAV in Kehrichtverbrennungsanlagen oder andern thermischen Behandlungsprozessen befassen. In Analogie zu ähnlichen Substanzen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein Zerstörungsgrad von deutlich über 99% vorliegt. Die Emissionen aus KVAs wurden daher als vernachlässigbar betrachtet.

5.4.2. Deponien

Es wurden nur von PA 7 relevante Stoffflüsse als Input für Deponien geschätzt (siehe Abschnitt 5.2.6 auf Seite 77). Das Vorliegen von QAV sowie die Bedingungen in Deponien unterscheiden sich stark von denjenigen an Fassaden. Das Material ist beispielsweise feinkörniger, was ein Auslaugen der QAV begünstigt. Aufgrund ihrer starken Tendenz zur Sorption an Oberflächen wurde aber geschätzt, dass sich die QAV in der Deponie und im Deponiesickerwasser nur sehr langsam bewegen. Ein Teil des Deponiesickerwassers wird aufgefangen und geklärt, ein anderer gelangt wie Grundwasser direkt in Oberflächengewässer. Es wurde als Best Guess angenommen, dass pro Jahr 10% der QAV aus der Deponie ausgewaschen und zur Hälfte gefasst werden.

Tabelle 5-25 Transferkoeffizienten für QAV in Deponien (Einheit 1/Jahr)

	Bereich	Best Guess
Gewässer	0.01–0.2	0.05
Kanalisation	0.01–0.2	0.05

5.4.3. Güllengruben und Vergärung

Im ESD wird eine Lagerungszeit von 180 Tagen für Gülle geschätzt (van der Poel and Bakker, 2001). Gülle ist ein weitgehend anaerobes Milieu (Kaiser et al., 1998). QAV sind ohne Einführung molekularen Sauerstoffs in das Molekül, also anaerob, nicht abbaubar. Daher beginnt die Degradation von QAV erst nach Aufbringung der Gülle auf den Boden. Ein aerober biochemischer Abbau ist möglich (Gerike, 1982), vollzieht sich aber nur sehr langsam (Huber, 1982).

Ein Teil der Gülle wird nicht direkt als Dünger ausgebracht, sondern zuerst in Biogasanlagen vergärt. Im Jahre 2005 vergärten 72 landwirtschaftliche Anlagen Gülle, Mist und Bioabfall und schöpften etwa ein Prozent des Potenzials an Biogas aus Gülle und anderen Reststoffen aus der Landwirtschaft aus (Stadelmann, 2006). Der Anteil dürfte aktuell im tiefen einstelligen Prozentbereich liegen. Das Gärgut wird zum überwiegenden Teil in der Landwirtschaft sowie im Gartenbau und zur Rekultivierung eingesetzt (ARGE, 2006). Es wird angenommen, dass die gesamte Gülle – mit oder ohne Vergärung – zur Düngung landwirtschaftlichen Bodens verwendet wird. Es wurde geschätzt, dass aufgrund der anaeroben Bedingungen der Abbau in Vergärungsanlagen vernachlässigbar ist.

Der während der Ausbringung in Oberflächengewässer und in die Luft gelangende Anteil wurde als vernachlässigbar betrachtet. Der Transferkoeffizient von der Gülle (oder Mist) in den Boden beträgt demnach 1.0.

Tabelle 5-26 Transferkoeffizienten von Gärgut und Gülle

	Bereich	Best Guess
Boden	–	1.0

5.4.4. Kanalisation

Das Abwasser kann auf zwei Arten aus der Kanalisation austreten und in die Umwelt gelangen bevor es eine Kläranlage erreicht: Regenwasserentlastung und Exfiltration aus defekten Abwasserkanälen. Der Transferkoeffizient von Abwasser, welches via Regenentlastung in Gewässer gelangt, wurde basierend auf einer Studie über die verschiedenen Eintragsrouten von Phosphor in den Greifensee abgeschätzt. Die Anteile der Kläranlagen-Abläufe bzw. der Regenwasserentlastung wurden dort auf 2.0 und 1.6 t/Jahr geschätzt (Sennhauser, 2003). Unter Berücksichtigung einer Phosphorelimination von 96% in Kläranlagen, ergibt sich ein Transferkoeffizient von 0.032. Die Grössenordnung wurde als realistisch für die Situation in der Schweiz eingestuft, jedoch mit einer grossen Unsicherheit (L. Rossi, Eawag, persönliche Mitteilung). In der APUSS-Projektbeschreibung wurden die Schätzungen zu Abwasserverlusten durch Exfiltration als 0–10% zusammengefasst. Für die Schweiz als Ganzes wurde eine Exfiltrationsrate von 1–2% als realistisch angesehen (J. Rieckermann, Eawag, persönliche Mitteilung). Es wurde geschätzt, dass nicht die gesamte durch Exfiltration verlorene Menge an QAV in Gewässer gelangt, sondern ein Teil an Oberflächen im Untergrund adsorbiert. Als Best Guess wurde angenommen, dass rund 4% der QAV aus der Kanalisation durch Regenwasserentlastung und Exfiltration in Gewässer gelangen (siehe Tabelle 5-27).

Tabelle 5-27 Transferkoeffizienten für QAV im Kanalisationsnetz

	Bereich	Best Guess
Gewässer	0.02–0.06	0.04
Kläranlage	0.94–0.98	0.96

5.4.5. Kläranlagen

In drei Kläranlagen in Österreich wurden in jeweils zwei 24h-Sammelproben die Konzentration von verschiedenen QAV im Kläranlagen Zu- und Ablauf bestimmt (Gans et al., 2005). Wo die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze (aber über der Nachweisgrenze) lag, wurde die Hälfte der Bestimmungsgrenze angenommen. Werte unter der Nachweisgrenze wurden nicht berücksichtigt. Auf diese Weise konnten die Transferkoeffizienten (TK) ins Abwasser ermittelt werden. Wie aus Tabelle 5-28 hervorgeht, zeigte sich für BAC mit zunehmender Kettenlänge eine Zunahme des TKs. Bei DDAC wiesen die Substanzen mit mittlerer Kettenlänge die höchsten TKs auf. Es ist jedoch möglich, dass dieses Ergebnis hauptsächlich durch die niedrigeren Konzentrationen im Zulauf zustande kommt. So ist der Korrelationskoeffizient zwischen der Konzentration im Zulauf und dem TK in den Ablauf bis auf DDDAC-C18 für alle Substanzen negativ (–0.32 bis –0.62). Die Standardabweichung des TK ist für alle Substanzen – bis auf DDAC-C18 – gleich gross oder grösser als der Mittelwert.

Tabelle 5-28 Konzentrationen im Zulauf von drei Kläranlagen in Österreich (jeweils zwei 24h-Sammelproben) und prozentualer Anteil im Kläranlagen-Ablauf

	Konz. Kläranlagen-Zulauf (µg/l)		Anteil im Kläranlagen-Ablauf		
	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median	Std. Abw.
BAC-C12	24	170	0.9%	0.6%	0.9%
BAC-C14	13	77	1.6%	0.9%	1.6%
BAC-C16	0.66	3.2	11.3%	5.1%	17.6%
BAC-C18	0.36	1.7	11.1%	7.3%	12.8%
DDAC-C10	13	41	1.7%	0.8%	2.4%
DDAC-C12	0.068	1.6	26.6%	8.1%	31.8%
DDAC-C14	0.035	1.7	63.2%	38.8%	65.6%
DDAC-C16	0.17	1.2	14.0%	6.3%	17.6%
DDAC-C18	1.4	5.9	2.7%	3.2%	1.3%

Der Zufluss und der Abfluss einer kommunalen Kläranlage wurden auch in Deutschland beprobt. Es wurde an sieben aufeinander folgenden Tagen jeweils eine Tagesmischprobe des Zulaufs und des Ablaufs genommen. Für BAC (60% BAC-C12, 40% BAC-C14; nur Gesamtkonzentration angegeben) konnten zwischen den Konzentrationen in Zulauf (3.9–10.8 µg/l) und Ablauf (3.3–4.9 µg/l) keine relevanten Unterschiede festgestellt werden. Die Konzentration von BAC wurde folglich durch die Abwasserbehandlung in der Kläranlage nicht eindeutig feststellbar reduziert (Mittelwert von TK 0.76). Bei den LAS wurde hingegen eine Eliminationsleistung von 97.5% (also TK 0.025) ermittelt (Sütterlin, 2007). In derselben deutschen Studie wurde auch gezeigt, dass die Anwesenheit von anionischen Tensiden zu einer Ionenpaarbildung mit QAV führen kann (im Versuch LAS und BAC). Die Wiederfindung von 10 mg/l BAC (60% BAC-C12, 40% BAC-C14) im Zulauf wurde nämlich bei einer Zugabe von 10 mg/l LAS um eine Größenordnung erniedrigt. Im Ablauf wurden im Versuch mit und ohne LAS-Zugabe rund 1.0 mg/l bzw. 0.2 mg/l BAC gefunden. Eine Verdoppelung der LAS-Zugabe hatte keinen Effekt auf die BAC-Konzentration im Ablauf (Sütterlin, 2007). Konzentrationen im Ablauf entsprechen rund 10% bzw. 2% der BAC-Zugabe im Zulauf. Gemäss Aussagen der Autoren der österreichischen Studie (O. Gans, persönliche Mitteilung) wurden dort keine analytischen Probleme aufgrund der Bildung von Ionenpaaren festgestellt.

In einer spanischen Studie, welche jedoch auf die Analytik fokussierte, wurden im Kläranlagenzulauf 49 µg/l BAC-C12, 36 µg/l BAC-C14 und 1.4 µg/l BAC-C16 gefunden. Im Ablauf lag die Konzentration von BAC-C12 bei 1.1 µg/l, während die andern beiden Substanzen unter der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden (Merino et al., 2003). Obwohl es nur eine einzelne Probe ist, bestätigt sie mit einem TK von 0.022 für BAC-C12 die Ergebnisse aus der österreichischen Studie.

Sowohl das BAC-Gemisch als auch DDAC-C10 war im Close Bottle-Test in 28 Tagen nicht abbaubar. Als Inhibitoren für den Abbau anderer Substanzen erwiesen sich die Substanzen hingegen nicht. Im Zahn-Wellens-Test konnte die biologische Primärelimination von BAC nicht bestimmt werden, da die Substanzen zu stark an das Glas der Testgefäße adsorbierten (Sütterlin, 2007). Unter anaeroben Bedingungen wurde kein oder ein sehr geringer Bioabbau gefunden

(Garcia et al., 1999; Garcia et al., 2000). Für BAC wurde für den anaeroben Abbau eine theoretische Halbwertszeit von 1815 Tagen berechnet (US EPA, 2006a). In einem von Lonza in Auftrag gegebenen Literaturreview wurde der Schluss gezogen, DDAC-C10 sei aufgrund von Resultaten aus verschiedenen Studien in Kläranlagen und in Gewässern als biologisch abbaubar zu betrachten. In einem Versuch wurde Belebtschlamm während drei Wochen mit DDAC-C10 akklimatisiert. Das zugegebene ^{14}C -DDAC-C10 wurde innerhalb von 24 Stunden, 3 Tagen und 7 Tagen zu 50%, 81% bzw. 87% in $^{14}\text{CO}_2$ umgewandelt (Schoenig, 2001). Da die Aufenthaltsdauer von Abwasser in aeroben Becken von Kläranlagen normalerweise deutlich kürzer als 24 Stunden und der Belebtschlamm möglicherweise schlechter auf DDAC angepasst ist als im Versuch, könnte der Abbau dort geringer als 50% sein. Die aktuellste österreichische Studie (Clara et al., 2007) kommt jedoch zum Schluss, dass in Kläranlagen für BAC und DDAC-C10 der biologische Abbau relevanter ist für die Entfernung der Substanzen aus der wässrigen Phase verglichen mit der Adsorption an Klärschlamm.

Die Ergebnisse aus der einwöchigen Untersuchung einer Kläranlage in Deutschland, wonach eine geringe Elimination von BAC aus dem Abwasser festgestellt wurde, passen schlecht zu den andern Daten (inkl. der eigenen Untersuchung mit höheren Konzentrationen). Auch unter Berücksichtigung der gegenüber der österreichischen und der spanischen Studie tiefen BAC-Gesamtkonzentrationen lässt sich der Unterschied nicht erklären. Die aus den beiden Studien in Österreich ermittelten TKs wurden als am realistischsten eingestuft, weil die Untersuchung breit abgestützt war und die Resultate von andern Daten gestützt werden. Die Resultate von Sütterlin wurden in der Stoffflussanalyse nicht weiter berücksichtigt. In Tabelle 5-29 sind die aus der Literatur und eigenen Abschätzungen stammenden Bereiche und Best Guesses für die TKs in der Kläranlage angegeben. Die Werte stützen sich insbesondere auf die kürzlich publizierte Studie von Clara et al. (2007).

Tabelle 5-29 Transferkoeffizienten für QAV in Kläranlagen

	Abbau		Klärschlamm		Gewässer	
	Bereich	Best Guess	Bereich	Best Guess	Bereich	Best Guess
BAC-C12	0.9–0.97	0.94	0.02–0.1	0.05	0.001–0.03	0.01
BAC-C14	0.84–0.95	0.92	0.03–0.18	0.07	0.001–0.05	0.01
BAC-C16	0.68–0.96	0.865	0.04–0.3	0.12	0.007–0.07	0.015
BAC-C18	0.6–0.91	0.81	0.07–0.4	0.17	0.008–0.08	0.02
DDAC-C10	0.88–0.99	0.94	0.01–0.13	0.05	0.002–0.05	0.01

Im Jahr 2002 wurden in der Schweiz 21% des Klärschlammes in der Landwirtschaft als Dünger verwendet, 2% wurde auf Deponien gebracht, 6% wurde exportiert und die restlichen 71% wurden in Zementwerken, Kehricht- oder Schlammverbrennungsanlagen verwendet (Laube and Vonplon, 2004). Bis 2004 sank der in der Landwirtschaft verwendete Anteil auf 13%, während 86% verbrannt wurden. Der auf Deponien gelangende Anteil, wurde aufgrund des geltenden Ablagerungsverbots für brennbare Abfälle als vernachlässigbar geschätzt. Seit dem 1. Oktober 2006 ist die Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft grundsätzlich nicht mehr zulässig. Bis Herbst 2008 besteht jedoch noch eine Möglichkeit für Klärschlamm-Verwendung in der Landwirtschaft (Ausnahme: Futter- und Gemüseflächen), sofern der entsprechende Standortkanton die Übergangsfrist verlängert hat (Anhang 2.6 Ziffer 5.3 ChemRRV). Wenige Kantone machen von dieser Übergangsfrist Gebrauch, betroffen sind mengenmässig schätzungsweise weniger als 3–5% der gesamtschweizerischen Klärschlammmenge (A. Laube, BAFU, persönliche Mitteilung). Der Export von Klärschlamm wurde der inländischen Verbrennung

zugerechnet, was aufgrund der vernachlässigbaren Emissionen aus Verbrennungsprozessen keinen Einfluss auf das Resultat hat. Die TKs wurden daher als 0.03 in den Boden und 0.97 in die Verbrennung geschätzt (siehe Tabelle 5-30).

Tabelle 5-30 Transferkoeffizienten von Klärschlamm

	Bereich	Best Guess
Boden	0.01–0.05	0.03
Verbrennung	0.95–0.99	0.97

6. Resultate

6.1. Stoffflüsse von QAV in bioziden Anwendungen

Von der Herstellung der QAV und der Formulierung der Biozidprodukte gelangen je nach Homolog zwischen 2 und 43 t/a in den *Konsum*. In *Produktion und Handel* betragen die Verluste ins Abwasser für alle QAV zusammen ca. 0.4 t/a. In der Anwendungsphase gelangen je nach Substanz zwischen 2 und 30 t/a in die Kanalisation. Die Emissionen in die Umwelt betragen zwischen 0.3 t/a und 4.2 t/a, wobei der Eintrag in den Boden etwas grösser ist als die Emissionen in die Gewässer.

In Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 sind die Stoffflüsse von BAC-C12 und DDAC-C10 dargestellt. Aufgrund der Ähnlichkeit des Verwendungsmusters und des Verhaltens in der Anthroposphäre der einzelnen BAC-Homologen, sind die Stoffflussdarstellungen von BAC-C14, BAC-C16 und BAC-C18 im Anhang zu finden.

6.1.1. Stoffflüsse von BAC-C12 in bioziden Anwendungen

Unter den fünf modellierten Substanzen weist BAC-C12 mit 43 t/a die grösste Einsatzmenge in bioziden Anwendungen auf. Wie aus Abbildung 6-1 hervorgeht, gelangen davon 29 t/a in der Anwendungsphase in die Kanalisation. Während rund 1 t/a abgebaut wird (in Abbildung nicht enthalten), gelangen beim Einsatz 0.2 t/a in die Luft und ebensoviel direkt in Gewässer. Die Emissionen in den Boden von der Anwendungsphase betragen rund 1 t/a, wovon die eine Hälfte direkt und die andere Hälfte direkt via Güllengruben oder Vergärungsanlagen und der Ausbringung von Dünger geschieht. Rund 7.5 t/a BAC-C12, d. h. etwa ein Sechstel der Einsatzmenge, werden von Produkten oder Objekten ab- oder adsorbiert und gelangen so in die Nutzungsphase. Dies beschränkt sich auf die Hauptgruppe 2 (Schutzmittel). Während der Nutzungsphase tritt ein Verlust von ca. 0.6 t/a in die Kanalisation und 0.7 t/a in den Boden auf (diffuse Emissionen). Die verbleibenden rund 6.3 t/a werden am Ende der Nutzungsphase zum grössten Teil in KVAs verbrannt und gelangen zu einem geringeren Teil auf Deponien. Beim Papierrecycling gelangen rund 0.1 t/a ins Abwasser. Da Kläranlagen gemäss österreichischen Studien eine gute Eliminationsleistung aufweisen, gelangen von den 29 t/a im Abwasser nur rund 0.3 t/a via Kläranlagen-Ablauf in die Gewässer. Die Regenwasserentlastung und die Exfiltration aus defekten Abwasserkanälen verursachen demgegenüber Emissionen von ca. 1.2 t/a. Weil nur noch ein geringer Teil des Klärschlammes als Dünger auf Feldern ausgebracht wird, gelangen auf diese Weise nur rund 0.04 t/a in den Boden. Die diffusen Emissionen aus der Anwendungs- und Nutzungsphase sowie die indirekten Emissionen via Güllengruben und Vergärung sowie via Luft sind von deutlich grösserer Bedeutung als der Abwasserpfad.

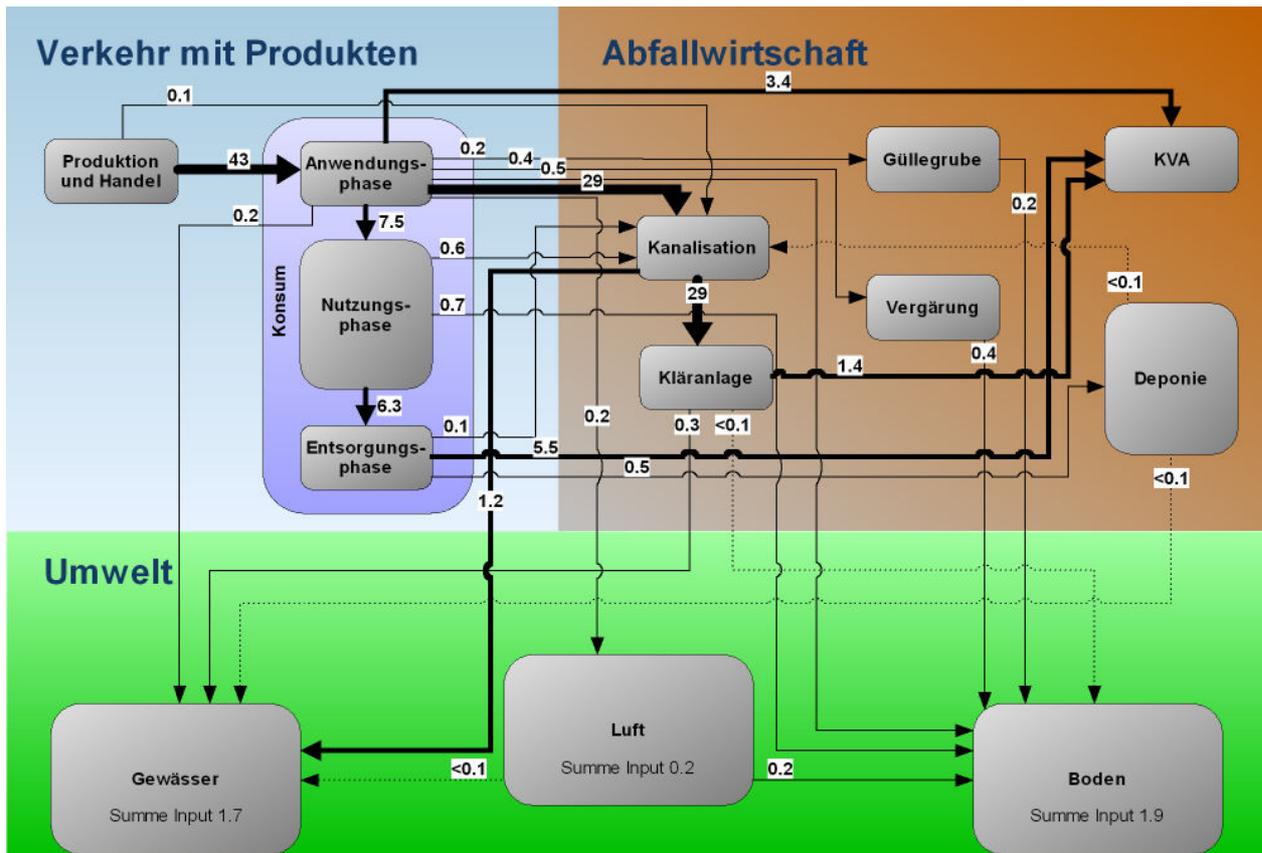


Abbildung 6-1 Stoffflüsse von BAC-C12 in bioziden Anwendungen (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional

BAC werden auch in nicht-bioziden Anwendungen eingesetzt und die Einsatzmengen bewegen sich in einer ähnlichen Grössenordnung wie bei den bioziden Anwendungen. In Schweden beispielsweise waren die Verbrauchsmengen im Jahr 2004 in nicht-bioziden Anwendungen rund dreimal grösser als in bioziden (KemI, 2006). Für die Schweiz konnten die Verbräuche in nicht-bioziden Anwendungen und die Transferkoeffizienten im Rahmen dieser Studie nur für gewisse Anwendungen abgeschätzt werden. Die Gesamtemissionen von BAC in die Umwelt wurden grob als doppelt bis viermal zu gross als die Emissionen von bioziden Anwendungen alleine geschätzt.

6.1.2. Stoffflüsse DDAC-C10 in bioziden Anwendungen

DDAC-C10, von welchem in bioziden Anwendungen deutlich mehr eingesetzt wird als in nicht-bioziden (<10% 2004 in Schweden gemäss KemI, 2006), weist in ersteren eine Einsatzmenge von rund 31 t/a auf. In der Anwendungsphase gelangen von dieser Menge 21 t/a in die Kanalisation. Knapp 2 t/a gelangen in die Verbrennung, zusammen eine Tonne via Güllegruben und Vergärungsanlagen in den Boden. Direkt in Gewässer und Boden gelangen rund 0.2 t/a bzw. 0.1 t/a. Während in der Anwendungsphase 0.6 t/a abgebaut werden (nicht abgebildet), bleiben 6.2 t/a in oder an behandelten Objekten. In der Nutzungsphase der Objekte gelangen 0.1 t/a ins Abwasser und 0.3 t/a direkt in den Boden. Von den verbleibenden 5.6 t/a gelangt in die Entsorgungsphase der grösste Teil in die Verbrennung. Wie auch bei BAC-C12 ist die Emission in Gewässer via Kläranlage mit 0.2 t/a geringer als via Regenwasserentlastung und Exfiltration (0.9 t/a). Während die Emissionen in den Boden via Güllegruben und Vergärungsanlagen sowie aus der Nutzungsphase jeweils einige hundert Kilogramm pro Jahr betragen, sind die Emissionen via Klärschlamm und Luft sowie aus der Anwendungsphase geringer.

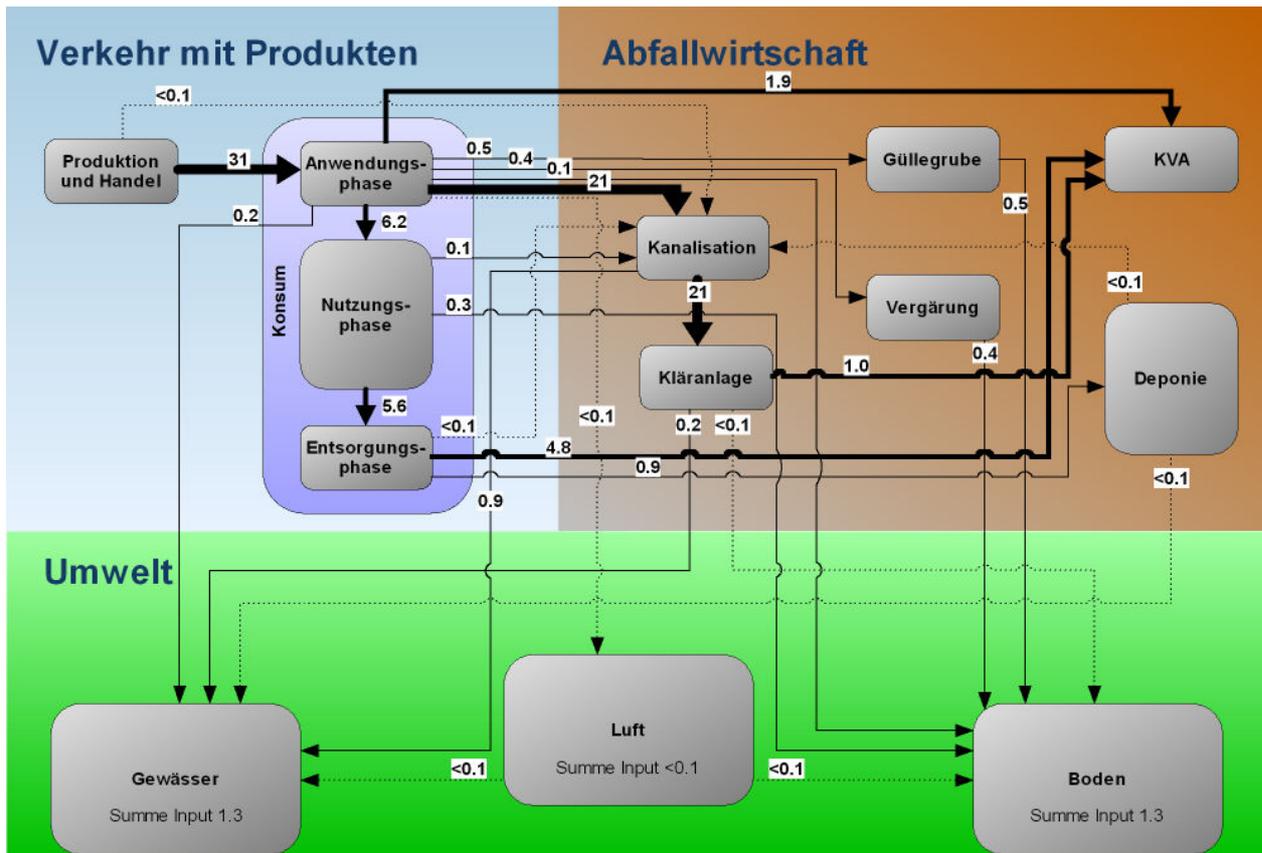


Abbildung 6-2 Stoffflüsse von DDAC-C10 (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional

6.1.3. Emissionsfrachten einzelner biozider Anwendungsgebiete

Zur Veranschaulichung sind die Anteile der verschiedenen Produktarten an den Gesamtemissionen (Summe der Quellen über den gesamten Lebenszyklus) in Gewässer und Boden dargestellt. Wie aus Abbildung 6-3 hervorgeht, machen die Flächendesinfektionsmittel den grössten Anteil an den Emissionen in Gewässer aus. Dies trifft insbesondere auf BAC zu, wo sie die Hälfte der Emissionen ausmachen. Einen namhaften Anteil der BAC-Emissionen in Gewässer geht auch auf zwei weitere Einsatzbereiche in der Hauptgruppe 1 zurück, die Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich (PA 4) und Biozidprodukte zur Verwendung in Schwimmbädern (PA 2). In der Hauptgruppe 2 tragen vor allen die Schutzmittel für Mauerwerk (PA 10), die Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen (PA 11) und die Schleimbekämpfungsmittel (PA 12) bei. Bei DDAC-C10 sind die Emissionen der Flächendesinfektionsmittel ebenfalls am höchsten, aber nicht ganz gleich gewichtig wie bei den BAC. Die Verteilung auf die verschiedenen Quellen ist ähnlich, auch wenn beispielsweise Schutzmittel für Mauerwerk für DDAC-C10 nicht ins Gewicht fallen.

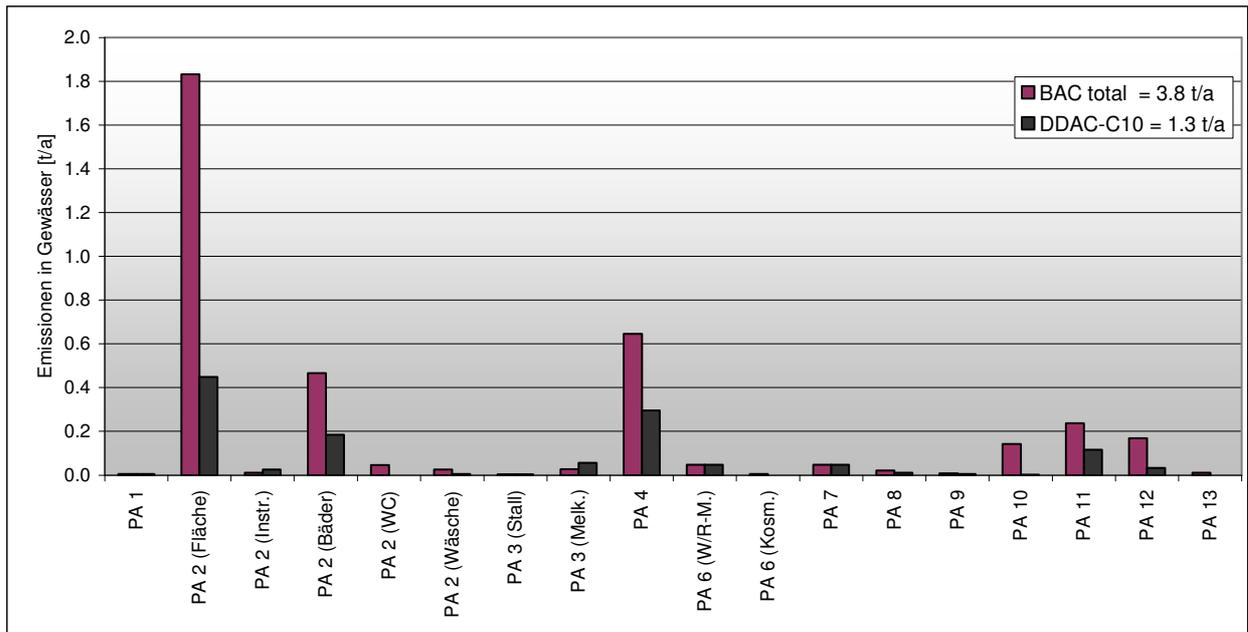


Abbildung 6-3 Emissionen von BAC (Summe aller Homologen) und DDAC-C10 aus bioziden Anwendungen in Gewässer, aufgeteilt nach Produktart bzw. Einsatzbereich

Die Zusammensetzung der BAC-Emissionen durch die verschiedenen Homologen variiert je nach Einsatzbereich (siehe Abbildung 6-4). Abgesehen von den unbedeutenden Kosmetika betragen die Anteile von BAC-C12 37–58%, von BAC-C14 29–42%, von BAC-C16 10–21% und jener von BAC-C18 gerade noch 1–6%. Die Abweichungen kommen durch die unterschiedliche Produktzusammensetzung sowie das unterschiedliche Verhalten in der Kläranlage zustande.

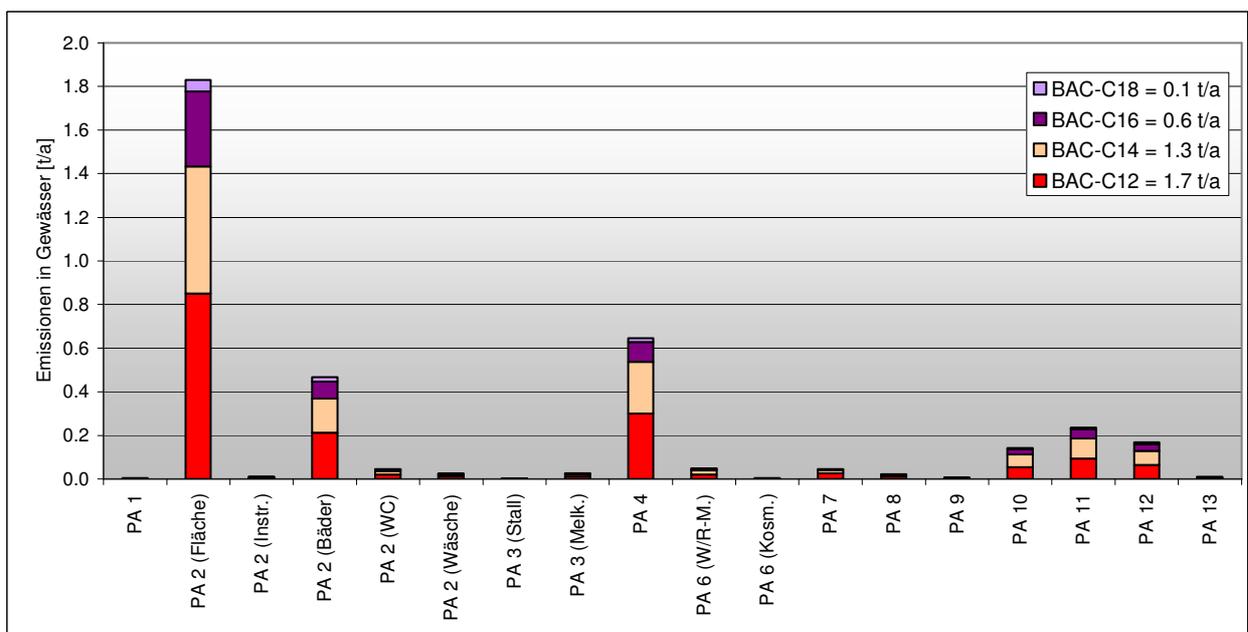


Abbildung 6-4 Emissionen der BAC-Homologen aus bioziden Anwendungen in Gewässer, aufgeteilt nach Produktart bzw. Einsatzbereich

Im Gegensatz zu den Emissionen in Gewässer machen die Flächendesinfektionsmittel bei den Emissionen in Boden nur einen geringen Anteil aus. Bei den BAC sind die Schutzmittel für Mauerwerk (PA 10) für 60% der Emissionen verantwortlich, wohingegen diese Produktart keinen grossen Anteil der Emissionen von DDAC-C10 ausmacht (siehe Abbildung 6-5). Dies kommt durch den direkten Eintrag in den Boden bei der Anwendung zustande. Für BAC und DDAC-C10 relevante Einsatzbereiche sind ausserdem in Hauptgruppe 1 die Desinfektionsmittel für den Lebens- und Futtermittelbereich (PA 4), die Biozidprodukte für die Hygiene im Veterinärbereich (PA 3) und Biozidprodukte zur Verwendung in Schwimmbädern (PA 2). In der Hauptgruppe 2 sind neben der erwähnten PA 10 auch die Holzschutzmittel (PA 8) von Bedeutung.

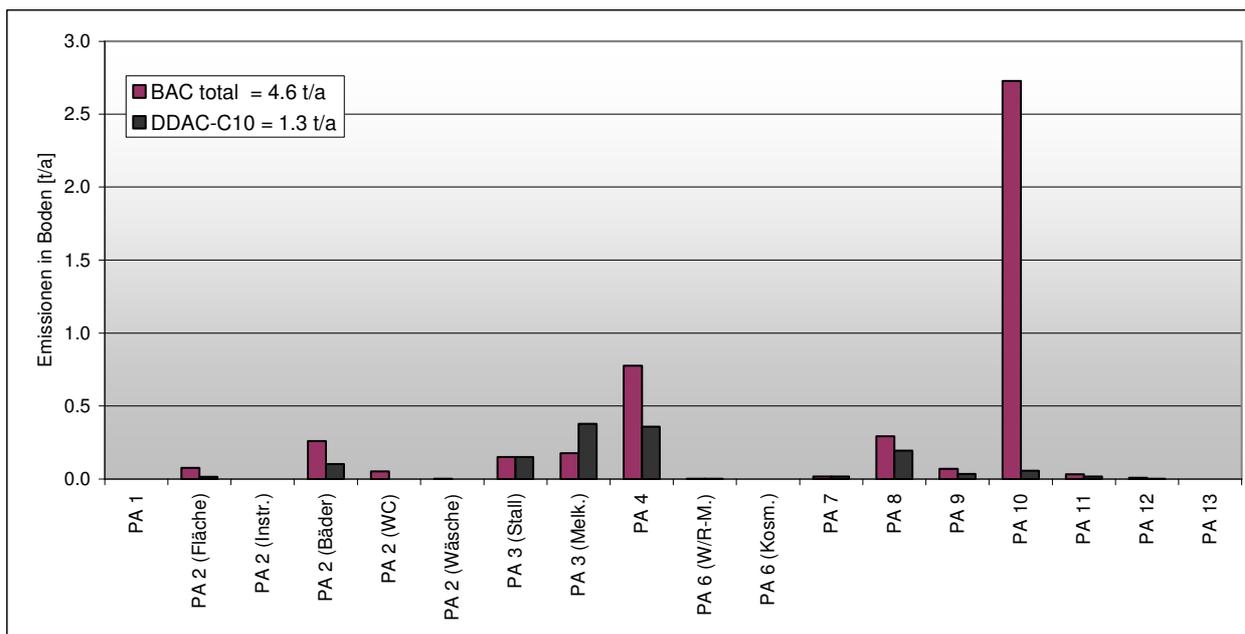


Abbildung 6-5 Emissionen von BAC (Summe aller Homologen) und DDAC-C10 aus bioziden Anwendungen in Boden, aufgeteilt nach Produktart bzw. Einsatzbereich

Auch bei den Emissionen in Boden variiert die Zusammensetzung durch die verschiedenen Homologen je nach Einsatzbereich. Die Anteile von BAC-C12 27–58%, von BAC-C14 28–43%, von BAC-C16 % 10–32% und jener von BAC-C18 1–12%. Die längerketigen BAC sind bei den Emissionen in Boden zu höheren Anteilen vertreten als bei den Emissionen in Gewässer, was durch den höheren TK in den Klärschlamm zustande kommt. So stellt BAC-C14 bei mehreren Produktarten, wie beispielsweise PA 10 (siehe Abbildung 6-6), den grössten Teil der Emissionen.

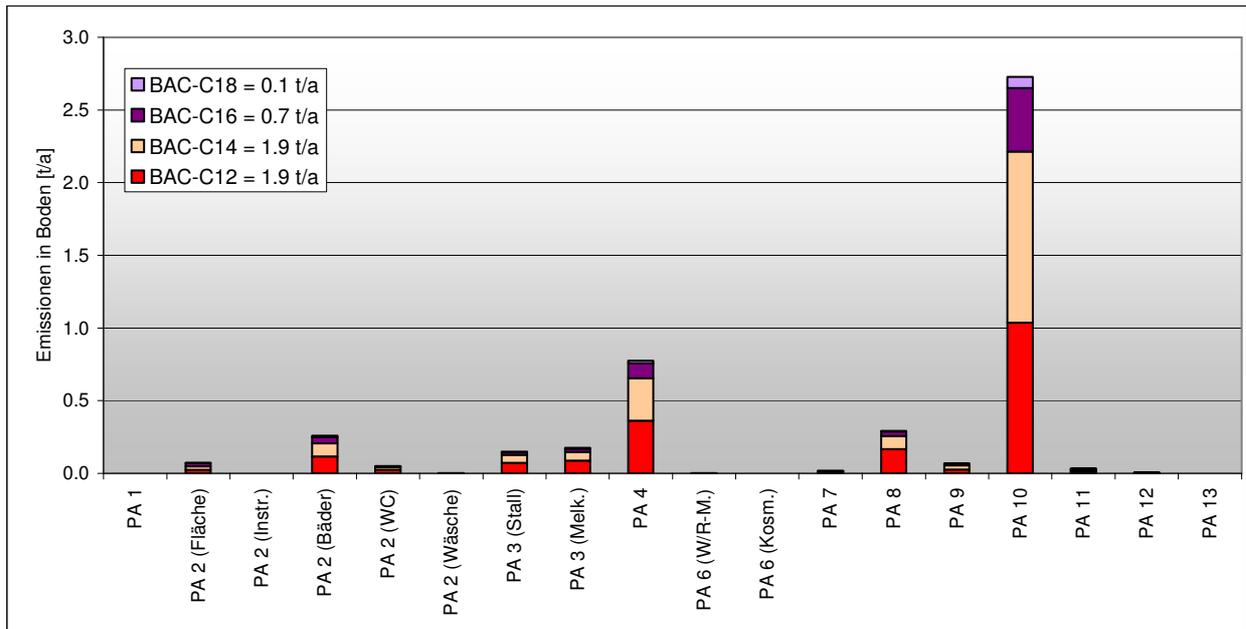


Abbildung 6-6 Emissionen der BAC-Homologen aus bioziden Anwendungen in Boden, aufgeteilt nach Produktart bzw. Einsatzbereich

6.1.4. Stoffflüsse in einzelnen Produktarten

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6-7 die Stoffflüsse von DDAC-C10 in PA 4 als Beispiel für Desinfektionsmittel (Hauptgruppe 1) dargestellt. Da es sich nicht um Schutzmittel handelt, musste die Nutzungs- und Entsorgungsphase nicht berücksichtigt werden. Der grösste Teil der Anwendungsmenge gelangt nach dem Einsatz in die Kanalisation und in die Kläranlage. Aufgrund der guten Eliminationsleistung der Kläranlage kann die Fracht im Abwasserstrom dort deutlich reduziert werden, so dass nur noch ein geringer Anteil in die Gewässer gelangt. Von grösserer Bedeutung als die Emissionen aus der Kläranlage sind die Emissionen durch Regenwasserentlastung und Exfiltration aus der Kanalisation. Da der Hauptteil des Klärschlammes verbrannt wird, gelangt nur noch wenig durch den Einsatz von Klärschlamm als Dünger in den Boden. Ein nicht unbedeutenderer Teil gelangt durch die Nutzung von Gärgut und Gülle (PA 3) als Dünger in den Boden.

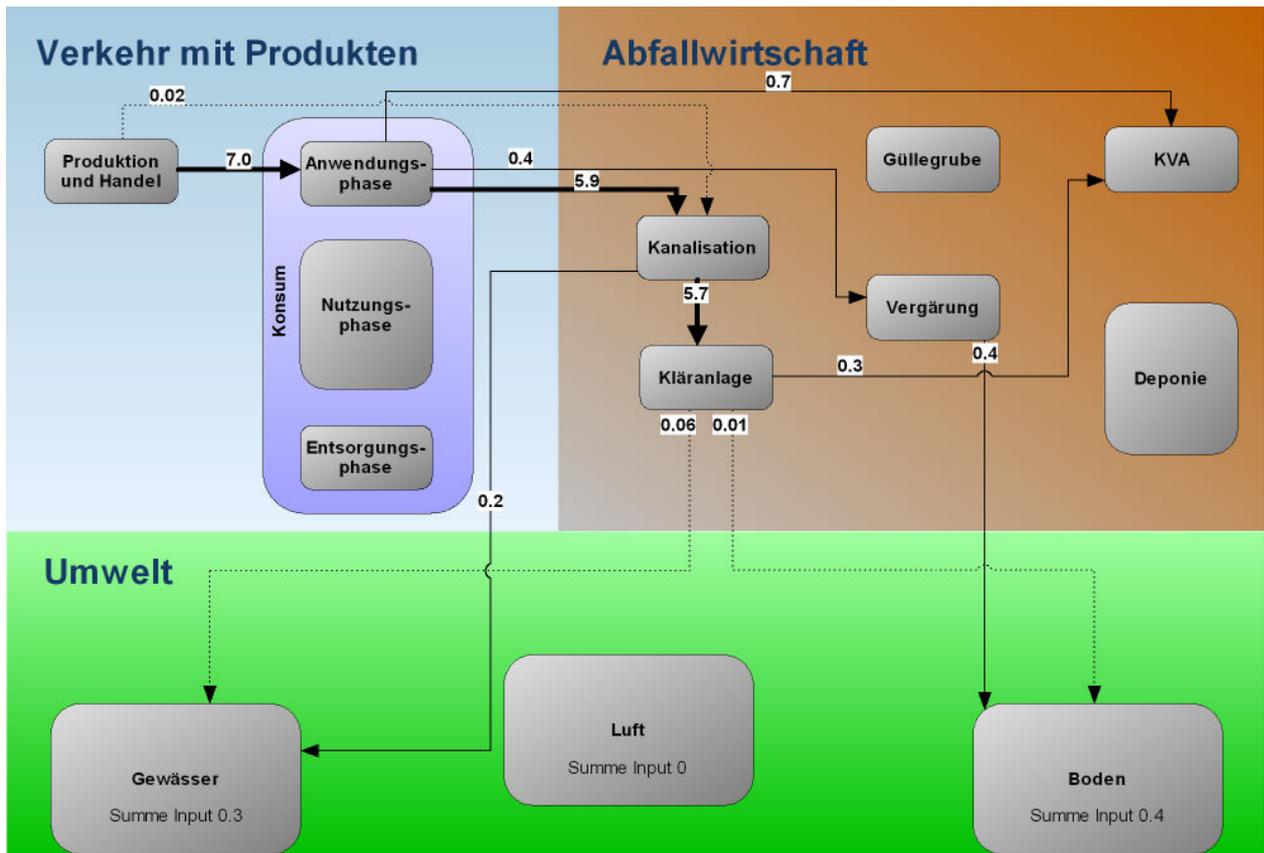


Abbildung 6-7 Stoffflüsse von DDAC-C10 in PA 4 als Beispiel für die Hauptgruppe 1 (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional

Bei den Schutzmitteln wurden die Stoffflüsse von BAC-C12 in PA 8 als Beispiel zur Veranschaulichung gewählt (Abbildung 6-8). Im Gegensatz zu den Desinfektionsmitteln gelangt in der Anwendungsphase der grösste Teil nicht ins Abwasser, sondern am oder im behandelten Objekt in die Nutzungs- und schliesslich in die Entsorgungsphase. Aus den verschiedenen Phasen im Konsum und der Abfallwirtschaft resultieren vor allem diffuse Emissionen in die Umwelt. Insgesamt gelangt ein kleinerer Prozentsatz als bei Desinfektionsmitteln ins Abwasser. Daher sind auch die Emissionen aus der Kanalisation und der Kläranlage geringer. Im Gegensatz zu den Desinfektionsmitteln wird bei den Schutzmitteln der grösste Teil der QAV nicht in Kläranlagen abgebaut, sondern in KVAs zerstört.

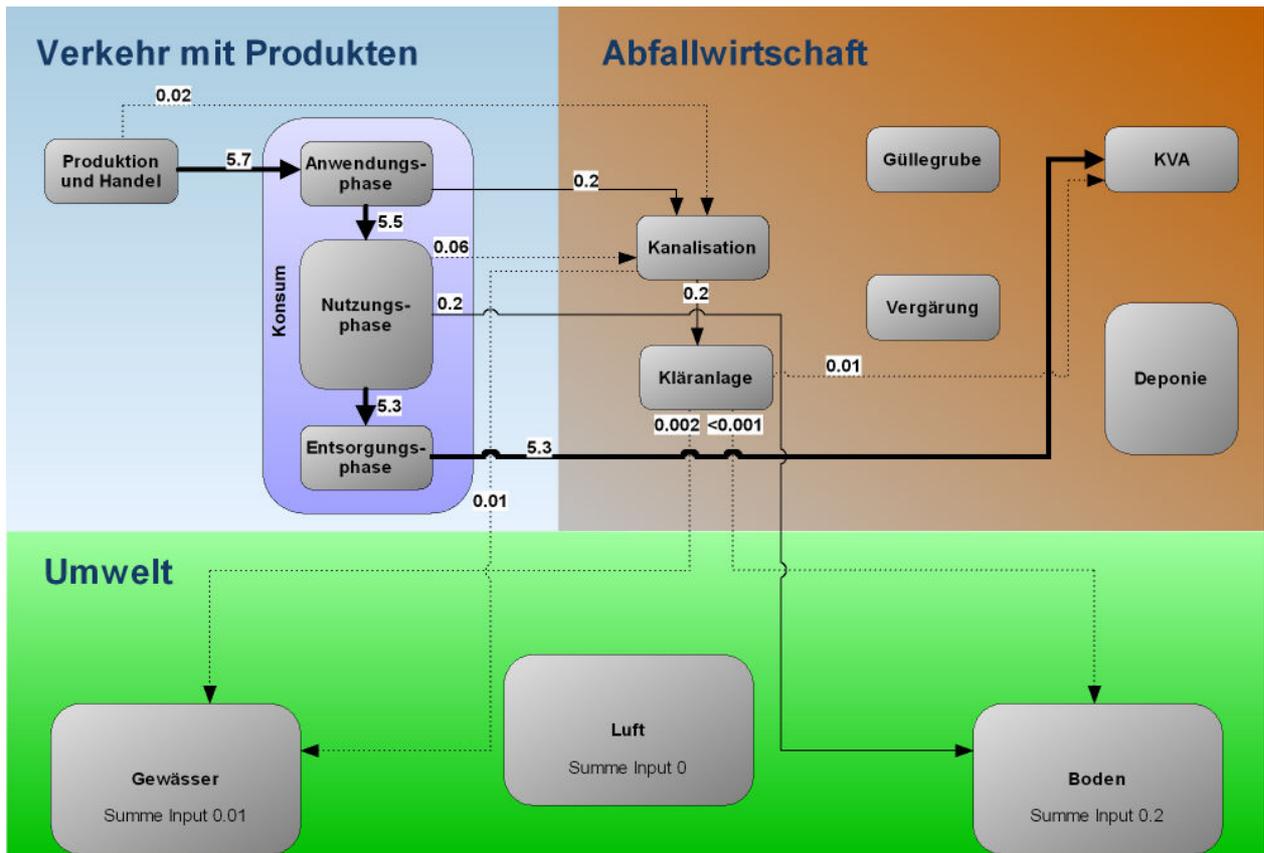


Abbildung 6-8 Stoffflüsse von BAC-C12 in PA 8 als Beispiel für die Hauptgruppe 2 (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional

6.2. Anthropogene Lager

Bei einigen Produktarten in der Hauptgruppe 2 (Schutzmittel) bestehen anthropogene Lager, da ein relevanter Anteil der QAV während der Nutzungsdauer in oder an Produkten gebunden ist. Das grösste Lager bilden mit Holzschutzmitteln behandelte Holzobjekte, gefolgt von Verputzen, bei denen QAV als Beschichtungsschutz verwendet werden. Das Lager in Schutzmitteln für Fasern, Leder Gummi und polymerisierte Materialien, Schutzmitteln für Mauerwerk sowie in Schleimbekämpfungsmitteln ist gegenüber den beiden erstgenannten Produktarten vernachlässigbar (siehe Tabelle 6-1). Je nach Substanz entspricht das Lager in etwa der Einsatzmenge in bioziden Anwendungen über 4 bis 8 Jahre. Die Emissionen in die Umwelt sind vor allem zu Beginn der Nutzungsphase relevant. Da die QAV-enhaltenden Objekte bei der Entsorgung entweder in einer KVA verbrannt oder in einer Deponie abgelagert werden und die Emissionen bei beiden Prozessen gering sind, sind die Emissionen in Gewässer und Boden aus diesen Prozessen nicht von grosser Bedeutung. Die beim Recycling von Papier (Schleimbekämpfungsmittel) via Abwasser in die Umwelt gelangenden Mengen sind nicht relevant für die Gesamtemissionen.

Tabelle 6-1 Lager von QAV in der Anthroposphäre (in t)

	PA 7	PA 8	PA 9	PA 10	PA 12	Total
BAC-C12	15	200	0.3	1	1	220
BAC-C14	8	100	0.3	1	1	110
BAC-C16	3	40	0.2	0.4	0.5	45
BAC-C18	0.5	4	0.02	0.07	0.1	5
DDAC-C10	30	200	0.4	0.05	0.6	230

6.3. Unsicherheit

Die Unsicherheitsbereiche bei den Emissionen von QAV in die Umwelt sind gross. Dies liegt einerseits daran, dass aufgrund fehlender Daten zur Verwendung der Substanzen in der Schweiz die Unsicherheitsbereiche wie in Kapitel 4.7 beschrieben schon für die Anwendungsmengen gross sind. Auch wenn die Transferkoeffizienten für einige Prozesse bzw. Einsatzbereiche auf Basis von den Emission Scenario Documents oder aufgrund des Prozesstyps mit befriedigender Genauigkeit ermittelt werden konnten (z. B. bei der Anwendung von Flächendesinfektionsmitteln in die Kanalisation), sind die Unsicherheitsbereiche für andere Transferkoeffizienten hoch (z. B. bei der Anwendung von Schutzmitteln für Mauerwerk in den Boden). Eine Fehlerrechnung basierend auf gemessenen Wahrscheinlichkeitsverteilung kann nicht durchgeführt werden, weil den Unsicherheitsbereichen für die verschiedenen Parameter keine Wahrscheinlichkeit zuordnet werden konnte. Überdies entspricht die abgeschätzte Unsicherheitsverteilung etlicher Parameter weder einer Normal- noch einer Lognormalverteilung, so dass das Anpassen der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion aller Parameter an die verwendeten Werte sehr aufwändig gewesen wäre. Es wurde daher neben der Berechnung mit den „Best Guess“-Parametern die minimalen („Best Best Case“) und maximalen Emissionen („Worst Worst Case“) ermittelt. Um den Einfluss der Unsicherheitsbereiche beim Verbrauch und bei den TKs aufzuzeigen, wurde zusätzlich einmal erstere und einmal letztere vernachlässigt. Wie aus Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 hervorgeht, erstrecken sich die Unsicherheitsbereiche der Emissionen in Gewässer und Boden von BAC-C12 und DDAC-C10 über mehr als zwei Grössenordnungen, wenn die Unsicherheiten weder beim Verbrauch noch bei den TKs werden. Bei den Emissionen in die Luft sind die Unsicherheitsbereiche noch etwas grösser, wobei diese aber um eine Grössenordnung kleiner sind als die Emissionen in die andern beiden Umweltkompartimente. Im Vergleich zwischen vernachlässigten Unsicherheiten beim Verbrauch und bei den TKs wird deutlich, dass der Einfluss des Verbrauchs auf die Unsicherheit der Emissionen höher ist als derjenige der TKs. Dies trifft zu einem höheren Grad auf die Emissionen in Gewässer und in die Luft als in den Boden zu.

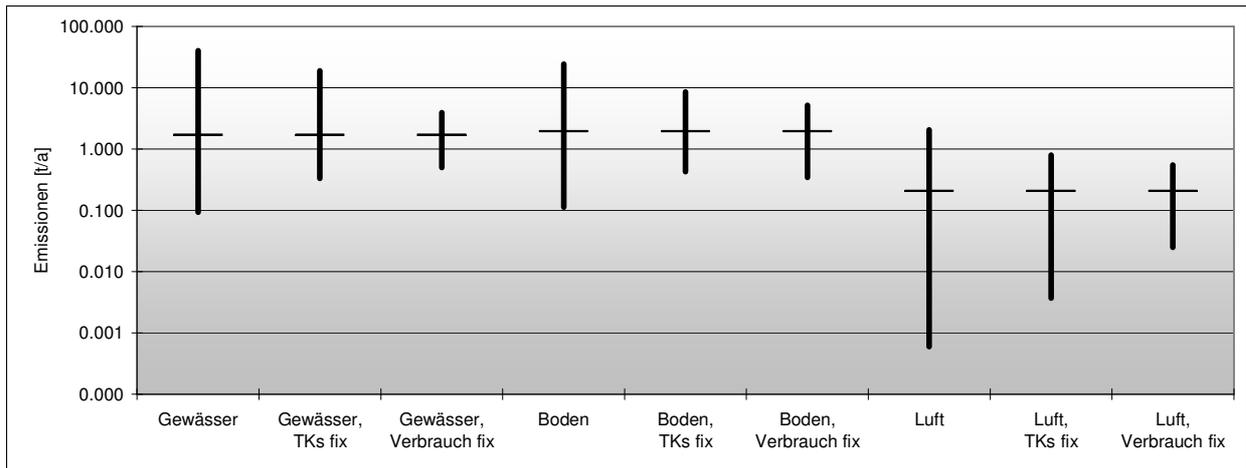


Abbildung 6-9 Unsicherheitsbereiche der Emissionen BAC-C12: maximaler Bereich verglichen mit vernachlässigten Unsicherheiten bei den Transferkoeffizienten sowie beim Verbrauch

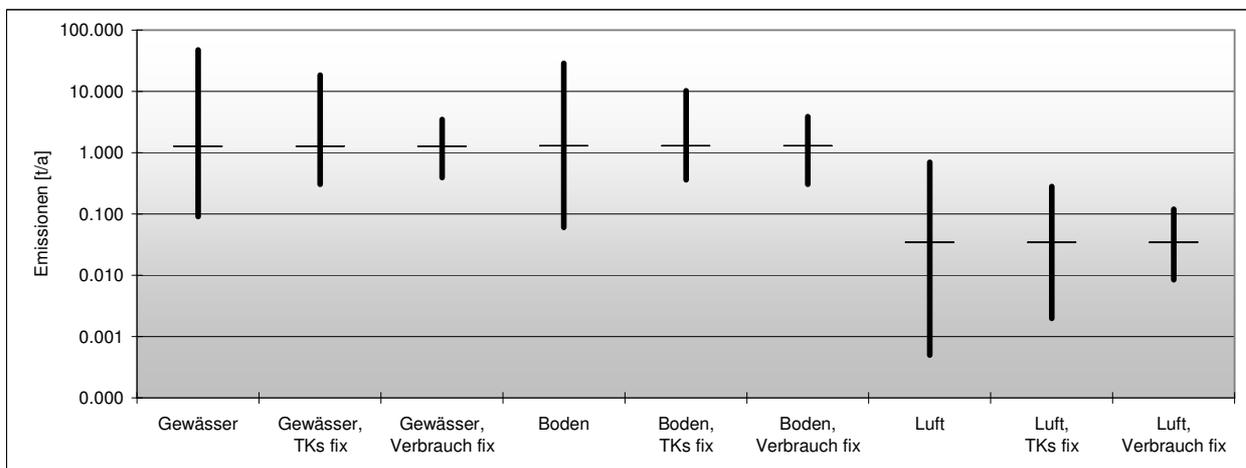


Abbildung 6-10 Unsicherheitsbereiche der Emissionen DDAC-C10: maximaler Bereich verglichen mit vernachlässigten Unsicherheiten bei den Transferkoeffizienten sowie beim Verbrauch

Eine Monte-Carlo-Simulation mit @RISK wurde daher als Beispiel für die Verwendung von BAC-C12 und DDAC-C10 in Flächendesinfektionsmitteln (PA 2) durchgeführt, da dort die Anwendungsmengen und Emissionen in die Gewässer am grössten sind. Es wurde dabei angenommen, dass die Konfidenzbereiche der Anwendungsmenge sowie der Transferkoeffizienten jeweils 95% betragen. Die mittels Monte-Carlo-Simulation ermittelten Konfidenzbereiche für Emissionen in Gewässer sind 0.04–9 t/a BAC-C12 und 0.08–10 t/a DDAC-C10. Die Konfidenzbereiche der Emissionen in Boden betragen 0.001–0.3 t/a BAC-C12 und 0.002–0.3 t/a DDAC-C10. Die Bereiche erstrecken sich jeweils über zwei Grössenordnungen. Der weitaus grösste Teil der Unsicherheit kommt durch den grossen Konfidenzbereich beim Verbrauch zustande. Der Einfluss des Konfidenzbereichs einzelner Parameter auf das Gesamtergebnis (Analyse der Regressionsempfindlichkeiten) betragen im Fall des Verbrauchs 86% und 97%, wie Abbildung 6-11 zeigt. Die TKs von der Anwendung in die Kanalisation, von der Kanalisation in Gewässer (durch Regenwasserentlastung und Exfiltration), von der Kläranlage in den Ablauf und in den Klärschlamm sowie vom Klärschlamm in den Boden weisen einen deutlich geringeren Einfluss auf die Emissionen in Gewässer und Boden auf. Für Produktarten, bei denen ein geringerer Teil ins Abwasser gelangt, insbesondere die Schutz-

mittel (Hauptgruppe 2) ist der Einfluss der TKs jedoch bedeutender als bei den Flächen-desinfektionsmitteln.

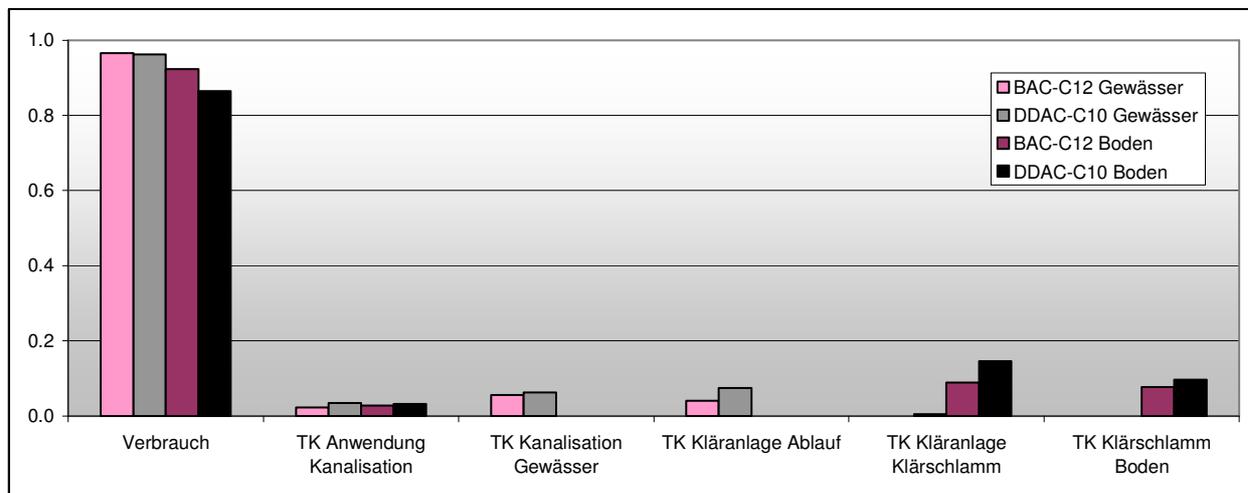


Abbildung 6-11 Einfluss der Konfidenzbereiche einzelner Parameter auf die Gesamtunsicherheit der Emissionen in Gewässer und in Boden für Flächendesinfektionsmittel (PA 2)

Allgemein kann gesagt werden, dass die Unsicherheitsbereiche der Emissionen in die Umwelt für die Schweiz vor allem durch eine bessere Kenntnis der Anwendungsmengen verringert werden könnten. Dies könnte einerseits durch die Meldung von eingesetzten Mengen durch Industrie und Gewerbe und Erfassung in einer zentralen Datenbank oder aber mittels gezielter Messungen in Abfallströmen und – mit der geringsten Aussagekraft – an bestimmten Punkten in der Umwelt erreicht werden. Die Transferkoeffizienten tragen ebenfalls zur Unsicherheit bei, aber solange die Anwendungsmengen nicht besser bekannt sind, trüge eine Verbesserung der Kenntnisse nur bis zu einem gewissen Grad zur Verringerung der Unsicherheitsbereiche der Emissionen bei.

6.4. Verteilung in der Umwelt

6.4.1. Flüsse zwischen Umweltkompartimenten

Die Flüsse aus der Luft in die Gewässer und in den Boden wurden unter der Annahme, dass die gesamten Emissionen in die Luft gemäss ihrem Anteil an der Fläche der Schweiz in die beiden Umweltkompartimente gelangen, bereits in den Stoffflussdarstellungen in Kapitel 6.1 mit einbezogen. Aufgrund des geringen Dampfdrucks wurden die Flüsse von Gewässern und Boden in die Luft als vernachlässigbar eingestuft. Da QAV stark an organisches Material sorbieren und im Boden praktisch immobil sind, wurden auch die Stoffflüsse vom Boden via Grundwasser in Gewässer vernachlässigt.

6.4.2. Konzentrationen und Lager in Umweltkompartimenten

MicroPoll-Modell

Das im Projekt *Strategie MicroPoll* entwickelte GIS-basierte Modell (Ort et al., 2007) wurde verwendet, um die durch Einleitungen von QAV aus Kläranlagen resultierenden Konzentrationen in Gewässern unterhalb von Kläranlagen abzuschätzen. Die Emissionen aus Kläranlagen wurden als zeitlich und geografisch (gewichtet mit der Anzahl Einwohner) gleichmässig verteilt angenommen. Standorte von möglicherweise relevanten industriellen oder gewerblichen Indirekteinleitern oder Spitälern konnten bei der Gewichtung nicht berücksichtigt werden. Die Abflüsse im Gewässer sind interpolierte Q347-Werte. Im Modell sind 520 Kläranlagen

berücksichtigt, was rund zwei Drittel aller Kläranlagen in der Schweiz entspricht. Da QAV stark sorbieren und so mit der Sedimentation relativ schnell aus der flüssigen Phase entfernt werden, wurde dasjenige Modell angewendet, welches die Kumulation entlang der Fliessgewässer nicht berücksichtigt und für Substanzen mit einem hohen K_{OW} verwendet wird. Bei starken Niederschlagsereignissen dürfte die Resuspension zu einem Ansteigen der Konzentrationen führen.

In Abbildung 6-12 und Abbildung 6-13 sind die Einleitungen von BAC-C12 und DDAC-C10 aus Kläranlagen resultierenden Konzentrationen in Gewässern beim Basisabfluss (Q_{347}) in absteigender Grösse dargestellt. Je nach Verdünnungsfaktor des Wassers aus dem Kläranlagen-Ablauf im Vorfluter betragen die Konzentrationen zwischen einigen Picogramm und wenigen Mikrogramm pro Liter. Als Vergleich ist der PNEC eingetragen, also die Konzentration, unterhalb derer höchstwahrscheinlich kein negativer Effekt an dem jeweiligen Ökosystem auftritt. Die PNECs von BAC-C12 und DDAC-C10 wurden als $0.04 \mu\text{g/l}$ und $0.38 \mu\text{g/l}$ ermittelt (Gans et al., 2003). Für letzteren wurde jedoch der niedrigste LC_{50} -Wert, der für Larvenstadien des weissen Störs (*Acipenser transmontana*) über 24 Stunden als $1\text{--}10 \mu\text{g/l}$ ermittelt wurde (Farrell et al., 1998), nicht berücksichtigt, da die Test nicht nach standardisierten toxikologischen Methoden durchgeführt worden waren. Diese Studie zeigte aber den Bedarf an weiteren Untersuchungen zur Sensitivität von Larvenstadien gegenüber DDAC-C10 (Szenasy, 1998). In der vorliegenden Studie wurde trotz dieser Bedenken am publizierten PNEC festgehalten.

Bei BAC-C12 wird der PNEC bei 110 Kläranlagen überschritten, bei DDAC-C10 aufgrund des höheren PNEC nur bei 7 Kläranlagen. Werden für diese Abschätzung auch die nicht via Kläranlagen in Gewässer gelangenden Emissionen einbezogen, so wird der PNEC bei 240 bzw. 66 Kläranlagen überschritten. Unter Einbezug der Emissionen aus nicht-bioziden Anwendungen würde sich diese Zahl für BAC-C12 auf rund einen Drittel aller Anlagen für Emissionen aus Kläranlagen und unter Berücksichtigung aller Emissionen in Gewässer auf über die Hälfte erhöhen. Da für DDAC-C10 die nicht-bioziden Anwendungen von geringer Bedeutung sind, ist ihr Einfluss auf das Ergebnis klein.

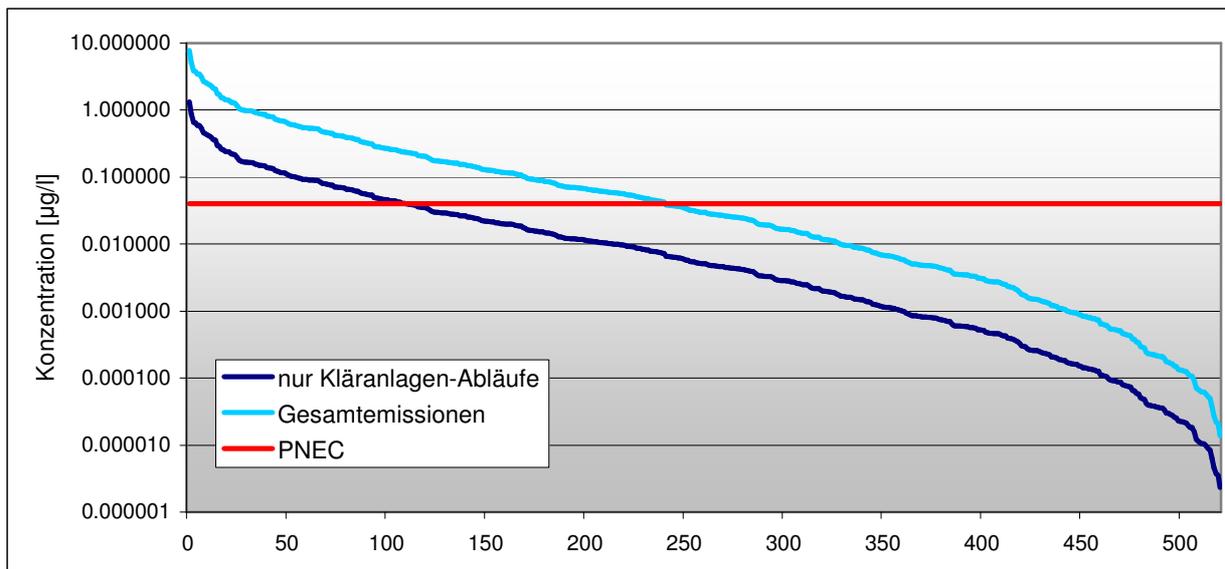


Abbildung 6-12 Mit dem Micropoll-Modell abgeschätzte durch 520 Kläranlagen verursachte Konzentrationen an BAC-C12 in Gewässern

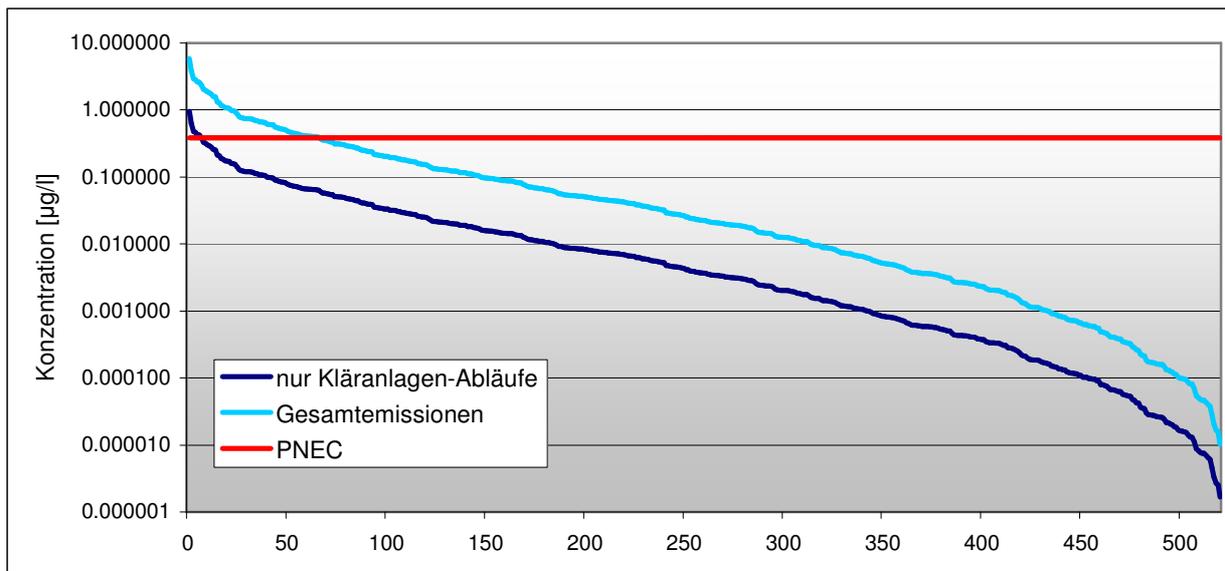


Abbildung 6-13 Mit dem Micropoll-Modell abgeschätzte durch 520 Kläranlagen verursachte Konzentrationen an DDAC-C10 in Gewässern

Verteilung und Lager in der Umwelt unter Berücksichtigung des Abbaus

Die Konzentrationen im Wasser, Sediment und suspendierten Sedimenten wurden basierend auf der in Abschnitt 2.3.2 (Tabelle 2-2) angegebenen Verteilung abgeschätzt. Dabei wurden jeweils ein schneller und ein langsamerer Abbau berücksichtigt (siehe Tabelle 2-1 auf Seite 16), weil aus den in der Literatur verfügbaren Daten keine gesicherte Aussage zu den Halbwertszeiten gemacht werden konnte. Bei den Emissionen in Gewässer wurde jeweils der Best Guess berücksichtigt. Die in Tabelle 6-2 aufgeführten Konzentrationen im Wasser beziehen sich nur auf den gelösten Anteil. Es sind Durchschnittskonzentrationen für die Schweiz. In der Nähe von Emissionsquellen können die Werte deutlich höher sein. Solch erhöhte Konzentrationen könnten punktuell auch zu einer Hemmung des Abbaus führen bzw. dadurch entstehen. Die BAC-Konzentrationen im Sediment sind vergleichbar mit den Messwerten aus Österreich. Bei DDAC-C10 sind die Messwerte etwas höher, aber unter Berücksichtigung der grossen Unsicherheitsbereiche bei den modellierten Emissionen ebenfalls vergleichbar. Da das österreichische Umweltbundesamt unfiltriertes Oberflächenwasser (also inklusive der Schwebstoffe) von Fließgewässern gemessen hat, sind die Werte nicht direkt mit den abgeschätzten Konzentrationen vergleichbar. Diese Gesamtkonzentrationen sind stark abhängig von der Menge an suspendierten Sedimenten, welche in Fließgewässern höher ist als in Seen.

Die mittlere Konzentration im Sediment ist für DDAC-C10 um rund drei Grössenordnungen kleiner als der ermittelte PNEC von 15 mg/kg. Für die BAC-Homologen ist aufgrund der aktuellen Datenlage die Bestimmung eines PNEC nicht möglich (Gans et al., 2005).

Tabelle 6-2 Abgeschätzte Konzentrationen in verschiedenen Gewässerkompartimenten

	Oberflächenwasser [ng/l]		Sediment [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		Suspendierte Sedimente [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	
	Schneller Abbau	Langsamer Abbau	Schneller Abbau	Langsamer Abbau	Schneller Abbau	Langsamer Abbau
BAC-C12	0.2	2.2	23	280	120	1400
BAC-C14	0.14	1.7	18	210	90	1100
BAC-C16	0.06	0.8	8	100	40	500
BAC-C18	0.01	0.1	1	16	7	80
DDAC-C10	0.06	0.7	2	30	11	150

Für die Abschätzung der Konzentrationen in Böden wurde angenommen, dass nur landwirtschaftliche Flächen (Ausbringung von Dünger) und Gebäudeumschwung (Auslaugen von Schutzmitteln, Swimmingpools) für die Emissionen relevant sind. Daher wurde eine Fläche von $10'000 \text{ km}^2$ und eine Bodentiefe von 20 cm, welche dem Oberboden bzw. der Pflugtiefe entspricht, berücksichtigt. Da unterschiedliche Daten zum Abbau in Böden vorliegen wurden auch hier zwei Szenarien berücksichtigt (siehe Tabelle 2-1 auf Seite 16). Wie aus Tabelle 6-3 hervorgeht, bewegen sich die abgeschätzten Konzentrationen im Bereich von einigen Zehn ng/kg bei einem schnellen Abbau und im Bereich von $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei einem langsamen Abbau. Da die Emissionen durch Klärschlamm, Gärgut, Gülle sowie durch die Verwendung bei Gebäuden heterogen verteilt sind, sind auch grosse Unterschiede bei den Konzentrationen zu erwarten. Bei langsamem Abbau sind die Konzentrationen rund tausendmal geringer als die in österreichischem Gärgut gefundenen Medianwerte (Eberhard and Scheffknecht, 2007). Die jährlich produzierte Menge an Gärgut reicht in der Schweiz nur aus, um einen kleinen Anteil des benötigten Düngers zu decken, so dass dieser grosse Unterschied einsichtig ist. Bei mit dem am stärksten kontaminierten Gärgut gedüngten Böden sind jedoch Konzentrationen von über $1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ zu erwarten.

Früher dürften die Konzentrationen im Boden, als noch grosse Mengen an Klärschlamm in der Landwirtschaft verwendet wurden, deutlich höher gewesen sein als jetzt. Auch in Ländern, in denen der Klärschlamm auch heute grösstenteils als Dünger verwendet wird, sind – unter Vorbehalt eines bedeutenden Einsatzes von QAV – hohe Konzentrationen in landwirtschaftlichen Böden zu erwarten.

Tabelle 6-3 Abgeschätzte Konzentrationen im Boden und Lager im Boden und in Gewässern

	Boden [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		Lager in Böden [t]		Lager in Gewässern [t]	
	Schneller Abbau	Langsamer Abbau	Schneller Abbau	Langsamer Abbau	Schneller Abbau	Langsamer Abbau
BAC-C12	0.08	2	0.3	7.5	1	12
BAC-C14	0.08	2	0.3	7.5	0.8	9
BAC-C16	0.03	0.8	0.1	3	0.4	4
BAC-C18	<0.01	0.1	0.01	0.4	0.06	0.7
DDAC-C10	0.03	1.4	0.1	5	0.1	1.3

Die Lager in der Umwelt sind in derselben Grössenordnung wie die jährlichen Emissionsmengen (siehe Tabelle 6-3). Aufgrund der Halbwertszeiten, die sich im Bereich von Wochen bis zu wenigen Jahren bewegen, würden sich die Lager bei einer starken Zu- oder Abnahme der Emissionen ohne grosse Verzögerung angleichen. Anders als bei Schwermetallen oder POPs ist daher auch kein Aufbau von Lagern in der Umwelt zu erwarten.

7. Schlussfolgerungen und Handlungsbedarf

7.1. *Metabolismus der untersuchten QAV*

7.1.1. Verbrauch, Anwendungsbereiche

Die exemplarische Stoffflussanalyse für fünf wichtige Vertreter (vier BAC-Homologen und DDAC-C10) der in Teilprojekt 1 ausgewählten Stoffgruppe der quartären Ammoniumverbindungen zeigt, dass für diese Wirkstoffe in der Schweiz für **biozide Anwendungen** nach Biozidprodukteverordnung der **Verbrauch** pro Jahr Mitte des aktuellen Jahrzehnts rund 120 t/a beträgt. Vom schweizerischen Verbrauch der fünf Vertreter ist der Verbrauchsanteil an BAC (biozid) 90 t/a (75%), für DDAC-10 30 t/a (25%). Die Schweizer Verbrauchsmenge der fünf wichtigsten Vertreter in dieser Studie liegt etwa halb so hoch wie die in Bürgi et al., 2007 (TP 1) grob geschätzten Gesamtmenge aller biozid eingesetzten QAV (210 t/a).

Die **nicht-bioziden Anwendungen** wurden in der Stoffflussanalyse aufgrund der Projektzielsetzung nicht berücksichtigt. Trotzdem wurden dazu grobe Abschätzungen gemacht. Der Verbrauch für nicht-biozide Anwendungen beträgt für BAC extrapoliert anhand der Verbrauchsdaten aus Schweden rund dreimal mehr als in bioziden Anwendungen, was rund 270 t/a ausmachen würde. Der BAC-Gesamtverbrauch läge damit für die Schweiz bei rund 360 t/a. Bei BAC sind daher bezüglich Verbrauchsmengen und auch bezüglich Emissionen in die Umwelt neben bioziden auch nicht-biozide Anwendungen relevant. Für DDAC-C10 ist ein nicht-biozider Verbrauch bei rund 2 t/a zu erwarten und würde damit knapp 10% des Gesamtverbrauchs dieses Wirkstoffs in der Schweiz ausmachen, der nicht über die Biozidprodukteverordnung geregelt ist.

Die **Palette der Hauptanwendungsgebiete (Produktarten)** ist für BAC als auch für DDAC-C10 mit relevanten Anteilen auf fünf Produktarten (PA) verteilt und ähnlich.

Für BAC sind dies, geordnet nach Grösse: PA 2 (Unterart Flächendesinfektionsmittel, 45%), PA 4 (17%), PA 8 (8%), PA 2 (Unterart Bäder, 6%), PA 10 (6%), PA 12 (6%). Insgesamt macht die PA 2 die Hälfte des Verbrauchs aus.

Für DDAC-C10: PA 2 (Unterart Flächendesinfektionsmittel, 32%), PA 4 (22%), PA 8 (16%), PA 2 (Unterart Bäder, 6%), PA 3 (5%), PA 11 (5%). Hier macht die PA 2 rund 40% des Gesamtverbrauchs aus.

Die **Unsicherheit** des schweizerischen Gesamtverbrauchs der einzelnen Substanzen ist bei Addition der minimalen und maximalen Einsatzmengen über alle Einzelanwendungen gross. Der maximal mögliche Verbrauch („Worst Case“) ist in diesem Fall um fast zwei Grössenordnungen (Faktor ca. 50–60) höher als der minimal mögliche („Best Case“). Die Unsicherheiten für die einzelnen anwendungsbezogenen Verbrauchszahlen, angegeben als Breite zwischen dem minimalen (best) und maximalen (worst) Wert, variieren nach eigenen Schätzungen je nach Anwendungsbereich zwischen einem Faktor 5 bis 700. Gründe für die grossen Unsicherheiten sind: (a) fehlende Schweizer Zahlen zu Verbrauchsmengen in einzelnen Anwendungsbereichen (b) noch keine Messungen in der Schweiz von Konzentrationen in wichtigen Abwasserströmen (z. B. Spitalabwasser) und (c) grosse Unterschiede bei vorhandenen Daten zum Verbrauch oder Konzentrationen/Frachten im Abwasser aus andern Ländern und Unsicherheiten bei deren Übertragbarkeit auf die Schweiz.

Schlussfolgerungen:

- ⇒ Die Grössenordnung der Gesamtsumme biozid angewendeter QAV-Substanzen der ersten groben Schätzung in Teilprojekt 1 konnte anhand der detaillierteren Stoffflussanalyse für fünf wichtige Vertreter sowie weiteren Abklärungen bestätigt werden. Anhand der detaillierteren SFA können für die ausgewählten Wirksubstanzen aus der Stoffgruppe der QAV zusätzlich Verbrauchsmengen spezifisch quantifiziert und den einzelnen Quellen (Produktarten bzw. Anwendungsgebieten) zugeordnet werden. Dies ist – zusammen mit einer detaillierten/umfassenden Emissionsabschätzung (siehe unten) – Voraussetzung für eine wirkstoffbezogene Emissionsabschätzung, Ursachenanalyse und Massnahmen- definition.
- ⇒ Anhand von Abschätzungen aus schwedischen Zahlen muss davon ausgegangen werden, dass rund zwei Drittel der gesamten Verbrauchsmenge der fünf gewählten QAV nicht-biozide Anwendungen sind und nicht über die Biozidprodukteverordnung geregelt werden. Bei einer Biozid-fokussierten Betrachtungsweise würde dieser Teil nicht berücksichtigt.

7.1.2. Anthropogene Lager

Für die untersuchten Substanzen zeigt die detaillierte SFA, dass im Falle von BAC die akkumulierten Lager während der Nutzungsphase (in Holzschutzmitteln, Beschichtungsmitteln, Schutzmitteln für Fasern, Leder, Gummi etc., Mauerwerk sowie Schleimbekämpfungsmitteln) immerhin fast 400 t betragen. Diese akkumulierte Menge entspricht in etwa der Jahresverbrauchsmenge der letzten 4 Jahre. Im Falle von DDAC-C10 beträgt das Lager ca. 230 t/a, was ungefähr dem Jahresverbrauch der letzten 8 Jahre entspricht. Bei PA 8 (Holzschutzmittel) und PA 10 (Schutzmittel für Mauerwerk) können aus der Nutzungsphase relevante Mengen in den Boden gelangen, von letzterem jedoch nur für BAC. Obwohl angenommen werden muss, dass Emissionen in die Umwelt vor allem im ersten Jahr der Nutzungsphase relevant sind, stellen diese akkumulierten Mengen ein nicht vernachlässigbares diffuses Emissionspotential dar. Im Gegensatz zu anderen chemischen Substanzen (wie z. B. bromierte Flammschutzmittel, PVC, etc.), sind spätere Emissionen in abfallwirtschaftlichen Prozessen für diese Mengen kaum von Bedeutung, da Emissionen in die Umwelt aus Kehrrichtverbrennungsanlagen und Deponien in der Schweiz im Vergleich zum Abwasserpfad vernachlässigt werden können. Lager in den Deponien der Schweiz wurden nicht abgeschätzt.

Schlussfolgerungen:

- ⇒ Von wasserpfadgebundenen Substanzen wie QAV würde man in der Regel erwarten, dass der allergrösste Teil schlussendlich in Abwasserreinigungsanlagen gelangt. Die detailliertere Analyse ausgewählter biozider Wirkstoffe zeigt, dass diese infolge ihrer Eigenschaften und eines breiten Anwendungsspektrums während der Nutzungsphase auch in nicht irrelevanten Mengen akkumulieren können. Sie können so ein Potential für – wenn auch meistens nur lokal – diffuse Emissionen darstellen.

7.1.3. Emissionen, Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Die Schätzung der Emissionen in die Umwelt ist zurzeit ohne Messungen für die Schweiz nur mit grosser Unsicherheit möglich. Bereits eine geringe Abweichung der getroffenen Annahmen (Anwendungsmengen und Transferkoeffizienten, wie Emissionsfaktoren etc.) kann die im

Vergleich zu den in der Anthroposphäre umgesetzten Frachten kleinen Stoffflüsse in die Umweltkompartimente um Faktoren verändern. Trotzdem wurden Emissionen vor allem im Zusammenhang mit Emissionsszenarien und Literaturdaten für andere Länder vorgenommen möglichst gut geschätzt. Die Resultate zeigen folgendes Bild:

Gesamthaft betragen die jährlichen Emissionen aller 5 Substanzen in die Umwelt Mitte dieses Jahrzehnts rund 11 t/a. Für alle BAC sind es 8.4 t/a. Davon werden 3.8 t/a in die Gewässer, 4.6 t/a in den Boden emittiert. Die Emissionen in die Luft belaufen sich auf 0.5 t/a. Die Emissionen für DDAC-C10 betragen 2.6 t/a. Davon gelangen jeweils 1.3 t/a in die Gewässer und in den Boden. Die Emissionen in die Luft belaufen sich auf weniger als 0.1 t/a.

Vergleicht man die Frachten der punktförmigen Emissionen (aus Kläranlagen) mit diffusen Emissionen (Nutzungsphase, Kanalisationsverluste, Landwirtschaft, etc.), zeigt sich, dass der Anteil diffuser Emissionen für BAC bei 92% liegt. Für DDAC-C10 ist der analoge Anteil ebenfalls rund 92%.

Einer der Gründe dafür ist die Tatsache, dass in Kläranlagen BAC und DDAC-C10 effektiv aus dem Abwasser entfernt werden, wie dies in österreichischen Studien gezeigt werden konnte. Daher tragen die Regenwasserentlastung bei Niederschlagsereignissen und die Exfiltration aus defekten Abwasserkanälen vergleichbare oder gar höhere Emissionen in die Gewässer bei als die Kläranlagen. Eine Erhöhung der Eliminationsleistung von Kläranlagen, beispielsweise durch eine nachgeschaltete Ozonung, würde vor diesem Hintergrund nur eine wenig bedeutende Verbesserung der Emissionssituation bringen. Bei denjenigen Kläranlagen, bei welchen mittels des Micropoll-Modells (Ort et al., 2007) aufgrund eines ungünstigen Verhältnisses von Abwasser und Abfluss des Vorfluters deutliche Überschreitungen des PNEC vorausgesagt wurden, wären lokal hingegen Massnahmen in den betroffenen Kläranlagen angebracht. Vielmehr würden sich aber Massnahmen zur Einschränkung von Emissionen durch Regenwasserentlastung und Exfiltration lohnen, durch welche die Gewässerbelastung durch etliche Schadstoffe verringert werden könnte. Der bei der Anwendung von QAV ins Abwasser gelangende Anteil kann nur in einem beschränkten Mass verringert werden. Eine Verringerung der Einleitmengen in die Kanalisation durch geeignete Massnahmen ist in vielen Fällen nur über die Reduktion der Einsatzmengen möglich. Bei Spitälern, welche für einen bedeutenden Anteil der Einträge in die Kläranlage bzw. in die aquatische Umwelt verantwortlich sind, könnten Technologien um das Spitalabwasser direkt im Spital zu behandeln, sowohl für QAV als auch für andere Desinfektionsmittel und Pharmazeutika einen grossen Beitrag zur Reduktion der Emissionen leisten. Im Rahmen einer Doktorarbeit an der Eawag werden mögliche Technologien gegenwärtig evaluiert.

Durch die Verbrennung von Klärschlamm anstelle einer Nutzung als Dünger in der Landwirtschaft werden die Emissionen in den Boden etwa halbiert. Die bedeutendsten Quellen für die diffusen Emissionen in die Böden sind das Auslaugen während der Nutzungsphase sowie die Verwendung von Gülle und Gärgut als Dünger. Speziell Gärgut verdient eine eingehendere Betrachtung. Durch die im Zuge der Klimadebatte stetig steigende Anzahl an Biogasanlagen nimmt auch die Nachfrage an Cofermenten zu. Wie Messungen in Vorarlberg gezeigt haben, gelangen einige Substanzen in bedeutenden Mengen in die Biogasanlagen. So wurden BAC in Konzentrationen bis zu 0.1 g/kg gefunden (Eberhard and Scheffknecht, 2007). Beim Ausbringen von solch kontaminiertem Gärgut als Dünger können lokal stark erhöhte Konzentrationen im Boden auftreten, die sich im ökotoxikologisch relevanten Bereich bewegen. Eine Beprobung von Gärgut wäre daher auch in der Schweiz wünschenswert. Je nach Ergebnis müssten vielleicht eine Einschränkung der erlaubten Cofermente (z. B. Abfälle aus der Lebensmittelindustrie) ins Auge gefasst werden.

Der Vergleich zwischen Emissionen aus dem Konsum mit Emissionen aus der Abfallwirtschaft zeigt, dass im Falle von BAC rund 46% der Gesamtemissionen aus dem Konsum und

23% aus der Abfallwirtschaft (inkl. Gülle) herrühren. Der Rest kann Kanalisationsverlusten zugeordnet werden. Für DDAC-C10 stammen rund 23% der Gesamtemissionen aus dem Konsum, 45% aus der Abfallwirtschaft und der Rest aus Kanalisationsverlusten. Der Grund für die Unterschiede zwischen BAC und DDAC-C10 sind die unterschiedlich grossen Emissionen aus der Nutzungsphase.

Die **Unsicherheiten** betragen für die Gesamtemission nach eigenen Schätzungen rund zwei Grössenordnungen. Gründe für die grossen Unsicherheiten sind in erster Linie fehlende Informationen zu Verbrauchszahlen, insbesondere zu PA 2, PA 4 und PA 10, sowie in zweiter Linie fehlende Feld-Messungen in der Schweiz (z. B. Spitalabwasser, lebensmittelverarbeitende Industrie und Gewerbe) sowie ungenügende Kenntnisse des Verhaltens von QAV in einigen Prozessen (Transferkoeffizienten).

Schlussfolgerungen:

- ⇒ Die Gesamtemissionen aller untersuchten Biozide betragen rund 11 t/a. Dies entspricht rund 9% des gesamten Verbrauchs. Die detailliertere Analyse für die gewählten Substanzen zeigt, dass auch angeblich typisch wasserpfadgebundene Substanzen wie QAV infolge eines breiten Anwendungsspektrums komplexere Emissionsmuster aufweisen können.
- ⇒ Von den Gesamtemissionen ist sowohl für BAC als auch für DDAC-C10 der aus Kläranlagen emittierte Anteil (punktförmige Emissionen) heute bei nur rund 8% relativ bescheiden. Dies bedeutet, dass weitere Massnahmen zur Emissionsminderung für solche Substanzen, die „nur“ in Kläranlagen mit End-of-Pipe-Lösungen ansetzen, keine wesentliche weitere Verbesserung der Emissionssituation bringen. Im Falle der gewählten QAV sind sie für den 92%-tigen Anteil diffuser Emissionen (= 10 t/a) nicht effizient.
- ⇒ Eine Massnahmenstrategie im Bedarfsfall für Risikominderung/Emissionsreduktion bedingt für solche Substanzen eine detailliertere Quellen-Senken-Analyse, wie sie die Stoffflussanalyse bieten kann, um gezielte und effiziente Risikominderungsmassnahmen bei Produkt-Anwendungen zu definieren.
- ⇒ Die grossen Unsicherheitsbereiche für die Emissionen von bis zu zwei Grössenordnungen zeigen die Problematik fehlender Daten zu Anwendungsmengen sowie Messdaten an wichtigen Stellen an der Schnittstelle zwischen Anthroposphäre und Umwelt in der Schweiz auf. Dies trifft auch auf die generell noch immer sehr spärlichen weltweit verfügbaren Daten zu Emissionsfaktoren zu. Die grossen Fehlerbereiche sprechen nicht gegen solche Analysen. Sie liefern vielmehr eine wertvolle Zusatzinformation, um zusammen mit dem Best-guess-Wert den Handlungsbedarf zur Verbesserung der Datenlage an den relevanten Systemstellen zu definieren.

7.1.4. Verhalten in der Umwelt, letzte Senken

Die untersuchten QAV binden sich aufgrund ihrer starken Adsorption an negativ geladene Oberflächen und gelangen so in Gewässern schnell ins Sediment. In Böden sind sie aufgrund dieser Eigenschaften praktisch immobil und werden daher kaum in nennenswertem Umfang mit dem Grundwasser transportiert. In der Umwelt werden BAC und DDAC-C10 langsam abgebaut. Über die Halbwertszeiten liegen widersprüchliche Daten vor, aber es konnte geschlossen werden, dass die Substanzen weder biologisch gut abbaubar noch in der Umwelt persistent sind. Im Gegensatz zu POPs oder Schwermetallen ist nicht von einer Akkumulation der untersuchten QAV im Sediment oder im Boden über Jahrzehnte hinweg auszugehen. Die Lager in Sedimenten

entsprechen rund den Emissionsfrachten von einigen Wochen bis zu etwas mehr als einem Jahr. In Böden entsprechen die Lager etwa den Emissionen eines Monats bis zu einigen Jahren.

Die mittleren Konzentrationen im Sediment sind für DDAC-C10 rund drei Grössenordnungen unter dem PNEC, so dass keine Gefährdung von Organismen zu erwarten ist. Da für die BAC-Homologen noch kein PNEC für Sediment bestimmt ist, kann die Gefährdung durch diese Substanzen nicht eingestuft werden. Im Oberflächenwasser ist der PNEC für DDAC-C10 auch unter Berücksichtigung der suspendierten Sedimente zwei Grössenordnungen höher als die modellierte mittlere Konzentration. Es gibt jedoch Hinweise auf eine erhöhte Sensitivität von Fischlarven, welche bei der Bestimmung des PNEC nicht berücksichtigt wurden (siehe Abschnitt 6.4.2). Bei BAC-C12 ist der PNEC hingegen nur um rund eine Grössenordnung höher als die mittlere Konzentration in Schweizer Oberflächenwasser. Aufgrund von örtlichen Unterschieden können die Konzentrationen lokal im ökotoxikologisch relevanten Bereich liegen. Dies trifft insbesondere auf Abschnitte unterhalb von Kläranlagen zu, wo das Verhältnis zwischen Kläranlagenablauf und Abfluss ungünstig ist. Überdies können bei starken Niederschlägen durch erhöhte Konzentrationen unterhalb von Einleitungen der Regenwasserentlastung sowie bei Hochwasser durch Aufwirbeln von Sediment Effekte von BAC-C12 auf Organismen nicht ausgeschlossen werden. Da für die höheren BAC-Homologen in der Literatur keine PNEC-Werte verfügbar sind, kann hier keine Aussage gemacht werden.

Schlussfolgerungen:

- Als letzte Senken in der Umwelt kommen für die untersuchten QAV Sedimente und Böden in Frage. Im Gegensatz zu POPs oder Schwermetallen ist aber nicht von einer Akkumulation der untersuchten QAV im Sediment oder im Boden über Jahrzehnte hinweg auszugehen. Ein Gewässereintrag aus dem Lager in den Böden kann aufgrund der hohen Immobilität wahrscheinlich ausgeschlossen werden.
- Im Sediment ist von DDAC-C10 keine Gefährdung von Organismen zu erwarten. Für die BAC-Homologen kann die Gefährdung nicht eingestuft werden (noch kein PNEC-Wert).
- In Oberflächenwasser ist die Lage differenzierter zu betrachten. Hier können die Konzentrationen (vor allem unterhalb von Kläranlagen) infolge lokal ungenügender Verdünnung im ökotoxikologisch relevanten Bereich liegen (siehe Micropoll-Modell).

7.2. Datenlücken, Handlungsbedarf

Wie in Kapitel 7.1 erläutert, sind die Hauptgründe für die grossen Unsicherheiten

- fehlende Schweizer Zahlen zu Verbrauchsmengen in einzelnen Anwendungsbereichen
- (noch) keine Messungen in der Schweiz von Konzentrationen in wichtigen Abwasserströmen
- und schlechte Übertragbarkeit von Daten (aus Datenbanken und Feldmessungen) in anderen Ländern auf die Schweiz.

Um Risikominderungsmaßnahmen zweckmässig und effizient zu definieren, müsste die Unsicherheit der relevanten Grössen reduziert werden. Ansonsten besteht die Gefahr für Fehlentscheidungen. Die wichtigsten Datenlücken im Falle der untersuchten Substanzen sind fehlende Informationen zu Verbrauchszahlen, insbesondere zu PA 2, PA 4 und PA 10 sowie in zweiter Linie Feld-Messungen in der Schweiz (z. B. Spitalabwasser, lebensmittelverarbeitende Industrie und Gewerbe).

Das BAG-Produktregister gibt zwar Auskunft darüber, in welchen Produktarten und in welchen Produkten eine Substanz eingesetzt wird. Es sind jedoch keine Rückschlüsse auf Verwendungsmengen möglich. Überdies repräsentiert die Datenbank nicht den aktuellen Stand, da nicht mehr verwendete Produkte nicht immer aus dem Produktregister gelöscht werden. Ein Chemikalienregister, das zusätzlich auch Informationen zu den Einsatzmengen enthält, würde den Unsicherheitsbereich in der Abschätzung der Emissionen deutlich verringern und den Aufwand für Stoffflussanalysen stark reduzieren. Die skandinavischen Länder Dänemark, Schweden, Norwegen und Finnland verfügen jeweils über ein solches Produktregister. Die vier Länder haben ihre Datenbanken unter dem Namen SPIN (Substances in Preparations in Nordic Countries) zusammengeschlossen. Die Nutzung dieser Daten kann für eine grobe Abschätzung der Verbrauchsmengen in der Schweiz nützlich sein, wie dies in der vorliegenden Studie mit den Daten aus Schweden gemacht wurde. Zugleich birgt das Übertragen von Daten anderer Länder auf die Schweiz ohne eingehende Prüfung und Berücksichtigung von national unterschiedlichen Produkten, Herstellern, Märkten und Gesetzen die Gefahr einer Falscheinschätzung.

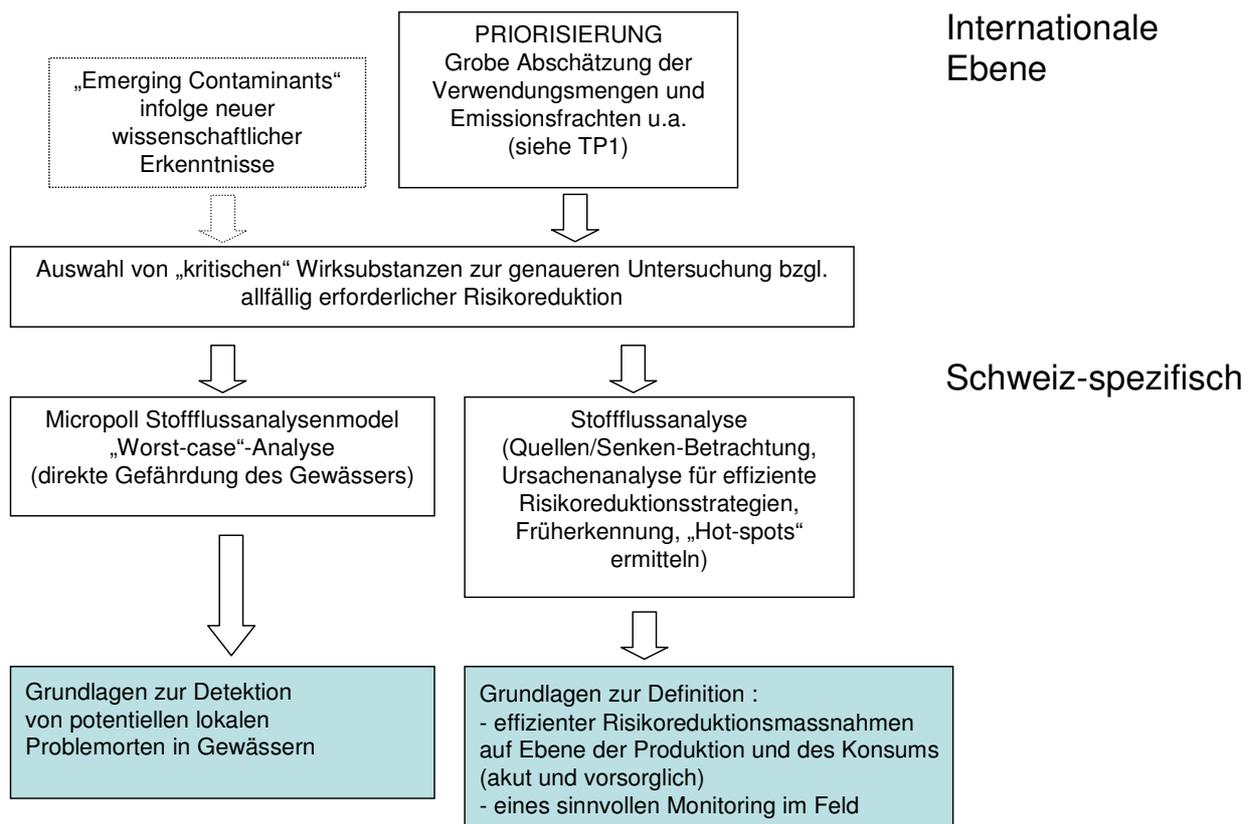
Die Emission Scenario Documents (ESD) der EU sind nur beschränkt für Stoffflussanalysen nutzbar, da sich die beiden Ansätze für die meisten Produktarten voneinander unterscheiden. Zu einem grossen Teil bestehen die ESD aus Abschätzungen zu Einsatzmengen z. B. pro Region oder pro Betrieb. Emissionsfaktoren bzw. Transferkoeffizienten im Sinne einer Stoffflussanalyse werden nur bei einigen Produktarten angegeben. Die in dieser Studie abgeschätzten Transferkoeffizienten könnten in Zukunft als Basis für Stoffflussanalysen von Bioziden verwendet werden, wobei allfällige Unterschiede in den Anwendungen und den Substanzeigenschaften berücksichtigt werden müssen.

Handlungsbedarf:

- Weiterentwicklung der bestehenden Schweizer Datenbanken in der Art, dass damit auch Rückschlüsse auf Verwendungsmengen in Produkten gemacht werden können (Bsp. KemI, Schweden).
- Koordination mit anderen Datenbanken, welche auf internationaler Ebene betrieben werden (skandinavische Länder) oder im Aufbau (EU, REACH) sind.
- Aufbau/Betrieb eines Feldmessnetzes an für Stoffflussanalysen relevanten Messpunkten in der Anthroposphäre und/oder an der Schnittstelle zur Umwelt. Im Falle der untersuchten Substanzen wären dies Messungen insbesondere in Spitalabwasser und Abwasser der lebensmittelverarbeitenden Industrie und Gewerbe.

7.3. Zukünftiges Vorgehen bei der Bewertung von Wirksubstanzen – Bedeutung/Wert der Stoffflussanalyse

Das für die grosse Stoffpalette der Biozide angewandte Vorgehen im Projekt BIOMIK (Teilprojekt 1: Stoffpriorisierung, Teilprojekt 2: Detaillierte Stoffflussanalyse) bietet sich auch an für die zukünftige Bewertung von neuen Stoffen, die in der Schweiz Anwendung finden sollen. Ein standardisiertes Vorgehen bis ins letzte Detail zu definieren (z. B. mittels eines Software-Tools) scheint aber aus Erfahrungen in diesem und auch mehreren anderen Projekten kaum zielführend. Vielmehr sollte ein der Ausgangslage, Problemstellung und Substanz angepasstes Vorgehen ins Auge gefasst werden, welches sich an den Schritten im folgenden Schema ausrichtet.



Die Schritte der Priorisierung erfolgen allenfalls schon auch auf EU-Ebene oder in Abstimmung mit internationalen Aktivitäten und es kann darauf in der Schweiz verzichtet werden. Es ist auch möglich, dass Messungen in Mensch und Umwelt schnell einen direkten Bedarf für Untersuchungen zu Quellen und dem Verhalten der Substanz in Anthroposphäre und Umwelt erfordern („Emerging Contaminants“ aufgrund neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse). Dann besteht Bedarf für die direkte Durchführung von stoffflussanalytischen Untersuchungen des Gesamtsystems (neben anderen Risikoanalysen), ohne dass die Substanz zuerst im Vergleich zu anderen Substanzen (wie in TP 1 für alle Biozide) priorisiert wird.

In beiden Fällen kann für die gewählte Substanz

- a) eine schnelle GIS-basierte Stoffflussanalyse durchgeführt werden, die Grundlagen zur Detektion von potentiell lokalen Problemorten in Gewässern liefert, und/oder
- b) im Bedarfsfall eine umfassendere Stoffflussanalyse für einzelne Substanzen durchgeführt werden, um Informationen über Einsatzgebiete, Produktanwendungen und deren Umweltrelevanz zu bestimmen.

Unabhängig vom Bedarf für eine Priorisierung, zeigte sich auch im Rahmen des vorliegenden Projekts, dass die Anwendung von Stoffflussanalysen auch für Biozide, deren Verhalten – auf Grund eines mannigfachen Anwendungsspektrum der Wirksubstanzen – nicht trivial ist, wertvolle Unterlagen für die Risikoreduktion liefern kann.

Sie hilft auch komplexe Zusammenhänge systematisch und transparent darzustellen oder Unklarheiten, Widersprüche aufzudecken und allenfalls zu erklären. Die Gesamtsystembetrachtung erlaubt Plausibilitätschecks und die Überprüfung der Datenkonsistenz. Die erarbeiteten Resultate liefern Grundlagen für die Ursachenanalyse bezüglich Umwelteintrag und Exposition, für Vermeidungsstrategien (relevante Einleiter ermitteln, Massnahmen priorisieren) und die Früherkennung. Auch für die Zulassung von Produkten in der Schweiz können mit den Resultaten und mit weiteren Grundlagen meist effiziente, verhältnismässige Massnahmen getroffen werden.

8. Danksagung

Die Autoren möchten folgenden Institutionen ihren speziellen Dank aussprechen: Dem Bundesamt für Umwelt BAFU sowie der Entsorgung und Recycling Zürich (ERZ, Dr. Franz-Günter Kari) für den finanziellen Support und die wertvollen fachlichen Inputs in der Projektbegleitgruppe, dem schwedischen Chemikalieninspektorat KemI für die Hilfe bei der Zusammenstellung der Verbrauchsdaten aus dem Schwedischen Chemikalienregister, dem österreichischen Umweltbundesamt für Informationen betreffend der Messungen von QAV in Österreich und weiteren Mitgliedern der Projektbegleitgruppe. Auch einen speziellen Dank möchten wir aussprechen den Mitarbeitern der Eawag (im Speziellen Dr. Michael Burkhard, Dr. Alfredo Alder) sowie weiteren Teilnehmern des Netzwerkes „Runder Tisch Biozide“ an der Eawag und Mitarbeitern der Firma BMG Engineering (Dr. Jutta Kleikemper, Dr. René Gälli) für den Erfahrungsaustausch und die fachliche Unterstützung.

9. Literaturverzeichnis

- Andrei, P., Ed. (2005). Praxishandbuch Hygiene und HACCP. Hamburg, Behr's Verlag.
- Arbeitsgemeinschaft Holzschutzmittel (2006). Österreichisches Holzschutzmittel-Verzeichnis 2006.
- ARGE (2006). Kompostier- und Vergärungsanlagen: Jahresbericht 2006.
- Arnot, J., T. Gouin and D. Mackay (2005). Development and Application of Models of Chemical Fate in Canada: Practical Methods for Estimating Environmental Biodegradation Rates, Canadian Environmental Modelling Network.
- Baccini, P. and H.-P. Bader (1996). Regionaler Stoffhaushalt: Erfassung, Bewertung und Steuerung. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- Baccini, P. and P. H. Brunner (1991). Metabolism of the anthroposphere. Berlin, Springer-Verlag.
- BAFU (2006). Abfallmengen und Recycling 2005 im Überblick. Bern, Bundesamt für Umwelt.
- Baumann, W., K. Hesse, D. Pollkläsner, K. Kümmerer and T. Kämpel (2000). Gathering and Review of Environmental Emission Scenarios for Biocides. Dortmund, Institute for Environmental Research (INFU) University Dortmund, Institute of Environmental Medicine and Hospital Epidemiology University Hospital Freiburg.
- BFS. (2005). "Bundesamt für Statistik." from <http://www.bfs.admin.ch>.
- BGI (1999). Holzschutzmittel – Handhabung und sicheres Arbeiten. Holz-Berufsgenossenschaft.
- Bosch, R. and E. Axcell (2005). "Produced-water chemical treatments enable environmental compliance." WorldOil Magazine **226**(10).
- Brooks, K. M. (2001). Literature Review and Assessment of the Environmental Risks Associated With the Use of ACQ Treated Wood Products in Aquatic Environments. A. E. Sciences, Western Wood Preservers Institute.
- Bundesamt für Statistik (2007). Statistisches Jahrbuch der Schweiz 2007.
- Bundesministerium der Justiz (2005). Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe.
- Bürgi, D., L. Knechtenhofer and I. Meier (2007). Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässern (BIOMIK) – Teilprojekt 1: Priorisierung von Produktarten und Wirkstoffen.
- Burkhardt, M., T. Kupper, L. Rossi, P. Seehafer and M. Boller (2006). "Einsatz von Bioziden in Fassaden – Ergebnis einer Umfrage beim SMGV." APPLICA **12**: 8–14.
- BUWAL (1996). Umweltgefährdende Stoffe – Stoffflussanalyse Schweiz: Anleitung. Schriftenreihe Umwelt Nr. 251, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.
- BUWAL (2005). Verzeichnis der bewilligten Holzschutzmittel.
- CambridgeSoft Corporation (2006). ChemFinder, <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>.
- Clara, M., S. Scharf, C. Scheffknecht and O. Gans (2007). "Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage." Water Research **In Press, Corrected Proof**.
- Dery, M. (1997). Quaternary Ammonium Compounds. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York, John Wiley and Sons Inc.
- DGHM (2002). Anforderungskatalog für die Aufnahme von chemischen Desinfektionsverfahren in die Desinfektionsmittelliste der DGHM. Wiesbaden, mhp-Verlag GmbH.
- Dow (2005). "Glutaraldehyde-based Products proven effective against H5N1 Avian Influenza."
- Drucker, R. and W. Mattingly (2003). "Organoclays Get Steamed." Chemical Processing.
- Eberhard, W. and C. Scheffknecht (2007). Biogasgülle – Nähr- und Schadstoffgehalte in Gärrückständen, Amt der Vorarlberger Landesregierung.
- Eickmann, U., J. Türk, R. Knauff-Eickmann, K. Kefenbaum and M. Seitz (2007). "Desinfektionsmittel im Gesundheitsdienst: Informationen für eine Gefährdungsbeurteilung." Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft **67**(1/2): 17-25.

- Eidg. Departement des Innern EDI (2005). Verordnung über kosmetische Mittel (VKos). **817.023.31.**
- European Commission (2002). European Union risk assessment report: dimethyldioctadecylammonium chloride. Luxemburg, European Chemicals Bureau.
- European Commission (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment, European Chemicals Bureau.
- European Commission (2006). Active substances / product type combinations for which all participants have withdrawn or for which no dossier has been submitted within the time period specified in Annexes V and VIII to Commission Regulation (EC) No 2032/2003, European Chemicals Bureau.
- European Union (1998). Biocidal Products Directive (BPD). Directive 98/8/EC.
- EWG. (2007). "Skin Deep – Cosmetic Safety Database." from <http://www.cosmeticdatabase.com>.
- Farrell, A. P., C. J. Kennedy, A. Wood, B. D. Johnston and W. R. Bennett (1998). "Acute toxicity of a didecyldimethylammonium chloride-based wood preservative, Bardac 2280, to aquatic species." *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**(8).
- Fernandez, P., A. C. Alder, M. J. F. Suter and W. Giger (1996). "Determination of the Quaternary Ammonium Surfactant Ditalowdimethylammonium in Digested Sludges and Marine Sediments by Supercritical Fluid Extraction and Liquid Chromatography with Postcolumn Ion-Pair Formation." *Anal. Chem.* **68**(5): 921-929.
- Foster, J. H. S. (1965). "Preservation of ophthalmic solutions – Part 2." *Manufacturing Chemist and Aerosol News* **36**.
- Gans, O., M. Uhl, B. Grillitsch, M. Fürhacker and N. Kreuzinger (2005). Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen, Umweltbundesamt Wien.
- Gans, O., M. Uhl and S. Scharf (2003). Quaternäre Ammoniumverbindungen – Grundlagen der ökotoxikologischen Risikoabschätzung im aquatischen Bereich – ein möglicher Ansatz, Umweltbundesamt Wien.
- Garcia, M. T., E. Campos, J. Sanchez-Leal and I. Ribosa (1999). "Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants." *Chemosphere* **38**(15): 3473-3483.
- Garcia, M. T., E. Campos, J. Sanchez-Leal and I. Ribosa (2000). "Anaerobic degradation and toxicity of commercial cationic surfactants in anaerobic screening tests." *Chemosphere* **41**(5): 705-710.
- Gartiser, S., G. Stiene, A. Hartmann and J. Zipperle (2000). Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser.
- Gartiser, S. and E. Urich (2002). Einsatz umweltverträgliche Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung. Freiburg, Hydrotex GmbH.
- Gerike, P. (1982). "Über den biologischen Abbau und die Bioelimination von kationischen Tensiden." *Tenside Detergents* **19**(3): 162-164.
- Giger, W. (2002). "Dealing with risks factors." *EAWAG News* **53**: 3-5.
- Giger, W. and A. C. Alder (2002). Sediments – Archives of Detergents. *EAWAG news*. **52**.
- Grigson, S. J. W., A. Wilkinson, P. Johnson, C. F. Moffat and A. D. McIntosh (2000). "Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **14**(23): 2210-2219.
- Groshart, C. and F. Balk (2003). Harmonisation of Environmental Emission Scenarios: Biocides: PT 11 – Preservatives for liquid cooling systems, Royal Haskoning Nederland BV Environment.
- Gruber, E. and W. Schempp (2002). Vorlesungsmanuskript Papierchemie – Biozide und Tenside. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt.
- GSA (2004). Sachplan Siedlungsentwässerung (VOKOS), Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft des Kantons Bern.

- Gulden, W. (2001). "Ölfeldchemikalien. Kein Erdöl ohne die Chemie." Chemie in Unserer Zeit **35**(2): 82-92.
- HLS (2006). Historisches Lexikon der Schweiz. Geflügel.
- Huber, L. (1982). "Kationische Tenside und ihre Bedeutung für die Umwelt." Tenside Detergents **19**(3): 178–180.
- Hwang, W. J., S. N. Kartal and Y. Imamura (2006). "Evaluation of new quaternary ammonium compound, didecyldimethylammonium tetrafluoroborate (DBF) in comparison with DDAC: Leachability and termite resistance tests." Holz Als Roh-Und Werkstoff **64**(2): 111-116.
- IKSR (2002). Synthesebericht: Antifouling und Kühlwassersysteme, Internationale Kommission zum Schutz des Rheins.
- Juergensen, L., J. Busnarda, P. Y. Caux and R. A. Kent (2000). "Fate, behavior, and aquatic toxicity of the fungicide DDAC in the Canadian environment." Environmental Toxicology **15**(3): 174-200.
- Kainz, M., A. Peintner, A. Konecky and A. Baumgartner (2004). Swimmingpool im Herbst und Winter – Wie Sie Ihr privates Schwimmbecken möglichst umweltschonend überwintern, Verband Österreichischer Umweltberatungsstellen.
- Kaiser, T., W. Schwarz and M. Frost (1998). Einträge von Stoffen in Böden – eine Abschätzung des Gefährdungspotentials, Teile 7–9.
- Kant. Laboratorium BS (2001). Antistatika in Haarpflegeprodukten. Basel, Kantonales Laboratorium, Gesundheitsdepartement Basel Stadt.
- Kant. Laboratorium BS (2004). Kosmetika und Grapefruitkern-Extrakte / Quaternäre Ammoniumverbindungen. Basel, Kantonales Laboratorium, Gesundheitsdepartement Basel Stadt.
- Kant. Laboratorium BS (2005). Hautbleichmittel und andere Kosmetika aus Exotik-Läden / Hydrochinon, Kojisäure, Arbutin, Konservierungsmittel und Deklaration. Basel, Kantonales Laboratorium, Gesundheitsdepartement Basel Stadt.
- Kant. Laboratorium BS (2006a). Fingermalfarben / Konservierungsmittel, primäre aromatische Amine, Bitterstoffe, Farbstoffe und Deklaration. Basel, Kantonales Laboratorium, Gesundheitsdepartement Basel Stadt.
- Kant. Laboratorium BS (2006b). Hygienetücher / Konservierungsmittel, Deklaration. Basel, Kantonales Laboratorium, Gesundheitsdepartement Basel Stadt.
- Kant. Laboratorium BS (2007). Haarentfernungs- und Haarverformungsmittel / Thioglykolsäure, quaternäre Ammoniumverbindungen, Konservierungsmittel und Deklaration. Basel, Kantonales Laboratorium, Gesundheitsdepartement Basel Stadt.
- Karsa, D. R., Ed. (1998). New products and applications in surfactant technology. Sheffield, Academic Press.
- Kastien, H. K. (1999). "Algen und Pilze an mineralischen Fassaden." Fassade **10-11**.
- KemI (2006). Auswertung des Chemikalienregisters für QAV.
- Knight, D. J. and M. Cooke, Eds. (2002). The biocides business: regulation, safety and applications. Weinheim, Wiley-VCH.
- Kümmerer, K., A. Eitel, U. Braun, P. Hubner, F. Daschner, G. Mascart, M. Milandri, F. Reinthaler and J. Verhoef (1997). "Analysis of benzalkonium chloride in the effluent from European hospitals by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column ion-pairing and fluorescence detection." Journal of Chromatography A **774**(1-2): 281-286.
- Lassen, C., S. Skarup, S. Hagen Mikkelsen and J. Kjolholt (2001). "Inventory of Biocides used in Denmark." Danish Environmental Protection Agency **585**.
- Laube, A. and A. Vonplon (2004). Klärschlamm Entsorgung in der Schweiz – Mengen- und Kapazitätserhebung. Umwelt-Materialien Nr. 181. Bern, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.

- Lebow, S. (2004). Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential Construction. ENVIRONMENTAL IMPACTS OF PRESERVATIVE-TREATED WOOD, Gainesville.
- Lindner, W. (2004). Surface coatings. Directory of Microbicides for the Protection of Materials. A Handbook. W. Paulus: 347 - 375.
- LONZA (2002). LONZA 205M - Water Treatment Biocide.
- LONZA (undatiert). BARDAC 2250. BARDAC 2280. Water Treatment.
- Lovell, C. R. and P. Staniforth (1981). "Contact allergy to benzalkonium chloride in plaster of Paris." Contact Derm. **7**: 343–344.
- Madsen, T., H. Buchardt Boy, D. Nylén, A. Rathmann Pedersen, G. I. Peterson and F. Simonsen (2001). "Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products." Danish Environmental Protection Agency **615**.
- McAvoy, D. C., C. E. White, B. L. Moore and R. A. Rapaport (1994). "Chemical Fate and Transport in a Domestic Septic System - Sorption and Transport of Anionic and Cationic Surfactants." Environmental Toxicology and Chemistry **13**(2): 213-221.
- Mensink, B. J. W. G. (1999). Biocides (I). Preliminary environmental risk assessment of 93 biocides., RIVM.
- Merino, F., S. Rubio and D. Perez-Bendito (2003). "Solid-phase extraction of amphiphiles based on mixed hemimicelle/admicelle formation: Application to the concentration of benzalkonium surfactants in sewage and river water." Analytical Chemistry **75**(24): 6799-6806.
- Meyer, P., M. Büchler, K. Christen and A. Waibel (1994). Alterungsverhalten von Bauteilen und Unterhaltskosten. Impulsprogramm IP BAU.
- Meyer, U. and G. B. Runnebaum (1990). "Benzalkonium-Chlorid zur vaginalen Kontrazeption – der Scheidenschwamm." Geburtsh. und Frauenheilk. **50**: 542–547.
- Migné, V. (2002). Supplement to the methodology for risk evaluation of biocides: Emission scenario document for biocides used as masonry preservatives (product type 10), Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.
- Müller, J., Ed. (2005). Holzschutz im Hochbau. Stuttgart, Fraunhofer IRB Verlag.
- National Library of Medicine (2006). ChemIDplus Advanced, <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>.
- OECD (2002). Emission Scenario Document on Industrial Surfactants: Draft. OECD Environmental Health and Safety Publications, Organisation for Economic Co-operation and Development. Environment Directorate.
- OECD (2003). Emission Scenario Document for Wood Preservatives.
- OECD (2004). Emission Scenario Document on Water Treatment Chemicals. OECD Environmental Health and Safety Publications, Organisation for Economic Co-operation and Development. Environment Directorate.
- Ort, C., H. Siegrist, H. Hosbach, L. Morf, M. Scheringer and C. Studer (2007). "Nationales Stoffflussmodell: Mikroverunreinigungen aus Abwasserreinigungsanlagen." gwa.
- PAN. (2006). "Pesticide Action Network Pesticide Database." from <http://www.pesticideinfo.org>.
- Para, B. V., O. Nunez, E. Moyano and M. T. Galceran (2006). "Analysis of benzalkonium chloride by capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry." Electrophoresis **27**(11): 2225-2232.
- Paulus, W., Ed. (2005). Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook, Springer.
- PMT (2007). DEC QUAT 100® – Steriles Desinfektionsmittel, PMT Partikel-Messtechnik AG.
- Puchta, R., P. Krings and P. Sandkuhler (1993). "A New Generation of Softeners." Tenside, Surfactants, Detergents **30**(3).
- Ralston, A. W. (1948). Fatty Acids and Their Derivatives. New York, Wiley.
- Römpp (2006). Römpp Online Chemie Lexikon, Thieme Verlag.

- RÖMPP Online (2007). Georg Thieme Verlag.
- Rote Liste (1996). Arzneimittelverzeichnis. Aulendorf.
- Schoenig, G. P. (2001). Biodegradability of Didecyldimethylammonium Chloride (DDAC), Prepared for Lonza Group.
- Schoknecht, U. and H. Bergmann (2000). "Preservative penetration – determination of active substances in wood." Holz Als Roh-Und Werkstoff **58**(5): 380-386.
- Schoknecht, U., W. Horn and O. Jann (2002). Biozidemissionen aus Materialien. Methoden zur Bewertung von Stoffen. Berlin, BAM.
- Schoknecht, U., H. Mathies, R. Wegner and C. Bornkessel (2003). Gutachten über die Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung von Mindestfixierzeiten von Holzschutzmitteln. Berlin, BAM.
- Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend and D. M. Imboden (2003). Environmental Organic Chemistry, Wiley-Interscience.
- Schweizerischer Bundesrat (2005). "Verordnung über das Inverkehrbringen von und den Umgang mit Biozidprodukten (Biozidprodukteverordnung)." Schweizerisches Bundesrecht.
- Sennhauser, W. R. A. (2003). Greifensee – Phosphoreintrag aus Trennsystem und Überläufen. Shield Medicare. (2002). "Typische Fragen." from <http://www.shieldmedicare.com/german/faq/faq.html>.
- SKW (2006). GEO Partner und Friedlipartner, Interview Schweizerischer Kosmetik- und Waschmittelverband (SKW).
- Stadelmann, M. (2006). Innovationssystem Biogas Schweiz – Analyse der heutigen Systemleistung und zukünftiger Entwicklungsvarianten. Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Bern.
- Statistics Sweden. (2006). "Livestock in Sweden by type of animal." from <http://www.ssd.seb.se>.
- Sun, H. F., A. Takata, N. Hata, I. Kasahara and S. Taguchi (2003). "Transportation and fate of cationic surfactant in river water." Journal of Environmental Monitoring **5**(6): 891-895.
- Sütterlin, H. (2007). Untersuchung des Umweltverhaltens ausgewählter quartärer Ammoniumverbindungen und ihrer Wirkung gegenüber Umweltbakterien. Freiburg im Breisgau, Albert-Ludwigs-Universität.
- Szenasy, E. (1998). Assessing the Potential Impact of the Antisapstains DDAC and IPBC, Chemicals of Concern in the Fraser River. Fraser River Action Plan. Vancouver, Environment Canada.
- TEGEWA (undatiert). Textilhilfsmittelkatalog: 243–245.
- Tezel, U., J. A. Pierson and S. G. Pavlostathis (2007). "Effect of polyelectrolytes and quaternary ammonium compounds on the anaerobic biological treatment of poultry processing wastewater." Water Research **41**(6): 1334-1342.
- Thorup, I. (2000). Evaluation of Health Hazards by Exposure to Quaternary Ammonium Compounds. Kopenhagen, Institute of Food Safety and Toxicology, Danish Veterinary and Food Administration and Danish EPA.
- Tissier, C., M. Chesnais and V. Migné (2001a). Supplement to the methodology for risk evaluation of biocides: Emission scenario document for biocides used as preservatives in the leather industry (product type 9), Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.
- Tissier, C., M. Chesnais and V. Migné (2001b). Supplement to the methodology for risk evaluation of biocides: Emission scenario document for biocides used as preservatives in the textile processing industry (product type 9 & 18), Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.
- Trei, G. (2002). Skript zur Vorlesung Haltungssysteme in der Legehennenhaltung. Witzenhausen.

- UK CA (2006). Quaternary Ammonium Compounds - Clarification on substances 'notified' under the BKC and DDAC generic headings in Annex II of the Second Review Regulations.
- Umweltbundesamt Deutschland (2001). Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU). Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken bei industriellen Kühlsystemen. Dessau.
- Umweltbundesamt Deutschland (2006). Wasch- und Reinigungsmittel - Gesetzliche Regelungen.
- US EPA (2006a). Reregistration Eligibility Decision for Aliphatic Alkyl Quaternaries (ADBAC).
- US EPA (2006b). Reregistration Eligibility Decision for Aliphatic Alkyl Quaternaries (DDAC).
- USDA (2002). 2002 Census of Agriculture – Volume 1 Chapter 1: California State Level Data, United States Department of Agriculture.
- VallejoFreire, A., O. F. Ribeiro and I. F. Ribeiro (1954). "Quaternary Ammonium Compounds as Molluscicides." *Science* **119**(3093): 470-472.
- van der Aa, E. and F. Balk (2003). Harmonisation of Environmental Emission Scenarios: Biocides: PT 13 – Metalworking fluid preservatives, Royal Haskoning Nederland BV Environment.
- van der Aa, E. and F. Balk (2004). Emission Scenario Document for Biocides: PT 1 – Human hygiene biocidal products, Royal Haskoning Nederland BV Environment.
- van der Aa, E., F. Balk and I. Kuppen (2004a). Emission Scenario Document for Biocides: PT 7 – film preservatives, Royal Haskoning Nederland BV Environment.
- van der Aa, E., F. Balk and I. Kuppen (2004b). Emission Scenario Document for Biocides: PT 9 – Fibre, leather, rubber and polymerised materials preservatives, Royal Haskoning Nederland BV Environment.
- van der Poel, P. and J. Bakke (2002). Emission Scenario Document for Biocides. Emission scenarios for all 23 product types of the Biocidal Products Directive (EU Directive 98/8/EC).
- van der Poel, P. and J. Bakker (2001). Emission Scenario Document for Biocides: Emission scenarios for all 23 product types of the Biocidal Products Directive (EU Directive 98/8/EC), RIVM.
- von Arx, U. (1999). Bauprodukte und -Inhaltsstoffe. Bern, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL.
- Wang, J.-H., D. D. Nicholas, L. S. Sites and D. E. Pettry (1998). Effect of soil chemistry and physical properties on wood preservative leaching. IRG/WP/50111. Int. Res. Group Wood Preservation, Stockholm.
- Willis, C. M., J. M. Stephens and J. D. Wilkinson (1988). "Experimentally-induced irritant contact dermatitis. Determination of optimum irritant concentrations." *Contact Derm.* **18**: 20–24.
- Zhang, Z. Z., D. L. Sparks and N. C. Scrivner (1993). "Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays." *Environmental Science & Technology* **27**(8): 1625-1631.
- ZPK (2005). Überblick schweizerische Papier- und Kartonindustrie 2000 - 2004, Verband der schweizerischen Zellstoff-, Papier- und Kartonindustrie

10. Anhang

10.1. Übersicht über lineare QAV

Tabelle 10-1 Übersicht über lineare QAV und die verwendeten Abkürzungen

Abk.	CAS-Nr.	Name	Synonima (engl.)	Länge Alkylkette (Anz. C-Atome)
ATAS		Alkyltrimethylammoniumsalze		
ATAC-C12	112-00-5	Dodecyltrimethylammonium-chlorid	Laurtrimonium chloride, Lauryl trimethyl ammonium chloride	12
ATAC-C16	112-02-7	Hexadecyltrimethylammonium-chlorid	Cetrimonium chloride, Cetyl trimethyl ammonium chloride	16
ATAC-C18	112-03-8	Octadecyltrimethylammonium-chlorid	Steartrimonium chloride, Stearyl trimethyl ammonium chloride	18
ATAC-C22	17301-53-0	Docosyltrimethylammoniumchlorid	Behentrimonium chloride	22
	68391-03-7	(C12–18)Alkyltrimethylammonium-chlorid		12–18
	8030-78-2	Tallowtrimethylammonium-chlorid	Tallow trimethyl ammonium chloride, Tallowtrimonium chloride	12–20*
	61789-18-2	Kokostrimethylammonium-chlorid	Cocotrimethylammonium chloride, Cocotrimonium chloride	8–18**
	1119-97-7	Tetradecyltrimethylammonium-bromid	Tetradonium bromide, Myrtrimoniumbromide, Myristyl trimethyl ammonium bromide	14
	57-09-0	Hexadecyltrimethylammonium-bromid		16
DDAS		Dialkyldimethylammoniumsalze		
DDAC-C10	7173-51-5	Didecyldimethylammonium-chlorid	Quaternium-12	10
DDAC-C12	3401-74-9	Didodecyldimethylammonium-chlorid	Dilauryldimonium chloride, Quaternium-47	12
DDAC-C14	10108-91-5	Ditetradecyldimethylammonium-chlorid		14
DDAC-C16	1812-53-9	Dihexadecyldimethylammonium	Dicetyldimonium chloride,	16

		chlorid	Quaternium-31	
DDAC-C18	107-64-2	Diocetadecyldimethylammoniumchlorid	Distearyl dimethyl ammonium chloride (DSDMAC), Distearyldimonium chloride, Quaternium-5	18
	68424-95-3	Di(C8–10)-alkyldimethylammoniumchlorid	Dicapryl/dicaprylyl dimonium chloride	8–10
	68391-05-9	Di(C12–18)-alkyldimethylammoniumchlorid		12–18
DTDMAC	68783-78-8	Ditallowdimethylammoniumchlorid	Quaternium-48	12–20*
DHTDMAC	61789-80-8	Di(tallowalkyl, gesättigt)-dimethylammoniumchlorid	Di(hydrated tallow) dimethyl ammonium chloride, Quaternium-18	12–20*
	61789-77-3	Dikokosdimethylammoniumchlorid	Dicocodimonium chloride, Quaternium-34	8–18**
Dialkyldimethylammonium-Erde-Komplexe				
	68911-87-5	Di(tallowalkyl, gesättigt)dimethylammonium-montmorillonite	Di(hydrated tallowalkyl)dimethylammonium montmorillonite	12–20*
	68953-58-2	Di(tallowalkyl, gesättigt)dimethylammonium-bentonit	Di(hydrated tallowalkyl)dimethylammonium bentonite	12–20*
	72454-33-2	Dimethyldioctadecylammonium-montmorillonit		18
BAS		Alkylbenzyldimethylammoniumsalze	Benzalkoniumsalze	
	959-55-7	Octyldimethylbenzylammoniumchlorid	N,N-Dimethyl-N-octylbenzenemethanaminium chloride	8
BAC-C12	139-07-1	Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid	Benzododecinium chloride, Lauralkonium chloride	12
	27479-28-3	Dodecyldimethylethylbenzylammoniumchlorid	Quaternium-14	12
BAC-C14	139-08-2	Tetradecyldimethylbenzylammoniumchlorid	Miristalkonium chloride, Myristyl dimethyl benzyl ammonium chloride	14
BAC-C16	122-18-9	Hexadecyldimethylbenzylammoniumchlorid	Cetalkonium chloride, Cetyl dimethyl benzyl ammonium chloride	16

BAC-C18	122-19-0	Octadecyldimethylbenzyl- ammoniumchlorid	Stearalkonium chloride, Stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride	18
	206752-43-4	Octadecyldimethylbenzyl- ammoniumchlorid Monohydrat		18
BAC- Gemisch	8001-54-5	Alkylbenzyl-dimethylammonium- chlorid	Benzalkonium chloride, Quaternium- 1	12–14
	85409-22-9	(C12–14)Alkylbenzyl-dimethyl- ammoniumchlorid		12–14
	68424-85-1	(C12–16)Alkylbenzyl-dimethyl- ammoniumchlorid		12–16**
	61789-72-8	(Talgalkyl, gesättigt)-dimethyl- benzylammoniumchlorid	(Tallowalkyl, I)dimethylbenzyl- ammoniumchloride	12–20
	68391-01-5	(C12–18)Alkylbenzyl-dimethyl- ammoniumchlorid		12–18***
	63449-41-2	(C8–18)Alkylbenzyl-dimethyl- ammoniumchlorid	Roccal	8–18
	61789-71-7	Kokosdimethylbenzylammonium chlorid	Dimethylcocobenzalkonium chloride	8–18****
Andere				
	68989-01-5	(C12–18)Alkylbenzyl-dimethyl- ammoniumsalze mit 1,2- Benzisothiazol-3(2H)-on 1,1- dioxid (1:1)	Myristalkonium saccharinate, Quaternium-3	12–18

* Tallow = Alkyl aus Talg. Zusammensetzung: C₁₂ max. 2 %, C₁₄ 1–5%, C₁₆ 25–35%, C₁₈ ~65%, C₂₀ max. 2%

** Die Zusammensetzung kann bei gleicher CAS-Nummer stark variieren (Paulus, 2005):

EG-Nummer 270-325-2: C₁₂ 3%, C₁₄ 95%, C₁₆ 3%

EG-Nummer 269-919-4: C₁₂ 70%, C₁₄ 26%, C₁₆ 4%

EG-Nummer 269-919-4: C₁₂ 40%, C₁₄ 50%, C₁₆ 10%

*** Hauptsächlich C₁₂

EG-Nummer 264-151-6: C₁₂ 70%, C₁₄ 30% (Paulus, 2005)

**** Hauptsächlich C₁₂, C₁₄ und C₁₆ (Kokosfett enthält ~45% Dodecanat, ~17% Tetradecanat, ~8% Hexadecanat)

EG-Nummer 263-080-8: C₁₀ 2%, C₁₂ 57%, C₁₄ 23%, C₁₆ 11%, C₁₈ 7% (Paulus, 2005)

10.2. Verteilung in der Umwelt

Die Verteilung in der Umwelt wurde mit folgenden Gleichungen adaptiert nach Schwarzenbach et al. (2003) und mit den in Tabelle 10-2 dargestellten Parametern abgeschätzt:

$$C_{iSed} / C_{iWasser} = K_{oc} \cdot f_{oc,Sed} \cdot \rho_{Sed} / \rho_{Wasser}$$

$$C_{iSuspSed} / C_{iWasser} = K_{oc} \cdot f_{oc,susp Sed} \cdot \rho_{susp Sed} / \rho_{Wasser}$$

Tabelle 10-2 Parameter für die Berechnung der Verteilung in der Umwelt

Kompartiment	Fläche [m ²]	Volumen [m ³]	Dichte [kg/dm ³]	f _{OC} [-]	Log K _{OC} (DDAC-C10)	Log K _{OC} (BAC)
Wasser	2.3E09	7.0E10	1.0	–	–	–
Susp. Sedimente	–	2.3E05	1.5	0.2	6.0	6.5
Sediment	2.3E09	2.3E07	1.8	0.04	6.0	6.5

Für den log K_{OC} wurde jeweils ein Wert aus der Mitte des Bereichs der unterschiedlichen Bodentypen gewählt (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 16).

10.3. Stoffflüsse

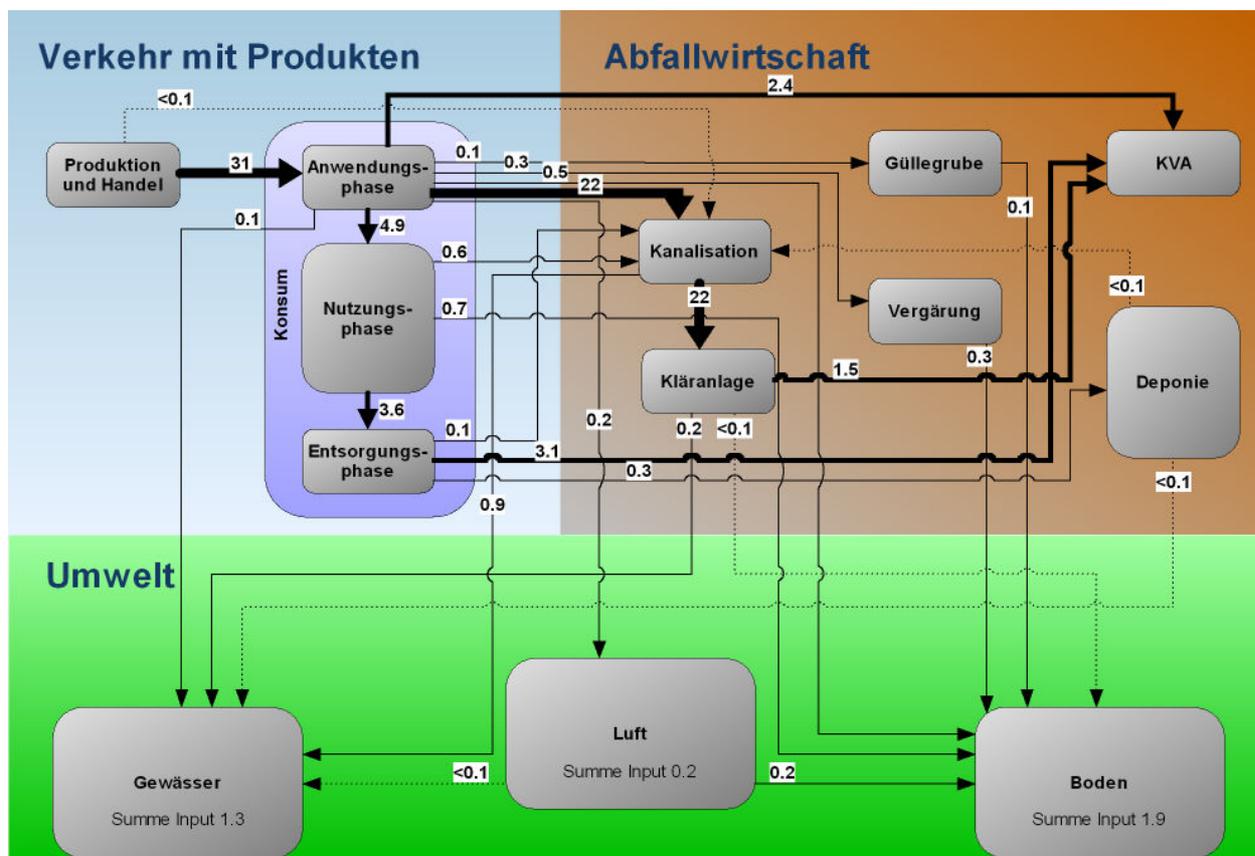


Abbildung 10-1 Stoffflüsse von BAC-C14 in bioziden Anwendungen (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional

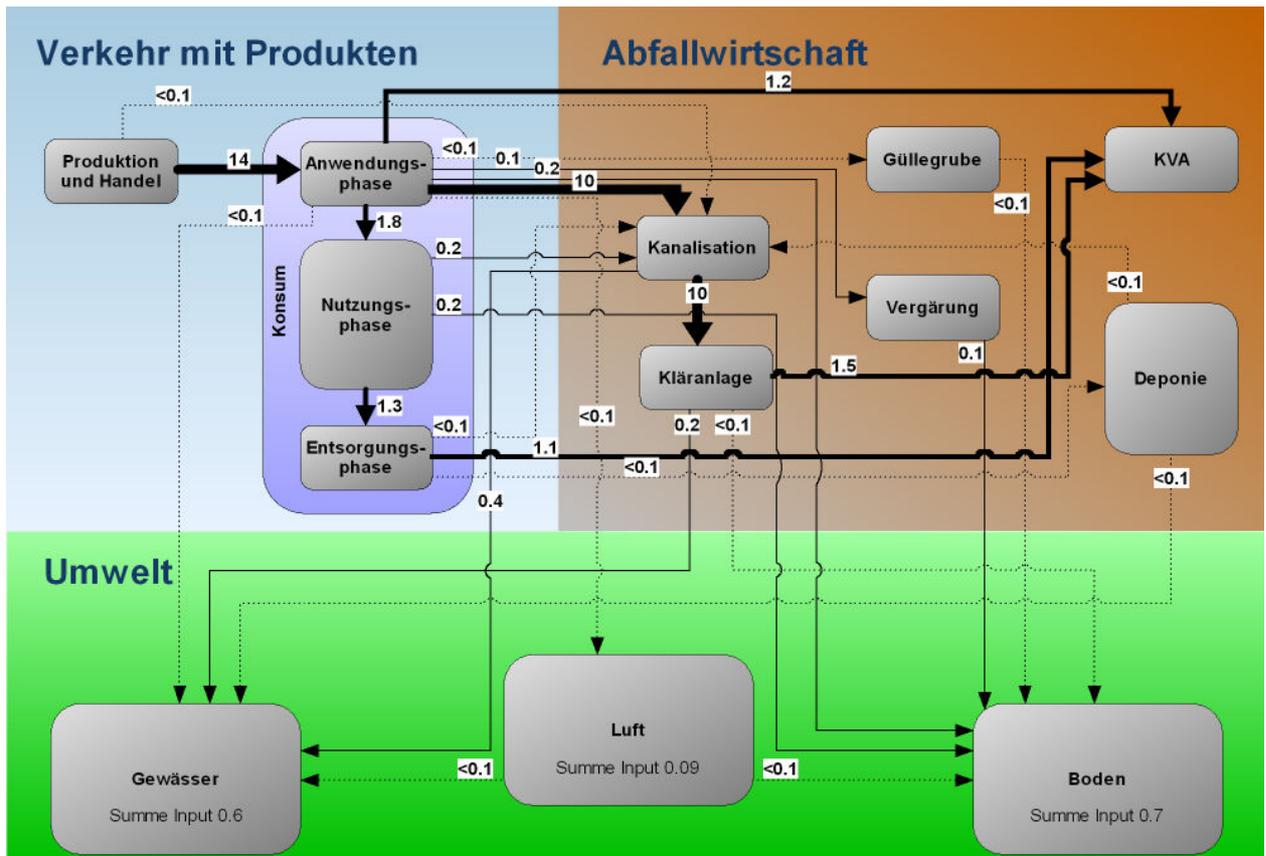


Abbildung 10-2 Stoffflüsse von BAC-C16 in bioziden Anwendungen (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional

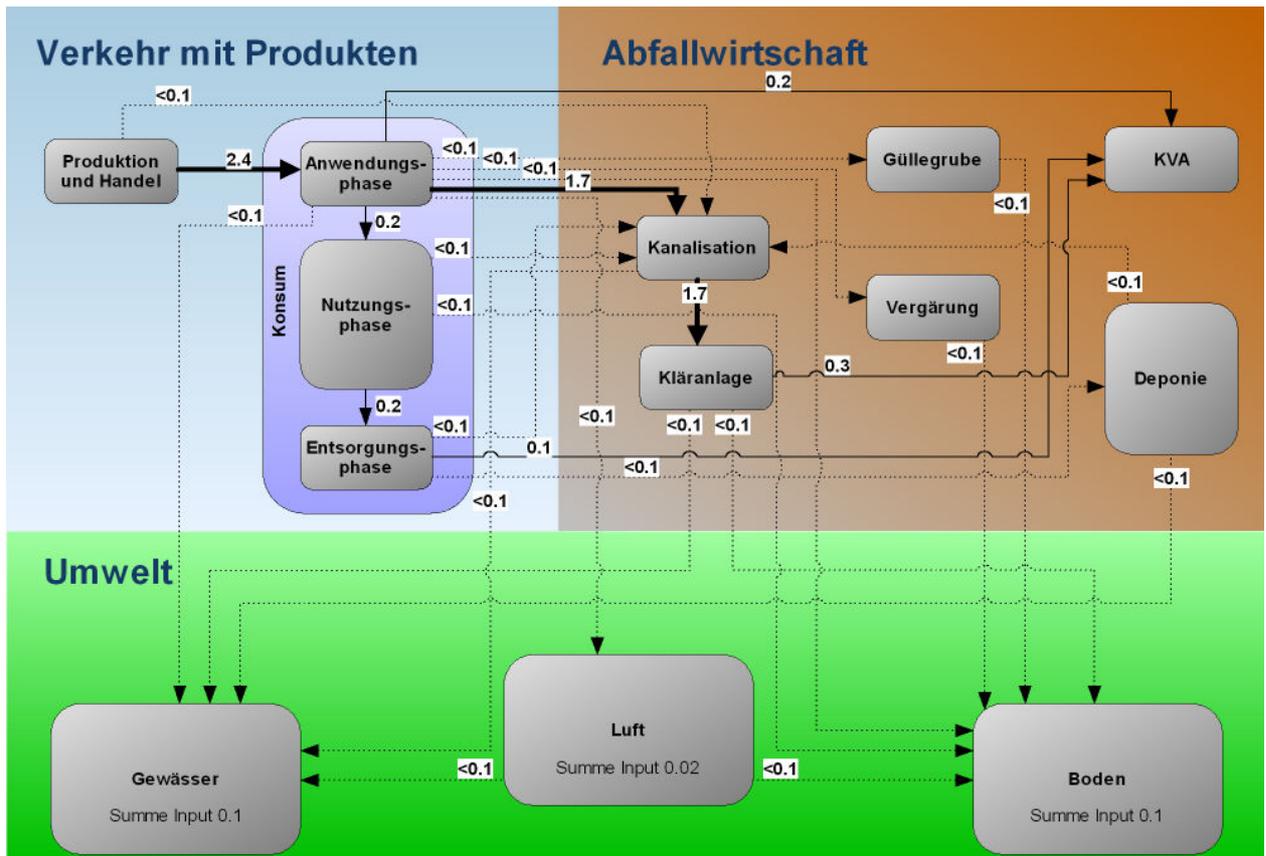


Abbildung 10-3 Stoffflüsse von BAC-C18 in bioziden Anwendungen (Werte in t/a), Pfeildicken nicht proportional