

Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Wasch- und Reinigungsmittel

Förderkennzeichen (UFOPLAN) FKZ 3709 65 430

**Untersuchung der Einsatzmengen von schwer abbaubaren organischen
Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln im Vergleich zum Einsatz dieser
Stoffe in anderen Branchen im Hinblick auf den Nutzen einer Substitution**

Dipl.-Geoök. Rita Groß (Öko-Institut)
Dr. André Leisewitz (Öko-Recherche)
Dipl.-Biol. Katja Moch (Öko-Institut)

Öko-Institut e.V.
Institut für Angewandte Ökologie

in Zusammenarbeit mit

Öko-Recherche GmbH
Büro für Umweltforschung und -beratung

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 3709 65 430	2.	3.
4. Titel des Berichts Untersuchung der Einsatzmengen von schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen im Hinblick auf den Nutzen einer Substitution		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Groß, Rita; Bunke, Dirk; Moch, Katja (Öko-Institut) Leisewitz, Andre (Öko-Recherche)	8. Abschlussdatum Februar 2012	9. Veröffentlichungsdatum
	6. Durchführende Institution Öko-Institut e.V., Merzhauser Str. 173, 79100 Freiburg Öko-Recherche GmbH, Münchener Str. 23, 60329 Frankfurt/M.	
7. Fördernde Institution Umweltbundesamt, Postfach 1406, 06813 Dessau-Roßlau		10. UFOPLAN-Nr. 2009-3709 65 430
		11. Seitenzahl 195 exkl. Zsfg./Summary 210 inkl. Zsfg./Summary
		12. Literaturangaben 197
15. Zusätzliche Angaben		13. Tabellen 59
		14. Abbildungen 37
16. Zusammenfassung Viele Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel (WPR) enthalten organische Inhaltsstoffe, die weder leicht noch inhärent biologisch abbaubar sind (poorly biodegradable organics – PBOs). Der Gesamtverbrauch an PBOs in der WPR-Branche in Deutschland beträgt insgesamt ca. 43.653 t/a. Im Rahmen der vorliegenden Studie werden die Einsatzmengen von PBOs in WPR in Deutschland im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen untersucht. Daneben werden die jeweiligen PBO-Abwassereinträge der verschiedenen Branchen abgeschätzt. Die Erhebung schafft eine Grundlage für die Abschätzung des Nutzens einer Substitution der PBOs in WPR. Unter Beachtung der abwasserrelevanten Einsatzmengen und der Umweltrelevanz werden für die einzelnen PBOs Substitutionsmöglichkeiten nach Stand von Wissenschaft und Technik untersucht. Es wird jeweils geprüft, ob Substitute bereits großtechnisch hergestellt bzw. eingesetzt werden oder, falls das nicht der Fall war, zumindest potentielle Ersatzstoffe in der Literatur beschrieben bzw. in Patentdatenbanken gemeldet werden. Daneben werden die Möglichkeiten einer rechtlichen Regulierung der PBOs im Rahmen der REACH-Verordnung analysiert.		
17. Schlagwörter Abwassereintrag; Abwasserrelevanz; biologische Abbaubarkeit; Detergenzien; PBO; REACH; Substitutionsmöglichkeiten		
18. Preis 100.917,45 € inkl. 7% MwSt.	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report UBA-FB 3709 65 430	No. 2.	3.
4. Report Title Determination of the quantities of poorly biodegradable organic ingredients in detergents and cleaning products in relation to the quantities of these substances used in other sectors, with regard to the benefit of substance substitution		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Groß, Rita; Bunke, Dirk; Moch, Katja (Öko-Institut) Leisewitz, Andre (Öko-Recherche)	8. Report Date February 2012	
	9. Publication Date	
6. Performing Organisation Öko-Institut e.V., Merzhauser Str. 173, 79100 Freiburg Öko-Recherche GmbH, Münchener Str. 23, 60329 Frankfurt/M.	10. UFOPLAN-Ref. No. 2009-3709 65 430	
	11. No. of Pages 195 excl. Zsfg./Summ. 210 incl. Zsfg./Summ.	
	12. No. of References 197	
7. Funding Agency Umweltbundesamt (Federal Environment Agency) P.O. Box 1406, 06813 Dessau-Roßlau	13. No. of Tables 59	
	14. No. of Figures 37	
15. Supplementary Notes		
16. Abstract <p>Many detergents, cleaners and maintenance products (WPR) contain organic ingredients that are neither readily nor inherently biodegradable (poorly biodegradable organics – PBO). The overall use of PBO in the WPR branch in Germany totals approximately 43,653 tons/a. Within the scope of this study the amounts of PBO in WPR in Germany in comparison to the use of these chemicals in other industries and the respective PBO wastewater entries are investigated. The survey creates a basis for the assessment of the benefits entailed by a substitution of the PBO in WPR. Considering their wastewater relevant quantities and the environmental relevance of the various PBO, appropriate substitutes as to the state-of-the-art of science and technology were investigated for each PBO. Furthermore, it was examined for each PBO whether substitutes have already been produced or used on an industrial basis or, if this was not the case, potential substitutes were at least described in literature or reported in patent databases.</p> <p>In addition, the possibilities for a legal regulation of the PBO under the REACH regulation (EC) No 1907/2006 are analyzed.</p>		
17. Keywords biodegradability; detergents; PBO; REACH; substitution; wastewater release; wastewater relevance		
18. Price 100 917.45 € incl. 7% Taxes (MwSt.)	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XV
Zusammenfassung	1
Summary	9
1 Einleitung und Zielsetzung	16
2 Definitionen und Begrifflichkeiten	17
2.1 Schwer abbaubare organische Stoffe (PBOs)	17
2.2 Haushaltsbereich und I&I-Bereich	17
2.2.1 Haushaltsbereich	18
2.2.2 I&I-Sektor	19
3 Vorgehensweise	21
3.1 Fachgespräche und Direktbefragungen	21
3.2 Literatur-, Datenbank- und Internetrecherchen	21
4 Ergebnisse	22
4.1 Analyse der rechtlichen Regelungsmöglichkeiten nach REACH	22
4.1.1 Definitionen von Abbaubarkeit	22
4.1.1.1 A.I.S.E.-Charter	22
4.1.1.2 REACH	23
4.1.1.3 Vergleich der Definitionen „PBO“ und „persistente Stoffe“	26
4.1.2 Prüfung der PBO-Stoffe auf Erfüllung der PBT-Kriterien	26
4.1.3 Möglichkeiten einer rechtlichen Regelung der PBO-Stoffe unter REACH	27
4.1.3.1 Registrierung	27
4.1.3.2 Beschränkung	28
4.1.3.3 Verbot von Stoffen unter REACH und Zulassungspflicht	29
4.1.4 Notwendige Änderungen bei REACH zur Regelung von PBOs	29
4.2 Identifizierung der schwer abbaubaren Stoffe/Stoffgruppen	30
4.2.1 Stoffverwendung / Einsatzbereich in WPR	30
4.2.1.1 Polycarboxylate	30
4.2.1.2 Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate	31
4.2.1.3 Polystyrollatex	32
4.2.1.4 Polyacrylate und Styrol/Acrylat-Copolymere	32
4.2.1.5 Polysiloxanpolymere (Silikone)	32
4.2.1.6 Polyethylenglykole (PEG) mit hohem Molekulargewicht (MW >4.000)	33

4.2.1.7	Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere	33
4.2.1.8	Nicht-ionische Terephthalat-Polymere (Schmutzentfernungspolymere)	33
4.2.1.9	EO/PO-Blockpolymere	34
4.2.1.10	Paraffine	34
4.2.1.11	Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	35
4.2.1.12	Farbstoffe und Pigmente	35
4.2.1.13	Phosphonate (Säuren und Salze)	35
4.2.1.14	Duftstoffe	36
4.2.1.15	Konservierungsstoffe	37
4.2.1.16	Imidazoliniumderivate	37
4.2.1.17	Benzotriazol und Derivate	38
4.2.1.18	EDTA (Säuren und Salze)	39
4.2.1.19	Butylhydroxytoluol (BHT)	39
4.2.1.20	Organische Chlorbleichmittel	39
4.2.1.21	Fluortenside	39
4.2.2	Aktualität und Vollständigkeit der PBO-Liste	40
4.2.3	Daten zu Ökotoxikologie und Umwelteigenschaften	46
4.3	Mengenbetrachtung zu den schwer abbaubaren Inhaltsstoffen in WPR	48
4.3.1	Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe in WPR	48
4.3.1.1	Ergänzte IKW-Zahlen	49
4.3.1.2	Einsatzmengen der nicht vom IKW abgefragten PBOs	50
4.3.1.3	Einsatzmengen im I&I-Bereich	51
4.3.1.4	Gesamtverbrauch von PBOs in der WPR-Branche	53
4.3.2	Entwicklung der PBO-Einsatzmengen in Deutschland	53
4.3.2.1	Generelle Absatztrends bei Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln	58
4.3.3	Ursachen der PBO-Zunahme	61
4.4	Ermittlung der Einsatzmengen in anderen Branchen	69
4.4.1	Polycarboxylate	73
4.4.1.1	Erfassung in PBO-Listen	73
4.4.1.2	Verwendungsmengen in WPR in D	73
4.4.1.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	73
4.4.1.4	Gesamtverwendungsmengen in D	75
4.4.1.5	Abwasserrelevanz	75
4.4.2	Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate	78
4.4.2.1	Erfassung in PBO-Listen	78
4.4.2.2	Verwendungsmengen in WPR in D	78
4.4.2.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	79
4.4.2.4	Gesamtverwendungsmengen in D	79
4.4.2.5	Abwasserrelevanz	80

4.4.3	Styrol-Acrylat-Copolymere	81
4.4.3.1	Erfassung in PBO-Listen	81
4.4.3.2	Verwendungsmengen in WPR in D	81
4.4.3.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	82
4.4.3.4	Gesamtverwendungsmengen in D	82
4.4.3.5	Abwasserrelevanz	83
4.4.4	Polysiloxanpolymere (Silikone)	84
4.4.4.1	Erfassung in PBO-Listen	84
4.4.4.2	Verwendungsmengen in WPR in D	84
4.4.4.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	85
4.4.4.4	Gesamtverwendungsmengen in D	85
4.4.4.5	Abwasserrelevanz	86
4.4.5	Polyethylenglykole mit hohem MW (MW >4.000)	87
4.4.5.1	Erfassung in PBO-Listen	87
4.4.5.2	Verwendungsmengen in WPR in D	88
4.4.5.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	88
4.4.5.4	Gesamtverwendungsmengen in D	89
4.4.5.5	Abwasserrelevanz	89
4.4.6	Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere	90
4.4.6.1	Erfassung in PBO-Listen	90
4.4.6.2	Verwendungsmengen in WPR in D	90
4.4.6.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU/weltweit	91
4.4.6.4	Gesamtverwendungsmengen in D	92
4.4.6.5	Abwasserrelevanz	92
4.4.7	Nicht-ionische Terephthalat-Polymere (Schmutzentfernungspolymere)	94
4.4.7.1	Erfassung in PBO-Listen	94
4.4.7.2	Verwendung in WPR in D	95
4.4.7.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	95
4.4.7.4	Gesamtverwendungsmengen in D	95
4.4.7.5	Abwasserrelevanz	95
4.4.8	EO/PO-Blockpolymere	96
4.4.8.1	Erfassung in PBO-Listen	96
4.4.8.2	Verwendung in WPR in D	96
4.4.8.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	97
4.4.8.4	Gesamtverwendungsmengen in D	97
4.4.8.5	Abwasserrelevanz	97
4.4.9	Paraffine	98
4.4.9.1	Erfassung in PBO-Listen	98
4.4.9.2	Verwendungsmengen in WPR in D	98
4.4.9.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	99
4.4.9.4	Gesamtverwendungsmengen in D	99
4.4.9.5	Abwasserrelevanz	99

4.4.10	Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	101
4.4.10.1	Erfassung in PBO-Listen	101
4.4.10.2	Verwendungsmengen in WPR in D	102
4.4.10.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	102
4.4.10.4	Gesamtverwendungsmengen in D	103
4.4.10.5	Abwasserrelevanz	103
4.4.11	Farbstoffe und Pigmente (Phthalocyanine)	105
4.4.11.1	Erfassung in PBO-Listen	105
4.4.11.2	Verwendungsmengen in WPR in D	105
4.4.11.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU/weltweit	105
4.4.11.4	Gesamtverwendungsmengen in D	106
4.4.11.5	Abwasserrelevanz	106
4.4.12	Phosphonate (Säuren und Salze)	107
4.4.12.1	Erfassung in PBO-Listen	107
4.4.12.2	Verwendungsmengen in WPR in D	107
4.4.12.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	108
4.4.12.4	Gesamtverwendungsmengen in D	108
4.4.12.5	Abwasserrelevanz	109
4.4.13	Duftstoffe	110
4.4.13.1	Erfassung in PBO-Listen	110
4.4.13.2	Verwendungsmengen in WPR in D	110
4.4.13.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	111
4.4.13.4	Abwasserrelevanz	112
4.4.14	Benzotriazol und Derivate	113
4.4.14.1	Erfassung in PBO-Listen	113
4.4.14.2	Verwendungsmengen in WPR in D	113
4.4.14.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	113
4.4.14.4	Gesamtverwendungsmengen in D	114
4.4.14.5	Abwasserrelevanz	115
4.4.15	EDTA (Säuren und Salze)	116
4.4.15.1	Erfassung in PBO-Listen	116
4.4.15.2	Verwendungsmengen in WPR in D	116
4.4.15.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	117
4.4.15.4	Gesamtverwendungsmengen in D	117
4.4.15.5	Abwasserrelevanz	118
4.4.16	Butylhydroxytoluol (BHT)	121
4.4.16.1	Erfassung in PBO-Listen	121
4.4.16.2	Verwendungsmengen in WPR in D	122
4.4.16.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	122
4.4.16.4	Gesamtverwendungsmengen in D	123
4.4.16.5	Abwasserrelevanz	123

4.4.17	Organische Chlorbleichmittel	124
4.4.17.1	Erfassung in PBO-Listen	124
4.4.17.2	Verwendungsmengen in WPR in D	124
4.4.17.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	124
4.4.17.4	Gesamtverwendungsmengen in D	125
4.4.17.5	Abwasserrelevanz	125
4.4.18	Fluortenside	125
4.4.18.1	Erfassung in PBO-Listen	126
4.4.18.2	Verwendungsmengen in WPR in D	126
4.4.18.3	Verwendungsbereiche und -mengen in EU	126
4.4.18.4	Gesamtverwendungsmengen in D	127
4.4.18.5	Abwasserrelevanz	127
4.4.19	Gesamtübersicht der PBOs nach Höhe des WPR-Bereichs an Verbrauch und Abwassereintrag im Vergleich zu anderen Branchen	129
4.5	Substitution von schwer abbaubaren Stoffen	132
4.5.1	Polycarboxylate	133
4.5.1.1	Polyaspartate	133
4.5.1.2	PCA auf Basis von Sacchariden und Design leicht abbaubarer PCA	135
4.5.2	Komplexbildner: Phosphonate und EDTA	136
4.5.2.1	Phosphonate	136
4.5.2.2	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	136
4.5.2.3	Substitute	137
4.5.3	Soil repellents (Schmutzabweiser)	139
4.5.4	Carboxymethylcellulose (CMC)	140
4.5.5	Farbübertragungsinhibitoren	141
4.5.6	Polysiloxanpolymere (Silikone)	143
4.5.7	Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	144
4.5.8	Benzotriazol	145
4.5.9	Duftstoffe	145
5	Referenzen	147
5.1	Referenzen (Text)	147
5.2	Referenzen zu Tabelle 48	160
6	Anhang	162
6.1	Ergebnistabellen	162
6.2	Fragebogen an IKW und IHO Mitgliedsfirmen	187
6.3	Entwicklung der PBO Einsatzmengen in Haushalts-WPR in Deutschland	191
6.4	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel	196

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Produkttypen und -gruppen der WPR im Haushaltsbereich (Wagner 2010 & Hauthal 2007)	18
Tabelle 2	OECD Testrichtlinien für die Datenerhebung zu Abbaubarkeit von Stoffen	25
Tabelle 3	Schwer abbaubare organische Inhaltsstoffe (PBOs) nach A.I.S.E.-Charter sowie deren Funktion und Einsatzbereich in WPR	40
Tabelle 4	„PBO-Screening“ in Haushalts-Wasch- und Reinigungsmitteln basierend auf Inhaltsstoffangaben im Internet	44
Tabelle 5	Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland 2001-2008 (IKW 2009)	49
Tabelle 6	Zusätzlich abgefragte Einsatzmengen von PBOs in WPR für den Privathaushalt in Deutschland in 2009 [Die Daten basieren auf einer Umfrage bei den Mitgliedern des Fachausschusses Waschmittel des IKW; IKW 22.10.2010]	51
Tabelle 7	Geschätzte Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln im I&I-Bereich in Deutschland 2008/2009 (IHO 2010)	52
Tabelle 8	Einsatzmengen biologisch schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland 2001-2008 (IKW 2009)	55
Tabelle 9	Anteil der schwer biologisch abbaubarer Inhaltsstoffe in Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland 2001-2008 (IKW 2009)	56
Tabelle 10	Waschmittel- und Reinigerverbrauch in Deutschland 2001-2009 (Quelle: IKW ^{a)})	60
Tabelle 11	Anteile der Pulver, Tab- und Flüssigwaschmittel an Universal- und Spezialwaschmitteln in Deutschland 2001-2007	60
Tabelle 12	Wasch-/Putz-/Reinigungsmittel-Markt Deutschland 2007-2009 [Angaben zu Endverbraucherpreisen, in Mio. EURO)	61
Tabelle 13	Abwasserrelevanzen (Eintragsfaktoren) nach Stoffgruppen und Anwendungsbereichen (in % der Einsatzmengen), geschätzt	72
Tabelle 14	Verwendungsbereiche wasserlöslicher Polycarboxylate in West-Europa, 2007	75
Tabelle 15	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von PCA aus WPR- und anderen Verwendungen in Deutschland, 2008	75

Tabelle 16	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von PCA aus WPR und anderen Verwendungen in Deutschland, 2008 (Zusammenfassung)	77
Tabelle 17	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile der Carboxymethylcellulose (CMC) in Deutschland, 2008	81
Tabelle 18	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Styrol-Acrylat-Copolymeren (SAC) in Deutschland, 2008/2009	83
Tabelle 19	Verwendungsbereiche und -mengen von Polydimethylsiloxanen und anderen Silikonen / Siloxanen in Deutschland, 2007/2009	86
Tabelle 20	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Polydimethylsiloxanen (PDMS) in Deutschland, 2007	87
Tabelle 21	PEG >4000 MW -Gesamtmarkt (Westeuropa, 2006)	88
Tabelle 22	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Polyethylenglykolen (PEG) > 4.000 MW in Deutschland, 2008	90
Tabelle 23	PVP-Weltmarkt (Homo- und Copolymere, fest), 2006	91
Tabelle 24	PVP-Verbrauch in West-Europa, 2003	92
Tabelle 25	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von PVP in Deutschland, 2008	93
Tabelle 26	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Soil Release Polymeren (Nicht-ionische Terephthalat-Polymeren) in Deutschland, 2008	96
Tabelle 27	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von höherpolymeren EO/PO-Blockpolymeren in Deutschland, 2009	98
Tabelle 28	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Paraffinen in Deutschland, 2008	101
Tabelle 29	Verbrauch von FWA-1 und FWA-5 (Aktivsubstanz) in Europa, 1998/2001	102
Tabelle 30	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von optischen Aufhellern (FWA-1 und FWA-5) in Deutschland, 2008	104
Tabelle 31	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Phthalocyanin-Verbindungen in Deutschland, 2008	107
Tabelle 32	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Phosphonaten in Deutschland, 2008	110
Tabelle 33	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Duftstoffen/Parfumölen in Deutschland, 2008	112
Tabelle 34	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Benzotriazol in Deutschland, 2008	115
Tabelle 35	EDTA-Einsatz in WPR (I&I-Bereich) 1999-2008 nach IHO [t]	116
Tabelle 36	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von EDTA in Deutschland, 2008	121

Tabelle 37	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Butylhydroxytoluol in Deutschland, 2009	123
Tabelle 38	Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Fluortensiden in Deutschland, 2008	129
Tabelle 39	PBOs mit Einsatz in WPR > 50% am Gesamtverbrauch	130
Tabelle 40	PBOs mit Einsatz in WPR zwischen 10-50% am Gesamtverbrauch	130
Tabelle 41	PBOs mit Einsatz in WPR mit < 10% am Gesamtverbrauch	131
Tabelle 42	PBOs in Maschinengeschirrspülmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)	162
Tabelle 43	PBOs in Handgeschirrspülmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)	164
Tabelle 44	PBOs in Pulverwaschmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)	164
Tabelle 45	PBOs in flüssigen Waschmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)	167
Tabelle 46	PBOs in Weichspülern (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)	168
Tabelle 47	PBOs in Reinigern (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)	169
Tabelle 48	Ökotoxikologische und Umweltdaten der PBO-Chemikalien und Chemikaliengruppen (Angabe der Quellen in Klammern; siehe Referenzen in Kapitel 5.2)	171
Tabelle 49	Kategorien für die Einstufung als gewässergefährdend (gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008)	178
Tabelle 50	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 1)	179
Tabelle 51	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 2)	180
Tabelle 52	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 3)	181
Tabelle 53	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 4)	182
Tabelle 54	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 5)	183
Tabelle 55	Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Baypure® DS100 (Lanxess 2005)	184

Tabelle 56	Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Baypure® CX100 (Lanxess 2005)	184
Tabelle 57	Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Trilon® M (MGDA; Schwarz 2008)	185
Tabelle 58	Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Dissolvine® GL (AkzoNobel 2010c)	185
Tabelle 59	Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu TexCare® SRN (Clariant 2005)	186

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Stufenweises Vorgehen bei der Persistenz-Bewertung; vereinfachte Darstellung nach ECHA 2008	24
Schaubilder	Entwicklung der PBO Einsatzmengen in Haushalts-WPR in Deutschland	192
Schaubilder	Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel	197

Abkürzungsverzeichnis

A.I.S.E.	Association Internationale de la Savonnerie, de la Détergence et des Produits d'Entretien (Internationaler Verband der Seifen- und Waschmittelindustrie)
AMTP	Amino-tris(Methylen-Phosphonsäure)
BCF	bioconcentration factor (Biokonzentrationsfaktor)
BHT	Butylhydroxytoluol
CEFIC	European Chemical Industry Council
CES	Centre Européen des Silicones
CLP	Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures
CMC	Carboxymethylcellulose
DOC	Dissolved Organic Carbon
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
DTPMP	Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure)
DVRH	Deutscher Verband der Riechstoffhersteller
ECB	European Chemicals Bureau
ECHA	European Chemicals Agency
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ERC	Environmental Release Category
ESD	Emission Scenario Document
FWA	Fluorescent Whitening Agent (Fluoreszierende Weißmacher; optische Aufheller)
HEDP	Tetrasodium (1-Hydroxyethylendiphosphonat)
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
IFRA	International Fragrance Association
IHO	Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz
IKW	Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.
I&I	industriell & institutionell
MC	Methylcellulose
MGDA	Methylglycindiessigsäure
MW	Molecular weight (Molekulargewicht)
NOEC	no observed effect concentration
NTA	Nitrioltriessigsäure
NTMP	Nitrioltris(methylenphosphonsäure)
P-AA	Homopolymere der Acrylsäure

P-AA/MA	Copolymere von Acryl- und Maleinsäure
PBO	poorly biodegradable organics (schwer abbaubare organische Stoffe)
PBT	persistent, bioakkumulierend & toxisch
PCA	Polycarboxylate
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEC	predicted environmental concentration
PEG	Polyethylenglycol
PNEC	predicted no-effect concentration
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REACH	Registration, Evaluation und Authorisation of Chemicals
RIFM	Research Institute for Fragrance Materials
vPvB	very persistent & very bioaccumulating (sehr persistent & sehr bioakkumulierend)
SAC	Styrol-Acrylat-Copolymeren
SRP	Soil release Polymers (Schmutzabweiser)
SVHC	Substances of very high concern (besonders besorgniserregende Stoffe)
WPR	Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln

Zusammenfassung

Bei den täglichen Reinigungsprozessen werden in Deutschland große Mengen an Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln (WPR) verbraucht. So werden alleine in den Privathaushalten in Deutschland jährlich ca. 1.300.000 Tonnen dieser Produkte eingesetzt (IKW 2009). Hinzu kommen industrielle und institutionelle Anwendungen. WPR enthalten eine größere Anzahl von Inhaltsstoffen, die unterschiedliche Funktionen im Reinigungsprozess erfüllen und dementsprechend unterschiedliche Stoffeigenschaften besitzen. Während die eingesetzten Tenside gemäß Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 vollständig biologisch abbaubar sein müssen, gibt es keine Vorgaben hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit der nicht-tensidischen organischen Inhaltsstoffe. Daher enthalten WPR in der Regel organische Inhaltsstoffe, die weder leicht noch inhärent biologisch abbaubar sind (poorly biodegradable organics – PBOs). Bedingt durch die fehlende biologische Abbaubarkeit kann es zu einer unerwünschten Anreicherung dieser Stoffe in der Umwelt kommen.

Der deutsche Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW) erhebt die jährlichen Verbrauchsmengen der wichtigsten Inhaltsstoffe von WPR-Produkten für den Haushaltssektor, darunter auch die Stoffgruppen, die PBOs enthalten, und veröffentlicht diese Zahlen in seinem periodisch erscheinenden Nachhaltigkeitsbericht. Die Erhebungstatistik des IKW registriert für den Zeitraum von 2005 bis 2007 einen deutlichen Anstieg der PBO-Einsatzmenge um ca. 35%. Die Summe aller anderen Inhaltsstoffe ist im gleichen Zeitraum dagegen nur um etwas über 9% gestiegen. Der PBO-Anteil an den Gesamtinhaltsstoffen hat zwischen 2005 und 2007 von 4,4% auf 5,3% zugenommen. Der Internationale Verband der Hersteller von Seifen, Detergenzien und Pflegemitteln A.I.S.E. weist in seiner Charter „Nachhaltiges Waschen und Reinigen“ seine Mitgliedsunternehmen auf die Notwendigkeit einer Verringerung des Einsatzes von schwer abbaubaren Stoffen hin. In den detaillierten Erläuterungen zur A.I.S.E.-Charter ist die Einsatzmenge von PBOs einer von 10 Leistungsindikatoren. In der Anlage III zu den Erläuterungen (die sogenannte PBO-Liste) werden Chemikaliengruppen und Chemikalien aufgelistet, die in WPR zum Einsatz kommen und für die die Kriterien für schwer abbaubare Stoffe als erfüllt betrachtet werden können. Die A.I.S.E.-Mitgliedsunternehmen sind aufgefordert, die von ihnen per anno eingesetzten bzw. gekauften PBO-Chemikalienmengen der Charter in Gewicht (Tonnen) an A.I.S.E. zu berichten und ggf. neue PBO-Stoffe, die nicht in der PBO-Liste aufgeführt werden, zu melden.

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen der vorliegenden Studie die Einsatzmengen von PBOs in WPR in Deutschland im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen und die jeweiligen PBO-Abwassereinträge untersucht mit dem Ziel, Voraussetzungen für die Abschätzung des Nutzens einer Substitution der PBOs in WPR zu schaffen. Hierbei wurde

auch die Umweltrelevanz der verschiedenen PBOs mit berücksichtigt und die Aspekte technische Machbarkeit und Kosten beleuchtet. Daneben wurden die Möglichkeiten einer rechtlichen Regulierung der PBOs im Rahmen der REACH-Verordnung analysiert.

In zahlreichen Fachgesprächen mit Herstellern von WPR-Produkten für den Haushalt und den I&I-Bereich sowie den entsprechenden Verbänden wurden Daten- und Informationen zur Identität der eingesetzten PBOs, deren Absatz-Mengen, den Ursachen für die Entwicklung der Einsatzmengen innerhalb der letzten Jahre und zu Substitutionsmöglichkeiten gesammelt. Die Abschätzung der in Deutschland verwendeten Mengen von in WPR eingesetzten PBO in anderen Branchen erfolgte durch Recherchen bei Rohstoffherstellern, Chemiehändler und Produzenten PBO-haltiger Produkte.

Daneben wurden auf Basis intensiver Literatur- und Internetrecherchen (öko)toxikologische und umweltrelevante Daten zu den PBO-Stoffgruppen und Einzelstoffen zusammengestellt sowie technische Möglichkeiten einer Substitution anhand von Patentdokumenten ergänzt.

Einsatzmengen von PBOs in Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln

Die PBO-Liste der A.I.S.E. führt 21 schwer abbaubare organische Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe auf. In der jährlich stattfindenden IKW-Abfrage zu den wichtigsten Inhaltsstoffen von WPR-Produkten für Privathaushalte werden aber nur 10 dieser PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe berücksichtigt. Die Gesamtmenge der vom IKW abgefragten PBOs betrug im Jahr 2008 ca. 35.400 t. Da die IKW-Mitgliedsfirmen laut Aussage des IKW einen Umsatzanteil von ca. 95% an den in Deutschland für den Haushaltssektor vermarkteten WPR haben, wurde die Gesamtmenge der vom IKW abgefragten PBOs auf 100% hochgerechnet. Demnach ergibt sich für 2008 eine Einsatzmenge der vom IKW abgefragten PBO-Stoffgruppen in Haushaltsprodukten von ca. 37.261 t. Den mengenmäßig stärksten Anteil davon hatten die Polycarboxylate mit einer jährlichen (auf 100% hochgerechneten) Einsatzmenge von knapp 15.700 t, gefolgt von den Parfümölen mit ca. 8.800 t und den Phosphonaten mit 4.100 t. Hinsichtlich der Einsatzmengen der nicht vom IKW abgefragten 11 PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffen gibt es bisher keine verlässlichen Zahlen für den deutschen WPR-Markt. Eine Umfrage bei den Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel im Rahmen der aktuellen Studie hat ergeben, dass einige der auf der A.I.S.E. PBO-Liste geführten Stoffe/Stoffgruppen nur noch in vereinzelt WPR-Produkten in Deutschland eingesetzt werden (z.B. Fluortenside). Für EO/PO-Blockpolymere, Butylhydroxytoluol, Polyethylenglycole (MG > 4000) und Styrol/Acrylat-Copolymere wurde von den befragten Fachausschuss-Mitgliedern eine jährliche Verbrauchsmenge von insgesamt ca. 1.064 t in WPR angegeben. Da die befragten Unternehmen des Fachausschusses je nach Produktgruppe nur jeweils einen bestimmten Anteil des deutschen WPR-Markts abdecken, wurden die Zahlen auf 100% hochgerechnet, wodurch sich für diese zusätzlich abgefragten PBOs eine Verbrauchsmenge von ca. 1.156 t für 2008/2009 errechnet. Insgesamt ergibt sich für den PBO-Einsatz in WPR für Privathaushalte in Deutschland eine Gesamtmenge von ca. 38.422 t/a.

Im Rahmen eines Fachgespräches mit Mitgliedsfirmen des Industrieverbands Hygiene und Oberflächenschutz für industrielle und institutionelle Anwendung e.V. (IHO) wurde die jährliche Einsatzmenge von PBOs in I&I-Produkten für den deutschen Markt von den teilnehmenden Experten auf ca. 5.231 t/a geschätzt. Die Polycarboxylate machen davon den weitaus höchsten Anteil von > 50% aus. Bei den Zahlen ist zu beachten, dass es sich im Gegensatz zu den vom IKW für den Haushaltsbereich erhobenen Verbrauchsdaten nur um eine sehr grobe Abschätzung seitens der befragten IHO-Mitgliedsfirmen handelt.

Für den Gesamtverbrauch an PBOs in der WPR-Branche ergibt sich aus den ergänzten IKW-Verbrauchsmengen und den grob abgeschätzten Einsatzmengen im I&I-Bereich insgesamt eine Menge ca. 43.653 t/a (88% Haushalts-WPR, 12% I&I-Sektor). Dieser Wert liegt um ca. 23% über den im Nachhaltigkeitsbericht 2009 gemachten Angaben des IKW für den PBO-Einsatz im Haushaltsbereich.

Die Überprüfung der Einsatzmengen von PBO ergab auch, dass einzelne auf der A.I.S.E.-PBO-Liste geführte Stoffe heute offenbar nicht mehr eingesetzt werden. Zugleich ist zu beachten, dass einige der vom IKW erhobenen Stoffgruppen sowohl PBO- wie Nicht-PBO-Stoffe enthalten (Farbstoffe, Paraffine, Duftstoffe/Parfümöle). Für ein zukünftiges „Monitoring“ der PBO-Mengen aus WPR wäre eine kontinuierliche Datenerhebung und -veröffentlichung auch zu den bisher vom IKW nicht erhobenen PBO-Stoffen sowie eine entsprechende Datenerhebung seitens des IHO wünschenswert.

Ursachen der PBO-Zunahme

Die Ursachen für die aus der IKW-Erhebungsstatistik abzulesende Zunahme der PBO-Einsatzmenge während der letzten fünf Jahre sind vielschichtig und unterscheiden sich zum Teil sehr für einzelne PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe. In den Fachgesprächen wurde seitens einiger WPR-Hersteller bestätigt, dass sich der absolute Anstieg der eingesetzten PBO Menge im eigenen Unternehmen durch eine generelle Umsatzsteigerung erklären lässt. Einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der PBO-Einsatzmenge in den vergangenen Jahren hatte auch die Umsatzentwicklung einzelner Produktgruppen wie z.B. das Anteilswachstum der Flüssigwaschmittel und Maschinengeschirrspülmittel sowie der Spezialwaschmittel einschließlich Kaltwaschmittel. Die Produktgruppen unterscheiden sich z.T. sehr deutlich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bzw. Formulierung sowie hinsichtlich des Gehaltes bestimmter PBOs, so dass eine Zu- oder Abnahme der Produktgruppen auf dem WPR-Markt die Einsatzmenge der PBOs deutlich beeinflussen kann. Als Beispiel wurde hier die wachsende Popularität von Multitabs für Geschirrspülmaschinen als eine Ursache für die Zunahme der Polycarboxylate genannt. Daneben spielen auch Formulierungsänderungen bzw. Neuformulierungen innerhalb einer Produktgruppe eine wichtige Rolle: So hat der Ersatz von Zeolithen in Waschmitteln ebenfalls zu einer Zunahme der Polycarboxylate geführt. Die Zunahme der Duftstoffe lässt sich durch den allgemeinen Trend einer stärkeren Parfümierung erklären.

Demgegenüber gibt es aber auch Entwicklungen auf dem WPR-Markt, die dem oben geschilderten Haupttrend entgegenwirken und eher zu einer Verringerung der Einsatzmengen bzw. einer Abschwächung der Zuwachstendenz führen sollten: Als Beispiel wurde der zunehmende Einsatz bestimmter Polycarboxylate / Polymere wie z.B. sulfonierter Polyacrylate genannt. Diese leistungsfähigeren Polymeren müssen in deutlich geringeren Konzentrationen zugesetzt werden, so dass sich die Verbrauchsmengen bei entsprechender Verwendung mittel- bis langfristig reduzieren sollten.

Die großen WPR-Unternehmen verfolgen unter dem Stichwort „Nachhaltigkeit“ das Ziel, durch Formulierungsänderungen ihrer WPR neue Qualitätsstandards am Markt durchzusetzen. Hierzu gehören laut Aussage der Hersteller in den durchgeführten Fachgesprächen die Reduktion der Waschtemperaturen und der Einsatz von kaltaktiver Enzymtechnologie, die Substitution von erdölbasierten Rohstoffen und die Verminderung des Tensideinsatzes durch sogenannte „katalytische Chemikalien“. Diese Strategie ist nach Aussage einiger großer WPR-Hersteller mit Formulierungsänderungen bei den WPR verbunden, die sich mindernd oder steigernd auf den PBO-Gehalt auswirken können, ohne dass dies im Einzelnen offengelegt würde. Dabei überwiegt offenbar die Tendenz zur PBO-Zunahme.

Einsatzmengen von PBOs in anderen Verwendungsbereichen und Vergleich der Abwasserrelevanz

Durch den Vergleich der in WPR eingesetzten PBO-Mengen mit den Verwendungsmengen entsprechender PBO in anderen Anwendungsbereichen und die Bestimmung der jeweiligen Abwassereinträge soll der „Schwerpunkt“ des Stoffeinsatzes bestimmt und der Beitrag der in WPR enthaltenen PBO zur Abwasserbelastung festgestellt werden. Die für diese vergleichende Betrachtung notwendigen Daten mussten in mehreren Schritten gewonnen werden:

- Ermittlung der Einsatzbereiche und Verwendungsmengen der PBO außerhalb des WPR-Bereichs in Deutschland (Mengkalkulation);
- Abschätzung der Abwassereinträge der entsprechenden PBO aus diesen Verwendungen und Vergleich mit den Abwassereinträgen aus den festgestellten WPR-Verwendungen.

Die Mengenkalkulation der in Deutschland eingesetzten PBOs nach Anwendungsbereichen stützt sich – neben den Angaben von IKW und IHO für den WPR-Bereich – auf Datenerhebungen bei den Rohstoffherstellern (Herstellern/Konfektionierern der entsprechenden PBO-Stoffe), beim Chemiehandel und bei Herstellern von Endprodukten, die entsprechende PBOs enthalten. Erfragt wurden Absatz- und Verbrauchsdaten der PBO, keine PBO-Produktionsmengen. Neben der Erhebung der Gesamtverbrauchsmengen für die einzelnen Stoffe/Stoffgruppen stellte die Bestimmung der Verwendungsmengen nach Branchen/Anwendungsbereichen einen gesonderten Schritt dar. Für die Mengenkalkulation der sehr unterschiedlichen Produktgruppen wurden zumeist in Abstimmung mit Branchenexperten

(Fach- und Direktgespräche) veröffentlichte und unveröffentlichte Marktstudien und -schätzungen, Expertenschätzungen relevanter Unternehmen, in Einzelfällen auch gesonderte Erhebungen von Industrieverbänden sowie statistische Daten herangezogen. Zum Teil liegen entsprechende Daten nur für den europäischen Markt vor und mussten auf die nationale Ebene der Bundesrepublik heruntergebrochen werden.

Der Vergleich der Abwasserrelevanz der PBO-Verwendungen in WPR und in anderen Branchen setzt die Bestimmung von stoff-, verwendungs- und prozessspezifischen Abwassereintragsfaktoren für die einzelnen PBOs voraus. Diese Eintragsfaktoren werden auf die Verwendungsmengen der PBO in den einzelnen Anwendungsbereichen bezogen. Als „abwasserrelevant“ werden dabei die Stoffmengen angesehen, die nach dem Verwendungsprozess und ggfs. nach prozessspezifischer Vorbehandlung in den Abwasserstrom vor der Kläranlageneinleitung („Rohabwasser“) eingetragen werden. Unter „Abwasserrelevanz“ wird hier also nicht „Gewässerrelevanz“ verstanden. Daneben wird auch der nächste Schritt, die in sehr unterschiedlichem Ausmaß mögliche Elimination der PBO in der Kläranlage, zumindest am Rande mit betrachtet, da dieser Aspekt für die Substitutionsproblematik von Belang ist.

Bei WPR-Verwendungen wird i.d.R. prozessbedingt mit einem Eintragsfaktor von 100% gerechnet, da die Waschmittelinhaltsstoffe – mit zu beachtenden Ausnahmen – in der Waschflotte verbleiben, die komplett als Rohabwasser in den Kläranlagenzulauf überführt wird. Bei anderen Verwendungsbereichen war abzuschätzen, in welchem Ausmaß die Einsatzbereiche der PBO abwasserrelevant sind und welche Eintragsfaktoren angenommen werden können. Soweit ersichtlich lagen hierzu bis auf wenige Ausnahmen keine Vorarbeiten vor. Die Abschätzungen stützen sich in den meisten Fällen auf Expertengespräche. Wo möglich wurden auch entsprechende Richt- und default-Werte aus dem REACH-Verfahren (ECHA 2010) bzw. nach OECD (OECD 2004, 2006, 2009) oder aus der Literatur herangezogen. Insgesamt geht es um Abwassereinträge aus der Stoffverwendung; Abwassereinträge aus der Stoffherstellung wurden nicht betrachtet.

Im Ergebnis lassen sich die 19 hinsichtlich ihrer Abwasserrelevanz untersuchten PBO-Stoffe und -Stoffgruppen in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Fünf PBO-Stoffgruppen (Optische Aufheller, Schmutzabweiser, Duftstoffe/Parfümöle, Polycarboxylate und Phosphonate) werden in WPR mit Mengenanteilen zwischen 50% (Polycarboxylate und Phosphonate), 70% (Duftstoffe/Parfümöle) und 87-90% (Schmutzabweiser und optische Aufheller) am Gesamtverbrauch eingesetzt. Der WPR-Bereich trägt bei diesen PBO-Stoffgruppen in noch höherem Ausmaß zum Gesamtabwassereintrag bei: Bei den Phosphonaten sind es ca. 54%, bei den Polycarboxylaten ca. 63%, bei Duftstoffen/Parfümölen rd. 88% und bei Schmutzabweisern und optischen Aufhellern jeweils über 90%. Diese fünf Stoffgruppen sind insofern nicht nur „WPR-

spezifisch“, sondern bei ihnen ist der WPR-Sektor auch die Hauptquelle der jeweiligen Abwassereinträge.

2. Deutlich niedriger mit 10-21% ist der Anteil des WPR-Sektors am Verbrauch von vier weiteren PBOs. Er beträgt bei Benzotriazol und Carboxymethylcellulose (CMC) ca. 20%, bei Polyvinylpyrrolidon (PVP), die in WPR als Farbübertragungsinhibitoren wirken, und Polyethylenglykolen (PEG) mit einem Molekulargewicht > 4.000 zwischen 10 und 13%. Der Beitrag zur Abwasserbelastung aus WPR-Verwendung ist bei diesen vier Stoffen/Stoffgruppen jedoch deutlich höher. Er reicht von 18% (PEG) über 23% (PVP und Benzotriazol) bis zu über 50% im Falle von CMC.
3. Bei den übrigen 10 PBO-Stoffen und -Stoffgruppen bewegt sich der Verbrauchsanteil des WPR-Sektors zwischen < 0,1% und 8%. Bei diesen Stoffen dominieren also ganz andere Verwendungsbereiche. Deutlich höhere Anteile an der Abwasserbelastung ergeben sich hier bei schwer abbaubaren EO/PO-Blockpolymeren (bis zu 64%, jedoch mit methodischer Einschränkung), ca. 29% bei Polydimethylsiloxanen und ca. 26% bei Paraffinen, wobei in letzterem Fall keine Abgrenzung zwischen PBO- und Nicht-PBO möglich war. Die Grundregel, dass die WPR-Verwendungen in deutlich höherem Maße zur Abwasserbelastung mit den jeweiligen PBO beitragen als die anderen Verwendungsbereiche, gilt auch für diese Gruppe und hängt mit den prozessspezifischen Besonderheiten (sehr hohe Abwasserrelevanz) bei Wasch- und Reinigungsverfahren zusammen.

Substitutionsmöglichkeiten

Unter Beachtung der Umweltrelevanz und der ermittelten abwasserrelevanten Einsatzmengen in WPR und anderen Branchen wurden für die einzelnen PBOs Substitutionsmöglichkeiten nach Stand von Wissenschaft und Technik untersucht. Es wurde jeweils geprüft, ob Substitute bereits großtechnisch hergestellt bzw. eingesetzt werden oder, falls das nicht der Fall war, zumindest potentielle Ersatzstoffe in der Literatur beschrieben bzw. in Patentdatenbanken gemeldet werden. Darüber hinaus wurde analysiert, welche Probleme und Chancen eine Anwendung dieser Substitute in WPR mit sich bringt unter den Gesichtspunkten von technischer Machbarkeit und Kosten, soweit diese Informationen öffentlich zugänglich waren.

Die stärksten Aktivitäten auf dem Gebiet Substitutionsforschung gibt es bei den Komplexbildnern (EDTA und Phosphonate) und den Dispergiernmitteln bzw. Co-Buildern (Polycarboxylate). Als ein wichtiger Treiber ist hier neben der schon im Jahr 1991 verabschiedeten freiwilligen Vereinbarung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA und deren Ergänzungserklärung von 2000 die Kennzeichnung des Komplexbildners und EDTA-Ersatzstoffes NTA mit dem R-Satz R40 „Verdacht auf krebserzeugende Wirkung“ zu nennen.

Sowohl bei den Komplexbildnern als auch bei den Dispergiernmitteln sind bereits verschiedene großtechnisch hergestellte Alternativen auf dem Markt, die auch schon in einigen WPR-Produkten zu finden sind.

Bei den Komplexbildnern sind die folgenden Ersatzstoffe zu nennen.

- Iminodisuccinat (Natriumsalze der Iminodibernsteinsäure; IDS)
- Methylglycinediacetic acid (MGDA)
- Glutamic acid diacetic acid (GLDA)

Die Rohstoffhersteller belegen die Leistungsfähigkeit ihrer alternativen Komplexbildner in entsprechenden Tests. Viele der befragten WPR-Hersteller gaben dagegen in den Fachgesprächen an, dass die Komplexierleistung der oben genannten Stoffe weniger stark sei als die Leistung von EDTA oder von Phosphonaten. Zudem seien diese Ersatzstoffe nicht universell einsetzbar, sondern auf bestimmte Anwendungsbedingungen (z.B. pH < 11,5) beschränkt, oder es seien Mischungen verschiedener Komplexbildner notwendig, um vergleichbare Leistungen wie sie EDTA und Phosphonate liefern, zu erzielen. Als weiterer Nachteil wurden in vielen Fällen die höheren Rohstoffkosten im Vergleich zu den traditionellen Komplexbildnern genannt.

Als mögliche Substitute für Polycarboxylate werden in der Literatur und von Seiten der Rohstoffhersteller die Natriumsalze der Polyasparaginsäure (Polyaspartate) genannt. Polyaspartate sind ebenfalls schon auf dem Markt erhältlich und werden großtechnisch hergestellt. Weitere aussichtsreiche Ansätze umfassen z.B. die Entwicklung von (leicht) abbaubaren Polymeren auf Basis von Sacchariden.

Hinsichtlich der anderen PBOs finden sich deutlich weniger Informationen zu Substitutionsmöglichkeiten bzw. zu entsprechenden Forschungsarbeiten.

- Schmutzabweiser (nicht-ionische Terephthalat-Polymere): Es werden verwandte Schmutzentfernungspolymere aus der gleichen Stoffklasse auf dem Markt angeboten, die leicht oder zumindest inhärent biologisch abbaubar sind und somit nicht unter die PBO-Definition fallen.
- Vergrauungsinhibitor Carboxymethylcellulose (CMC) und Farbübertragungsinhibitor Polyvinylpyrrolidon (PVP): Verschiedene Patentschriften beschreiben u.a. die Verwendung von bestimmten Enzymen oder Tensidkombinationen zur Gewebekonditionierung bzw. zur Farbübertragungsinhibition.

Duftstoffe bzw. Parfumöle nehmen eine gewisse Sonderstellung bei den WPR-Inhaltsstoffen ein. Sie tragen nicht zu dem eigentlichen Reinigungsvorgang bei, sondern haben ausschließlich eine ästhetische Wirkung, daher könnte prinzipiell auf ihren Einsatz in WPR verzichtet werden. Da Duftstoffe aber der Produktidentität dienen und die Kaufentscheidung der Verbraucher z.T. stark beeinflussen, enthalten die meisten WPR-Produkte bis auf wenige

Ausnahmen Duftstoffe bzw. Parfümöle. Hier sollte das Ziel sein, nur auf ihre Verträglichkeit für Mensch und Umwelt geprüfte und als unbedenklich erkannte Substanzen in WPR-Produkten einzusetzen und auf allergene Duftstoffe zu verzichten. Darüber hinaus empfiehlt das Umweltbundesamt (2006), die Verbraucher ausführlich über die Inhaltsstoffe zu informieren und die Hersteller zu ermutigen, WPR wahlweise ohne Duftzusätze anzubieten, damit die Verbraucherinnen und Verbraucher frei wählen können.

Summary

For the daily cleaning processes, large quantities of detergents, cleaners and maintenance products (WPR) are used in Germany. Thus, in private German households alone about 1.3 million tons of these products are used each year (IKW 2009). In addition, there are industrial and institutional applications. WPR include a larger number of ingredients that fulfil different functions in the cleaning process, and correspondingly have different material properties. While the surfactants used in accordance with Detergent Regulation (EC) No 648/2004 shall be required to be ultimately biodegradable, there are no guidelines regarding the biodegradability of non-surfactant organic ingredients. Therefore, WPR usually contain organic ingredients that are neither readily nor inherently biodegradable (poorly biodegradable organics – PBO). Due to the lack of biodegradation, an undesirable accumulation of these chemicals may occur in the environment.

The German Cosmetic, Toiletry, Perfumery and Detergent Association (IKW) raises the annual consumption of the main ingredients of WPR products for the household sector including the chemical classes containing PBO, and publishes these figures in its periodical sustainability report. For the period from 2005 to 2007, the survey statistic of IKW registered a significant increase in the PBO amount used, namely about 35%. The sum of all other ingredients, however, in the same period increased by only just above 9%. The PBO share of the total ingredients has consequently increased from 4.4% to 5.3% between 2005 and 2007. In its Charter for Sustainable Cleaning, the International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products (A.I.S.E.) points out the need for its member companies to reduce the use of persistent chemicals. The detailed explanatory notes to the A.I.S.E. Charter list the quantity of PBO as one of 10 key performance indicators. In Appendix III to the explanations, chemicals and chemical groups are listed which are used in WPR and for which the criteria for persistent chemicals can be regarded as fulfilled (the so-called PBO list). A.I.S.E. member companies are asked to report on the PBO chemical quantities used or purchased in weight (tons) per year and on any new PBO materials that are not listed in the PBO list.

Against this background, the amounts of PBO in WPR in Germany in comparison to the use of these chemicals in other industries and the respective PBO wastewater releases were investigated within the scope of this study with the objective to create conditions for the assessment of the benefits entailed by a substitution of the PBO in WPR. In this context, the environmental relevance of the various PBO was taken into consideration and the aspects of technical feasibility and costs were examined. In addition, the possibilities for a legal regulation of the PBO under the REACH regulation (EC) No 1907/2006 were analysed.

In numerous discussions and expert meetings with manufacturers of WPR products for household use and for the I&I sector, and with the corresponding associations, data and information were collected on the identity of the used PBO, their sales volumes, the causes for the evolution of the quantities used in recent years and on substitution principles. The estimate of PBO amounts used in WPR and in other sectors in Germany was carried out by way of conducting inquiries among raw material manufacturers, chemical trade and producers of PBO-containing products.

In addition, (eco)toxicological and environmental data on the PBO chemical classes and individual chemicals were compiled on the basis of extensive literature and internet searches. Moreover, technical possibilities of substitution were added by means of patent documents.

Amounts of PBO in detergents, cleaners and maintenance products

The PBO list of A.I.S.E. lists 21 PBO chemical classes and individual chemicals. In the annual IKW query on the most important ingredients of WPR products for households, however, only 10 of these PBO chemical classes or individual chemicals are taken into account. The total amount of PBO queried by the IKW was about 35,400 tons in 2008. Since the IKW member companies, according to IKW, achieve a turnover share of about 95% for WPR marketed for the household sector in Germany, the total amount of PBO queried by the IKW was extrapolated to 100%. For 2008, this results in a quantity of the PBO chemical classes used in household products, which were queried by the IKW, of about 37,261 tons. With an annual quantity used of nearly 15,700 tons (extrapolated to 100%), polycarboxylates had the highest volume fraction of this figure, followed by the perfumes with approximately 8,800 tons and the phosphonates with 4,100 tons. With regard to the quantities of those 11 PBO chemical classes or individual chemicals which were not queried by the IKW, there are currently no reliable figures for the German WPR market. A survey among the member companies of the IKW technical committee on detergents in the current study has shown that some of the chemicals / chemical classes which are listed as A.I.S.E. PBO are only still being used in some individual WPR products in Germany (such as fluorosurfactants). For EO/PO block polymers, butyl hydroxytoluenes, high molecular weight polyethylene glycols (MW > 4000) and styrene / acrylate copolymers, an annual consumption rate in WPR of about 1,064 tons in total was reported by the surveyed expert committee members. As the surveyed companies of the technical committee, depending on the respective product group, only cover a certain share of the German WPR-market, the figures were extrapolated to 100%, whereby a consumption amount of about 1,156 tons has been calculated for these additionally assessed PBO in 2008/2009. Altogether, the PBO use in WPR for private households in Germany totals approximately 38,422 tons/a.

As part of a technical discussion with member companies of the German Industry Association "Hygiene and Surface Protection for Industrial and Institutional Applications e.V." (IHO), the annual amount of PBO used in I&I products on the German market was estimated by the participating experts at approximately 5,231 tons/a, whereof the polycarboxylates with

> 50% by far account for the largest share. Looking at these figures it should be noted that, in contrast to the consumption data collected by IKW for the household sector, they are only a very rough estimate on behalf of the surveyed IHO member companies.

For the overall use of PBO in the WPR branch, the adapted IKW consumption rates and the rough estimate of quantities used in the I&I sector result in a total amount of about 43,653 tons/a (88% household WPR, 12% I&I sector). This figure is about 23% above the data given in the Sustainability Report 2009 by the IKW for the use of PBO in the household sector.

The review of the used PBO quantities also found that some of the PBO chemicals listed by A.I.S.E. apparently are no longer in use today. At the same time it should be noted that some of the chemical classes investigated by IKW contain both PBO and non-PBO chemicals (dyes, paraffins, perfumes / fragrances). With respect to a future “monitoring implementation” of the PBO quantities contained in WPR, a continuous data collection and publication also on the PBO chemicals which have not been queried by IKW so far and a corresponding data collection on behalf of IHO would be desirable.

Causes of the increase in PBO quantities

The reasons for the increase in the PBO quantities used within the last five years, which can easily be read from the IKW collection of statistics, are complex and vary widely for some individual PBO chemical classes or individual chemicals. As confirmed by WPR manufacturers during the expert discussions, the absolute increase in the amount of PBO used in-house could be explained by a general increase in sales.

Furthermore, the sales of individual product groups such as the market growth rate of the liquid detergents and automatic dishwashing detergents as well as of speciality detergents including cold washing agents had a decisive influence on the development of the PBO quantities used in recent years. The product groups differ significantly in their composition or formulation and in terms of their content of certain PBO, so that an increase or decrease of the different product groups on the WPR market may significantly affect the needed PBO quantity. The growing popularity of multitabs for dishwashers was cited as an example of a cause for the increase of the polycarboxylates. Moreover, formulation changes or reformulations within a product group play an important role. The replacement of zeolites in detergents, for example, led to an increase of polycarboxylates. The increased use of the fragrances can be explained by the general trend to a stronger scent of consumer products.

In contrast, there are also developments in the WPR-market, which counteract the above-described main trend, and which are supposed to result in a reduction of the amounts of PBO consumed or a slowdown in the growth trend: The increasing use of certain polycarboxylates / polymers such as sulfonated polyacrylates, was given as an example. These powerful polymers must be added in much lower concentrations, so that the quantities consumed, when used appropriately, should be reduced in the medium to long term.

Under the heading of "sustainability", the large WPR companies aim at setting new quality standards in the market by changing their formulations. According to statements of the manufacturers made in the expert discussions, these changes include the reduction of washing temperatures and the use of cold-active enzyme technology, the substitution of petroleum-based raw materials and the reduction of surfactant use by so-called "catalytic chemicals". According to several large WPR manufacturers, this strategy is associated with formulation changes of the WPR, which can have a diminishing or increasing effect on the PBO content. Although this effect is not being disclosed in detail, the tendency towards an increase in PBO apparently prevails.

Amounts of PBO in other sectors of use and comparison of the wastewater relevance

By comparing the PBO quantities used in WPR with the use levels of the corresponding PBO in other application areas and the determination of the respective wastewater inputs, the "focus" of the consumption of the respective PBO is to be determined and the contribution of the PBO contained in WPR to the wastewater load is to be identified. The necessary data for this comparative study had to be obtained in several steps:

- identification of application areas and use levels of PBO outside the WPR sector in Germany (quantity calculation);
- estimation of wastewater entries of respective PBO from those uses and comparison with the wastewater entries from the identified WPR uses.

The calculation of the PBO quantities used in Germany according to their fields of application is based - in addition to the information provided by IKW and IHO for the WPR-range - on data collection among the raw material suppliers (manufacturers / formulators of the relevant PBO chemicals), the chemical trade and manufacturers of end products containing the corresponding PBO. The data requested were sales and consumption data of the PBO. However, it was not asked for PBO production quantities. Besides the data collection of total consumption quantities for each chemical / chemical class, the determination of use levels according to industry / application areas was a separate step. For the volume calculation of the widely different product groups, published and unpublished market studies and estimates, expert estimates of the relevant companies, in some cases even separate surveys by industry associations as well as statistical data were used, mostly in consultation with industry experts (expert and direct talks). In part, such data are only available for the European market and thus had to be broken down to the national level in Germany.

The comparison of the wastewater relevance of the PBO uses in WPR and in other industries requires the determination of material-, use- and process-specific factors for the wastewater releases of each PBO. These release factors are related to the levels of use of PBO in the various fields of application, those quantities of chemicals being considered as "wastewater relevant" which after the use process and, if necessary, after a process-specific pre-treatment, are discharged into the wastewater flow before passing a sewage treatment

plant ("raw wastewater"). Thus, "wastewater relevance" in this context is not to be understood as "surface water relevance". In addition, the next step, i.e. the elimination of the PBO in the sewage treatment plant, which can occur to very different degrees, is considered at least marginally, too, because this aspect is an issue of concern with regard to the substitution problem.

Due to the process design, a release factor of 100% is generally used for WPR applications, since the detergent ingredients - with exceptions that have to be considered - remain in the washing liquor which, as raw wastewater, is completely discharged into the sewage system. With respect to other application areas of the PBO, an assessment had to be carried out on the extent to which the application areas are relevant to wastewater, and on which release factors could be assumed. As far as could be determined, with few exceptions, no preliminary work had been done on that matter so far. In most cases, the estimates are based on consultations with experts. Where possible and appropriate, reference and default values from the REACH process (ECHA 2010) or values according to OECD Emission Scenario Documents (OECD 2004, 2006, 2009) or from literature were used, too. Essentially, only releases into wastewater resulting from the use phase of the substance were considered, whereas releases from the production phase were not taken into account.

With regard to their wastewater relevance, the 19 investigated PBO chemicals and chemical classes can be summarised and divided into three groups as a result.

1. Five PBO chemical classes (optical brighteners, soil release polymers, perfumes / fragrances, polycarboxylates and phosphonates) are used in WPR with quantity shares in total consumption between 50% (polycarboxylates and phosphonates), 70% (perfumes / fragrances) and 87-90% (soil release polymers and optical brighteners). Regarding these PBO chemical classes, the WPR sector even to a greater extent contributes to the total wastewater release, i.e. about 54% for the phosphonates, about 63% for the polycarboxylates, about 88% for perfumes / fragrances and above 90% for soil release polymers and optical brighteners respectively. Consequently, these five chemical classes not only are "WPR-specific", but their respective wastewater releases, in fact, can mainly be attributed to the WPR sector.
2. Making up 10-21%, the WPR sector's share in the consumption of four other PBO is significantly lower. The share for benzotriazole and carboxymethylcellulose (CMC) is about 20%, the share for polyvinyl pyrrolidones (PVP) which act as dye transfer inhibitors in WPR, and polyethylene glycol (PEG) with a molecular weight of > 4,000 represents 10 to 13%. The contribution to the wastewater load from WPR-use, however, is much higher for these four chemicals / chemical classes. It ranges from 18% (PEG) over 23% (PVP and benzotriazole) to over 50% in the case of CMC.

3. For the remaining 10 PBO chemicals and chemical classes, the consumption share of the WPR sector ranges between < 0.1% and 8%. Hence, quite different application areas are prevailing for these chemicals. Significantly higher shares in the wastewater load arise here from poorly biodegradable EO / PO block polymers (up to 64%, but with methodological limitations), about 29% for polydimethylsiloxanes and about 26% for paraffins, in the latter case, however, no differentiation could be made between PBO and non-PBO. The basic rule that WPR uses contribute to a much higher degree to the load of the respective PBO in wastewater than the other application areas, also applies to this group and is related to the process-specific characteristics (very high wastewater relevance) for washing and cleaning procedures.

Substitution principles

In compliance with the environmental relevance and the determined wastewater relevant quantities used in WPR and other industries, appropriate substitutes as to the state-of-the-art of science and technology were investigated for each PBO. Furthermore, it was examined for each PBO whether substitutes have already been produced or used on an industrial basis or, if this was not the case, potential substitutes were at least described in literature or reported in patent databases. Moreover, it was analysed which problems and opportunities are entailed by applying these substitutes in WPR from the point of view of technical feasibility and costs, as far as this information was publicly available.

The most intense activities in the field of substitution research are undertaken for complexing agents (EDTA and phosphonates) and dispersing agents or co-builders (polycarboxylates). As an important driver in addition to EDTA's voluntary agreement to reduce water pollution which had already been adopted in 1991 and to its supplementary declaration of 2000, the labelling of the complexing agent and EDTA-substitute NTA with the R-phrase R40 "limited evidence of a carcinogenic effect" has to be mentioned.

Both for complexing and dispersing agents, there are already various alternatives on the market which are produced on a large industrial scale, and which can be found even in some WPR products.

For complexing agents, the following substitutes exist:

- iminodisuccinate (sodium salts of iminodisuccinic acid; IDS)
- methylglycine diacetic acid (MGDA)
- glutamic acid diacetic acid (GLDA)

In appropriate tests, raw material manufacturers prove the efficiency of their alternative complexing agents. In the expert discussions, many of the surveyed WPR manufacturers, however, stated, that the above listed complexing agents are less efficient than EDTA or phosphonates. Furthermore, they said, these substitutes are not universally applicable, but are rather limited to certain conditions of use (e.g. pH < 11.5). Alternatively, mixtures of various complexing agents are necessary to provide comparable benefits to those related to

EDTA and phosphonates. As a further disadvantage, the higher raw material costs in comparison to traditional complexing agents were mentioned in many cases.

As possible substitutes for polycarboxylates, the sodium salts of polyaspartic acids (polyaspartics) are identified in the literature and on the part of raw material manufacturers. Polyaspartics are nowadays also available on the market and are manufactured on a large industrial scale. Other promising approaches include, for example, the development of (readily) biodegradable polymers based on saccharides.

As to the other PBO, significantly less information related to substitution possibilities or to the relevant research work have been found.

- Soil release polymers (nonionic terephthalate polymers): There are related soil removal polymers from the same chemical class on the market that are readily or at least inherently biodegradable and which do not fall under the definition of PBO.
- Soil antiredeposition agent carboxymethyl cellulose (CMC) and dye transfer inhibitor polyvinyl pyrrolidone (PVP): Various patents describe, among other things, the use of certain enzymes or surfactant combinations for fabric conditioning or dye transfer inhibition.

Perfumes and fragrances occupy an exceptional position within the WPR ingredients. They do not contribute to the actual cleaning process, but only have an aesthetic effect. Hence, their use in WPR, in principle, might be omitted. Since fragrances, however, help to constitute the product identity and to some extent significantly influence the purchase decision of consumers, most WPR products, with few exceptions, contain fragrances / perfumes. Here, the aim should be only to use chemicals in WPR products which have been tested in terms of their compatibility for human beings and the environment and which have been recognized as safe, and to do without allergenic fragrances. Above, the Federal Environment Agency (Umweltbundesamt) recommends (2006) to inform consumers about the ingredients in detail and to encourage manufacturers to optionally offer WPR without fragrance additives, so that consumers are free to make their choice.

1 Einleitung und Zielsetzung

Wasch- Pflege- und Reinigungsmittel (WPR) enthalten eine ganze Reihe verschiedener Inhaltsstoffe. Während die eingesetzten Tenside gemäß Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 vollständig biologisch abbaubar sein müssen, gibt es keine Vorgaben hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit der nichttensidischen organischen Inhaltsstoffe. Daher enthalten WPR häufig auch schwer biologisch abbaubare organische Inhaltsstoffe (poorly biodegradable organics – PBOs).

Im Rahmen des europäischen „Code of Good Environmental Practice“ für Haushalts-Waschmittel hatten sich die durch A.I.S.E.¹ repräsentierten europäischen Waschmittel-Hersteller in Übereinstimmung mit der Empfehlung 98/480/EC verpflichtet, den Anteil biologisch schwer abbaubarer organischer Waschmittelinhaltsstoffe von 1996 bis 2002 um 10% zu verringern.

Dieses Ziel wurde sowohl in Deutschland als auch im europäischen Durchschnitt erreicht. In den Jahren 2003 bis 2005 stagnierte in Deutschland der Einsatz von PBOs in Wasch- und Reinigungsmitteln für den Haushalt auf dem Niveau von 2002. Für die Jahre 2006 und 2007 wurde jedoch wieder ein deutlicher Anstieg der Einsatzmenge um ca. 35% im Vergleich zum Bezugsjahr 2002 registriert. Den für Deutschland gemeldeten PBO-Mengen liegt die Erhebungsstatistik des IKW² über die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln (WPR) im Haushaltssektor zu Grunde.

A.I.S.E. weist in seiner Charter „Nachhaltiges Waschen und Reinigen“ seine Mitgliedsunternehmen auf die Notwendigkeit einer Verringerung des Einsatzes von schwer abbaubaren Stoffen hin. In den detaillierten Erläuterungen zur A.I.S.E.-Charter ist die Einsatzmenge von schwer abbaubaren Stoffen (PBOs) einer von 10 Leistungsindikatoren. In der Anlage III zu den Erläuterungen werden Chemikaliengruppen und Chemikalien aufgelistet, die in Wasch- und Reinigungsmitteln zum Einsatz kommen und für die die Kriterien für schwer abbaubare Stoffe als erfüllt betrachtet werden können. Die A.I.S.E.-Mitgliedsunternehmen sind aufgefordert, die von ihnen per anno eingesetzten, d.h. gekauften PBO-Chemikalienmengen in Gewicht (Tonnen) an A.I.S.E. zu berichten. Falls ein als solcher bekannter PBO-Stoff, der nicht von der PBO-Liste der Charter erfasst wird, von einem Mitgliedsunternehmen eingesetzt wird, sollten dieser Stoff/dieses Material und seine Verbrauchsmenge ebenfalls an A.I.S.E. gemeldet werden.

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen des Projektes die Einsatzmengen von PBOs in WPR in Deutschland im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen (Anwendungsbereiche außerhalb WPR) untersucht. Das Gutachten umfasst die folgenden Arbeitsschritte:

¹ A.I.S.E.: Association Internationale de la Savonnerie, de la Détergence et des Produits d'Entretien, Brüssel, Internationaler Verband der Seifen- und Waschmittelindustrie

² IKW: Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V., Frankfurt a. M.

- „Rechtliche Grundlagen“: Analyse der rechtlichen Möglichkeiten, im Rahmen von REACH den Einsatz von biologisch schwer abbaubaren Stoffen zu regeln;
- „Identifizierung der schwer abbaubaren Stoffe/Stoffgruppen“: Erstellung einer aktuellen Liste der in WPR derzeit eingesetzten PBOs; Zusammenstellung von Daten zu Ökotoxikologie und Umwelteigenschaften;
- „Mengenbetrachtung zu den schwer abbaubaren Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln“: Erfassung der Einsatzmengen in WPR und Ermittlung der Ursachen für deren Anstieg im Haushaltsbereich seit 2005;
- „Ermittlung der Einsatzmengen in anderen Branchen“: Erfassung abwasserrelevanter Einsatzmengen dieser PBOs in anderen Verwendungsbereichen und Branchen, und
- „Substitution von schwer abbaubaren Stoffen“: Prüfung von Substitutionsmöglichkeiten von PBOs nach Stand von Wissenschaft und Technik.

2 Definitionen und Begrifflichkeiten

2.1 Schwer abbaubare organische Stoffe (PBOs)

Als schwer abbaubare organische Stoffe (PBO) gelten in der A.I.S.E.-Charter „Nachhaltiges Waschen und Reinigen“ (A.I.S.E. 2006) und im Nachhaltigkeitsbericht des Industrieverbandes Körperpflege und Waschmittel (IKW 2009) Stoffe, die weder leicht noch inhärent biologisch abbaubar sind. Das heißt, dass organische Stoffe als PBOs betrachtet werden, wenn ihre biologische Abbaubarkeit weniger als 70% in einem Testsystem für inhärente Abbaubarkeit beträgt (SCAS oder Zahn-Wellens-Test³).

2.2 Haushaltsbereich und I&I-Bereich

Beim Einsatz von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln (WPR) wird zwischen dem Haushaltsbereich und dem industriellen & institutionellen (I&I) Bereich unterschieden.

Der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW) vertritt Hersteller von WPR für den Haushaltssektor. Daher spiegeln die im IKW-Nachhaltigkeitsbericht präsentierten PBO-Verbrauchsmengen ausschließlich den PBO-Einsatz im Haushaltssektor wider. Die Mitgliedsfirmen des IKW decken laut Aussage des IKW seit 2001 einen Umsatzanteil der in Deutschland vermarkteten Produktpackungen von WPR von über 95% ab. Die Einsatzmengen von PBOs in WPR für den I&I-Bereich sind im IKW-Nachhaltigkeitsbericht nicht berücksichtigt.

³ SCAS: OECD Test No. 302A; Zahn-Wellens: OECD Test No. 302B

Die Hersteller von WPR für den I&I-Bereich sind im Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz für industrielle und institutionelle Anwendung e.V. (IHO) organisiert. Eine Erhebung der PBO-Einsatzmengen in WPR für den I&I-Bereich durch den IHO fand in der Vergangenheit nicht statt, so dass es bisher keine PBO-Verbrauchszahlen für den I&I-Bereich in Deutschland gab. Entsprechende Schätzungen wurden erstmals für die vorliegende Studie durch ein Expertengremium des IHO vorgenommen (IHO 2010).

Die im Rahmen der A.I.S.E.-Charter „Nachhaltiges Waschen und Reinigen“ erhobenen und im A.I.S.E.-Nachhaltigkeitsbericht veröffentlichten PBO-Verbrauchsmengen beziehen sich auf den Einsatz im Haushalts- und I&I-Bereich. Eine Unterscheidung zwischen PBO-Einsatz im Haushalt einerseits und I&I-Sektor andererseits erfolgt nicht. Laut dem A.I.S.E.-Nachhaltigkeitsbericht (2009) deckten die Mitgliedsfirmen der A.I.S.E.-Charter ca. 75% der Produktion an WPR für den Haushalts- und I&I-Bereich in Europa ab. Zahlen für die Marktabdeckung der A.I.S.E.-Charter-Mitgliedsfirmen für Deutschland liegen nicht vor. Daher sind quantitative Rückschlüsse aus den A.I.S.E.-Daten auf PBO-Verbräuche in Deutschland nicht möglich.

2.2.1 Haushaltsbereich

Die im Haushaltsbereich eingesetzten Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel (WPR) umfassen eine große Vielzahl ganz verschiedener Produkte. Tabelle 1 gibt einen Überblick zu der im Haushaltsbereich eingesetzten WPR-Produktpalette. Die auf verschiedene Reinigungsaufgaben zugeschnittenen Produktgruppen enthalten in unterschiedlichem Maße PBO-Stoffe. Die Entwicklung der PBO-Einsatzmengen in den zurückliegenden Jahren ist daher u.a. auch von der Absatzdynamik dieser einzelnen Produktgruppen abhängig und nicht nur vom Absatz der großen Produkttypen (z.B. „Waschmittel“, „Geschirrspülmittel“).

Tabelle 1 Produkttypen und -gruppen der WPR im Haushaltsbereich (Wagner 2010 & Hauthal 2007)

Produkttypen	Produktgruppen
Waschmittel, Waschhilfsmittel und Nachbehandlungsmittel	
Waschmittel	Vollwaschmittel
	Colorwaschmittel
	Feinwaschmittel
	Spezialwaschmittel - Wollwaschmittel, - Gardinenwaschmittel - Handwaschmittel - Waschmittel mit Zusatznutzen
Waschhilfsmittel	- Schwerpunktverstärker wie Fleckengel, - separate Enthärter, - Bleichmittel
Nachbehandlungsmittel	- Weichspüler / Gewebeconditioner - Wäschesteifen - Gardinen-Weißspüler, etc.

Produkttypen	Produktgruppen
Reiniger	
Geschirrspüler	Handgeschirrspülmittel
	Maschinengeschirrspülmittel - Reiniger - Klarspüler - Regeneriersalz - Duftspüler - Maschinenpfleger
	Allzweckreiniger
	Scheuermittel
Küchenreiniger	Küchenreiniger
	Herdreiniger
	Backofen- und Grillreiniger
	Metallputzmittel
Badreiniger	Bad- und Wannenreiniger
	WC-Reiniger
	Duftspüler und Spülreiniger
	Abflussreiniger
Glas- und Fensterreiniger	Glasreiniger
Fußbodenreinigungs- und -pflegemittel	Fußbodengrundreiniger
	Wischpflegemittel
	Teppichreiniger
Pflegemittel	
Möbel- und Lederpflege	Möbelpolitur
	Polstershampoos
	Schuhlederpflegemittel
	Grundimprägniermittel
	Lederpflege für Kleidung und Möbel
Autoreiniger und -pfleger	Autoshampoos
	Scheibenreiniger
	Lackpflege
	Felgenreiniger
Textilerfrischer und Raumbedufter	Raumdüfte/Luftverbesserer/Air refresher

2.2.2 I&I-Sektor

Das industrielle und institutionelle Einsatzfeld für WPR umfasst entsprechend der Kategorisierung des IHO unterschiedliche „Fachbereiche“, in denen ganz verschiedene Produkte für Wäsche und Reinigung, Desinfektion und Oberflächenschutz zum Einsatz kommen. Zu diesen Fachbereichen zählen Gebäudereinigung, Großküchenhygiene, Lebensmittel-erzeugung und -verarbeitung, Gesundheitswesen, Wäschereindustrie sowie Metallindustrie und Technische Reinigung.

Viele der im I&I-Bereich eingesetzten Produkte basieren im Vergleich zu WPR für den Haushaltsbereich auf völlig anderen Rezepturen, da sich die Anwendungsbedingungen im I&I-Sektor zum Teil grundlegend von denen im Haushalt unterscheiden. Während im Haushalt i.d.R. ein Gemisch an Verschmutzungen anzutreffen ist, findet man in den verschiedenen I&I-Bereichen häufig sehr spezielle Verschmutzungen, für deren Beseitigung jeweils spezielle Produkte eingesetzt werden.

Im I&I-Bereich werden selten sogenannte Komplett- oder Multifunktionsprodukte wie z.B. Multifunktionsstabs für Geschirrspülmaschinen verwendet, sondern Vorreiniger, Hauptreiniger und Klarspüler werden getrennt zugegeben. Waschmittel im I&I-Bereich beruhen eher auf einem Baukastensystem. So werden z.B. in Tunnelwäschern in jedem Reinigungssegment (bis zu 15) unterschiedliche Reinigungsmittel eingesetzt.

Die I&I-Produkte sind in der Regel höher konzentriert, alkalischer (bis pH 13) und chemisch aggressiver als Haushaltsprodukte; zudem sind die Formulierungen oftmals als „ätzend“ einzustufen. Im I&I-Bereich werden überwiegend Flüssigprodukte eingesetzt mit Ausnahme des Waschmittelbereichs (institutional laundry), in dem der Anteil pulverförmiger Waschmittel relevant ist.

Viele der I&I-Produkte werden über Dosiereinrichtungen direkt in die Maschine eingespeist, ohne dass der industrielle oder gewerbliche Anwender in direkten Kontakt mit den Reinigungsmitteln kommen muss. Im Gegensatz dazu hat der private Anwender im Haushalt in der Regel direkten (Haut-)Kontakt mit WPR-Produkten. Daher sollen WPR für den Haushaltsbereich nach Möglichkeit nicht „ätzend“ sein, um einer Verletzungsgefahr vorzubeugen. Zudem haben Produkte für den I&I-Bereich häufig auch gleichzeitig eine desinfizierende Wirkung. Dies gilt z.B. für Bandschmiermittel für Transportanlagen in Brauereien oder Molkereien.

Generell lassen sich folgende Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung (und somit auch hinsichtlich der PBO-Gehalte) der Produkte für den I&I-Bereich im Vergleich zu Produkten für den Haushaltsbereich beobachten:

- Alkalien und Säuren sind in I&I-Produkten höher konzentriert.
- Der Anteil an Duftstoffen ist in der Regel in I&I-Produkten geringer, wobei es diesbezüglich im I&I-Bereich große Unterschiede zwischen den einzelnen Anwendungsbereichen gibt: Während in Produkten für die Lebensmittelerzeugung und -verarbeitung kaum Duftstoffe zum Einsatz kommen, sind sie in Produkten für den Großküchenbereich durchaus enthalten.
- Komplexmierungsmittel spielen in I&I-Produkten eine beachtliche Rolle, wobei Phosphat nach wie vor als der wichtigste Komplexbildner in bestimmten Anwendungsbereichen gilt, da Phosphat stabiler ist als EDTA und NTA.
- Optische Aufheller sind in I&I-Produkten etwa in gleichen Konzentrationen enthalten wie in Produkten für den Haushaltsbereich.

- Die Konzentrationen von Vergrauungsinhibitoren sowie anderen Spezialadditiven sind in I&I-Produkten in der Regel geringer als in Haushaltsprodukten.
- Die I&I-Produkte kommen in der Regel mit weniger Konservierungsmitteln aus, da die Produkte z.T. schon pH-bedingt (sehr sauer/sehr alkalisch) gegen Mikroorganismen wirken.
- Organische Chlorbleichmittel sind in I&I-Produkten in höheren Konzentrationen enthalten, aber der Trend ist laut Auskunft der Hersteller generell eher abnehmend.
- Silberschutz (Benzotriazol) und Gläserchutz spielen bei Reinigungsmitteln für den gewerblichen Bereich (Restaurants, Großküchen) eine eher untergeordnete Rolle.

3 Vorgehensweise

3.1 Fachgespräche und Direktbefragungen

Für die Bearbeitung der einzelnen Arbeitsschritte wurden neben einer intensiven Literaturauswertung zahlreiche Fachgespräche mit einschlägigen Unternehmen und ihren Verbänden geführt – darunter die Hersteller von WPR-Produkten für den Haushalts- und den I&I-Bereich. Die Abschätzung der in Deutschland verwendeten Mengen von in WPR eingesetzten PBO in anderen Branchen erfolgte durch Recherchen bei Rohstoffherstellern, Chemiehandel und Produzenten von PBO-haltigen Produkten.

Die Fachgespräche dienten vor allem zur Gewinnung von qualitativen Kenntnissen zu eingesetzten PBOs, zu Formulierungsstrategien und Einsatzbereichen von PBOs sowie zur Ermittlung von quantitativen Daten (Verbrauchsdaten, Mengenströme). Die Fachgespräche mit WPR-Herstellern wurden auf Basis von Fragebögen geführt (siehe Anhang 6.2), die den Unternehmen vorab zugesandt worden waren. Den befragten Herstellern wurde jeweils ein Gesprächsprotokoll zur Prüfung und Bestätigung vorgelegt. Neben diesen ausführlicheren Fachgesprächen wurden zahlreiche Unternehmen und Experten telefonisch und per E-Mail zu qualitativen und quantitativen Einzelaspekten (Stoffeinsatzbereiche, Stoffverbräuche, Abwasser-Eintragsfaktoren, etc.) befragt. Die entsprechenden Quellen (Fachgespräche, Direktbefragungen) werden im Einzelnen angegeben.

3.2 Literatur-, Datenbank- und Internetrecherchen

Die Literatur- und Internetrecherchen betrafen in erster Linie (öko)toxikologische und umweltrelevante Daten und Informationen zu PBO-Stoffgruppen und Einzelstoffen sowie zu Substitutionsmöglichkeiten.

Die Suche nach Substitutionsmöglichkeiten stützte sich darüber hinaus auf Recherchen in kostenfreien Datenbanken mit Fokus auf wissenschaftlich basierter Literatur sowie Patenten

und Berichten (Google Scholar, Scirus). Bei PBOs, für die bei diesen Recherchen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt wurden, wurde zusätzlich die europäische Patentdatenbank ausgewertet, da Ergebnisse aus der betrieblichen Forschung und Entwicklung in diesem Bereich in der Regel zunächst in Patendokumenten veröffentlicht werden, um das Copyright zu sichern.

Daneben wurden die WPR- und Rohstoff-Hersteller in den Fachgesprächen und Direktbefragungen nach Fachliteratur und „grauer Literatur“ inklusive Präsentationen und Firmenschriften zu PBO und zu Substitutionsmöglichkeiten sowie zu Trends bei der Formulierung von WPR befragt.

Zusätzlich wurden die Inhaltsstoffangaben von fünf WPR-Herstellern für funktionell vergleichbare Produkte im Internet verglichen, um zu ermitteln, inwieweit bekannte Substitute eingesetzt werden oder auf den Einsatz bestimmter PBOs verzichtet wird.

4 Ergebnisse

4.1 Analyse der rechtlichen Regelungsmöglichkeiten nach REACH

Im folgenden Kapitel wird untersucht, inwieweit rechtlich bindende Möglichkeiten im Rahmen der REACH-Verordnung bestehen, um den Einsatz von schwer abbaubaren Stoffen zu regulieren. Dafür wird in einem ersten Schritt die in der A.I.S.E.-Charter verwendete Definition „schwer abbaubarer organischer Verbindungen“ verglichen mit den Kriterien für persistente Stoffe unter REACH. In einem zweiten Schritt wird geprüft, ob die in der A.I.S.E.-Charter genannten PBOs auch die REACH Kriterien für persistente, bioakkumulierbare und toxische Stoffe bzw. für sehr persistente und sehr bioakkumulierbare Stoffe erfüllen. Abschließend wird erläutert, wie die Möglichkeiten für eine rechtliche Regelung der PBOs unter REACH bewertet werden.

4.1.1 Definitionen von Abbaubarkeit

4.1.1.1 A.I.S.E.-Charter

Die A.I.S.E.-Charter definiert schwer abbaubare organische Inhaltsstoffe (PBO) als Stoffe, „die weder leicht noch inhärent (biologisch) abbaubar sind“. Als Kriterium für die Charakterisierung eines organischen Stoffes als „schwer abbaubar“ wird in der A.I.S.E.-Charter das Ergebnis von Tests auf inhärente biologische Abbaubarkeit herangezogen, die gemäß OECD TG 302 A (SCAS-Test) oder 302 B (Zahn-Wellens-Test) durchzuführen sind (siehe Tabelle 2). Wenn die biologische Abbaubarkeit organischer Stoffe in diesen Tests weniger als 70% beträgt, werden die Stoffe als PBO eingestuft.

4.1.1.2 REACH

Eine Definition „schwer abbaubarer organischer Stoffe“ findet sich in der Europäischen Verordnung Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Evaluierung und Zulassung von Chemikalien (REACH-VO) nicht. In der REACH-Verordnung wird von persistenten Stoffen gesprochen. Die Kriterien für die Identifizierung persistenter, bioakkumulierbarer und toxischer Stoffe (PBT) sowie sehr persistenter und sehr bioakkumulierbarer Stoffe (vPvB) sind in Anhang XIII der REACH Verordnung festgelegt.

Ein Stoff erfüllt das Kriterium persistent (P), wenn die Halbwertszeit in Meerwasser > 60 Tage; in Süßwasser oder Flussmündungen > 40 Tage; in Meeressediment > 180 Tage; in Süßwassersediment oder Flussmündungssediment > 120 Tage; im Boden > 120 Tage beträgt.

Wenn ein Stoff in Tests auf inhärente Abbaubarkeit weniger als 20% Abbau zeigt, ist dies ebenfalls ein ausreichender Hinweis auf Persistenz (ECHA 2008).

Daneben werden unter REACH auch „sehr persistente“ Stoffe definiert, für die im Vergleich zu den persistenten Stoffen in den relevanten Abbautests noch längere Halbwertszeiten in den verschiedenen Umweltkompartimenten ermittelt worden sind:

Ein Stoff erfüllt das Kriterium sehr persistent (vP), wenn die Halbwertszeit in Meerwasser oder Süßwasser oder Flussmündungen > 60 Tage; in Meer-, Süßwasser- oder Flussmündungssediment > 180 Tage; im Boden > 180 Tage beträgt.

Der Ablauf einer PBT/vPvB-Abschätzung sowie die zugrunde liegenden Tests sind in den Leitlinien der Europäischen Chemikalienagentur ECHA beschrieben (ECHA 2008)⁴.

Für die Prüfung, ob ein Stoff die PBT-Kriterien erfüllt, empfiehlt die ECHA in ihren Leitlinien ein stufenweises Vorgehen, damit Daten bestmöglich genutzt und gezielt Tests durchgeführt werden können. Im Folgenden wird speziell der Ablauf der Prüfung des Persistenz-Kriteriums (P-Kriterium) beschrieben (siehe Abbildung 1).

In einem ersten Schritt wird die leichte biologische Abbaubarkeit (OECD TG 301) geprüft. Ist der untersuchte Stoff leicht biologisch abbaubar, sind keine weiteren Abbautests notwendig. Erweist sich ein Stoff dagegen als nicht leicht biologisch abbaubar, werden in der Regel Tests zur Prüfung der inhärenten biologischen Abbaubarkeit (OECD TG 302 A und B) durchgeführt. Diese Tests auf inhärente Abbaubarkeit sollen zeigen, ob ein Stoff überhaupt biologisches Abbaupotential hat. Alternativ können auch Daten aus abiotischen Abbautests wie Hydrolyse- und Photolysetests oder auch Daten aus Berechnungsmodellen zu Struktur-Aktivitäts-Beziehungen ((Q)SAR) zur Bewertung der Abbaubarkeit von Stoffen herangezogen werden.

⁴ European Chemicals Agency; Guidance on information requirements and chemical safety assessment: Chapter R.11: PBT Assessment. May 2008 Guidance for the implementation of REACH

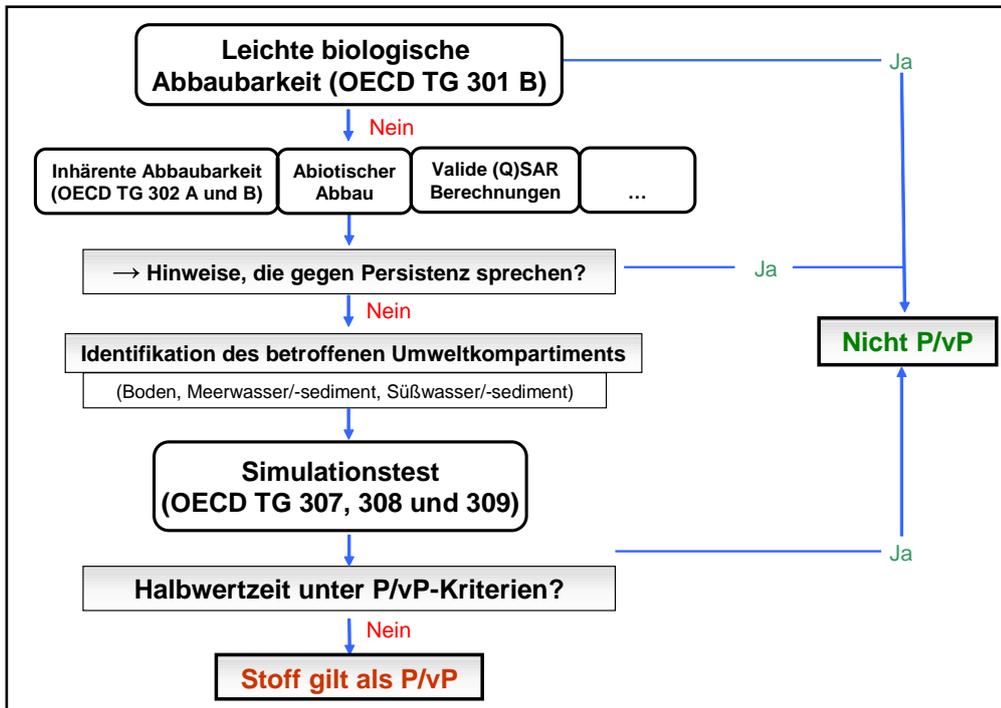


Abbildung 1 Stufenweises Vorgehen bei der Persistenz-Bewertung; vereinfachte Darstellung nach ECHA 2008

In den Tests auf leichte biologische Abbaubarkeit (OECD TG 301) und auf inhärente biologische Abbaubarkeit (OECD TG 302) wird Belebtschlamm aus Kläranlagen als Testmedium eingesetzt. Während im Test auf leichte biologische Abbaubarkeit eine hohe Stoffkonzentration und eine geringe Konzentration an Belebtschlamm als Inokulum eingesetzt werden, herrschen beim Test auf inhärente Abbaubarkeit mit einer hohen Inokulumdichte und einer geringen Stoffkonzentration optimale Bedingungen für den Abbau. In beiden Testverfahren werden unspezifisch die CO₂-Entwicklung oder der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) gemessen (OECD 2006).

Ergibt sich im Test auf inhärente Abbaubarkeit eine Abbaurrate von < 70% oder weisen andere Daten auf eine fehlende Abbaubarkeit hin, wird das durch die spezifische Nutzung und Freisetzung des Stoffes betroffene Umweltkompartiment ermittelt und ein sogenannter Simulationstest für das entsprechende Kompartiment durchgeführt. Bei einer Abbaurrate von < 20% in Tests nach OECD 302 A und B gilt nach ECHA (2008) ein Stoff als persistent, ohne dass Simulationstests durchgeführt werden müssen.

Simulationstests nach OECD TG 307, 308 und 309 simulieren den Abbau organischer Chemikalien in einem spezifischen Umweltmedium unter realistischen Bedingungen. Dafür wird der Stoff in einer geringen Konzentration Testmedien aus Boden oder Wasser / Sediment zugesetzt und die so behandelten Umweltproben bei einer bestimmten Temperatur über einen längeren Zeitraum inkubiert. In einer Zeitreihe werden Proben genommen und auf

verschiedene Parameter untersucht wie unter anderem Primärabbau, Hauptabbauprodukte und die CO₂-Bildungsrate, die den Endabbau bzw. die Mineralisierung widerspiegeln (OECD 2006).

Ausschlaggebend für eine Einstufung als persistenter Stoff sind die in den Simulationstests bestimmten Halbwertszeiten.

In der folgenden Tabelle 2 sind die relevanten OECD-Testrictlinien zusammengefasst.

Tabelle 2 OECD Testrictlinien für die Datenerhebung zu Abbaubarkeit von Stoffen

	Screening-Tests		Simulationstests		
Titel	Leichte biologische Abbaubarkeit	Inhärente Abbaubarkeit: Modifizierter SCAS- und Zahn-Wellens-Test	Aerobe und anaerobe Transformation in Böden	Aerobe und Anaerobe Transformation in wässrigen Sediment-Systemen	Aerobe Mineralisierung in Oberflächenwasser
Norm	OECD TG 301B	OECD TG 302A und B	OECD TG 307	OECD TG 308	OECD TG 309
Inokulum	Belebtschlamm (geringe Inokulumdichte)	Belebtschlamm (hohe Inokulumdichte; Präadaptation der Mikroorganismen führt zu höheren Abbauraten)	Verschiedene Böden	Meeres-, Flussmündungs- oder Süßwassersediment	Meeres-, Flussmündungs- oder Süßwasser
Versuchszeit	28 d	28 d	120 d	i.d.R. 100 d	60 d
Messwerte	CO ₂ -Entwicklung	DOC-Elimination	Primärabbau, Metabolite, gebundene Rückstände, CO ₂ -Entwicklung; Mengenbilanz	Primärabbau, CO ₂ -Entwicklung, Metabolite, Mengenbilanz	Primärabbau, CO ₂ -Entwicklung, Metabolite, Mengenbilanz
Endpunktbestimmung	Endabbaubarkeit	Verhalten in Kläranlage, Bestimmung der Elimination durch aeroben Abbau und Adsorption	Primärabbau, Endabbau, Halbwertszeit		
P-Kriterium nach REACH	Erster Schritt im stufenweisen Vorgehen	< 20%	Halbwertszeit > 120 d	Halbwertszeit Meeressediment > 180 d; Süß- und Flussmündungssediment > 120 d	Halbwertszeit Meerwasser > 60 d; Süß- oder Flussmündungswasser > 40 d

d: Tage

DOC: Dissolved Organic Carbon (Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff)

SCAS: Semi-Continuous Activated Sludge (Semi-kontinuierlicher Belebtschlamm)

4.1.1.3 Vergleich der Definitionen „PBO“ und „persistente Stoffe“

Die Einstufung eines organischen Stoffes als „schwer biologisch abbaubar“ nach den Kriterien der A.I.S.E.-Charter beruht alleine auf den Ergebnissen eines Screening-Tests auf inhärente biologische Abbaubarkeit (OECD TG 302 A & B). Die Abbaurrate des Stoffes im Test muss < 70% betragen, damit der Stoff als PBO eingestuft wird.

Die Bestimmung der Persistenz eines Stoffes nach den Kriterien der REACH Verordnung ist in der Regel aufwendiger, da neben den Ergebnissen aus Screening-Tests auf leichte und inhärente biologische Abbaubarkeit (OECD TG 301 und 302) auch Ergebnisse in Form von Halbwertszeiten aus Simulationstests (OECD TG 307 und 308) notwendig sind, um einen Stoff als persistent zu identifizieren.

Eine fehlende inhärente biologische Abbaubarkeit (< 70% Abbau) weist darauf hin, dass ein Stoff möglicherweise persistent ist. Dieser „Verdacht“ wird dann mittels aussagekräftigerer Simulationstests überprüft. Nur bei einer Abbaurrate von < 20% in inhärenten Abbau-systemen gilt nach ECHA (2008) ein Stoff als persistent, ohne dass weitere Simulationstests als notwendig erachtet werden. Die Bestimmung der inhärenten biologischen Abbaubarkeit ist also ein Teilschritt bei der Identifizierung persistenter Stoffe unter REACH.

Vereinfacht ausgedrückt lässt sich sagen, dass persistente organische Stoffe nach REACH die Kriterien für PBOs nach A.I.S.E. erfüllen, dass aber umgekehrt die A.I.S.E.-PBO-Stoffe nicht zwangsläufig die REACH-Kriterien für persistente Stoffe erfüllen.

4.1.2 Prüfung der PBO-Stoffe auf Erfüllung der PBT-Kriterien

Die REACH-Verordnung sieht keine Stoffbeschränkung bzw. kein Stoffverbot alleine auf Basis der Persistenz vor. Dagegen werden Stoffe, die sowohl persistent als auch bioakkumulierend und toxisch (PBT-Stoffe) sind bzw. die sehr persistent und sehr bioakkumulierend sind (vPvB-Stoffe), als besonders besorgniserregende Stoffe (substances of very high concern – SVHC) betrachtet (REACH Art. 57). Diese Stoffe können nach eingehender Prüfung zunächst in die Kandidatenliste und dann ggf. in den Anhang XIV der REACH Verordnung aufgenommen werden. Stoffe in Anhang XIV dürfen nur verwendet werden, wenn für die beabsichtigte Verwendung eine Zulassung erteilt wurde.

Die Kriterien für das Bioakkumulationspotenzial und für die Toxizität nach Anhang XIII der REACH Verordnung lauten wie folgt:

- Ein Stoff gilt als bioakkumulierbar (B-Kriterium), wenn der Biokonzentrationsfaktor (BCF) in Wasserlebewesen höher als 2000 ist. Es können Messdaten der Biokonzentration in Süß- und Meerwasserlebewesen herangezogen werden.
- Ein Stoff erfüllt das Kriterium „toxisch“ (T-Kriterium), wenn die Konzentration, bei der keine Langzeitwirkungen (Langzeit NOEC) auf Meeres- oder Süßwasserlebewesen

beobachtet werden kann, weniger als 0,01 mg/L beträgt; oder wenn der Stoff als karzinogen (Kat. 1 oder 2), mutagen (Kat. 1. oder 2) oder fortpflanzungsgefährdend (Kat. 1, 2 oder 3) eingestuft wird, oder wenn es andere Belege für chronische Toxizität gibt, die eine Einstufung mit T, R48 oder Xn, R48 nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 bedingen würden.

Im Rahmen des Projektes wurden – soweit öffentlich zugängliche Daten vorhanden waren – für die Stoffe und Stoffgruppen im Anhang III der A.I.S.E.-Charter geprüft, ob diese Stoffe die REACH-Kriterien für PBT-Stoffe erfüllen.

Die durch Literaturlauswertung gewonnenen Informationen zur PBT-Einstufung der PBO-Stoffe sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

Die Auswertung zeigt, dass zwar einige der in der A.I.S.E.-Charter gelisteten PBOs die REACH Kriterien für persistente (z.B. Carboxymethylcellulose) oder für bioakkumulierbare Stoffe (z.B. Paraffinwaxse) erfüllen, dass aber keiner der A.I.S.E.-PBO-Stoffe alle PBT oder vPvB-Kriterien erfüllt.

Zudem zeigt die Auswertung der Daten, dass eine vollständige PBT-Bewertung nach Vorgabe des ECHA-Leitlinien (ECHA 2008) im Rahmen dieser Studie vor allem aufgrund mangelnder Daten nicht für alle Stoffe und Stoffgruppen im Anhang III der A.I.S.E.-Charter möglich ist.

4.1.3 Möglichkeiten einer rechtlichen Regelung der PBO-Stoffe unter REACH

4.1.3.1 Registrierung

REACH generell

Für Stoffe, die in einer Menge von mindestens 1 Tonne pro Jahr hergestellt oder eingeführt werden, müssen vom Hersteller oder Importeur Registrierungs dossiers bei der Chemikalien-Agentur ECHA eingereicht werden. Wenn die Stoffe zudem in Mengen von 10 Tonnen oder mehr pro Jahr und Registrant registriert werden, ist für sie eine Stoffsicherheitsbeurteilung durchzuführen, deren Ergebnisse im Stoffsicherheitsbericht dokumentiert werden. Die Stoffsicherheitsbeurteilung umfasst in jedem Fall zunächst vier grundlegende Schritte:

1. Ermittlung schädlicher Wirkungen auf die Gesundheit des Menschen,
2. Ermittlung schädlicher Wirkungen auf die Gesundheit des Menschen durch physikalisch-chemische Eigenschaften,
3. Ermittlung schädlicher Wirkungen auf die Umwelt,
4. Ermittlung der PBT- und vPvB-Eigenschaften.

Wird aufgrund der Schritte 1 bis 4 gefolgert, dass der Stoff den Kriterien für eine Einstufung als gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EG oder der Richtlinie 1999/45/EG

entspricht oder als PBT oder vPvB zu beurteilen ist, so sind zwei weitere Schritte durchzuführen: die Ermittlung der Exposition und die Risikobeschreibung.

Wenn diese Schritte durchzuführen sind, muss der Registrierer im Rahmen der Risikobeschreibung zeigen, dass die identifizierten Verwendungen des Stoffes sicher sind, d.h. dass von einer angemessenen Beherrschung der Risiken für Mensch und Umwelt ausgegangen werden kann. Hierfür sind ggf. entsprechende Risikomanagement-Maßnahmen zu identifizieren. Auf die Umwelt bezogen bedeutet dies, dass für Stoffe mit wirkungsbezogenem Schwellenwert der Risikoquotient (PEC/PNEC) einen Wert kleiner 1 hat.

Bei PBT-Stoffen und vPvB-Stoffen können für die PBT- bzw. vPvB-Eigenschaften keine PNEC-Werte bestimmt werden. Daher nimmt der Registrierer in diesen Fällen eine qualitative Beurteilung der Wahrscheinlichkeit vor, dass bei den identifizierten Verwendungen negative Auswirkungen vermieden werden.

Der Registrierer wird Verwendungen, bei denen er im Rahmen der Stoffsicherheitsbeurteilung keine angemessene Beherrschung der Risiken zeigen kann, nicht unterstützen und ggf. von diesen Verwendungen abraten.

4.1.3.2 Beschränkung

Bereits bei der Registrierung ist zu erwarten, dass durch den Hersteller bzw. Importeur von einzelnen Stoff-Anwendungen abgeraten wird, wenn sie sich bei der Stoffsicherheitsbeurteilung als nicht sicher erweisen (s.o.). Darüber hinaus können für Stoffe Beschränkungen gemäß REACH Titel VII ausgesprochen werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Herstellung, die Verwendung oder das Inverkehrbringen der Stoffe ein unannehmbares Risiko für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt mit sich bringt, das gemeinschaftsweit behandelt werden muss.

PBOs

Eine Ermittlung der Exposition und eine Risikobeschreibung sind nur für solche Stoffe gefordert, die entweder eine Einstufung als Gefahrstoffe haben oder die die Kriterien für PBT/vPvB-Stoffe erfüllen.

- Die meisten Stoffe/Materialien der A.I.S.E.-PBO-Liste sind nicht als Gefahrstoffe im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 oder der Richtlinie 1999/45/EG eingestuft.
- Gemäß den bisher verfügbaren Daten erfüllt keiner der Stoffe/Materialien der A.I.S.E.-PBO-Liste die Kriterien für eine Einstufung als PBT oder vPvB-Stoff gemäß REACH Verordnung.

Daher sind für diese Stoffe eine Expositionsbeurteilung und eine Risikobeschreibung gar nicht erst gefordert.

Der Registrierer wird von einzelnen Verwendungen nur abraten, wenn sie sich in der Risikobeschreibung als nicht sicher erweisen. Beschränkungen werden unter REACH nur

ausgesprochen, wenn die Risikobeschreibung zu dem Ergebnis kommt, dass die Verwendung des Stoffes zu einem unannehmbaren Risiko für Mensch und/oder Umwelt führen kann.

- Einige der Stoffe/Materialien der A.I.S.E.-PBO-Liste zeigen eine verhältnismäßig geringe Ökotoxizität, so dass eine Risikoabschätzung (in Form des Risikoquotienten PEC/PNEC) aller Wahrscheinlichkeit nur in sehr wenigen Fällen (wenn überhaupt) ein Risiko für Mensch und/oder Umwelt identifizieren wird.

Eine Eingrenzung bzw. eine Beschränkung einzelner PBO-Verwendungen im Rahmen der Registrierung bzw. Beschränkung unter REACH ist daher unwahrscheinlich.

4.1.3.3 Verbot von Stoffen unter REACH und Zulassungspflicht

Zulassungspflicht unter REACH generell

Stoffe, die nach den Kriterien des Anhangs XIII der REACH-Verordnung persistent, bioakkumulierbar und toxisch (PBT) oder sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB) sind, gelten als SVHC. Diese Stoffe können nach eingehender Prüfung zunächst in die Kandidatenliste und dann ggf. in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen werden. Stoffe, die in Anhang XIV aufgenommen wurden, dürfen nur verwendet werden, wenn für die beabsichtigte Verwendung eine Zulassung erteilt wurde (REACH Art. 56). Eine Zulassung für PBT- und vPvB-Stoffe kann nur erteilt werden, wenn nachgewiesen wird, dass der sozioökonomische Nutzen die Risiken überwiegt, die sich aus der Verwendung des Stoffes für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt ergeben und wenn es keine geeigneten Alternativstoffe oder -technologien gibt (REACH Art. 60).

PBOs

Gemäß den bisher verfügbaren Daten erfüllt keiner der Stoffe/Materialien der A.I.S.E.-PBO-Liste die Kriterien für eine Einstufung als PBT- oder vPvB-Stoff gemäß REACH-Verordnung. Auch die anderen Kriterien, die zu einer Einstufung als SVHC (gemäß REACH Art. 57) führen würden, werden von den Stoffen/Materialien der A.I.S.E.-PBO-Liste nicht erfüllt.

Ein generelles Stoffverbot bzw. eine Regelung im Rahmen der Zulassung unter REACH ist daher für die Stoffe/Materialien der A.I.S.E.-PBO-Liste nicht realisierbar.

Die Ausführungen zeigen, dass die rechtlichen Möglichkeiten den Einsatz schwer abbaubarer organischer Stoffe im Sinne der A.I.S.E.-Charter im Rahmen von REACH zu beschränken oder sogar zu verbieten, sehr eingeschränkt sind.

4.1.4 Notwendige Änderungen bei REACH zur Regelung von PBOs

Die nachfolgenden Änderungen der REACH-Verordnung befinden sich z.T. in der Diskussion und wären nach Ansicht der Autoren notwendig, damit PBOs unter REACH geregelt werden könnten:

- Entkopplung der Kriterien P, B und T, so dass auch Stoffe, die „nur“ persistent oder bioakkumulierbar oder toxisch sind, als besonders besorgniserregende Substanzen eingestuft und einer Zulassung unterworfen werden könnten.
- Stärkere Gewichtung der Persistenz in der Risikoabschätzung, damit auch für persistente Substanzen mit niedriger (Öko-) Toxizität ein Regelungsbedarf identifiziert wird.
- Änderung der PBT-Kriterien: die existierenden PBT/vPvB-Kriterien sind sehr strikt, so dass insgesamt nur sehr wenige Substanzen alle Kriterien erfüllen und als PBT/vPvB-Stoffe eingestuft werden.
- Beschränkung des Einsatzes persistenter Stoffe in umweltoffenen Anwendungen.

4.2 Identifizierung der schwer abbaubaren Stoffe/Stoffgruppen

Anhang III der A.I.S.E.-Charter „Nachhaltiges Waschen und Reinigen“ listet die schwer abbaubaren organischen Stoffgruppen/Stoffe auf (sogenannte PBO-Liste), über deren jährlichen Verbrauch die Charter-Mitgliedsunternehmen an A.I.S.E. Bericht erstatten müssen. Tabelle 3 (vgl. Abschnitt 4.2.2) gibt einen Überblick zu den schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen (PBOs) im Sinne der A.I.S.E.-Charter. In diesem Arbeitsschritt wurden die Einsatzbereiche der einzelnen PBO-Stoffgruppen näher untersucht und die PBO-Liste auf Aktualität und Vollständigkeit geprüft. Dabei wurde auch geprüft, ob die A.I.S.E.-Stoffliste in der Spalte „Beispiele“ um weitere relevante Stoffe mit Einsatz in WPR erweitert werden muss.

4.2.1 Stoffverwendung / Einsatzbereich in WPR

4.2.1.1 Polycarboxylate

Wasserlösliche lineare Polycarboxylate (PCA) bzw. deren Natrium-Salze werden in Waschmitteln, Geschirrspülmitteln und Reinigern sowohl für den Haushalts- als auch für den I&I-Bereich eingesetzt. Bei den in WPR verwendeten linearen PCA handelt es sich i.d.R. um Homopolymere der Acrylsäure (P-AA) bzw. Copolymere von Acryl- und Maleinsäure (P-AA/MA). Das Molekulargewicht der entsprechenden P-AA reicht von 1.000 bis 78.000 („lead structure“⁵ MW 4.500), das der P-AA/MA von \leq 4.000 bis 100.000 („lead structure“ MW 70.000). (BASF 2010; Hauthal 2007; Henning 2006; Henkel 2010; HERA 2009)

Polycarboxylate wirken in phosphatarmen bzw. phosphatfreien Formulierungen als Co-Builder und Dispergatoren. Als Co-Builder fungieren sie als rasch wirkende Enthärter, um beim Waschvorgang die Anfangshärte des Wassers schnell zu vermindern. Als Dispergiermittel verhindern sie das Wachstum von Calciumcarbonat-Kristallen, indem sie den Kristallisa-

⁵ Zur Charakterisierung der Stoffgruppe herangezogene Stoff-Vertreter mit spezifischem MW, die als „Leitstruktur“ dienen.

tionsprozess durch Adsorption an Kristallisationskeimen stören. Dadurch werden die Bildung und das Wachstum schwerlöslicher Calciumcarbonatkristalle und entsprechender Ablagerungen verzögert. Daneben halten sie den vom Reinigungsgut abgelösten Schmutz in der Waschflotte und verhindern dessen Redeposition und somit eine Vergrauung der Textilien (Vergrauungsinhibitoren).

P-AA werden im Wesentlichen für Geschirrspülmittel verwendet; der Einsatz in Waschmitteln ist von untergeordneter Bedeutung. Umgekehrt spielen P-AA/MA in Geschirrspülmitteln nur eine geringe Rolle; sie haben ihren entscheidenden Einsatzbereich in festen Waschmittel-formulierungen (Pulver, Tabletten). Beide Stoffe werden nicht für Handgeschirrspülmittel und Sprayreiniger verwendet. Die prozentualen Anteile liegen zwischen 0,5% (P-AA) und 3,0% (P-AA/MA) in Waschmitteln und zwischen 5 bis 10% in Maschinengeschirrspülmitteln (P-AA). (HERA 2009; Hauthal 2005)

Neben P-AA und P-AA/MA finden geringe Mengen an modifizierten PCA (< 5% der Gesamtmenge) Verwendung. Dabei handelt es sich um Polymere auf Basis Acrylsäure/Maleinsäure in Kombination u.a. mit Olefinen oder Polyvinylpyrrolidonen. Für Geschirrspülmittel werden zunehmend auch Acryl-/Sulfonsäure Copolymere angeboten, denen eine höhere Wirksamkeit als den P-AA/MA attestiert wird. Mit diesen neuen leistungsfähigeren Polymeren ist es nach Herstelleransicht möglich, den Formulierungsanteil der Polycarboxylate insgesamt bei Maschinengeschirrspülmitteln auf 2-3% zu reduzieren (fit GmbH 2010).

4.2.1.2 Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate

Carboxymethylcellulose (CMC) ist der für WPR mit Abstand wichtigste Celluloseether. Neben CMC finden in WPR in kleinen Mengen Methyl- und Ethylcellulosen und deren Derivate Verwendung (Hauthal 2007; Henning 2006; Wagner 2010). Celluloseether werden in verschiedenen Reinheitsgraden angeboten. Für WPR verwendet man technische CMC-Qualitäten („technical grade“), i.d.R. keine stärker aufgereinigten Qualitäten („purified grade“).

CMC und verwandte Cellulosederivate werden in WPR im Wesentlichen in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt und weniger häufig in Flüssigwaschmitteln bzw. Maschinengeschirrspülmitteln. Sie haben grundsätzlich folgende Funktionen:

- Vergrauungsinhibition und Erhöhung des Schmutztragevermögens von Waschflotten („antiredeposition agents“);
- Verdickungsmittel, um viskose Formulierungen herzustellen (in Flüssigwaschmitteln, als Quellmittel für Wasch- und Reinigerpasten, in Backofen- und Grillreinigern etc.);
- Quellfähige Formlöse- und Sprengmittel bei tablettenförmigen WPR einschließlich Maschinengeschirrspülmitteln.

CMC wird als Vergrauungsinhibitor vor allem für Cellulosefasern wie Baumwolle eingesetzt, während sie auf Synthefasern im Gegensatz zu Celluloseethern mit hydrophoben

Seitenketten praktisch wirkungslos ist (Wagner 2010).⁶ Daneben wird CMC von einigen Herstellern auch als Enzymcoating in Maschinengeschirrspülmitteln eingesetzt.

Die Formulierungsanteile liegen laut Literatur in Voll- und Colorwaschmitteln um 1%, in Tabletten deutlich darüber (5-8%).

4.2.1.3 Polystyrolatex

Das in der A.I.S.E.-PBO-Liste aufgeführte Polystyrolatex bzw. polymerisiertes Styrolmonomer (= Polystyrol-Homopolymer) wird laut Auskunft der befragten WPR-Hersteller in WPR nicht verwendet. Es werden aber Styrol/Acrylat-Copolymere in WPR eingesetzt (siehe Abschnitt 4.2.1.4).

4.2.1.4 Polyacrylate und Styrol/Acrylat-Copolymere

Die hier aus funktionellen Gründen außerhalb der Polycarboxylate behandelten Polyacrylate und Styrol/Acrylat-Copolymere werden vornehmlich als Dispersionen in Bodenpflegemitteln eingesetzt, um eine temporäre oder mehr oder weniger permanente Schutzschicht aufzubringen. Zinkvernetzte Styrol/Acrylat-Copolymere sind besonders zäh, was bei Fußbodenpflege im gewerblichen Bereich von Belang ist. Styrol/Acrylat-Copolymere sind auch in Teppichreinigern enthalten (Teppich-Shampoos), um den Schmutz „abtransportierbar“ zu machen. Außerdem werden Dispersionen mit Styrol/Acrylat-Copolymeren als Trübungsmittel für Wasch- und Reinigungsmittel (Flüssigprodukte) eingesetzt. (Hauthal 2007; IHO 2010; IKW 9.8.2010)

4.2.1.5 Polysiloxanpolymere (Silikone)

In WPR werden unterschiedliche Silikontypen – Polydimethylsiloxane (PDMS) in Form von Ölen und Emulsionen, Silikonharze und -wachse, z.T. organisch modifiziert oder als Siloxan-Polyether-Copolymere – eingesetzt als Entschäumer (Pulver, Emulsionen), als Additive für Weichspüler, bei Teppich- und Bodenpflegemitteln und -polituren (Silikonöle, Silikonwachsemulsionen), in Pflegemitteln für KFZ (Lackpolituren und -konservierer, Tiefenpfleger, Heißwachse), in Pflegemitteln für Möbel, Leder, Schuhe, Metall und Glaskeramikflächen (Glanzgebung, Oberflächenschutz und -glättung).

Die Einsatzkonzentrationen reichen von < 1% (z.B. in Weichspülern) bis 5% und mehr (z.B. Autopolituren, Möbelpflegemittel). (Hauthal 2007; Henning 2006; Wagner 2010)

⁶ Die Wirkungsweise von Carboxymethylcellulose auf Baumwolle (= polares Gut) beruht weitgehend auf der sterischen Polymerschutzwirkung adsorbierter Schichten. Auf hydrophoberen Polyesterfasern zeigen Celluloseether mit hydrophoben Seitenketten (z. B. Hydroxypropylcellulose) sehr gute Effekte. Dabei wird die sterische Komponente der Polymerschutzwirkung durch Erniedrigung der treibenden Kraft der Heterokoagulation (Hydrophilierung sämtlicher hydrophober Grenzflächen) verstärkt. An Mischgeweben werden daher oft Kombinationen mehrerer Vergrauungsinhibitoren genutzt (Jost et al. 1986).

4.2.1.6 Polyethylenglykole (PEG) mit hohem Molekulargewicht (MW >4.000)

PEG mit einem Molekulargewicht (MW) > 4.000 gelten als schwer biologisch abbaubar, wogegen solche mit einem MW < 4.000 in der Regel leicht biologisch abbaubar sind.⁷ PEG mit einem MW > 1.000 sind feste Stoffe (BASF 2010).

Schwer abbaubare Polyethylenglykole (> 4.000 MW) dienen als wasserlösliche Bindemittel für WPR in Tablettenform (Tabs für Geschirrspülmittel). Es werden Konzentrationen von 4-5% genannt. Die Geschwindigkeit, mit der sich Tabs auflösen, kann durch Auswahl und Dosierung der zugesetzten PEG gesteuert werden. (BASF 2010; Clariant o.J.a; Wagner 2010)

4.2.1.7 Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere

Polymere auf Basis von Polyvinylpyrrolidon (Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpyridin-N-Oxid sowie Copolymerisate von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol) werden als Verfärbungs- bzw. Farbübertragungsinhibitoren in Waschmitteln eingesetzt (Haushaltsbereich). Farbübertragungsinhibitoren verhindern Verfärbungen von Textilien in der Waschflotte, indem sie ein Wiederaufziehen des beim Waschvorgang abgelösten Farbstoffes durch Bildung von Addukten mit dem Farbstoff verhindern. Diese Wirkung betrifft vor allem Reaktiv- und Direktfarbstoffe, die in ihrer Struktur Sulfonsäure-, Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten. PVP findet bevorzugt in Colorwaschmitteln Verwendung (Formulierungsanteil ca. 0,2-0,5%), kann jedoch prinzipiell in jedem Waschmittel eingesetzt werden). Neben PVP finden zunehmend auch Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/VI) Verwendung. (BASF 2010; Henning 2006; Wagner 2010)

4.2.1.8 Nicht-ionische Terephthalat-Polymere (Schmutzentfernungspolymere)

Schmutzentfernungspolymere (Soil release Polymere/SRP, Schmutzabweiser) werden de facto nur in Haushaltsprodukten eingesetzt. Sie erleichtern das Auswaschen von Fettverschmutzungen und erschweren das Anschmutzen insbesondere von schwer benetzbaren, synthetischen Fasern. Es handelt sich um spezifisch modifizierte Polyether/Polyester-Copolymere mit hydrophoben und hydrophilen Gruppen, die eine starke Affinität zu hydrophoben Polyester-Fasern besitzen und diese zugleich hydrophilieren (nicht-ionische Terephthalat-Polymere). Sie ziehen (i.d.R. reversibel) auf die Fasern auf und bilden dadurch eine „temporäre Imprägnierschicht“. SRP werden auch in einigen Maschinengeschirrspülmitteln (MGSM) eingesetzt. Dabei bewirken SRP eine Dispergierung des Schmutzes in der Waschlauge, so dass dieser sich nicht wieder an das Geschirr anlagert. (Clariant o.J.a, Henning 2006; Wagner 2010).

⁷ Neuere Untersuchungen berichten über leichte biologische Abbaubarkeit von PEG mit einem MW bis annähernd 15.000 (vgl. Bernhard et al. 2008, Inokulum: Schlamm einer kommunalen Kläranlage). In der Kläranlage werden PEG höchstens z.T. durch Klärschlammadsorption eliminiert (sehr niedriger log K_{ow}).

4.2.1.9 EO/PO-Blockpolymere

Niederpolymere Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid (EO/PO-Blockpolymere), die in WPR als schwach schäumende, nichtionische Tenside vor allem im Bereich gewerblicher Waschmittel und Maschinengeschirrspülmittel Verwendung finden, sind entsprechend der Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 vollständig biologisch abbaubar und somit keine PBOs. Sie werden auch als Alternative zu Polysiloxanpolymeren (Silikonen) verwendet. Die Grenze der biologischen Abbaubarkeit von EO/PO-Blockpolymeren liegt zwischen 2 und 4 PO-Einheiten. Höherpolymere, nicht leicht biologisch abbaubare EO/PO-Blockpolymere mit Tensidfunktion werden heute in WPR nicht mehr eingesetzt.

In geringen Mengen finden sich dagegen nach Hersteller-Angaben höherpolymere, schwer abbaubare EO/PO-Blockpolymere als „nicht-tensidische“ Formulierungshilfsmittel in Haushaltswaschmitteln, um z.B. als Dispergiermittel die Schmutzablösung bei reduziertem Tensideinsatz und bei niedrigeren Waschttemperaturen zu erleichtern. (BASF 2010; Clariant 2010; IHO 2010; IKW 22.10.2010; Kolb 2010)

4.2.1.10 Paraffine

Kurzkettige (zumeist C-10 bis C-16) und längerkettige (> C-20) n-Paraffine (Paraffinöle, Paraffinwaxe und sonstige Paraffinderivate) finden in WPR für unterschiedliche Zwecke Verwendung. Kurzkettige Paraffine dienen in Color- und Vollwaschmitteln als Schaum-inhibitoren bzw. Schaumregulatoren sowohl im Haushalts- als auch im I&I-Bereich, ebenso als Schaumbremsen in phosphatfreien niederalkalischen Maschinengeschirrrreinigern. Schaumregulatoren verhindern, dass in der Waschmaschine zu viel Schaum entsteht⁸, da große Schaummengen die Reinigungswirkung negativ beeinflussen. Paraffine ersetzen hier z.T. Silikone, da sie v.a. in Niedrigtemperaturbereich besser entschäumend wirken als Silikone. In Multifunktionsstabs für Geschirrspülmaschinen können sie auch als Verkapselungsmaterial für Klarspüler dienen, die dann erst bei einer Temperatursteigerung durch Aufschmelzen freigesetzt werden.

Längerkettige Paraffine und Paraffinwaxe kommen darüber hinaus als Bestandteile von Möbel- und KFZ-Pflegemitteln vor, in Reinigungsvliesen zwecks Partikelabsorption oder auch als Schutzfilme, z.B. für Edelstahloberflächen von Großküchen nach Endreinigung. (Hauthal 2007; IHO 2010; RPA 2006; Wagner 2010)

Paraffine werden auf der A.I.S.E.-Liste ohne Einschränkung als PBO geführt. Dies dürfte seinen Grund darin haben, dass die Bioabbaubarkeit auch von kurzkettigen Paraffinen, bei denen es sich i.d.R. um Gemische handelt, nicht immer eindeutig ist und sich hierzu in Sicherheitsdatenblättern i.d.R. kein Hinweis findet. Die älteren IUCLID Datasets, denen zufolge kurzkettige n-Paraffine leicht oder zumindest inhärent biologisch abbaubar sind (vgl. Floyd 2006) stützten sich auf Tests (OECD 302 A und B), die für die schwer wasserlöslichen

⁸ Viele Tenside zeigen von Natur aus ein ausgeprägtes Schaumvermögen.

und damit im aquatischen Milieu schlecht bioverfügbaren Paraffine wenig geeignet sind. Die inzwischen vorliegenden REACH-Registrierungsdossiers zu kurzkettigen n-Paraffinen verweisen nach Herstellerangaben (Sasol 2010) jedoch auch auf deren leichte biologische Abbaubarkeit. Längerkettige n-Paraffine zeigen dagegen eine deutlich schlechtere biologische Abbaubarkeit.

4.2.1.11 Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)

Bei den optischen Aufhellern für WPR (FWA: Fluorescent Whitening Agents) handelt es sich um fluoreszierende Substanzen mit einer konjugierten Doppelbindung sowie funktionellen Gruppen, durch die sie auf die Fasern des Waschguts aufziehen können. Durch Umwandlung von UV-Licht in blaue Strahlung kann die Gelbstichigkeit von Waschgut übertönt werden, so dass die Textilien als weiß erscheinen.

Bei WPR werden zwei Hauptgruppen an optischen Aufhellern unterschieden:

- Dimorpholinoartige optische Aufheller (Stilben), wie FWA-1;
- Disulphostyryl-Biphenylartige optische Aufheller, wie FWA-5.

Andere optische Aufheller von mengenmäßiger Bedeutung für den WPR-Bereich wurden von den befragten Herstellern nicht benannt.

Die Einsatzkonzentrationen optischer Aufheller in Universal- bzw. Vollwaschmittel liegen bei 0,1-0,3% der jeweiligen Formulierung (Henning 2006, Wagner 2010). In den HERA-Berichten werden noch niedrigere Einsatzkonzentrationen angegeben: 0,02-0,1% (FWA-5, HERA 2003) bzw. 0,05-0,15% (FWA-1, HERA 2004b).

4.2.1.12 Farbstoffe und Pigmente

Farbstoffe und Pigmente dienen in WPR der „Produktästhetik“ (Produktdifferenzierung und Kundenakzeptanz); sie haben sonst i.d.R. keine funktionelle Bedeutung. Wasserlösliche organische Farbstoffe (meist anionische Säurefarbstoffe, „Acid Dyes“) werden im Wesentlichen in flüssigen WPR (Voll- und Colorwaschmittel; Haushaltsreiniger und Spülmittel) verwendet. Nicht wasserlösliche Pigmente finden als „Sprenkel“ für Pulver, Granulate und Tabletten sowie in Schuh- und Lederpflegemitteln – hier dienen sie dem Farberhalt – Verwendung. Die Formulierungsanteile liegen meist zwischen 0,001-0,01% und nur in wenigen Anwendungen in Konzentrationen von 1% und mehr. (Clariant 2010; Hauthal 2007; Wagner 2010)

Als schwer biologisch abbaubar bekannt sind die Phthalocyaninpigmente und -Farbstoffe. Bei den Phthalocyanin-Farbstoffen handelt es sich um Phthalocyaninpigmente, die durch Sulfonsäuregruppen wasserlöslich gemacht werden.

4.2.1.13 Phosphonate (Säuren und Salze)

Phosphonate dienen in WPR als Wasserenthärter, Komplexbildner und Bleichstabilisatoren, die einer katalytischen Zersetzung der Sauerstoffbleichmittel während des Waschprozesses

durch Schwermetallionen wie Eisen-, Kupfer- und Mangan-Ionen vorbeugen. Phosphonate haben vor allem als Ersatzstoffe für EDTA an Bedeutung gewonnen, nachdem verschiedene Industrieverbände im Zuge einer freiwilligen Vereinbarung im Jahr 1991 zugesagt hatten, den Eintrag von EDTA in oberirdische Gewässer Deutschlands zu verringern. Phosphonate werden in vielen WPR-Produkten eingesetzt, darunter auch in Maschinengeschirrspülmitteln und Waschmitteln. Die Formulierungsanteile liegen nach Literatur-Angaben bei 0,2-1% in Voll- und Colorwaschmitteln und bei < 5% in Maschinengeschirrspülmitteln. (Hauthal 2007; Henning 2006; Wagner 2010)

In WPR finden sich hauptsächlich die drei folgenden Phosphonate (jeweilige Anteile an der Gesamtverbrauchsmenge nach HERA 2004a):

- ATMP (= Amino-tris (Methylen-Phosphonsäure)) wird überwiegend in Oberflächenreinigern eingesetzt (Anteil < 1%);
- HEDP (= Tetrasodium (1-Hydroxyethylendiphosphonat)) wird in Oberflächenreinigern; Maschinengeschirrspülmitteln und in Pulverwaschmitteln eingesetzt (Anteil ca. 67%);
- DTPMP (= Diethylentriamin penta (Methylenphosphonsäure)) wird in Flüssigwaschmitteln und in Reinigern für den I&I Bereich eingesetzt (Anteil ca. 32%).

4.2.1.14 Duftstoffe

Substanzen, die als Geruch wahrnehmbar sind, werden als Riechstoffe bezeichnet. Duftstoffe heißen diejenigen Riechstoffe, die ein angenehmes Empfinden hervorrufen können. Zur Parfümierung von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln werden Riechstoffmischungen, so genannte Parfümöle, eingesetzt. Ein Parfümöl kann einige wenige bis zu mehrere hundert einzelne Riechstoffe enthalten (IKW 2007). Parfümöle für Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel enthalten durchschnittlich etwa 50 Riechstoffe. Es werden nach Herstellerangaben zwischen 15.000 bis 30.000 verschiedene Mischungen in WPR eingesetzt.

Nicht alle der eingesetzten Riech- bzw. Duftstoffe erfüllen die Kriterien für schwer abbaubare organische Stoffe (z.B. Alkohole). Bisher gab es keine Abschätzung welcher Prozentsatz der in WPR zum Einsatz kommenden Duftstoffe leicht oder schwer biologisch abbaubar ist. In einer für dieses Projekt durchgeführten Abschätzung haben IFRA (International Fragrance Association) und RIFM (Research Institute for Fragrance Materials) Daten zur biologischen Abbaubarkeit der mengenmäßig in WPR am häufigsten eingesetzten Duftstoffe (75 hochvolumige Duftstoffe mit einer Verbrauchsmenge > 100 t in Europa) ausgewertet (IFRA 2010). Dabei zeigte sich, dass 53 dieser hochvolumigen Duftstoffe – die insgesamt ca. 75% der Menge der ausgewerteten Stoffe ausmachen – in OECD-Abbautests eine Mineralisierungsrate von > 70% erzielen. Weitere 6 Duftstoffe – die 2,6% des Volumens ausmachen – erzielen Mineralisationsraten von 60-70%. Die Ergebnisse dieser Auswertung zeigen, dass ein großer (allerdings nicht näher quantifizierbarer) Teil der mengenmäßig wichtigsten Duftstoffe nicht den Kriterien von schwer biologisch abbaubaren organischen Stoffen (PBOs) entspricht.

Duftstoffe tragen nicht zur Reinigungsleistung von WPR bei, sondern dienen der Produktidentität und überdecken die Eigengerüche der eingesetzten Rohstoffe. Zudem sollen sie die Kaufentscheidung der Verbraucher für das jeweilige Produkt positiv beeinflussen.

Einige Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel werden auch ohne Parfümöle angeboten.

Die Einsatzkonzentrationen von Duftstoffen/Parfümölen in WPR sind mit durchschnittlich < 1% relativ gering. (Hauthal 2007; Smulders 2002)

4.2.1.15 Konservierungsstoffe

Konservierungsstoffe sind v.a. in wasserhaltigen WPR-Produkten notwendig, um einen Verderb infolge mikrobieller Kontamination zu verhindern und dadurch die Haltbarkeit bzw. die Lagerfähigkeit der Produkte, vor allem bei angebrochener Verpackung, zu erhöhen. Da Konservierungsstoffe nicht gegen alle Mikroorganismen gleichermaßen effektiv wirken, setzt man vielfach eine Mischung verschiedener Konservierungsstoffe ein, um die Wirksamkeit zu steigern und synergistische Effekte zu nutzen. Der Einsatz von Konservierungsstoffen in WPR wird von der Biozid-Produkte-Richtlinie (98/8/EG) geregelt. Die meisten Konservierungsstoffe, die in WPR Verwendung finden, sind auch für kosmetische Mittel zugelassen. Die Obergrenzen für die Konzentration der Konservierungsstoffe richten sich ebenfalls nach der zulässigen Höchstkonzentration gemäß Kosmetikverordnung. (Hauthal 2007; Wagner 2010)

Die A.I.S.E.-PBO-Liste nennt keine Beispiele für Konservierungsstoffe, die schwer biologisch abbaubar sind. Eine Übersicht der in WPR eingesetzten Konservierungsstoffe geben A.I.S.E. (2005) und Hauthal (2007). Die WPR-Hersteller haben in den Fachgesprächen angegeben, dass die von ihnen in WPR verwendeten Konservierungsstoffe inhärent biologisch abbaubar sind. Häufig eingesetzte Konservierungsstoffe in WPR gehören zur Gruppe der Isothiazolinone: hier zu nennen sind Methylisothiazolinon, Chlormethylisothiazolinon und Benzisothiazolinon. Daneben wird auch Bronopol (2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol) als Konservierungsmittel in WPR eingesetzt. Sowohl die Isothiazolinone als auch Bronopol gelten als inhärent biologisch abbaubar und gehören somit nicht zu den PBOs.

Die jährlichen Verbrauchsmengen von Konservierungsstoffen werden vom IKW nicht abgefragt, sodass keine Zahlen zum Einsatz dieser Stoffgruppe in WPR-Produkten vorliegen. Da die Fachgespräche keine Hinweise auf den Einsatz von PBO-Konservierungsstoffen ergaben, wird diese Stoffgruppe nicht weiter im Detail (Mengeneinsatz und Verwendung in anderen Branchen) diskutiert.

4.2.1.16 Imidazoliniumderivate

Bei den auf der A.I.S.E.-PBO-Liste stehenden „Imidazoliniumderivaten“ handelt es sich um amphotere Tenside, die je nach saurem bzw. alkalischem Milieu Kationen bzw. Anionen bilden. Sie werden durch Aminierung von Fettsäuren bzw. Fettsäureestern gewonnen, wobei sich ihr Name von dem dabei in einem Zwischenschritt gebildeten Imidazolin-Ring herleitet.

Zur Gruppe der Imidazoliniumderivate gehören Alkylamphoacetate, Alkylamphopropionate und Alkyliminopropionate. Einige Verbindungen dieser Gruppe sind schwer biologisch abbaubar und gehören damit zu den PBO.

Imidazoliniumderivate, die als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, müssen entsprechend Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 vollständig biologisch abbaubar sein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass WPR heutzutage keine schwer abbaubaren Imidazoliniumderivate mehr enthalten. Diese Aussage wird seitens des IKW bestätigt (IKW, 22.11.2011). Gleiches gilt nach Auskunft des IHO für den I&I Sektor (IHO, 23.06.2010). Daher wird die Gruppe der Imidazoliniumderivate im Folgenden nicht weiter behandelt.

4.2.1.17 Benzotriazol und Derivate

Benzotriazol wird generell als Korrosionsinhibitor verwendet, der auf Metalloberflächen eine Schutzschicht ausbildet. Es wird bei WPR überwiegend in Haushalts-Maschinengeschirrspülmitteln als Schutzkomponente für Silberbesteck eingesetzt. Der Formulierungsanteil beträgt lt. Literatur 0,25-0,5%. Die Funktion „Silberschutz“ wird seit 2005 im Testprogramm der Stiftung Warentest für Maschinengeschirrspülmittel geprüft. Da ein Fehlen dieser Komponente zu einer Abwertung der Produkte im Test führt, haben viele WPR-Hersteller Benzotriazol als Silberschutzkomponente in ihre Maschinengeschirrspülmittel integriert. Daneben soll Benzotriazol auch als Korrosionsschutz für Edelstahlbesteck dienen. Zwar hängt Korrosion stark von der Güte des Materials ab, dennoch kann auch bei legiertem Stahl beim Maschinenspülen Lokalkorrosion auftreten. Im I&I-Bereich wird Benzotriazol – in sehr geringen Konzentrationen – als Buntmetallschutz eingesetzt. (Hauthal 2007; Henning 2006; IHO 2010)

4.2.1.18 EDTA (Säuren und Salze)

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gehört zur Gruppe der Aminopolycarboxylat-Komplexbildner und wurde in der Vergangenheit in WPR zur Bindung und Komplexbildung von Schwermetallionen eingesetzt, um Fleckenbildung durch entsprechende Ionen und die Zersetzung von Bleichmitteln in Maschinengeschirrspülmitteln und Reinigern zu verhindern („Bleichstabilisator“; Konzentrationen < 1%; Hauthal 2007; Wagner 2010).

Im Zuge der freiwilligen Vereinbarung „Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA“ von 1991 bzw. der Ergänzungserklärung von 2000 verpflichteten sich verschiedenste deutsche Industrieverbände (darunter IKW und IHO), auf den Einsatz von EDTA weitestgehend zu verzichten. In der Fachliteratur wird heute davon ausgegangen, dass EDTA in WPR-Haushaltsprodukten nicht mehr eingesetzt wird. Für gewerbliche Reiniger werden dagegen von EDTA-haltigen Formulierungen berichtet.

4.2.1.19 Butylhydroxytoluol (BHT)

Butylhydroxytoluol (BHT; 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol) ist ein lebensmittelrechtlich zugelassenes, extrem wasserunlösliches und leicht flüchtiges Antioxidans (BUA 1991; OECD SIDS 2002). In der älteren Literatur wird neben der Öl- und Kunststoffindustrie auch die Waschmittelindustrie als Einsatzbereich erwähnt (Römpf 1989, 537), wo es z.B. als Antioxidans für hydrophobe Additivformulierungen (u.a. bei wachsgedickten Schaumregulatoren) empfohlen wird (Procter & Gamble 1988). Aktuelle ÜbersichtsDarstellungen zu WPR-Inhaltsstoffen führen BHT allerdings nicht mehr an (Hauthal 2007; Henning 2006; Wagner 2010). Nach Ansicht der Mehrheit der befragten WPR-Hersteller wird BHT heute nicht mehr als Aktivsubstanz in WPR eingesetzt. Es kann aber in Spuren in Rohstoffen enthalten sein (vermutlich als Antioxidans in Duftstoffen/Parfümölen). Die Beimischung zu Duftstoffen/Parfümölen kann nach Auskunft von BHT-Herstellern in der Größenordnung von 100-200 ppm liegen. Zumindest ein direkt befragter WPR-Hersteller schloss den Einsatz von BHT als Aktivsubstanz nicht aus.

4.2.1.20 Organische Chlorbleichmittel

Di- und Trichlorisocyanursäure-Verbindungen sind schwer abbaubare organische Chlorbleichmittel (chlorierten Triazine) mit antimikrobieller Wirkung. Bei relativ geringer Löslichkeit im Wasser bilden diese Chlorisocyanurate hypochlorige Säure und Cyanursäure, zerfallen also bestimmungsgemäß beim Gebrauch. Wegen ihrer bleichenden und desinfizierenden Wirkung wurden sie in der Vergangenheit u.a. für Scheuer-, Reinigungs- und Geschirrspülmittel, als Wasserbehandlungsmittel u.ä. verwendet (Hauthal 2007; Römpf 1992).

4.2.1.21 Fluortenside

Unter Fluortensiden werden schwer abbaubare, teil- oder perfluorierte tensidische Verbindungen verstanden, die entsprechend Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 in

Wasch- und Reinigungsmitteln nicht eingesetzt werden dürfen. Sie finden sich in eher seltenen Fällen als Netzmittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung in Bodenpflegemitteln (Selbstglanzemulsionen) und wurden in der Vergangenheit auch in verschiedenen WPR-Produkten einschließlich Glasreinigern nachgewiesen (Nebenbestandteile mit Formulierungsanteilen zwischen < 0,01% und 1%; vgl. Hauthal 2007; Henning 2006; Poulsen et al. 2005).

4.2.2 Aktualität und Vollständigkeit der PBO-Liste

Die im Rahmen der Studie befragten Verbandsvertreter, WPR- und Rohstoff-Hersteller gaben an, dass die A.I.S.E.-PBO-Liste vollständig ist hinsichtlich der gelisteten Stoffgruppen bzw. Chemikalienklassen. Den Herstellern sind keine weiteren PBO-Stoffgruppen bzw. -Chemikalienklassen bekannt, die heute in WPR relevant wären. Dies gilt z.B. auch für schwer abbaubare Desinfektionsmittel. Veränderungen (d.h. Neuzugänge, Abgänge) finden auf der Ebene der Einzelstoffe (Ebene der Beispielstoffe in der A.I.S.E.-Liste) statt. Hier dürfte es sich in der Regel um Stoffmodifikationen im Zuge von Um- und Neuformulierungen handeln. Bei den in der Liste aufgeführten Beispielstoffen sind die befragten Unternehmensexperten der Ansicht, dass sie die mengenmäßig wichtigsten Vertreter der Stoffgruppen abdecken. Tabelle 3 gibt einen Überblick der in WPR eingesetzten und in der A.I.S.E.-Charter aufgeführten PBO-Stoffgruppen und Chemikalienklassen. Die kursiv dargestellten Vertreter sind nicht in der A.I.S.E.-PBO-Liste genannt, sondern wurden im Rahmen der Fachgespräche und Literaturrecherche als Beispielstoffe identifiziert und in der Tabelle ergänzt. Im Anschluss an die Tabelle werden zu einzelnen PBO-Stoffen / Stoffgruppen zusätzliche Erläuterungen gegeben.

Tabelle 3 Schwer abbaubare organische Inhaltsstoffe (PBOs) nach A.I.S.E.-Charter sowie deren Funktion und Einsatzbereich in WPR

PBO-Stoffgruppen/ Chemikalienklassen ^{a)}	Wichtige Vertreter/ Beispiele	Funktion in WPR	Einsatzbereich in WPR
Polymere			
Polycarboxylate (1)	Na-Salze von - Maleinsäure/Acrylsäure- Copolymeren - Acrylsäure- Homopolymeren <i>Sulfonierte Polyacrylate</i>	Enthärter / Gerüststoffe / Builder; Komplexbildner für Ca- und Mg-Ionen; Co-Builder; Komplexbildner und Dispergatoren; Vergrauungsinhibitoren	Phosphatfreie und – reduzierte Pulverwaschmittel; Maschinengeschirrspülmittel
Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate	Carboxymethylcellulose (CMC) Hydroxymethylcellulose Natriumcarboxymethylcellulose Cellulose, Carboxymethylether, Natriumsalz	Vergrauungsinhibitoren, die die Redeposition von Schmutz auf der Wäsche verhindern; Verdicker zur besseren Haftung der Produkte auf Flächen	Waschmittel; Reiniger wie z.B. Backofenreiniger

PBO-Stoffgruppen/ Chemikalienklassen ^{a)}	Wichtige Vertreter/ Beispiele	Funktion in WPR	Einsatzbereich in WPR
Polystyrolatex (2)	Polymerisiertes Styrolmonomer (= Polystyrol) Polystyrolatex	-	-
Polysiloxanpolymere (Silikone)	Polydimethylsiloxane Polydimethylcyclosiloxane Silikonderivate	Schaumregulator / Schauminhibitor / Entschäumer; Oberflächenpflege (Glanz, Schutz, Glätte); Benetzungsverbesserung	Entschäumer in Waschpulver und Bodenpflegemitteln; Auto-, Leder- und Möbelpflegemittel; Reinigungs- und Pflegemittel für Glaskeramik-Kochfelder.
Polyethylenglykole mit hohem MW (MW > 4.000)		Additive zur Erhöhung der Bruchfestigkeit und Oberflächenglätte stückförmiger Waschmittel (Formulierungshilfsstoffe, Konfektioniermittel); Löslichkeitsverbesserer	Maschinengeschirrspülmittel
Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere	2-Pyrrolidinon, 1-Ethenyl-, Homopolymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) Poly (N-vinyl-2-pyrrolidon)- poly (N-vinyl-imidazol) Poly 4-vinylpyridin-N-oxid	Farbübertragungsinhibitoren / Verfärbungsinhibitoren zur Verbesserung der Farbsicherheit (verhindern Schmutzdeposition auf der Wäsche)	Waschmittel, v.a. Colorwaschmittel
Nicht-ionische Terephthalat-Polymere (Schmutzentfernungspolymere)	Polyester (Schmutzentfernungspolymere) bis-(poly-ethoxyliertes) Poly-(1,2 Polypropylenterephthalat) Diethoxyliertes Poly (1,2 Propylenterephthalat)	Schmutzabweiser / Schmutzentfernungspolymere (Soil Release Polymere, SRP) führen bei synthetischen Fasern zu einer verbesserten Fett- und Ölentfernung während der Textilwäsche und verringern Redeposition von Schmutz auf den Fasern; Vergrauungsinhibitoren	Waschmittel
EO/PO-Blockpolymere** (3)		"Formulierungshilfsmittel"	Gewerbliche Waschmittel
Andere Homo- und Copolymere** (4)			
Paraffine (5)	Paraffinwachse Paraffinderivate	Schauminhibitoren (Schaumregulatoren/ Schaumhemmer); Oberflächenpflege (Glanz, Schutz, Glätte)	Waschmittel (Möbel) Pflegemittel

PBO-Stoffgruppen/ Chemikalienklassen ^{a)}	Wichtige Vertreter/ Beispiele	Funktion in WPR	Einsatzbereich in WPR
Stoffgruppen und individuelle Stoffe			
Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	Dimorpholinoartige optische Aufheller: Dinatrium 4,4'-bis ((4- Anilino-6-Morpholino- 1,3,5-Triazin-2-yl)ami- no)Stilben-2,2'-Disulfonat FWA-1 Disulphostyryl- Biphenylartige optische Aufheller (DBSP): Dinatrium 2,2'-((1,1'- Biphenyl)-4,4'-Diyldiviny- len)bis(Benzolsulfonat) FWA-5	Optische Aufheller, Weißmacher: Erzeugung eines strahlenden Weiß- tones der Wäsche	Universalwaschmittel bzw. Vollwaschmittel (Pulver und Flüssigwaschmittel)
Farbstoffe und Pigmente	al-Phthalocyanin- Verbindung Zinkphthalocyaninsulfonat	Dekoration; Verbesserung der Produktakzeptanz; Überdeckung der Eigenfärbung	Waschmittel (Pulver und Flüssigwaschmittel); Geschirrspülmittel (Hand-, Maschinen-); Haushaltsreiniger; Pfleagemittel
Phosphonate (Säuren und Salze)	Amino-tris(Methylen- Phosphonsäure) – AMTP; Tetrasodium (1- Hydroxyethylen- Bisphosphonat) – HEDP; Diethylentriamin penta (Methylenphosphonsäure) – DTPMP	Komplexbildner und (Bleich-) Stabilisatoren zur Bindung störender Schwermetall-Ionen; Verhinderung von Wäscheinkrustation; Wasserenthärter, Ionenaustauscher	Waschmittel, Maschinen- geschirrspülmittel, Oberflächenreiniger; Reiniger im I&I Bereich
Duftstoffe		Verbesserung der Pro- duktakzeptanz; Überdeckung des Eigengeruchs der Waschlauge, Duftübertragung auf Reinigungsgut	Waschmittel (Pulver und Flüssigwaschmittel); Geschirrspülmittel (Hand-, Maschinen-); Haushaltsreiniger; Pfleagemittel
Konservierungsstoffe**(6)		Produktkonservierung bzw. Verbesserung der Haltbarkeit v.a. wasserhaltiger Produkte	Wasserhaltige Reinigungs- und Pfleagemittel, die nicht selbstkonservierend sind: z.B. Flüssigwaschmittel; Handgeschirrspülmittel
Imidazoliumderivate	<i>Alkylamphoacetates,</i> <i>Alkylamphopropionates,</i> <i>Alkyliminopropionates</i>	Verträglichkeits- und löslichkeitsvermittelnde Agenzien, amphotere oder zwitterionische Tenside	Stark saure und alkalische Haushaltsreiniger
Benzotriazol und Derivate		Korrosionsinhibitoren (Silberschutz)	Maschinengeschirrspül- mittel
EDTA (Säuren und Salze) (7)		Komplexbildner und (Bleichmittel-) Stabilisa- toren	Spezialreiniger im I&I Bereich

PBO-Stoffgruppen/ Chemikalienklassen ^{a)}	Wichtige Vertreter/ Beispiele	Funktion in WPR	Einsatzbereich in WPR
Butylhydroxytoluol (BHT)		Stabilisator in Duftstoffen/Parfümölen Antioxidans für hydrophobe Additivformulierungen (z.B. wachsgedieselte Schaumregulatoren)	
Organische Chlorbleichmittel	Natriumdichlorisocyanurat, Trichloroisocyanuransäure	Bleichmittel	
Fluortenside (8)		Verlaufs- und Netzmittel	Bodenpflegemittel

** Mit Ausnahme der Vertreter, die außerhalb der PBO-Definition liegen.

a) Die Zahlen in Klammern geben Hinweis auf zusätzliche Erklärungen im nachfolgenden Text.

- (1) Bei den Polycarboxylaten wurden seitens der Hersteller sulfonierte Polyacrylate (Acrylic/Sulfonic Copolymer) als Neuentwicklung genannt, die vor allem bei Maschinengeschirrspülmitteln in Multifunktionsstabs eingesetzt werden. Sulfonierte Polyacrylate gelten als leistungsfähiger als die typischen Acrylsäure/Maleinsäure Copolymere (Reduktion der Einsatzmenge um bis zu 1/3 bei gleicher Leistung/Funktion). Da der Markt für Maschinengeschirrspülmittel deutlich kleiner ist als der Waschmittelmarkt, bleibt der Anteil der neuentwickelten Polycarboxylate an der Gesamteinsatzmenge jedoch verhältnismäßig gering. Zudem sind sulfonierte Polyacrylate im Vergleich zu den traditionellen Polycarboxylaten relativ teuer. Sie werden daher fast nur in „Premiumprodukten“ eingesetzt.
- (2) Polystyrolatex bzw. polymerisiertes Styrolmonomer (= Polystyrol) wird laut Auskunft der befragten WPR-Hersteller in Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln nicht in Form eines Homopolymers verwendet. Es werden aber Styrol/Acrylat-Copolymere u.a. als Trübungsmitteldispersionen für WPR eingesetzt.
- (3) Niederpolymere EO/PO-Blockpolymere (schwach schäumende, nichtionische Tenside, keine PBO, leicht biologisch abbaubar) werden vor allem in Maschinengeschirrspülmitteln eingesetzt, z.T. auch als Alternativen zu Polysiloxanpolymeren (Silikone) in WPR. Höherpolymere, schwer abbaubare EO/PO-Blockpolymere mit nicht-tensidischer Funktion finden dagegen neuerdings als „tensidsparende Formulierungshilfsmittel“ bei Formulierungen für niedrige Waschttemperaturen Verwendung.
- (4) Laut Aussage der WPR-Hersteller werden keine anderen Homo- und Copolymere als die bereits in der A.I.S.E.-Liste aufgeführten in WPR verwendet.
- (5) Laut Floyd (2006) sind die typischerweise in Detergenzien eingesetzten n-Paraffine mit Kettenlängen von C10 (n-Decan) bis C16 (n-Hexadecan) leicht biologisch abbaubar. Dies wird durch neuere Aussagen (Sasol 2010) bestätigt, wohingegen die länger-kettigen Paraffinwachse (Kettenlänge > C20) PBO-Charakter haben.

- (6) Die WPR-Hersteller setzen nach ihren Angaben in erster Linie Konservierungsmittel der Gruppe Isothiazolinone in ihren Produkten ein. Dazu zählen 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on, 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazol-3-on. Diese synthetischen Konservierungsmittel gelten als inhärent biologisch abbaubar und fallen damit nicht unter die Gruppe der PBOs.
- (7) EDTA ist in Deutschland bei WPR-Produkten für den Haushaltsbereich weitestgehend substituiert, wird aber in I&I-Produkten noch eingesetzt. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf Verwendungen in industriellen Reinigungsmitteln, die außerhalb der von IKW und IHO repräsentierten Unternehmen formuliert werden.
- (8) Fluortenside werden in Wasch- und Reinigungsmitteln in Deutschland nicht eingesetzt, in sehr geringem Umfang als Netzmittel in Bodenpflegemitteln.

Neben den Fachgesprächen mit Herstellern lieferte auch eine Auswertung der Inhaltsstoffangaben verschiedener WPR-Produkte mehrerer Hersteller Informationen über die Verwendung von PBOs in Haushalts-WPR. Hersteller von Haushalts-WPR sind nach Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 verpflichtet, auf einer Website ein Verzeichnis der einzelnen Inhaltsstoffe jedes ihrer Produkte zur Verfügung zu stellen. Im Rahmen eines „PBO-Screenings“ wurden Produkte der Kategorien Maschinen- und Handgeschirrspülmittel, Pulver- und Flüssigwaschmittel, Weichspüler und Haushaltsreiniger der Unternehmen Procter & Gamble, Henkel, Fit GmbH und Werner & Mertz hinsichtlich der enthaltenen PBOs ausgewertet.⁹ Dieses Screening kann zwar kein vollständiges Bild über den PBO-Einsatz in Haushalts-WPR geben. Es liefert aber doch einen Überblick, welche PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe in welchen Produktkategorien typischerweise eingesetzt werden und bestätigt die in Tabelle 3 genannten Einsatzbereiche.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 für die Produktkategorien zusammengefasst und in Tabelle 42 bis Tabelle 47 (im Anhang) nach den einzelnen Herstellern aufgeschlüsselt.

Tabelle 4 „PBO-Screening“ in Haushalts-Wasch- und Reinigungsmitteln basierend auf Inhaltsstoffangaben im Internet

Stoffgruppe	Substanz	MGSM	HGSM	PWM	FWM	WS	R
Polycarboxylate	Sodium Acrylic Acid/Maleic Acid (MA) Copolymer	X		X			
	Poly Acrylic Acid Copolymer, Sodium Salt	X					
	Sodium Polyacrylate	X		X			
	Acrylic Acid Copolymer / Acryl Copolymer / Polyacrylat kationisch / Acrylic polymer	X		X	X	X	
	Acrylic/Sulfonic Copolymer	X					
	Styrene/Acrylates Copolymer		X		X		X
	Polymethyl methacrylate						X

⁹ Die Unternehmen wurden ausgewählt, weil sie ein breites Produktspektrum abdecken.

Stoffgruppe	Substanz	MSGM	HGSM	PWM	FWM	WS	R
CMC und sonstige Cellulosederivate	Carboxymethylcellulose (CMC), Cellulose, Cellulose Gum	X		X			X
Polysiloxanpolymere (Silikone)	Phenylpropyl ethyl methicone			X			
	Organo-modified Polysiloxane	X					X
Nicht-ionisches Terephthalat-Polymer (Schmutzentfernungspolymere)	Polypropylene Terephthalate			X	X		
	Polyethylene Terephthalate / Sulfonated Polyethylene Terephthalate			X	X		
Farbübertragungsinhibitoren	PVP; PVP/PVI (Vinylpyrrolidon / Vinylimidazol Copolymer);			X	X		X
	PVNO (Poly-4-Vinylpyridine-N-Oxide)			X	X		
Optische Aufheller	<i>Keine Angabe</i>			X	X		
Phosphonate	Heptanatriumtrihydrogen[[bis[2-[bis(phosphonatomethyl)amino]ethyl]amino]methyl]phosphonat (Heptasodium DTPMP)	X		X	X		X
	Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate (Na-DTPMP)			X	X		X
	Tetrasodium Etidronate / Disodium Etidronate / Etidronic Acid sodium salt (1-Hydroxyethane-1,1-diyl)diphosphonic acid disodium salt (HEDP)	X		X	X	X	X
Polyethylenglykol	Polyethylenglykol MG 4000	X		X	X		X
	PEG-75 ¹⁰	X		X			
	PEG-80	X		X			X
	PEG-90; MW 4000	X					
	PEG-135; MW 6000	X					
	PEG-14M (=PEG-14000)	X		X			
Duftstoffe	Parfum	X	X	X	X	X	X
Farbstoff	Colorant	X	X	X	X	X	X
Paraffine				X			X
Benzotriazol		X					

(MSGM: Maschinengeschirrspülmittel; HGSM: Handgeschirrspülmittel PWM: Pulverwaschmittel; FWM: Flüssigwaschmittel; WS: Weichspüler; R: Reiniger)

Im Rahmen eines Fachgespräches mit Mitgliedsfirmen des IHO (Frankfurt, 23.06.2010) wurde von den teilnehmenden Experten angegeben, dass die folgenden PBO-Stoffe bzw. -Stoffgruppen heute nicht mehr in WPR für den I&I Sektor eingesetzt werden:

¹⁰ Anzahl der durchschnittlich enthaltenen Ethylenglycol-Monomere; PEG mit mehr als 50 Ethylenglycol-Monomeren gelten als schwer biologisch abbaubar.

- EDTA im Bereich „Institutional“ (d.h. Großküche und Gebäudereinigung) und Wäscherei,
- Polystyrollatex,
- Polyethylenglykole mit hohem MW (MW > 4.000),
- EO/PO-Blockpolymere,
- Polyvinylpyrrolidon (PVP),
- Benzotriazol,
- Fluortenside,
- BHT,
- Nichtionische Terephthalate,
- Imidazoliniumderivate.

4.2.3 Daten zu Ökotoxikologie und Umwelteigenschaften

Die durch Fachgespräche sowie Literaturlauswertung gewonnenen Daten und Informationen zu den PBO-Stoffgruppen und Einzelstoffen sind in Tabelle 48 (im Anhang) zusammengestellt. Die Tabelle enthält Informationen und Daten zu folgenden Aspekten:

- Stoffgruppen,
- Beispielstoffe aus der A.I.S.E.-Liste,
- PBT-Einschätzung (soweit Informationen in Literatur vorhanden),
- biologische Abbaubarkeit,
- Bioakkumulationspotential,
- ökotoxikologische Eigenschaften,
- Kennzeichnung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008¹¹.

Die Einstufung eines Stoffes als gewässergefährdend erfolgt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 auf Basis der in Tabelle 49 (im Anhang) genannten Kriterien. Vereinfacht ausgedrückt lässt sich sagen, dass Stoffe als gewässergefährdend betrachtet werden müssen, wenn ihr LC/EC/IC50-Wert < 100 mg/L beträgt und sie nicht schnell abbaubar¹² sind und/oder der experimentell bestimmte BCF ≥ 500 oder log Kow ≥ 4 ist. Diese Einstufung gilt allerdings nicht, wenn die NOEC-Werte für chronische Toxizität > 1 mg/L betragen. Diejenigen Stoffe, für die LC/EC/IC50-Werte < 100 mg/L bestimmt wurden, sind in Tabelle 48

¹¹ Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.

¹² Verordnung (EG) Nr. 1272/2008: Eine Möglichkeit zum Nachweis einer „schnellen Abbaubarkeit“ besteht im Bioabbaubarkeits-Screeningtest, bei dem bestimmt wird, ob ein organischer Stoff „leicht biologisch abbaubar“ ist.

fett hervorgehoben. Für einige dieser Stoffe liegen NOEC-Werte > 1 mg/L vor, so dass diese Stoffe im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 nicht als gewässergefährdend betrachtet werden.

Die Auswertung der vorliegenden ökotoxikologischen Daten zeigt, dass von den folgenden PBO-Stoffen eine potentielle Gewässergefährdung ausgehen kann:

- Disulphostyryl-Biphenylartige optische Aufheller (DBSP): Dinatrium 2,2'-((1,1'-Biphenyl)-4,4'-Diyldivinylen)bis(Benzolsulfonat) (= FWA-5),
- Tetrasodium (1-Hydroxyethylendiphosphonat) HEDP,
- Duftstoffe: (hier: Daten für Camphen, 2-Pinene, d-Limonene),
- Butylhydroxytoluol (BHT),
- Organische Bleichmittel,
- C10 und C14 n-Paraffine (es liegen keine chronischen Daten vor),
- Benzotriazol und Derivate (es liegen keine chronischen Daten vor).

Daneben wurden für folgende weiteren PBO-Stoffe LC/EC/IC50-Werte < 100 mg/L (bzw. sogar < 10 mg/L und < 1 mg/L) ermittelt, wobei für diese Stoffe aber in chronischen Tests NOEC-Werte > 1 bestimmt wurden:

- Dimorpholinoartige optische Aufheller: Dinatrium 4,4'-bis ((4-Anilino-6-Morpholino-1,3,5-Triazin-2-yl)amino)Stilben-2,2'-Disulfonat (= FWA-1),
- Amino-tris(Methylen-Phosphonsäure) ATMP,
- Diethylentriamin penta (Methylenphosphonsäure) DTPMP,
- EDTA,
- Polycarboxylat Acrylsäure-Homopolymer (P-AA).

Es ist anzumerken, dass bisher von den in Tabelle 48 (im Anhang) gelisteten PBO-Stoffen nur d-Limonene, Natriumdichlorisocyanurat und Octamethylcyclsiloxan gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 als gewässergefährdend eingestuft worden sind, wobei letzteres laut Herstellern nicht in WPR eingesetzt wird.

4.3 Mengenbetrachtung zu den schwer abbaubaren Inhaltsstoffen in WPR

4.3.1 Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe in WPR

Auf EU-Ebene berichten die Mitgliedsunternehmen der A.I.S.E.-Charter jährlich die „gekauften Chemikalienmengen (gemäß der PBO-Liste der Charter) in Gewicht (Tonnen)“. Dabei werden die Verbrauchsmengen aller PBOs in der EU27 + Island, Norwegen und Schweiz zusammengefasst und als eine aggregierte Zahl (angegeben in Tonnen) an A.I.S.E. berichtet. A.I.S.E. veröffentlicht den Verbrauch der PBO-Chemikalien seiner Charter-Mitgliedsunternehmen im jährlichen Nachhaltigkeitsbericht. Der PBO-Verbrauch wird ausgedrückt in „kg of PBO chemicals, according to the Charter PBO-list, purchased per tonne of production“. Eine Aufschlüsselung der PBO-Verbrauchsmengen in einzelne Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe liegt A.I.S.E. nicht vor und wird nicht veröffentlicht.

In Deutschland erhebt der IKW jährlich Daten über die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Haushaltsbereich inklusive der Einsatzmengen von PBOs¹³. Die IKW-Erhebungen erfolgen nur zu Stoffgruppen (z.B. Polycarboxylaten), nicht zu Einzelstoffen. Die erhobenen Daten zu den Einsatzmengen werden unter anderem im IKW-Nachhaltigkeitsbericht veröffentlicht.

Wie bereits dargelegt umfasst die IKW-Datenerhebung eine Reihe von Stoffgruppen nicht, die auf der A.I.S.E.-Liste als PBO genannt werden (Abschnitt 4.3.1.2). Die IKW-Erhebung erfasst einige Stoffgruppen, die sowohl PBO- wie Nicht-PBO enthalten, komplett, unterscheidet bei diesen Stoffgruppen also nicht zwischen biologisch leicht oder inhärent abbaubaren Vertretern und schwer abbaubaren Stoffen. In diesen Fällen wird die Menge der PBOs daher überzeichnet. Dies gilt für Paraffine, Farbstoffe sowie Duftstoffe/Parfümöle. In den im Rahmen dieser Studie durchgeführten Mengenbetrachtungen für 2008/2009 (Abschnitt 4.4) wird diese Aufgliederung für die genannten Stoffgruppen berücksichtigt.

Tabelle 5 zeigt die Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland für die Jahre 2001 bis 2008 nach Angaben des IKW. Die Angabe zu Benzotriazol (einmalige Abfrage für 2008) wurde bisher nicht veröffentlicht.

¹³ Die IKW-Erhebung bezieht sich auf Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel, die in Deutschland für Privatverbraucher vermarktet werden. Es handelt sich um eine Absatzstatistik für den deutschen Markt, nicht um eine Produktionsstatistik. Import- oder Exportüberschüsse sind nach Angaben des IKW in den PBO-Meldungen der Unternehmen bilanziert. Importe von Produkten ausländischer, dem IKW nicht angehörender Hersteller fallen ebenso wie der Inlandsabsatz von Nicht-Mitgliedern des IKW unter die geschätzten 5% fehlende Marktabdeckung. Es sind bei Einrechnung dieser 5% demnach keine zusätzlichen PBO-Mengen in Haushalts-WPR anzunehmen, die auf dem deutschen Markt abgesetzt werden.

Tabelle 5 Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland 2001-2008 (IKW 2009)

Stoffgruppe / Einzelstoff	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
	[Tonnen]							
Polycarboxylate	12.800	11.575	12.386	11.223	11.576	12.089	14.356	14.889
Carboxymethylcellulose	2.300	2.223	2.144	1.870	1.866	3.232	3.737	3.583
Farbübertragungsinhibitoren	400	439	428	400	459	610	669	450
Soil repellents (Schmutzabweiser)	600	954	970	887	1.233	1.050	1.421	1.240
Paraffine	1.900	1.996	1.790	1.622	1.385	1.729	2.375	1.919
Optische Aufheller	500	438	447	361	348	426	446	438
Farbstoffe	100	99	101	143	76	109	118	124
Phosphonate	2.700	2.850	2.938	2.974	3.207	4.095	4.043	3.887
Duftstoffe / Parfümöle	5.100	5.866	6.067	6.948	5.930	6.830	8.020	8.352
Silikone	k.A.	k.A.	192	223	343	409	386	379
Benzotriazol	k.A.	137						
Summe	26.400	26.440	27.463	26.651	26.423	30.579	35.571	35.398

k.A.: keine Angabe

Die Recherchen zu Mengenströmen der in WPR vorkommenden PBO haben gezeigt, dass es für die Bestimmung der in Haushalts-WPR eingesetzten PBO-Mengen keine genauere Quelle als die IKW-Erhebung gibt, da Rohstoff-Hersteller und -Handel die Mengenströme jeweils nur partiell kennen und die Gesamtmengen nach Verbrauchssektoren schätzen müssen. Dies gilt auch für die verfügbaren Marktstudien zu einzelnen PBO-Gruppen.

Die IKW-Angaben sind jedoch in verschiedener Hinsicht nicht vollständig und müssen entsprechend ergänzt werden. Außerdem erfassen sie bestimmungsgemäß die PBO-Mengen in WPR für den I&I-Bereich nicht (siehe Kapitel 2.2).

4.3.1.1 Ergänzte IKW-Zahlen

Da die IKW-Mitgliedsfirmen laut Aussage des IKW einen Umsatzanteil an den in Deutschland für den Haushaltssektor vermarkteten Produktpackungen von Wasch- und Reinigungsmitteln von ca. 95% haben, wird die Gesamtmenge der in Tabelle 5 aufgelisteten PBOs auf 100% hochgerechnet. Demnach ergibt sich für 2008 eine Einsatzmenge der vom IKW abgefragten PBO-Stoffgruppen von

$$35.398 \text{ t} \times 100 / 95 = \mathbf{37.261 \text{ t}}$$

für den gesamten Markt an Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für private Haushalte in Deutschland.

4.3.1.2 Einsatzmengen der nicht vom IKW abgefragten PBOs

Eine Reihe der in der A.I.S.E.-Liste aufgeführten PBOs wird vom IKW im Rahmen der jährlichen Verbrauchsmengenstatistik nicht abgefragt, obwohl zumindest einige dieser PBOs in WPR im Haushaltsbereich in Deutschland eingesetzt werden. Für die nicht vom IKW abgefragten PBOs liegen bisher keine öffentlich zugänglichen Daten zu den Einsatzmengen in WPR im Haushaltsbereich vor.

Die vom IKW abgefragte Inhaltsstoff- bzw. PBO-Liste ist in ihrer Zusammensetzung historisch bedingt. Sie wird nicht regelmäßig aktualisiert und seit 2004 sind keine neuen Stoffe in die IKW Liste aufgenommen worden. Eine Umfrage bei den 10 Mitgliedern des Fachausschusses Waschmittel des IKW¹⁴ hat ergeben, dass zumindest einzelne der befragten Mitgliedsunternehmen die Verwendung der folgenden PBO-Stoffgruppen/Stoffe nicht definitiv ausschließen (es wurde explizit nach schwer abbaubaren Stoffen gefragt):

- EO/PO-Blockpolymere,
- Organische Bleichmittel (inklusive chloriertes Isocyanurat),
- Butylhydroxytoluol,
- PEG (MG >4000),
- Styrol/Acrylat-Copolymere.

Im Nachgang zu dieser Umfrage hat der IKW die Einsatzmengen dieser PBO-Stoffgruppen/Stoffe bei den Mitgliedern des Fachausschusses Waschmittel für 2009 abgefragt und die Daten für die vorliegende Studie zur Verfügung gestellt (Tabelle 6).

Der Umsatzanteil der im Fachausschuss Waschmittel vertretenen Unternehmen an den in Deutschland für den Haushaltssektor vermarkteten WPR wurde auf Basis von IKW-Informationen grob abgeschätzt und die zusätzlich abgefragten Einsatzmengen auf 100% hochgerechnet (Tabelle 6).

¹⁴ Die Abfrage erfolgte über den IKW. Eine Gesamtabfrage bei allen IKW-Mitgliedern war nicht möglich. Die 10 Fachausschuss-Mitglieder decken lt. IKW rd. 85% des Haushalts-WPR-Umsatzes in Deutschland ab, darunter den Bereich Waschmittel fast vollständig.

Tabelle 6 Zusätzlich abgefragte Einsatzmengen von PBOs in WPR für den Privathaushalt in Deutschland in 2009 [Die Daten basieren auf einer Umfrage bei den Mitgliedern des Fachausschusses Waschmittel des IKW; IKW 22.10.2010]

Stoffgruppe / Einzelstoff	Einsatzmenge 2009 [Tonnen]	
	Angabe FA Waschmittel (% Marktabdeckung der befragten Unternehmen)	Extrapolation auf Gesamt WPR-Markt
Polyethylenglycol (PEG) mit mittlerer Molekülmasse > 4000	734 (95%)	773
Styrol/Acrylat-Copolymere	292 (85%)	344
EO/PO Blockpolymere	32,5 (100%)	32,5
Butylhydroxytoluol	5,6 (85%)	6,6
organische Bleichmittel (inklusive Isocyanurat)	0	0
Summe	1.064	1.156

Bei den organischen Bleichmittel (inklusive Isocyanurat) hat sich gezeigt, dass diese von den befragten Unternehmen nicht mehr eingesetzt werden.

Von den besonders für den Haushaltsbereich produzierenden und im Rahmen dieser Studie direkt befragten WPR-Herstellern hat zumindest ein Unternehmen bestätigt, aktuell noch EDTA einzusetzen, ohne allerdings Verbrauchsmengen zu nennen. Für den Haushaltsbereich werden daher, da keine empirischen Daten vorliegen, als Restverwendungsmenge pauschal 5 t EDTA angenommen (ca. 25% des Wertes von 2002).

Insgesamt ergibt sich somit für den Einsatz von PBOs in Wasch- und Reinigungsmitteln für private Haushalte in Deutschland eine Gesamtmenge von

- ca. 37.261 t/a (vgl. Abschnitt 4.3.1.1)
- + ca. 1.156 t/a (vgl. Tabelle 6)
- + ca. 5 t/a (s.o.)
- = **ca. 38.422 t/a.**

Dies sind ca. 8% mehr als vom IKW in seinem Nachhaltigkeitsbericht (IKW 2009) berichtet.

4.3.1.3 Einsatzmengen im I&I-Bereich

Die Einsatzmengen von PBOs in Detergenzien für den I&I-Bereich werden vom IKW nicht erfasst (vgl. Abschn. 2.2) und sind somit in Tabelle 5 nicht berücksichtigt. Der IHO, der Verband der Hersteller von WPR für den I&I-Bereich, hat bisher PBO-Einsatzmengen in Detergenzien für den I&I-Bereich nicht erhoben. Daher sind für die zurückliegenden Jahre keine PBO Verbrauchszahlen für den I&I-Bereich in Deutschland verfügbar.

Im Rahmen eines Fachgespräches mit Experten des IHO (Frankfurt, 23.06.2010; vgl. IHO 2010) wurden die jährlichen Einsatzmengen an PBOs in I&I-Produkten für den deutschen Markt abgeschätzt (siehe Tabelle 7). Demnach liegt die Einsatzmenge an PBOs im I&I-Bereich bei **ca. 5.231 t/a**, wobei die Polycarboxylate den weitaus höchsten Anteil von > 50%

ausmachen. Bei den Zahlen ist zu beachten, dass es sich im Gegensatz zu den vom IKW für den Haushaltsbereich erhobenen Verbrauchsdaten nur um eine grobe Abschätzung des Gesamtmarktes seitens der befragten IHO-Mitgliedsfirmen handelt.

Tabelle 7 Geschätzte Einsatzmengen schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln im I&I-Bereich in Deutschland 2008/2009 (IHO 2010)

Stoffgruppe	Einsatzmenge im I&I-Bereich [Tonne/Jahr]
Polycarboxylate	2.500
Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate	250
Polyacrylat	280
Styrol / Acrylat Polymere	70
Polysiloxanpolymere (Silikone)	100
Polyethylenglykole (MW >4.000)	k.E.
Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere	2
Nicht-ionische Terephthalat-Polymere (Schmutz-entfernungspolymere)	k.E.
EO/PO-Blockpolymere	k.A.
Paraffine	ca. 404 (20% der in Haushalts-WPR eingesetzten Menge)
Wachse (z.B. Polyethylen- und Carnaubawachse) ^{a)}	50
Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	ca. 90 (20% der in Haushalts-WPR eingesetzten Menge)
Farbstoffe und Pigmente	k.A.
Phosphonate	ca. 818 (20% der in Haushalts-WPR eingesetzten Menge)
Duftstoffe	ca. 580 (7% der in Haushalts-WPR eingesetzten Menge)
Konservierungsstoffe	k.A.
Imidazoliumderivate	k.E.
Benzotriazol und Derivate	ca. 1,4
EDTA	35
Butylhydroxytoluol (BHT)	k.E.
Organische Chlorbleichmittel	50
Fluortenside	0,3
Summe	ca. 5.231 t/a

k.A.: keine Angabe seitens der befragten IHO-Mitgliedsfirmen

k.E.: Lt. befragter IHO-Mitgliedsfirmen kein Einsatz in I&I-Produkten

a) Einsatz in Pflegemitteln für periodisch zu entfernende Fußbodenbeschichtungen, hier nicht näher betrachtet.

4.3.1.4 Gesamtverbrauch von PBOs in der WPR-Branche

Für den Gesamtverbrauch von PBOs in der WPR-Branche ergibt sich aus den ergänzten IKW-Verbrauchsmengen und den grob abgeschätzten Einsatzmengen im I&I-Bereich insgesamt eine Menge von $38.422 \text{ t/a} + 5.231 \text{ t/a} = 43.653 \text{ t/a}$ (88% Haushalts-WPR, 12% I&I-Sektor). Diese Gesamtmenge an PBO in WPR liegt um ca. 23% über den Angaben des IKW für den Haushaltsbereich.

4.3.2 Entwicklung der PBO-Einsatzmengen in Deutschland

Die Entwicklung der Einsatzmengen der schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffe in WPR für den Privathaushalt in Deutschland ist in Tabelle 5 für den Zeitraum 2001 bis 2008 zusammengefasst. Wie oben ausgeführt erfasst die IKW-Erhebung auch Stoffgruppen, die sowohl PBO wie Nicht-PBO enthalten (Paraffine, Farbstoffe sowie Duftstoffe/Parfümöle).

Die Trendanalyse kann sich nur auf die IKW-Daten stützen, da für den I&I-Bereich keine vergleichbaren Angaben vorliegen. Die Daten belegen für den Zeitraum 2001 bis 2008 einen deutlichen Anstieg der PBO-Einsatzmenge im Haushaltsbereich um > 30%.

Die nachstehende Mengenbetrachtung bezieht sich in erster Linie auf die Ursachen für den Anstieg der PBO-Einsatzmenge in WPR für den Haushaltsbereich.

Auf Basis der Zahlen in Tabelle 5 wurden die prozentualen Anstiege der Einsatzmengen der einzelnen PBO-Stoffgruppen im Jahr 2005 – dem Jahr mit dem geringsten Verbrauch – im Vergleich zu 2001, im Jahr 2008 im Vergleich zu 2005 und im Jahr 2008 im Vergleich zu 2001 berechnet, um den Zeitraum des Anstiegs näher einzugrenzen.

Die Ergebnisse in Tabelle 8 zeigen, dass die Einsatzmengen aller vom IKW abgefragten PBOs im Zeitraum 2001 bis 2008 angestiegen sind mit Ausnahme der Paraffine und der optischen Aufheller. Den stärksten prozentualen Zuwachs verzeichnen dabei Carboxymethylcellulose (56%), Schmutzabweiser (soil repellents; 107%) und Duftstoffe (64%). Der Zeitraum der Zunahme unterscheidet sich jedoch bei den einzelnen PBO-Stoffgruppen: Während die Einsatzmengen von Farbübertragungsinhibitoren und Schmutzabweisern vor allem von 2001 bis 2005 angestiegen sind, verzeichnet man für Polycarboxylate, Carboxymethylcellulose, Farbstoffe und Silikone einen Anstieg erst im Zeitraum 2005-2008. Phosphonate und Duftstoffe sind von 2001 bis 2008 nahezu kontinuierlich angestiegen, wobei bei den Phosphonaten im Jahr 2008 eine leicht rückläufige Tendenz festzustellen ist. Die Einsatzmenge von Paraffinen und optischen Aufhellern war von 2001 bis 2005 rückläufig und stieg danach wieder auf das Ausgangsniveau von 2001 an.

Die Gesamtmenge der eingesetzten PBOs war zwischen 2001 und 2005 nahezu konstant, um dann bis 2008 um 34% zuzunehmen. Eine Zunahme der Gesamteinsatzmenge ist auch dann gegeben, wenn Stoffgruppen wie Silikone und Benzotriazol nicht berücksichtigt werden, die erst im Jahr 2003 bzw. 2008 zum ersten Mal erhoben worden sind. Wenn Duft- und Farbstoffe, die nur zum Teil zu den schwer abbaubaren organischen Stoffen zu rechnen

sind, bei der Erhebung unberücksichtigt bleiben, zeigt sich dennoch ein Anstieg der PBO-Verbrauchsmenge im Gesamtzeitraum 2001 - 2008 von ca. 25%.

Eine entsprechende graphische Darstellung der Entwicklung der Einsatzmengen einzelner PBO-Stoffgruppen ist in Anhang 6.3 zu finden.

Dieser Zuwachs kann nicht allein auf ein allgemeines Umsatzwachstum bei WPR zurückgeführt werden, denn neben dem Wachstum der absoluten Einsatzmenge der PBOs in WPR ist auch deren prozentualer Anteil an der Gesamtmenge der Inhaltsstoffe von 4,4% im Jahr 2005 auf 5,5% im Jahr 2007 gestiegen (Tabelle 9). Ähnlich wie bei den Gesamteinsatzmengen zeigt sich dieser relative Bedeutungszuwachs der PBOs in WPR auch dann, wenn Stoffgruppen wie Silikone und Benzotriazol sowie Duft- und Farbstoffe in der Erhebung nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 8 Einsatzmengen biologisch schwer abbaubarer organischer Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland 2001-2008 (IKW 2009)

Stoffgruppe / Einzelstoff	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2005 (ggü. 2001)	2008 (ggü. 2005)	2008 (ggü. 2001)
	[Tonnen]								[Zuwachs/Abnahme in %]		
Polycarboxylate	12.800	11.575	12.386	11.223	11.576	12.089	14.356	14.889	90,4	128,6	116,3
Carboxymethylcellulose	2.300	2.223	2.144	1.870	1.866	3.232	3.737	3.583	81,1	192,0	155,8
Farbübertragungsinhibitoren	400	439	428	400	459	610	669	450	114,8	98,0	112,5
Soil repellents	600	954	970	887	1.233	1.050	1.421	1.240	205,5	100,6	206,7
Paraffine	1.900	1996	1790	1622	1.385	1.729	2.375	1.919	72,9	138,6	101,0
Optische Aufheller	500	438	447	361	348	426	446	438	69,6	125,9	87,6
Farbstoffe	100	99	101	143	76	109	118	124	76,0	163,2	124,0
Phosphonate	2.700	2.850	2.938	2.974	3.207	4.095	4.043	3.887	118,8	121,2	144,0
Duftstoffe / Parfümöle	5.100	5.866	6.067	6.948	5.930	6.830	8.020	8.352	116,3	140,8	163,8
Silikone	k.A.	k.A.	192	223	343	409	386	379		110,5	
Benzotriazol	k.A.	137									
Summe	26.400	26.440	27.463	26.651	26.423	30.579	35.571	35.398	100,1	134,0	134,1
in % von 2001	100,0	100,2	104,0	101,0	100,1	115,8	134,7	134,1			
Summe ohne Silikone und Benzotriazol ^{a)}	26.400	26.440	27.271	26.428	26.080	30.170	35.185	34.882	98,8	133,8	132,1
in % von 2001	100,0	100,2	103,3	100,1	98,8	114,3	133,3	132,1			
Summe ohne Silikone, Benzotriazol und Duftstoffe/Parfümöle	21.300	20.574	21.204	19.480	20.150	23.340	27.165	26.530	94,6	131,7	124,6
in % von 2001	100,0	96,6	99,5	91,5	94,6	109,6	127,5	124,6			
Summe ohne Silikone, Benzotriazol, Duftstoffe/Parfümöle und Farbstoffe	21.200	20.475	21.103	19.337	20.074	23.231	27.047	26.406	94,7	131,5	124,6
in % von 2001	100,0	96,6	99,5	91,2	94,7	109,6	127,6	124,6			

k.A.: keine Angabe; ^{a)}: erst ab 2003/2008 erfasst; ggü.: gegenüber

Tabelle 9 Anteil der schwer biologisch abbaubarer Inhaltsstoffe in Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für den Privathaushalt in Deutschland 2001-2008 (IKW 2009)

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
	[Tonnen]							
Einsatzmenge der wichtigsten Inhaltsstoffe in WPR (ohne Benzotriazol) ^{a)}	635.950	588.821	478.252	489.462	596.146	637.354	651.111	b)
Einsatzmenge PBOs	26.400	26.440	27.463	26.651	26.423	30.579	35.571	35.398
in % aller Inhaltsstoffe	4,2	4,5	5,7	5,4	4,4	4,8	5,5	-
Einsatzmenge PBOs (ohne Benzotriazol und Silikone)	26.400	26.440	27.271	26.428	26.080	30.170	35.185	34.882
in % aller Inhaltsstoffe	4,2	4,5	5,7	5,4	4,4	4,7	5,4	-
Einsatzmenge PBOs (ohne Benzotriazol, Silikone und Duftstoffe)	21.300	20.574	21.204	19.480	20.150	23.340	27.165	26.530
in % aller Inhaltsstoffe	3,3	3,5	4,4	4,0	3,4	3,7	4,2	-
Einsatzmenge PBOs (ohne Benzotriazol, Silikone und Duft- und Farbstoffe)	21.200	20.475	21.103	19.337	20.074	23.231	27.047	26.406
in % aller Inhaltsstoffe	3,3	3,5	4,4	4,0	3,4	3,6	4,2	-

a) Einsatzmenge der wichtigsten Inhaltsstoffe ohne Wasser.

b) Die Einsatzmenge für das Jahr 2008 lag zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht öffentlich vor.

Der in Tabelle 8 und Tabelle 9 zum Ausdruck kommende Trend einer zunehmenden PBO-Verwendung in WPR seit 2005 ergibt sich aus der Summe der PBO-Einsätze bei den einzelnen WPR-Herstellern. Für die Klärung der Frage nach den Ursachen dieses PBO-Anstiegs stellt sich auch die Frage, ob dem ein einheitlicher Trend zugrunde liegt, z.B. ein einheitlicher Trend bei Formulierungsänderungen, oder ob die Tendenz bei den einzelnen Unternehmen ganz unterschiedlich ist.

Um diese Frage zu klären, hat der IKW auf Anfrage der Projektbearbeiter eine Trend-Auswertung der PBO-Verbräuche der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 erstellt. Bei dieser Auswertung wurde der zeitliche Verlauf der Einsatzmenge einzelner PBO-Stoffgruppen in den drei Produktkategorien

- pulverförmige Waschmittel,
- Flüssigwaschmittel und
- Maschinengeschirrspülmittel

für die zehn Mitgliedsunternehmen in anonymisierter Form dargestellt. Diese zehn Unternehmen decken ca. 85% des WPR-Marktes in Deutschland ab. Eine komplette Offenlegung der PBO-Daten der Einzelunternehmen nach Einzelstoffen und Tonnage durch den IKW war nicht möglich. Daher musste eine Trenddarstellung für die einzelnen Stoffe und Unternehmen gewählt werden, bei der das Jahr 2005 als Ausgangsbasis gewählt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 50 (Polycarboxylate und Carboxymethylcellulose), Tabelle 51 (Farbübertragungsinhibitoren und Schmutzabweiser), Tabelle 52 (Paraffine und optische Aufheller), Tabelle 53 (Farbstoffe und Phosphonate) und Tabelle 54 (Duftstoffe und Silikone) zusammengefasst (jeweils im Anhang). Die vom IKW zur Verfügung gestellten Originaldaten und graphischen Darstellungen sind in Anhang 6.4 zu finden.

Die Auswertung der PBO-Verbräuche der zehn Unternehmen zeigt, dass die Trends des Stoffeinsatzes bei den einzelnen Unternehmen sehr unterschiedlich verlaufen. Dies wird im Folgenden exemplarisch anhand von zwei Beispielen beschrieben:

1. Carboxymethylcellulose (CMC), deren Einsatzmenge in WPR im Zeitraum von 2005 bis 2008 laut IKW Erhebung insgesamt um 92% gestiegen ist, und
2. optische Aufheller, deren Einsatzmenge in den letzten 10 Jahren mehr oder weniger gleichgeblieben ist (siehe Tabelle 8).

Wie aus Tabelle 50 (im Anhang) zu entnehmen ist, wird CMC überwiegend in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt. Während die Einsatzmenge von CMC bei vier Unternehmen in 2008 im Vergleich zu 2005 zurückgegangen war (teilweise zwischenzeitlich mit Anstiegen), ist die eingesetzte CMC-Menge in den anderen Unternehmen um 31% bis 95% gestiegen. In einem Unternehmen, das 2008 ein neues Produkt mit hohem CMC-Anteil eingeführt hat, betrug der Anstieg sogar 750%.

Optische Aufheller werden sowohl in pulverförmigen als auch in flüssigen Waschmitteln verwendet. Auch hier ist kein einheitlicher Trend festzustellen: Bei fünf Herstellern von Pulverwaschmitteln und bei sechs Herstellern von Flüssigwaschmitteln hat der Einsatz von optischen Aufhellern im Zeitraum 2005 bis 2008 zugenommen. Bei vier Herstellern ist ein Rückgang der Einsatzmenge zu beobachten. Bei drei Herstellern blieb der Verbrauch relativ konstant.

Betrachtet man die einzelnen Unternehmen für sich, so zeigen sie beim Verbrauch der einzelnen PBO-Stoffgruppen keineswegs ein einheitliches Bild: Während sich bei manchen Unternehmen der zeitliche Verlauf der Einsatzmenge aller PBOs einheitlich entwickelt (gleichzeitige Zu- oder Abnahme aller eingesetzten PBOs; z.B. Hersteller PW2), lassen sich bei anderen Unternehmen z.T. völlig gegensätzliche Verläufe der einzelnen PBO-Stoffgruppen beobachten (z.B. Hersteller PW5; vgl. Abbildungen im Anhang 6.4). Die PBO-Verläufe der ersteren lassen darauf schließen, dass sich bei gleich bleibenden Formulierungen die Absatzmenge der Produkte verändert hat, wogegen die PBO-Verläufe der zweiten Gruppe auf Änderungen der Produktformulierungen oder Änderungen des Produktportfolios z.B. durch Einführung neuer Produkte hinweisen.

Die Analyse der PBO-Verbräuche der zehn Unternehmen macht deutlich, dass für die Beurteilung der Trends bei den einzelnen PBOs eine Kenntnis der Veränderungen auf dem WPR-Markt erforderlich ist, da die Veränderungen beim PBO-Einsatz u.a. auch von Anteilsverschiebungen bei den einzelnen WPR-Produkten abhängen können. Daher werden im folgenden Abschnitt generelle Absatztrends bei Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln näher untersucht.

4.3.2.1 Generelle Absatztrends bei Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln

Daten zur Entwicklung des Wasch- und Reinigungsmittelmarktes in Deutschland werden sowohl vom IKW als auch von verschiedenen Marktforschungsunternehmen erhoben.¹⁵ In Tabelle 10 (Quelle: IKW) sind Verbrauchszahlen für Waschmittel, Geschirr- und Haushaltsreiniger dargestellt. In Tabelle 12 sind Absatzzahlen von Wasch-, Putz- und Reinigungsmitteln auf dem deutschen Markt (angegeben in Mio. Euro) zusammengefasst. Aus den Zahlen sowie aus den Aussagen der Waschmittel-Hersteller im Rahmen der Fachgespräche lassen sich die folgenden Trends hinsichtlich der Absatzstruktur herauslesen:

- Der Gesamtverbrauch an Waschmitteln ist im Zeitraum 2001 bis 2005 nahezu konstant geblieben mit einem leichten Zwischenmaximum im Jahr 2003. Seit 2005 ist der Waschmittelverbrauch rückläufig. Der leichte Absatzanstieg im Jahr 2007 lässt sich laut Aussage des IKW u.a. auf das Jubiläum „Hundert Jahre Persil“ mit entsprechenden Sonderangeboten zurückführen.

¹⁵ Das Statistische Bundesamt erhebt in erster Linie Daten zur Produktion von WPR in Deutschland. Aufgeschlüsselte Daten zum Absatz bzw. Verbrauch von WPR in Deutschland werden dagegen nicht erhoben.

- Bei den Universalwaschmitteln ist der Anteil der Pulver- und Tabformen von 83% im Jahr 2001 auf 73% im Jahr 2007 gesunken (Tabelle 11), bei den Spezialwaschmitteln von 48% (2001) auf 29% (2007). Im Gegenzug ist der Anteil flüssiger Produkte im gleichen Zeitraum bei den Universalwaschmitteln von 17% auf 27% und bei den Spezialwaschmitteln von 52% auf 71% gestiegen. Den stärksten Zuwachs verzeichneten die Flüssigwaschmittel dabei 2001 bis 2005.
- Nach Aussage der Waschmittel-Hersteller hat der Verbrauch an Colorwaschmitteln in den letzten Jahren zugenommen. Genaue Verbrauchsdaten zu Colorwaschmitteln werden aber vom IKW nicht erhoben und liegen daher öffentlich nicht vor.
- Nach Aussage der Waschmittel-Hersteller steigt der Anteil an Kaltwaschmitteln bzw. Waschmitteln für den Niedertemperaturbereich (30°C und niedriger) kontinuierlich an. Genaue Verbrauchsdaten zu Kaltwaschmitteln werden vom IKW ebenfalls nicht erhoben und sind daher nicht verfügbar.
- Nach Aussage der Waschmittel-Hersteller hat der Verbrauch an Geschirrspülmitteln in den letzten Jahren kontinuierlich zugenommen. Das gilt sowohl für Hand- und Maschinengeschirrspülmittel als auch für Additive wie Regeneriersalz, Klarspüler und Maschinenpflegemittel.

Der Absatz an Haushaltsreinigern ist von 2008 auf 2009 um 2,8% gewachsen. Laut Aussage des IKW hat dabei der Anteil an Allzweckreinigern leicht zugenommen, während der Absatz an Scheuermitteln zurückgeht. Bei Haushalts-Spezialreinigern wächst in den letzten beiden Jahren der Anteil der Glas- sowie Badreiniger, während der Verbrauch von Küchenreinigern gegen Fett, Kalk und Rost stagniert bzw. leicht zurückgegangen ist. Marktwachstum gibt es auch bei WC-Produkten wie Steinen, Gelen und Flüssigprodukten (siehe Tabelle 12).

Der Markt an Lederpflegemitteln ist nach Auskunft des IKW in den letzten Jahren, stabil geblieben, während der Umsatz bei Autopflegemitteln stark zugenommen hat (siehe Tabelle 12).

Tabelle 10 Waschmittel- und Reinigerverbrauch in Deutschland 2001-2009 (Quelle: IKW^{a)})

Produkttyp	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008 ^{d)}	2009 ^{d)}	2005 (ggü. 2001)	2007 (ggü. 2005)	2007 (ggü. 2001)
	[Tonnen]									[Zuwachs/Abnahme in %]		
Waschmittel gesamt b)	631.000	643.000	644.000	633.000	638.000	605.000	627.000	610.000	585.000	101	98	99
Universalwaschmittel	544.000	554.000	560.000	535.000	544.000	512.000	535.000	525.000	494.000	100	98	98
davon Anteil Pulver	420.000	406.000	412.000	388.000	390.000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
davon Anteil Tabs	34.000	30.000	28.000	21.000	17.000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
davon Anteil Pulver+Tabs	454.000	436.000	440.000	409.000	407.000	368.000	390.000	375.000	317.000	90	96	86
davon Anteil Flüssig	90.000	118.000	120.000	126.000	137.000	144.000	145.000	151.000	177.000	152	106	161
Spezialwaschmittel^{c)}	87.000	89.000	84.000	98.000	94.000	93.000	92.000	85.000	92.000	108	98	106
davon Anteil Pulver	42.000	38.000	36.000	38.000	33.000	30.000	27.000	22.000	25.000	79	82	64
davon Anteil Flüssig	45.000	51.000	48.000	60.000	61.000	63.000	65.000	63.000	66.000	136	107	144
Weichspüler	-	-	-	-	-	-	200.000	-	-	-	-	-
Geschirreiniger	-	-	-	-	-	-	-	250.000	-	-	-	-
Haushaltsreiniger	-	-	-	-	-	-	-	-	220.000	-	-	-

- a) <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do;jsessionid=8CE56689AC67A4C43558917B214643A0?nodent=2291#1>
(31.08.2010)
- b) Verbrauch an Waschmittel jeweils als Pulver, Tablette, Paste oder in flüssiger Form mit Wasseranteil
- c) Waschmittel für Feines, Wolle, Gardinen; ohne Vorbehandlungs- und Zusatzmittel, Pasten, Sprays
- d) Persönliche Mitteilung IKW (September 2010)

Tabelle 11 Anteile der Pulver, Tab- und Flüssigwaschmittel an Universal- und Spezialwaschmitteln in Deutschland 2001-2007

Produkttyp	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
	[%]						
Universalwaschmittel	100	100	100	100	100	100	100
davon Anteil Pulver	77	73	74	73	72	-	-
davon Anteil Tabs	6	5	5	4	3	-	-
davon Pulver+Tabs	83	79	79	76	75	72	73
davon Anteil Flüssig	17	21	21	24	25	28	27
Spezialwaschmittel	100	100	100	100	100	100	100
davon Anteil Pulver	48	43	43	39	35	32	29
davon Anteil Flüssig	52	57	57	61	65	68	71

[Basis: Tabelle 10]

Tabelle 12 Wasch-/Putz-/Reinigungsmittel-Markt Deutschland 2007-2009 [Angaben zu Endverbraucherpreisen, in Mio. EURO)

Teilmärkte	2007	2008	2009
Universalwaschmittel	1.025	990	1.040
Spezialwaschmittel	193	187	190
Waschhilfsmittel *)	597	594	607
Geschirrspülmittel	572	600	615
Haushaltsreinigungsmittel	692	692	712
Wohnraumpflegemittel	132	131	123
Lederpflegemittel	68	68	68
Autopflegemittel	212	230	250
Spezial-Putz-/Pflegemittel	385	392	422
Gesamtmarkt	3.875	3.884	4.026

*) Weichspüler, Waschzusätze, Vorbehandlungs-, Wäschepflege- und Spezialbehandlungsmittel. Quelle: IKW (Stand: 1. Dezember 2009)

4.3.3 Ursachen der PBO-Zunahme

Wie aus Tabelle 8 und Tabelle 9 hervorgeht, haben sich sowohl die absoluten Einsatzmengen von PBOs in den letzten zehn Jahren erhöht auch deren prozentuale Anteile in WPR-Produkten.

In seinem Nachhaltigkeitsbericht für die Wasch- und Reinigungsmittelbranche in Deutschland für den Zeitraum 2007 bis 2008 erklärt der IKW den absoluten Anstieg der Einsatzmengen von PBO durch einen generellen Anstieg des Konsums von WPR-Produkten (IKW 2009). Der Anstieg des Anteils der PBO an den WPR-Inhaltsstoffen wird dagegen auf Rezepturänderungen der Waschmittel und eine gestiegene Nachfrage nach Spezialwaschmitteln (z.B. Kaltwaschmittel) zurückgeführt. Es wird darauf verwiesen, dass insbesondere der Anstieg der Einsatzmengen an Phosphonaten, Polycarboxylaten und Carboxymethylcellulose durch gestiegene Nachfrage nach Kaltwaschmitteln bedingt sei. Weiterhin wird im IKW Nachhaltigkeitsbericht angeführt, dass die Anteilszunahme von schwer abbaubaren Polycarboxylaten unter anderem auch auf die wachsende Popularität von Multitabs für Geschirrspülmaschinen zurückzuführen sei, deren Marktanteil in den Jahren 2006 und 2007 überproportional gestiegen sei.

Gelegentlich wurde auch von einzelnen WPR-Herstellern die Ansicht geäußert, dass es sich bei dem PBO-Anstieg um ein statistisches, erhebungsbedingtes Artefakt handelt. Als Argumente für diese Ansicht wurden u.a. eine ungenügende Erhebung in den Anfangsjahren wegen fehlender Meldungen oder unzulänglicher unternehmensinterner Datenerhebung angeführt. Die Überprüfung dieser Annahmen ergab, dass der Anstieg nicht auf eine

gewachsene Marktabdeckung der meldenden Unternehmen zurückgeht. Die Mitgliedsfirmen des IKW decken laut Aussage des IKW seit 2001 einen Umsatzanteil der in Deutschland vermarkteten Produktpackungen von WPR von über 95% ab. Die im Berichtszeitraum vorgekommene Mengenkorrektur wegen eines größeren nichtmeldenden Unternehmens wurde rückwirkend durchgeführt, so dass die Daten der Jahresreihen fehlerbereinigt und vergleichbar sind. Mit Ausnahme von Benzotriazol (Sondererhebung 2008, in den veröffentlichten Zahlen nicht enthalten) hat es seit 2004 bei der Liste der berichteten PBO keine Veränderung gegeben. Allerdings wurde zumindest von einem Hersteller geltend gemacht, dass die unternehmensinterne Datenerhebung sich im Zeitverlauf verbessert habe, was zu einem höheren Erfassungsgrad von PBO geführt haben könne.

In einzelnen Fachgesprächen wurde seitens einiger WPR-Hersteller bestätigt, dass sich der absolute Anstieg der eingesetzten PBO Menge im eigenen Unternehmen durch eine generelle Umsatzsteigerung erklären lässt. Daneben wurde häufig angeführt, dass der Anstieg des Verbrauches an Maschinengeschirrspülmitteln (und hier speziell der Multifunktionstabs) zu einem Anstieg der PBO-Einsatzmenge geführt hat. Sogenannte Multifunktionstabs, die neben den Reinigerkomponenten auch Klarspüler und Salzersatzstoffe sowie teils weitere Inhaltsstoffe mit zusätzlichen Funktionen enthalten, bestehen durchschnittlich zu 10% aus PBOs. Darunter finden sich vor allem Polycarboxylate (6-9%), Phosphonate (ca. 1,5%), PEG mit MG > 4000 (ca. 0,5%), Benzotriazol (ca. 0,3%) und Farbstoffe (ca. 0,1%). Solotabs bestehen durchschnittlich nur zu ca. 4% aus PBOs mit ca. 0,5%-2% Polycarboxylaten, <1% Phosphonaten, ca. 0,5% PEG > 4000, ca. 0,2% Benzotriazol und ca. 0,1% Farbstoffen. Der Vergleich der PBO-Gehalte von Multitabs und Solotabs zeigt, dass neben dem generellen Anstieg des Verbrauches an Maschinengeschirrspülmitteln auch der zunehmende Einsatz von Multitabs im Vergleich zu Solotabs zu einem höheren PBO Verbrauch (und hier vor allem der Polycarboxylate, Phosphonate und von Benzotriazol) geführt hat (Groß et al. 2010).

Die Übersicht zu den PBO-Verbräuchen der zehn großen WPR-Hersteller nach drei WPR-Kategorien (vgl. Abschnitt 4.3.2 und Anhang 6.4) hat ergeben, dass neben den „großen Trends“ hinsichtlich des Bedeutungszuwachses einzelner Produkttypen (wie z.B. Maschinengeschirrspülmittel oder Spezialwaschmittel einschließlich Kaltwaschmittel) und Angebotsformen (wie Multitabs) keine einheitlichen, unternehmensübergreifenden Formulierungstrends auszumachen sind, die auf einfache Weise den realen Anstieg der PBO-Verbräuche erklären können. Dennoch spielen Formulierungsänderungen eine wesentliche Rolle, die jedoch i.d.R. nur auf der Ebene der einzelnen Produkte diskutiert werden können, wenn von allgemeinen Aussagen abgesehen wird, wie z.B. dem Hinweis auf eine zunehmende Bedeutung von PBOs für die Verbesserung des Benetzungs- und Fließverhaltens (Rheologie) von Reinigungsmitteln.

Die Produktformulierungen sind im Einzelnen vertraulich. Daher wurden in den Gesprächen mit Fachexperten keine detaillierten Aussagen zu Formulierungsänderungen gemacht. Dabei

war es angesichts der unterschiedlichen Formulierungsstrategien bei den einzelnen WPR-Herstellern mit Blick auf die meisten PBO-Stoffgruppen / Einzelstoffe nicht möglich, eindeutige Ursachen für die Entwicklung der Einsatzmengen festzustellen. In der Regel wurden von den Experten verschiedene Vermutungen genannt, deren Einfluss auf den Verlauf der PBO-Einsatzmengen insgesamt aber nicht gewichtet werden konnte.

Im Folgenden werden die möglichen Ursachen für die Zunahme einzelner PBO-Stoffgruppen/Stoffe im Detail diskutiert. Die Analyse geht dabei von den Mengendaten der einzelnen PBOs aus, die in Tabelle 5 und Tabelle 8 (IKW-Daten 2001-2008) zusammengestellt sind.

Polycarboxylate

Polycarboxylate (vgl. Abschnitt 4.2.1.1) werden vor allem in Maschinengeschirrspülmitteln sowie in phosphatfreien und phosphatreduzierten Pulverwaschmitteln eingesetzt. Die Einsatzmenge von Polycarboxylaten in WPR für private Haushalte ist im Zeitraum von 2005 bis 2008 um ca. 29% von ca. 11.500 t auf knapp 15.000 t gestiegen.

Mehrere WPR-Hersteller nannten als eine wesentliche Ursache für die Zunahme des Polycarboxylat-Verbrauchs den gestiegenen Absatz von Multifunktionstabs bei den Maschinengeschirrspülmitteln.

Als weitere mögliche Ursache wurde die Substitution von Zeolith in Pulverwaschmitteln genannt. Zeolithe wurden ab 1980 in Kombination mit Alkalien (wie z.B. Soda) und Polycarboxylaten als Co-Builder in Waschmitteln eingesetzt. Da Zeolithe aber schlecht wasserlöslich sind und dadurch nach dem Waschen sichtbare Rückstände auf dunkel gefärbten Textilien zurückbleiben können, erfolgte vor allem im Zeitraum von 2007 bis 2009 eine stufenweise Substitution der zeolithhaltigen Builder-Systeme durch zeolithfreie Soda/Silikat-Enthärterssysteme in Kombination mit Polycarboxylaten als Co-Builder. Bei Ersatz von Zeolith durch Soda/Silikat-Enthärterssysteme ist nach Auskunft der Hersteller ein höherer Anteil an Polycarboxylaten notwendig, um die gleiche Leistung zu gewährleisten.

In den Fachgesprächen wurden seitens der Hersteller aber auch Entwicklungen auf dem WPR-Markt genannt, die dem oben geschilderten Haupttrend entgegenwirken und eher zu einer Verringerung der Polycarboxylat-Einsatzmengen bzw. einer Abschwächung der Zuwachstendenz geführt haben müssten. Ein Hersteller argumentierte, dass in Maschinengeschirrspülmitteln heutzutage leistungsfähigere Polycarboxylate / Polymere eingesetzt werden. Beispielhaft wurden in diesem Zusammenhang sulfonierte Polyacrylate genannt: Während früher der Anteil von Polycarboxylaten in Maschinengeschirrspülmitteln bei > 5-10% lag, ist es mit den neuen leistungsfähigeren Polymeren möglich, den Polycarboxylat-Gehalt auf 2-3% zu reduzieren und somit die Verbrauchsmengen zu senken.

Auch der Anstieg von flüssigen Waschmittelprodukten auf dem deutschen Markt hätte nach Auskunft der Hersteller eher zu einer Abnahme der Polycarboxylat-Verbrauchsmengen

führen müssen. Der Marktanteil flüssiger Universalwaschmittel ist im Zeitraum 2001 bis 2007 von 17% auf 27% gestiegen, der Anteil an flüssigen Spezialwaschmitteln sogar von 52% auf 71% (siehe Tabelle 10). Polycarboxylate werden in Flüssigwaschmitteln weniger häufig eingesetzt als in pulverförmigen Waschmitteln (siehe Tabelle 50 im Anhang), da in flüssigen Waschmitteln häufig Seifen als Wasserenthärter dienen. Auch Gerüststoffe (Builder) kommen nur in geringen Mengen vor, wobei hier oftmals Natriumcitrat eingesetzt wird. Die Zunahme der Flüssigwaschmittel sollte dem Aufwärtstrend der Polycarboxylate daher eher entgegenwirken.

Von einem Hersteller wurde des Weiteren angemerkt, dass in Kaltwaschmitteln, deren Marktanteil in den letzten Jahren ebenfalls zugenommen hat, geringere Mengen an Polycarboxylaten notwendig seien, da bei kalten Waschttemperaturen das Problem der Kalkausfällung von geringerer Bedeutung ist.

Carboxymethylcellulose

Die Natriumsalze der Carboxymethylcellulose (vgl. Abschnitt 4.2.1.2) finden in Pulver-Waschmitteln Verwendung als Vergrauungsinhibitoren. Daneben wird Carboxymethylcellulose von einigen Herstellern als Enzymcoating in Maschinengeschirrspülmitteln eingesetzt. CMC dient des Weiteren als Verdickungsmittel. Die Einsatzmenge von Carboxymethylcellulose (CMC) in WPR-Produkten für den Haushalt ist im Zeitraum von 2005 bis 2008 um 92% von 1.866 t auf 3.583 t angestiegen mit einem sprunghaften Anstieg in den Jahren 2005/2006 (siehe Tabelle 8).

Ein Hersteller sieht eine mögliche Ursache für den deutlichen Anstieg der CMC-Verbrauchsmengen in der Einführung zeolithfreier Pulverwaschmittel im Bereich der Großgebinde ab 2003/2004. Bei diesen Produkten gab es Probleme mit der Vergrauung von Textilien, weshalb CMC als Vergrauungsinhibitor eventuell verstärkt zum Einsatz gekommen ist. Daneben wurden von mehreren Herstellern betont, dass CMC in Kaltwaschmitteln an Bedeutung gewinnt.

Einschränkend wurde angemerkt, dass der Anteil der Kaltwaschmittel erst in den letzten zwei Jahren deutlich zugenommen hat, so dass sich hiermit nicht der sprunghafte CMC-Anstieg 2005/2006 begründen lässt, und dass die starke Zunahme von CMC nicht alleine auf Grund von Produktreformulierungen zu erklären sei.

Farbübertragungsinhibitoren / Verfärbungsinhibitoren

Der Verbrauch an Farbübertragungsinhibitoren in WPR-Produkten für den Haushalt betrug im Zeitraum 2001 bis 2005 relativ konstant ca. 400 t pro Jahr. In den Jahren 2006 / 2007 wurde seitens des IKW eine Zunahme auf bis zu 670 t verzeichnet, gefolgt von einem erneuten Rückgang auf 450 t im Jahr 2008.

Als mögliche Ursache für den Anstieg der Einsatzmenge der Farbübertragungsinhibitoren (vgl. zum Verbrauchsmuster Abschnitt 4.2.1.7) in den Jahren 2006 / 2007 wird von den

Herstellern die zunehmende Bedeutung der Colorwaschmittel genannt. Auch ein gestiegener Marktanteil der sogenannten Schwarzwaschmittel (= Feinwaschmittel für dunkle Textilien) kann zu einer Erhöhung der Einsatzmenge von Farbübertragungsinhibitoren beigetragen haben. „Farbschutz“ galt in den vergangenen Jahren als zusätzliches Werbeargument, so dass laut Aussage einiger Hersteller vermehrt Farbübertragungsinhibitoren zugegeben wurden.

Das Testprogramm der Stiftung Warentest umfasst bei Colorwaschmitteln auch den Parameter „Schutz vor Anfärben“. Dazu wird wenig farbechtes Prüfgewebe zusammen mit weißem Stoff gewaschen und die Farbübertragung farbmetrisch bestimmt. Dieser Härte-Test könnte ein weiterer Treiber für den Einsatz von PVP und verbundenen Polymere in flüssigen und pulverförmigen Colorwaschmitteln gewesen sein.

Soil repellents (Schmutzabweiser)

Die Einsatzmenge von Schmutzabweisern in WPR-Produkten für den Haushalt hat sich im Zeitraum von 2001 bis 2008 verdoppelt und betrug 2008 laut IKW-Erhebung ca. 1.240 t. Als Schmutzentfernungspolymere werden in erster Linie nicht-ionische Terephthalat-Polymere verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.1.8).

Hersteller verweisen darauf, dass die Funktion der Schmutzabweiser seit einigen Jahren aktiv beworben wird. Im Testprogramm der Stiftung Warentest wird die schmutzabweisende Leistung von Waschmitteln geprüft. Dadurch haben Produkte mit Schmutzabweisern am Markt an Bedeutung gewonnen, und vor allem in sogenannten Qualitätsprodukten hat sich die schmutzabweisende Wirkung als Standardfunktion etabliert (Stichwort „Marktrelevanz“).

Außerdem haben Schmutzabweiser laut Aussage der WPR-Hersteller eine größere Bedeutung in Niedrigtemperaturwaschmitteln, deren Anteil in den letzten zwei Jahren deutlich zugenommen hat. Grund für die höheren Gehalte von Schmutzabweiser in Niedrigtemperaturwaschmitteln sind nach Herstellerangaben die dort stärker auftretenden Vergrauungsprobleme.

Paraffine

Der Verbrauch an Paraffinen in WPR war von 2002 mit ca. 2.000 t bis 2005 mit < 1.500 t rückläufig. Von 2005 bis 2007 stieg die jährliche Verbrauchsmenge auf knapp 2.400 t an, nahm dann in 2008 aber wieder auf < 2.000 t ab (vgl. Abschnitt 4.2.1.10).

Für diese Schwankungen im Paraffin-Verbrauch konnten die Unternehmensexperten im Rahmen der Fachgespräche keine eindeutige Erklärung anbieten. Paraffine werden häufig in Waschmitteln als Entschäumer bzw. Schaumregulatoren eingesetzt. Sie gelten teils als Substitute für Silikone, werden z.T. aber auch von diesen ersetzt. Laut Herstellerangaben

hängt die Schaumbildung zwar stark von der Waschtemperatur ab,¹⁶ aber es ist keine Korrelation zum Trend zu Niedrigtemperaturwaschmitteln zu erkennen.

Optische Aufheller

Die Verbrauchsmengen an optischen Aufhellern in WPR (vgl. Abschnitt 4.2.1.11) sind in den letzten Jahren relativ konstant geblieben: Nach einem kurzzeitigen Rückgang in den Jahren 2004/2005 hat die Einsatzmenge in den Jahren 2006 bis 2008 mit ca. 430 t wieder eine vergleichbare Größenordnung erreicht wie in den Jahren 2001 bis 2003.

Laut Herstelleraussage verbietet sich ein Anstieg der Gehalte an optischen Aufhellern in Waschmitteln schon alleine durch die hohen Rohstoffkosten. Mit Kosten von ca. 10 – 50 Euro pro Kilogramm zählen die optischen Aufheller zu den teuersten Rohstoffen im WPR Bereich.

Phosphonate

Der Einsatz an Phosphonaten in WPR hat von 2001 bis 2006 durchgehend zugenommen, wobei von 2005 auf 2006 ein sprunghafter Anstieg zu verzeichnen ist. Seit 2006 ist der Verbrauch in WPR mit ca. 4.000 t pro Jahr relativ konstant.

Phosphonate werden in vielen verschiedenen Wasch-, Pflege- und Reinigungsprodukten eingesetzt, darunter auch in Maschinengeschirrspülmitteln und Flüssigwaschmitteln (vgl. Abschnitt 4.2.1.13).

Laut Herstelleraussagen lässt sich der Anstieg der Phosphonate in erster Linie durch die Zunahme der Umsatzmengen an Maschinengeschirrspülmitteln und Flüssigwaschmitteln erklären (siehe Tabelle 10 und Tabelle 11). Daneben wird auf die Funktion von Phosphonaten als Wasserenthärter und Komplexbildner verwiesen, die im Zusammenhang mit der EDTA-Ablösung zu einem verstärkten Phosphonat-Verbrauch geführt haben dürfte (Wagner 2010).

Farbstoffe

Farbstoffe werden im Vergleich zu den anderen PBOs in verhältnismäßig geringen Mengen eingesetzt. Der Anteil schwer abbaubarer Vertreter ist gering und beschränkt sich auf Phthalocyanin-Farbstoffe und -Pigmente (vgl. Abschnitt 4.2.1.12). Die Gesamteinsatzmenge an Farbstoffen bewegt sich in den letzten Jahren zwischen 100–120 t pro Jahr, wobei der zeitliche Verlauf der Verbrauchsmengen sehr schwer zu interpretieren ist: Nach einem starken Anstieg im Jahr 2004 auf 143 t erfolgte ein abrupter Einbruch im Folgejahr auf 76 t, gefolgt von einem erneuten Anstieg der Einsatzmenge bis einschließlich 2008. Eine Erklärung für diesen Verlauf konnte keiner der Hersteller geben, was hier auch die Frage nach der Verlässlichkeit der Daten aufwirft.

¹⁶ Kaltwaschmittel enthalten i. d. R. mehr Tenside und müssen daher mehr Paraffine/Silikone als Schauminhibitoren enthalten.

Farbstoffe haben in erster Linie nur eine dekorative Bedeutung und sollen die Produktakzeptanz verbessern. In bestimmten Fällen, besonders bei den Flüssigwaschmitteln, die immer farbiger auf dem Markt angeboten werden, sind die Farbstoffe zur Überdeckung einer gewissen Eigenfärbung der Waschrohstoffe wichtig (Wagner 2010). Der Anteil der Farbstoffe im Produkt ist immer sehr gering und beträgt erfahrungsgemäß z.B. bei Handgeschirrspülmitteln < 0,1%. Da Farbstoffe besonders in Flüssigwaschmitteln und Handgeschirrspülmitteln enthalten sind, kann deren Marktwachstum (siehe z.B. Tabelle 10) innerhalb der letzten Jahre als eine Ursache für die gestiegene Einsatzmenge genannt werden.

Duftstoffe

Duftstoffe stellen mit 5.000 t (2001) bis > 8.000 t (2008) die zweitgrößte Gruppe der PBOs in Haushalts WPR dar. Nicht alle der eingesetzten Duftstoffe erfüllen die Kriterien für schwer abbaubare organische Stoffe (z.B. Alkohole). In einer für dieses Projekt durchgeführten Abschätzung haben IFRA und RIFM Daten zur biologischen Abbaubarkeit der mengenmäßig in WPR am häufigsten eingesetzten Duftstoffe ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung zeigen, dass ein großer (allerdings nicht näher quantifizierbarer) Teil der mengenmäßig wichtigsten Duftstoffe nicht den PBO-Kriterien entspricht (vgl. Abschnitt 4.2.1.14).

Die Einsatzmenge der Duftstoffe ist im Zeitraum von 2001 bis 2008 kontinuierlich um ca. 64% gestiegen. Obwohl Duftstoffe in keiner Weise zur Reinigungsleistung der WPR beitragen, können sie die Entscheidung zum Kauf eines bestimmten Produktes wesentlich beeinflussen.

Laut Aussage der WPR-Hersteller spiegelt der Anstieg der Duftstoffe im WPR-Bereich den generellen Trend der zunehmenden Parfümierung von Konsumprodukten wider. (Preise für Duftstoffe/Parfümöle liegen bei ca. 5 bis 30 Euro pro kg.).

Benzotriazol

Die Einsatzmenge von Benzotriazol in Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln für Privatverbraucher in Deutschland wurde vom IKW einmalig für das Jahr 2008 abgefragt und lag bei 137 t. Der Einsatz erfolgt überwiegend in Maschinengeschirrspülmitteln, in denen Benzotriazol als Silberschutz für Silberbesteck dienen soll.

Die Funktion Silberschutz wird seit 2005 im Testprogramm der Stiftung Warentest für Maschinengeschirrspülmittel geprüft. Laut Aussage verschiedener WPR-Hersteller führt das Fehlen dieser Komponente zu einer schlechteren Bewertung der Produkte im Test. Die WPR-Industrie richtet sich nach diesen Testanforderungen, um eine schlechte Bewertung ihrer Produkte zu vermeiden. Dadurch haben Produkte mit integriertem Silberschutz am Markt an Bedeutung gewonnen, obwohl das Spülen von Silberbesteck in Geschirrspülmaschinen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt (vgl. Abschnitt 4.2.1.17).

Insgesamt lässt sich festhalten,

- dass die Ursachen für die PBO-Zunahme sehr vielschichtig sind,

- dass sie sich für die einzelnen PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe deutlich unterscheiden,
- dass es bei den einzelnen PBO-Stoffgruppen und -Stoffen gegenläufige Tendenzen gibt, und
- dass sich bei einigen PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffen keine eindeutigen Ursachen identifizieren lassen.

Einen großen Einfluss auf die Entwicklung der PBO-Einsatzmenge scheint die Umsatzentwicklung bei einzelnen Produktgruppen zu haben wie z.B. der Anteilswachstum der

- Flüssigwaschmittel,
- Maschinengeschirrspülmittel,
- Colorwaschmittel,
- Kaltwaschmittel.

Die Produktgruppen unterscheiden sich z.T. sehr deutlich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bzw. Formulierung sowie des Gehaltes bestimmter PBOs, so dass eine Zu- oder Abnahme der Produktgruppen auf dem WPR-Markt die Einsatzmenge der WPRs deutlich beeinflussen kann.

Daneben spielen auch Formulierungsänderungen bzw. Neuformulierungen innerhalb einer Produktgruppe eine wichtige Rolle bezüglich des PBO Einsatzes:

- Zeolithersatz: → Zunahme von Polycarboxylaten
- aber: Einsatz leistungsfähigerer Polycarboxylate: → mittel- bis langfristige Reduzierung der Polycarboxylat-Einsatzmengen
- Allgemeiner Trend einer stärkeren Parfümierung: → Zunahme der Duftstoffe
- Neuformulierung von Kaltwaschmitteln: → Zunahme von Vergrauungsinhibitoren

Die großen WPR-Unternehmen verfolgen unter dem Stichwort „Nachhaltigkeit“ das Ziel, durch Formulierungsänderungen ihrer WPR neue Qualitätsstandards am Markt durchzusetzen. Hierzu gehören laut Aussage der Hersteller in den durchgeführten Fachgesprächen die Reduktion der Waschttemperaturen und der Einsatz von kaltaktiver Enzymtechnologie, die Substitution von erdölbasierten Rohstoffen und die Verminderung des Tensideinsatzes durch sogenannte „katalytische Chemikalien“. Diese Strategie ist nach Aussage einiger großer WPR-Hersteller mit Formulierungsänderungen bei den WPR verbunden, die sich mindernd oder steigernd auf den PBO-Gehalt auswirken können, ohne dass dies im Einzelnen offengelegt wurde (Procter & Gamble 2010). Dabei überwiegt offenbar die Tendenz zur PBO-Zunahme.

4.4 Ermittlung der Einsatzmengen in anderen Branchen

Um die Relevanz der schwer abbaubaren Inhaltsstoffe in WPR zu erfassen, wurden die Einsatzmengen der PBOs in anderen Branchen ermittelt sowie die jeweiligen abwasserrelevanten Anteile abgeschätzt. Im Folgenden werden die Einsatzmengen in anderen Branchen dargestellt und in Beziehung zum Einsatz in WPR gesetzt.

Es handelt sich bei den in diesem Kapitel vorgestellten Daten um Abschätzungen, die in zwei Schritten gewonnen wurden. Dies betrifft

- die Mengenkalkulation der in Deutschland eingesetzten PBO nach Anwendungsbereichen außerhalb des WPR-Bereichs;
- die Bestimmung der Abwasserrelevanz (Abwassereintragsfaktoren) für die einzelnen Anwendungsbereiche.

Mengenkalkulation

Die Mengenkalkulation der in Deutschland eingesetzten PBO, aufgeschlüsselt nach Anwendungsbereichen, stützt sich – neben den Angaben von IKW und IHO für den WPR-Bereich – auf Datenerhebungen bei den Rohstoffherstellern (Hersteller/Konfektionierer der entsprechenden PBO-Stoffe), beim Chemiehandel und bei Herstellern von Endprodukten, die entsprechende PBOs enthalten. Erfragt wurden Verbrauchsdaten, keine Produktionsmengen. Statistische Meldedaten zu den einzelnen PBOs (z.B. Handelsstatistiken des Statistischen Bundesamtes) liegen zumeist nicht vor, da die in Frage kommenden Stoffe in den entsprechenden Warenverzeichnissen i.d.R. nur unter der Zolltarifnummer einer Sammelgruppe und nicht einzeln aufgeführt werden (in Einzelfällen wurden diese Daten für Plausibilitätskontrollen jedoch herangezogen).

Hinsichtlich der durchgeführten Mengenerhebungen sind folgende Aspekte zu berücksichtigen: Die einzelnen Wirtschaftssubjekte (Rohstoffhersteller, Chemiehandel, EndproduktHersteller) verfügen wegen der prinzipiellen Vertraulichkeit entsprechender Marktdaten über keine vollständige Kenntnis der Einsatz- und Verbrauchsmengen, sondern sind selbst auf Schätzungen (Eigenschätzungen, Marktstudien, Verbandsstatistiken) angewiesen. Die Erfassung von Mengendaten über die Unternehmensverbände ist wegen Vertraulichkeit und kartellrechtlichen Bestimmungen aufwendig (erfolgte aber im Rahmen der vorliegenden Studie z.B. für Silikone). Die einzelnen Unternehmen (Hersteller, Handel) rechnen heute in überregionalen, meist europaweiten Märkten, so dass Verbrauchsdaten für Deutschland oft von diesen abgeleitet werden müssen. Beim Chemikalienverbrauch werden branchenüblich für den deutschen Anteil am europaweiten Verbrauch (i.d.R. „Westeuropa“) als „Faustformel“ etwa 20% angenommen. Auf diese Faustformel wurde bei den nachfolgenden Abschätzungen immer dann zurückgegriffen, wenn keine genaueren Angaben zur Verfügung standen. Jedoch ist dies nur ein Durchschnittswert.

Neben der Erhebung der Gesamtverbrauchsmengen für die einzelnen PBO-Stoffe/-Stoffgruppen stellt die Bestimmung der Verwendungsmengen nach Branchen/Anwendungsbereichen einen gesonderten Schritt dar. Die Rohstoffhersteller kennen oft den genauen Verwendungszweck der von ihnen gelieferten Vorprodukte beim Abnehmer nicht. Gleiches gilt für den Chemiehandel. Beide ordnen ihre entsprechenden Liefermengen einem bestimmten Anwendungsbereich meist über die (nicht immer eindeutige) Branchenzugehörigkeit des Abnehmers und über dessen Produktportfolio zu. Da die hier betrachteten PBOs aber in verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden können, sind Fehlzuordnungen seitens der Lieferanten nicht auszuschließen. Hier kann eine der Ursachen für die z.T. beachtlichen Diskrepanzen in den Mengenangaben von Rohstoffherstellern einerseits und von Endproduktherstellern andererseits liegen. Die Rohstoffhersteller gaben z.B. hinsichtlich WPR-Verwendungen überwiegend höhere Absatzmengen an als sich aus den IKW/IHO-Daten für die WPR-Branche ergaben.

Durch den Vergleich der in WPR eingesetzten PBO-Mengen mit Verwendungsmengen entsprechender PBOs in anderen Anwendungsbereichen soll der „Schwerpunkt“ des Stoffeinsatzes und der Beitrag der in WPR enthaltenen PBO zur Abwasserbelastung festgestellt werden. Dabei dürfen keine „Äpfel mit Birnen“ verglichen werden. Bei eindeutig definierten Einzelstoffen (z.B. Benzotriazol) ist dies kein Problem, wohl aber bei Stoffgruppen, die in den verschiedenen Anwendungsbereichen unterschiedlich modifizierte Stoffe oder Polymere mit starken Variationen in Kettenlänge bzw. Molekulargewicht und dadurch bestimmten unterschiedlichen Stoffeigenschaften enthalten (vgl. z.B. Polycarboxylate). Gleiches gilt für Stoffgruppen, die sowohl PBOs wie Nicht-PBOs enthalten (Farbstoffe, Paraffine, Duftstoffe/Parfümöle). Hier wurde versucht, den Anteil der PBOs an der Gesamtgruppe in den verschiedenen Verwendungsbereichen zu bestimmen. Dies war jedoch nicht immer möglich.

Abwasserrelevanz

Ziel der Erhebung ist ein überschlägiger Vergleich der Abwasserrelevanz der in WPR eingesetzten PBO-Menge mit den PBO-Mengen aus anderen Verwendungen. Dies setzt die Bestimmung von Eintragsfaktoren ins Abwasser voraus. Als „abwasserrelevant“ werden dabei die Stoffmengen angesehen, die nach dem Verwendungsprozess und ggf. nach prozessspezifischer Vorbehandlung in den Abwasserstrom vor der Kläranlageneinleitung („Rohabwasser“) eingetragen werden. Bei Indirekteinleitern einschließlich der Haushalte ist dies der Zulauf von kommunalen Kläranlagen, bei Direkteinleitern der Zulauf der betrieblichen Kläranlagen. Bei betrieblicher Abwasservorbehandlung, deren Notwendigkeit sich z.B. aus entsprechenden Bestimmungen in Anhängen zur Abwasserverordnung ergibt, erfolgt oft eine weitgehende Eliminierung der PBOs. Unter „Abwasserrelevanz“ wird hier also nicht „Gewässerrelevanz“ verstanden.

Die Eintragsfaktoren für die PBOs betreffen die Anteile der jeweiligen Stoffmenge, die als abwasserrelevant nach oben aufgeführter Definition angesehen werden. Diese Faktoren sind produkt-, prozess- und verwendungsabhängig. Bei WPR-Verwendungen wird i.d.R. prozessbedingt mit einem Eintragsfaktor von 100% gerechnet, da die Waschmittelinhaltsstoffe – mit wenigen Ausnahmen – in der Waschflotte verbleiben, die komplett als Rohabwasser in den Kläranlagenzulauf eingeleitet wird. Bei einzelnen Produkten, die sich im Verwendungsprozess beim Waschen und Reinigen oder bei anderen Verwendungen z.T. „verbrauchen“ (z.B. organische Chlorbleichmittel) oder die aus dem Prozesswasser durch Aufziehen auf das Behandlungsgut ausgetragen werden (z.B. optische Aufheller oder Bodenpflegemittel), ist u.U. ein um diese Mengen reduzierter Eintragsfaktor ins Abwasser anzunehmen. Zum Teil sind diese Mengen jedoch vernachlässigbar klein. Die Stoffe können ggfs. beim nächsten Waschen/Reinigen auch zumindest teilweise wieder vom Reinigungsgut abgelöst werden. Die entsprechenden Annahmen werden bei jedem Fall genannt. Tabelle 13 zeigt, in welchen Fällen für WPR keine Abwasserrelevanz von 100% angenommen wird. Einzelne Stoffe sind bei anderen Verwendungen außerhalb WPR nur bedingt (z.B. PBOs in Cremes oder Körperlotion) oder überhaupt nicht abwasserrelevant. Daneben war die Effektivität der PBO-Eliminierung bei Abwasservorbehandlung abzuschätzen.

In den meisten Fällen mussten die Eintragsfaktoren in Abstimmung mit Experten geschätzt werden. Wo es möglich war, wurden auch entsprechende Richt- und default-Werte aus dem REACH-Verfahren (ECHA 2010) bzw. nach OECD (OECD 2004; 2006; 2009) oder aus der Literatur herangezogen. Es wurden ausschließlich Abwassereinträge aus der Stoffverwendung berücksichtigt, Abwassereinträge aus der Stoffherstellung wurden dagegen nicht betrachtet.

Die nachstehende Tabelle 13 führt die bei den einzelnen PBOs stoff-, prozess- und verwendungsabhängig angenommenen Eintragsfaktoren an.¹⁷

¹⁷ Es werden in der Tabelle nur die Faktoren genannt, mit denen in den nachfolgenden Stoffkapiteln bei mengenmäßig aufschlüsselbaren Verwendungen gerechnet wird. Andere Anwendungen fallen unter „Sonstige“. Beispiel: Polycarboxylate kommen auch in Beschichtungen, Kosmetika, Klebstoffen, bei Textilhilfsmitteln oder in der Ölförderung vor. Die jeweiligen Verwendungsmengen sind für Deutschland jedoch nicht bekannt und werden unter „Sonstige“ zusammengefasst (vgl. Abschnitt 4.4.1). Daher enthält Tabelle 13 bei PCA für diese Anwendungen keine Eintragsfaktoren unter „Kosmetika“, „Textil“ oder „Oberflächenbehandlung/Klebstoffen“, sondern diese fallen unter „Sonstige“.

Tabelle 13 Abwasserrelevanzen (Eintragsfaktoren) nach Stoffgruppen und Anwendungsbereichen (in % der Einsatzmengen), geschätzt

Kap.	Stoff(gruppe)	WPR	Korrosionsschutz	Wasserbehandlung	Personal Care / Kosmetika	Pharma	Lebensmittel	Textil	Papier-, Zellstoffherstellung	Bauprodukte, Oberflächenbehandlung, Klebstoffe	Agrar	Sonstige	Gesamt ^{a)}
4.4.1	Polycarboxylate	100		100					50			5	80
4.4.2	CMC	100			50	90	90	100	30	5		5	39
4.4.3	Styrol-Acrylat-Copolymere	86			100					5		5	5
4.4.4	Silikone	100			50	50		50				30	13
4.4.5	PEG >4000 MW	100										50	55
4.4.6	PVP/PVP-VA	100			50	90						5	57
4.4.7	Terephthalate	100										k.A.	k.A.
4.4.8	EO/PO-Blockpolymere	100									5		13
4.4.9	Paraffine	80	5		30							5	4
4.4.10	Optische Aufheller	44						30	30				44
4.4.11	Phthalocyanine	100						30	30			2	3
4.4.12	Phosphonate	100		100				90	90			5; (85) _{b)}	93
4.4.13	Duftstoffe	100			50								80
4.4.14	Benzotriazol	100	100	100								5	91
4.4.15	EDTA	100							5		5	85/ 50	48
4.4.16	BHT	100			50	10	10					5	4
4.4.17	Organ. Chlorbleichmittel	k.A.											
4.4.18	Fluortenside	20										k.A.	18- 23

a) Summenprodukt berechnet aus allen abwasserrelevanten Anteilen bezogen auf den Gesamtverbrauch

b) vgl. Abschnitt 4.4.12.5

Da, soweit ersichtlich, für die einzelnen PBO-Stoffe und -Stoffgruppen zumeist keine aktuellen Mengendaten und empirisch erhobenen Eintragsfaktoren vorlagen, waren sowohl bei der Mengenkalkulation (Bestimmung von Gesamtverbrauchsmengen für Deutschland und Zuordnung zu einzelnen Verwendungsbereichen) als auch bei der Bestimmung der Eintragsfaktoren zum Teil mehrere Erhebungs- und Schätzschritte notwendig. Daher ist zu unterstreichen, dass es sich bei den nachstehend genannten Mengenströmen um Größenordnungen und Schätzdaten handelt, die im Einzelnen durchaus mit großen Unsicherheiten behaftet sein können.

Bei Stoffen, zu denen entsprechende Daten vorlagen, wird auch deren Verhalten in der Kläranlage betrachtet (Abbau, Elimination durch Adsorption u.a.) und der Anteil der

Stoffmenge abgeschätzt, der im Kläranlagenablauf (d.h. im Ablaufwasser, dem gereinigten Abwasser) verbleibt.

4.4.1 Polycarboxylate

4.4.1.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Polycarboxylate“. Beispielstoffe:

- Natriumpolyacrylat
- Acrylsäure-Homopolymer
- Acrylsäure/Laurylmethacrylat-Copolymer
- Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer

IKW: „Polycarboxylate“

4.4.1.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Polycarboxylate	12.800	11.575	12.386	11.223	11.576	12.089	14.356	14.889

IKW, 03.03.2010

Bei den PCA handelt es sich um die mengenmäßig größte PBO-Gruppe der IKW-Erhebung (Haushaltsbereich). Im Trend zeigt sich bis 2005 nur eine geringfügige Abnahme der Einsatzmengen (-10%), danach ein deutlicher Anstieg (+29%). Die Zunahme wird mit Formulierungsänderungen (u.a. Zeolith-Ersatz) in Verbindung gebracht.

Unter Berücksichtigung der IKW-Erfassungsquote von 95 Prozent ergeben sich für den Verbrauch im Haushaltsbereich in 2008 ca. 15.673 t.

Nach Expertenauskunft werden PCA im I&I-Bereich in annähernd gleichem Maße eingesetzt wie im Haushaltsbereich. Im I&I-Bereich spielt auch der EDTA-Ersatz durch Polycarboxylate eine Rolle. Nach Auskunft der IHO-Experten beträgt die Gesamtverbrauchsmenge im I&I-Bereich ca. 2.500 t pro Jahr. (IHO 2010)

Fasst man Haushalts- und I&I-Bereich zusammen, so kann der **Gesamtverbrauch für WPR im Jahr 2008 auf ca. 18.173 t** veranschlagt werden.

4.4.1.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Wasserlösliche PCA haben sehr unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten. Während die in WPR eingesetzten P-AA- und P-AA/MA-Typen in Verwendungsbereichen außerhalb des WPR-Bereichs nicht eingesetzt werden (Küster und Schreiber 2007), dienen andere wasserlösliche PCA in verschiedenen Anwendungsbereichen als Härtestabilisatoren, als Belags- und Korrosionsinhibitoren (Komplexiermittel für die sogenannte Wasserbehandlung z.B. in

Kühlkreisläufen), als Dispergatoren für Füllstoffe und Pigmente in der Papierindustrie, als Zement-/Beton-Additive (Fließhilfsmittel, Wasserbindung), als Textilhilfsmittel, aber auch als Verdickungsmittel und Rheologie-Modifikatoren bei Beschichtungen, bei der Ölförderung (Wasserkonditionierung) usw.

Bei PCA in Betonverflüssigern handelt es sich zumeist um von den WPR-PCA strukturell verschiedene Polycarboxylatether (Kammpolymere mit Seitenketten wie PEGs; Haiden 2009; BASF 2010). Sie werden aus diesem Grund nicht in die nähere Betrachtung einbezogen.

Die Molekulargewichte (MW) liegen bei den sonstigen wasserlöslichen PCA, die nicht in WPR eingesetzt werden, in der Größenordnung von 1.200-40.000 (Wasserbehandlung) und reichen bei Papierhilfsmitteln bis zu 250.000. Sie liegen damit z.T. über dem MW der in WPR eingesetzten PCA. Polycarboxylate mit bedeutend höherem MW als die in WPR eingesetzten PCA (bis 1.000.000; vgl. SCHER 2007) sind nicht wasserlöslich und gleichfalls strukturell mit den in WPR eingesetzten PCA-Typen nicht vergleichbar. Die darunter fallenden „Superabsorber“ sind i.d.R. langkettige, quervernetzte Polymere mit sehr hohem MW auf Basis von Na-Acrylat. Die als Flockungsmittel in der Trinkwasseraufbereitung, Abwasserbehandlung und Phosphatfällung eingesetzten PCA haben wie die Superabsorber wesentlich höhere MW (>1.000.000; Küster und Schreiber 2007).

Nach Einsichtnahme von in den Unternehmen vorliegenden Marktstudien sowie Diskussion mit Experten (BASF 2010; Lanxess 2010; Sasol 2010) wird der europäische Gesamtverbrauch an Polycarboxylaten (ohne Baubereich) für 2007 auf rund 164.000 t geschätzt (vgl. Tabelle 14). Der HERA-Bericht (2009) gibt für 2007 für Gesamteuropa (EU 27) einen Verbrauch an PCA in „Detergents and Cleaners“ für den Haushalts- und institutionellen Bereich von 80.000 t an, darunter 17,9% P-AA (=14.300 t) und 82,1% P-AA/MA (= 65.700 t). Nach den obigen Angaben zur Stoffverwendung in WPR (vgl. Abschnitt 4.2.1.1) sind zusätzlich max. 4.000 t modifizierte PCA in Rechnung zu stellen, so dass mit 84.000 t PCA-Gesamtverbrauch für den WPR-Bereich auf europäischer Ebene zu rechnen ist. Ausgehend vom oben genannten Gesamtverbrauch ergibt sich abzüglich der Einsatzmenge im WPR-Bereich für die anderen Verwendungsbereiche eine Verwendungsmenge von ca. 80.000 t. Wasch- und Reinigungsmittel sind damit der größte Verwendungsbereich für PCA. Auf sie entfällt 2007 die Hälfte (51%) des Verbrauchs an wasserlöslichen PCA in West-Europa (vgl. Tabelle 14). Bei den anderen Verwendungen dominieren laut Diskussion mit den oben genannten Experten Papierherstellung und Wasserbehandlung, die zusammen etwa 40% der Gesamtmenge ausmachen und im Verhältnis 2:1 stehen. Sonstige Verwendungen (für Beschichtungen usw.) machen nur einen vergleichsweise geringen Anteil von etwa 10% aus.

Tabelle 14 Verwendungsbereiche wasserlöslicher Polycarboxylate in West-Europa, 2007

Verwendungsbereiche	Verbrauch	
	[t]	[%]
WPR	84.000	51
Andere (Papierherstellung; Wasserbehandlung; Beschichtungen, Textilhilfsmittel, Kosmetika, Klebstoffe, Ölförderung)	80.000	49
Gesamtverbrauch	164.000	100

4.4.1.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Der Verbrauch an PCA im WPR-Bereich in Deutschland betrug 2008 ca. 18.200 t (rd. 15.700 t Haushaltsanwendungen und 2.500 t I&I-Verbrauch; siehe Abschnitt 4.4.1.2). Der deutsche Anteil liegt damit bei etwa 22% des europäischen Verbrauchs, was auch dem Erfahrungswert von ca. 20% für den Verbrauchsanteil Deutschlands an der europäischen Chemikalien-Verbrauchsmenge entspricht.

Für Deutschland kann eine in etwa vergleichbare Verbrauchsrelation bei den wasserlöslichen PCA in anderen Verwendungsbereichen wie für Westeuropa angenommen werden. Insofern ist für das Jahr 2008 neben den rd. 18.000 t PCA in WPR (50% der Gesamtmenge an wasserlöslichen PCA) mit einem Einsatz der gleichen Menge wasserlöslicher PCA außerhalb des WPR-Bereichs zu rechnen.

4.4.1.5 Abwasserrelevanz

Die Abwassereinträge und das Verhalten in der Kläranlage von PCA aus WPR und aus anderen Verwendungsbereichen werden wegen ihres unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens in der Kläranlage zuerst getrennt betrachtet (Tabelle 15) und dann zusammengeführt (Tabelle 16).

Tabelle 15 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von PCA aus WPR- und anderen Verwendungen in Deutschland, 2008

Stoff	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil		Elimination in Kläranlage		Im Kläranlagenablauf verbleibend
	[t]	[%]	[%]	[t]	[%]	[t]	[t]
PCA aus WPR							
P-AA	3.271	18	100	3.271	10	327	2.944
P-AA/MA	14.902	82	100	14.902	90	13.412	1.490
Gesamt	18.173	100	100	18.173	76	13.739	4.434
PCA aus anderen Verwendungen							
Gesamt	18.000	100	60	10.800	76	8.208	2.592

PCA aus WPR

Die in WPR eingesetzten PCA sind zu 100% als abwasserrelevant einzustufen, da sie ihrer Funktion nach nicht auf das Waschgut aufziehen, sondern in der Waschflotte verbleiben und damit ins Rohabwasser gelangen (Henkel 2010). Für Deutschland entspricht demnach der Abwassereintrag in 2008 der Jahresverbrauchsmenge von knapp 18.200 t, darunter 18% (3.280 t) P-AA und 82% (14.900 t) P-AA/MA (vgl. Tabelle 15).

In der Kläranlage zeigen PCA als anionische Polyelektrolyte grundsätzlich hohe Feststoffaffinität, so dass sie bei ausreichender Wasserhärte (molarer Überschuss von Calcium) weitgehend (> 90%) durch eine Kombination von Fällung und Adsorption an den Schlamm aus dem Abwasser eliminiert werden. Bei entsprechenden Untersuchungen wurde im Ablauf der Kläranlagen ein Rest von ca. 3% gefunden (Opgenorth 1990; ECETOC 1993; HERA 2009). Bei P-AA und P-AA/MA steigt die Eliminationsrate mit zunehmendem Molekulargewicht. Sie ist bezogen auf die „lead structure“ (P-AA: MW 4.500; P-AA/MA: MW 70.000) gleich. Als Mindestelimination werden für P-AA wegen eines höheren Anteils von niedermolekularen Polymeren jedoch nur 10% angenommen, während bei P-AA/MA von 90% Elimination ausgegangen wird. (HERA 2009)

Dementsprechend werden mindestens 10% P-AA (328 t) und 90% P-AA/MA (13.410 t), zusammen über 13.700 t oder annähernd 76% der Eintragsmenge durch Adsorption eliminiert bzw. verbleiben im Klärschlamm. Der im Kläranlagenablauf verbleibende Anteil liegt bei 4.434 t PCA (Tabelle 15). Dies sind etwa 24% von der Gesamteinsatzmenge an PCA in WPR, die vollständig ins Rohabwasser gelangen. Der nur in geringem Maße erfolgende Abbau der PCA in der Kläranlage ist hier nicht berücksichtigt.

PCA aus anderen Verwendungsbereichen

Die Abwasserrelevanz der sonstigen PCA-Verwendungen von rd. 18.000 t ist schwerer zu beurteilen, da keine vergleichbaren Daten zu anteiligen Mengen, Eintragsfaktoren und Verhalten in der Kläranlage verfügbar sind. Papierherstellung und Wasserbehandlung gelten als die wichtigsten Einsatzbereiche.

Für PCA, die bei der Papierherstellung u.a. als Dispergatoren für Füllstoffe und Pigmente und zur Wasserkonditionierung eingesetzt werden, wird ein Eintragsfaktor von 50% angenommen. Dieser Wert orientiert sich an den OECD-Schätzwerten für Papierherstellung, bei denen für Pigmente, Farben, optische Aufheller und Füllstoffe eine Aufteilung 50:50 zwischen Abwasser und Fasern angenommen wird (OECD 2009). Der 50%-Wert entspricht auch dem ECHA-default-Parameter für ERC 5 („Industrial inclusion into or onto a matrix“) (ECHA 2010, Tab. R.16-23).

Die als Wasserbehandlungsmittel (Belag- und Korrosionsinhibitoren, Dispergatoren) eingesetzten PCA gelangen mit dem kontinuierlichen oder periodischen Reinigen („Absalzen“ oder „Abschlämmen“) entsprechender Anlagen quantitativ ins Rohabwasser (RCS 2010; Wassernetz 2010). Daher wird hier eine Abwasserrelevanz von 100% angenommen.

Für die anderen Anwendungen mit geringer quantitativer Bedeutung (wie z.B. Verdicker in Beschichtungen, Lacken und Pasten, Klebstoffkomponenten, Textilhilfsmittel, Hilfsmittel bei der Ölförderung usw.) wird eine Abwasserrelevanz von 5% angenommen, da durch die Feststoffeinbindung nur eine geringe Freisetzung zu erwarten ist.

Ausgehend von den oben genannten Eintragsfaktoren (Wasserbehandlung: 100%; Papierherstellung: 50%) ergeben sich für die dominierenden Anwendungen Papierherstellung und Wasserbehandlung, die in einem Mengenverhältnis von 2:1 stehen (vgl. 4.4.1.3), etwa gleich große Abwassereinträge; der Eintrag aus den mengenmäßig untergeordneten anderen Anwendungen (Eintragsfaktor 5%) ist klein. Zusammengefasst ergibt sich daraus insgesamt ein Eintragsfaktor von 60%. Bei einem Jahreseinsatz von 18.000 t PCA in diesen Verwendungen errechnet sich damit ein PCA-Gesamteintrag in Rohabwasser von ca. 10.800 t. Für diese PCA wird der gleiche Eliminationsgrad in der Kläranlage (Ausfällung/Adsorption an Klärschlamm) angenommen wie für die PCA aus WPR-Verwendungen (76%, vgl. Tabelle 15). Dementsprechend werden von der Eintragsmenge rd. 8.208 t PCA eliminiert, und es verbleiben im Kläranlagenablauf annähernd 2.592 t oder gut 14% der PCA-Gesamteinsatzmenge in den genannten Anwendungsbereichen.

Gesamteintrag von PCA aus WPR und anderen Verwendungen

Rund 28.973 t oder 80% der PCA aus WPR und anderen Verwendungen gelangen ins Rohabwasser (Tabelle 16). Der WPR-Anteil beträgt 63%, der Anteil der PCA aus anderen Verwendungen 37%.

Die als Obergrenze anzusehende Gesamtmenge an PCA aus WPR-Verwendungen und sonstigen Anwendungen, die 2008 im Kläranlagenablauf verblieben, beträgt 7.026 t.

Tabelle 16 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von PCA aus WPR und anderen Verwendungen in Deutschland, 2008 (Zusammenfassung)

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil		Im Kläranlagenablauf verbleibend	
	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]
WPR	18.173	50	18.173	63	4.434	63
Sonstige Anwendungen	18.000	50	10.800	37	2.592	37
Gesamt	36.173	100	28.973	100	7.026	100

Bei den Polycarboxylaten sind demnach die WPR-Anwendungen, mit annähernd zwei Dritteln der ins Rohabwasser eingetragenen bzw. im Kläranlagenablauf verbleibenden PCA-Menge, der dominierende Bereich.

4.4.2 Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate

4.4.2.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate“. Beispielstoffe:

- Carboxymethylcellulose (CMC)
- Hydroxymethylcellulose
- Natriumcarboxymethylcellulose
- Cellulose, Carboxymethylether, Natriumsalz

IKW: „Carboxymethylcellulose“

4.4.2.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Carboxymethylcellulose	2.300	2.223	2.144	1.870	1.866	3.232	3.737	3.583

IKW, 03.03.2010

Der vom IKW berichtete Gesamtverbrauch hat von 2001 bis 2005 auf etwa 80% der Ausgangsmenge abgenommen und sich dann bis 2008 wieder annähernd auf 156% des Ausgangsniveaus von 2001 verdoppelt.¹⁸ Unter Berücksichtigung eines Erfassungsgrades von 95% durch die IKW-Erhebung liegt der Gesamtverbrauch im Haushaltsbereich 2008 bei 3.772 t.

CMC wird nach Expertenauskunft auch im I&I-Bereich für Waschmittel (Wäschereibedarf) eingesetzt, jedoch in geringerem Maße als bei Haushaltswaschmitteln. Der Verbrauch in 2008 wurde auf rd. 250 t geschätzt (IHO 2010), was etwa 7% der vom IKW berichteten Verwendungsmenge im Haushaltsbereich entspricht.

Der **Gesamtverbrauch für WPR beträgt 2008 rd. 4.022 t.**

¹⁸ Die deutliche Zunahme ab 2006 wird auch herstellerseitig bestätigt. CMC haben als Vergrauungsinhibitoren eine wachsende Bedeutung bei Kaltwaschmitteln (vgl. Henkel 2010). Nach Herstellerantwort spielen für die Mengensteigerung Änderungen im Anteil der Aktivsubstanz im Produkt, die zwischen 50 und über 70% liegen kann, keine Rolle. CMC kann auch als Bestandteil des EDTA-Substituts TAED (Tetraacetylenylendiamin, Bleichmittelaktivator bei Temperaturen < 60° C, biologisch gut abbaubar) auftreten, bei dessen Herstellung CMC als Granulierungshilfsmittel verwendet wird und mit einem Anteil von einigen Prozent im Produkt verbleibt (Clariant 2010). Die TAED-Konzentrationen können zwischen 1,5 und 5% der Formulierung liegen. Dieser indirekte Eintragspfad dürfte aber bei den IKW-Meldungen nicht erfasst sein.

4.4.2.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

CMC (und deren Natriumsalz) wird neben der Verwendung in WPR vornehmlich bei der Papierherstellung (Bindemittel für Pigmente, Viskositäts- und Festigkeitsregulation u.a.m.) eingesetzt. Neben diesem Hauptverwendungsbereich spielen eine Vielzahl sonstiger Anwendungen eine Rolle, wie in Klebstoffen (u.a. in Kombinationsklebstoffen), in Farb- und Anstrichstoffen als Dispersions- und Bindemittel sowie in kosmetischen Produkten (u.a. als Verdickungsmittel in Salben, Zahncremes usw.), in Pharmazeutika (z.B. Überzugs- und Tablettensprengmittel), als Lebensmitteladditiv (E 466: Emulgator und Stabilisator für Speiseeis, Milch- und Fruchtgetränke, Suppen und Soßen usw.), in der Textilindustrie (Schlichtemittel für Baumwollgarne), als Bohrspülhilfsmittel (bei Öl-, Wasser- und geothermischen Bohrunternehmen als Stabilisator, Viskositätsregulierung), im Bergbau als Filter-, Klär- und Flotationshilfsmittel, in der Keramikindustrie (Suspendier- und Plastifiziermittel), bei der Herstellung von Katalysatoren und Schweißelektroden und in anderen Bereichen (CP Kelco 2010; DOW-Wolff 2010; Mikro Technik 2010; Sasol 2010; SE Tylose 2010).

Nach Einblick in Marktstudien wird der derzeitige europäische Gesamtverbrauch an CMC auf rund 100.000 t geschätzt. Dieser Wert scheint nach Rücksprache mit einem Experten aus dem Kreis der TEGEWA plausibel. Der deutsche CMC-Markt wird auf etwa 20% geschätzt (d.h. ca. 20.000 t).¹⁹

Bei den Methyl- und Ethylcellulosen und ihren Derivaten (Ethylcellulose-Derivate sind wasserunlöslich) dominieren dagegen industrielle Anwendungen als Binde- und Verdickungsmittel für Bauprodukte, Spachtelmassen, Anstrich- und Klebstoffe, während die Verwendung für WPR nur einen ganz untergeordneten Anteil (< 5%) ausmacht (SE Tylose 2010). Verbrauchszahlen liegen nicht vor.

4.4.2.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Aus den Angaben von IKW und IHO ergibt sich für Deutschland ein CMC-Verbrauch von etwas über 4.000 t in WPR für 2008 (siehe Abschnitt 4.4.2.2), was etwa einem Fünftel des geschätzten deutschen Gesamtverbrauchs an CMC (ca. 20.000 t) entspricht.

Die inländischen Verbrauchsmengen für CMC in Lebensmitteln und für Pharmazeutika/Kosmetika werden herstellerseitig auf jeweils etwa 1.000 t geschätzt (DOW-Wolff 2010). Bei Pharmazeutika/Kosmetika wird für die weiteren Abschätzungen seitens der Autoren davon ausgegangen, dass sich die Verbrauchsmenge zu gleichen Teilen auf Pharmazeutika (500 t) und Kosmetika (500 t) verteilt. Bei Textilien (Schlichtemitteln) sind es max. 100 t/a (Mikro-Technik 2010). Für die sonstigen Anwendungen liegen keine detaillierten Angaben vor. Es

¹⁹ Vgl. Abschnitt 4.4, Mengenkalkulation

wird angenommen, dass hiervon wie in Europa knapp die Hälfte auf Papierherstellung entfällt (Tabelle 17).

4.4.2.5 Abwasserrelevanz

Folgende Annahmen zur Abwasserrelevanz der branchenspezifischen Verbräuche an CMC werden zugrunde gelegt: Das für WPR und Textilindustrie (Schlichtemittel) verwendete CMC wird als zu 100% abwassergängig angenommen (Henkel 2010; BMU 2004).²⁰ Bei Personal Care/Kosmetika wird ein Eintragsfaktor von 50% angenommen, bei Pharmazeutika und Lebensmitteln von 90%.

Der generell angenommene Eintragsfaktor von 50% bei Personal Care/Kosmetika basiert auf folgenden Hintergründen bzw. Annahmen:

- Für CMC gibt es keine Übersicht, in welchen Personal Care- und Kosmetikprodukten sie jeweils eingesetzt werden.
- Bei Personal Care- und Kosmetikprodukten kann man unterscheiden zwischen Verwendungen mit nahezu 100% Abwasserrelevanz, wie z.B. Zahncremes, und solchen Verwendungen mit geringer Abwasserrelevanz, wie z.B. Make-ups, Hautcremes oder Salben. Bei letzteren kann man davon ausgehen, dass ein Großteil der auf die Haut aufgetragenen Stoffe einzieht, abgerieben oder mittels Kosmetiktüchern entfernt wird.
- Herstellerseitig wird für solche Produkte, die direkt auf die Haut aufgetragen werden, ein abwassergängiger Anteil von 30% für plausibel gehalten, der direkt abgewaschen oder über die Wäsche der Kleidung ins Abwasser gelangt (vgl. Beiersdorf 2010).

Es liegen keine weiteren Angaben zur Abwasserrelevanz einzelner Personal Care- und Kosmetikverwendungen vor. Zusammengefasst wird für Personal Care/Kosmetika daher von 50% Abwasserrelevanz ausgegangen.

Der Eintragsfaktor von 90% bei Pharmazeutika und Lebensmitteln beruht darauf, dass CMC bei Aufnahme in den Körper kaum metabolisiert, sondern zum Großteil wieder ausgeschieden wird (EC-DGI 1996); außerdem ist die Entsorgung von Altmedikamenten über häusliche Abwässer zu beachten (Keil 2008). Bei dem quantitativ bedeutenden Bereich der Papiererzeugung wird der abwassergängige Anteil an CMC auf 30% geschätzt (PTS 2010). Für die übrigen Anwendungen, bei denen es sich zumeist um CMC in ausgehärteten Produkten handelt, wird pauschal ein Faktor von 5% angenommen. Da zu den Anteilen der einzelnen „sonstigen“ Verwendungsbereiche keine genaueren Daten verfügbar waren, wird hier ein pauschaler abwasserrelevanter Anteil von 15% angenommen.²¹

²⁰ CMC zieht bei Textilfasern quantitativ nur begrenzt auf (Henkel 2010).

²¹ Ableitung des abwasserrelevanter Anteils von 15%: Papierherstellung (ca. 50% der Sonstigen) mit einer Abwasserrelevanz von 30% = 6950 t x 30% = 2.085 t; Andere (Klebstoffe, Beschichtungen: ca. 50% der Sonstigen) mit einer Abwasserrelevanz von 5% = 6950 t x 5% = 348 t; Summe = 2.433 t oder 17,5%. Da auf Papierherstellung etwas weniger als 50% der Verwendungen entfallen, wird auf 15% gerundet.

Die nachstehende Tabelle 17 fasst die Angaben zu Verbrauchsmengen und Abwasserrelevanz von CMC zusammen.

Tabelle 17 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile der Carboxymethylcellulose (CMC) in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	4.000	20	100	4.000
Personal Care/ Pharmazeutika	1.000	5	50/90	700
Lebensmittel	1.000	5	90	900
Textilien	100	<1	100	100
Sonstige (Papierherstellung, Klebstoffe, Beschichtungen u.a.)	13.900	70	15	2.085
Gesamt	20.000	100	39	7.785

Die Gesamtmenge an abwasserrelevanter CMC errechnet sich danach auf ca. 7.785 t. Dies sind rd. 39% des Gesamtverbrauchs von 20.000 t. Der WPR-Anteil an den abwasserrelevanten Verwendungsmengen liegt mit geschätzten 4.000 t bei 51%.

CMC gilt in der Kläranlage als nur langsam bzw. schlecht eliminierbar (BMU 2004; Wagner 2005).

4.4.3 Styrol-Acrylat-Copolymere

4.4.3.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Polystyrollatex“; Beispielstoffe:

– Polymerisiertes Styrolmonomer (= Polystyrol), Polystyrollatex

IKW: k.A.

Die in der A.I.S.E.-Liste enthaltenen Beispielstoffe Polystyrol-Homopolymer und Polystyrol-Latex werden von IKW-Mitgliedsfirmen nicht eingesetzt (IKW, 9.8.2010).

4.4.3.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung 2009 [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Styrol-Acrylat-Copolymere	k.A.	292							

IKW 22.10.2010

Für Deutschland wurden die Verwendungsmengen von schwer abbaubaren Styrol-Acrylat-Copolymeren vom IKW bisher nicht bei seinen Mitgliedsunternehmen abgefragt. Die für dieses Projekt mit Bezug auf 2009 durchgeführte Erhebung des IKW erfasste nicht alle

Mitgliedsunternehmen des IKW; die befragten Mitgliedsunternehmen decken jedoch nach Verbandsauskunft ca. 85% des Marktes ab (IKW 10.05.2010; IKW 22.10.2010). Die Einsatzmenge für den Gesamtmarkt wird daher auf ca. 344 t für den Haushaltsbereich geschätzt.

Styrol-Acrylat-Copolymere finden sich bei I&I-Produkten im Wesentlichen in Bodenpflegemitteln. Daneben werden hier auch Polyacrylate mit gleicher Funktion für die Bodenpflege eingesetzt. Die Gesamtmenge der 2008/2009 im I&I-Bereich für diesen Zweck verwendeten wässrigen Dispersionen wird auf etwa 1.000 t geschätzt, wobei die Aktivsubstanz bei rd. 350 t liegt und sich in 280 t Polyacrylate und 70 t Styrol-Polyacrylat-Copolymere aufteilt (IHO 2010).

Als jährliche **Gesamteinsatzmenge** ergeben sich demnach für **2008/2009** ca. **414 t** Styrol-Polyacrylat-Copolymere in WPR, daneben noch ca. 280 t Polyacrylate. Zusammen sind dies **gut 694 t**.

4.4.3.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Styrol-Acrylat-Copolymere sind nach Industrieangaben (Ercros 2010; Indulor 2010) Bestandteile von Grundierungen und Dispersionsfarben (Binder) und von Silikat- und Silikonbeschichtungen. Sie werden in entsprechenden Beschichtungen für Beton, Holz, Kunststoffe, Metall verwendet. Des Weiteren finden sie Verwendung in Putzen und Klebern, Leimungsmitteln (Druckbereich), Klebe-, Füll- und Ausgleichspasten, in Tonern für Fotokopierer und Laserdrucker u.ä. Im Kosmetikbereich dienen sie als Trübungsmittel in Körpercremes und -ölen, Badezusätzen, Duschgelen u.a.m. Der o.a. Einsatz in Bodenpflegemitteln stellt einen kleinen zusätzlichen Anwendungssektor dar.

Polyacrylate finden vielfach Verwendung in Lacken, Beschichtungen und Klebern, auch bei der Papier- und Textilverarbeitung. Plexiglas ist ein Polymethylacrylsäureester.

Während die Trübungsmittel für „rinse-off“-Produkte wie Duschgele ausgesprochen hydrophob sind (Acrylat-Anteil 5-15%, Styrol-Anteil 85-95%), handelt es sich bei den in Fußbodenpflegemitteln eingesetzten Styrol-Acrylat-Copolymeren um deutlich hydrophilere Produkte (Acrylat-Anteil 50-80%, Styrol-Anteil 20-50%).

4.4.3.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Im Folgenden werden aus pragmatischen Gründen außerhalb des WPR-Bereichs ausschließlich Styrol-Acrylat-Copolymere betrachtet, da der Gesamtbereich der Polyacrylate noch größer und noch schwerer zu überschauen ist.

Für 2009 wird herstellerseitig die Gesamtmenge der in Deutschland eingesetzten Styrol-Acrylat-Copolymere auf mindestens 200.000 t geschätzt (Ercros 2010). Allein für Innenwanddispersionsfarben wurden mindestens 25.000 t Styrol-Acrylat-Copolymere eingesetzt (Indulor 2010). Hierbei handelt es sich fast ausnahmslos um Anwendungen, denen keine besondere Abwasserrelevanz zukommt.

Demgegenüber sind die Verwendungsmengen mit Abwasserrelevanz gering. Der Markt an Styrol-Acrylat-Copolymeren, die als Trübungsmittel („Opacifier“) für Personal Care (Körperpflegemittel: Duschgele u.a. „rinse-off“-Produkte) verwendet werden, wird auf ca. 800 t wässrige Dispersion oder 320 t Aktivsubstanz geschätzt (Indulor 2010).

Die in WPR eingesetzte Menge an Styrol-Acrylat-Copolymeren ist mit rd. 414 t etwas größer als die geschätzte Verwendungsmenge im Bereich Körperpflegemittel (320 t).

Die in WPR eingesetzten Styrol-Acrylat-Copolymere fallen mengenmäßig gegenüber sonstigen Anwendungen kaum ins Gewicht. Dies gilt auch, wenn man die hier außerhalb der Polycarboxylate angeführten Polyacrylate für Bodenpflegemittel mitberücksichtigt. Bezieht man die 690 t Aktivsubstanz inklusive der 280 t Polyacrylate allein auf die 200.000 t Styrol-Acrylat-Copolymere, die 2009 in der Bundesrepublik eingesetzt wurden, so liegt die Größenordnung der Verwendungsmenge unter 0,4%.

4.4.3.5 Abwasserrelevanz

Die als Trübungsmittel in flüssigen WPR eingesetzten Styrol-Acrylat-Copolymere (344 t) sind zu 100% als abwasserrelevant zu betrachten. Demgegenüber härten Styrol-Acrylat-Copolymere, die in Bodenpflegemitteln eingesetzt werden, aus und sind nur zu einem geringen Teil während und nach Ausbringung abwasserrelevant (Eintragsfaktor max. 20% inklusive Abreinigung mit sogenannten Grundreinigern; IHO 2010). Sie werden bei der Fußbodenreinigung mit Grundreinigern nicht gelöst, sondern angequollen und dann mechanisch abgetragen und sind daher im Waschwasser im Wesentlichen als aufgeschlammte Festsubstanz enthalten.

Tabelle 18 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Styrol-Acrylat-Copolymeren (SAC) in Deutschland, 2008/2009

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
Styrol-Acrylat-Copolymere in WPR	414	< 1		358
davon SAC-Trübungsmitteldispersionen für flüssige WPR	344		100	344
davon SAC in Bodenpflegemitteln	70		20	14
Sonstige Verwendungen von Styrol-Acrylat-Copolymeren	199.000	> 99	5	10.254
davon „Opacifier“ für Personal-Care Anwendungen	320		100	320
davon SAC in Oberflächenbeschichtungen, Bauprodukten u.a.	198.680		5	9.934
Gesamt	199.414	100	5	10.612

Bei den außerhalb der WPR eingesetzten Styrol-Acrylat-Copolymeren ist nur im Fall der „Opacifier“ für Personal Care-Anwendungen (Duschgele u.ä.) gleichfalls 100% Abwasserrelevanz anzunehmen (320 t).

Für den gegenüber diesen Anwendungen überwältigend großen Bereich sonstiger Verwendungen mit knapp 199.000 t Einsatzmenge wird pauschal eine Abwasserrelevanz von 5% angenommen (vgl. auch ECHA 2010, ERC 5, 8C, 8F). Es handelt sich de facto komplett um nach Ausbringung ausgehärtete Feststoff-Anwendungen für Oberflächenbeschichtungen, Bauprodukte u.ä. Aus diesen Anwendungen ergeben sich rechnerisch max. 10.000 t ins Rohabwasser gelangende Substanz.

Die in WPR eingesetzten und ins Rohabwasser gelangenden Styrol-Acrylat-Copolymere machen nach vorstehender Schätzung 358 t aus. Dies sind, bezogen auf die insgesamt aus Verwendungen von Styrol-Acrylat-Copolymeren unter den vorstehenden Annahmen ins Abwasser gelangenden Mengen von rechnerisch 10.612 t, weniger als 4%.

Hydrophil eingestellte Styrol-Acrylat-Copolymere verbleiben in der Kläranlage eher in Lösung und können durch Zugabe kationischer Additive ausgefällt werden. Hydrophob eingestellte Typen neigen dagegen zur Adsorption an den Klärschlamm. (Ercros 2010; Indulor 2010)

4.4.4 Polysiloxanpolymere (Silikone)

4.4.4.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Polysiloxanpolymere (Silikone)“. Beispielstoffe:

- Polydimethylsiloxane
- Polydimethylcyclosiloxane
- Silikonderivate

IKW: „Silikone“

4.4.4.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Silikone	k.A.	k.A.	192	223	343	409	386	379

IKW 8.6.2010

Der Verbrauch an Silikonen wurde vom IKW erstmals 2003 bei den Mitgliedsfirmen erhoben. Die Verbrauchsmengen haben sich im Berichtszeitraum annähernd verdoppelt, wobei ein Maximum 2006 erreicht wurde (213% gegenüber 2001). Danach gingen die berichteten Mengen wieder leicht zurück.

Unter Berücksichtigung einer Erfassungsquote von 95 Prozent ergeben sich für den Verbrauch im Haushaltsbereich in 2008 rd. 400 t.

Im I&I-Sektor werden Silikone als Entschäumer in WPR für Maschineneinsatz verwendet. Die Verbräuche werden für 2008 auf 100 t geschätzt (IHO 2010).

Der **Gesamtverbrauch (Haushalts- und I&I-Bereich) für WPR** kann damit für **2008** mit **rd. 500 t** veranschlagt werden.

4.4.4.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Bei Silikonen handelt es sich um siliciumorganische Stoffe, die als Öle, Harze und Elastomere in sehr unterschiedlichen Anwendungsbereichen Verwendung finden (Dow Corning 1998, 2010; Drawin 2010; Lassen et al. 2005; Wacker/CES 2010). Die in WPR eingesetzten Polydimethylsiloxane (PDMS) machen den größten Anteil der kommerziell hergestellten Silikone aus. Bei PDMS handelt es sich um Silikonöle und deren Folgeprodukte (Emulsionen, Silikonpasten oder Silikonfette). Sie werden neben dem kleinen Verwendungsbereich WPR hauptsächlich für Dichtstoffe und Elastomere, in Hydraulikölen, Schmiermitteln und Isolatorflüssigkeiten, als Formtrennmittel und Inhaltsstoffe von Lacken und Druckfarben, in Textilhilfsmitteln, als Gleitmittel in der Kunststoffverarbeitung, in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten (Salben, Fixaturen, Pasten usw.) verwendet.

4.4.4.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Die nachstehende Tabelle 19 enthält geschätzte Verwendungsmengen in WPR-Produkten sowie in Branchen außerhalb des WPR-Bereichs für Polydimethylsiloxane (2007) und für Silikone/Siloxane mit funktionellen Gruppen wie Amino- und Polyethergruppen (2009), die in geringem Maße ebenfalls für die WPR-Verwendung hergestellt werden.²² Die Angaben beruhen auf einer speziellen Datenabfrage für diese Studie bei den sechs wichtigsten europäischen Silikon-Herstellern (CES-Mitglieder), deren Ergebnisse von der Wacker AG übermittelt wurden (vgl. Wacker/CES 2010).²³ Sie betreffen den deutschen Markt. Die Rohstoffhersteller schätzen den Gesamtverbrauch an PDMS auf rd. 13.700 t in 2007. Der davon für WPR (privater Haushaltsbereich und I&I-Sektor) verwendete Anteil kann nach ihrer Sicht in der Größenordnung zwischen 500 und 1.000 t liegen; wobei die Silikonhersteller die von den WPR-Herstellern angegebene Größenordnung von 500 t als realistisch erachten. Danach entfallen knapp 4% der PDMS-Verwendungen auf den WPR-Bereich. Die sonstigen Branchen haben somit einen Gesamtverbrauch an PDMS von 13.200 t, wobei davon der Anteil für Textil, Personal Care, Pharmazeutika auf ca. 1.050 t bzw. 8% geschätzt wird.

Bei Silikonen/Siloxanen mit funktionellen Gruppen liegt der Anteil des WPR-Bereichs unter 1%.

²² Bei den hier in Rede stehenden PDMS sind kurzkettige, leicht flüchtige PDMS (kleiner 10 Siloxaneinheiten) nicht enthalten (Wacker/CES 2010).

²³ Mitgliedsunternehmen von CES (Centre Européen des Silicones): Bluestar Silicones, Evonik, DowCorning, Momentive Performance Materials, Shin-Etsu Silicones, Wacker Silicones. Gefragt wurde nach Silikontypen, die in WPR und in anderen Bereichen eingesetzt werden.

Tabelle 19 Verwendungsbereiche und -mengen von Polydimethylsiloxanen und anderen Silikonem / Siloxanen in Deutschland, 2007/2009

Verwendungsbereich	Polydimethylsiloxane, 2007		Silikone/Siloxane mit funktionellen Gruppen, 2009	
	[t]	[%]	[t]	[%]
WPR	500	4	50	0,5
Sonstige Branchen (davon Textil, Personal Care, Pharmazeutika)	13.200 (1.050)	96 (8)	10.500	99,5
Gesamt	13.700	100	10.550	100

4.4.4.5 Abwasserrelevanz

Wir betrachten hier nur die Polydimethylsiloxane, da die Menge der in WPR verwendeten Silikone/Siloxane mit funktionellen Gruppen verhältnismäßig gering ist. Die folgenden Angaben stützen sich auf die genannte Herstellerumfrage (Wacker/CES 2010). Als grundsätzlich abwasserrelevant werden dabei die Verwendungsbereiche WPR (ca. 500 t), Textil, Personal Care, Pharmazeutika (ca. 1.050 t) und ca. 20% der restlichen sonstigen Anwendungen (ca. 2.320 t von insgesamt 12.150 t²⁴) betrachtet. 80% der restlichen sonstigen Anwendungen (d.h. ca. 9.830 t, das sind 72% des gesamten PDMS-Verbrauchs) entfallen nach Herstellerangabe auf Dichtstoffe, Elastomere und andere Verwendungen, die nicht abwasserrelevant sind.

Die in unterschiedlichem Maße abwasserrelevanten Verwendungen machen zusammen rd. 3.900 t aus, was mehr als einem Viertel (28%) der PDMS-Menge entspricht. Davon entfällt wiederum ein Viertel auf den WPR-Bereich. Die jeweiligen Anteile dieser abwasserrelevanten Verwendungsmengen, die in das Rohabwasser gelangen können, sind in der Tabelle 20 grob geschätzt. Als Eintragsfaktoren werden angenommen:

- im Falle der WPR-Verwendungen: 100%;
- bei Personal Care²⁵, Pharmazeutika, bei denen die Silikone teilweise resorbiert werden (Li et al. 2010) und bei Textilanwendungen²⁶: insgesamt 50%;

²⁴ Die 12.150 t ergeben sich aus 13.200 t für sonstige Branchen abzüglich der Verbrauchsmenge in Textil, Personal Care, Pharmazeutika (1.050 t).

²⁵ vgl. Abschnitt 4.4.2.5

²⁶ Der befragten Industrie (Wacker/CES 2010) ist weder der Mengenanteil der Textilverwendungen an der Gruppe bekannt noch die spätere Verwendung der betroffenen Textilien (z.B. Kleidung, Industrietextilien). Daher wird eine Abwasserrelevanz von 50% für die ganze Gruppe angenommen. Nimmt man bei Textilien 100% Abwasserrelevanz an und legt einen Anteil an der Gruppe von 1/3 zugrunde, ergibt sich ein zusätzlicher potentieller Abwassereintrag von 175 t PDMS. Der Gesamtabwassereintrag (Tabelle 20) steigt dann auf 1.900 t, der Anteil der WPR (500 t) läge nicht bei 29%, sondern bei 26%.

- bei sonstigen, von CES als grundsätzlich abwasserrelevant bezeichneten Anwendungen (wie z.B. Einsatz in Isolatorflüssigkeiten, als Inhaltsstoffe von Lacken und Druckfarben, als Gleitmittel in der Kunststoffverarbeitung etc.), in denen die Silikone zumindest zum Teil in eine Matrix eingebunden sind: 30%.

Da hier neben matrixgebundenen Anwendungen auch in stärkerem Maße abwassergängige Verwendungen eine Rolle spielen, wird ein deutlich höherer Wert als der sonst für matrixgebundene Stoffe angenommene Wert von 5% angesetzt. (Es handelt sich, wie o.a. um eine grobe, hypothetische Schätzung; seitens Wacker/CES liegen keine näheren Kenntnisse vor.)

Die Abwassereinträge belaufen sich danach auf zusammen etwa 1.725 t PDMS, von denen 500 oder rd. 29% aus WPR-Verwendungen stammen.

Tabelle 20 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Polydimethylsiloxanen (PDMS) in Deutschland, 2007

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil		im Kläranlagenablauf verbleibend (5%)	
	[t]	[%]	[%]	[t]	[t]	% vom Gesamt
WPR	500	4	100	500	25	29
Personal Care/Pharmazeutika, Textil u.a.	1.050	8	50	525	26	30
Sonstige abwasserrelevante Verwendungen	2.320	17	30	700	35	41
Sonstige nicht-abwasserrelevante Verwendungen	9.830	72	0	0	0	0
Gesamt	13.700	100	13	1.725	86	100

Die nicht flüchtigen Polydimethylsiloxane zeigen auf Grund ihrer hydrophoben Eigenschaften eine sehr starke, nahezu quantitative Adsorption (> 95%) an den Klärschlamm (ECETOC 1994; Grümping 1999), so dass nur ca. 5% oder weniger als 90 t im Kläranlagenablauf verbleiben.

4.4.5 Polyethylenglykole mit hohem MW (MW >4.000)

4.4.5.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Polyethylenglykole mit hohem MW [MW > 4.000]“

IKW: k.A.

4.4.5.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung 2009 [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Polyethylenglykole MW >4.000	k.A.	734							

IKW 22.10.2010

Die Verwendungsmengen von schwer abbaubaren Polyethylenglykolen mit einem mittleren Molekulargewicht > 4.000, die als PBO auf der A.I.S.E.-Liste aufgeführt werden, wurden bisher nicht vom IKW bei seinen Mitgliedsunternehmen abgefragt. Die für dieses Projekt mit Bezug auf 2009 durchgeführte Erhebung des IKW betraf nicht alle Mitgliedsunternehmen des IKW, jedoch nach Verbandsauskunft alle relevanten Hersteller. Der IKW geht davon aus, dass mit dieser Erhebung alle Hersteller von Maschinengeschirrspülmitteln berichtet haben. Die gemeldete Menge wird daher hier als 95% der inländischen Verwendungsmenge angesehen, so dass der **Gesamtverbrauch für den Haushaltsbereich auf 773 t geschätzt** werden kann.

PEG > 4.000 MW werden im I&I-Bereich de facto nicht verwendet, da hier keine Tabs eingesetzt werden. Die in der Branche als Lösevermittler im Gebrauch befindlichen PEG mit einem MW bis zu 1.200 gelten als leicht biologisch abbaubar (IHO 2010).

4.4.5.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Der Gesamtverbrauch an leicht und schwer abbaubaren PEG in WPR lag in Westeuropa 2006 bei ca. 10.000 t. Ca. 80% oder 8.000 t dieser in WPR eingesetzten PEG hatten ein MW > 4.000 (schwer abbaubar), der Rest (20%, 2.000 t) war leicht biologisch abbaubar. Die 8.000 t PEG > 4.000 MW in WPR machten ihrerseits etwa 20% aller auf der europäischen Ebene eingesetzten PEG mit einem MW > 4.000 (rd. 40.000 t) aus. (BASF 2010; Clariant 2010; Sasol 2010)

Tabelle 21 PEG >4000 MW -Gesamtmarkt (Westeuropa, 2006)

Verwendungsbereich	Verwendungsmenge	
	[t]	[%]
PEG > 4000 Gesamtmarkt Westeuropa	40.000	100
davon in WPR	8.000	20
davon in sonstigen Anwendungen	32.000	80

Diese Daten machen deutlich, dass der Großteil der PEG > 4.000 MW für chemisch-technische Anwendungen außerhalb des WPR-Bereichs bestimmt ist.

Die Einsatzgebiete von PEG mit MW > 4000 können folgendermaßen charakterisiert werden (BASF 2010; Clariant o.J.a; Clariant 2010; Sasol 2010): als Bindemittel in WPR-Tabs, die Herstellung (Extrusion) von technischer Keramik und Pulvermetallurgie (Funktion: Bindemittel, Pigmentträger, Schmierstoffe usw.), die Herstellung von Gummi und Elastomeren (Funktion: Gleit- und Formtrennmittel), die Verwendung als Kunststoffadditive und als Additive in der Zementindustrie (Fließhilfsmittel), als Prozesshilfsmittel in der Textilindustrie, als Oberflächenbeschichtung (gegen Verbacken) von Düngemitteln und Enzymen sowie als Additive und Zusatzstoffe für pharmazeutische und kosmetische Produkte (Funktion: Bindemittel, Oberflächenbeschichtung, Kapselung).

Im Pharma- und Kosmetiksektor werden insbesondere PEG < 4.000 MW verwendet (Laxative, Zäpfchen, Cremes usw.).

4.4.5.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Anhand der Daten für Westeuropa kann der deutsche Gesamtverbrauch an PEG > 4.000 MW mit einem Anteil am europäischen Markt von rd. 20% auf ca. 8.000 t geschätzt werden. Genauere Angaben liegen hierzu nicht vor.

Der anhand der IKW- und IHO-Mitteilungen ermittelte Verbrauch für WPR in Deutschland wird mit 773 t oder knapp 10% des geschätzten deutschen Verbrauchs an PEG > 4.000 MW angenommen. Demnach ist der Anteil der WPR-Verwendungen an dieser PEG-Klasse in Deutschland (10%) deutlich geringer als auf europäischer Ebene (20%, vgl. Tabelle 21).

Insgesamt genommen stellen WPR auch in Deutschland nur einen untergeordneten Anwendungsbereich für die schwer abbaubaren PEG > 4.000 MW dar.

4.4.5.5 Abwasserrelevanz

Für die WPR-Verwendungen wird ein Eintragsfaktor von 100% angenommen. Die sonstigen Anwendungen umfassen unterschiedliche industrielle und technische Prozesse, wobei keine Angaben über die quantitative Aufteilung auf einzelne Verwendungsbereiche vorliegen. Es handelt sich zum Teil um Prozesshilfsmittel, zum Teil um in der Matrix verbleibende Additive, zum Teil um Oberflächenbeschichtungen. Die ECHA-default Werte für entsprechende Anwendungen reichen von 5% (ERC 7: „Industrial use of substances in closed systems“) bis zu 100% (ERC 4: „Industrial use of processing aids“). Hier wird pauschal ein Eintragsfaktor von maximal 50% für Verwendungen außerhalb WPR angenommen, da es sich zum Teil zwar um abwasserrelevante Anwendungen handelt, zum Teil aber auch um in der Matrix verbleibende Additive und Beschichtungen sowie um Prozesshilfsmittel. Als mittlerer Eintragsfaktor für die gesamten sonstigen Anwendungen scheint ein Eintragsfaktor von 50% daher plausibel.²⁷ Genauere Angaben liegen nicht vor. Der Anteil der WPR-Verwendungen

²⁷ Dieser Wert ist höher als die 30%, die bei einem ähnlich vielfältigem Anwendungsspektrum für die Silikone angenommen wurden (vgl. 4.4.4.5), da die PEG im Vergleich zu Silikonen stärker wasser verfügbar sind (vgl. Bernhard 2008).

(hauptsächlich in Tabs) macht unter dieser Annahme weniger als 20% an den Abwasser-einträgen (Rohabwasser) von PEG > 4.000 MW aus (Tabelle 22).

Tabelle 22 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Polyethylenglykolen (PEG) > 4.000 MW in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	773	10	100	773
Sonstige Anwendungen	7.227	90	50	3.614
Gesamtmenge	8.000	100	55	4.387

In der Kläranlage werden PEG höchstens zu einem sehr begrenzten Teil durch Klärschlammadsorption eliminiert (sehr niedriger log K_{OW}).

4.4.6 Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere

4.4.6.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Polyvinylpyrrolidon [PVP] und verbundene Polymere“. Beispielstoffe:

- 2-Pyrrolidinon, 1-Ethenyl-, Homopolymer
- Polyvinylpyrrolidon (PVP)
- Poly (N-vinyl-2-pyrrolidon)-poly (N-vinyl-imidazol)
- Poly 4-vinylpyridin-N-oxid

IKW: „Farbübertragungsinhibitoren“

4.4.6.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Farbübertragungsinhibitoren	400	439	428	400	459	610	669	450

IKW, 03.03.2010

Mit Schwankungen hat der Verbrauch an Farbübertragungsinhibitoren bis 2007 stark zugenommen (+ 67% gegenüber 2001); 2008 war er wieder deutlich niedriger (Größenordnung von Mitte des Jahrzehnts). Die Mengenzunahme wird mit der wachsenden Bedeutung von Color- und Schwarzwaschmitteln in Verbindung gebracht.

Unter Berücksichtigung der IKW-Erfassungsquote von 95 Prozent ergeben sich für den Verbrauch im Haushaltsbereich in 2008 rd. 474 t.

Im I&I-Bereich werden Farbübertragungsinhibitoren bei Waschmitteln nur in geringem Maße verwendet. Nach Expertenschätzung (IHO 2010) lag die Einsatzmenge 2008 bei rd. 2 t, d.h. deutlich unter 1% der Verbrauchsmenge im Haushaltsbereich.

Der **Gesamtverbrauch (Haushalts- und I&I-Bereich) für WPR** kann damit für **2008** mit **rund 476 t** veranschlagt werden.

4.4.6.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU/weltweit

Polyvinylpyrrolidon (PVP) wird als Homo- sowie als Copolymer (Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol; Vinylpyrrolidon/ Vinylacetat, Vinylpyrrolidon/ Vinylcaprolactam) eingesetzt (vgl. BASF 2010a).

Das Einsatzspektrum der PVP-Verbindungen ist groß. Neben ihrer Verwendung als Farbübertragungsinhibitoren im WPR-Bereich werden von Fischer und Bauer (2009 a+b) als Verwendungen genannt: Tablettier- und Dragier-Hilfsstoff in Pharmazeutika und in Kosmetikprodukten, wo sie für Haar-Sprays, Shampoos etc. als Gel- und Filmbildner verwendet werden; Bindemittel in Pestizid-Formulierungen; Binde-, Verdickungs- und Überzugsmittel in Lebensmitteln sowie Trägerstoff für Vitamine und Aromen (E1201, zugelassen ohne Höchstmengenbegrenzung ausschl. für Nahrungsergänzungsmittel in Tabletten- oder Drageeform), Tablettensprengmittel und technischer Hilfsstoff in der Wein-, Bier- und Fruchtsaftherstellung (Entfernung von Trübstoffen). Dazu kommen technische Anwendungen für Membranen, Klebstoffe, Schmelzkleber, Hautkleber, Formverfahren und beim Abschrecken von Metallen. Bei der Membranherstellung (u.a. für Dialyse und Wasserfiltration) verwendetes PVP verbleibt nicht im Produkt.

Für 2006 werden für alle Homo- und Copolymere zusammen bei einem Weltmarkt von ca. 30.000 t die in Tabelle 23 aufgelisteten Anteile der einzelnen Verwendungsbereiche angegeben (Fischer und Bauer 2009a):

Tabelle 23 PVP-Weltmarkt (Homo- und Copolymere, fest), 2006

Branche	Marktanteil [%]	Verwendungen
Kosmetik	47	Haargele, -sprays, Shampoos, Conditioner, Cremes
Pharma	25	Binde- und Sprengmittel für Tabletten; für Jod-Salben und Lösungen
Waschmittel	7	Farbübertragungsinhibitoren
Lebensmittel	3	u.a. Filtrationshilfsmittel
Technische Anwendungen	18	u.a. Klebstoffe, Farben, Coating, Papier, Textilien, Windeln, Metallabschreckbäder, Bindemittel für Saatgutbehandlung und Pestizide, Hilfsmittel in der Elektronikindustrie und bei der Membranherstellung, Keramik
Insgesamt	100	-

Die meisten Anwendungsbereiche außerhalb WPR müssen zumindest teilweise als wasser-/abwasserrelevant betrachtet werden. Dies gilt für Kosmetik, Pharma, Filtration, aber auch für einzelne technische Anwendungen.

In Westeuropa lag der Verbrauch von PVP im Jahr 2003 bei ca. 15.000 t (BASF 2010; vgl. Tabelle 24).

Tabelle 24 PVP-Verbrauch in West-Europa, 2003

Verwendungsbereich	Marktanteil [t]	Marktanteil [%]
WPR	1.500	10
Kosmetik	5.500	37
Pharma	4.000	26,5
Sonstige Anwendungen	4.000	26,5
Insgesamt	15.000	100

BASF 2010

Nach Auskunft der BASF AG (alleiniger Hersteller in Westeuropa) kann der Verbrauch für WPR in Europa 2003 mit rd. 1.500 t oder 10% der Gesamtverwendungsmenge angesetzt werden (BASF 2010). Als jährliche Steigerungsrate für die PVP-Verwendung wird in Europa in den Jahren vor 2009 durchschnittlich 4% angenommen. Die angenommene Steigerungsrate beruht auf dem Gesamtverbrauch im Jahr 2003 (siehe Tabelle 24) und Verbrauchsdaten aus unveröffentlichten Marktstudien für das Jahr 2006, die den Autoren vorlagen. Die vergleichbare Steigerungsrate wurde dann auch für den Zeitraum 2007 bis 2009 angenommen. Daraus errechnen sich für 2008 ein geschätzter Verbrauch von PVP in WPR von etwa 1.800 t und ein Gesamtverbrauch von ca. 18.000 t.

Größere Verwendungsbereiche außerhalb WPR sind in Europa mit etwa einem Viertel der Anwendungen Pharma-Produkte (Tablettenhilfsstoff und -sprengmittel sowie Prozesshilfsmittel bei Herstellung von Dialysemembranen) und mit annähernd 40% Kosmetika (Cremes). Auf sonstige Anwendungen entfällt rd. ein Viertel des Gesamtverbrauchs (u.a. Gashydrat-inhibitoren in der Ölindustrie).

Die Welt- und Westeuropa-Daten liegen hinsichtlich der Anteile der einzelnen Anwendungssektoren in vergleichbaren Größenordnungen (Tabelle 24 und Tabelle 25).

4.4.6.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Für 2008 wird der deutsche PVP-Markt für WPR mit knapp 480 t angenommen (vgl. Abschnitt 4.4.6.2). Der PVP-Verbrauch in Europa wurde auf etwa 18.000 t geschätzt. Unter der Annahme, dass der deutsche Anteil am westeuropäischen Gesamtverbrauch ca. 20% ausmacht, ergibt sich für Deutschland rechnerisch ein PVP-Gesamtverbrauch von etwa 3.600 t (vgl. Tabelle 25). Der deutsche PVP-Verbrauch für WPR macht hieran rd. 13% aus, ist also im Vergleich zu Europa (10% in 2003 lt. BASF) etwas höher, während die Verbrauchsanteile der anderen Sektoren etwas niedriger als im europäischen Durchschnitt anzunehmen sind.

4.4.6.5 Abwasserrelevanz

Der PVP-Verbrauch für WPR macht in Deutschland 13% vom Gesamtverbrauch aus und lag im Jahr 2008 bei rd. 480 t (s.o.). Die in Tabelle 25 angenommenen Schätzanteile für die einzelnen Verwendungsbereiche in Deutschland orientieren sich an den in Tabelle 23 und Tabelle 24 wiedergegebenen Verbrauchsanteilsdaten für den globalen und den europäischen Markt. Damit ergeben sich die nachstehenden Größenordnungen für die jeweiligen Anwendungsbereiche.

Tabelle 25 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von PVP in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil		Im Kläranlagenablauf verbleibend	
	[t]	[%]	[%]	[t]	[%]	[t]
WPR	475	13	100	475	30	143
Personal Care/Kosmetik	1.435	40	50	718	30	215
Pharma	900	25	90	810	30	243
Sonstige Verwendungen	790	22	5	40	30	12
Gesamt	3.600	100	57	2.043	30	613

Als abwasserrelevante Anteile werden für Personal Care/Kosmetik-Anwendungen 50%²⁸ angenommen, für Pharma 90%²⁹ (FAO 1967; Keil 2008), für die sonstigen Anwendungen (i.d.R. technische Anwendungen von Beschichtungen bis zu Filtrationshilfsmitteln) pauschal 5%³⁰. Bei einem Gesamtverbrauch von ca. 3.600 t kann für 2008 überschlägig eine abwasserrelevante Menge von über 2.043 t PVP angenommen werden, die zu einem knappen Viertel (475 t = 23%) aus WPR stammt.

Nach Auskunft des Herstellers ist PVP nur begrenzt abwassergängig und verbleibt zu großem Teil im Klärschlamm (BASF 2010). Für Produkte auf PVP-Basis wird angegeben,

²⁸ Zum Eintragsfaktor von 50% für Personal Care/Kosmetika vgl. 4.4.2.5. Der Faktor berücksichtigt sowohl Personal Care Produkte mit hohem Eintragsfaktor von nahezu 100% (wie z.B. Shampoos) als auch solche mit geringerem Eintragsfaktor von ca. 30% (wie z.B. Make-ups, Cremes, Salben), bei denen ein Großteil der auf die Haut aufgetragenen Stoffmenge einzieht, abgerieben oder mittels Kosmetiktüchern abgetragen wird. Da im Rahmen dieser Studie ansonsten keine näheren Angaben zur Abwasserrelevanz von PBO-Stoffen von Personal Care/Kosmetika gefunden werden konnten, wird für PVP dieser hypothetische mittlere Eintragsfaktor von 50% zugrunde gelegt. Variiert man den Personal Care/Kosmetik-Eintragsfaktor zwischen 25% und 75%, so ergibt sich ein PVP-Eintrag aus Kosmetika zwischen 359 und 1076 t (vgl. die Ausgangs-Daten aus Tabelle 25). Der WPR-Anteil am gesamten PVP-Abwassereintrag, der bei der Rechnung mit dem mittleren Eintragsfaktor für Personal Care/Kosmetika von 50% bei knapp einem Viertel liegt, würde dann zwischen 20% und 28% liegen. Die Unsicherheit beim Eintragsfaktor für Personal Care/Kosmetika verändert das Resultat der Abschätzung also nicht grundsätzlich. Der WPR-Anteil am PVP-Eintrag ist auch so gegenüber anderen Quellen untergeordnet.

²⁹ PVP wird vom Körper kaum resorbiert (FAO 1967); dazu kommt die Entsorgung über Wasserspülung (vgl. Keil 2008).

³⁰ Für die sonstigen Anwendungen wird eine Abwasserrelevanz von 5% angenommen, da durch die Matrixeinbindung eine geringe Freisetzung zu erwarten ist.

dass sie teilweise in der Kläranlage eliminierbar seien, für Produkte auf PVP/PV-Basis, dass sie gut eliminierbar seien (BASF 2010). Trimpin et al. (2001) fanden experimentell eine starke Adsorption von PVP an Klärschlamm. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird hier von einer durchschnittlichen Elimination in der Kläranlage von 70% ausgegangen.³¹ Genauere Daten liegen nicht vor. Damit verbleiben rd. 613 t PVP im Kläranlagenablauf, wozu die WPR-Anwendungen 143 t oder 23% beitragen.

4.4.7 Nicht-ionische Terephthalat-Polymere (Schmutzentfernungspolymere)

4.4.7.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Nicht-ionische Terephthalat-Polymere [Schmutzentfernungspolymere]“,
Beispielstoffe:

- Polyester (Schmutzentfernungspolymere)
- bis-(poly-ethoxyliertes) Poly-(1,2 Polypropylenterephthalat)
- Diethoxyliertes Poly (1,2 Propylenterephthalat)

IKW: „Schmutzabweiser [SRP]“

³¹ Eine „teilweise“ Elimination in der Kläranlage wird von den Autoren mit 50% gleichgesetzt; eine „gute“ Elimination mit 90%. Daraus ergibt sich eine mittlere Eliminationsrate von 70%.

4.4.7.2 Verwendung in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Soil repellents (Schmutzabweiser)	600	954	970	887	1.233	1.050	1.421	1.240

IKW, 03.03.2010

Die vom IKW gemeldeten Verwendungsmengen an Schmutzentfernungspolymeren haben sich zwischen 2001 und 2005 verdoppelt und verharren seitdem mit Schwankungen auf hohem Niveau. SRP werden besonders bei Colorwaschmitteln eingesetzt, deren Verbrauch in den letzten Jahren ebenfalls zugenommen hat.

In I&I-Produkten werden SRP nicht eingesetzt, da sie nach Expertenangabe bei dem im Vergleich zum Haushaltsbereich wesentlich höheren Schmutzgehalt von I&I-Waschflotten ihre Wirkung nicht entsprechend entfalten können (IHO 2010).

Als **Gesamtverbrauch von Schmutzabweisern in WPR (Haushaltsbereich)** ergibt sich damit für **2008** unter Berücksichtigung des Erfassungsgrades von 95% durch die IKW-Erhebung eine Einsatzmenge von **ca. 1.305 t**.

4.4.7.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Der westeuropäische Markt für Schmutzabweiser wird hier nach u.a. Quellen auf etwa 5.000 t SRP geschätzt, wobei SRP nicht überall in Europa Verwendung finden. Daher ist der deutsche Anteil am europäischen Markt, gemessen an den IKW-Meldungen, mit über 25% relativ hoch. Mengenmäßig bedeutendere Anwendungen von entsprechenden SRP (nicht-ionische Terephthalat-Polymere) außerhalb des Bereichs von Wasch- und Reinigungsmitteln (Haushaltsbereich) sind nicht bekannt. Einzelne Polypropylenterephthalate werden u.a. auch als Rohmaterialien für die Herstellung von Kosmetika angeboten. (Clariant 2010; Harke 2010; Sasol 2010)

Es sind inzwischen auch biologisch abbaubare Schmutzabweiser auf dem Markt (Clariant 2010).

4.4.7.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Der Einsatzschwerpunkt von Schmutzabweisern liegt nach gleichlautenden Angaben von Herstellern und Handel mit > 90% im WPR-Bereich (Clariant 2010; Harke 2010; Sasol 2010). Ausgehend von den IKW-Erhebungsdaten und einem Verbrauchsanteil für WPR von 90% wird die Gesamtverbrauchsmenge für Deutschland im Jahr 2008 auf max. 1.500 t geschätzt.

4.4.7.5 Abwasserrelevanz

Schmutzabweiser sind wasserlöslich. Sie ziehen bestimmungsgemäß auf Oberflächen auf, die hydrophiliert werden sollen. Der aufziehende Anteil ist jedoch gering und kann vernach-

lässigt werden (Henkel 2010). Daher wird für WPR ein Eintragsfaktor ins Abwasser von 100% angenommen. Zu anderen Eintragsquellen liegen nur wenige Kenntnisse vor; da der WPR-Bereich nach Angaben von Herstellern und Handel aber > 90% am Gesamtverbrauch ausmacht (siehe 4.4.7.4) und der Eintragsfaktor für WPR 100% beträgt, ist anzunehmen, dass auch die Abwassereinträge zu ca. 90% aus WPR-Verwendungen stammen (Tabelle 26).

Tabelle 26 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Soil Release Polymeren (Nicht-ionische Terephthalat-Polymeren) in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	1.305	87	100	1.305
Sonstige Verwendungen	200	13	k.A.	k.A.
Gesamt	1.500	100	k.A.	1.305

Im Abwasser verbleiben die SRP vermutlich in Lösung. Adsorption an Klärschlamm wird herstellerseitig kaum erwartet. Experimentelle Daten zum Verteilungsverhalten (log Kow oder Adsorptionskonstanten) liegen bisher nicht vor (Clariant 2010).

4.4.8 EO/PO-Blockpolymere

4.4.8.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „EO/PO-Blockpolymere [Mit Ausnahme der Vertreter, die außerhalb der PBO-Definition liegen]“

IKW: k.A.

4.4.8.2 Verwendung in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung 2009 [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
EO/PO-Blockpolymere	k.A.	32,5							

IKW 22.10.2010

Für Deutschland wurden die Verwendungsmengen von schwer abbaubaren EO/PO-Blockpolymeren vom IKW bisher nicht bei seinen Mitgliedsunternehmen abgefragt. Die für dieses Projekt mit Bezug auf 2009 durchgeführte Erhebung des IKW erfasste nicht alle Mitgliedsunternehmen des IKW; die befragten Mitgliedsunternehmen decken jedoch nach Verbandsauskunft ca. 85% des Marktes ab (IKW 10.05.2010; IKW 22.10.2010). Die Einsatzmenge für den Gesamtmarkt wird daher auf ca. 38 t geschätzt.

Der Einsatz von schwer abbaubaren EO/PO-Blockpolymeren im I&I-Bereich wurde von der Expertenrunde des IHO (IHO 2010) verneint.

Als **Gesamtverbrauch für den Haushaltsbereich** werden **38 t** angenommen.

4.4.8.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Höherpolymere, biologisch schwer abbaubare EO/PO-Blockpolymere finden u.a. als Formulierungshilfsmittel für Agrochemikalien Verwendung (BASF 2010). Sie können nach Expertenansicht auch als Dispergiermittel in Bereichen eingesetzt werden, wo typische Komplexbildner nicht verwendet werden können (IHO 2010), z.B. in Kühlschmierstoffen. Reale Anwendungen und Mengen sind hier jedoch nicht bekannt.

Der europäische Markt für EO/PO-Blockpolymere wird aktuell mit etwa 46.000 t (CESIO-Statistik) beziffert. Angaben zum Anteil von höherpolymeren und somit schwer abbaubaren EO/PO-Blockpolymeren insgesamt liegen nicht vor. Zahlen liegen ausschließlich für den Agrarbereich vor (BASF 2010), so dass sich die nachfolgenden Abschätzungen auf diesen Bereich beziehen. Der Verbrauch für schwer abbaubare EO/PO-Blockpolymere als Formulierungshilfsmittel für Agrochemikalien wird anhand von Unternehmensdaten auf rd. 1.800 t für Europa geschätzt.

4.4.8.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Ausgehend von den Verwendungsmengen im Agrarbereich in der EU (i.e. 1.800 t, s.o.) und einem zugrunde gelegten Verbrauchsanteil in Deutschland von 20%, kann die Gesamtverwendungsmenge in Deutschland mit 360 t angenommen werden. Die für WPR ausgewiesene Verwendungsmenge von 38 t höherpolymerer EO/PO-Blockpolymere liegt demnach in der Größenordnung von gut 10% der für Agrochemikalien eingesetzten Menge. Dieser Anteil stellt eine Obergrenze dar und ist u.U. kleiner, sofern höherpolymere EO/PO-Blockpolymere auch in weiteren Anwendungsbereichen außerhalb des Agrarbereichs eingesetzt werden. Hierzu liegen jedoch keine Kenntnisse vor.

4.4.8.5 Abwasserrelevanz

Da keine Kenntnisse über die Gesamteinsatzmengen von höherpolymeren EO/PO-Blockpolymeren vorliegen, kann die folgende Betrachtung nur hilfsweise als Bestimmung einer Obergrenze des Anteils der WPR-Anwendungen an der Abwasserrelevanz der Stoffgruppe insgesamt angesehen werden.

Für die WPR-Anwendung wird ein Eintragsfaktor von 100% angenommen.

Bei der Verwendung als Formulierungshilfsmittel für Agrochemikalien wird davon ausgegangen, dass ca. 5% der Einsatzmenge ins Abwasser gelangen.³²

³² Für diese Verwendung liegen keine OECD ESD oder Default Parameter nach ECHA 2010 vor, die auf den Agrarbereich auch nicht direkt anwendbar wären. ECHA nimmt für die Herstellung von Chemikalien einen

Tabelle 27 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von höherpolymeren EO/PO-Blockpolymeren in Deutschland, 2009

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	38	9,5	100	38
Agrochemikalien	360	90,5	5	18
Gesamt	398	100	14	56

Nach dieser Abschätzung liegt der Anteil der WPR-Anwendungen am Kläranlagen-Eintrag aus den beiden Anwendungsbereichen WPR und Agrochemikalien bei etwa 68%, was – wie ausgeführt – nur eine Obergrenze darstellt.

4.4.9 Paraffine

4.4.9.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Paraffinwachse, Paraffinderivate“

IKW: „Paraffine“

4.4.9.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Paraffine	1.900	1.996	1.790	1.622	1.385	1.790	2.375	1.919

IKW, 03.03.2010

Die Paraffin-Verwendung hat bei Haushaltsprodukten ausweislich der IKW-Erhebung von 2001 bis 2005 um über 25% abgenommen; danach stieg sie wieder auf das Ausgangsniveau von 2001 an (starkes Maximum in 2007).

Unter Berücksichtigung des Erfassungsgrades von 95% bei der IKW-Erhebung ergibt sich für 2008 eine Verwendungsmenge in Haushaltsprodukten von etwa 2.020 t.

Im I&I-Bereich werden Paraffine in etwa gleichem Maße eingesetzt wie im Haushaltsbereich. Für 2008 beträgt der angenommene Verbrauch von Paraffinen im I&I-Bereich entsprechend seiner Umsatzgröße ca. 20% der IKW-Menge oder 404 t (IHO 2010).

Der **Gesamtverbrauch im WPR-Bereich** lag damit **2008** bei **rd. 2.424 t**.

Die n-Paraffine zeigen, je nach Kettenlänge, unterschiedliches Abbauverhalten (vgl. Abschnitt 4.2.1.10). Eine quantitative Aufteilung nach kurzkettigen, leicht biologisch abbaubaren Paraffinen und längerkettigen Paraffinen (> C-20) mit schlechterer biologischer Abbaubarkeit

Default Parameter von 6% an, für den „wide dispersive outdoor use of reactive substances in open systems“ eine Freisetzungsfaktor ins Wasser (vor Kläranlage) von 2%.

liegt bei den IKW/IHO-Daten nicht vor. Es ist jedoch unter Berücksichtigung der Funktion von Paraffinen in WPR-Formulierungen davon auszugehen, dass die leicht abbaubaren kurz-kettigen Paraffine quantitativ deutlich überwiegen.³³

4.4.9.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Paraffine werden in Westeuropa in großen Mengen als Edukte für die Herstellung linearer Alkylbenzole, chlorierter Paraffine, Paraffin-Sulfonate und sonstiger industrieller Ausgangsstoffe und Produkte für die verschiedensten Branchen (Gummi und Reifen, Spanplatten, Kunststoffe, Asphalt, Druckfarben und Lacke, Textilien, Lebensmittel und Lebensmittelverpackungen etc.) verwendet; der Markt für diese Bereiche wird auf > 700.000 t geschätzt (Sasol 2010; Sasol Wax 2010). Paraffinöle werden z.T. als Schmiermittel in der Feinmechanik verwendet. Die wichtigsten Verbraucherprodukte, die Paraffine enthalten, sind Salben und Cremes (Vaseline), Fußbodenpflegemittel, Möbel-, Metall- und KFZ-Polituren, Korrosionsschutz bei KFZ, Schuhcremes, Lampenöle, gewachste Papiere, Obst- und Käsewachse, Malstifte. Paraffine sind u.a. auch Hauptbestandteil von Kerzen und Teelichtern.

4.4.9.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Unter Zugrundelegung der europäischen Verbrauchsdaten (s.o.) und der Annahme, dass der deutsche Anteil am europäischen Markt ca. 20% ausmacht, wird für Deutschland ein Paraffinverbrauch von ca. 140.000 t in industriellen und Konsumprodukten (ohne Kerzen) angenommen³⁴.

Der Verbrauchsmenge von Paraffinen als Hauptbestandteil von Kerzen und Teelichtern betrug in Deutschland im Jahr 2008 rd. 140.000 t (FAZ 2010; Gies 2010). Daraus ergibt sich 2008 ein Paraffinverbrauch von insgesamt etwa 280.000 t. Der Paraffineinsatz in WPR Produkten, der für 2008 mit 2.424 t angenommen wird, lag demnach bei unter 1 Prozent des Gesamteinsatzes.

4.4.9.5 Abwasserrelevanz

Da bei den IKW/IHO-Daten keine Unterscheidung zwischen kurz- und langkettigen Paraffinen mit unterschiedlicher Abbaubarkeit gemacht wird, wird hier mit Blick auf Abwasserrelevanz die Gesamtgruppe der Paraffine betrachtet.

Wasserunlösliche Paraffine können als Dispersionen und Emulsionen ins Abwasser gelangen.

³³ Der Anteil der längerkettigen Paraffine wird hier auf etwa 20% geschätzt – orientiert am Anteil der Pflegemittel am Gesamtumsatz von WPR (vgl.

Tabelle 12).

³⁴ Für Wachse, Paraffine, Vaseline insgesamt gibt die Amtliche Mineralölstatistik 2008 eine Inlandsablieferung von 257.000 t an (AMS 2009).

Für Paraffine in WPR, die als Schauminhibitoren u.ä. Formulierungsbestandteile Verwendung finden, wird vollständiger Eintrag ins Rohabwasser angenommen, während Paraffine, die im I&I-Bereich als Pflegemittel für Oberflächen verwendet werden, zu großen Teilen auf den Oberflächen (Schuhe, Böden, Möbel usw.) verbleiben. Pflegemittel für Oberflächen machen allerdings nur einen begrenzten Teil der Paraffin-Verwendungen für WPR aus (I&I-Verwendungen insgesamt umfassen 20% der WPR-Anwendungen). Daher wird für WPR generell ein Abwassereintrag von 80% angenommen.

Zum Anwendungsspektrum von Paraffinen gehören neben den WPR-Verwendungen eine Reihe weiterer abwasserrelevanter Einsatzbereiche wie Personal Care (u.a. Salben, Kosmetika), Fahrzeugkonservierung oder Kühlschmierstoffe. Detaillierte Mengendaten über den Paraffin-Einsatz in solchen abwasserrelevanten Bereichen waren nicht verfügbar.

Zur Abschätzung der Größenordnungen mögen folgende Angaben dienen:

- In Salben und Kosmetika enthaltene (kurzkettige) Paraffine werden zumindest z.T. abgewaschen. Hier wird angenommen, dass jeweils 15% entsprechender Körperpflegemittel entweder direkt abgewaschen werden oder über die Kleidung und deren Wäsche ins Abwasser gelangen, während 70% nicht abwasserrelevant sind (vgl. 4.4.2.5; Beiersdorf 2010). Bei einem geschätzten Markt an Vaseline und Paraffinöl in Deutschland von deutlich >10.000 t für Personal Care (Sasol Wax 2010) und der Annahme eines Abwassereintrags von 30% ergeben sich mindestens 3.000 t aus dieser Verwendung.
- Ein Teil der inländisch hergestellten Neufahrzeuge sowie Import-PKW aus Übersee werden vor Transport zum Schutz der Lackschicht mit einer Konservierungsschicht (längerkettige Paraffine oder Kunststoffe) überzogen und müssen wieder entkonserviert werden (Hochdruckreinigung bei Spediteuren oder Autohäusern). Die hierfür eingesetzten Paraffinmengen sind rückläufig (Schwarz und Leisewitz 1999; VW 2010). Für 2008 wird angenommen, dass noch 10% der in Deutschland hergestellten und inländisch neuzugelassenen PKW und die Hälfte der aus Übersee importierten Fahrzeuge³⁵ mit zusammen rund 310 t Paraffin konserviert wurden (0,5 kg Paraffin/PKW), die vor Verkauf der Fahrzeuge abgewaschen werden. Das Wachs wird vor Eintrag in den Kanal weitgehend abgetrennt.³⁶ Hier wird ein Abwassereintrag ins Rohabwasser (nach Emulsionstrennanlage) von 5% angenommen.

³⁵ Basiszahlen: Ca. 3 Mio 2008 in D hergestellte und neuzugelassene PKW plus 645.000 Importfahrzeuge aus Übersee (VDA 2010).

³⁶ Hinsichtlich der Entkonservierung paraffinkonservierter Fahrzeuge, bei der eine stabile Emulsion mit hohem Kohlenwasserstoffgehalt entsteht, ist Anhang 49 AbwV zu beachten (BMU 2003; LUBW 2006; Abtrennung von emulgierten und dispergierten Stoffen). Das Wachs wird im Schmutzwasser/Emulsionsablauf teils über den Schlammfang, teils über eine Trennanlage abgefangen (vgl. Schwarz und Leisewitz 1999). Ähnlich sind in der Metallindustrie (Verwendung paraffinhaltiger Kühlschmierstoffe) Grenzwerte für den Kohlenwasserstoffgehalt des Abwassers zu beachten (Anhang 40 AbwV).

Für die sonstigen Anwendungen von wasserunlöslichen Paraffinen wie z.B. Gummi und Reifen, Spanplatten, Kunststoffe, Asphalt, Druckfarben und Lacke (vgl. 4.4.9.3) wird hier pauschal eine geringe Abwasserrelevanz von 5% angenommen (Tabelle 28). Dieser niedrige Eintragsfaktor lässt sich dadurch begründen, dass bei allen diesen Produktgruppen bzw. Anwendungsgebieten eine Einbindung der Paraffine in die Matrix erfolgt und somit eine geringe Freisetzung zu erwarten ist.³⁷

Tabelle 28 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Paraffinen in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR (kurz- und langkettige Paraffine)	2.424	< 1	80	1.940
PKW-Konservierung (Importfahrzeuge und Inlandsproduktion)	310	< 1	5	16
Personal Care	> 10.000	4	30	> 3.000
Sonstige industrielle und Konsumprodukte	128.000	46	5	6400
Kerzen, Teelichter	140.000	50	0	0
Gesamt	280.734	100	4,0	11.356

Der Anteil der abwasserrelevanten WPR-Verwendungen (Schauminhibitoren, Bestandteile von Tabs; abrasive Teile von Polituren, die in Waschwässern gelangen) an allen abwasserrelevanten Verwendungen macht bei vorstehenden Annahmen maximal 17% aus (Eintrag ins Rohabwasser vor Kläranlage), wobei es sich zum größten Teil um biologisch leicht abbaubare, kurzkettige Paraffine handelt,³⁸ so dass von einer deutlichen Überzeichnung des WPR-Anteils auszugehen ist.

4.4.10 Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)

4.4.10.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Fluoreszierende Weißmacher [Optische Aufheller]“. Beispielstoffe:

³⁷ Bei den ebenfalls schwer wasserlöslichen Silikonem schließt das Anwendungsspektrum der „sonstigen Verwendungen“ stärker abwasserrelevante Anwendungen ein. Daher wurde dort ein höherer Eintragsfaktor angenommen (30%). Bei den Paraffinen wirkt sich die in der Annahme eines Eintragsfaktors von 5% steckende Unsicherheit nicht grundsätzlich auf das Ergebnis aus (vgl. Tabelle 28): Bei einer höheren angenommenen Abwasserrelevanz für Paraffine aus „sonstigen industriellen und Konsumprodukten“ würde der WPR-Anteil noch geringer ausfallen und die hier deutlich werdende Tendenz (d.h. untergeordneter Anteil der Paraffin-Einträge aus WPR) würde noch stärker hervortreten.

³⁸ Unter der Annahme, dass 80% der in WPR eingesetzten Paraffine kurzkettig und biologisch leicht abbaubar sind, reduziert sich der Eintrag auf 388 t (6% des Gesamteintrags). Da der Anteil der bei anderen abwasserrelevanten Anwendungen (z.B. Personal Care) eingesetzten leicht abbaubaren Paraffine nicht bekannt ist, ist eine genauere Abschätzung der jeweiligen Abwassereinträge schwer abbaubarer Paraffine hier nicht möglich.

- Dinatrium 4,4'-bis ((4-Anilino-6-Morpholino-1,3,5-Triazin-2-yl)amino)Stilben-2,2'-Disulfonat (= FWA-1);
- Dinatrium 2,2'-((1,1'-Biphenyl)-4,4'-Diyldivinylen)bis(Benzolsulfonat) (= FWA-5).

IKW: „Optische Aufheller“

4.4.10.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Optische Aufheller	500	438	447	361	348	426	446	438

IKW, 03.03.2010

Der Jahresverbrauch an optischen Aufhellern in WPR ist lt. IKW von 2001 bis 2005 um etwa 30% zurückgegangen und dann wieder angestiegen (langjähriger Durchschnitt 425 t/a).

Unter Berücksichtigung der 95%-Erfassungsquote des IKW ist für 2008 von einer Einsatzmenge im Haushaltsbereich von 461 t auszugehen.

In I&I-Produkten werden die genannten optischen Aufheller ebenfalls verwendet, jedoch mit stark rückläufiger Tendenz. Der IHO schätzt die Menge in I&I-Produkten, die 2008 in Deutschland eingesetzt wurden, auf ca. 90 t (IHO 2010). Der **Gesamtverbrauch in WPR-Produkten lag demnach bei ca. 551 t in 2008.**

4.4.10.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

FWA-1 und FWA-5, zu denen jeweils ein HERA-Bericht erstellt wurde (HERA 2003, 2004), sind die typischen in WPR eingesetzten Vertreter der beiden Hauptgruppen. Mengenmäßig dominiert FWA-1 (siehe Tabelle 29).

HERA gibt die jährliche Verbrauchsmenge für beide Stoffe Ende der 1990er Jahre für Europa mit rd. 2.700 Tonnen an. Knapp 80% der Verwendungsmengen entfielen auf FWA-1. Der Waschmittelanteil liegt lt. HERA-Berichten bei deutlich über 90% der Verwendungsmengen. Die HERA-Daten zu Verbrauchsmengen und Verbrauchsstruktur sind auf europäischer Ebene nach Hersteller-Angaben nach wie vor aktuell.

Tabelle 29 Verbrauch von FWA-1 und FWA-5 (Aktivsubstanz) in Europa, 1998/2001

Substanz	Verbrauch Europa [t]	Verwendungsbereiche
FWA-1 (2001)	~ 2.100	> 90% WPR; Rest Textil und Papier
FWA-5 (1998)	~ 600	> 90% WPR; Rest Textil und Papier

Nimmt man für Deutschland einen Verbrauchsanteil des I&I-Sektors von etwa 20% des Haushaltsbereichs an, so ergibt sich für 2001 ein Gesamtverbrauch von rd. 600 t (500 t Haushaltsverbrauch + 100 t I&I-Bereich). Das entspricht etwa 22% des europäischen Ver-

brauchs von insgesamt ca. 2.700 t (vgl. Tabelle 29), was der Größenordnung nach plausibel ist.

4.4.10.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Die Verbrauchsmengen sind nach Herstellerankunft in den letzten Jahren relativ konstant geblieben (BASF 2010). Die vom IKW berichteten Mengen, die zwischen 2001 und 2008 im Durchschnitt bei 425 t/a liegen, zeigen ebenfalls keine wesentlichen Veränderungen. Auch die Relationen der HERA-Berichte (FWA-1/FWA-5; Anteil des WPR-Bereichs > 90%) wurden herstellerseitig für die letzten Jahre bestätigt.

Der Schwerpunkt der Verwendung der angeführten optischen Aufheller liegt demnach mit über 90% im WPR-Bereich. Wenn die 551 t WPR-Verwendung (2008) 90% des Gesamtverbrauchs entsprechen, so sind zusätzlich 61 t (10%) in anderen Verwendungen anzunehmen, sodass sich ein Gesamteinsatz in allen Anwendungsbereichen von etwas über 610 t ergibt.

4.4.10.5 Abwasserrelevanz

Die optischen Aufheller ziehen im Waschprozess bestimmungsgemäß zu einem gewissen Anteil auf die Fasern des Waschguts auf. Dieser Prozess ist jedoch zumindest teilweise reversibel. Kaschig und Richner (2001) geben für Anfang der 1990er Jahre an, dass etwa 50% der in einem Jahr in Waschmitteln eingesetzten Menge an optischen Aufhellern (Distyrylbiphenyl-Derivate) im Rohabwasser wiedergefunden werden konnten. Für das mengenmäßig dominierende FWA-1 nimmt HERA (2004) an, dass 60% der Einsatzmenge im Waschmittel auf den Textilfasern verbleiben und mit den Textilien entsorgt werden (Verbrennung, Deponie), während 40% ins Abwasser gelangen. Für die Kläranlage wird eine Eliminationsrate von 85% angenommen. Im Fall von FWA-5 geht HERA (2003) davon aus, dass ein vergleichsweise geringerer Anteil von 40% der Einsatzmenge auf den Textilfasern verbleibt, während 60% ins Abwasser gelangen. In der Kläranlage wird für FWA-5 eine Adsorptionsrate von 56% angenommen, 44% verbleiben im Wasser. Es ist allerdings anzumerken, dass WPR-Hersteller im Rahmen von ökotoxikologischen Bewertungen auch im Fall der optischen Aufheller von der Annahme ausgehen, dass die im Waschmittel enthaltene Einsatzmenge vollständig ins Rohabwasser gelangt (worst case scenario; Henkel 2010).

Bei der Papierherstellung kann nach Annahme des „Emission Scenario Documents“ (ESD) der OECD (2009) für Stilbene mit einer Fixierungsrate von 80-95% am Papier und geringen Anteilen im Papierschlamm bzw. Abwasser von jeweils 2-10% ausgegangen werden. Beim Papier-Recycling gelangen nach OECD-Annahme 50% der optischen Aufheller ins Abwasser. Bei Textilanwendungen nimmt das vergleichbare ESD der OECD (OECD 2004) für optische Aufheller eine Fixierungsrate von 80 bis >90% an. Da die Aufteilung auf andere Anwendungen wie Papier und Textil für FWA-1 und FWA-5 nicht klar ist, wird für die

Gesamtmenge der sonstigen Verwendungen ein Anteil von 30% als abwasserrelevant (Eintrag ins Rohabwasser) angenommen.

Tabelle 30 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von optischen Aufhellern (FWA-1 und FWA-5) in Deutschland, 2008

Substanz	WPR					Andere Verwendungen				
	Verbrauch	Abwasser-relevanter Anteil		im Abwasser verbleibend		Verbrauch	Abwasser-relevanter Anteil		im Abwasser verbleibend	
	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]
FWA-1	441	40	176	15	26	49	30	15	15	2,3
FWA-5	110	60	66	44	29	12	30	4	44	1,8
Gesamt	551	44	242	23	55	61	30	19	21	4,1

Die Abschätzung der Abwasserrelevanz und des Abwasserverbleibs nach o.a. Angaben ergibt für 2008 Größenordnungen von 242 t optischen Aufhellern aus WPR (93%) und 19 t aus anderen Verwendungen (7%), die abwassergängig sind. Dies macht zusammen 267 t oder 44% der Einsatzmenge von insgesamt 612 t aus. Bei den im Abwasser verbleibenden und nicht eliminierten/adsorbierten Anteilen (55 t aus WPR, 4,1 t aus anderen Verwendungen) ist die Relation nach Quellen vergleichbar (93% aus WPR, 7% aus anderen Quellen).

Bei den optischen Aufhellern dominieren die WPR-Verwendungen also nicht nur hinsichtlich der Einsatzmengen mit > 90%, sondern auch beim Abwassereintrag.

4.4.11 Farbstoffe und Pigmente (Phthalocyanine)

4.4.11.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Farbstoffe und Pigmente“. Beispielstoffe:

- Al-Phthalocyanin-Verbindung;
- Zinkphthalocyaninsulfonat

IKW: „Farbstoffe“

4.4.11.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Farbstoffe	100	99	101	143	76	109	118	124

IKW 3.3.2010

Die Erhebungsdaten des IKW beziehen sich auf alle in WPR eingesetzten Farbstoffe und Pigmente insgesamt und nicht nur auf schwer abbaubare Verbindungen. Es wird angenommen, dass wenigstens die Hälfte der gemeldeten Menge auf Pigmente entfällt (IKW 11.10.2010).

Der mengenmäßige Anteil der Phthalocyanin-Verbindungen an allen in WPR eingesetzten Farbstoffen und Pigmenten liegt nach Auskunft eines großen WPR-Herstellers deutlich unter 2%. Damit errechnen sich für Phthalocyanin-Verbindungen für 2001 bis 2008 geschätzte Einsatzmengen (Obergrenze) zwischen 1,5 und 2,9 t/a in Haushalts-WPR:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Phthalocyanine (t)	2	2	2	2,9	1,5	2,2	2,4	2,5

Im I&I-Bereich werden nach Expertenauskunft keine Phthalocyanine oder sonstigen schwer abbaubaren Farbstoffe und Pigmente eingesetzt (IHO 2010).

Die **Gesamtmenge** an Phthalocyanin-Verbindungen **in WPR-Produkten (Haushalt)** beträgt demnach unter Berücksichtigung des Erfassungsgrades von 95% im Jahr **2008 rd. 2,6 t**.

4.4.11.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU/weltweit

Pigmente und Farbstoffe für WPR stellen nach Herstellerauskunft nur einen sehr kleinen Verwendungssektor dar („Nischenanwendung“), der keine eigenständige Forschung und Entwicklung trägt (BASF 2010; Clariant 2010; Lanxess 2010). Daher werden im WPR-Bereich Pigmente und Farbstoffe eingesetzt, die für andere Verwendungen entwickelt worden sind.

Phthalocyaninpigmente und -farbstoffe finden vornehmlich in der Kunststoffverarbeitung als Pigmentfarbstoffe Verwendung sowie in Lacken, Anstrich-, Druck- und Stempelfarben. Kleine Verwendungsbereiche in der Größenordnung von jeweils 2-3% sind Papier und Textilien (Dispersionsfarbstoffe). In der gleichen Größenordnung liegen „sonstige Verwendungen“, unter die u.a. auch WPR, Kosmetika und Lebensmittelverpackungen fallen.

Weltweit wurden 2008 rund 100.000 t Phthalocyaninpigmente hergestellt (Lanxess 2010).

4.4.11.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Im Jahr 2008 wurden maximal 2,6 t Phthalocyanin-Farbstoffe und -Pigmente für WPR-Produkte in Deutschland eingesetzt.

Der Bedarf für Papier wird herstellerseitig auf über 100 t geschätzt, der Bedarf für Textil auf eher weniger. Insgesamt ist davon auszugehen, dass der Einsatz an Phthalocyanin-Verbindungen für WPR deutlich unter 2% der Gesamtverwendungsmenge für Papier, Textilien und WPR liegt.

Verwendungsmengen für die o.a. großen Anwendungsbereiche insbesondere im Kunststoffsektor und für sonstige kleine Nischenanwendungen sind nicht bekannt und werden hier hilfsweise und sehr moderat anhand der globalen Produktion auf 3.000 t geschätzt. Unter dieser Annahme macht der Phthalocyanin-Anteil in WPR weniger als 0,1% der Gesamtverwendungsmenge aus.

4.4.11.5 Abwasserrelevanz

Farbstoffe und Pigmente in WPR ziehen i.d.R. nicht auf das Reinigungsgut auf, sondern verbleiben in der Waschflotte und gelangen zu 100% in das Rohabwasser.

Bei der Papierherstellung kann nach Annahme des OECD ESD für Farbstoffe (2009) mit einer Fixierungsrate von 80-95% am Papier und geringen Anteilen im Papierschlamm bzw. Abwasser von jeweils 2-10% ausgegangen werden. Beim Papier-Recycling gelangen nach OECD-Annahme 50% der Farbstoffe ins Rohabwasser.

Bei Textilanwendungen nimmt das vergleichbare ESD (OECD 2004) für Farbstoffe je nach Färbetechnik und Fasern eine Fixierungsrate von 60-100% an, wobei in bestimmten Fällen ein zusätzlicher Teil des Farbstoffs im Restwasser des Färbeprozesses verbleibt. Für Papier- und Textilverwendungen wird auf dieser Grundlage angenommen, dass im Durchschnitt 30% der eingesetzten Phthalocyanine ins Rohabwasser gelangen.

Für die Masse der Anwendungen für Feststoffe (Kunststoffe, Lacke, Anstrichfarben etc.) mit 3.000 t Phthalocyanin-Verbindungen wird hier eine geringe Abwasserrelevanz von 2% angenommen.

Tabelle 31 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Phthalocyanin-Verbindungen in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	2,6	<0,1	100	2,6
Papier- und Textilanwendungen (Schätzung)	150	5	30	45
Sonstige Verwendungen (Kunststoffe, Farben, Lacke, u.a.m.) (Schätzung)	3.000	95	2	60
Gesamt	3.153	100	3	108

Tabelle 31 zeigt, dass bei Annahme einer Obergrenze von 2,6 t Phthalocyanin-Verbindungen in WPR und niedrig geschätzten Verwendungsmengen und Abwassereinträgen in anderen Bereichen der Anteil der WPR-Verwendungen am Abwassereintrag bei knapp 2,5% liegt, vermutlich jedoch noch deutlich darunter.

Farbstoffe (wasserlöslich) und Pigmente (wasserunlöslich) verhalten sich in Kläranlagen unterschiedlich. Bei den wasserunlöslichen Pigmenten ist Adsorption an den Klärschlamm anzunehmen.

4.4.12 Phosphonate (Säuren und Salze)

4.4.12.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Phosphonate (Säuren und Salze)“. Beispielstoffe:

- Amino-tris(Methylen-Phosphonsäure) (= ATMP)
- Tetrasodium(1-HydroxyethylenBisphosphonat) (= HEDP, 4 Na-Salz)
- Diethylentriamin penta (Methylenphosphonsäure) (= DTPMP)

IKW: „Phosphonate“

4.4.12.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Phosphonate	2.700	2.850	2.938	2.974	3.207	4.095	4.043	3.887

IKW, 03.03.2010

Die vom IKW berichteten Einsatzmengen zeigen von 2001 bis 2006 einen mehr oder weniger kontinuierlichen Anstieg (+52%) und danach einen leichten Rückgang um 5% bis 2008.

Bei Berücksichtigung eines Erfassungsgrades des Branchenverbrauchs durch die IKW-Erhebung von 95% ergibt sich eine Gesamtverwendungsmenge im Haushaltsbereich von ca. 4.092 t in 2008.

Im I&I-Bereich werden Phosphonate in gleicher Funktion wie bei Haushaltsprodukten, z.T. in etwas höheren Konzentrationen, eingesetzt. Der Verbrauch wird auf rd. 20% des Haushaltsbereichs geschätzt (IHO 2010), was für 2008 ca. 818 t Phosphonate ergibt. Die **Phosphonat-Gesamtmenge in WPR lag damit 2008 bei annähernd 4.910 t.**

4.4.12.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Neben dem Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln einschließlich Industriereinigern finden die genannten Phosphonate nach Angaben von Industrie und Handel u.a. Verwendung zur Kühlwasser- und Kesselspeisewasserbehandlung (scale inhibitor), generell bei der Wasserbehandlung als Kalkinhibitoren, zur Sequestrierung von Metallionen, zur Korrosionsinhibierung und zur Stabilisierung von Bleichlaugen (Papier- und Textilindustrie), bei der Erdöl- und Erdgasgewinnung zur Behandlung von Lagerstättenwasser, z.T. auch (HEDP) in kosmetischen Produkten (Biesterfeld 2010; BTC 2010; Connect Chemicals 2010; Zschimmer und Schwarz 2010). Weitere Anwendungsbereiche sind Oberflächenbeschichtungen und Bauprodukte.

HERA (2004) gibt als Gesamtverbrauch an Phosphonaten in Europa im Jahr 2001 rd. 30.000 t/Jahr an (berechnet als reine Säure). Auf die drei Hauptphosphonate ATMP, HEDP und DTPMP in WPR entfielen in Europa danach seinerzeit 12.000 t oder 40% der Gesamtmenge. Die IKW/IHO-Verbrauchsmenge in Deutschland lag 2001 bei ca. 3.200 t (2.700 t Haushaltsverwendungen lt. IKW + 20% I&I-Verwendungen) oder rd. 27% des europäischen Verbrauchs.

Anhand von Angaben des Großhandels wird der europäische Phosphonatmarkt (2008/2009) auf etwa 40.000 t kalkuliert; der WPR-Anteil wird auf 50% oder rd. 20.000 t geschätzt. (Biesterfeld 2010; Connect Chemicals 2010; Lanxess 2010).

4.4.12.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Ausgehend von einem europäischen Phosphonatverbrauch im WPR-Bereich von rd. 20.000 t (4.4.12.3) und einem deutschen Phosphonatverbrauch in WPR von annähernd 4.910 t (4.4.12.2) ergibt sich ein deutscher Anteil von ca. 25%. Unter der Annahme, dass dieser Anteil von 25% auch für die anderen Branchen gilt, lässt sich für Deutschland eine Phosphonat-Gesamtmenge von ca. 10.000 t (2008) ableiten.

Für Deutschland wird grob geschätzt von einem Verbrauchsanteil von 50% für WPR (4.900 t) und von 50% (4.900 t) für Wasserbehandlung/sonstige Anwendungen ausgegangen (Biesterfeld 2010; Connect Chemicals 2010; Lanxess 2010). Für Öl- und Gasexploration werden Phosphonate in Deutschland im Gegensatz zu Ländern wie UK und Norwegen höchstens in unbedeutenden Mengen eingesetzt. Der Anteil der in der Papier- und der Textilindustrie eingesetzten Phosphonate ist ebenfalls vergleichsweise klein. Dabei dominiert Wasserbehandlung als Anwendungsfeld (ca. Dreiviertel der Anwendungen außerhalb WPR).

4.4.12.5 Abwasserrelevanz

Bei WPR-Verwendungen wird ein vollständiger Eintrag ins Rohabwasser (Eintragsfaktor 100%) angenommen.³⁹

Die Abwasserrelevanz der sonstigen Phosphonat-Anwendungen ist schwerer zu beurteilen, da im Einzelnen keine detaillierten Angaben hierzu verfügbar waren und auch keine belastbare mengenmäßige Aufteilung nach Anwendungsbereichen für Deutschland gemacht werden kann. Die Schätzungen orientieren sich daher an der europäischen Verwendungsstruktur.

Bei Anwendungen für Wasserbehandlung (einschließlich Schwimmbäder) als dominierendem Bereich ist zu berücksichtigen, dass Wasserbehandlungsmittel bei Anlagenreinigung ins Rohabwasser gelangen. Daher wird hier (wie auch bei Polycarboxylaten mit gleicher Funktion) ein Eintragsfaktor von 100% angenommen.⁴⁰

Bei den (mengenmäßig untergeordneten) Verwendungen in der Textil- und Papierindustrie wird in Abstimmung mit Experten der TEGEWA von einem geschätzten Eintrag von weit über 90% ins betriebliche Abwasser ausgegangen (TEGEWA 2009/2010). Dies gilt für Verwendungen als Bleichstabilisatoren in der Papierindustrie (unbeschadet Anhang 28 AbwV⁴¹) und in der Textilindustrie⁴², wobei hier ein begrenzter Anteil im Papier bzw. auf den Fasern verbleiben kann. Für andere kleinere Anwendungsbereiche wie Beschichtungen, Hilfsmittel bei der Ölförderung usw. wird pauschal eine geringe Abwasserrelevanz von 5% angenommen. Für den gesamten Bereich Wasserbehandlung/sonstige Verwendungen wird angesichts der Dominanz der Wasserbehandlung insgesamt eine Abwasserrelevanz von 85% angenommen.⁴³

³⁹ Anhang 55 AbwV (Wäschereien) nimmt Phosphonate vom Einleitungsverbot für schwer abbaubare organische Komplexbildner aus.

⁴⁰ Anhang 31 AbwV (Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung) nimmt Phosphonate wie Polycarboxylate vom Einleitungsverbot für schwer abbaubare organische Komplexbildner aus.

⁴¹ Anhang 28 AbwV (Herstellung von Papier und Pappe) verlangt Verzicht auf schwer abbaubare Komplexbildner; ob Einleitungsgenehmigungen erteilt werden, hängt jedoch von der „Prüfung der Verhältnisse im Einzelfall“ ab. In der Praxis werden entsprechende Genehmigungen erteilt.

⁴² Anhang 38 AbwV (Textilherstellung, Textilveredlung) nimmt Phosphonate wie Polycarboxylate und Maleinsäurecopolymerisate vom Einleitungsverbot für schwer abbaubare organische Komplexbildner aus.

⁴³ Die Schätzung basiert auf folgender Überschlagsrechnung: Wasserbehandlung (3/4 der sonstigen Verwendungen): ca. 3.675 t mit 100% Abwasserrelevanz ergibt 3.675 t Abwassereintrag; Textil/Papier: ca. 613 t x 90% = 550 t Abwassereintrag; Andere: ca. 613 t à 5% = 37 t Abwassereintrag. Der gesamte Abwassereintrag liegt damit in der Größenordnung von 4.256 t oder etwas über 85 % von 4.900 t Verbrauch (Tabelle 32).

Tabelle 32 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Phosphonaten in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	4.900	50	100	4.900
Sonstige Verwendungen: Wasserbehandlung; Zellstoff- und Papierindustrie; Textilindustrie; Oberflächenbeschichtungen; Kosmetik u.a.	4.900	50	85	4.165
Gesamt	9.800	100	93	9.065

Unter den genannten Annahmen ergibt sich ein Anteil der WPR-Verwendungen am angenommenen Gesamteintrag ins Rohabwasser von 54%.

Zur Adsorption und Elimination von Phosphonaten in Kläranlagen liegen unterschiedliche Aussagen vor. Nach Wagner (2010) werden Phosphonate zu etwa 50% (in Kläranlagen mit Phosphatfällung zu 90%) durch Adsorption eliminiert. Neuere Untersuchungen bei adaptierten Kläranlagen aus der Textil- und Papierindustrie ergaben Eliminationsraten (für ATMP und DTPMP) durch Adsorption von bis zu 90% (Nowack 2002; Hoelger et al. 2008).

4.4.13 Duftstoffe

4.4.13.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Duftstoffe“; ohne Angabe von Beispielstoffen

IKW: „Parfümöle“

4.4.13.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Parfümöle	5.100	5.866	6.067	6.948	5.930	6.830	8.020	8.352

IKW 8.6.2010

Die Einsatzmenge der Duftstoffe ist im Zeitraum von 2001 bis 2008 kontinuierlich um ca. 64% gestiegen.

Unter Berücksichtigung einer Erfassungsquote des IKW von 95% ergeben sich für den Verbrauch im Haushaltsbereich in 2008 rd. 8.800 t.

In I&I-Produkten ist der Anteil an Duftstoffen in der Regel geringer, wobei es diesbezüglich im I&I-Bereich große Unterschiede zwischen den einzelnen Anwendungsbereichen gibt: Während in Produkten für den Bereich der Lebensmittelerzeugung und -verarbeitung in der Regel keine Duftstoffe zu finden sind, sind sie in Produkten zur Gebäudereinigung und für

den Großküchenbereich durchaus enthalten. Die Einsatzmenge in I&I-Produkten insgesamt wird für 2008 auf ca. 580 t geschätzt, was ca. 7% der in Haushalts-WPR eingesetzten Menge entspricht (IHO 2010).

Der **Gesamtverbrauch (Haushalts- und I&I-Bereich)** für WPR kann damit für **2008** mit **rd. 9.380 t** veranschlagt werden.

Nicht alle eingesetzten Riech- bzw. Duftstoffe erfüllen die Kriterien für schwer abbaubare organische Stoffe. In einer für dieses Projekt durchgeführten Abschätzung haben IFRA (International Fragrance Association, Genf) und RIFM (Research Institute for Fragrance Materials, Hackensack, New Jersey) Daten zur biologischen Abbaubarkeit der mengenmäßig in WPR am häufigsten eingesetzten Duftstoffe (75 hochvolumige Duftstoffe mit einer Verbrauchsmenge > 100 t in Europa) ausgewertet (IFRA 2010). Dabei zeigte sich, dass 53 dieser hochvolumigen Duftstoffe – die insgesamt ca. 75% des Volumens der ausgewerteten Stoffe ausmachen – in OECD Abbautests eine Mineralisierungsrate von > 70% erzielen und somit nicht zu den PBOs zählen. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass ein großer (allerdings nicht näher quantifizierbarer) Teil der mengenmäßig wichtigsten Duftstoffe nicht den PBO-Kriterien entspricht (vgl. Abschnitt 4.2.1.14).

4.4.13.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Laut Angabe des Deutschen Verbands der Riechstoff-Hersteller e.V. (DVRH) finden Riechstoffe/Parfumöle in den folgenden Produkten Verwendung (DVRH 2010):

WPR

- Waschmittel
- Weichspüler
- Geschirrspülmittel
- Haushaltsreiniger (Küche, Bad, WC, Glas, Böden)
- Duftspüler

Andere Bereiche

- Kosmetika wie Shampoos, Seifen, Parfums
- Wellnessbereich (Sauna)
- Bedarfsgegenstände wie Duftkerzen
- Luftverbesserer

IFRA (International Fragrance Association) hat in einer mündlichen Mitteilung angegeben, dass der Einsatz in WPR-Produkten ca. 70% der Verbrauchsmenge ausmacht, während der Verbrauch in anderen Branchen insgesamt ca. 30% beträgt, wobei hier der Einsatz in Kosmetika klar überwiegt (IFRA 2010). Für die weiteren Abschätzungen wird daher angenommen, dass der Einsatz in Kosmetika ca. 20% ausmacht.

Dadurch ergeben sich auf Basis der vom IKW erhobenen und ergänzten Einsatzmengen von Duftstoffen/Parfumölen in WPR-Produkten die in Tabelle 33 genannten Verbrauchsmengen.

4.4.13.4 Abwasserrelevanz

Als abwasserrelevante Verwendungsbereiche werden WPR und Kosmetika (Shampoos und Seifen) betrachtet. Bei den anderen von IFRA genannten Verwendungen wird davon ausgegangen, dass keine Abwasserrelevanz vorliegt.

Hinsichtlich der Eliminierung von Duftstoffen/Parfumölen in Kläranlagen liegen nur im begrenzten Umfang Daten vor. Grund hierfür ist sicherlich auch die große Vielzahl der eingesetzten Stoffe. Im Blickpunkt von Untersuchungen standen häufig Nitromoschus- und polycyclische Moschusverbindungen. Diese werden in den Kläranlagen praktisch nicht abgebaut und auch nur teilweise im Klärschlamm zurückgehalten (Eschke 2004). Aufgrund der fehlenden Daten zur Eliminierung in Kläranlagen kann keine verlässliche Abschätzung über den im Ablauf der Kläranlagen verbleibenden Anteil der Duftstoffe/Parfumöle gemacht werden. Daher werden in der nachfolgenden Tabelle 33 nur die Schätzungen des abwasserrelevanten Anteils angegeben.

Tabelle 33 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Duftstoffen/Parfumölen in Deutschland, 2008

Verwendungsbereiche	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	9.380	70	100	9.380
Kosmetika (Shampoos, Seifen, Parfums)	2.680	20	50 ^{a)}	1.340
Wellnessbereich (Sauna), Duftkerzen, Luftverbesserer	1.340	10	0	0
Gesamt	13.400	100	80	10.720

a) Hier wird ein mittlerer abwasserrelevanter Anteil von 50% angenommen, da Shampoos und Seifen zu 100% als abwasserrelevant betrachtet werden, wogegen Parfums keine Abwasserrelevanz haben.

Der Anteil der WPR-Anwendungen, der bei der Verbrauchsmenge der Duftstoffe und Parfumöle 70% beträgt, macht beim abwasserrelevanten Anteil knapp 88% aus.

4.4.14 Benzotriazol und Derivate

4.4.14.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Benzotriazol und Derivate“

IKW: k.A.

4.4.14.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung 2008 [t]:

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Benzotriazol [t]	k.A.	137						

IKW 3.3.2010

Eine einmalige Abfrage des IKW bei seinen Mitgliedsfirmen ergab für 2008 eine Einsatzmenge in WPR für Privathaushalte von 137 t (Einsatz zum ganz überwiegenden Teil in Maschinengeschirrspülmitteln; IKW 3.3.2010).

Unter Berücksichtigung einer Erfassungsquote von 95 Prozent ergeben sich für den Verbrauch im Haushaltsbereich in 2008 rd. 144 t.

Im I&I-Bereich wird Benzotriazol nach Auskunft der Branchenexperten als Silberschutz nicht eingesetzt. Es kommt hier ggf. in sehr geringen Konzentrationen als Buntmetallschutz/Korrosionsinhibitor vor. Die Gesamtmenge für den I&I-Sektor wird auf max. 1% der Verwendungsmenge des Haushaltsbereichs geschätzt (IHO 2010). Für 2008 ergibt dies ca. 1,4 t. Der **Gesamtverbrauch im WPR-Bereich** lag damit **2008** bei etwas über **145 t**.

4.4.14.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Benzotriazole werden in Deutschland heute nicht mehr hergestellt, sondern ausschließlich importiert. Sie dienen in erster Linie als Korrosionsinhibitoren. Neben den genannten Anwendungen in WPR finden Benzotriazole und Derivate nach verschiedenen Quellen (ACRP 2008; BASF 2010; Clariant 2010; Giger et al. 2006; Kiss und Fries 2009; Raschig 2010; Rhein Chemie 2010; Stoudten et al. 2000) Verwendung als

- a) Korrosions-/Metallinhibitoren in Kühlschmieremulsionen und Hydraulikflüssigkeiten, in Kühlflüssigkeiten, Kühlwasser-Kreislaufsystemen und zur Wasserbehandlung in der Papierindustrie, in Heißschraubenpasten, in Folienbeschichtungen der Lack- und Druckfarbenindustrie, bei der Fahrzeug-/Metallreinigung und als Galvanik-Hilfsmittel sowie in Enteisungsmitteln für Flugzeuge;

- b) Stabilisatoren (UV-Absorber) in Schutzlacken und in diversen Kunststoffen (PVC, PE/PP, PS/ABS, PET, PA, PC, PU)⁴⁴ sowie bei Textilien und Kosmetika.
- c) Ferner wird von Herstellern und in der technischen Literatur über Verwendungen in Reinigern und Desinfektionsmitteln, als Frostschutzmittel, als Additive in fotografischen Entwicklern u.a. berichtet.

Bei Flugzeug- und Rollbahn-Enteisungsmitteln wurden in der Vergangenheit z.T. Korrosionsinhibitoren auf Basis von Toly- und Benzotriazol eingesetzt (ADDCON Nordic 2010, Clariant 2009/2010, Kilfrost 2010; Konzentration in der Regel 0,05-0,5 Gew.%). Temporäre Schwankungen der Gewässerkonzentrationen von Benzotriazolen in an Flughäfen angrenzenden Gewässern wurden mit dem nur im Winter auftretenden Einsatz entsprechender Enteisungsmittel in Verbindung gebracht. Gleiches gilt für das Vorkommen von Benzotriazol in Gewässern, die keine Vorfluter für Kläranlagen sind und bei denen mit Benzotriazol-Einträgen aus WPR nicht zu rechnen ist. Ein direkter Nachweis entsprechender Einträge aus Flugzeug- und Rollbahn-Enteisungsmitteln war bisher jedoch nicht möglich (Messdaten aus 2008; Kiss und Fries 2009).

4.4.14.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Benzotriazole und Derivate werden in der Bundesrepublik nach Auskunft des Handels in einer Größenordnung von bis zu 700 t (2008/2009) vermarktet (Connect Chemicals 2010; Helm 2010; Raschig 2010; Rhein Chemie 2010).

Davon entfallen etwa 20% auf den WPR-Bereich und jeweils über 35% auf die Bereiche „Korrosionsschutz“ (Elektronik, Kühlschmiermittel für Metallver- und -bearbeitung, Hydraulikflüssigkeiten, KFZ-Betriebsmittel usw.) und „Wasserbehandlung“ (Kühlflüssigkeiten/Kühlkreisläufe, Papierindustrie usw., wobei es hier letztlich um Korrosionsschutz geht). Maximal 10% der Verwendungsmengen entfallen auf andere Bereiche wie Stabilisatoren für Kunststoffe, Beschichtungen usw.

Die gewässerrelevanten Flugzeug- und Rollbahn-Enteisungsmittel spielen nach Auskunft der einschlägigen Hersteller hinsichtlich Triazol-Verwendung heute keine bedeutende Rolle mehr. In Rollbahn-Enteisungsmitteln werden sie schon seit mehreren Jahren nicht mehr eingesetzt. Gleiches gilt ab Winter 2010/2011 auch für Flugzeug-Enteisungsmittel, mit Ausnahme eines Herstellers. Bei einem für 2008 nach Expertenschätzung (Clariant 2010) angenommenen Einsatz von max. 10.000 t entsprechend additiver Flugzeug-Enteisungsmittel und einer Triazol-Konzentration von max. 0,2% ergibt sich ein rechnerischer Gehalt an Triazolen von 20 t als Obergrenze oder unter 5% der Gesamtmenge an eingesetzten Benzotriazolen. Die für den Winter 2010/2011 erwartete Menge liegt nach Herstellerangabe noch weit darunter (Kilfrost 2010).

⁴⁴ PVC: Polyvinylchlorid; PE/PP: Polyethylen/Polypropylen; PS/ABS: Polystyrol/Acrylnitril-Butadien-Styrol; PET: Polyethylenterephthalat; PA: Polyamid; PC: Polycarbonat; PU: Polyurethan

4.4.14.5 Abwasserrelevanz

Als abwasserrelevant sind, neben dem Einsatz von Benzotriazolen in WPR, auch deren Verwendungen als Metall- und Korrosionsinhibitoren (inklusive Korrosionsinhibitoren in Flugzeugenteisungsmitteln) sowie als Wasserbehandlungsmittel anzusehen. Gleiches gilt für sonstige (Nischen-)Anwendungen wie Frostschutzmittel oder Additive in fotografischen Entwicklern. Dagegen dürfte dies beim Einsatz als Stabilisator/UV-Absorber in Kunststoffen eher nicht der Fall sein. Eine Ausnahme machen dabei textilbezogene Verwendungen.

Der Teil des eingesetzten Benzotriazols, der bestimmungsgemäß auf das Schutzgut aufzieht, ist nach Untersuchungen bei Geschirrspülmitteln mengenmäßig gering und kann vernachlässigt werden (Aulmann 1999; Henkel 2010). Daher wird für die vergleichende Betrachtung der Abwasserrelevanz für alle Anwendungsfälle – mit Ausnahme der „sonstigen Anwendungen“ – davon ausgegangen, dass die Einsatzmengen und die Austragsmengen ins Rohabwasser identisch sind (Eintragsfaktoren 100%).

Für die Mengenabschätzung werden dementsprechend folgende Faktoren für Abwasserrelevanz eingesetzt: WPR, Korrosionsschutz und Wasserbehandlung: 100%. Bei Korrosionsschutz und Wasserbehandlung wird davon ausgegangen, dass bei der Anlagenreinigung – wie dies auch für andere Wasserbehandlungsmittel, z.B. Polycarboxylate, gilt – die eingesetzten Chemikalien abzüglich der hier nicht bestimmbareren Anteile, die auf das Schutzgut aufziehen, ins Rohabwasser gelangen. Für die sonstigen, durchaus unterschiedlichen Anwendungen wird ein Pauschalwert von 5% angenommen.

Tabelle 34 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Benzotriazol in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	145	21	100	145
Korrosionsschutz	245	35	100	245
Wasserbehandlung	245	35	100	245
Sonstige Verwendungen	65	9	5	3
Gesamt	700	100	91	638

Nach dieser Abschätzung bewegt sich der Anteil der WPR-Verwendungen von Benzotriazol am Abwassereintrag mit knapp 23% in der gleichen Größenordnung wie bei der Stoffverwendung (20%).

Benzotriazole zeigen neben geringer Bioabbaubarkeit auch einen niedrigen Sorptionsverteilungskoeffizienten. Daher ist nur mit einer schwachen Elimination von Benzotriazol bei der Abwasserbehandlung zu rechnen (Giger et al. 2006; ACRP 2008; Kiss und Fries 2009).

4.4.15 EDTA (Säuren und Salze)

4.4.15.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „EDTA (Säuren und Salze)“

IKW: k.A.

4.4.15.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Verwendungsmengen von EDTA wurden seitens des IKW nur bis einschließlich 2002 erhoben. Laut IKW führten die Unternehmen, die 2002 noch EDTA in Haushalts-WPR eingesetzt hatten, in den darauffolgenden Jahren den vollständigen Austausch durch (IKW 3.3.2010).

Mengenangaben nach IKW 1999-2002 (t):

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
EDTA [t]	40-50	27,0	31,0	20,7	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

IKW, 3.3.2010

Von den besonders für den Haushaltsbereich produzierenden und im Rahmen dieser Studie direkt befragten WPR-Herstellern hat ein großes Unternehmen den Einsatz von EDTA in Haushalts-WPR nicht explizit verneint. Verbrauchsmengen wurden allerdings nicht genannt. Für den Haushaltsbereich werden, da keine empirischen Daten vorliegen, als Restverwendungsmenge pauschal 5 t EDTA angenommen (ca. 25% des Wertes von 2002).

Im I&I-Bereich findet sich EDTA heute nach wie vor in „Spezialprodukten“ für die gewerblich-technische Reinigung außerhalb des institutionellen Sektors von Großküchen, Gebäudereinigung und Wäschereien.⁴⁵ Eine Schätzung durch Experten des IHO bezifferte die Gesamtverwendung in diesem Sektor für 2008 auf ca. 35 t (IHO 2010), wogegen für das Jahr 2000 noch ein Verbrauch von 299 t EDTA in WPR für den I&I-Sektor angegeben worden ist.

Tabelle 35 EDTA-Einsatz in WPR (I&I-Bereich) 1999-2008 nach IHO [t]

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
EDTA [t]	379	299	283	k.A.	ca. 280	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	ca. 35

IHO 2004, Erhebung bei 32-39 Mitgliedsfirmen

⁴⁵ Anhang 55 der AbwV (Wäschereien) sieht vor, dass schwer abbaubare organische Komplexbildner (ausgenommen Phosphonate) im Abwasser nicht vorhanden sein dürfen. Anhang 57 (Wollwäschereien) verlangt für diese Branche Verminderung der Abwasserbelastung durch Verwendung von abbaubaren organischen Komplexbildnern.

Als **Gesamtverbrauch in WPR (Haushalts- und I&I-Bereich)** werden für **2008** ca. **40 t** EDTA angenommen. Angesichts der o.a. Mitteilung des IKW über den vollständigen Austausch von EDTA in Haushalts-WPR und der bereits Anfang des Jahrzehnts niedrigen Meldedaten für den Haushalts- und den I&I-Bereich gibt es keinen belastbaren Hinweis auf höhere Verwendungsmengen in entsprechenden Produkten für den deutschen Markt.

4.4.15.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

EDTA wird nach wie vor als Allroundkomplexbildner betrachtet, der in vielen Bereichen eingesetzt wird, wo er aus technischen und Kostengründen als nicht ersetzbar gilt. Die Einsatzbereiche der einzelnen Komplexbildner sind stark prozess- und substanzspezifisch (Schmidt und Brauch 2003). Die Komplexbildner haben zudem unterschiedliche komplexbildende Kraft. DTPA und EDTA gehören zu den starken Komplexbildnern (Komplexbildungskonstanten gegen Ca^{2+} > 10), NTA und MGDA zu den moderaten (Komplexbildungskonstanten gegen Ca^{2+} 5-7). Hieraus ergeben sich Substitutionseinschränkungen (NTA gilt z.B. als Ersatzstoff für EDTA in Molkereireinigern, bei Flaschenwäsche oder in der oxidativen Zellstoffbleiche als „zu schwach“).

Größere Verwendungsbereiche für EDTA sind heute die Papier- und Zellstoffindustrie (in Deutschland wird in der Papierindustrie als Bleichstabilisator allerdings primär DTPA eingesetzt) und der Agrarbereich (Spurennährstoffdünger: Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Zink-EDTA-Chelate) sowie die Herstellung von Kosmetik- und Personal Care-Produkten (z.B. Shampoos). Dazu kommt eine breite Palette von sonstigen Industrieanwendungen einschließlich Wasserbehandlung, Metalloberflächenbehandlung und -beschichtung, Galvaniken, Elektronikindustrie, Textilindustrie, Gas- und Ölförderung, die Photo- und Chemieindustrie, die Lebensmittelindustrie (Antioxidans und Stabilisator [E 385]) u.a. (AkzoNobel 2010a; BASF 2010; BTC 2010; ECB 2004; MUNLV 2003; Silbermann 2010; ZS 2010).

Im I&I-Bereich sind Verwendungsbereiche, bei denen EDTA als nur schwer ersetzbar gilt, insbesondere Membranreinigung, Flaschenreinigung, die sogenannte CLP-Reinigung (Reinigung von Anlagen und Maschinen insbesondere im Bereich „Food & Beverage“) und Kettengleitmittel bei Abfüllanlagen etc. (IHO 2004).

4.4.15.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Der deutsche Anteil am westeuropäischen EDTA-Gesamtverbrauch betrug 1999 nach Angaben von CEFIC rd. 11% (ECB 2004). Im Vergleich zum durchschnittlichen Anteil der Bundesrepublik am europäischen Chemikalienverbrauch von ca. 20% ist dieser Wert relativ niedrig. Dies verweist auf die Auswirkungen der freiwilligen Vereinbarung zur EDTA-Minderung („EDTA-Erklärung“) in Deutschland.⁴⁶

⁴⁶ Bei den Mengenschätzungen für den EDTA-Einsatz in Deutschland ergaben sich in der Vergangenheit starke Diskrepanzen, die nicht aufgeklärt werden konnten (vgl. Heß et al. 2004). Während CEFIC und das EU-Risk Assessment für Deutschland im Jahr 1999 einen EDTA-Verbrauch von ca. 3.900 t angaben, lag die

Der EDTA-Anteil am Verbrauch von Aminopolycarboxylat-Komplexbildnern machte in Deutschland im Jahr 2000 rd. 45% aus (Anteile der anderen Aminopolycarboxylat-Komplexbildner: Nitrilotriessigsäure (NTA) ca. 29%; Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) ca. 24%, Methylglycindiessigsäure (MGDA) ca. 1,5%) (Brauch und Sacher 2001; HLOG 2009).

Seit Einstellung der EDTA- bzw. Komplexbildnergespräche beim Umweltbundesamt liegen keine aktuellen Veröffentlichungen zu EDTA-Verbrauchsmengen für Deutschland mehr vor.

Der deutsche EDTA-Verbrauch kann auf Basis von Hersteller-Schätzungen (Akzo Nobel 2010) und – für Teilbereiche – eigenen Recherchen in einer Größenordnung von über 3.000 t/a angenommen werden. Dies würde gegenüber 2000 und den 1990er Jahren einen Rückgang um 25-30% bedeuten (vgl. MUNLV 2003, Übersicht S. 77).

Der für den WPR-Sektor nach obigen Angaben geschätzte Verbrauch von 40 t macht an dieser Gesamtmenge etwas über 1% aus.

Bedeutende Verwendungsbereiche von EDTA (vgl. Tabelle 36) sind in Deutschland Agraranwendungen/Düngemittel sowie die Zellstoff- und Papierindustrie, die zusammen etwa 30% der Gesamtverwendung ausmachen (diese und die folgenden Angaben nach: AkzoNobel 2010a; BASF 2010; Eigenschätzungen).⁴⁷ Die Verwendungsmengen in der Textil- und Photobranche sowie bei Leiterplattenherstellung sind stark zurückgegangen und machen zusammen < 10% aus. Einen großen Bereich (45%) stellen sonstige Verwendungen im gewerblichen und industriellen Bereich dar wie Rohstofflieferanten für Kosmetik- und Personal Care-Anwendungen, Metalloberflächenbehandlung, Wasserbehandlung und Verhinderung von Kesselsteinablagerungen in verschiedenen Branchen, Lebensmittelherstellung usw.

4.4.15.5 Abwasserrelevanz

Hier wird davon ausgegangen, dass EDTA-haltige WPR (Haushalts- und I&I-Bereich) in Bereichen eingesetzt werden, deren Abwässer ohne besondere Vorbehandlung über kommunale Kläranlagen entsorgt werden (Indirekteinleiter). Der Eintragsfaktor wird daher mit 100% angenommen (Tabelle 36).⁴⁸ Gleiches gilt für EDTA, das in Konsumprodukten (Personal Care „rinse-off“-Produkte, Shampoos etc.) enthalten ist.

Schätzung des UBA bei 860 t (1999) bzw. 1.085 t im Jahr 2000 (UBA 2001). In der UBA-Schätzung für 2000 umfasste der WPR-Bereich mit 326 t rd. 30% des Gesamtverbrauchs.

⁴⁷ Für 2001 gab der Verband Deutscher Papierfabriken (VDP) einen EDTA-Verbrauch von 3,5 t für die Papier- und Zellstoffindustrie an. Diese Menge enthält nicht den EDTA-Einsatz in Zellstofffabriken, in denen die Komplexbildner mit der Ablauge verbrannt werden. (UBA 2002)

⁴⁸ Das Abwasser von Wäschereien darf nach Anhang 55 der Abwasserverordnung schwer abbaubare organische Komplexbildner (Ausnahme Phosphonate) nicht enthalten; Wollwäschereien (Anh. 57) müssen die Schadstofffracht durch Einsatz abbaubarer Komplexbildner „so gering wie möglich“ halten. Nach IHO 2010 werden von dessen Mitgliedsunternehmen keine EDTA-haltigen WPR für Wäschereien hergestellt.

Bei industriellen und gewerblichen Direkteinleitern aus Branchen, für die spezielle Vorschriften für Komplexbildner oder für (durch EDTA gebundene) Metalle wie Zink oder Kupfer im Abwasser nach der Abwasserverordnung (AbwV) gelten, ist eine entsprechende Vorbehandlung der jeweiligen Prozessabwässer zu berücksichtigen, die den Eintragsfaktor reduziert.

Die für die Zellstoff- und Papierindustrie gültigen Anhänge der AbwV (Stand: 17.06.2004) enthalten die allgemeinen Anforderungen, entweder durch Verzicht auf schwer abbaubare Komplexbildner (Anhang 28, Herstellung von Papier und Pappe) oder durch Minimierung des Einsatzes und Rückhaltung von schwer abbaubaren organischen Komplexbildnern (Anhang 19, Zellstoffherzeugung) die Abwasserbelastung möglichst gering zu halten. In der Zellstoffindustrie wird das als Bleichstabilisator eingesetzte EDTA fast komplett zusammen mit der Ablauge eingedampft und verbrannt (VDP in UBA 2002; ZS 2010). In der Papierindustrie (Holzstoffbleiche) verbleibt ein Teil im Papier, der Rest gelangt ins Rohabwasser (VDP in UBA 2002). Für die Zellstoffindustrie wird dementsprechend eine Abwasserrelevanz von 1% angenommen, für die Papierindustrie von > 50%.⁴⁹. Da in den beiden zuletzt genannten Branchen über 90% des EDTA-Verbrauchs auf die Zellstoffindustrie entfallen (AkzoNobel 2010; Eigenrecherche), ergibt sich für die Zellstoff- und Papierindustrie zusammen ein Durchschnittswert von rund 5% (Tabelle 36).

Für die Abwasserrelevanz beim Einsatz von EDTA im Agrarbereich (Formulierungshilfsmittel im Spurennährstoffdünger) liegen keine näheren Angaben vor. Hier wird basierend auf eigenen Abschätzungen ein Faktor von 5% veranschlagt (Tabelle 36).⁵⁰

Bei anderen gewerblichen und industriellen Anwendungen von EDTA sind eine Reihe von Anforderungen nach AbwV zu berücksichtigen⁵¹, ebenso die Selbstverpflichtung zur EDTA-

⁴⁹ Über das Ausmaß der EDTA-Elimination der KA von Papierfabriken liegen unterschiedliche Angaben vor; unter günstigen Adaptationsbedingungen ist in Kläranlagen der Papierindustrie ein EDTA-Abbau von bis zu 75% (Jäger und Schul 2001) nach anderen Quellen sogar von bis zu 95% zu erreichen (Daten des Finnischen Pulp and Paper Research Institutes KCL; vgl. Langi und Priha 2007). Lt. Verband Deutscher Papierfabriken (in UBA 2002) gelangen 20-50% des eingesetzten Komplexbildners in den Vorfluter. Nimmt man für eine Überschlagsrechnung einen Durchschnitt von 35% Eintrag in den Vorfluter an (35 Tonnen Komplexbildner gelangen in den Vorfluter bei einem Einsatz von 100 t), dann muss bei einer KA mit einer EDTA-Reduktion von nur 30% (statt 75%, wie bei Jäger/Schul 2001 für günstige Adaptationsbedingungen angegeben) der EDTA-Eintragsfaktor in die KA wenigstens 50% betragen (von 100 t Einsatz werden 50 t in die KA eingetragen, davon werden 30% oder 15 t eliminiert und 35 t gelangen in den Vorfluter). Reduziert die KA den EDTA-Eintrag in stärkerem Maße, wie dies die o.A. nahelegen, muss der Eintragsfaktor entsprechend größer sein. (Ist der Eintrag in den Vorfluter geringer und die Reduktionsleistung der KA ebenfalls gering, kann der Eintragsfaktor auch niedriger als 50% sein.)

⁵⁰ Mögliche Eintragspfade ins Abwasser sind Abschwemmung vom Feld und Spritzenreinigung bei Flüssigprodukten (sog. "Hofreinigung"). Hierfür liegen keine OECD Scenario Documents oder default parameters nach ECHA 2010 vor, die auf den Agrarbereich auch nicht direkt anwendbar sind. ECHA nimmt für die Herstellung von Chemikalien einen default parameter von 6% an, für den „wide dispersive outdoor use of reactive substances in open systems“ eine Freisetzungsfaktor ins Wasser (vor Kläranlage) von 2%.

Minderung. Grundsätzlich sind verschiedene Verfahren möglich, um EDTA zu eliminieren (Schmidt und Brauch 2003). Über das Ausmaß, in dem entsprechende Verfahren praktisch genutzt werden, gibt es keine Übersicht, sondern nur Hinweise auf Beispiele. In der Chemieindustrie wird bei der BASF (bedeutender EDTA-Hersteller) durch UV-Oxidation die EDTA-Fracht um 50% reduziert (Wirsing und Sörensen 2004). UV-Oxidation wird auch in anderen Betrieben der Chemieindustrie (Zulieferer z.B. für die Kosmetikindustrie) eingesetzt, um Metall-Grenzwerte bei der Einleitung einzuhalten. Die Eliminationsrate kann hier 100% betragen⁵². Gleiches gilt für die in der Bundesrepublik noch verbliebenen Leiterplattenhersteller (Sörensen 2010).

Für den Bereich der industriell-gewerblichen Direkteinleiter wird hier eine durchschnittliche EDTA-Eliminierungsrate (betriebliche Vorbehandlung) von 50% und damit ein Eintragsfaktor von 50% angenommen (Tabelle 36). Diese Annahme beruht zum einen auf den zuvor genannten hohen Eliminierungsraten verschiedener Unternehmen bzw. Branchen und zum anderen auf der Tatsache, dass diese Technologien nicht generell verbreitet sind. Daraus wird ein Durchschnittswert von 50% abgeleitet. Nähere Angaben liegen nicht vor.

Von insgesamt 3.000 t EDTA-Verbrauch sind 1.000 t den Bereichen WPR und Zellstoff-/Papierindustrie sowie Agraranwendungen zuzuordnen. Die restlichen 2.000 t werden für industrielle Anwendungen und Produkte des individuellen Konsums verwendet, ohne dass sie einzelnen Branchen und Produktgruppen exakt zugeordnet werden könnten. Hilfsweise wird daher hier angenommen, dass sie jeweils hälftig auf den Bereich industriell-gewerblicher Direkteinleiter einerseits und kleingewerblichen Verbrauch sowie Produkte des individuellen Konsums (Personal Care-Produkte, Lebensmittel u.a.) andererseits entfallen. Während für den Bereich der industriell-gewerblichen Direkteinleiter ein Eintragsfaktor von 50% zugrunde gelegt wird, wird für den Bereich der sonstigen Indirekteinleiter ein höherer Eintragsfaktor von 85% angenommen. Bei den sonstigen Indirekteinleitern ist keine Vorbehandlung mit EDTA-Eliminierung anzunehmen; ein Teil der Verwendungen ist andererseits aber auch nicht hochgradig abwasserrelevant (z.B. EDTA in Cremes, die nur z.T. abgewaschen werden), so dass auch nicht von 100% Abwassereintrag der eingesetzten EDTA-Mengen ausgegangen werden kann.

⁵¹ EDTA darf im Abwasser folgender Branchen/Anwendungsbereiche nicht enthalten sein: Wasseraufbereitung/Kühlsysteme/Dampferzeugung (Anh. 31); Textilherstellung/Textilveredlung (Anh. 38); Herstellung von Chemiefasern, Folien und Schwammtuch nach dem Viskoseverfahren sowie von Celluloseacetatfasern (Anh. 43); Fotografische Prozesse (Silberhalogenid Fotografie) (Anh. 53); Herstellung von Halbleiterbauelementen (Anh. 54); Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen (Anh. 56). Bei Metallbearbeitung und Metallverarbeitung muss EDTA aus ihren Salzen aus Chemisch-Kupferbädern und deren Spülbädern rückgewonnen werden. Bei Entfettungsbädern, Entmetallisierungsbädern und Nickelbädern darf kein EDTA ins Abwasser gelangen (Anh. 40).

⁵² Die Einhaltung von Metallgrenzwerten erfolgt häufig durch Fällung der Metalle mittels sulfidischer Komplexbrecher. Dabei bleibt das EDTA im Abwasser erhalten. Vgl. Sörensen et al. 2002.

Nach dieser Schätzung sind insgesamt 48% der EDTA-Verwendungsmengen abwasser-relevant. Der EDTA-Eintrag ins Rohabwasser aus WPR-Anwendungen (40 t) beträgt unter diesen Annahmen rd. 2,8% des geschätzten Gesamteintrags aus allen Anwendungen (Tabelle 36). Angesichts des geringen Anteils des WPR-Bereichs am Verbrauch von EDTA bleibt auch bei anderen Annahmen zur Abwasserrelevanz bei den sonstigen Direkt- und Indirekteinleitern der WPR-Anteil am Abwassereintrag gering (selbst wenn man für diesen Gesamtbereich eine Abwasserrelevanz von nur 25% und damit einen Gesamteintrag von 500 t EDTA annimmt, bleibt es dabei, dass deutlich über 90% des Abwassereintrags aus anderen Bereichen als WPR stammen).

Tabelle 36 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von EDTA in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	40	1	100	40
Zellstoff- und Papierindustrie	480	16	5	24
Agraranwendungen	480	16	5	24
Sonstige Direkteinleiter (Industrie, Gewerbe)	1.000	33	50	500
Sonstige Indirekteinleiter (Haushalte, Gewerbe)	1.000	33	85	850
Gesamt	3.000	100	48	1.438

In der Umwelt liegen die Aminopolycarboxylat-Komplexbildner wegen des Überschusses an Metall-Ionen normalerweise nicht als freie Säuren vor, sondern als Metall-Komplexe. EDTA wird in nicht besonders adaptierten Kläranlagen nach allgemeiner Ansicht nicht oder nur in geringem Maße eliminiert, da es schwer biologisch abbaubar ist und nur in begrenztem Maße am Klärschlamm adsorbiert (Jäger und Schul 2001; Schmidt und Brauch 2003, Heß 2004). Dies gilt insbesondere für kommunale Kläranlagen (Indirekteinleiter). Industrielle Kläranlagen zeigten in der Vergangenheit höhere Belastungswerte als kommunale Kläranlagen (vgl. HLUg 2009). Es ist somit davon auszugehen, dass fast die gesamte in die Kläranlagen eingetragene Menge in die Oberflächengewässer gelangt.⁵³

4.4.16 Butylhydroxytoluol (BHT)

4.4.16.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Butylhydroxytoluol [BHT]“

IKW: k.A.

⁵³ <http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/waschmittel/informationen.htm> (abgerufen am 10.09.2010)

4.4.16.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Mengendaten nach IKW-Erhebung 2009 (t):

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Butylhydroxytoluol (t)	k.A.	5,6							

IKW 22.10.2010

Verwendungsmengen bzw. das Vorkommen von BHT in WPR wurde vom IKW bisher nicht bei seinen Mitgliedsunternehmen abgefragt.

Die für dieses Projekt mit Bezug auf 2009 durchgeführte Erhebung des IKW erfasste nicht alle Mitgliedsunternehmen des IKW; die befragten Mitgliedsunternehmen decken jedoch nach Verbandsauskunft ca. 85% des Marktes ab (IKW 10.05.2010; IKW 22.10.2010). Die Einsatzmenge für den Gesamtmarkt wird durch lineare Extrapolation daher auf ca. 6,6 t für den Haushaltsbereich geschätzt.

Im I&I-Bereich werden Duftstoffe und Parfümöle als Formulierungsbestandteile in technischen Anwendungen nicht und in „semiprofessionellen“ Anwendungen (z.B. in Reinigungsmitteln für Gebäude) nur in deutlich geringerem Maße als in Haushaltsanwendungen eingesetzt. Das Vorkommen wurde auf 7% des Aufkommens im Haushaltsbereich geschätzt (IHO 2010). Analog zu den Duftstoffen/Parfümölen kann für BHT als deren Bestandteil ein geringes Aufkommen aus dem I&I-Sektor in Höhe von 0,5 t angenommen werden. Die **Gesamtmenge an BHT in WPR** errechnet sich demnach für **2009** mit **7,1 t**.

4.4.16.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Die Produktionskapazität für BHT in West-Europa wurde für 2000 auf rd. 25.000 t geschätzt (OECD SIDS 2002). Für den deutschen Markt spielen neben Eigenproduktion Auslandsimporte (Russland, Spanien) eine wesentliche Rolle.

Die Verbrauchsstruktur umfasst die Verwendung als Antioxidans für Treibstoffe, Schmieröle, Kühlschmierstoffe, Wachse, natürliches und synthetisches Gummi (Lösungskautschuk), Farben, Kleber, Kunststoffe, Pharmaprodukte, Kosmetika und (gewachste) Verpackungsmaterialien, Tierfutter sowie als Lebensmittelzusatzstoff (E321) u.a. für Pflanzenöle und Zubereitungen (Mayonnaise, Dressings), Frittierfette, Kartoffelchips, Kaugummi (AGQM 2010; Bayer AG 2004; Conti 2010; Lanxess 2010; OECD SIDS 2002; Oxiris 2010; Silbermann 2010). Neuerdings gewinnt BHT an Bedeutung als Stabilisator für Bioöle (Biodiesel). BHT ist hier zurzeit der wichtigste Stabilisator (ca. 0.05% Beimischung). Das abrieb- und damit (ab)wasserrelevante Vorkommen von BHT als Additiv in Autoreifen wurde – anders als in der älteren Literatur dargestellt (BUA 1991, 2000) – nicht bestätigt (Conti 2010).

4.4.16.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Der BHT-Gesamtmarkt für Deutschland lag 2009 nach Schätzung von Herstellern und Lieferanten in der Größenordnung von 2.500 t (Oxiris 2010; Silbermann 2010). Als Anwendungsgebiete und deren prozentuale Verwendungsanteile werden genannt: Gummi (25%), Kunststoffe (25%), Additiv für Mineralöl und Biodiesel (20%), Lebensmittel (5%), Personal Care/Kosmetik (5%), Pharma (1%), sonstige Verwendungen (19%) (OECD SIDS 2002).

Der BHT-Anteil für WPR ist mit 0,3% (ca. 7,1 t) des Gesamtmarkts minimal.

4.4.16.5 Abwasserrelevanz

In den meisten Anwendungsbereichen wird BHT in Matrices eingearbeitet, die nicht oder kaum abwasserrelevant sind: Gummi, Kunststoffe, Mineralöl/Biodiesel-Additivierung. Zusammen sind dies rd. 70% der Gesamtverwendungsmenge oder 1.750 t in Deutschland.

Bei Lebensmitteln, Kosmetik- und Pharmaprodukten ist mit Einträgen in Abwässer zu rechnen. Diese Bereiche umfassen zusammen geschätzte 11% der Gesamtverwendungsmenge von 2.500 t oder 275 t. Der abwasserrelevante Anteil dieser Verwendungen wird wie folgt geschätzt: Personal Care/Kosmetika: 50%; Lebensmittel und Pharmazeutika 10%⁵⁴, sonstige Anwendungen pauschal 5%.

Tabelle 37 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Butylhydroxytoluol in Deutschland, 2009

Verwendungsbereich	Verbrauch		Abwasserrelevanter Anteil	
	[t]	[%]	[%]	[t]
WPR	7,1	< 0,3	100	7,1
Gummi, Kunststoffe, Additiv für Mineralöle und Biodiesel	1.750	70	0	0
Personal Care / Kosmetik	125	5	50	63
Pharmazeutika	25	1	10	3
Lebensmittel	125	5	10	12,5
Sonstige Verwendungen	475	19	5	24
Gesamt	2.507	100	4	110

Tabelle 37 zeigt, dass die in WPR vorkommenden BHT-Mengen gegenüber den anderen Verwendungsbereichen mit ca. 7,1% am Abwassereintrag (Rohabwasser) von geringer Bedeutung sind.

BHT ist praktisch unlöslich in Wasser und leicht flüchtig; bei einem log Pow von ca. 5 wird zugleich eine Neigung zur Adsorption angenommen (BUA 1991; OECD SIDS 2002). Daher

⁵⁴ BHT wird im Körper weitgehend metabolisiert (Vavasour o.J.); zu berücksichtigen ist daneben die Entsorgung über häusliche Abwässer (Keil 2008).

ist damit zu rechnen, dass der im Kläranlagenablauf verbleibende Anteil an BHT relativ gering ist.

4.4.17 Organische Chlorbleichmittel

4.4.17.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Organische Chlorbleichmittel“. Beispielstoffe:

- Natriumdichlorisocyanurat;
- Trichlorisocyanursäure

IKW: k.A.

4.4.17.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Verwendungsmengen bzw. das Vorkommen von organischen Chlorbleichmitteln (Chlorisocyanurate) in WPR wurde vom IKW bei seinen Mitgliedsunternehmen bisher nicht abgefragt. Bei der im Rahmen dieses Projekts mit Bezug auf 2009 durchgeführten Erhebung des IKW wurde kein Verbrauch von entsprechenden organischen Chlorbleichmitteln von den befragten Herstellern von WPR berichtet.

Mengenangabe nach IKW-Erhebung 2009 (t):

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Organische Chlorbleichmittel [t]	k.A.	0							

IKW 22.10.2010

Die Erhebung des IKW deckt nach Auskunft des IKW den Waschmittelbereich fast vollständig ab, den Bereich Reinigungsmittel aber nur zum Teil.

Nach Auskunft von Experten des IHO werden organische Chlorbleichmittel (ausschließlich Natriumdichlorisocyanurat und Trichlorisocyanursäure) im I&I-Bereich für Textilreinigung (Wäschereien) eingesetzt. Die Verwendungsmengen sind hier jedoch stark rückläufig, wobei Sauerstoffbleiche als Ersatz bevorzugt wird. Der Gesamtverbrauch im I&I-Bereich wurde für 2008 auf 50 t geschätzt. (IHO 2010)

Hier wird im Folgenden von einem **Jahreseinsatz von 50 t** ausgegangen. Dieser Wert ist u.U. etwas zu niedrig, da die IKW-Erhebung für 2009 den Bereich der Herstellung von Haushalts-Reinigern nur teilweise erfasste.

4.4.17.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Chlorisocyanurate finden neben einem möglichen Einsatz in WPR hauptsächlich Verwendung als Desinfektionsmittel in Tablettenform für Schwimmbäder, für Desinfektion und Reinigung von Wassertanks (z.B. Wohnmobile) und bei offenen Kühltürmen, bei der Papierbleiche und sonstiger Faserbehandlung (z.B. Rohwolle-Aufbereitung) sowie bei

Notfalldesinfektionen (Militär; Trinkwasserdesinfektion in Katastrophenfällen) (Bayrol 2010; Chemoform 2010; Hansa Chemie 2010; Mitsubishi 2010; Witty Chemie 2010).

Handelsformen sind Pulver/Granulate von

- Trichlorisocyanurat (90% Aktivchlorgehalt), schwer wasserlöslich;
- Natriumdichlorisocyanurat (ca. 62% Aktivchlorgehalt), leicht wasserlöslich, und
- Natriumdichlorisocyanuratdihydrat (ca. 56% Aktivchlorgehalt), leicht wasserlöslich.

Die Produkte werden in Deutschland nicht mehr hergestellt; die Importware kommt vornehmlich aus Spanien und China.

4.4.17.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Die Verbrauchsmenge in Deutschland für Schwimmbadwasseraufbereitung wird von verschiedenen Händlern auf insgesamt max. 4.000 t Natriumdichlorisocyanurat und Natriumdichlorisocyanuratdihydrat sowie Trichlorcyanursäure geschätzt (Bayrol 2010; Chemoform 2010; Hansa Chemie 2010). Sonstige Verwendungen werden von den zuvor genannten Händlern mit ca. 700 t angesetzt. Der Gesamtverbrauch beläuft sich damit für 2008 auf ca. 4.750 t als Obergrenze.⁵⁵

Demgegenüber ist der Anteil der Verwendung für WPR untergeordnet. Er macht bei angenommenen 50 t in 2008 1% der Gesamtverwendungsmenge aus.

4.4.17.5 Abwasserrelevanz

Chlorisocyanurate dienen bei den genannten Anwendungen bestimmungsgemäß als Chlor-spender, was ihren sukzessiven, wegen der geringen Wasserlöslichkeit langsamen Zerfall voraussetzt. Der Abwassereintrag aus Verwendungen mit langer Standzeit (Schwimmbad-desinfektion, Wasserbehandlung usw.) sollte also – gemessen an der eingesetzten Menge – wegen des stärkeren Zerfalls relativ geringer sein als bei Anwendungen mit kurzem Verwendungszyklus (Reiniger). Da hierzu keine Daten vorliegen, ist eine Angabe von geschätzten Abwassereinträgen nicht möglich.

Unabhängig davon kann der Abwasser-Eintrag aus WPR-Anwendungen wegen der vergleichsweise geringen Einsatzmenge (1% vom Gesamtverbrauch) gegenüber den anderen Anwendungsbereichen als untergeordnet betrachtet werden.

4.4.18 Fluortenside

⁵⁵ China und Spanien gelten als die wichtigsten Ursprungsländer für Importe von Natriumdichlorisocyanurat, Natriumdichlorisocyanuratdihydrat sowie Trichlorcyanursäure (Teilmenge der unter der Zolltarif-No. 2933 6980 erfassten Triazin-Verbindungen). Die Gesamtmenge an Triazinverbindungen, die 2009 aus beiden Ländern nach Deutschland importiert wurde, lag bei etwa 7.000 t (Stat. Bundesamt 2010). Insofern kann die o.a. Menge von max. 5.000 t als zumindest plausibel betrachtet werden.

4.4.18.1 Erfassung in PBO-Listen

A.I.S.E.: „Fluortenside“

IKW: k.A.

4.4.18.2 Verwendungsmengen in WPR in D

Fluortenside dürfen entsprechend Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 in Wasch- und Reinigungsmitteln nicht mehr eingesetzt werden. Sie finden sich in seltenen Fällen noch als Netzmittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung in Bodenpflegemitteln (Selbstglanzemulsionen), wo sie aus funktionellen Gründen bisher nur schrittweise substituiert werden konnten.

Die Gesamtverwendungsmenge an Fluortensiden für Bodenpflegemittel wird für 2008/2009 auf deutlich kleiner 0,3 t/a geschätzt.

4.4.18.3 Verwendungsbereiche und -mengen in EU

Unter dem Begriff „Fluortenside“ werden mittelkettige Fluorverbindungen mit einem teil- oder vollfluorierten Kohlenstoffgerüst (nicht zu verwechseln mit fluorierten Polymeren, bei denen das Kohlenstoffgerüst selbst nicht fluoriert ist) zusammengefasst, und zwar perfluorierte Alkylsulfonate (Hauptvertreter: Perfluorooctansulfonat (PFOS)), perfluorierte Alkylcarbonsäuren (Hauptvertreter: Perfluorooctansäure (PFOA)) sowie perfluorierte Telomeralkohole (FTOH). Letztere sind weitgehend wasserunlöslich und gelten als flüchtig (vgl. Fricke und Lahl 2005; UBA 2009).

Einsatzbereiche von Fluortensiden außerhalb des WPR-Bereichs (vgl. Dyneon 2010; I&P Europe 2010; RPS 2010; TEGEWA 2009; ZVO 2010; Zwirner 2010):

- Perfluorooctansulfonate (PFOS) sind nach 2006/122/EG nur noch für ausgewählte Spezialbereiche zugelassen.⁵⁶ Sie werden in der Galvanikindustrie als Netz- und Antischleiermittel eingesetzt sowie bei Fotoresistlacken (Halbleiterindustrie) und fotografischen Beschichtungen. Sogenannte AFFF-Schaumlöschmittel für Flüssigkeitsbrände (z.B. Öl-, Treibstoff-, Chemikalien- und KFZ-Brände) enthalten Fluortenside als Additiv, wobei PFOS-haltige Schaumlöschmittel nur noch bis Juni 2011 aufgebraucht werden durften.
- PFOA wurde in der Vergangenheit als Emulgator (Prozesshilfsmittel) bei der Herstellung von Fluorkunststoffen verwendet (in Deutschland substituiert seit 2009). PFOA wird außerdem in der Foto- und in der Halbleiterindustrie verwendet. Der

⁵⁶ Mit der Richtlinie 2006/122/EG (in Deutschland umgesetzt durch die 11. Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen) ist die Verwendung von Perfluorooctansulfonaten (PFOS) als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen in einer Konzentration von $\geq 0,005$ Massen%, in Erzeugnissen von $\geq 0,1$ Massen% mit Ausnahme einiger Anwendungen (Fotoresistlacke, fotografische Beschichtungen, bestimmte Antischleiermittel) wg. PBT-Eigenschaften untersagt. Feuerlöschmittel, die vor dem 27.12.2006 in Verkehr gebracht wurden, dürfen bis zum 27.6.2011 noch verbraucht werden.

europäische PFOA-Einsatz in den genannten Bereichen wird aktuell auf 50-100 t geschätzt (RPS 2010).

- Perfluorierte Telomeralkohole (FTOH) dienen als Precursoren bei der Fluorpolymer-Herstellung. Sie können ebenso wie PFOA herstellungsbedingt als Rest-Verunreinigung in Fluorcarbonharzen enthalten sein und bei deren Anwendung als Ausrüstung/Beschichtung in der Textil- und Papierindustrie freigesetzt werden.

Fluortenside werden außerdem für die Herstellung von speziellen Lacken und Farben angeboten.

4.4.18.4 Gesamtverwendungsmengen in D

Die Gesamtverwendungsmenge von Fluortensiden in Deutschland wird für 2008 nach Industrieangaben auf 15-20 t geschätzt (Dynea 2010; I+P Europe 2010; ZVO 2010; TEGEWA 2010; UBA 2010; vgl. auch Tabelle 38).

4.4.18.5 Abwasserrelevanz

In Bodenpflegemitteln eingesetzte Fluortenside verbleiben zu großen Teilen auf der Oberfläche der behandelten Fußböden und sind insofern nur begrenzt abwasserrelevant. Bei Annahme eines Abwassereintrags (Rohabwasser) von max. 20% bei Auftrag und späterer Abreinigung (vgl. Abschnitt 4.4.3.5, IHO 2010) ergibt sich als Abwassereintrag eine Gesamtmenge von < 60 kg.

Die eingelagerten Bestände an PFOS-haltigen AFFF-Schaumlöschmitteln (vgl. UBA 2010) belaufen sich auf schätzungsweise 400-500 t Konzentrat mit einem PFOS-Gehalt von ca. 5% oder 22,5 t. Unter der Annahme, dass pro Jahr mindestens 10% der Altbestände bei Brandereignissen zur Anwendung kommen (d.h. 2,25 t; Aufbrauchfrist!) und dass Abwassereinträge in der Größenordnung von 50% der Löschmittelmenge zu erwarten sind (in geringerem Maße bei Brandereignissen auf Betriebsgeländen, die für WGK3-Stoffe ausgelegt sind und entsprechende Rückhaltevolumen vorhalten, in höherem Maße bei Brandereignissen – Öl, KFZ u.a. – außerhalb solcher Anlagen), wird ein PFOS-Abwassereintrag von 1,125 t angenommen. Als PFOS-Substitut werden bei AFFF-Neuware heute ebenfalls schwer abbaubare Fluortenside (C4-C6-Verbindungen) eingesetzt. Deren eingelagerte und bei Löschereignissen freigesetzte Menge dürfte in mindestens der gleichen Größenordnung wie die PFOS-haltige Altware liegen (Abwassereintrag 1.125 t). Insgesamt ergibt sich daher für PFOS und PFOS-Substitute aus AFFF-Schaum-Feuerlöschmittel ein jährlicher Gesamtverbrauch von 4,5 t, was bei einer Abwasserrelevanz von 50% in einem Abwassereintrag von 2,25 t resultiert (Tabelle 38).

In Galvaniken ist PFOS Hauptbestandteil von Netzmitteln, die in Chrombeizen und -bädern zugesetzt werden, um die Oberflächenspannung der Werkstücke zu reduzieren, die Verschleppung von Prozesswasser zu verringern und Chromaerosole zu binden („Antischleiermittel“). Nach Auskunft des Zentralverbandes für Oberflächentechnik (ZVO 2010)

wurden 2008 in Deutschland zwischen 1 und 1,5 t PFOS in Galvaniken eingesetzt. Der Verband nimmt einen Abwassereintrag von max. 5% an, was 50-75 kg entspricht.

PFOS ist ferner Bestandteil von Fotoresistlacken für die Halbleiterherstellung. Die in Deutschland eingesetzte Menge ist nicht bekannt.⁵⁷

Bei der Herstellung von Outdoor-Textilien und fettabweisenden Spezialpapieren für Lebensmittelverpackung werden nach Industrieangaben keine Fluortenside, wohl aber Fluorcarbonharze zur Ausrüstung verwendet, die PFOA und FTOH als Verunreinigungen enthalten können (TEGEWA 2010). Die Textilindustrie schätzt bei einem maximalen Jahresverbrauch von 200-300 t Fluorcarbonharz die hieraus freigesetzte Abwasserfracht an PFOA und FTOH auf ca. 50 kg. FTOH wird in Kläranlagen und Gewässern allmählich zu PFOA abgebaut. Der Fluorcarbonharz-Verbrauch für Papierherstellung (geschätzt: 150 t) ist nach Industrieangabe geringer als die in der Textilindustrie eingesetzte Menge. Die bei der Papierherstellung freigesetzte Abwasserfracht an PFOA und FTOH wird auf ca. 30 kg geschätzt. Der aus beiden Quellen (Textilindustrie und Papierherstellung) resultierende Abwassereintrag wird auf Basis dieser Angaben mit 0,08 t/a angenommen.

Filmmaterial wird in Deutschland nur noch in sehr geringem Maße hergestellt (I&P Europe 2010). Hieraus möglicherweise resultierende, geringfügige Fluortensideinträge bleiben hier unberücksichtigt.

Das als Prozesshilfsmittel (Emulgator) bei der Herstellung von Fluorkunststoffen eingesetzte PFOA ist seit 2009 substituiert. Die Gesamteinsatzmenge ist vertraulich, der Abwassereintrag wurde herstellerseitig für 2008 mit 1 t angegeben (Dyneon 2010). Daraus ergibt sich für die Bereiche Fluorkunststoffe, Textil- und Papierindustrie insgesamt ein Abwassereintrag von 1,08 t.

Der aus den bekanntgewordenen Fluortensidanwendungen für 2008 resultierende Abwassereintrag liegt in der Größenordnung von 3,5 t. Der Abwassereintrag aus Fluortensiden in Bodenpflegemitteln macht hieran ca. 1,7% aus (Tabelle 38). Nach Substitution der PFOA-Emulgatoren in 2009 (s.o.) dürfte der Eintragsanteil aus WPR bei sonst gleichen Einträgen anderer Branchen in der Größenordnung von 2,4% und damit nicht wesentlich höher als im Vorjahr liegen.

⁵⁷ Das World Semiconductor Council schätzt in einer PFOS-Massenbilanz für 2007 den globalen PFOS-Verbrauch in Fotoresists auf 5,1 t und den Abwassereintrag hieraus auf 0,145 t (2,8%) (WSC 2010).

Tabelle 38 Geschätzter Verbrauch und abwasserrelevante Anteile von Fluortensiden in Deutschland, 2008

Verwendungsbereich	Verbrauch	Abwassereintrag	
	[t]	[%]	[t]
WPR (Bodenpflegemittel)	< 0,3	20	< 0,06
PFOS und PFOS-Substitute aus AFFF-Schaum-Feuerlöschmittel	4,5	50	2,25
PFOS aus Galvaniken	1-1,5	5	0,05-0,075
PFOA/FTOH aus Herstellung von Fluorkunststoffen, Textil- und Papierindustrie	k.A.	k.A.	1,08
Sonstige Anwendungen	k.A.	k.A.	k.A.
Gesamtmenge	ca. 15-20	k.A.	3,5

4.4.19 Gesamtübersicht der PBOs nach Höhe des WPR-Bereichs an Verbrauch und Abwassereintrag im Vergleich zu anderen Branchen

In den folgenden Tabellen werden die in WPR enthaltenen PBO gestaffelt nach Höhe des WPR-Anteils am Gesamtverbrauch dieser Stoffe bzw. Stoffgruppen in drei Gruppen aufgeführt:

- PBOs mit Einsatz in WPR > 50% des Gesamtverbrauchs (Tabelle 39),
- PBOs mit Einsatz in WPR zwischen 10-50% des Gesamtverbrauchs (Tabelle 40),
- PBOs mit Einsatz in WPR < 10% des Gesamtverbrauchs (Tabelle 41).

Den Tabellen ist zugleich zu entnehmen, wie hoch der Anteil der WPR-Verwendung am Abwassereintrag der jeweiligen PBOs ist.

Die in Tabelle 39 genannten PBO-Stoffgruppen haben ihr Haupteinsatzfeld (mit > 50% ihrer Gesamtverbrauchsmenge) in WPR, sind also „WPR-spezifisch“:

- Optische Aufheller und Schmutzabweiser gehören zu den fast nur in WPR enthaltenen PBOs (WPR-Anteil 87-90%).
- Duftstoffe/Parfümöle kommen zu 70% in WPR vor.
- Bei Polycarboxylaten und Phosphonaten machen WPR 50% der Einsatzmenge aus.

Diese fünf PBO-Stoffgruppen umfassen mit ca. 34.000 t von insgesamt knapp 43.200 t über 79% der PBO-Menge aus WPR. Den mit Abstand größten Anteil stellen die Polycarboxylate, gefolgt von den Phosphonaten. Bei der drittstärksten Gruppe, den Duftstoffen/Parfümölen, gilt der Vorbehalt, dass ein großer, anteilmäßig aber nach wie vor unbestimmter Anteil nicht unter die PBO-Kriterien fällt.

Tabelle 39 PBOs mit Einsatz in WPR \geq 50% am Gesamtverbrauch

PBO-Stoff	Verbrauch				Rohabwassereintrag			
	WPR		andere Branchen		WPR		andere Branchen	
	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]
Optische Aufheller	551	90	61	10	242	93	19	7
Schmutzabweiser	1.305	87	200	13	1.305	>90	k.A.	k.A.
Duftstoffe / Parfümöle	9.380	70	4.020	30	9.380	88	1.340	13
Polycarboxylate	18.173	50	18.000	50	18.173	63	10.800	37
Phosphonate	4.900	50	4.900	50	4.900	54	4.165	46

Zwischen 54% und 93% des Abwassereintrags dieser fünf PBO-Stoffgruppen stammen aus WPR-Verwendungen. Insgesamt zeigt sich, dass zwischen der Höhe des Verwendungsanteils der PBO in WPR und der Höhe des WPR-Anteils am Abwassereintrag dieser PBO ein direkter Zusammenhang besteht. Dieser hohe Anteil hat seine Ursache primär darin, dass WPR ihr Haupteinsatzfeld sind. Daneben spielt die generell hohe Eintragsquote ins Rohabwasser eine entscheidende Rolle, die für alle WPR-Verwendungen charakteristisch ist (vgl. Tabelle 13). Dies drückt sich auch darin aus, dass bei allen Stoffen dieser Gruppe, aber überhaupt bei allen in WPR vorkommenden PBO der prozentuale Anteil der WPR-Verwendungen beim Rohabwassereintrag größer ist als der prozentuale Anteil des WPR-Bereichs am Verbrauch.

Während die in Tabelle 39 aufgeführten fünf Stoffgruppen mit 50% und mehr ihrer Verbrauchsmenge in WPR eingesetzt werden, ist dieser Anteil bei den in Tabelle 40 aufgeführten PBOs mit 10-21% wesentlich geringer. Bei diesen Stoffen bzw. Stoffgruppen ist die WPR-Verwendung bereits ein untergeordneter Einsatzbereich. Dies gilt noch ausgeprägter für die in Tabelle 41 zusammengefassten PBOs mit WPR-Verbrauchsanteilen unter 10%.

Tabelle 40 PBOs mit Einsatz in WPR zwischen 10-50% am Gesamtverbrauch

PBO-Stoff	Verbrauch				Rohabwassereintrag			
	WPR		andere Branchen		WPR		andere Branchen	
	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]
Benzotriazol	145	21	555	79	145	23	493	77
Carboxymethylcellulose (CMC)	4.000	20	16.000	80	4.000	51	3785	49
Farübertragungsinhibitoren/ Polyvinylpyrrolidon (PVP)	475	13	3.125	87	475	23	1.568	77
Polyethylenglycol (PEG) > 4000	773	10	7.227	90	773	18	3.614	82

Tabelle 41 PBOs mit Einsatz in WPR mit < 10% am Gesamtverbrauch

PBO-Stoff	Verbrauch				Rohabwassereintrag			
	WPR		andere Branchen		WPR		andere Branchen	
	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]	[t]	[%]
EO/PO-Blockpolymere ⁵⁸	38	9,5	360	90,5	38	68	18	32
Silikone (Polydimethylsiloxane)	500	4	13.200	96	500	29	1.225	71
EDTA	40	1	2.960	99	40	3	1.398	97
Organische Chlorbleichmittel	50	1	4.750	99	< 50	k.A.	k.A.	k.A.
Paraffine ⁵⁹	2.424	<1	278.310	>99	1.940	17	9.416	83
Styrol-Acrylat	414	0,2	199.000	>99	358	3	10.254	97
Butylhydroxytoluol (BHT)	7	<0,3	2.500	>99	7	7	103	93
Farbstoffe: Phthalocyanine	3	<0,1	3.150	>99	3	3	105	97
Fluortenside ⁶⁰	< 0,3	<2	15-20	>98	< 0,06	2	3,5	98

Auch bei den PBOs aus Tabelle 40 und Tabelle 41 ist der Anteil des WPR-Sektors am Abwassereintrag größer als beim Stoffverbrauch. Dies gilt ausgeprägt für Carboxymethylcellulose, bei der der Abwassereintrag mit 51% in der gleichen Größenordnung liegt wie bei den Phosphonaten. Bei Benzotriazol, PVP und Polydimethylsiloxanen tragen die WPR-Verwendungen zu über 20% zum Abwassereintrag dieser PBO bei.

Bei den aus WPR in Abwasser eingetragenen Paraffinen dürfte es sich dagegen nur zu einem geringen Teil um schwer abbaubare Paraffine handeln (vgl. Abschnitt 4.4.9). Bei den EO/PO-Blockpolymeren ist der Anteil von 68% Abwassereintrag aus WPR-Verwendungen mit Sicherheit überhöht (vgl. Abschnitt 4.4.8).

Zu den PBO-Stoffen und -Stoffgruppen mit einem hohen oder zumindest relevanten Anteil des WPR-Bereichs von über 50% am PBO-Abwassereintrag und einem Eintragsvolumen von > 1.000 t gehören nach Eintragsmengen:

- Polycarboxylate (> 18.000 t)
- Duftstoffe/Parfümöle (mit der o.a. Einschränkung) (rd. 9.400 t)
- Phosphonate (4.900 t)
- Carboxymethylcellulose (4.000 t)
- Schmutzabweiser/nicht-ionische Terephthalate (1.300 t).

⁵⁸ Es liegen keine genauen Kenntnisse über die Gesamteinsatzmengen von höherpolymeren EO/PO-Blockpolymeren in anderen Branchen vor, daher können die Zahlen nur hilfsweise als Bestimmung einer Obergrenze des Anteils der WPR-Anwendungen an der Abwasserrelevanz der Stoffgruppe insgesamt angesehen werden.

⁵⁹ Hauptsächlich kurzkettige, leicht abbaubare Paraffine (vgl. Abschn. 4.4.9.2).

⁶⁰ Einsatzmenge von Fluortensiden in WPR deutlich < 1 t sowie fehlende Daten zum Gesamtverbrauch von Fluortensiden.

4.5 Substitution von schwer abbaubaren Stoffen

Unter Beachtung der Umweltrelevanz und der in den Abschnitten 4.3 und 4.4 ermittelten Stoffmengen wurden für die einzelnen PBOs Substitutionsmöglichkeiten nach Stand von Wissenschaft und Technik untersucht. Dabei wurde jeweils geprüft

- ob bereits Substitute großtechnisch eingesetzt werden und welche dies sind,
- welche potentiellen Ersatzstoffe in der Literatur beschrieben werden,
- welche Probleme und Chancen eine Anwendung dieser Substitute in WPR mit sich bringt unter den Gesichtspunkten von technischer Machbarkeit und Kosten, soweit diese Informationen öffentlich zugänglich waren.

Die Substitutionsmöglichkeiten und -probleme wurden sowohl anhand wissenschaftlicher Veröffentlichungen und Patentmeldungen untersucht als auch in Fachgesprächen mit WPR- und Rohstoffherstellern diskutiert.

Die Zusammensetzung bzw. die Formulierungen von WPR sind vertraulich. Daher konnten die Fachgespräche mit WPR-Herstellern nur bedingt neue (Er-)Kenntnisse zur aktuellen Substitutionspraxis und -forschung liefern. Die Suche nach Substitutionsmöglichkeiten stützte sich daher in erster Linie auf Recherchen in kostenfreien Datenbanken mit Fokus auf wissenschaftlich basierter Literatur sowie Patenten und Berichten (Google Scholar, Scirus). Bei PBOs, für die bei diesen Recherchen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt wurden, wurde zusätzlich die europäische Patentdatenbank ausgewertet, da Ergebnisse aus der betrieblichen Forschung und Entwicklung in diesem Bereich in der Regel zunächst in Patentdokumenten veröffentlicht werden, um das Copyright zu sichern. Zusätzlich wurden die Inhaltsstoffangaben von fünf WPR-Herstellern für funktionell vergleichbare Produkte im Internet verglichen, um zu ermitteln, inwieweit bekannte Substitute eingesetzt werden oder auf den Einsatz bestimmter PBOs verzichtet wird.

Insgesamt zeigte sich bei den Fachgesprächen mit Rohstofflieferanten einerseits und WPR-Herstellern andererseits, dass die Frage der technischen Machbarkeit einer Substitution von beiden Seiten oftmals ganz unterschiedlich beantwortet wird. Hersteller von möglichen Substituten betonen die Verfügbarkeit von leichter abbaubaren und ökotoxikologisch unbedenklichen Alternativen und belegen deren technische Leistung in eigenen Tests. WPR-Hersteller verweisen dagegen auf ihre Probleme, diese potentiellen Substitute in die WPR-Formulierungen einzubringen – häufig ist kein direkter Stoffersatz möglich, sondern eine Neuformulierung notwendig – und betonen, dass Produkte mit entsprechenden Alternativen zu PBOs keine vergleichbare Leistung zeigen bzw. nur unter eingeschränkten Verwendungsbedingungen eingesetzt werden können.

Im Folgenden werden die Substitutionsmöglichkeiten einzelner PBO-Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe im Detail diskutiert. Zu den hier nicht aufgeführten PBOs⁶¹ wurden im Rahmen der Recherche keine frei zugänglichen Informationen zu möglichen Substituten oder anderen alternativen Ansätzen gefunden.

4.5.1 Polycarboxylate

Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, wirken Polycarboxylate als Co-Builder und Dispergatoren sowie als Vergrauungsinhibitoren.

Polycarboxylate machen mit einer Einsatzmenge von gut 18.000 t den größten Anteil der in WPR eingesetzten PBOs aus. Der aus WPR-Einträgen stammende Anteil am Gesamteintrag ins Abwasser beträgt ca. 63%, so dass der Einsatz von Polycarboxylaten in WPR mengenmäßig als relevant betrachtet werden muss.

Trotz ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit werden Polycarboxylate aufgrund ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit zu > 90% in Kläranlagen eliminiert (Hauthal 2007). Zudem ist die aquatische Toxizität von Polycarboxylaten verhältnismäßig gering (Tabelle 48). Daher ist ihre Umweltrelevanz im Vergleich zu anderen PBOs insgesamt eher als gering zu betrachten.

Die Herausforderung für die Entwicklung von Ersatzstoffen für Polycarboxylate liegt in der Balance zwischen ihrer Eigenschaft als Co-Builder – eine hohe Anzahl an Carboxylgruppen entspricht einer guten Co-Builder Eigenschaft – und der biologischen Abbaubarkeit.

Von Seiten der Rohstoffhersteller und in der Literatur wird als Ersatzstoff für Polycarboxylate Polyaspartat (Natriumsalz der Polyasparaginsäure) genannt. Polyaspartate sind bereits auf dem Markt erhältlich und werden großtechnisch hergestellt:

Zwei weitere aussichtsreiche Ansätze befinden sich noch in der Entwicklung:

- Polycarboxylate auf der Basis von Sacchariden,
- Design leicht abbaubarer Polycarboxylate.

4.5.1.1 Polyaspartate

Im Gegensatz zu den Polycarboxylaten/Polyacrylaten, die ein reines Kohlenstoffgerüst besitzen, weist die Polyasparaginsäure eine Kohlenstoff-Stickstoff-Kette auf, wodurch die biologische Abbaubarkeit erleichtert wird.

Polyaspartate können sowohl aus dem Grundstoff Erdöl als auch aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen und produziert werden. Sie zeichnen sich durch unterschiedlich gute Abbaubarkeit aus, die abhängig von der Art und Weise der Produktion ist (Küster und Schreiber 2007).

⁶¹ Styrol-Acrylat-Copolymere; Polyethylenglykole mit hohem MW; EO/PO-Blockpolymere; Paraffine; Farbstoffe und Pigmente (Phthalocyanine); Butylhydroxytoluol (BHT); Organische Chlorbleichmittel; Fluortenside

Polyasparagin Natriumsalz wird unter anderem von Lanxess Deutschland GmbH unter dem Markennamen Baypure® DS100 vermarktet. Ebenso wie Polyacrylat ist Baypure® DS100 ein sogenannter Threshold-Inhibitor, der in unterstöchiometrischen Mengen eingesetzt die Kristallkeimbildung und das Kristallwachstum von unterschiedlichsten Salzen und Mineralien beeinflusst. Baypure® DS100 gilt gemäß den Kriterien der Richtlinie OECD 302B als inhärent biologisch abbaubar. Daneben liegen eine Reihe (öko-) toxikologischer Daten für Baypure® DS100 vor, die belegen, dass nach bisherigem Kenntnisstand keine Einstufung gemäß CLP-Verordnung bzw. EG-GHS-Verordnung 1272/2008 erforderlich ist (Lanxess 2005a; Tabelle 55 im Anhang). Küster und Schreiber (2007) fassen zusammen, dass die vorliegenden Daten für Polyaspartate eine ähnlich geringe Toxizität gegenüber den untersuchten Organismen zeigen wie Polycarboxylate.

Tests zum Calciumcarbonat-Dispergiervermögen zeigen, dass Na-Polyaspartate hinsichtlich des Inhibiervermögens herkömmliche Polyacrylate übertreffen. Allerdings sind Na-Polyaspartate wie Baypure® DS100 den Polyacrylaten im Calciumbindevermögen – das heißt in der Komplexbildung bzw. in ihrer Funktion als Co-Builder – unterlegen. Lanxess betont in diesem Zusammenhang jedoch, dass es beim Waschprozess in erster Linie auf die Dispergierleistung des Polymers ankommt, da die Metallionenbindung von anderen Rezepturteilen übernommen wird (Lanxess 2005a). In seiner Baypure-Produktbroschüre gibt Lanxess an, dass Baypure® DS100 als Dispergiermittel für den Einsatz in phosphatreduzierten und phosphatfreien Waschmitteln, in Flüssigwaschmitteln, Waschhilfsmitteln und Geschirrspülmitteln geeignet ist (Lanxess 2005b).

Laut Schwamborn (1998) – zitiert in Küster und Schreiber (2007) – ist es möglich, bestehende technische Anlagen für die Synthese von Polycarboxylaten auch für die Synthese von Polyaspartaten umzurüsten bzw. zu verwenden, so dass eine vergleichbar kosteneffiziente Produktion von Polyaspartaten möglich ist.

Die WPR-Hersteller haben zwar in den Fachgesprächen Polyaspartate als mögliche Alternative zu Polycarboxylaten genannt, sie sehen aber folgende Nachteile bei den Polyaspartaten:

Die WPR-Hersteller verwiesen auf firmeneigene Tests und Erfahrungen, dass die Leistung der Polyaspartate (d.h. deren Komplexier- und Dispergiereigenschaften) nicht in allen Anwendungen für eine gute Reinigung ausreichend sei: Bei Maschinengeschirrspülmitteln mit Polyaspartaten wurde in Tests eine Belagsbildung auf Gläser beobachtet, die auf eine unzureichende Dispergatorwirkung der Polyaspartate zurückzuführen sei. Seitens der WPR-Hersteller wurde in diesem Zusammenhang vermutet, dass die biologisch abbaubaren Polyaspartate auch physikalisch-chemisch weniger stabil sind als Polycarboxylate und daher unter den „harten“ Bedingungen des Einsatzes in Geschirrspülmaschinen (Chemie, Temperatur) nicht ausreichend stabil sind. Weniger leistungsstarke Alternativen müssten

zudem in höheren Konzentrationen eingesetzt werden, wodurch der Chemikalieneintrag insgesamt ansteigen würde.

Zudem sind die Kosten für Polyaspartate höher, z.T. auch bedingt durch die höhere Dosierung und damit höhere Verbrauchsmengen. Anhand einer groben Schätzung wurde seitens WPR-Herstellern kalkuliert, dass bei Waschmitteln ein Ersatz von Polycarboxylaten durch Polyaspartate 15–20% mehr Rohstoffkosten verursachen würde. Da die Rohstoffkosten bei Waschmitteln ca. 50% ausmachen, wäre das Endprodukt ca. 5–10% teurer als die Polycarboxylate-Variante. Gleiches gelte auch für Maschinengeschirrspülmittel. WPR-Produkte mit Polyasparagin-Natriumsalzen sind bereits auf dem deutschen Markt erhältlich. Beispielhaft seien hier die Geschirrspülmaschinentabs von Alma Win und Sonett genannt, die laut Inhaltsstoffangabe „Natrium Polyaspartat“ enthalten.⁶²

4.5.1.2 PCA auf Basis von Sacchariden und Design leicht abbaubarer PCA

Küster und Schreiber (2007) nennen als weiteren aussichtsreichen Ersatzstoff herkömmliche Polycarboxylate (PCA) auf der Basis von Sacchariden (Mahrholz 2002; 2004). Bei dem Ansatz wurden unterschiedliche Polycarboxylate aus Allylglycosid-Monomeren und den Disäuren Maleinsäure oder Itakonsäure hergestellt. Die Fähigkeit der unterschiedlichen, auf Sacchariden basierenden Polycarboxylate, Ca-Ionen zu komplexieren, stand im umgekehrten Verhältnis zur biologischen Abbaubarkeit; zudem zeigte nur eine PCA-Serie als Co-Builder bessere Leistung als Polyacrylsäure (Yu 2008). Der biologische Abbau der PCA wurde in einem modifizierten Zahn-Wellens-Test nach 42 Tagen bestimmt, wobei der Abbau zwischen 14% und 33% lag (Mahrholz 2004).

AkzoNobel vermarktet unter dem Namen Alcoguard® H 5240 ein sogenanntes Hybrid Bio-Polymer, das als Dispergiermittel und Builder sowohl in Maschinengeschirrspülmitteln als auch in Waschmitteln eingesetzt werden kann. Die Funktionsweise ist vergleichbar mit herkömmlichen Acryl- / Maleinsäure-Copolymeren. Dieses Hybrid Bio-Polymer besteht aus einem Polysaccharidstrang und damit verknüpften synthetischen Monomeren. Das Polymer auf Saccharid-Basis zeigt in Abbautests gemäß OECD 301 B Abbauraten von 41%. (AkzoNobel 2010b)

Insgesamt ist die Entwicklung von PCA auf der Basis von Sacchariden in einem fortgeschrittenen Stadium, jedoch wurden noch keine Effektuntersuchungen an Organismen durchgeführt. Es wird aber von den Autoren davon ausgegangen, dass die Toxizität dieses PCA-Derivates ähnlich gering ist, wie die von PCA oder Polyaspartaten.

Neben der Herstellung von PCA auf der Basis von Sacchariden gibt es Forschungsansätze, durch den Einbau abbaubarer Segmente in die Hauptkette insgesamt abbaubare Polyacrylpolymere herzustellen (Yu 2008). Ein anderer Ansatz stellt die Synthese von Polycarboxylat-

⁶² http://www.almawin.de/files/maschinensp__lmittel_1.pdf ; <http://www.sonett-online.de/tabdet.htm>

typen mit Sulfid- und Imino-Bindungen dar. Die Synthese kann leicht in großem Maßstab vollzogen werden kann (Okada 2009). Polycarboxylattypen mit C12- und C14-Alkylresten sind leicht biologisch abbaubar. Die Leistung als Co-Builder kann hier nicht abschließend bewertet werden, da Okada (2009) lediglich die Eigenschaften als Tensid und die Ca-Komplexierung getestet haben.

4.5.2 Komplexbildner: Phosphonate und EDTA

4.5.2.1 Phosphonate

Phosphonate wirken als Komplexbildner und als (Bleichmittel-) Stabilisatoren durch Bindung störender Schwermetall-Ionen wie Eisen-, Kupfer- und Mangan-Ionen. Sie werden in vielen Wasch-, Pflege- und Reinigungsprodukten eingesetzt, darunter auch in Maschinengeschirrspülmitteln und Flüssigwaschmitteln (vgl. Abschnitt 4.2.1.13).

Der aus WPR-Einträgen stammende Anteil an Phosphonaten im Abwasser beträgt mit rund 4.900 t ca. 54% am Gesamtabwassereintrag.

Die Eliminationsrate von Phosphonaten liegt bei 50% in konventionellen Kläranlagen und bei 90% in Anlagen mit dritter Reinigungsstufe (Phosphatfällstufen). Die Phosphonate werden dabei nicht abgebaut, sondern adsorbieren am Klärschlamm und können durch Klärschlammausbringung in die Umwelt gelangen. Phosphonate werden in Gewässern abiotisch abgebaut, teils durch hydrolytische, teils durch photolytische Prozesse unter Bildung von Zwischenprodukten, die ihrerseits zumindest teilweise einem weiteren biologischen Abbau zugänglich sind (Hauthal 2007; Wagner 2010). Mit EC50-Werten von < 1 mg/L (DTPMP: Alge); < 10 mg/L (HEDP: Alge); und < 100 mg/L (ATMP: Alge) sowie einem NOEC < 1 (HEDP: Daphnie) kann eine potentielle Gewässergefährdung einzelner Phosphonate nicht ausgeschlossen werden.

4.5.2.2 Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

EDTA ist ein starker Komplexbildner, der in der Vergangenheit vielfältig in WPR eingesetzt wurde, u.a. als Builder und als Stabilisator für Perborat/Wasserstoffperoxid. Im Zuge der freiwilligen Vereinbarung "Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA" von 1991 bzw. der Ergänzungserklärung von 2000 verpflichteten sich verschiedenste deutsche Industrieverbände (VCI, TEGEWA, IKW, IHO, Fotoverband, Milchwirtschaft, Verbände der Getränkeindustrie), auf einen Einsatz von EDTA zu verzichten (vgl. Abschnitt 4.2.1.18).⁶³

In Kläranlagen wird EDTA kaum eliminiert oder zurückgehalten, da es schwer biologisch abbaubar ist und nur im geringen Maße am Klärschlamm adsorbiert. Es ist somit davon

⁶³ Ein Verbot oder ein gesetzlich geregelter Grenzwert für den Einsatz von EDTA oder anderen schwer abbaubaren Komplexbildnern in Wasch- und Reinigungsmitteln gibt es nicht.

auszugehen, dass fast die gesamte eingesetzte Menge in die Gewässer eingetragen wird.⁶⁴ Die chronische Toxizität von EDTA ist verhältnismäßig gering, aber der Komplexbildner kann giftige Schwermetalle aus Sedimenten herauslösen und ins Grund- oder Trinkwasser transportieren (Wagner 2010).

Als Ersatzstoff von EDTA wurden z.T. Natriumsalze der Nitrilotriessigsäure (NTA) in WPR eingesetzt. NTA ist biologisch leicht abbaubar (> 95%) und besitzt ebenfalls gute Komplexierungseigenschaften, allerdings in geringerem Maße als EDTA. Auch bei NTA besteht die potentielle Gefahr einer Schwermetall(re)mobilisierung. Zudem wurde NTA mit dem R-Satz R40 „Verdacht auf krebserzeugende Wirkung“ gekennzeichnet. Seit der Kennzeichnung von NTA mit R40 hat sich die Diskussion um alternative Komplexbildner in der WPR-Branche intensiviert.

Der Anteil des WPR-Bereichs am EDTA-Verbrauch (40 t) ist mit ca. 1% allerdings klein, ebenso der Anteil des Abwassereintrags von EDTA, der aus WPR stammt (ca. 3%).

4.5.2.3 Substitute

In der Literatur und von Seiten der Rohstoffhersteller werden als mögliche Ersatzstoffe unter anderem die folgenden Komplexbildner genannt:

- Iminodisuccinat (Natriumsalze der Iminodibernsteinsäure; IDS)
- Methylglycinediacetic acid (MGDA)
- Glutamic acid diacetic acid (GLDA)

Iminodisuccinat (IDS)

Iminodibernsteinsäure-Natriumsalz wird unter anderem von Lanxess Deutschland GmbH unter dem Markennamen Baypure® CX100 vermarktet. Baypure® CX100 wird, gemessen an seiner Metallbindefähigkeit und seinen Komplexbildungskonstanten, als mittelstarker Komplexbildner beschrieben. Die Komplexierkonstanten von Baypure® CX100 sind von der gleichen Größenordnung wie diejenigen des NTA, wobei jedoch das durch die höhere Molmasse reduzierte Calciumbindevermögen berücksichtigt werden muss (Ziolkowsky 2007). Testergebnisse zur Stabilität, zum Calciumbindevermögen sowie zu den Komplexierungskonstanten von Baypure® CX100 sind in Lanxess (2005a) zu finden.

Baypure® CX100 ist nach den Kriterien des OECD 301E Screening Tests leicht biologisch abbaubar. Unter den Bedingungen des Zahn-Wellens Tests (OECD 302B) liegt die Abbaurate bei 89%-99%. Daneben liegen eine Reihe (öko-) toxikologischer Daten für Baypure® CX100 vor, die belegen, dass nach bisherigem Kenntnisstand keine Einstufung gemäß CLP-Verordnung bzw. EG-GHS-Verordnung 1272/2008 erforderlich ist (Lanxess 2005a; Tabelle 56 im Anhang).

⁶⁴ <http://www.umweltbundesamt.de/chemikalien/waschmittel/informationen.htm> (abgerufen am 10.09.2010)

WPR-Hersteller haben zwar in den Fachgesprächen Iminodisuccinat (z.B. Baypure® CX100) als mögliche Alternative zu Phosphonaten genannt, bezeichnen aber die Komplexierleistung als weniger stark als die der Phosphonate. Zudem ist die Leistung im stark alkalischen Bereich (pH>11,5) – wie sie in vielen Einsatzbereichen im I&I-Sektor herrschen – limitiert. Dadurch ist Iminodisuccinat nicht universell als Phosphonat-Ersatz einsetzbar. Als weiterer Nachteil wurden die höheren Rohstoffkosten von Iminodisuccinat im Vergleich zu Phosphonaten genannt, ohne aber diese näher zu quantifizieren..

WPR-Produkte mit Iminodibernsteinsäure Natriumsalz als Phosphonatersatz sind bereits auf dem deutschen Markt erhältlich. Beispielhaft seien hier die Spülmaschinentabs von Alma Win genannt, die laut Inhaltsstoffangabe „Tetrasodium Iminodisuccinat“ enthalten.⁶⁵

Methylglycinediacetic acid (MGDA)

Methylglycinediacetic acid wird unter anderem von BASF unter dem Markennamen Trilon® M vermarktet. Testergebnisse zur Stabilität, zum Calciumbindevermögen sowie zu den Komplexierungskonstanten von Trilon® M sind in Schwarz (2008) zu finden. Die Komplexierungseigenschaften von MGDS liegen zwischen denen von NTA und EDTA.

Trilon® M Komplexbildner sind leicht biologisch abbaubar und weisen ein günstiges Toxizitätsprofil auf (Tabelle 57 im Anhang). Toxikologische und ökotoxikologische Daten belegen, dass nach heutigem Kenntnisstand keine Kennzeichnungspflicht für Mensch und Umwelt besteht. Anwendungsgebiete für den Einsatz von Trilon® M als Komplexbildner sind nach Angabe von BASF (Schwarz 2008) Oberflächenreiniger, Maschinengeschirrspülmittel und Waschmittel. Da MGDA auch im alkalischen Bereich stabil ist, eignet es sich auch für einen Einsatz im I&I-Bereich.

Eingesetzt wird MGDA bereits als Phosphonat-Ersatz in den Flüssigwaschmitteln „Rei Grüne Kraft Vollwaschmittel“ und „Rei Grüne Kraft Colorwaschmittel“. Darüber hinaus findet MGDA auch Anwendung im „fit Allesreiniger Lemon/Flower Power“.

Laut Aussage von WPR-Herstellern sind die derzeitigen Formulierungs- bzw. Rohstoffkosten von MGDA-haltigen Produkten doppelt so hoch wie die von phosphonathaltigen Produkten, was sich dementsprechend erheblich auf den Preis des Endproduktes auswirkt. Dem steht gegenüber, dass nach Angabe von Rohstoffherstellern MGDA durch die neuen Produktionsanlagen von BASF zukünftig preislich attraktiver wird.

Glutamic acid diacetic acid (GLDA)

Glutamic acid diacetic acid wird unter anderem von AkzoNobel unter dem Markennamen Dissolvine® GL vermarktet. Daten zur Stabilität, zum Komplexierungsvermögen sowie zur

⁶⁵ http://www.almawin.de/files/maschinensp__lmittel_1.pdf (Stand 25.11.2008)

Fleckentfernung sind in der technischen Broschüre von Dissolvine® GL Schwarz (AkzoNobel 2010c) zu finden.

Dissolvine® GL wird als Alternative zu EDTA, NTA, Phosphaten und Phosphonaten beworben. GLDA ist leicht biologisch abbaubar, weist ein günstiges (Öko-) Toxizitätsprofil auf und basiert auf natürlichen Rohstoffen (Tabelle 58 im Anhang). Anwendungsgebiete für den Einsatz von Dissolvine® GL als Komplexbildner sind nach Angabe von AkzoNobel (2010) Geschirrspülmittel für I&I und Haushalt, für Wasch- und Reinigungsmittel sowie für industrielle Reinigung und Körperpflegemittel.

4.5.3 Soil repellents (Schmutzabweiser)

Soil repellents bzw. Schmutzabweiser führen bei synthetischen Fasern zu einer verbesserten Fett- und Ölentfernung während der Textilwäsche. Zudem wirken sie auch als Vergrauungsinhibitoren und verringern die Redeposition von Schmutz auf synthetischen Fasern. Es handelt sich um spezifisch modifizierte Polyether/Polyester-Copolymere mit hydrophoben und hydrophilen Gruppen, die eine starke Affinität zu hydrophoben Fasern (Polyestern) besitzen und diese zugleich hydrophilieren. Als Schmutzentfernungspolymere werden in erster Linie nicht-ionische Terephthalat-Polymere verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.1.8).

Der aus WPR-Einträgen stammende Anteil an Schmutzabweisern im Abwasser beträgt mit rund 1.305 t mehr als 90% am Gesamtabwassereintrag.

Für nicht-ionische Terephthalat-Polymere [Polyester; bis-(poly-ethoxyliertes) Poly-(1,2 Propylenterephthalat); Diethoxyliertes Poly (1,2 Propylenterephthalat)] wurden im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche keine verlässlichen ökotoxikologischen Daten gefunden, so dass hier keine Aussage hinsichtlich ihrer Gewässergefährdung gemacht werden kann.

Clariant bietet unter dem Markennamen TexCare®SRN aus Terephthalsäureester-Monomeren bestehende nicht-ionische Polymere an, die leicht (OECD 301 A) oder zumindest inhärent (OECD 302 B) biologisch abbaubar sind. Das bedeutet, dass es für die Chemikalienklasse der nicht-ionischen Terephthalat-Polymere (Schmutzentfernungspolymere) Vertreter gibt, die außerhalb der PBO-Definition liegen.

Eine Reihe (öko-) toxikologischer Daten für TexCare®SRN Grades belegen, dass nach bisherigem Kenntnisstand keine Einstufung gemäß CLP-Verordnung bzw. EG-GHS-Verordnung 1272/2008 erforderlich ist (Clariant 2005; Tabelle 59 im Anhang). Testergebnisse zum Leistungsvermögen von TexCare®SRN-Produkten hinsichtlich Schmutzabweisung, Fleckentfernung und Anti-Redeposition sind in einer von Clariant veröffentlichten Präsentation zusammengefasst (Clariant o.J.b)⁶⁶.

⁶⁶ Clariant, FUN Division, Industrial and Home Care: TexCare SRN Grades: Let them do the Laundry for You; <http://www.freedom.inf.br/hh2010/anais/clariant.pdf>

TexCare®SRN 170 wird nach dem Datenblatt von Clariant nach INCI mit Polypropylene Terephthalate gekennzeichnet. Polypropylene Terephthalate ist in „REI Grüne Kraft Color WM“ enthalten, während Procter&Gamble und Henkel Polyethylene Terephthalate einsetzen und Werner & Mertz auf derartige Soil Repellents verzichtet.

4.5.4 Carboxymethylcellulose (CMC)

CMC wird in der Mehrzahl der Pulver-Waschmittel (Voll- wie Color-Waschmittel) als Vergrauungsinhibitor eingesetzt. CMC wirkt vor allem auf polare Cellulose-Fasern der Baumwolle. Da die Wirkung von Vergrauungsinhibitoren darauf beruht, dass die Substanzen auf die Fasern aufziehen, üben sie auch eine schmutzabweisende Funktion aus. Darüber hinaus wird CMC auch zur Enzym-Konfektionierung in Maschinengeschirrspülmitteln und als Zerfallsförderer / Sprengmittel in Tabletten und Granulaten bei Wasch- und Maschinengeschirrspülmitteln sowie als Verdickungsmittel für viskose Formulierungen eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.2.1.2).

Der aus WPR-Einträgen stammende Anteil an Carboxymethylcellulose im Abwasser beträgt mit rund 4.000 t ca. 51% am Gesamtabwassereintrag.

Die aquatische Toxizität von CMC ist mit EC50-Werten > 100mg/L relativ gering (Tabelle 48 im Anhang).

Patente von Henkel und Procter & Gamble weisen die Verwendung des Enzyms Cellulase zur Reduzierung der Wiederablagerung von Schmutzpartikeln auf der gewaschenen Wäsche (Redeposition) und der Vergrauung aus. Durch die Cellulasen werden Baumwollfasern geglättet, was einer Wiederanschmutzung entgegenwirkt (Soil Repellent-Wirkung).⁶⁷ Seit April 2010 bewirbt Procter & Gamble Cellulasen in Ariel als Actilift™-Technologie.⁶⁸ Trotzdem enthält Ariel weiterhin CMC und den Polyester-spezifischen Soil Repellent Polyethylene Terephthalate.⁶⁹ CMC als Vergrauungsinhibitor bewirkt bei empfohlener Söldosierung eines Waschmittels graduelle zusätzliche Verbesserungen der Reinigungsleistung, bei Unterdosierung aber steigt die Bedeutung polymerer Vergrauungsinhibitoren, weil die stabilisierende Tensid- und Builder-Wirkung abnimmt.

⁶⁷ Patent von Henkel „Enzymatic Graying Inhibitor“ von 2002 (EP1224254 (A1); http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=1224254A1&KC=A1&FT=D&date=20020724&DB=EPODOC&locale=en_EP); Patent von Procter & Gamble „Use Of A Cellulase To Impart Soil Release Benefits To Cotton During A Subsequent Laundering Process“ von 2009 (WO2009087526 (A1); http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2009087526A1&KC=A1&FT=D&date=20090716&DB=EPODOC&locale=en_EP)

⁶⁸ Siehe <http://www.ariel.de> und Patent von Procter & Gamble „Use Of A Cellulase To Impart Soil Release Benefits To Cotton During A Subsequent Laundering Process“ von 2009 (WO2009087526 (A1)http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2009087526A1&KC=A1&FT=D&date=20090716&DB=EPODOC&locale=en_EP)

⁶⁹ <http://www.info-pg.com/>

Aminoxide weisen eine besondere Leistung als Soil Release und Anti-Redepositions-Substanzen⁷⁰ sowie als Farbübertragungsinhibitoren auf (Yu 2008). Insbesondere Procter & Gamble setzen die leicht biologisch abbaubaren Aminoxide (C12-14 Aminoxide) als Tenside in ihren Produkten ein.⁷¹

Cognis gibt in Patentschriften an, dass auch Proteinfettsäurekondensate und quarternierte Proteinhydrolysate zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. Proteinfettsäurekondensate können also auf die Fasern aufziehen und deren Wiederanschmutzung mindern.⁷²

4.5.5 Farbübertragungsinhibitoren

Als Farbübertragungsinhibitoren werden Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere eingesetzt. Sie verhindern Verfärbungen von Textilien in der Waschlflotte, indem sie ein Wiederaufziehen des beim Waschvorgang abgelösten Farbstoffes durch Bildung von Addukten mit dem Farbstoff verhindern. Diese Wirkung betrifft vor allem Reaktiv- und Direktfarbstoffe, die in ihrer Struktur Sulfonsäure-, Hydroxyl- oder Aminogruppen enthalten (vgl. Abschnitt 4.2.1.7).

Der aus WPR-Einträgen stammende Anteil an Farbübertragungsinhibitoren im Abwasser beträgt mit rund 480 t ca. 23% am Gesamtabwassereintrag. In der WPR-Branche werden PVP in erster Linie in Colorwaschmitteln eingesetzt. Polyvinylpyrrolidone sind jedoch keine „WPR-spezifischen“ PBOs (vgl. Tabelle 25 und Tabelle 40). Deutlich höhere Einträge von PVP ins Abwasser erfolgen über den Einsatz in Kosmetika (ca. 35%) und pharmazeutische Produkte (ca. 40%).

Die aquatische Toxizität von PVP ist mit LC/EC 50 > 1000 mg/L relativ gering (Tabelle 48). Daher bestehen aus (öko-) toxikologischer Sicht nach dem derzeitigen Stand keine schwerwiegenden Bedenken gegen eine Anwendung von PVP (Wagner 2010).

Prinzipiell trägt eine optimale Tensid-Kombination entscheidend dazu bei, freie Farbstoffe in der Waschlflotte gelöst zu halten.

⁷⁰ Siehe Patent von Procter & Gamble „Detergent composition containing ethoxylated amines having clay soil removal / anti-redeposition properties“ von 1988 (EP0135217 (B1); http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=0135217B1&KC=B1&FT=D&date=19880210&DB=EPODOC&locale=en_EP)

⁷¹ P&G Ingredient Safety Information. Phys-chem, Environmental Hazard, and Fate data. C12-14 Amine oxide. http://www.scienceinthebox.com/en_UK/pdf/amine_oxide.pdf

⁷² Siehe EP1420062 „Use Of Protein Fatty Acid Condensates In Washing And Cleaning Compositions“, http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=1420062A2&KC=A2&FT=D&date=20040519&DB=EPODOC&locale=en_EP; EP1420063 „Use of quaternized protein hydrolysates in washing and cleaning compositions“, http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=1420063A1&KC=A1&FT=D&date=20040519&DB=EPODOC&locale=en_EP

Ethoxylierte Amine zeigen in Kombination mit nichtionischen Tensiden eine gute Leistung als Farbübertragungsinhibitoren (Yu 2008). Ihr Nachteil besteht aber in höheren Kosten, da ethoxylierte Amine in Abhängigkeit der Kettenlänge und des Ethoxylierungsgrades zwischen 20% und 100% mehr kosten als Alkoholethoxylate. Auch bei ethoxylierten Amidinen hebt Yu (2008) deren Eigenschaft als Farbübertragungsinhibitoren hervor. Betaine wirken als Farbübertragungsinhibitoren bei Säure- und Direktfarbstoffen (Yu 2008). Die von Yu (2008) erwähnten ethoxylierten Amine, Cocoamin und Talgamin, weisen unterschiedliche Abbaubarkeit auf: Cocoamin ist leicht biologisch abbaubar⁷³, Talgamin ist inhärent biologisch abbaubar⁷⁴.

Auch zahlreiche Patentschriften belegen die Eigenschaft bestimmter Tenside bzw. Tensid-Mischungen als Farbübertragungsinhibitoren. Beispiele sind:

- Das Henkel-Patent „Wasch- oder Reinigungsmittel mit Farbübertragungsinhibitor“ von 2007⁷⁵ beschreibt Fettalkyldialkylhydroxyethylammonium-Salze [C12-C18] als besonders effektive Farbübertragungsinhibitoren. Allerdings wird auch in dieser Patentschrift nicht auf die Kombination mit PVP, PVI und PVP/PVI als zusätzliche Farbübertragungsinhibitoren zur Effektivierung der Formulierung verzichtet.
- Ein Patent der Goldschmidt Chemical Company “Speciality Surfactants Used As Dye Transfer Inhibition Agents” von 2001⁷⁶ beschreibt eine Mischung von mindestens zwei Aminoxiden und zusätzlichen amphoteren Tensiden (Betaine, Sultaine oder Mischungen daraus). Der Zusatz polymerer Farbübertragungsinhibitoren wird explizit ausgeschlossen.
- Im Patent „Dye Transfer Inhibition System” der Cognis GmbH von 2007⁷⁷ wird eine Mischung aus Alkylpolyglycosiden, Alkylsulfaten und amphoteren Tensiden der Aminocarbonsäuren als Farbübertragungsinhibitor von Waschmitteln beschrieben.

⁷³ Siehe Sicherheitsdatenblätter : http://files.sc.akzonobel.com/msds/SE/EHS/12_GB_EN_00000000362.pdf

⁷⁴ Siehe Sicherheitsdatenblätter : <http://www.tomah3.com/products/ProdImages/TALLOW%20AMINE.pdf>

⁷⁵ DE102006004697 (A1),
http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20070802&CC=DE&NR=102006004697A1&KC=A1.

⁷⁶ WO0157168 (A1),
http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=0157168A1&KC=A1&FT=D&date=20010809&DB=EPODOC&locale=en_EP.

⁷⁷ DE69835876 (T2),
http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=DE&NR=69835876T2&KC=T2&FT=D&date=20070308&DB=EPODOC&locale=en_EP.

4.5.6 Polysiloxanpolymere (Silikone)

Substitutionsmöglichkeiten für Silikone (vgl. Abschnitt 4.2.1.5) werden hier aus funktionellen Gründen nach deren Einsatz in Pflegemitteln und in Wasch- und Reinigungsmitteln unterschieden.

Pflegemittel

Silikone werden weitverbreitet u.a. in Pflegemitteln (Polituren und Wachse) für Lacke, Gummi, Kunststoffe und Lederprodukte eingesetzt; sie verbessern und erleichtern die Aufbringung und vermitteln wasserabweisende Eigenschaft und Glanz (Danish EPA 2005). Als Ersatz von Silikon in Pflegemitteln für Oberflächen stehen neben Paraffin und Paraffinwachsen unter anderem Wachse und Öle auf pflanzlicher Basis zur Verfügung, die allerdings ebenfalls zu den schwer abbaubaren organischen Substanzen zählen (Danish EPA 2005).

Der Einsatz von Silikonen bzw. alternativen Substanzen in diesen Produkten kann nicht über Inhaltsstoffangaben im Internet nachvollzogen werden, da Pflegemittel nicht explizit in die Detergenzienverordnung aufgenommen sind und damit deren Kennzeichnungsvorschriften nicht für Möbelpolitur, Schuhlederpflegemittel, Grundimprägniermittel, Lederpflege für Kleidung und Möbel oder Lackpflege gelten.

Einige Pflegemittelprodukte werden explizit damit beworben, dass sie frei von Silikonen sind.⁷⁸ Allerdings kann aufgrund der fehlenden Kennzeichnungspflicht nicht nachvollzogen werden, mit welchen Substanzen Silikone substituiert werden.

In Lackpflegemitteln für Autos wird vor allem Carnaubawachs als Ersatz für Silikone eingesetzt.⁷⁹ Neben Carnaubawachs finden auch Bienen- und Candelillawachs Einsatz, insbesondere zur Oberflächenbehandlung von Holz (Möbelpolituren, Parkettpflegemittel, etc.). Carnauba- und Candelillawachs sind natürliche Wachse: Carnaubawachs wird aus den Blättern der Carnaubapalme und Candelillawachs aus den Stengeln und Blättern der Candelilla-Pflanze gewonnen. Carnauba- und Candelillawachs wie auch Bienenwachs sind als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen (E 901-903). Entsprechend liegen vor allem humantoxikologische Daten vor. Öffentlich zugängliche Daten zum Abbauverhalten und zur (Öko-) Toxikologie liegen nicht vor.

Bei flüssigen Lackpflegemitteln und Polituren gibt es eine Reihe von Patenten, die eine Mischung von Wachskomponenten (Carnaubawachs und/oder Paraffin) und Silikonkompo-

⁷⁸ Siehe z.B. silikonfreie Produkte von SONAX;
<http://www.sonax.de/content/search?SearchText=silikonfrei&SearchButton=Suche>.

⁷⁹ Siehe u.a. folgende Internetseiten von Herstellern und Versandunternehmen:
http://www.aristoclass.de/schutz/schutz_wachs.html und
<http://www.sonax.de/content/search?SearchText=carnauba&SearchButton=Suche>,
http://www2.westfalia.de/shops/autozubehoer/autopflege/lackpflege_und_polituren/polituren/282455-carnaubawachs_1_liter_route_66.htm.

nennten beschreiben.⁸⁰ Bei Pflegemitteln, die gleichzeitig als Reinigungsmittel für Oberflächen wie z.B. Holz- oder Steinböden dienen, zeigen die Rezepturinformationen im Internet, dass die Mischung von Carnaubawachs mit Silikonen oft eingesetzt wird. Dies gilt z.B. für Produkte von Werner & Mertz (Emsal-Voll-Glanz, Emsal Gartenholz Bioprotect, Glanzer-Strapazierglanz).

Wasch- und Reinigungsmittel

In Wasch- und Reinigungsmitteln werden Silikone in geringeren Mengen als Entschäumer verwendet. Als Alternativen zu Polydimethylsiloxane werden Entschäumer auf Ölbasis (Erdöl, Pflanzenöle, Paraffinöle) genannt (Danish EPA 2005). Daneben bieten Rohstoffhersteller Schaumdämpfer und schaumarme Tenside an.

BASF bietet die Plurafac® LF-Produkte als schaumarme, nichtionische Tenside für Wasch- und Reinigungsmittel an. Die Plurafac-Produkte sind lineare (C6-10) Alkoholethoxylate/propoxylate und behalten ihre entschäumende Wirkung auch im alkalischen Milieu. Herkömmlicherweise werden sie in der industriellen Flaschenreinigung und bei anderen Reinigungsvorgängen in der Lebensmittelherstellung verwendet. Laut Sicherheitsdatenblättern der BASF erreichen die Plurafac LF-Produkte im Abbautest nach OECD 301B eine Abbaurrate von 80-90% (Plurafac S 305 LF und Plurafac S 505 LF) bzw. > 60% (Plurafac S 405 LF).⁸¹

4.5.7 Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)

Optische Aufheller (vgl. Abschnitt 4.2.1.11) werden ausschließlich in Vollwaschmittel eingesetzt (Übertönung der Gelbstichigkeit von Waschgut). Colorwaschmittel und andere WPR-Produkte enthalten keine optischen Aufheller.

Der aus WPR-Einträgen stammende Anteil an optischen Aufhellern im Abwasser beträgt mit rund 240 t rd 93% am Gesamtabwassereintrag dieser PBO-Gruppe. Der WPR-Bereich macht rd. 90% am Gesamtverbrauch der optischen Aufheller aus.

Mit LC/EC50-Werten von < 100 mg/L (FWA-1: Alge; FWA-5: Fisch) sowie NOEC-Werten < 1 (FWA-1: Daphnie 21d; FWA-5: Fisch, 28d) kann eine potentielle Gewässergefährdung durch optische Aufheller nicht ausgeschlossen werden.

Die allgemeine Recherche im Internet sowie in den genannten Datenbanken erbrachte keine Hinweise auf Forschung oder Entwicklung von Ersatzstoffen zu optischen Aufhellern. Auch die Rohstoffhersteller bieten keine alternativen Produkte zu den derzeit als fluoreszierende Weißmacher genutzten FWA-1 und FWA-5 an. Ein Grund für die Schwierigkeit einer Substitution dieser optischen Aufheller liegt in deren kompliziertem Molekülaufbau: Die

⁸⁰ Siehe beispielsweise die Patente „Car Care Emulsion for Automatic Car Washing Installations“ von Sonax; (EP0725815, <http://www.freepatentsonline.com/EP0725815.html>) und „Poliermittelzusammensetzung“ von Reckitt Benckiser (EP 0001328596; <http://www.patent-de.com/20060831/DE60116357T2.html>).

⁸¹ http://worldaccount.basf.com/wa/EU~de_DE/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/plurafac/brand_top/

Verbindungen bestehen aus einem ausgedehnten System konjugierter Doppelbindungen, die für die Fluoreszenz verantwortlich sind, und funktionellen Gruppen, die für die Faseranhaftung sorgen (Wagner 2010).

Eine Überprüfung der Inhaltstoffangaben im Internet zeigt, dass der Großteil der Vollwaschmittel optische Aufheller enthält. Lediglich Produkte, die sich als „ökologisch“ bewerben, verzichten auf den Einsatz von optischen Aufhellern. Beispielhaft seien hier Frosch-Vollwaschmittel sowie die Waschmittel von Sonett, Ecover und AlmaWin genannt. Die Vollwaschmittel „Rei Grüne Kraft“ von Fit sowie „Terra Activ“ von Henkel enthalten dagegen fluoreszierende Weißmacher.

4.5.8 Benzotriazol

Benzotriazol fungiert in Maschinengeschirrspülmitteln als Silberschutz für Silberbesteck, ggfs. auch als Korrosionsschutz für Edelstahlbesteck und – in sehr geringen Konzentrationen – als Buntmetallschutz bzw. Korrosionsinhibitor im I&I-Bereich (vgl. Abschnitt 4.2.1.17).

Der Verbrauch im WPR-Bereich (Haushalt und I&I) lag 2008 bei ca. 145 t, was einem Anteil von ca. 21% an der Gesamtverwendungsmenge in Deutschland entspricht. Der Anteil der WPR-Verwendungen von Benzotriazol am Abwassereintrag liegt mit knapp 23% in der gleichen Größenordnung wie der Anteil der Stoffverwendung.

Mit aquatischen Toxizitätswerten von $LC_{50} = 39 \text{ mg/L}$ (Fisch) und $EC_{50} = 91 \text{ mg/L}$ (Daphnie) muss Benzotriazol als gewässerrelevant betrachtet werden.

Andere Substitutionsmöglichkeiten für Benzotriazol gibt es bisher nicht auf dem Markt. Dies liegt auch an der stoffspezifischen Eigenschaft des Benzotriazols, sich chemisorptiv (Nolte 2002) auf Metalloberflächen aufzulegen und diese dadurch im Trocknungsschritt beim Maschinenspülen zu schützen. Der Trocknungsschritt ist die für Korrosion eigentliche kritische Phase.

4.5.9 Duftstoffe

Duftstoffe tragen nicht zum eigentlichen Reinigungsvorgang bei, sondern haben ausschließlich eine ästhetische Wirkung. Daher könnte prinzipiell auf ihren Einsatz in WPR verzichtet werden. Da Duftstoffe aber der Produktidentität dienen und der Duft eines Produktes laut Herstellerangaben wesentlich für die Kaufentscheidung der Verbraucher ist, enthalten WPR-Produkte und insbesondere solche für den Privatgebrauch bis auf wenige Ausnahmen Duftstoffe bzw. Parfümöle als – aus Sicht der Hersteller – essentielle Formulierungsbestandteile. So kommt es, dass Duftstoffe mit > 9.000 t (2008) die zweitgrößte Gruppe der PBOs in WPR (Haushalt und I&I) darstellen. WPR-Produkte haben mit knapp 90% den weitaus größten Anteil an den Einträgen von Duftstoffen/Parfümölen ins Abwasser. Der Einsatz in anderen Branchen spielt hinsichtlich der Einträge ins Abwasser eine untergeordnete Rolle.

Allerdings ist festzuhalten, dass nicht alle eingesetzten Duftstoffe die Kriterien für schwer abbaubare organische Stoffe erfüllen.

Die WPR-Hersteller betrachten den Einsatz von Duftstoffen und Parfümölen wegen ihrer Bedeutung für „Produktidentität“ und Kaufentscheidung als unverzichtbar. Es sollten dabei aber nur auf ihre Verträglichkeit für Mensch und Umwelt geprüfte und als unbedenklich erkannte Substanzen zum Einsatz kommen. Zudem sollte auf allergene Duftstoffe verzichtet werden. Hier bestehen derzeit – auch bedingt durch die Vielzahl der verschiedenen zum Einsatz kommenden Duftstoffe – noch große Daten- und Informationslücken. Das zeigt alleine schon die Tatsache, dass bisher nicht bekannt ist, welcher Anteil der eingesetzten Duftstoffe schwer biologisch abbaubar ist. Hierzu vorliegende Studienergebnisse sollten – anders als praktiziert – öffentlich zugänglich sein. Zumindest für die Fachöffentlichkeit ist hier Transparenz zu fordern.

Wichtig ist, die Hersteller weiterhin zu ermutigen, WPR wahlweise ohne Duftzusätze anzubieten, damit die Verbraucherinnen und Verbraucher frei wählen können.

Vor allem bei Maschinengeschirrspülmitteln (und insbesondere den Geschirrspülmitteltabs) macht eine Beimischung von Duftstoffen keinen Sinn. Die Tabs sind einzeln verpackt, so dass der Geruch der Geschirrspülmittel die Kaufentscheidung des Verbrauchers nicht beeinflussen kann. Während des Spülvorganges sollte die Spülmaschine möglichst überhaupt keine Gerüche verbreiten und das saubere Geschirr verlangt ebenfalls nach neutralem Geruch, so dass Duftstoffe bei Maschinengeschirrspülmitteln keinerlei Nutzen haben.

5 Referenzen

5.1 Referenzen (Text)

- A.I.S.E. 2004 International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products – A.I.S.E.; Guideline on Implementation of the Detergent Regulation Biodegradability of Surfactants and Annex VII (Labelling and Ingredient Datasheet); Regulation (EC) No. 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on Detergents; Official Journal of the European Union, L 104, 2004;
http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/legislation/final_aise_guideline_rev_7_feb_05_22_en.pdf
- A.I.S.E. 2006 International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products – A.I.S.E. (Hrsg.); Charter Nachhaltiges Waschen und Reinigen. KPI – Detaillierte Erläuterungen.; Version 1.1, 2006;
http://www.sustainable-cleaning.com/content_attachments/documents/DE_KPI%20Detailed%20Explanation%20ver%201%200%2020050513.pdf
- ACRP 2008 Airport Cooperative Research Programme, Aircraft – ACRP (Hrsg.), Deicing and Airfield Anti-Icing Formulations: Aquatic Toxicity and Biochemical Oxygen Demand, Interim Report; 2008
- ADDCON 2010 ADDCON Nordic AS, Porsgrunn, Norwegen; Christian Zettel, schriftl. Mitt. v. 4.10.2010
- AGQM Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel Berlin;
www.agqm-biodiesel.de
- AkzoNobel 2010a Akzo Nobel Functional Chemicals B.V., Amersfoort, Niederlande; Wout Nelemann, schriftl. Mitt. v. 14.6.2010; Akzo Nobel Functional Chemicals GmbH & Co KG, Düren; Theo Stanitzek, pers. Mitt. v. 2.10.2010
- AkzoNobel 2010b AkzoNobel Functional Chemicals (Hrsg.); Dissolvine®GL technical brochure;
http://www.akzonobel.com/dissolvinegl/system/images/AkzoNobel_GI_Technical_brochure_tcm80-42056.pdf
- AkzoNobel 2010c AkzoNobel Surface Chemistry (Hrsg.); Alcoguard® H 5240 Hybrid Bio-Polymer Technology: Dispersants, detergent builders and additives; Publication SC-10-05
- AMS 2009 Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (Hrsg.); Mineralöl- und Dieselöl-Produkte für die Bundesrepublik Deutschland (AMS), Januar-Dezember 2008, 2009
- Aulmann 1999 Aulmann, W.; New approaches to the safety assessment of dish-washing residues; Tenside, Surfactants, Detergents 36, 1999, 379-383

Bajpai und Tyagi 2008	Bajpai, D.; Tyagi, V.K.; Surface-active and performance properties of cationic imidazolium surfactants based on different fatty acids; Surface Review Letters 15, 2008, 361-367
BASF 2010	BASF AG, Ludwigshafen; Fachgespräch Dr. Katrin Schwarz, 12.3.2010; schriftl. Mitt. v. 20.05.2010, 19.10.2010 und 2.11.2010
BASF 2010a	BASF AG, Ludwigshafen; BASF Performance Chemicals (www.veredelungschemikalien.basf.de); BASF Dispersions & Pigments (www.luvitec.de)
Bayer AG 2004	Bayer AG (Hrsg.); Verfahren zur Erhöhung der Lagerstabilität von Biodiesel sowie die Verwendung von 2,4-Di-tert-Butylhydroxytoluol zur Erhöhung der Lagerstabilität von Biodiesel; Patent DE 10252715A1, 2004
Bayrol 2010	Bayrol Deutschland GmbH, Planegg-Steinkirchen; Herr Preusse, mündl. Mitt. v. 27.08.2010 und 9.10.2010
Beiersdorf 2010	Beiersdorf AG, Hamburg; Detlef Wiswe, pers. Mitt. v. 24.11.2010
Bernhard 2008	Bernhard, M.; Eubeler, J.P.; Zok, S.; Knepper, T.P.; Aerobic biodegradation of polyethylene glycols of different molecular weights in wastewater and seawater; Water Research 42, 2008, 4791-4801
Biesterfeld 2010	Biesterfeld Chemiedistribution GmbH; Jörg Nagel, mündl. Mitt. v. 26.5.2010
BMU 2000	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – BMU; Ergänzung der Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA vom 31.7.1991; in: Bundesministerium des Innern (Hrsg.), Gemeinsames Ministerialblatt 2000, Nr. 43, 836
BMU 2003	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – BMU, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft – LAGA (Hrsg.); Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 49 Abwasserverordnung: Mineralölkaltiges Abwasser, 06/2003
BMU 2004	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – BMU, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft – LAGA (Hrsg.); Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 38 Abwasserverordnung – Textilherstellung, Textilveredlung, 01/2004
Brauch und Sacher 2001	Brauch H.-J.; Sacher, F.; Organische Mikroverunreinigungen – eine unendliche Geschichte?; AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), 33. Bericht 2001, Stuttgart o.J. [2001], 157-172
BTC 2010	BTC Speciality Chemical Distribution GmbH (Hrsg.); Broschüre: Phosphonate: Wegweisende Verbindungen für eine sichere Zukunft; 2010; Broschüre: Komplexbildner 2010
BUA 1991	Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe – BUA (Hrsg.); BUA-Stoffbericht 58, Butylhydroxytoluol; Stuttgart 1991
BUA 2000	Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe – BUA (Hrsg.); BUA-Stoffbericht 219, Ergänzungsberichte VI, Stuttgart 2000

Chemoform 2010	Chemoform GmbH, Wendlingen; Barbara Matysiak, schriftl. Mitt. v. 9.10.2010
Clariant 2005	Clariant International Ltd. (Hrsg.); Broschüre: Functional Chemicals, Detergents Business; Multifunctional Talents: TexCare® SRN: Nonionic Soil Release Polymers; http://www.detergents-intermediates.clariant.com/C125691A003596E5/vwLookupDownloads/TexCare_SRN.pdf/\$FILE/TexCare_SRN.pdf
Clariant 2009/2010	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Werk Gendorf, Burgkirchen; Achim Stankowiak, mündl. Auskunft v. 21.7.2009 und 4.10.2010
Clariant 2010	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Werk Gendorf, Burgkirchen; Oliver Mogck, pers. Mitt. 21.5.2010; Clariant Export AG, CH-Muttenz, Anne Timm, schriftl. Mitt. 21.5.2010; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Frankfurt a. M., Dr. Johannes Himmrich, schriftl. Mitt. v. 1.6.10; Dr. Oliver Kaumanns, schriftl. Mitt. 26. und 27. 8. 2010-09-12; Angela Lachmann, schriftl. Mitt. v. 24.9.2010
Clariant o.J.a	Clariant, Division Functional Chemicals (Hrsg.); Broschüre: Polyalkylene/Polyethylene Glycols; Product Information
Clariant o.J.b	Clariant, FUN-Division; TexCare SRN Grades. Let them, do the laundry for you; Präsentation
Connect Chemicals 2010	Connect Chemicals GmbH, Ratingen; Thomas Volkerts, mündl. Mitt. v. 14.6.2010 und 16.6.2010
Conti 2010	Continental AG, Hannover; Eckhard Kreipe, schriftl. Mitt. v. 20.5.2010
CP Kelco 2010	CP Kelco Germany GmbH, Großenbrode; Kerstin Schulte, schriftl. Mitt. v. 2.8.2010 und 3.8.2010
Dow Corning 1998	Dow Corning Corp. (Hrsg.); An Overview of Polydimethylsiloxane (PDMS) Fluids in the Environment, Ref. no. 01-1034A-01; Last revision 04/1998
Dow Corning Silikone 2010	www.dowcorning.com/Silicones
DOW-Wolff 2010	DOW-Wolff-Cellulosics, Bomlitz; Anita Lojak, Martin Schroen, pers. Mitt. v. 14.5.2010 und 17.5.2010
Drawin 2010	Drawin Vertriebs GmbH, Ottobrunn; www.drawin.de
DVRH 2010	Deutscher Verband der Riechstoff-Hersteller e.V. – DVRH; Fragen und Antworten zu Riechstoffen (Duftstoffen): http://www.riechstoffverband.de/fakten-rs/fragen_antworten_riechstoffe/ (Abruf: 17.08.2010)
Dyneon 2010	Dyneon GmbH, Burgkirchen; Martin Stubner, pers.Mitt. v. 10.12.2010
ECB 2004	European Chemicals Bureau – ECB (Hrsg.); European Union Risk Assessment Report, Edetic Acid (EDTA), CAS No. 60-00-4; 2004
EC-DGI 1996	European Commission, Directorate General Industry – EC-DGI (Hrsg.); Food science and techniques – Reports of the Scientific Committee for Food (thirty-fifth series); Brussels 1996

- ECETOC 1993 European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals – ECETOC (Hrsg.); Joint Assessment of Commodity Chemicals No. 23, Polycarboxylate Polymers as Used in Detergents; Brussels 1993
- ECETOC 1994 European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals – ECETOC (Hrsg.); Joint Assessment of Commodity Chemicals No. 26, Linear Polydimethylsiloxanes, CAS No. 63148-62-9; Brussels 1994
- ECHA 2008 European Chemicals Agency – ECHA (Hrsg.); Guidance on information requirements and chemical safety assessment: Chapter R.11: PBT Assessment. May 2008 Guidance for the implementation of REACH;
http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/information_requirements_r11_en.pdf?vers=20_08_08
- ECHA 2010 European Chemical Agency – ECHA (Hrsg.); Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.16: Environmental Exposure Estimation, Version 2; May 2010
- Ercros 2010 Ercros Deutschland GmbH, Recklinghausen; Mario Krüger, pers. Mitt. v. 15.10.2010
- Eschke 2004 Eschke, H.-D.; Synthetic Musks in Different Water Matrices; in: Synthetic Musk Fragrances in the Environment; The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part X, 17-28; Springer 2010
- Evonik 2007 Evonik Degussa Peroxid GmbH; Vinzenz Olip, Polycarboxylate – Polyoxycarboxylate. Alternativen zu N-haltigen Komplexbildnern? Präsentation 2007
- FAO 1967 Food and Agriculture Organisation of the United Nations – FAO (Hrsg.); Nutrition Meetings Report Series No. 40 A,B,C, WHO/FAO Add./67.29: Toxicological evaluation of some antimicrobials, antioxidants, emulsifiers, stabilizers, flour-treatment agents, acids and bases; 1967
- FAZ 2010 o.V.; Düstere Aussichten für Kerzenhersteller; in: Frankfurter Allgemeine Zeitung (30.8.2010)
- fit GmbH 2010 fit GmbH, Hirschfelde, Dr. Thomas Herbrich, Fachgespräch 27.05.2010
- Fischer und Bauer 2009a Fischer, F.; Bauer, S; Polyvinylpyrrolidon; Chemie in unserer Zeit 43, 2009, 376-383
- Fischer und Bauer 2009b Fischer, F.; Bauer, S; Polyvinylpyrrolidon (PVP): ein vielseitiges Spezialpolymer – Verwendung in der Keramik und als Metallab-schreckmedium; Keramische Zeitschrift 6/2009, Sonderdruck
- Floyd et al. 2006 Floyd, P.; Zarogiannis, P.; Fox, K.; Non-surfactant organic ingredients and Zeolite-based detergents; Final report prepared for the European Commission, Risk & Policy Analysts Limited (RPA); Norfolk 2006
- Fricke und Lahl 2005 Fricke, M.; Lahl,U.; Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission; UWSF – Z Umweltchem Ökotox 17, 2005, 36-49

Gies 2010 Gies Kerzen GmbH, Glinde b. Hamburg; Olaf Schwägermann, pers. Mitt. v. 9.11.2010

Giger et al. 2006 Giger, W; Schaffner, C; Kohler, H.P.; Benzotriazole and Tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes; Environmental Science and Technology 40, 2006, 7186-7192

Groß et al. 2010 Groß, R.; Bunke, D.; Moch, K.; Untersuchung des Einsatzes kritischer Inhaltsstoffe in Hand- und Geschirrspülmitteln, Darstellung von Möglichkeiten ihrer Substitution und Bewertung des von Geschirrspülmitteln ausgehenden Umweltrisikos; Freiburg 2010

Grümping 1999 Grümping, R.; Umweltrelevante Studien zur Verteilung und zum Verhalten von Methylsiloxanen, Dissertation; Uni-GHS Essen; 1999

Haiden 2009 Haiden, G; Einfluss der Polycarboxylat-Kettenlänge auf die Beton-eigenschaften; zement + beton, Heft 5/2009, 14-15

Hansa-Chemie 2010 Hansa-Chemie, Duisburg; Jürgen Müller, mündl. Mitt. v. 9.10.2010

Harke 2010 Harke Services GmbH, Mülheim an der Ruhr; Petra Schultz, schriftl. Mitt. v. 19.8.2010

Hauthal und Wagner 2007 Hauthal, G.H.; Wagner, G., Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt. Chemie, Anwendung, Ökologie und Verbrauchersicherheit; Verlag für chemische Industrie, Augsburg 2007

Helm 2010 Helm AG, Hamburg; Constanze Ermel, mündl. Mitt. v. 9.6.2010

Henkel 2010 Henkel AG und Co. KgAG, Düsseldorf; Fachgespräch mit Henkel im Rahmen des UBA-Projektes „Schwer abbaubare organische Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln“ (FKZ 370965430); Düsseldorf; 19.03.2010; Horst-Dieter Speckmann; schriftl. Mitt. v. 14.7.2010, 5.11.2010 und 24.11.2010; Hermann Jonke; schriftl. Mitt. v. 22.10.2010; Dr. Johannes Tolls, pers. Mitt. v. 22.10.2010

Henkel 2010a Henkel AG & Co KGaA (Hrsg.); Globales Team – gemeinsam gewinnen. Nachhaltigkeitsbericht 2009; Düsseldorf 2010

Henning 2006 Henning, K.; Wasch- und Reinigungsmittel – Inhaltsstoffe, Eigenschaften und Formulierungen; Augsburg 2006

HERA 2003 Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products – HERA (Hrsg.); Substance: Fluorescence Brightener FWA-5 (CAS 27344-41-8), Draft; Version November 2003

HERA 2004a Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products – HERA (Hrsg.); Phosphonates, Draft; 2004

HERA 2004b Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products – HERA (Hrsg.); Substance: Fluorescence Brightener FWA-1 (CAS 16090-02-1), Draft; Version October 2004

- HERA 2009 Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products – HERA (Hrsg.); Polycarboxylates used in detergents; April 2009
- Heß et al. 2004 Heß, O.; Schröder, A.; Klasmeier, J.; Matthies, M.; Modellierung von Schadstoffflüssen in Flusseinzugsgebieten; UBA FB 29865402; UBA-Texte 19/04; Berlin 2004
- HLUG 2009 Leisewitz, A.; Fengler, S.; Seel, P.; Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen. Zusammenfassender Abschlussbericht 1991-2003; Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie – HLUG (Hrsg.); Wiesbaden 2009
- Hoelger et al. 2008 Hoelger, C.; Held-Beller, S.; Palmtag, J; Phosphonate als ökologisch sinnvolle Alternative zur DTPA – Ergebnisse einer Studie bei MD Albrück; Wochenblatt für Papierfabrikation; 11-12/2008, 666-669
- IFRA 2010 International Fragrance Association – IFRA; Martin Vey, mündl. Mitt. v. 02.9.2010
- IHO 1999 Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz – IHO; Pressemit. vom 03.08.1999; „Einsatz von EDTA in professionellen Waschmitteln beendet“
- IHO 2004 Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz – IHO; „Einsatzmengen EDTA 1992-2001“; „Minderung des Einsatzes von EDTA“; „Einsatz von EDTA im Jahre 2001“; Vorlage zum Komplexbildner-Fachgespräch 18.11.2004, zu TOP 3.2
- IHO 2010 Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz – IHO; Fachgespräch mit Mitgliedsfirmen des IHO im Rahmen des UBA-Projektes „Schwer abbaubare organische Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln“ (FKZ 370965430); Frankfurt a. M.; 23.06.2010; Dr. Heiko Faubel, schriftl. und tel. Mitt. v. 31.8.2010
- IKW 2000 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW (Hrsg.); EDTA, IKW-Informationen; RT 104/2000
- IKW 2007 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW (Hrsg.); Informationsfaltblatt Forum Waschen: Die Rolle der Düfte in Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln. Was Verbraucher wissen sollten, Stand 2007
- IKW 2009 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW (Hrsg.); Nachhaltigkeitsbericht Wasch- und Reinigungsmittelbranche in Deutschland; Berichtsjahre 2007 und 2008; <http://www.ikw.org/pdf/broschueren/Nachhaltigkeitsbericht20072008fin.pdf>
- IKW 3.3.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Dr. Bernd Glassl, Referat Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel, schriftl. Mitt. vom 3.3.2010

- IKW 19.4.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; schriftl. Mitt. v. 19.4.2010: Fragebogen an IKW-Mitgliedsfirmen im Rahmen des Projektes vom 17.02.2010, Zusammengefasste Antwort des IKW-Referats WPR. Grundlage: Antworten von sechs IKW-Mitgliedsfirmen
- IKW 10.5.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Fachgespräch mit dem IKW (Dr. Bernd Glassl, Dr. Thorsten Kessler) im Rahmen des UBA-Projektes „Schwer abbaubare organische Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln“ (FKZ 370965430); Frankfurt a. M.; 10.05.2010
- IKW 8.6.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Dr. Bernd Glassl, schriftl. Mitt. v. 8.6.2010
- IKW 9.8.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Dr. Bernd Glassl, schriftl. Mitt. v. 9.8.2010
- IKW 11.10.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Dr. Bernd Glassl, schriftl. Mitt. v. 11.10.2010
- IKW 22.10.2010 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Dr. Thorsten Kessler, schriftl. Mitt. v. 22.10.2010
- IKW 22.11.2011 Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. – IKW; Dr. Thorsten Kessler, schriftl. Mitt. v. 22.11.2011
- Indulor 2010 Indulor-Chemie GmbH, Ankum; Dr. Gero Oberschmidt, schriftl. und pers. Mitt. v. 23.8.2010
- I&P Europe 2010 I&P Europe – Imaging and Printing Association; Eddy Michiels (Agfa-Gaevent NV), Use of PFOA in critical photographic applications, Workshop on “Perfluorooctanoic acid (PFOA) and its ammonium salt – Production, use and risk, 4 May 2010, Brussels, http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/events/index_en.htm; Eddy Michiels, pers. Mitt. v. 9.12.2010; Björn-Markus Sude, schriftl. Mitt. v. 9.12.2010
- Jäger und Schul 2001 Jäger, H.-U.; Schul, W.; Alternativen zu EDTA – Moderne Wasch- und Reinigungsmittel. Umweltwirkungen und Entwicklungstendenzen; Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 54, 2001, 207-226
- Jost et al. 2010 Jost, F.; Andree, H.; Schwuger, M.J.; Wirkungsweise polymerer Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln; Colloid & Polymer Science 264, 1986, 56-64
- Kaschig und Richner 2001 Kaschig, J.; Richner, P.; Optische Aufheller im Abwasser. Eine Fallstudie; Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 54; München, 2001, 233-249
- Keil 2008 Keil, F; Institut für sozial-ökologische Forschung, Frankfurt a. M.; Strategien zum Umgang mit Arzneimittelwirkstoffen im Trinkwasser, Statusseminar „Systemische Risiken 2008“; Frankfurt a. M. 2008
- Kemira 2010 Kemira Germany GmbH, Leverkusen; Christiane Sloan, schriftl. Mitt. v. 23. 8. 2010; Dominicus Brendler, mündl. Mitt. v. 4.10.2010

Kilfrost 2010	Kilfrost Limited, New Castel Upon Tyne, UK; Rob Fox, schriftl. Mitt. v. 7.10.2010
Kiss und Fries 2009	Kiss, A.; Fries, E.; Occurrence of benzotriazoles in the rivers Main, Hengstbach, and Hegbach (Germany); Environmental Science & Pollution Research 16, 2009, 702-710
Klein 2008	Klein, T; Moritz, R.J.; Graupner, R; Polyaspartates and Polysuccinimide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 2008 online
Kolb 2010	Dr. Werner Kolb AG Chemische Industrie, CH-Hedingen; Denise Brun, pers. und schriftl. Mitt. v. 3.9.2010
Küster und Schreiber 2007	Küster, E.; Schreiber, R.; Literaturrecherche zum Umweltverhalten von Polycarboxylaten, UBA-FKZ 36002013; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ); Leipzig 2007
Langi und Priha 2007	Langi, A; Priha, M.; Fate and degradation of complexing agents used in pulp and paper production; EKOLAB, Scientific Literature Review; Helsinki 2007
Lanxess 2005a	Lanxess Deutschland GmbH, BU Functional Chemicals (Hrsg.); Broschüre: Baypure®: Allgemeine Produktinformation; LXS-FCC17D, 2005-10
Lanxess 2005b	Lanxess Deutschland GmbH, BU Functional Chemicals (Hrsg.); Broschüre: Baypure®: Einsatzmöglichkeiten der Baypure® Produkte in Waschmitteln, Reinigern und Kosmetik; LXS-FCC18D, 2005-10
Lanxess 2006	Lanxess Deutschland GmbH; Klein, T. et al.; Verfahren zur Wasserkonditionierung, Patent DE 102005010855A1 v. 14.9.2006
Lanxess 2010	Lanxess Deutschland GmbH; Ralf-Johann Moritz, Fachgespräch v. 13.7.2010 und schriftl. Mitt. V. 21.05.2010; Beate Hirt/ Dr. Axel Ingendoh, schriftl. und mündl. Mitt. 17., 25. und 26.05.2010; Dr. Thomas Sommermann, schriftl. und mündl. Mitt. 29. und 30. 7.2010
Lassen et al. 2005	Lassen, C.; Libak Hansen, C.; Hagen Mikkelsen, S.; Maag, J.; Siloxanes – Consumption, Toxicity and Alternatives; Environmental Project No. 1031 2005, Danish Ministry of the Environment; Copenhagen 2005
Li et al. 2010	Li, Z.; Karp, H.; Zerlin, A.; Tsz, Y.A.L.; Carpenter, C.; Heber, D.; Absorption of silicon from artesian aquifer water and its impact on bone health in postmenopausal women: a 12 week pilot study; Nutrition Journal 9, 2010, 44
LUBW 2006	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg – LUBW (Hrsg.); Handbuch mineralöhlhaltiger Abwässer; Karlsruhe 2006
Madsen et al. 2001	Madsen, T.; Buchardt Boyd, H.; Nylén, D.; Rathmann Pedersen, A.; Petersen, G.I.; Simonsen, F.; Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products; CETOX, Environmental Project No. 615 2001 Miljøprojekt; Copenhagen 2001

Mikro Technik 2010	Mikro Technik GmbH & Co KG, Bürgstadt; Dr. Thomas Weber., pers. Mitt. v. 6.10.2010
Mitsubishi 2010	Mitsubishi International, Düsseldorf; Claudia Junggeburth, schriftl. Mitt. v. 26.8.2010
MUNLV 2003	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen – MUNLV (Hrsg.); EDTA in NRW – ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt; Düsseldorf/Essen 2003
Nolte 2002	Nolte, S.; Haftvermittler auf Basis von 1H-Benzotriazol für Aluminium- und Kupferklebungen; Dissertation Univ. Bielefeld; 2002
Nowack 2002	Nowack, B.; Aminopolyphosphonate removal during wastewater treatment; Water Research 36, 2002, 4636-4642
OECD 2004:	Organisation for Economic Co-Operation and Development – OECD (Hrsg.); Series on Emission Scenario Documents No. 7: Emission Scenario Documents on Textile Finishing Industry; ENV/JM/MONO 12; 2004
OECD 2006	Organisation for Economic Co-Operation and Development – OECD (Hrsg.); Revised Introduction the OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Section 3. Part 1: Principles and Strategies Related to the Testing of Degradation of Organic Chemicals; 2006
OECD 2009	Organisation for Economic Co-Operation and Development – OECD (Hrsg.); Series on Emission Scenario Documents No. 23: Emission Scenario Documents on Pulp, Paper and Board Industry, ENV/JM/MONO(2009)25; 2009
OECD SIDS 2002	Organisation for Economic Co-Operation and Development – OECD; Screening Information Data Sets – SIDS; 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT); CAS No. 128-37-0; in: SIDS International Assessment Report for SIAM; Paris 2002
Okada 2009	Okada, Y.; Banno, T.; Toshima, K.; Matsumura, S.; Synthesis and Properties of Polycarboxylate-type Green Surfactants with S- or N-Linkages; Journal of Oleo-Science 58, 2009, 519-528
Opgenorth 1990	Opgenorth, H.-J.; Polycarboxylate in Abwasser und Klärschlamm; Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln [Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 44], 1990, 338-351
Oxiris 2010	Oxiris Chemicals S.A., Barcelona, Spanien; Peter Williams, schriftl. Mitt. v. 20.05.2010
Procter & Gamble 1988	Procter & Gamble, European Technical Center, Strombeek-Bever, Belgien; Waschmittel, enthaltend einen teilchenförmigen Schaumregulator; Patent DE 2607508C2; 1988
Procter & Gamble 2010	Procter & Gamble, Brüssel; Dr. Thomas Koch und Dr. Hans Wendt, Fachgespräch 09.03.2010

PTS 2010	Papiertechnische Stiftung – PTS, München; Ingrid Demel, schriftl. Mitt. v. 14.10.2010
Raschig 2010	Raschig GmbH, Ludwigshafen; Sylvia Schulze, schriftl. und mündl. Mitt. v. 9.6.2010
RCS 2010	RCS Richter Cooling Systems GmbH, Bochum; Eberhard Gutberlett, pers. Ausk. v. 22.10.2010
Rhein Chemie 2010	Rhein Chemie Rheinau GmbH, Mannheim; Dr. Rüdiger Herpich, schriftl. Mitt. v. 7.6.2010
Römpp 1989	Römpp (Hrsg.); Chemie Lexikon, 9., erw. u. neu bearb. Aufl., Bd. 1; Thieme Verlag: Stuttgart/New York 1989
Römpp 1992	Römpp (Hrsg.); Chemie Lexikon, 9., erw. u. neubearb. Aufl., Bd. 6, Thieme Verlag: Stuttgart/New York 1991
RPS 2010	RPS Advies B.V.; Study on Analysis of the risks arising from the industrial use of PFOA/APGFO and from their use in consumer articles, Workshop on "Perfluorooctanoic acid (PFOA) and its ammonium salt – Production, use and risk, 4 May 2010, Brussels, http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/events/index_en.htm
Sasol 2010	Sasol Germany GmbH; Dr. Claus-Dierk Hager; schriftl. Mitt. 19.07.2010; Fachgespräch 24.8.2010; Dr. Hans Certa, schriftl. Mitt. v. 18.11.2010
SasolWax 2010	SasolWax GmbH, Hamburg; Personal Care, 11 S. http://www.sasolwax.com/sasolwaxmedia/-p-967.pdf?rewrite_engine=id ; Dr. Olaf Kretschmer, pers. Mitt. v. 10.11.2010
SCHER 2007	Scientific Committee on Health and Environmental Risks – SCHER, DG Health & Consumer Protection (Hrsg.); Non-Surfactant Organic Ingredients and Zeolite-based Detergents; RPA report J480b/detergents; http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_057.pdf
Schmidt und Brauch 2003	Schmidt, C.K.; Brauch, H.-J.; Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt; Quellen, Vorkommen, Umweltverhalten, Toxizitäten und Beseitigung; Technologiezentrum Wasser – TZW (Hrsg.); Karlsruhe 2003
Schwarz 2008	Schwarz, K., Baldenius, K.; Hartmann, M.; Heidenfelder, T.; MGDA: The ultimate chelating agent for cleaning applications; Vortrag innerhalb der Vortragsveranstaltung der SEPAWA-Fachgruppe „Professionelle Reinigung und Pflege“; Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften (ZHAW) in Wädenswil/Schweiz am 17. und 18.04.2008
Schwarz und Leisewitz 1999	Schwarz, W.; Leisewitz, A.; Stand der Technik und Potentiale zur Senkung der VOC-Emissionen aus Anlagen zur Reinigung von

	Oberflächen; UBA-Forschungsbericht 297 44 906/2; Frankfurt a. M./ Berlin 1999
SE Tylose 2010	SE Tylose GmbH & Co KG, Wiesbaden; Nicole Krebs; pers. Mitt. v. 25.5.2010
Silbermann 2010	F.B. Silbermann GmbH & Co KG, Gablingen; Dietmar Krombacher; Fachgespräch v. 12.05.2010
Smulders 2002	Smulders, E.; Laundry Detergents; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2002
Sörensen et al. 2002	Sörensen, M.; Hofmann, R.; Pagel, J.; Weber, A.; Harder, F.; Zerstörung von komplexem CU-EDTA; Galvanotechnik 8, 2002, Sonderdruck
Sörensen 2010	a.c.k. aqua concept GmbH; Dr. Martin Sörensen, Karlsruhe; pers. Mitt. v. 25.11.2010
Stat. Bundesamt 2010	Statistisches Bundesamt, Wiesbaden; schriftl. Mitt. v. 8.10.2010 zu WA 29336980, Warenverzeichnis Außenhandel 2009
Stoudten et al. 2000	Nordic Council of Ministers (Hrsg.), The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee on Occupational Standards; Stoudten, H.; Rutten, A.A.J.J.L.; Gevel, I.A.; de Vrijer, F.; 1,2,3-Benzotriazole; Stockholm 2000
TEGEWA 2009/2010	Verband TEGEWA e.V., Frankfurt/M.; Dr. Volker Schröder, Abwasser-einträge von per/polyfluorierten Chemikalien (PFC) in der Textilindustrie, Fachgespräch des MUNLV und des UBA zu polyfluorierten organischen Verbindungen, 19. Juni 2009, Berlin http://www.umweltbundesamt.de/wasser-und-gewaesserschutz/publikationen/fgpfc/abwassereintraege_von_pfc_in_textilindustrie-schroeder.pdf ; Dr. Volker Schröder, Fachgespräch v. 13.1.2010 und pers. Mitt.
Trimpin et al. 2001	Trimpin, S.; Eichhorn, P.; Räder, H.J.; Müllen, K.; Knepper, T.P.; Recalcitrance of poly(vinylpyrrolidone): evidence through matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry; Journal of Chromatography A 938, 2001, 67-77
UBA 2001	Umweltbundesamt – UBA; Ergebnisprotokoll zum 14. EDTA-Fachgespräch „Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA“ am 23. November 2000, Berlin
UBA 2002	Umweltbundesamt – UBA; Protokoll der Diskussionsbeiträge Fachgespräch Risikominderungsstrategie EDTA am 25.10.2002 im Umweltbundesamt, Berlin
UBA 2006	Umweltbundesamt – UBA; Duftstoffe: Wenn Angenehmes zur Last werden kann; Hintergrundpapier; April 2006
UBA 2009	Umweltbundesamt – UBA; Per- und Polyfluorierte Chemikalien. Einträge vermeiden – Umwelt schützen, Juli 2009, 17 DS

UBA 2010	Umweltbundesamt – UBA; Fachgebiet IV.2.2 (Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel), Marcus Gast, Auswertung UBA Datenbank WRMG 2000-2007, Cocoamphodipropionat; 2010; Fachgebiet Chemikalien (VI.2.3), Dr. Christoph Schulte/Annegret Biegel-Engler, pers. Mitt. v. 9.12.2010
VDA 2010	Verband der Automobilindustrie e.V. – VDA, Berlin; Alexander Fritz, schriftl. Mitt. v. 10.11.2010
VW 2010	VW AG, Wolfsburg; Hans-Heinrich Pröhl; pers. Mitt. v. 9.11.2010
Wacker/CES 2010	Wacker Chemie AG, München; Dr. Claudia Madl, Ergebnisse der Verbands-Umfrage zur Verwendungsstruktur von PDMS und Siliconen/Siloxanen mit funktionellen Gruppen in Deutschland bei den europäischen Silikon-Herstellern (Mitgliedsunternehmen des CES, Centre Européen des Silicones); schriftl. Mitt. v. 28.9.2010, pers. Mitt. v. 8.10.2010
Wagner 2010	Wagner, G.; Waschmittel. Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit; 4. vollständig überarbeitete Auflage; Wiley-VCH: Weinheim 2010
Wassernetz 2010	Wassernetz Ingenieurgesellschaft GmbH, Bernau/Chiemsee; Dr. Claudia Nölting; pers. Ausk. v. 22.10.2010
Werner & Mertz 2010	Werner & Mertz GmbH, Mainz, Dr. Ralf Haak, Hr. Horst Kraß, Fachgespräch, 15.3.2010; Dr. Ralf Haak, schriftl. und pers. Mitt. v. 7.5.2010
Wirsing und Sörensen 2004	Wirsing, F.; Sörensen, M.; Elimination von EDTA aus Industrieabwasser durch UV-Oxidation; wasserwirtschaft wassertechnik wwt 11-12/2004, 54-55
Witty-Chemie 2010	Witty-Chemie, Dinkelscherben; Manuela Schmid; schriftl. Mitt. v. 08.10.2010; Dr. Meder; mündl. Mitt. v. 9.10.2010
WSC 2010	World Semiconductor Council (WSC); Joint Statement of the 14th Meeting of the World Semiconductor Council (WSC), May 27, 2010, Seoul, http://www.sia-online.org/news/2010/06/02/news-2010/world-semiconductor-council-wsc-joint-statement-may-2010/
Vavasour o.J.	Vavasour, E.; Butylated Hydroxytoluene (BHT), First Draft; WHO Food Additives Series 35; o.J.
Yu 2008	Yu, Y.; Zhao, J.; Bayly, A.E.; Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations; Chinese Journal of Chemical Engineering 16; 2008, 517-527
Ziolkowsky 2007	Ziolkowsky, B.; Jahrbuch für den Praktiker 2007: Handbuch für Produkte, Rohstoffe und Formulierungen für Haushalt, Gewerbe und Industrie. 50. Ausgabe: Wasserchemikalien: Moderne Wasserbehandlungsmittel – Baypure® DS100, Baypure®CX100; Verlag für Chemische Industrie: Augsburg 2007
ZS 2010	ZS Zellstoff Stendal GmbH, Stendal, Eberhardt Schmidt, pers. Mitt. v. 4.11.2010

- Zschimmer und Schwarz 2010 Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG, 56108 Lahnstein, Geschäftsbereich Phosphonate:
<http://www.zschimmer-schwarz.com/1-357.Phosphonate.html>
- ZVO 2010 ZVO – Zentralverband Oberflächentechnik e.V., Hilden; Herbert Breidenbach, pers. Mitt. v. 9.12.2010
- Zwirner 2010 Zwirner, Dieter; Landesfeuerweherschule Baden-Württemberg, Bruchsal: Fluorhaltige Schaumlöschmittel – richtige Auswahl und umweltverträglicher Einsatz, Bruchsal 2010

5.2 Referenzen zu Tabelle 48

Benzo	Benztiazoles Coalition (Hrsg.); Benztiazoles; Category Justification and Testing Rationale; Benztiazoles Coalition of the Synthetic Organic Chemical Manufacturers Association (SOCMA); December, 2001; http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/benzo/c13456tp.pdf
Brunn	Brunn Poulsen, P.; Jensen, A.A.; More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA; Environmental Project No. 1013 2005, Miljøprojekt; Danish EPA; October 2004
CAMP	OECD SIDS (Hrsg.); Camphene: UNEP Publications; 1991
Cresol	OECD SIDS (Hrsg.); SIDS Initial Assessment Report for SIAM 14; Report prepared for the OECD for substance 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT); March 2002
Cyclo	CECBP (Hrsg.); Materials for the December 4-5, 2008 Meeting of the California Environmental Contaminant Biomonitoring Program (CECBP) Scientific Guidance Panel (SGP); December 2008
Danish EPA	Madsen, T.; Buchardt Boyd, H.; Dylén, D.; Rathmann Pedersen, A.; Petersen, G.I.; Flemming, S.; Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetics Detergent Products; Danish EPA; 2001
EC	European Commission (Hrsg.); Pursuant to Article 16 of Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on detergents, concerning the biodegradation of main non-surfactant organic detergent ingredients; May 2009
Fries	Fries, E.; Püttmann, W.; Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS; Water Research 36(9), 2002, 2319-2327
HFWA1	Ciba Specialty Chemicals Inc. (Hrsg.); Fluorescent Brightener FWA-1; Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products; October 2004
HFWA5	Swiss Institute of Technology ETH (Hrsg.); Fluorescent Brightener FWA-5; Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products; Draft November 2003
HPC	HERA (Hrsg.); Polycarboxylates used in detergents; April 2009
HPH	HERA (Hrsg.); Phosphonates; Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products; September 2004
HPM	HERA (Hrsg.); Polycyclic Musks: AHTN and HHCB; Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products; November 2004
ImiMSDS	OECD SIDS (Hrsg.); SIDS Initial Assessment Report for SIAM 17; Report prepared for the OECD for substance Imidazole (BHT); November 2003

- ISI P&G Environmental Science Data;
http://www.scienceinthebox.com/en_UK/pdf/brightners.pdf; 25.05.2010
- Jensen Jensen, A.A.; Brunn Poulsen, P.; Survey and environmental / health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents; Survey of Chemical Substances in Consumer Products 99, 2008
- Litz Litz, N.T.; Müller, J.; Böhmer, W.; Occurrence of Polycyclic Musks in Sewage Sludge and their Behaviour in Soils and Plants; Journal of Soils and Sediments 7(1), 36-44
- Pillard Pillard, D.A.; Cornell J.S.; Dufresne, D.L.; Hernandez, M.T.; Toxicity of benzo-triazole and benzotriazole derivates to three aquatic species; Water Res. 35(2), 2001, 557-560
- RPA Floyd, P.; Zarogiannis, P.; Fox, K.; Non-surfactant organic ingredients and Zeolite-based detergents; Final report prepared for the European Commission; Risk & Policy Analysts Limited (RPA); June 2006
- SFEI EAWAG; Project SEA; Stoffdatenblatt HHCB;
http://www.sea.eawag.ch/inhalt/sites/stoffe/pdf/PMV_d.pdf
- Siloxane Lassen, C.; Libak Hansen, C.; Hagen Mikkelsen, S.; Maag, J.; Siloxanes: Consumption, toxicity and alternatives; Danish EPA; 2005
- SSNC Swedish Society of Nature Conservation (Hrsg.); Foundations concerning criteria for BRA MILJÖVAL – Fragrances; 2000
- Stoll Stoll, J.-M.A.; Ulrich, M.M.; Giger, W.; Dynamic Behavior of Fluorescent Whitening Agents in Greifensee: Field Measurements Combined with Mathematical Modeling of Sedimentation and Photolysis; Environmental Science & Technology 32(13), 1998, 1875–1881
- Takahashi Takahashi, M.; Kawamura, K.; Simple Measurement of 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-biphenyl in River Water by Fluorescence Analysis and Its Application as an Indicator of Domestic Wastewater Contamination; Water Air & Soil Pollution 180(1-4), 2007, 39–49
- Tiedje Tiedje, J.M.; Microbial Degradation of Ethylenediaminetetraacetate in Soils and Sediments; Applied Microbiology 30(2), August 1975
- Txt Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie – BFUJF (Hrsg.): Textilchemikalien in Österreich; 1999
- Wu Wu, X.; Chou, N.; Lupher, D.; Davis, L.C.; Benzotriazoles: Toxicity and Degradation; Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research, 18-21 May 1998
- Weber Weber, W.H.; Seitz, W.; Schulz, W.; Eintragspfade von Benzotriazolen in das Grundwasser des Donaurieds; in: Kurzreferate, 75. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Stralsund, 18.-20. Mai 2009, ISBN 978-3-936028-56-0
- L1 http://www.scienceinthebox.com/en_UK/glossary/zincphthalo_en.html; 25.05.2010

6 Anhang

6.1 Ergebnistabellen

Tabelle 42 PBOs in Maschinengeschirrspülmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)

Stoffgruppe	Substanz	Henkel	Fit	Werner&Mertz	Reckitt Benckiser
Polycarboxylate	Sodium Acrylic Acid/Maleic Acid (MA) Copolymer	Somat 2, Somat 5, Somat Perfect Gel, Somat 9			
	Sodium Polyacrylate	Somat 3, Somat Perfect Gel, Somat 1, Somat 7	Fit Speedy Tabs, Fit Pulver, Fit Power Tabs 8in1, Fit Grüne Kraft Pulver, Fit Grüne Kraft Allesin1 Tabs, Fit Grüne Kraft Classic Tabs		Calgonit (u.a. Classic Tabs; Max in 1; 5in1 PowerBall Tabs, Quantum)
	Poly Acrylic Acid Copolymer, Sodium Salt		FIT Speedy Tabs, Fit Pulver, Fit Grüne Kraft Pulver, Grüne Kraft Allesin1 Tabs, Fits Grüne Kraft Classic Tabs		
	Acrylic/Sulfonic Copolymer	Somat 7	FIT Power Tabs 8in1		
	Acrylic Acid Copolymer / Acryl Copolymer / Polyacrylat kationisch / Acrylic polymer	Somat 3, Somat 5, Somat 9		Multitab	
CMC und sonstige Cellulose-derivate	Carboxymethylcellulose (CMC), Cellulose, Cellulose Gum	Somat 3, Somat 1, Somat 7, Somat Reinigungs-Verstärker			
Polysiloxanpolymere (Silikone)	Dimethicone				Calgonit Quantum

Stoffgruppe	Substanz	Henkel	Fit	Werner&Mertz	Reckitt Benckiser
Phosphonate	Heptasodium DTPMP / Heptanatriumtri hydrogen[[bis[2-[bis(phosphonat omethyl)amino]ethyl]amino]methyl]phosphonat	Somat 3, Somat 5			
	Tetrasodium Etidronate / Disodium Etidronate / Etidronic Acid sodium salt (1-Hydroxyethane-1,1-diyldiphosphonic acid disodium salt	Somat 2, Somat 3, Somat Perfect Gel, Somat 1, Somat 7, Somat 9	FIT Speedy Tabs, Fit Power Tabs 8in1, Fit Grüne Kraft Pulver, Fit Grüne Kraft Classic Tabs		Calgonit (u.a. Classic Tabs; Max in 1; 5in1 PowerBall Tabs, Quantum)
Polyethylen-glykole > 4000	Polyethylenglykol MG 4000	Somat 3, Somat 5, Somat 1, Somat 7			
	PEG-75			Multitab	
	PEG-80	Somat 2, Somat 5, Somat 9			
	PEG-90 MW 4000		FIT Speedy Tabs		
	PEG-135 MW 6000		FIT Power Tabs 8in1,		
	PEG 130 – PEG 150				Calgonit (u.a. Classic Tabs; Max in 1; 5in1 PowerBall Tabs, Quantum)
	PEG 800				Calgonit Powerball 3in1 und 4in1
	PEG-14M	Somat 5, Somat 9			
Duftstoffe	Parfum	SOMAT 2, Somat 3, Somat 5, Somat 1, Somat 7, Somat 9	FIT Speedy Tabs, Fit Power Tabs 8in1	Multitab	Calgonit (u.a. Classic Tabs; Max in 1; 5in1 PowerBall Tabs, Quantum)
Farbstoffe	Colorant	SOMAT 2, Somat 3, Somat 5, Somat Perfect Gel, Somat 1, Somat 9,	FIT Speedy Tabs, Fit Pulver, Fit Power Tabs 8in1, Fit Grüne Kraft Allesin1 Tabs, Fit Grüne Kraft Classic Tabs	Multitab	Calgonit (u.a. Classic Tabs; Max in 1; 5in1 PowerBall Tabs, Quantum)

Stoffgruppe	Substanz	Henkel	Fit	Werner&Mertz	Reckitt Benckiser
Benzotriazol	Benzotriazol	Somat 1, 2, 3, 5, 7, 9	FIT Speedy Tabs, Fit Pulver, Fit Power Tabs 8in1, Fit Grüne Kraft Allesin1 Tabs, Fit Grüne Kraft Classic Tabs		Calgonit (u.a. Classic Tabs; Max in 1; 5in1 PowerBall Tabs)

Tabelle 43 PBOs in Handgeschirrspülmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)

Stoffgruppe	Substanz	Henkel	Fit	Werner&Mertz
Polycarboxylate	Styrene/Acrylates Copolymer	PRIL Sensitive, Pril Sensitives Meeres-Mineralien, Pril Sensitive Zarte Duftessenzen	FIT Balsam Tahiti	
Duftstoffe	Parfum	Pril Varianten	FIT Spülmittel Varianten	FROSCH Aloe Vera Handspül-Lotion
Farbstoffe	Colorant	Pril Varianten	FIT Spülmittel Varianten	FROSCH Aloe Vera Handspül-Lotion

Tabelle 44 PBOs in Pulverwaschmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner&Mertz
Polycarboxylate	Sodium Acrylic Acid/Maleic Acid (MA) Copolymer		Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Megaperls; Persil Tab und Megaperls Varianten	Rei Varianten; SANSO WollWM, , Sunil Varianten	
	Sodium Polyacrylate / Polyacrylate-Na	ARIEL Varianten, DASH 2in1 VollWM	Weißer Riese Kraft, Perwoll für Wolle&Feines, Spee Color, Persil Varianten	Sunil Varianten	
	Acrylic Acid Copolymer / Acryl Copolymer / Polyacrylat kationisch / Acrylic polymer			SUNIL Color standard, Sunil standard	

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner&Mertz
CMC und sonstige Cellulose-derivate	Carboxymethyl-cellulose (CMC), Cellulose, Cellulose Gum, Hydroxyethylcellulose	ARIEL Varianten; DASH 2in1 VollIWM	Perwoll Color Microfein, Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Varianten; Persil Varianten; Sil Flecken Salz, Sil Oxi Flecken Perls	Rei Varianten; Sunil Varianten	Aloe Vera Color
Polysiloxanpolymere (Silikone)	Phenylpropyl ethyl methicone			Sunil Varianten	
nicht-ionisches Terephthalat-Polymer	Polypropylene Terephthalate			REI Grüne Kraft ColorWM	
	Polyethylene Terephthalate / Sulfonated Polyethylene Terephthalate	ARIEL Varianten,	Persil Varianten; Sil Flecken Salz		
Phosphonat	Heptasodium DTPMP / Heptanatriumtrihydrogen[[bis[2-[bis(phosphonato methyl)amino]ethyl]amino]methyl]phosphonat		Persil Tab und Megaperls Varianten		
	Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate			Rei Varianten;	
	Tetrasodium Etidronate / Disodium Etidronate / Etidronic Acid sodium salt (1-Hydroxyethane-1,1-diyldiphosphonic acid disodium salt	ARIEL Varianten, DASH 2in1 VollIWM	Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Megaperls; Persil Tab und Megaperls Varianten, Sil Flecken Salz	Rei FeinWM, SANSO WollIWM, SUNIL Color standard, Sunil standard	
Farbübertragungsinhibitor	PVP/PVI; Vinylpyrrolidone / Vinylimidazole Copolymer	ARIEL Color&Style	Perwoll Color Microfein, Spee Color Varianten; Persil Color Varianten	Rei F3 FeinWM, Rei Grüne Kraft ColorWM, SANSO WollIWM	Aloe Vera Color
	PVNO (Poly-4-Vinylpyridine-N-Oxide)	ARIEL Color&Style		Rei Grüne Kraft ColorWM, SANSO WollIWM	

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner&Mertz
Optische Aufheller		ARIEL Bleach, DASH 2in1 VollWM	Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Megaperls; Persil Tab und Megaperls Varianten,	REI Grüne Kraft VollWM	
Polyethylen-glykol	Polyethylenglykol MG 4000	DASH 2in1 VollWM			
	PEG-75			SUNIL Color standard, Sunil standard	
	PEG-80		Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Megaperls; Persil Tab und Megaperls Varianten,		
	PEG-240		PERSIL Universal-Tabs		
	PEG-14M		PERSIL Tab und Megaperls Varianten;		
Duftstoffe	Parfum	Ariel Varianten; Dash VollWM	Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Varianten; Persil Tab und Megaperls Varianten; Perwoll	Rei Varianten; Sanso; Sunil Varianten	Aloe Vera Color
Farbstoff	Colorant	Ariel Varianten; Dash VollWM	Spee Megaperls Varianten; Weißer Riese Varianten; Persil Tab und Megaperls Varianten; Perwoll		
	Bentonite, Pigment Green 7 (= Phthalocyanin-grün, Polychlorkupfer-phthalocyanin)				Aloe Vera Color

Tabelle 45 PBOs in flüssigen Waschmitteln (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner & Mertz
Polycarboxylate	Styrene/ Acrylates Copolymer	Dash Summerfresh	Perwoll Varianten; Spee Gel, Persil Sensitive	Rei All-in-One, Sanso WollWMM	
	Acrylic Acid Copolymer / Acryl Copolymer / Polyacrylat kationisch / Acrylic polymer		Spee Gel Varianten; Weißer Riese Gel Varianten; Persil Gel		
	Acrylpolymer mit C16-18 Alkylether		Weißer Riese Gel; Terra Active Varianten; Persil Gel Varianten		
nicht-ionische Terephthalat- Polymere	Polypropylene Terephthalate		Persil Gel Varianten	REI Grüne Kraft Varianten	
	Polyethylene Terephthalate / Sulfonated Polyethylene Terephthalate		Weißer Riese Gel Varianten; Persil Gel, Sil Flecken Gel		
Phosphonate	Heptasodium DTPMP / Heptanatriumtrih ydrogen[[bis[2- [bis(phosphonato methyl)amino]eth yl]amino]methyl] phosphonat		Perwoll Varianten; Spee Gel Varianten; Weißer Riese Gel Varianten; Terra Active Varianten; Persil Gel Varianten		
	Sodium Diethylenetriami ne Pentamethylene Phosphonate	Ariel Varianten; Dash Summerfresh		Rei All-in-One, Sanso WollWMM	Flüssig Waschmittel
	Tetrasodium Etidronate / Disodium Etidronate / Etidronic Acid sodium salt (1- Hydroxyethane- 1,1- diyl)diphosphi c acid disodium salt			Sil Flecken-Spray, Sil Flecken Gel,	
Farb- übertragungs- inhibitoren	PVP/PVI, Vinylpyrrolidone/ Vinylimidazole Copolymer		Perwoll Color, Perwoll für Schwarzes&Feines, Perwoll für Sport&Funktionstext ilien, Persil Color- Gel	REI All-in-One, Sanso	Flüssig Waschmittel

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner& Mertz
	PVNO (Poly-4-Vinylpyridine-N-Oxide)			REI Grüne Kraft ColorWM	
Optische Aufheller		Ariel Regular w/Actilift, Dash Summerfresh	Spee Gel Varianten; Weißer Riese Gel Varianten; Terra Active Varianten; Persil Gel Varianten	REI Grüne Kraft VollWM	
Polyethylen-glykole	Polyethylenglyko I MG 4000	Dash Summerfresh			
Duftstoffe	Parfum	Ariel Varianten; Dash Summerfresh	Perwoll Varianten; Spee Gel Varianten; Weißer Riese Gel Varianten; Terra Active Varianten; Persil Gel Varianten; Sil Varianten	Rei Varianten; Sanso	Flüssig Waschmittel , FROSCH Aloe Vera Waschmittel
Farbstoffe	Colorant	FAIRY mit oxid Original, ARIEL Gel, Ariel Color w/Actilift, Ariel Regular w/Actilift, DASH Summerfresh	Perwoll Varianten; Spee Gel Varianten; Weißer Riese Gel Varianten; Terra Active Varianten; Persil Gel Varianten; Sil Varianten		Flüssig Waschmittel

Tabelle 46 PBOs in Weichspülern (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Fit	Werner&Mertz
Polycarboxylate	Cationic Acrylic Polymer	Lenor Varianten		
Phosphonate	Tetrasodium Etidronate / Disodium Etidronate / Etidronic Acid sodium salt (1-Hydroxyethane-1,1-diyl)diphosphonic acid disodium salt	Lenor Varianten		
Duftstoffe	Parfum	Lenor Varianten	Kuschelweich Varianten	FROSCH Pflege Citrusblüten
Farbstoffe	Colorant	Lenor Varianten	Kuschelweich Varianten	FROSCH Pflege Citrusblüten

Tabelle 47 PBOs in Reinigern (Auswertung Inhaltsstoffangaben aus dem Internet)

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner&Mertz
Polycarboxylate	Polymethyl methacrylate				RATZ FATZ Kraft Scheuermilch, FROSCH Zitronen Scheuermilch
	Styrene/Acrylates Copolymer				GLANZER Strapazierglanz, FROSCH Soda Allzweck, EMSAL Vollglanz
CMC und sonstige Cellulose-derivate	Hydroxyethylcellulose		BREF Multi Fettlöser Gel		
Polysiloxanpolymere (Silikone)	Organo-modified Polysiloxane				GLANZER Strapazierglanz, EMSAL Vollglanz
Phosphonate	Heptasodium DTPMP / Heptanatriumtrihydrogen[[bis[2-[bis(phosphonat omethyl)amino]ethyl]amino]methyl]phosphonat		SOMAT Reiniger-Pulver		
	Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate		BREF Power Hygiene		
	Tetrasodium Etidronate / Disodium Etidronate / Etidronic Acid sodium salt (1-Hydroxyethane-1,1-diyl)diphosphonic acid disodium salt		BREF Power Fettlöser		
Farbübertragungsinhibitoren	PVP/PVI / Vinylpyrrolidone/ Vinylimidazole Copolymer / CP Vinylpyrrolidone-Vinylimidazole	Mr. Proper Bathroom			
Polyethylenglykole > 4000	Polyethylenglykol I MG 4000	Mr. Proper Bathroom	SOMAT Reiniger-Pulver		

Stoffgruppe	Substanz	P&G	Henkel	Fit	Werner&Mertz
	PEG-80		WC-ENTE Kraft Paket Tabs,		
Duftstoffe	Parfum	Mr. Proper Bathroom	Terra Activ Glas, Bad und WC; Bref-Reiniger Varianten; WC-Ente Varianten	Fit Reiniger Varianten	Ratz Fatz Reiniger Varianten; Frosch Reiniger Varianten, Emsal Reiniger Varianten
Farbstoffe	Colorant		Terra Activ Glas, Bad und WC; Bref-Reiniger Varianten; WC-Ente Varianten	Fit Reiniger Varianten	Ratz Fatz Reiniger Varianten; Frosch Reiniger Varianten, Emsal Reiniger Varianten
Paraffine	Paraffinwachse, C12-14 Isoparaffin		WC-ENTE Kraft Paket Tabs,		EMSAL Voll-Glanz

Tabelle 48 Ökotoxikologische und Umweltdaten der PBO-Chemikalien und Chemikaliengruppen (Angabe der Quellen in Klammern; siehe Referenzen in Kapitel 5.2)

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
Polymere														
Polycarboxylate	Acrylsäure-Homopolymer (P-AA; MG 1.000-70.000; mittel 4.500)	J	V	N	N	N	40% DOC in 7d (OECD 302A) (HPC)	log Kow = -1 (HPC)	LC50 >1000 / 96h (OECD 203) (HPC); NOEC >450 / 28d (OECD 204) (HPC)	EC50: 40 / 72h (US EPA) (HPC); NOEC: 180 / 96h (OECD 201) (HPC)	EC50 > 200 / 48h (OECD 202) (HPC); NOEC: 12 / 21d (OECD 202) (HPC)	EC0: 1000 / 14d (OECD 207) (HPC)		-
	Maleinsäure/ Acrylsäure-Copolymer (P-AA/MA; MG 12.000-100.000; mittel 70.000)	J	V	N	N	N	95% DOC in 7d (OECD 302A) (HPC)	log Kow = -1 (HPC)	LC50 >100 / 96h (OECD 203) (HPC); NOEC: 100 / 42d (OECD 210) (HPC)	EC 50 > 500 / 96h (OECD 201) (HPC-23); NOEC: 37,2 / 72h (OECD 201) (HPC)	EC50 > 500 / 48h (OECD 202) (HPC); NOEC: 3,75 / 21d (OECD 202) (HPC)	EC0:1600 / 14d (HPC)	Hafer: EC10: 2490 mg/kg (OECD 208)	-
Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulose-derivate	Carboxymethylcellulose (CMC)	J	V	N	N	N	Inhärent bioabbaubar (begrenzte Datenlage, RPA)	Geringes Bioakkumulationspotential (RPA)	LC50 > 800 (RPA)	NOEC > 800 (RPA)	EC50 > 800 (RPA)			-
	Natriumcarboxymethylcellulose						schwer abbaubar (TxT-159); < 30% (OECD 302B) (Ttxt)		LC 50 > 100 (Ttxt); LC 50 > 500 / 96h (Ttxt)					-

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
Poly-siloxanpolymere (Silikone)	Polydimethylsiloxane (PDMS)	J	J	N	N	N	Nicht bio-abbaubar (RPA); Sehr persistent (EC)	log Kow > 8 / Kein Hinweis auf Biokonzentration (RPA); Log Kow = 4,2; BCF = 340 (HMDS) (Siloxane)	LC50 = >1000 / 96h (RPA)		NOEC: 572 (Siloxane)	NOEC: 1100 (Siloxane)		-
	Polydimethylcyclosiloxane (Daten für Octamethylcyclosiloxan) ⁸²						Nicht bio-abbaubar (Cyclo)	log Kow = 5,1-5,2; BCF = 1700-2000 (Siloxane)	LC50 > 0,0063 / 14d; NOEC: 0,004 / 90d (Siloxane)		EC50 > 0,015 / 48h (Siloxane)		Xn; R53-62	
Polyethylenglykole mit hohem Molekulargewicht (MW > 4.000)		N	N	N	N	N	Inhärent bio-abbaubar (RPA)	Keine Bioakkumulation zu erwarten (RPA)	LC50 > 5000 / 24h & > 1000 / 96h (RPA)					-
Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere	Polyvinylpyrrolidon (PVP)	V	V	N	N	N	Nicht leicht biologisch abbaubar (EC-4); Inhärent bio-abbaubar (11% in 28d) (RPA)	Bioakkumulation aufgrund des hohen MW unwahrscheinlich (RPA)	LC/EC 50 > 1000 (RPA)					-
EO/PO-Blockpolymere**							abhängig vom MW		LC/EC 50 >100 (Danish EPA)					

⁸² Polydimethylcyclosiloxane werden laut Hersteller nicht in WPR eingesetzt.

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
Paraffine	Paraffinwaxse (Angaben für C10 und C14 n-Paraffine)	N	N	J	V	J	leicht bio-abbaubar (C10-C16; RPA)	log Kow > 5 (RPA); BCF: 3636 (C10); 42153 (C14) (RPA)	NOEC: 500 / 96h (RPA)	EC50 < 0,1 (C10; RPA); NOEC: < 0,01 (C14; RPA); no chronic data	EC50 < 0,1 (C10; RPA); no chronic data			
Stoffgruppen und individuelle Stoffe														
Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	Dimorpholinoartige optische Aufheller: Dinatrium 4,4'-bis ((4-Anilino-6-Morpholino-1,3,5-Triazin-2-yl)amino)Stilben-2,2'-Disulfonat FWA-1	N	N	N	N	N	OECD 302B: Eliminierung zu 89,6% / 3h & DOC 98.8% / 21d (HFWA1-11); leicht bio-abbaubar in Aktivschlamm: >60% / 28d (RPA)	log Kow = -1,6; BCF < 1 (RPA)	LC50 > 337 / 96h (HFWA1); NOEC: 180 / 96h (RPA); NOEC: 62 / 14d (HFWA1)	EC50: 82 / 72h (HFWA1); NO EC/LOEC: 25/50 (96h, RPA); NOEC: 25 (72h, HFWA1);	EC50 > 1000 / 24h (RPA, HFWA1); NOEC: 1 / 21d (HFWA1)	LC50 > 5000 (HFWA1); NOEC: 1,37 / 14d (HFWA1)		
	Disulphostyryl-Biphenylartige (DBSP): Dinatrium 2,2'-((1,1'-Biphenyl)-4,4'-Diyldivinyl)bis(Benzolsulfonat) FWA-5	J	V	N	N	N	Nicht leicht bioabbaubar (EC); 1% / 28d; 20-30% / 28d (RPA)	log Kow = -1,1 to -2,3 @ 25°C; BCF < 1 (RPA)	LC50: 76 / 96h (RPA, HFWA5); NOEC: 1 / 28d (HFWA5)	EC50: 8 (HFWA5); EC50: 10 / 72h (RPA); NOEC: 3,1 (HFWA5)	EC50: > 1000 / 48h (HFWA5, RPA); NOEC: 7,5 (HFWA5)	LC50: > 1000 / 14d; NOEC: 1,37 (HFWA5, RPA)		
Farbstoffe und Pigmente	Zinkphthalocyaninsulfonat						Photodegradation = 98% in 24h (L1); Photolysis products: 84% ThCO2 / 28d (L1)		LC50 > 100 (L1)		EC50 > 100 (L1)			

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
Phosphonate (Säure und Salze)	Amino-tris(Methylen-Phosphonsäure) ATMP	J	V	N	N	N	Inhärent bio-abbaubar: 0-30% in 28d (RPA)	log Kow = -3,53 (RPA); BCF = 18-24 (RPA)	LC50: 150 (RPA, HPH); NOEC > 23 (RPA, HPH)	EC50: 12 (RPA, HPH); NOEC: 7,4 (RPA, HPH)	EC50: 190 (RPA); NOEC > 23 (RPA)		Plants: LC50 >1000; Birds: LC50 > 565 mg/kg bw / 14d (RPA)	
	Tetrasodium (1-Hydroxyethylen-Bisphosphonat) HEDP	J	V	N	N	N	Inhärent bio-abbaubar: 0-33% in 28d (RPA); 1-3% in 28d (HPH)	log Kow = -3,49 (RPA); BCF: 71 in fish (IUCLID); BCF: 2-18 (HPH)	LC50: 180 / 14d (RPA)	EC50: 3,0 / 96h (HPH, RPA); NOEC: 13 /14d (HPH); LOEC: 10 / 21d (RPA)	EC50: 100 / 24h (RPA); NOEC: 0,1 / 21d (RPA)		Soil dwelling organisms: LC50 > 960 (RPA); Birds: LC50 > 284 mg/kg bw (RPA)	
	Diethylentriamin penta (Methylenphosphonsäure) DTPMP	J	V	N	N	N	Inhärent bio-abbaubar: 5-18% in 28d (RPA);	log Kow = -3,4 (RPA)	LC50 > 100 (RPA); NOEC > 26 (RPA, HPH)	EC50: 0,45 / 96h (HPH=); EC50: 8,68 (RPA); NOEC: 5,2 / 14d (HPH)	EC50: 242 / 48h (HPH)		Birds: LC50 > 454mg/kg bw (HPH; RPA)	
Duftstoffe	Camphen						Nicht leicht biologisch abbaubar (Danish EPA; CAMP); OEC D 301C: 1-4% in 28d (Danish EPA)	log Kow = 4,1; BCF: 432-1290 (Danish EPA)	LC50: 0,72 / 96h (Danish EPA)	EC50 >1000 / 72h (Danish EPA, CAMP)	EC50: 22 / 48h (Danish EPA, CAMP)			

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
	2-Pinene							log Kow = 4,83 (Danish EPA)	LC50: 0,28 / 96h (Danish EPA)		EC50: 41 / 48h (Danish EPA)			
	d-Limonene													Xi; N R: 10-38-43-50/53
Imidazolinderivate	<i>alkylamphoacetates (z.B. (1) Disodium Lauroamphodiacetate), alkylamphopropionates (z.B. (2) Disodium Lauroamphodipropionate), and alkyliminopropionates (z.B. (3) Sodium Laurimindipropionate)</i> (Danish EPA)						leicht bio-abbaubar: (1) 301D: >60% ThOD; (1) 301E: >70% DOC; (2) 301E: 79% ThOD; (2) 301F: 99% ThOD;							
Benzotriazol und Derivate							Keine Anzeichen für biologische Abbaubarkeit (Wu; Weber)	Log kow = 1,44 - 1,89 (Internet-suche Google)	LC50: 39 / 96h (Benzo); 65 / 96 (Pillard); NOAEC: 46 / 96 ; LOAEC: 92 / 96 (Pillard)	EC 50: 231 / 72h (Benzo)	EC50: 91 / 48h (Benzo); 102 / 48 (Pillard); NOAEC: 92/ 48 ; LOAEC: 184 / 48 (Pillard)			
EDTA (Säuren und Salze)							Inhärent bio-abbaubar: <1 - 20% in 28d (RPA)	log Kow = - 3,34 bis - 5,01; BCF: 1,9 (RPA)	LC50: 41 (RPA)	EC50: 1 (RPA)	NOEC: 22 (RPA)			

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
Butylhydroxytoluol (BHT)							nicht leicht biologisch abbaubar: OECD 301C: 4,5% Mineralisierung in 28d (Cresol); Abbau im Boden: 77 - 92% nach 24d, dabei 21-29% Mineralisierung (Cresol)	log Kow: 5,1 (Cresol); Mäßig bis hohes Bioakkumulation potential: BCF: 230-2500 (Cresol)	EC0 > 0,57 / 96h (Cresol)	NOEC: 0,4 (Cresol)	EC0: > 0.17 / 48h; NOEC: 0,07 / 21d (Cresol)			
Organische Chlorbleichmittel	Natriumdichlorisocyanurat, Trichloroisocyanursäure								LC50: 0,13 / 96h; NOEC: 0,25 / 96h (Danish EPA)		EC50: 0,19 / 48h; NOEC < 0.062 / 48h (Danish EPA)			O, X, N; R8-22-31-36/37-50/53

PBOs	Beispiele (A.I.S.E)	PBT Einschätzung (RPA)					Abbaubarkeit nach OECD	Bioakkumulation in BCF oder log Kow	Aquatox [in mg/L]			Terrestrische Tox		Kennz. (EG) Nr. 1272/2008
		P	vP	B	vB	T			Fisch	Alge	Daphnie	Regenwurm [mg/kg]	Andere Species	
Fluortenside	Perfluoro-Oktan (PFOS/PFOA) ⁸³ , Fluorotelemetrische Chemie						Nicht biologisch abbaubar, persistent (Brunn, Jensen)	PFOA: log Kow = 5; PFOA: BCF = 4; PFOS: BCF = 1100 (Brunn)	PFOS: EC50: 7,8 / 96h ; PFOS: NOEC: 0,3 / 42d PFOA: EC50: 300 / 96h; PFOA: NOEC: > 100 / 30d (Brunn)	PFOS: EC50 > 3,2 / 96h ; PFOA: EC50 > 1000 / 96h (Brunn)	PFOS: EC50: 58 / 46h ; PFOS: NOEC: 7 / 28d (Brunn)			

Für die nicht aufgeführten PBO-Stoffe der A.I.S.E.-Liste (wie z.B. nicht-ionische Terephthalat-Polymere) wurden im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche keine verlässlichen öffentlich zugänglichen Daten gefunden.

⁸³ PFOS/PFOA werden laut Hersteller nicht in WPR eingesetzt.

Tabelle 49 Kategorien für die Einstufung als gewässergefährdend (gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008

gewässergefährdend, akute (kurzfristige) Wirkung	
gewässergefährdend, akute Wirkung der Kategorie 1	
96 hr LC50 (für Fische)	≤ 1 mg/l und/oder
48 hr EC50 (für Krebstiere)	≤ 1 mg/l und/oder
72 oder 96 hr ErC50 (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	≤ 1 mg/l
gewässergefährdend, chronische (langfristige) Wirkung	
gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 1	
96 hr LC50 (für Fische)	≤ 1 mg/l und/oder
48 hr EC50 (für Krebstiere)	≤ 1 mg/l und/oder
72 oder 96 hr ErC50 (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	≤ 1 mg/l
und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden log Kow ≥ 4)	
gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 2	
96 hr LC50 (für Fische)	> 1 bis ≤ 10 mg/l und/oder
48 hr EC50 (für Krebstiere)	> 1 bis ≤ 10 mg/l und/oder
72 oder 96 hr ErC50 (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	> 1 bis ≤ 10 mg/l
und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden log Kow ≥ 4), es sei denn, die NOEC-Werte für chronische Toxizität betragen > 1 mg/l	
gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 3	
96 hr LC50 (für Fische)	> 10 bis ≤ 100 mg/l und/oder
48 hr EC50 (für Krebstiere)	> 10 bis ≤ 100 mg/l und/oder
72 oder 96 hr ErC50 (für Algen oder andere Wasserpflanzen)	> 10 bis ≤ 100 mg/l
und der Stoff ist nicht schnell abbaubar und/oder der experimentell bestimmte BCF beträgt ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden log Kow ≥ 4), es sei denn, die NOEC-Werte für chronische Toxizität betragen > 1 mg/l	
Einstufung wegen wahrscheinlicher Gefahr („Sicherheitsnetz“)	
gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 4	
Fälle, in denen die verfügbaren Daten eine Einstufung nach den vorgenannten Kriterien nicht erlauben, aber trotzdem Anlass zu Besorgnis besteht. Dazu gehören beispielsweise: Schwer lösliche Stoffe, die in Bereichen bis zur Wasserlöslichkeit keine akute Toxizität zeigen, die nicht schnell abbaubar sind und einen experimentell bestimmten BCF von ≥ 500 (oder wenn nicht vorhanden einen log Kow von ≥ 4) aufweisen, was auf ein Bioakkumulationspotenzial hindeutet, werden in diese Kategorie eingestuft, sofern sonstige wissenschaftliche Erkenntnisse eine Einstufung nicht als unnötig belegen. Solche Erkenntnisse sind beispielsweise NOEC-Werte für chronische Toxizität > Wasserlöslichkeit oder > 1 mg/l oder ein Nachweis über einen schnellen Abbau in der Umwelt.	

Tabelle 50 Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 1)

Produktkategorie/ Hersteller	Polycarboxylate				Carboxymethylcellulose			
	2005	2006	2007	2008	2005	2006	2007	2008
PW 1	100	110	83	41	100	113	75	194
PW 2	100	78	70	47	100	84	89	63
PW 3	100	70	64	60	-	-	-	-
PW 4	100	100	0	0	100	100	230	0
PW 5	100	82	93	151	100	82	93	82
PW 6	100	121	517	345	100	142	150	75
PW 7	100	101	109	254	100	459	491	195
PW 8	100	194	289	138	100	108	192	131
PW 9	100	92	109	86	100	133	173	156
PW 10	100	98	111	116	100	150	50	750
Total PW	10	10	9	9	9	9	9	8
FW 11	100	218	205	267	-	-	-	-
FW 12	100	104	86	93	-	-	-	-
FW 13	100	100	100	120	100	67	67	33
FW 14	-	-	-	-	-	-	-	-
FW 15	100	200	0	0	-	-	-	-
FW 16	-	-	-	100	-	-	-	-
FW 17	-	-	-	-	-	-	-	100
FW 18	-	-	-	-	-	-	-	-
FW 19	-	-	-	-	-	-	-	-
FW 20	100	0	100	0	-	-	-	-
FW 21	-	-	-	-	-	-	-	-
Total FW	5	4	4	4	1	1	1	2
MSGM 22	100	81	84	124	-	-	-	-
MSGM 23	100	118	126	123	100	95	86	95
MSGM 24	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 25	-	-	100	200	-	-	-	-
MSGM 26	100	153	172	144	-	-	-	-
MSGM 27	100	179	263	163	-	-	-	-
MSGM 28	100	117	41	14	-	-	-	-
Total MSGM	5	5	6	6	1	1	1	1
Total Alle	20	19	19	19	11	11	11	11

PW: pulverförmige Waschmittel; FW: flüssige Waschmittel; MSGM: Maschinengeschirrspülmittel

Tabelle 51 Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 2)

Produktkategorie/ Hersteller	Farbübertragungsinhibitoren				Schmutzabweiser / Soil repellents			
	2005	2006	2007	2008	2005	2006	2007	2008
PW 1	100	82	68	0	100	112	76	212
PW 2	100	77	68	64	-	100	100	-
PW 3	100	22	22	22	-	-	-	-
PW 4	100	100	200	1600	-	-	-	-
PW 5	100	82	94	197	100	82	92	203
PW 6	100	100	125	150	100	113	100	225
PW 7	100	79	579	52	-	100	108	190
PW 8	100	100	160	120	100	108	258	158
PW 9	100	122	161	111	100	53	96	83
PW 10	-	-	-	-	-	-	-	-
Total PW	9	9	9	8	5	7	7	6
FW 11	-	-	-	-	-	-	-	-
FW 12	100	133	130	157	100	98	287	336
FW 13	100	94	25	31	100	93	12	12
FW 14	100	100	100	100	100	102	109	18
FW 15	100	150	1500	1500	-	-	-	-
FW 16	100	112	101	46	-	-	-	100
FW 17	100	48	100	85	100	214	100	364
FW 18	100	500	550	350	-	-	-	-
FW 19	100	67	67	100	-	-	-	-
FW 20	100	46	34	36	-	-	-	-
FW 21	100	150	100	0	-	-	-	-
Total FW	10	10	10	9	4	4	4	5
MSGM 22	-	-	-	-	-	100	100	100
MSGM 23	-	100	100	100	-	-	-	-
MSGM 24	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 25	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 26	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 27	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 28	-	-	-	-	-	-	-	-
Total MSGM	0	1	1	1	0	1	1	1
Total Alle	19	20	20	18	9	12	12	12

PW: pulverförmige Waschmittel; FW: flüssige Waschmittel; MSGM: Maschinengeschirrspülmittel

Tabelle 52 Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 3)

Produktkategorie/ Hersteller	Paraffine				Optische Aufheller			
	2005	2006	2007	2008	2005	2006	2007	2008
PW 1	-	-	-	-	100	129	100	81
PW 2	-	-	-	-	100	100	93	67
PW 3	-	-	-	-	-	-	-	-
PW 4	-	-	-	-	100	100	100	200
PW 5	100	80	93	213	100	82	92	111
PW 6	-	-	-	-	100	150	175	150
PW 7	100	0	0	0	100	184	197	235
PW 8	-	-	-	-	-	-	100	40
PW 9	100	98	113	55	100	102	105	98
PW 10	-	-	-	-	100	33	0	33
Total PW	3	2	2	2	8	8	9	9
FW 11	-	-	-	-	-	-	-	-
FW 12	100	50	0	0	100	129	150	171
FW 13	-	-	-	-	100	75	100	125
FW 14	-	-	-	-	100	121	132	89
FW 15	-	-	-	-	100	125	125	250
FW 16	-	-	-	-	100	120	100	140
FW 17	-	-	-	-	-	100	0	160
FW 18	-	-	-	-	-	-	100	100
FW 19	-	-	-	-	-	-	-	-
FW 20	-	-	-	-	-	100	100	150
FW 21	-	-	-	-	100	150	100	100
Total FW	1	1	0	0	6	8	8	9
MSGM 22	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 23	-	100	100	100	-	-	-	-
MSGM 24	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 25	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 26	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 27	-	-	-	-	-	-	-	-
MSGM 28	-	-	-	-	-	-	-	-
Total MSGM	0	1	1	1	0	0	0	0
Total Alle	4	4	3	3	14	16	17	18

PW: pulverförmige Waschmittel; FW: flüssige Waschmittel; MSGM: Maschinengeschirrspülmittel

Tabelle 53 Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 4)

Produktkategorie/ Hersteller	Farbstoffe				Phosphonate			
	2005	2006	2007	2008	2005	2006	2007	2008
PW 1	-	-	-	-	100	119	84	48
PW 2	-	-	-	-	100	97	91	62
PW 3	-	-	-	-	100	80	60	60
PW 4	-	-	-	100	100	100	100	100
PW 5	100	100	100	100	100	82	93	154
PW 6	100	100	100	100	100	1400	1000	160
PW 7	100	150	150	75	100	180	192	201
PW 8	-	-	-	-	100	114	307	186
PW 9	100	100	150	100	100	104	115	111
PW 10	-	-	-	-	100	400	300	500
Total PW	4	4	4	5	10	10	10	10
FW 11	-	-	-	-	100	150	50	100
FW 12	-	-	-	-	100	80	106	125
FW 13	-	-	-	-	100	98	78	74
FW 14	-	-	-	100	100	131	116	203
FW 15	100	100	100	100	100	133	133	73
FW 16	100	100	100	100	100	112	100	506
FW 17	-	-	-	-	100	163	100	277
FW 18	-	-	-	100	100	225	300	175
FW 19	-	-	-	-	100	91	145	200
FW 20	-	-	-	-	100	102	96	85
FW 21	-	-	-	-	100	146	85	0
Total FW	2	2	2	4	11	11	11	10
MSGM 22	100	50	50	50	100	91	139	57
MSGM 23	100	100	107	120	100	120	113	106
MSGM 24	-	-	-	-	100	0	0	0
MSGM 25	100	100	133	133	-	-	-	-
MSGM 26	100	167	167	111	100	154	171	93
MSGM 27	-	-	-	-	-	-	-	100
MSGM 28	100	100	50	0	100	111	33	33
Total MSGM	5	5	5	4	5	4	4	5
Total Alle	11	11	11	13	26	25	25	25

PW: pulverförmige Waschmittel; FW: flüssige Waschmittel; MSGM: Maschinengeschirrspülmittel

Tabelle 54 Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel für den Zeitraum 2005 bis 2008 (Teil 5)

Produktkategorie/ Hersteller	Duftstoffe / Parfümöle				Silikone			
	2005	2006	2007	2008	2005	2006	2007	2008
PW 1	100	114	86	46	100	106	81	52
PW 2	100	92	85	57	100	88	81	50
PW 3	100	50	50	50	-	-	-	-
PW 4	100	100	100	100	-	-	-	-
PW 5	100	82	93	128	100	80	93	40
PW 6	100	120	100	100	-	-	-	-
PW 7	100	153	164	211	-	-	-	100
PW 8	100	100	233	133	100	133	433	267
PW 9	100	90	120	99	100	98	111	66
PW 10	0	100	25	125	0	100	200	150
Total PW	10	10	10	10	6	6	6	7
FW 11	100	133	100	133	-	-	-	-
FW 12	100	101	103	120	100	76	20	20
FW 13	100	93	82	93	-	-	-	-
FW 14	100	137	146	175	-	-	-	100
FW 15	100	125	100	100	-	-	-	-
FW 16	100	112	101	94	100	100	100	400
FW 17	100	98	100	102	100	75	80	55
FW 18	100	150	175	265	-	-	-	-
FW 19	100	100	100	150	-	-	-	-
FW 20	-	100	116	107	-	-	-	-
FW 21	100	151	83	60	100	200	100	100
Total FW	10	11	11	11	4	4	4	5
MSGM 22	100	139	407	461	-	-	-	-
MSGM 23	100	100	129	125	-	-	-	-
MSGM 24	100	0	0	0	-	-	-	-
MSGM 25	100	100	100	500	-	-	-	-
MSGM 26	100	150	175	63	-	-	-	-
MSGM 27	100	100	100	100	-	-	-	-
MSGM 28	100	100	75	100	-	-	-	-
Total MSGM	7	6	6	6	0	0	0	0
Total Alle	27	27	27	27	10	10	10	12

PW: pulverförmige Waschmittel; FW: flüssige Waschmittel; MSGM: Maschinengeschirrspülmittel

Tabelle 55 Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Baypure® DS100 (Lanxess 2005)

Toxikologische Daten für Baypure® DS100		
akut orale Toxizität (Ratte)	LD50 > 2000 mg/kg	keine Einstufung
akut dermale Toxizität (Ratte)	LD50 (24 h) > 2000 mg/kg	keine Einstufung
akute Toxizität (Hautreizung)	wässrige Lösung, pH 9,5 - 10,5	nicht reizend
akute Toxizität (Augenreizung)	wässrige Lösung, pH 9,5 - 10,5	nicht reizend
Subakute Toxstudie (Ratte)	vier Wochen	keine Einstufung
Sensibilisierung der Haut	keine Effekte (Meerschweinchen)	nicht sensibilisierend
Mutagenität (Ames Test)	keine mutagenen Effekte (in vitro)	negativ
Ökotoxikologische Daten für Baypure® DS100		
akute Toxizität (Fisch)	LC0 (96 h) = 3160 mg/l	keine Einstufung
akute Toxizität (Daphnie)	EC0 (48 h) = 2500 mg/l	keine Einstufung
Algenwachstumshemmtest	ErC50 (72 h) = 1070 mg/l	keine Einstufung
Algenwachstumshemmtest	EbC50 (72 h) = 528 mg/l	keine Einstufung
Bakterieninhibitionstest	EC50 (0,5 h) > 15000 mg/l	keine Einstufung
Bioabbaubarkeit, OECD 302 B	DOC-Abnahme (28 d) = 77%	inhärent abbaubar
Wassergefährdungsklasse 1		

Tabelle 56 Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Baypure® CX100 (Lanxess 2005)

Toxikologische Daten für Baypure® CX 100		
akut orale Toxizität (Ratte)	LD50 > 2000 mg/kg	keine Einstufung
akut dermale Toxizität (Ratte)	LD50 (24 h) > 2000 mg/kg	keine Einstufung
subakute orale Toxizität (Ratte)	NOEC (28 d): 200 mg/kg/d	keine Einstufung
subchronische orale Toxizität (Ratte)	NOEC (90 d) 200 mg/kg/d	keine Einstufung
akute Toxizität (Hautreizung)	wässrige Lösung, pH < 11,5	nicht reizend
akute Toxizität (Augenreizung)	wässrige Lösung, pH < 11,5	nicht reizend
Sensibilisierung der Haut	keine Effekte (Meerschweinchen)	nicht sensibilisierend
Mutagenität (Ames Test)	keine mutagenen Effekte (in vitro)	negativ
Mutagenität (Mikronucleus Test)	keine klastogenen Effekte (in vivo)	negativ
Ökotoxikologische Daten für Baypure® CX 100		
akute Toxizität (Fisch)	LC0 (96 h) . 82,6 mg/l	keine Einstufung
Reproduktionstest (Fisch)	LC0 (14 d) . 12,0 mg/l	keine Einstufung
akute Toxizität (Daphnie)	EC0 (48 h) . 84,0 mg/l	keine Einstufung
Reproduktionstest (Daphnie)	EC0 (21 d) . 11,7 mg/l	keine Einstufung
Algenwachstumshemmtest	ErC50 (72 h) . 94,5 mg/l	keine Einstufung
Bakterieninhibitionstest	EC50 (0,5 h) . 10000 mg/l	keine Einstufung
Bioabbaubarkeit, OECD 301 E	DOC-Abnahme (28 d) = 79%	leicht abbaubar
Bioabbaubarkeit, OECD 302 B	DOC-Abnahme (28 d) = 89-99%	siehe OECD 301 E

Tabelle 57 Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Trilon® M (MGDA; Schwarz 2008)

Toxikologische Daten für Trilon® M	
acute toxicity (oral and dermal, rat)	LD50 >2000 mg/kg
Ames test (OECD 471 and 472)	negative
skin sensitization (Guinea Pig Maximization Test)	negative
skin irritation (OECD 404)	no irritation
mucous membrane / eye irritation (OECD 405)	no irritation
90 d oral application study (OECD 408)	ca. 170 mg/kg•d body weight (NOAEL)
Ökotoxikologische Daten für Trilon® M	
fish toxicity (OECD 203)	LC50 >100 mg/l
daphnia magna toxicity (OECD 202)	EC50 >100 mg/l
biodegradability (OECD 301 A, B, C, E & F)	readily biodegradable
algae toxicity (OECD 201, Ca-suppl.)	EC50 >100 mg/l
fish chronic toxicity (28d, OECD 204)	NOEL 50-100 mg/l

Tabelle 58 Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu Dissolvine® GL (AkzoNobel 2010c)

Toxikologische Daten für Dissolvine® GL		
Acute oral toxicity (rat)	OECD 420	LD50>2000 mg/kg
Acute dermal toxicity (rat)	OECD 402	LD50>2000 mg/kg bw
Acute inhalation toxicity (rat)	OECD 403	4h-LC50>4.2 g/m3
Acute dermal irritation/corrosion (rabbit)	OECD 404	not irritating
Acute eye irritation/corrosion (rabbit)	OECD 405	not irritating
Skin sensitization (guinea pig)	OECD 406	not sensitizing
Repeated dose 90-day oral toxicity (rat)	OECD 408	NOAEL=300 mg/kg bw/day
Prenatal development toxicity (rabbit)	OECD 414	NOAEL=30 mg/kg bw/day (maternal toxicity) NOAEL≥300 mg/kg bw/day (development effects)
Prenatal development toxicity (rat)	OECD 414	NOAEL≥15000ppm (for both maternal and developmental toxicity)
Bacterial reverse mutation (Ames test)	OECD 471	not mutagenic
In vitro mammalian chromosome aberration test (CHL cells)	OECD 473	weakly clastogenic to CHL cells in vitro
In vitro mammalian cell gene mutation test (HGPRT; CHO cells)	OECD 476	not mutagenic
In vivo mammalian erythrocyte micronucleus test (mouse)	OECD 474	not genotoxic
Ökotoxikologische Daten für Dissolvine® GL		
Alga, growth inhibition (green algae)	OECD 201	72h-NOEC>100 mg/l; 72h-EC50>100 mg/l
Daphnia sp. acute immobilization (daphnia magna)	OECD 202	48h-NOEC>100 mg/l; 48h-EC50>100 mg/l
Fish, acute toxicity (rainbow trout)	OECD 203	96h-NOEC>100 mg/l; 96h-LC50>100 mg/l
Daphnia magna reproduction (chronic toxicity)	OECD 211	NOEC≥ 265.7 mg/l

Daten zur Bioabbaubarkeit von Dissolvine® GL		
Ready biodegradability	OECD 301D	>60% at day 14 (readily and ultimately biodegradable)
Ready biodegradability	OECD 301D	>76% at day 28 (readily and ultimately biodegradable)
Inherent biodegradability; Zahn-Wellens	OECD 302B	>98% at day 21 (inherently and ultimately biodegradable)
Simulation test-aerobic sewage treatment; Activated sludge units	OECD 303A	>80%

Tabelle 59 Toxikologische und ökotoxikologische Daten zu TexCare® SRN (Clariant 2005)

	SRN-100 (100% Active Matter)	SRN-240 (40% Active Matter)	SRN-300 (100% Active Matter)
Toxikologische Daten für TexCare® SRN			
Acute oral tox (LD ₅₀ rat, OECD 401)	>2000 mg/kg	>2000 mg/kg	>2000 mg/kg
Irritant for skin (OECD 404)	Non-irritant	Non-irritant	Non-irritant
Irritant to eyes (OECD 405)	Non-irritant	Non-irritant	Non-irritant
Ökotoxikologische Daten für TexCare® SRN			
Biodegradability	60-70% (OECD 301E) 95% (17d) (OECD 302B)	60-70% (OECD 301E)	97% (28d) (OECD 302A)
Fish tox. (OECD 203)	LC50 > 500 mg/l (golden orfe)	LC50 220-500 mg/l (zebra fish)	LC50 >18.000 mg/l (96h, zebra fish)

6.2 Fragebogen an IKW und IHO Mitgliedsfirmen

1. Sind Ihnen über die aktuellen IKW- und A.I.S.E.-Listen (siehe Anlage II) hinaus weitere („neue“) PBOs (Stoffgruppen und/oder Einzelstoffe) für Wasch- und Reinigungsmittel im Haushaltsbereich oder I&I Sektor bekannt, die sich heute im Einsatz befinden (z.B. in Nischenprodukten oder Spezialwaschmitteln)? Geben Sie bitte Stoff(e) und Anwendungsbereich(e) an.

1a. Können Sie für diese PBOs gegebenenfalls Aussagen/Schätzungen hinsichtlich der Absatz-Mengen (deutscher Markt / EU-Markt) machen? (Wenn möglich nach Stoff und Anwendungsbereich)

1b. Wer könnte zu diesen PBOs gegebenenfalls weitere Informationen liefern (Experte in Ihrem Hause, Rohstoffhersteller, o.ä.)?

2. Gibt es PBOs aus den aktuellen IKW- und A.I.S.E.-Listen (siehe Anlage II), die heute definitiv nicht mehr in Wasch- und Reinigungsmitteln für den Haushaltsbereich (und ggfs. I&I Sektor) eingesetzt werden (z.B. auch Einzelstoffe aus Stoffgruppen)?

2a. Eine ganze Anzahl von PBOs wird zwar in der A.I.S.E.-Liste aufgeführt, wird aber vom IKW nicht im Rahmen der jährlichen Verbrauchsmengenstatistik abgefragt (siehe Anlage II).

Ist davon auszugehen, dass diese PBOs, die nicht vom IKW erfasst werden, tatsächlich nicht in WPR im Haushaltsbereich (in Deutschland / in der EU) eingesetzt werden?

Haben Sie Kenntnisse darüber, ob diese PBOs, die nicht vom IKW erfasst werden, in I&I Anwendungen (in Deutschland / in der EU) eingesetzt werden? Wer könnte zu diesen PBOs gegebenenfalls weitere Informationen (wie z.B. Mengendaten) liefern?

3. Ist auszuschließen, dass die Meldedaten an den IKW (und A.I.S.E.) neben PBOs in WPR für den Haushaltsbereich auch solche in I&I-Anwendungen enthalten?

3a. Wenn dies nicht auszuschließen ist: Können Sie angeben, auf welche der von Ihnen gemeldeten PBO dies zutrifft und wie groß der Anteil ist, der nicht in den WPR-Bereich (Haushalt) geht?

4. Worin sehen Sie die Ursachen für den Anstieg der eingesetzten PBO-Mengen (sowohl der absoluten Mengen als auch der relativen Anteile) in WPR in den zurückliegenden Jahren?

4a. Bezogen auf die Produkte Ihres Unternehmens: Ist hier auch ein Anstieg der eingesetzten PBO-Mengen zu verzeichnen und was sind gegebenenfalls die Ursachen?

5. Die IKW- und A.I.S.E.-Listen enthalten in der Regel nur Angaben zu PBO-Stoffgruppen. Können Sie bei einzelnen Stoffgruppen die aus Ihrer Sicht wichtigsten PBO-Einzelstoffe oder „Untergruppen“ benennen?

(Anm. zum Hintergrund der Frage: a) Die Stoffgruppen enthalten z.T. neben biologisch nicht leicht abbaubaren Stoffen (PBO) auch biologisch leicht abbaubare Stoffe. Dies gilt etwa für die Gruppe der Parfümöle (darunter fallen auch leicht abbaubare Alkohole). b) bei Polycarboxylaten (PCA) wäre eine nähere Charakterisierung der in WPR eingesetzten PCA nach Molekulargewicht u.a. wichtig, um prüfen zu können, ob die in anderen Branchen – z.B. als Betonfließhilfsmittel – eingesetzten PCA vergleichbar sind.)

6. Sind Ihnen Verwendungen der in WPR-Produkten Ihres Unternehmens eingesetzten PBOs in anderen Branchen (einschließlich I&I-Produkte) bekannt (hier wären auch Hinweise auf mögliche Verwendungen hilfreich)? Bitte geben Sie Stoff(e) und Anwendungsbereich(e) an.

6a. Wer könnte zu diesen Verwendungen in anderen Branchen gegebenenfalls weitere Informationen liefern (Experte in ihrem Hause, Rohstoffhersteller o.ä.)?

(Anm. zum Hintergrund der Fragen: Einzelne PBO werden auch außerhalb der WPR in gewässerrelevanten Produkten eingesetzt, z.B. Benzotriazole als Korrosionsinhibitoren in Flugzeugenteisungsmitteln. Wir sind hierzu an qualitativen Hinweisen (wo überhaupt) und an Hinweisen auf Experten (auch für die Mengenabschätzung) interessiert.

7. Fachdiskussionen zur Substitution von heute in WPR eingesetzten PBOs (Stoffgruppen / Einzelstoffe): Können Sie uns hier auf entsprechende Fach-Publikationen zu einzelnen Stoffen/Stoffgruppen verweisen?

8. Zusätzliche Frage für IHO Unternehmen

Wo sehen Sie Besonderheiten beim Einsatz von PBOs im I&I-Bereich im Vergleich mit Haushalts-WPR?

- hinsichtlich einzelner Stoffe,
- hinsichtlich von Konzentrationen,
- sonstiges.

Anlage I zum IKW / IHO Fragebogen:

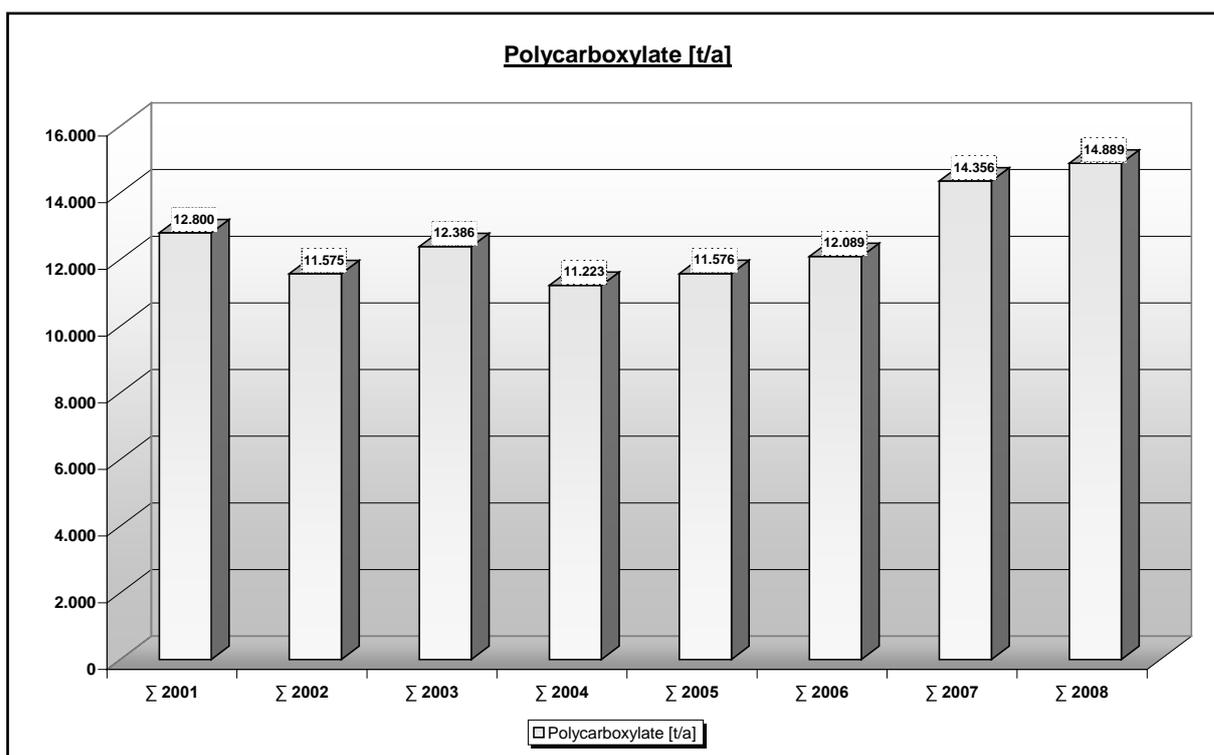
Abgefragte PBO-Stoffgruppen bei A.I.S.E. und IKW

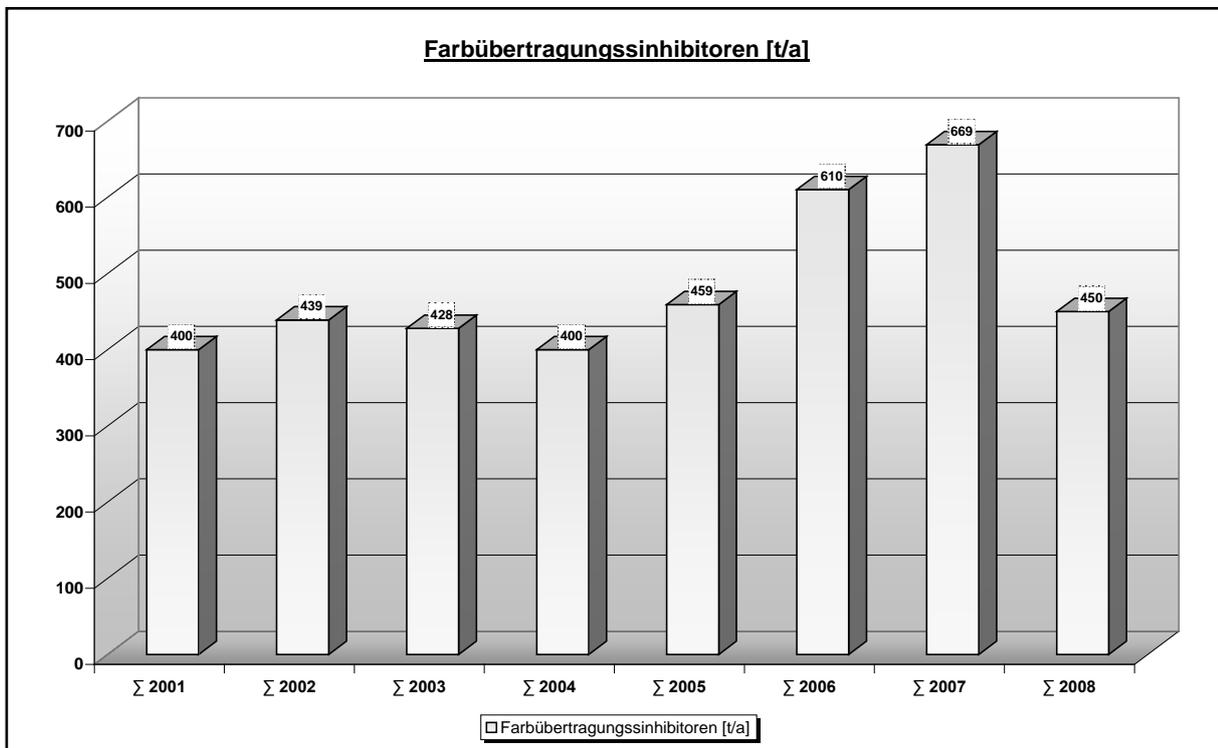
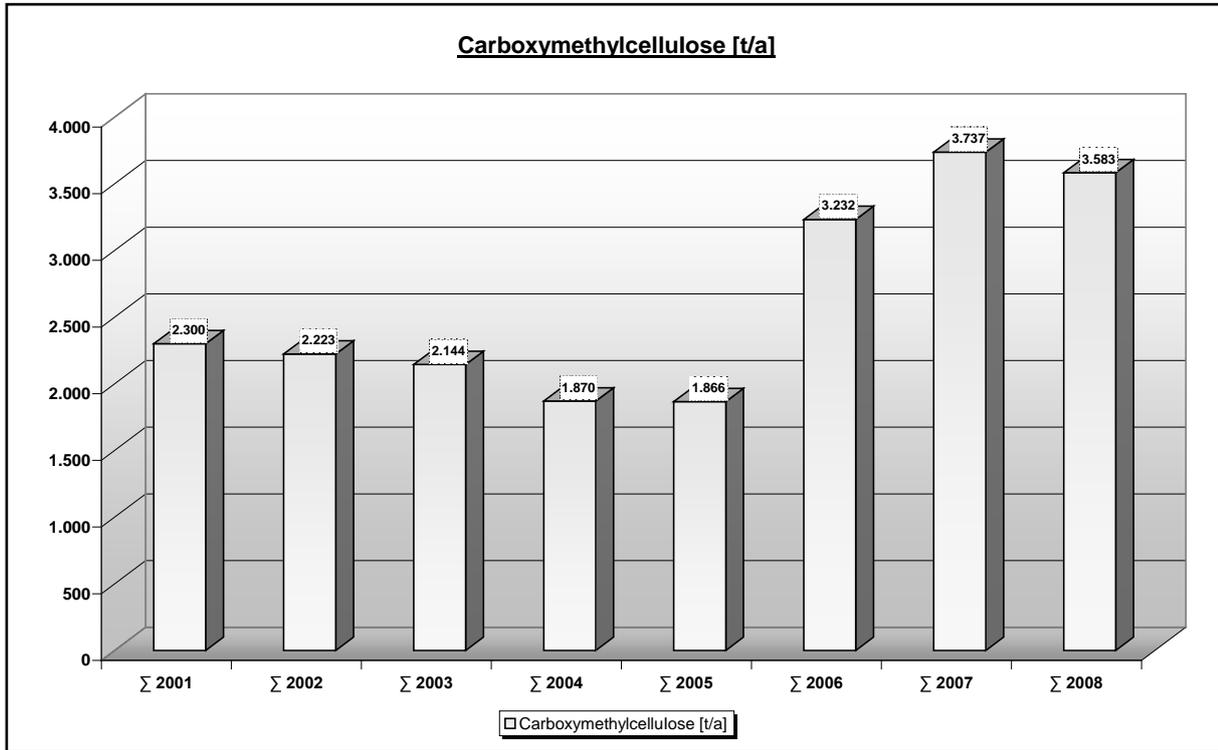
A.I.S.E.-Charter, Anhang III		IKW-Verbrauchsmengenstatistik
PBO-Chemikalien/ Chemikalklassen	Beispiele	
Polymere		
Polycarboxylate	Natriumpolyacrylat Acrylsäure-Homopolymer Acrylsäure/Laurylmethacrylat-Copolymer Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer	Polycarboxylate
Carboxymethylcellulose und sonstige Cellulosederivate	Carboxymethylcellulose (CMC) Hydroxymethylcellulose Natriumcarboxymethylcellulose Cellulose, Carboxymethylether, Natriumsalz	Carboxymethyl- cellulose
Polystyrolatex	Polymerisiertes Styrolmonomer (= Polystyrol) Polystyrolatex	
Polysiloxanpolymere (Silikone)	Polydimethylsiloxane Polydimethylcyclosiloxane Silikonderivate	
Polyethylenglykole mit hohem MW (MW >4.000)		
Polyvinylpyrrolidon (PVP) und verbundene Polymere	2-Pyrrolidinon, 1-Ethenyl-, Homopolymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) Poly (N-vinyl-2-pyrrolidon)-poly (N-vinyl-imidazol) Poly 4-vinylpyridin-N-oxid	Farübertragungs- inhibitoren
Nicht-ionische Terephthalat- Polymere (Schmutzentfernungspolymere)	Polyester (Schmutzentfernungspolymere) bis-(poly-ethoxyliertes) Poly-(1,2 Polypropylenterephthalat) Diethoxyliertes Poly (1,2 Propylenterephthalat)	Schmutzabweiser (SRP)
EO/PO-Blockpolymere**		
Andere Homo- und Copolymere**		
Paraffine	Paraffinwache Paraffinderivate	Paraffine
Stoffgruppen und individuelle Stoffe		
Fluoreszierende Weißmacher (optische Aufheller)	Dimorpholinoartige optische Aufheller Disulphostyryl-Biphenylartige optische Aufheller Dinatrium 4,4'-bis ((4-Anilino-6-Morpholino-1,3,5- Triazin-2-yl)amino)Stilben-2,2'-Disulfonat Dinatrium 2,2'-((1,1'-Biphenyl)-4,4'-Diyldivinylen) bis(Benzolsulfonat)	Optische Aufheller
Farbstoffe und Pigmente	al-Phthalocyanin-Verbindung Zinkphthalocyaninsulfonat	Farbstoffe
Phosphonate (Säuren und Salze)	Amino-tris(Methylen-Phosphonsäure) Tetrasodium (1-HydroxyethylenBisphosphonat) Diethylentriamin penta (Methylenphosphonsäure)	Phosphonate
Duftstoffe		Duftstoffe/Parfümöle
Konservierungsstoffe**		
Imidazoliumderivate		
Benzotriazol und Derivate		

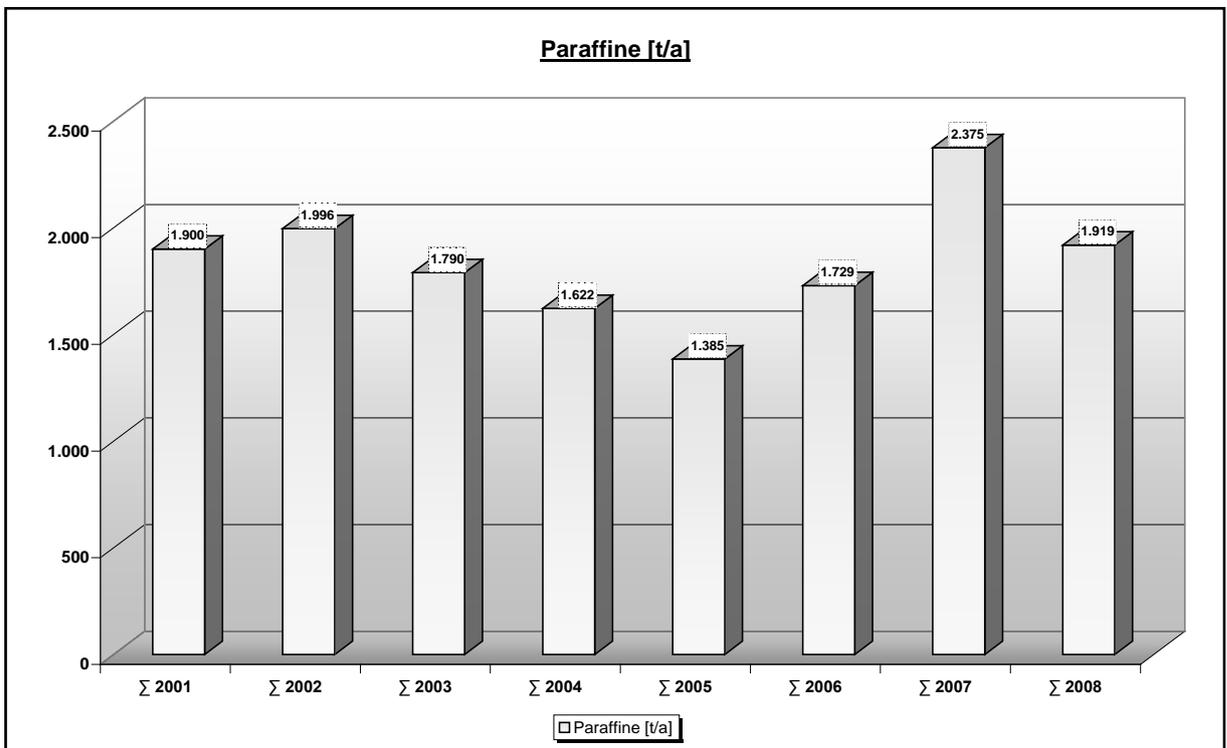
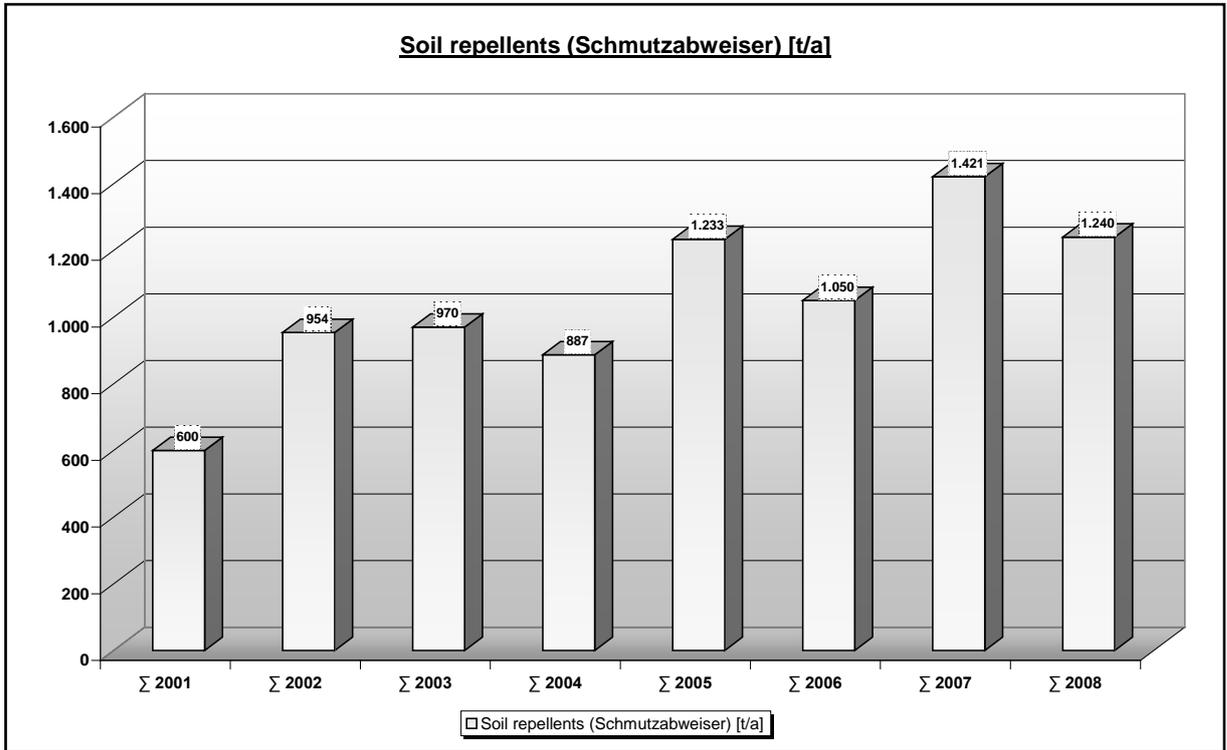
A.I.S.E.-Charter, Anhang III		IKW-Verbrauchsmengenstatistik
PBO-Chemikalien/ Chemikalklassen	Beispiele	
EDTA (Säuren und Salze)		
Butylhydroxytoluol (BHT)		
Organische Chlorbleichmittel	Natriumdichlorisocyanurat, Trichloroisocyanursäure	
Fluortenside	Perfluoro-Oktan (PFOS/PFOA), Fluorotelemetrische Chemie	

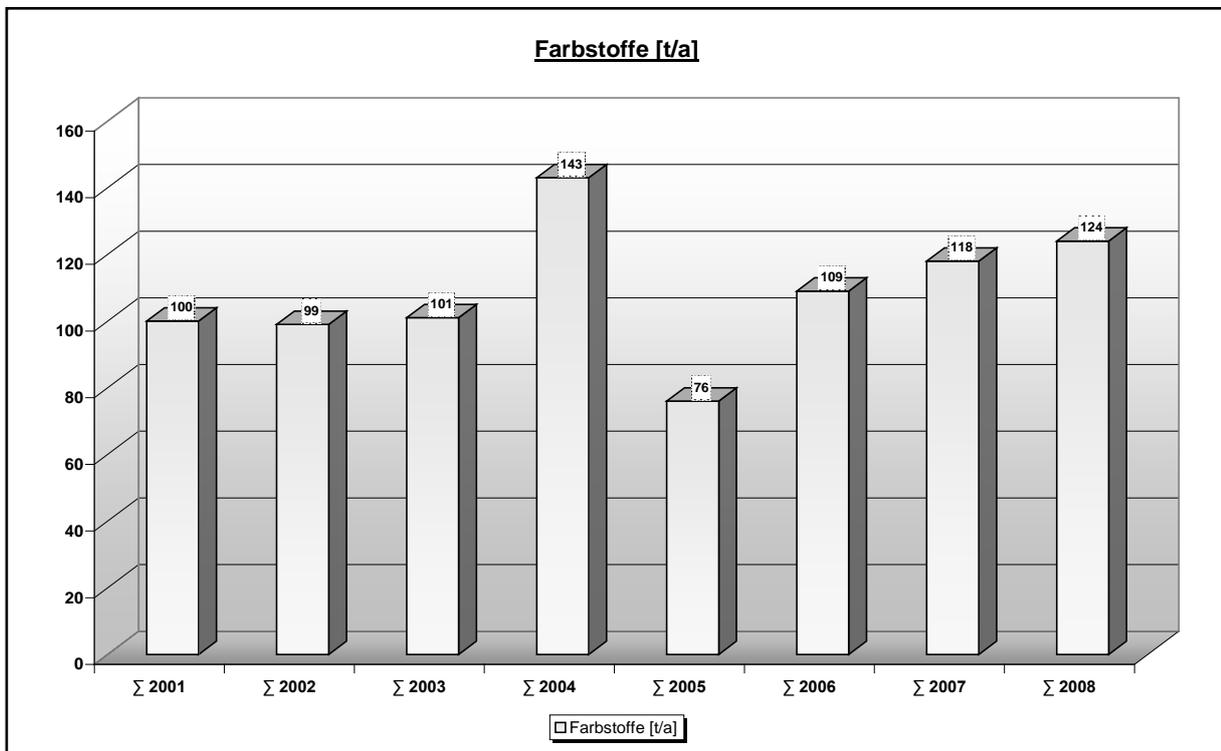
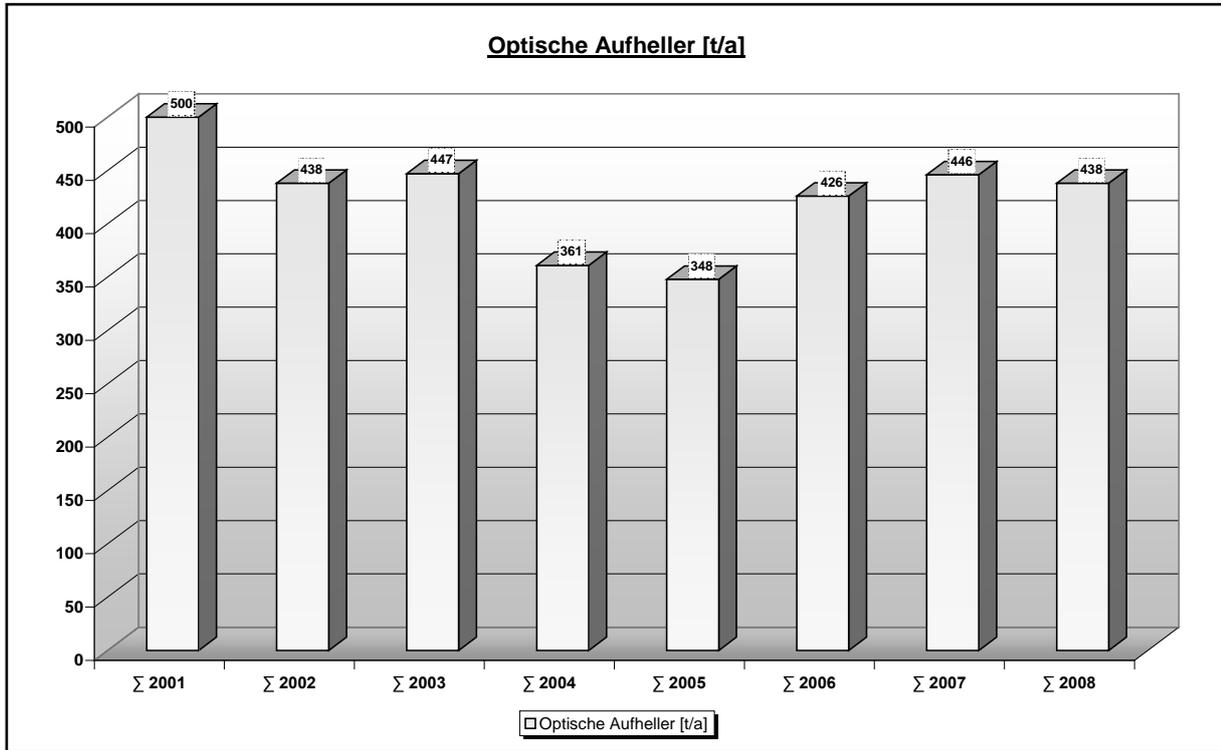
** Mit Ausnahme der Vertreter, die außerhalb der PBO-Definition liegen.

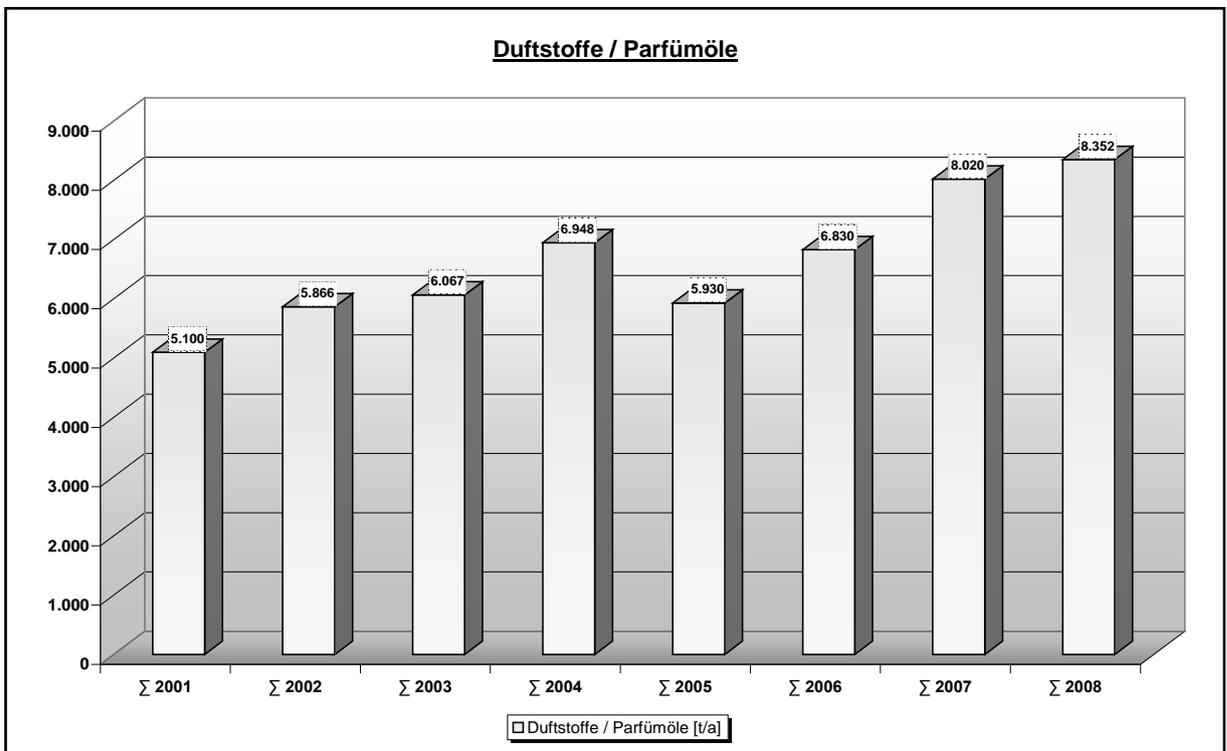
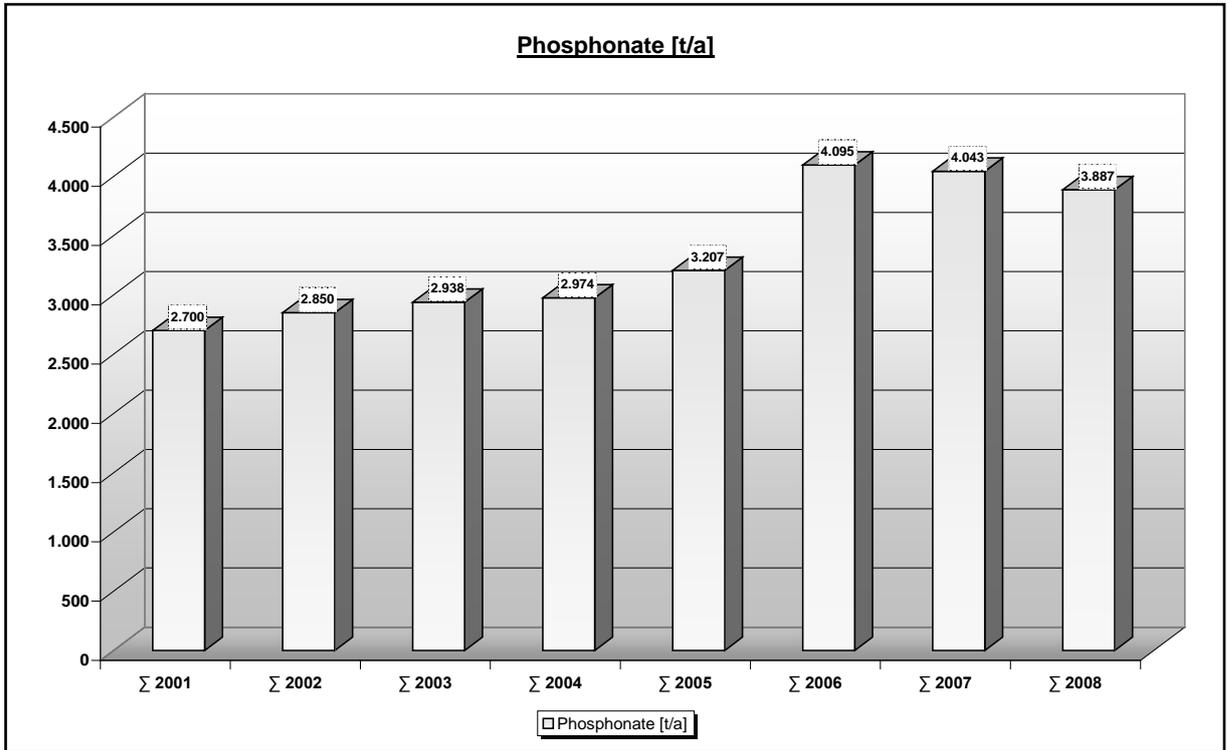
6.3 Entwicklung der PBO Einsatzmengen in Haushalts-WPR in Deutschland











6.4 Trend-Auswertung der PBO-Daten der zehn Mitgliedsunternehmen des IKW-Fachausschusses Waschmittel

