

# **Bewertung der Risiken von Bioziden und ähnlich toxischen Einsatzstoffen aus dem Betrieb von offenen Kühltürmen für die Trinkwasserversorgung**

<b>Auftraggeber</b>	<b>AWBR Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein Tullastraße 61 79108 Freiburg im Breisgau</b>
<b>Auftragnehmer</b>	<b>DVGW-Technologiezentrum Wasser</b>
<b>Bearbeiter</b>	<b>Julia Scharf Michael Fleig Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch Dr. Frank Sacher</b>

Die in dem vorliegenden Bericht beschriebenen Arbeiten wurden durch den Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz der badenova AG & Co. KG unter der Projektnummer 2013-08 gefördert.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen und Hintergrundinformationen</b> .....	<b>7</b>
2.1	Der Fall Leibstadt.....	7
2.2	Vorkommen und Bedeutung von Legionellen .....	10
2.3	Der Fall Warstein .....	11
2.4	Technische Informationen zu Kühlsystemen .....	12
	2.4.1 Allgemeines.....	12
	2.4.2 Bauarten/-typen von Kühltürmen.....	12
	2.4.3 Beispiele für Kühlsysteme in Kraftwerken .....	16
<b>3</b>	<b>Biozide</b> .....	<b>20</b>
3.1	Rechtliche Regelungen.....	20
3.2	Weitere Stoffe in Kühlwassersystemen .....	24
3.3	Biozidwirkstoffe - Überblick.....	24
	3.3.1 Anorganische Verbindungen .....	24
	3.3.2 Organische Verbindungen.....	25
	3.3.3 Einsatzmengen von Bioziden in Kühlwasserkreisläufen.....	29
<b>4</b>	<b>Aktuell in Kühlwasserkreisläufen eingesetzte Biozide</b> .....	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Beurteilung der Biozidwirkstoffe aus Sicht der Trinkwasserversorgung</b> .....	<b>35</b>
5.1	Hydrolysestabilität.....	35
5.2	Toxikologische Daten .....	37
5.3	Zusammenfassende Beurteilung .....	39
<b>6</b>	<b>Entwicklung eines Analyseverfahrens für Bronopol</b> .....	<b>45</b>
6.1	Analytik von Bronopol .....	45
6.2	Ozonungsversuche mit Bronopol.....	46
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen</b> .....	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>49</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>53</b>
9.1	Versendetes Anschreiben mit Fragebogen.....	53
9.2	Kontaktierte Firmen .....	56
9.3	Eigenschaften ausgewählter Substanzen .....	58
9.4	Ökotoxikologische Daten .....	62

9.5 Humantoxikologische Daten ..... 67

# 1 Einleitung

Die vorliegende Studie wurde durch die Erfahrungen im Umgang mit einem Fall des Warn- und Alarmdienstes Rhein vom Juni 2011 initiiert. Im schweizerischen Kernkraftwerk (KKW) Leibstadt – unmittelbar an der Grenze zu Deutschland auf Höhe von Waldshut-Tiengen gelegen – wurden im Herbst 2010 vermehrt Legionellen festgestellt. Seitens der Betreiber des KKW Leibstadt wurden Desinfektionsmaßnahmen den entsprechenden Behörden zur Bewilligung vorgelegt. Der Einsatz der Biozide erfolgte dann unmittelbar nach Genehmigung. Von der Maßnahme wurden die Unterlieger und insbesondere die Wasserwerke am Rhein nicht informiert. Auch gab es zunächst keine Analyseverfahren, die zur Kontrolle der Biozide und deren Abbauprodukten geeignet waren. Diese wurden dann auf Veranlassung der Wasserwerke kurzfristig entwickelt und angewendet. Über die IAWR wurde gegen diese Vorgehensweise daher massiv Einspruch erhoben.

Bis zu diesem Ereignis beschränkte sich die Betrachtung der Auswirkungen von Kraftwerken auf die Beschaffenheit von Fließgewässern auf die Wärmeeinleitung durch Kühltürme und deren Folgen insbesondere im nahen Umfeld. Durch diesen besonderen Fall wurden die Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke allerdings auf das Thema des Einsatzes von Bioziden in Zusammenhang mit den Kühlkreisläufen in Industrieanlagen entlang des Rheins aufmerksam. Es ist bisher wenig bekannt, welche Chemikalien zur Desinfektion sowie zur weiteren Konfektionierung von Kühlwasser eingesetzt werden. Auch über die eingesetzten Mengen gibt es wenig verlässliche Aussagen.

Der folgende Bericht beschäftigt sich mit der Thematik des Einsatzes von Bioziden in Kühlwasserkreisläufen und den Folgen für die Trinkwasserversorgung. Der Betrieb von Kühlwassersystemen ohne den Einsatz von Chemikalien ist bei einer Kreislaufführung meistens nicht durchführbar. Die Bestandteile des genutzten Wassers bieten, in Kombination mit den Temperaturen und dem Luftkontakt bei einer Verdunstungskühlung, ideale Bedingungen für Korrosionsprozesse und das Wachstum von Mikroorganismen. Damit eine dauerhafte Nutzung der Kühlsysteme gewährleistet werden kann, muss den Folgen dieser Gegebenheiten vorgebeugt werden. Aus diesem Grund werden häufig große Mengen an Bioziden und Konditionierungsmitteln zugesetzt. Durch die regelmäßige Abflutung aus den Kühltassen kann es zu einem hohen Eintrag dieser Chemikalien in die Umwelt kommen.

In dem Bericht werden die Randbedingungen beim Betrieb von Kühlwasserkreisläufen und die Vor- und Nachteile der verschiedenen Biozide dargestellt. Dabei wird gezeigt, welche Risiken durch den Einsatz von Bioziden entstehen können. Für die Betreiber der Anlagen sind Optionen und Handlungsmöglichkeiten zusammengestellt, damit die Systeme auf Dauer effektiv funktionieren können, aber ein möglichst geringes Risiko für die Umwelt und auch den Menschen darstellen. Dafür muss berücksichtigt werden, dass es sich bei Bioziden um toxische Stoffe handelt. Sie werden mit dem Ziel eingesetzt, ein Wachstum von Mikroorganismen zu verhindern. Deswegen stellt jedes Biozid ein gewisses Risiko für den Menschen und die Umwelt, in diesem Fall vor allem die aquatische Umwelt, dar. Aus diesem Grund ist das Ziel bei einem Einsatz von Bioziden, einen Kompromiss zwischen einem vertretbaren Risiko für die Umwelt und einem möglichst großen Nutzen für den Betreiber des Kühlsystems zu finden.

Ziel der Studie war es, die Auswirkungen des Einsatzes von Bioziden und toxischen Chemikalien in Kühlwassersystemen abzuschätzen und die eingesetzten Stoffe und Stoffgruppen hinsichtlich ihrer Risiken für die Wasserbeschaffenheit und insbesondere die Trinkwasserversorgung zu bewerten. Darüber hinaus sollen Maßnahmen zur Reduzierung der Stoffeinträge aus Kühlwassersystemen in die aquatische Umwelt aufgezeigt werden. Durch die gewonnenen Erkenntnisse sollen Trinkwasserversorger in die Lage versetzt werden, die Risiken, die von den in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Stoffen ausgehen, zu beurteilen und gegebenenfalls angemessene und fachlich begründete Gegenmaßnahmen einzuleiten.

## 2 Allgemeine Grundlagen und Hintergrundinformationen

### 2.1 *Der Fall Leibstadt*

Am 29. Juni 2011 informierten die Industriellen Werke Basel (IWB) über den IAWR-Melde-  
weg die Wasserwerke entlang des Rheins über technische Maßnahmen zur Kühlturmreini-  
gung im Kernkraftwerk Leibstadt, Schweiz, die nach Angaben von Schweizer Behörden  
wegen Legionellenbefunden zum Schutz der Mitarbeiter ergriffen worden waren [1].  
Bereits am Vortag hatte eine sechsstündige Behandlung des Kühlwassers mit 15 t  
13%iger Natriumhypochlorit-Lösung stattgefunden, das nach Zugabe von Natriumthio-  
sulfat zur Zersetzung des aktiven Chlors über mehr als 48 Stunden kontinuierlich in den  
Rhein eingeleitet wurde. Am 30. Juni 2011 wurde eine zusätzliche Dosierung von 2,8 t des  
Biozids THPS (Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat) in den Kühlwasserkreislauf  
vorgenommen. Nach fünf Stunden wurde  $H_2O_2$  (Wasserstoffperoxid) zugegeben, um das  
organische Biozid zu zersetzen. Als einzige Maßnahme zum Nachweis der Entgiftung  
wurden Untersuchungen mit dem Leuchtbakterienhemmtest durchgeführt, die negative Er-  
gebnisse ergaben. Obwohl die Maßnahmen zur Kühlturmreinigung mehr als sechs Monate  
vorausgeplant waren, war es selbst nach Einschaltung von Experten nicht möglich gewe-  
sen, „für den Nachweis von THPS und dessen Metaboliten THPO (Tri(hydroxymethyl)-  
phosphonoxid) in nützlicher Frist eine geeignete Analytik zu finden“. Das mit dem Biozid  
versetzte Kühlwasser wurde nach der Behandlung mit  $H_2O_2$  direkt in den Hochrhein einge-  
leitet.

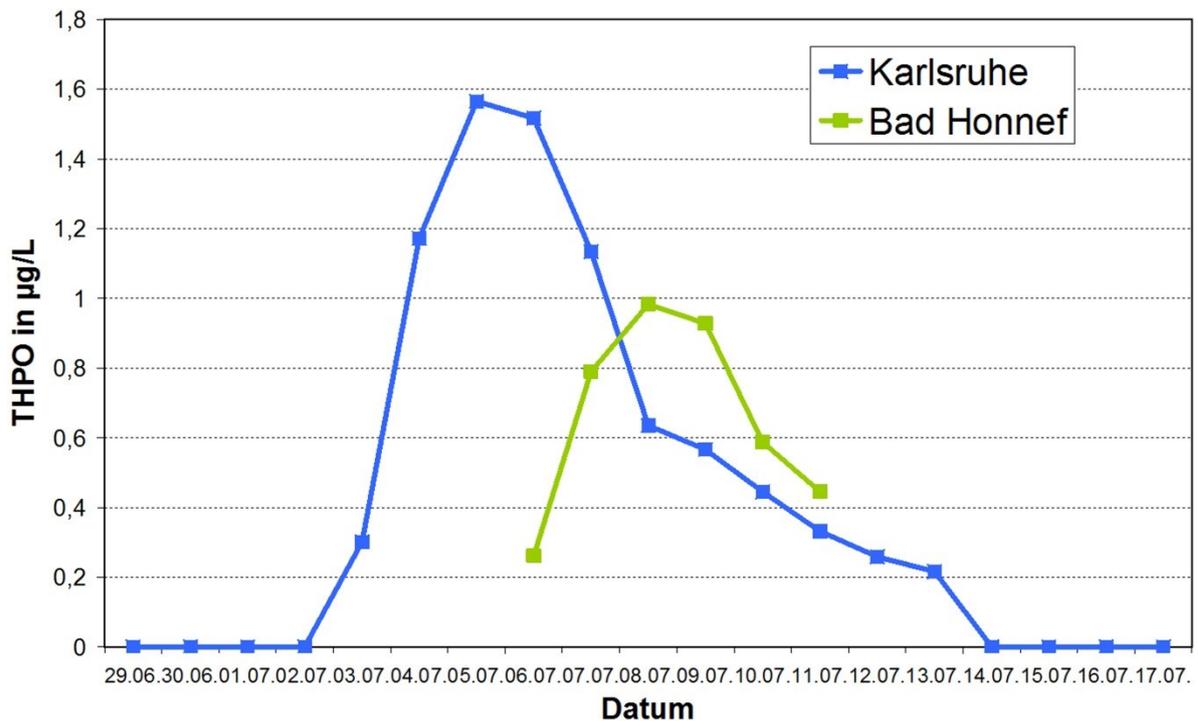
Erst am 30. Juni 2011 wurde eine entsprechende Meldung über den Warn- und Alarm-  
dienst Rhein abgesetzt. Über mögliche Auswirkungen auf die Wasserbeschaffenheit wird  
in dieser Meldung lediglich die Einschätzung wiedergegeben, dass keine negativen Aus-  
wirkungen zu erwarten seien.

Die Wasserwerke haben über ihre Verbände (AWBR und IAWR) auf das Schärfste gegen  
die bereits durchgeführten Maßnahmen zur Kühlturmreinigung und die fehlenden Informa-  
tionen protestiert. Auch die IWB, die Hardwasser AG und der Schweizerische Verein des  
Gas- und Wasserfaches (SVGW) haben in entsprechenden Schreiben ihren Protest  
formuliert.

Erste Abschätzungen zur Höhe der Konzentrationen zum Zeitpunkt des Eintreffens der Schadstoffwelle mit dem Rhein-Alarm-Modell ergaben sehr hohe Konzentrationen von 18 µg/L bei Basel und im Oberrhein sowie 8 bis 10 µg/L THPS im Mittel- und Niederrhein [2]. Aufgrund der zu erwartenden hohen Konzentrationen (im Vergleich zum IAWR-Zielwert von 0,1 µg/L) sowie unzureichender und fehlender Stoffinformationen mussten die Industriellen Werke Basel kurzfristig ihre Rohwasserentnahme für mehrere Tage einstellen (28.06.2011, 11:00 Uhr bis 04.07.2011, 24:00 Uhr). Auch die Hardwasser AG konnte nur bedingt einen Eintrag dieser Schadstoffe in ihre Grundwasseranreicherung vermeiden. Ebenso stellten die Hessenwasser GmbH & Co. KG (Dornheim) und die RheinEnergie AG (Köln) sowie weitere Wasserwerke an Mittel- und Niederrhein aus Vorsorgegründen in den darauffolgenden Tagen ihre Rohwasserentnahme ein bzw. reduzierten sie stark, um Einträge von Schadstoffen in ihre Rohwasserressourcen zu verhindern. Auf der kurz danach am 5./6. Juli 2011 stattgefundenen IKSR-Plenarversammlung (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins gegen Verunreinigung) hat die IAWR ihr Unverständnis über diese Maßnahmen und die fehlenden bzw. unzureichenden Informationen durch die Schweizer Behörden zum Ausdruck gebracht. Selbst einige Wochen später lagen noch keine Stellungnahmen der Schweizer Behörden zu dem geschilderten Vorfall bzw. eine Antwort auf das IAWR-Schreiben vor.

Kurzfristig wurden am DVGW-Technologiezentrum Wasser Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von THPS und THPO entwickelt, um die Konzentrationen im Rhein und in den Rohwässern (Uferfiltrat) von Wasserwerken bestimmen zu können. Dabei zeigte sich, dass THPS in verdünnten wässrigen Lösungen nicht stabil ist und bereits unter dem Einfluss von Luftsauerstoff zu THPO transformiert wird [2]. Die rasche und vollständige Umsetzung von THPS zu THPO durch Wasserstoffperoxid konnte ebenfalls bestätigt werden. Für das Transformationsprodukt THPO wurde mithilfe der HPLC/MS-MS-Kopplung eine Analysenmethode entwickelt, mit der eine Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/L erreicht wurde.

Zunächst wurden 24h-Mischproben aus dem Rhein bei Karlsruhe und bei Bad Honnef, die von der LUBW Baden-Württemberg und von LANUV in Nordrhein-Westfalen zur Verfügung gestellt worden waren, auf THPO analysiert. Insgesamt wurden 25 Mischproben über den Zeitraum 29.06.2011, 00:00 Uhr bis 17.07.2011, 24:00 Uhr vermessen. Die aus den Messergebnissen resultierenden Konzentrationsprofile sind in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1: Konzentrationsprofil von THPO an den Messstellen Karlsruhe und Bad Honnef (2011) [2]**

Weitere ergänzende Untersuchungen in rheinnahen Uferfiltratproben ergaben keine positiven Befunde an THPO, so dass von einem weitgehenden Rückhalt bei der Uferpassage auszugehen ist. Infolge der Ereignisse kam ein Dialog zwischen den Wasserwerken, den Betreibern des Kernkraftwerkes Leibstadt sowie den zuständigen Behörden in Gang. Die Notwendigkeit von rechtzeitigen Informationen bezüglich Desinfektionsmaßnahmen konnte ebenso geklärt werden, wie die dabei erforderliche Vorgehensweise. Auf Initiative der Schweizer Behörden und Wasserwerke wurden alternative Desinfektionsmaßnahmen des Kühlturms erprobt. Der Einsatz von Chlordioxid ergab, dass bezüglich der Abtötung von Legionellen nicht die erforderliche Sicherheit erreicht werden konnte. Auch Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit anderen Desinfektionsmitteln wurden getestet. Seit Januar 2015 wird wieder regelmäßig mit Natriumhypochlorit (Javelwasser) desinfiziert. Nach der Jahresrevision im Kühlturm im August/September 2015 besteht nun eine dauerhafte Genehmigung zur Desinfektion mit Natriumhypochlorit durch die Schweizer Behörden (ENSI, erteilt 08./09.2015). Diese Genehmigung erhält zahlreiche Dokumentations- und Informationspflichten, auch an die betroffenen Unterlieger und Wasserwerke. Die Behandlung mit Desinfektionsmitteln ist analytisch zu überwachen, und gesetzliche Anforderungen sind

einzuhalten. Organische Biozide wie zum Beispiel THPS dürfen zukünftig nicht mehr eingesetzt werden. Eine Erhöhung der AOX-Konzentrationen durch Desinfektionsmaßnahmen mit Natriumhypochlorit konnte bislang durch IWB und AWBR nicht festgestellt werden.

## **2.2 Vorkommen und Bedeutung von Legionellen**

Legionellen wurden erstmals von McDade im Jahr 1977 beschrieben [3]. Hintergrund war eine Erkrankung von mehreren hundert Teilnehmern eines Veteranentreffens in den USA, von denen 34 Personen an den Folgen der Erkrankung verstarben. Ursprünglich war die Erkrankung als Pneumonie diagnostiziert worden und erst im Nachhinein konnten Legionellen als verursachende Erreger identifiziert werden.

Bei den Legionellen handelt es sich um Bakterien der Familie *Legionellaceae* mit derzeit 57 verschiedenen Arten und mindestens 79 Serogruppen (Unterklassifizierung aufgrund der Antigene der Bakterienoberfläche), die ubiquitär vorkommen. In warmwasserführenden Systemen finden Legionellen in der Regel gute Entwicklungsmöglichkeiten vor und sind daher in Warmwasserleitungen, sanitären Anlagen, Klimaanlage, medizinischen Einrichtungen und darüber hinaus auch in technischen Kühlwassersystemen zu finden. Sie weisen eine hohe Beständigkeit auf, da sie sich häufig durch Einschluss in Biofilmen oder Kleintieren wie Amöben vor möglichen Desinfektionsmaßnahmen schützen können. Die Übertragung auf den Menschen erfolgt häufig durch Aerosole über den Luftweg.

Diagnostizierte Legionellose sind seit einigen Jahren meldepflichtig; die Meldungen werden in Deutschland vom Robert-Koch-Institut erfasst. In der Literatur und in den Medien wurde in den letzten Jahren über verschiedene Ausbrüche im Zusammenhang mit Legionellen berichtet (Ulm, Warstein etc.), bei denen durch Identifizierung des Legionellenstammes ein direkter Übertragungsweg nachgewiesen werden konnte.

Schätzungen in der BRD gehen von jährlich 15.000 bis 30.000 Legionellen-Erkrankungen pro Jahr aus, obwohl die beim Robert-Koch-Institut gemeldeten Erkrankungen nur etwa 600 Fälle pro Jahr aufweisen [4]. Trotz Meldepflicht wird von einer relativ großen Dunkelziffer ausgegangen, weil insbesondere die leichten Fälle diagnostisch oft nicht erfasst werden und die spezielle Labordiagnostik zur Differenzierung der Legionellose von einer ambulant auftretenden Pneumonie nicht vorhanden ist.

Für die Schweiz werden vom Bundesamt für Gesundheit zwei Fälle je 100.000 Einwohner bei einer Letalitätssrate von 6,5% angegeben [5]. In über 90% der Erkrankungen ist *Legionella pneumophila* der Serogruppe 1 als Erreger nachweisbar. Die Infektion erfolgt auf dem Luftweg durch Tröpfcheninfektion. Eine Übertragung von Mensch zu Mensch ist nicht bekannt. Daher gilt die Legionellose derzeit als wichtigste umweltbedingte Krankheit.

Das große Problem der Legionellenerkrankungen liegt in der Anpassungsfähigkeit des Bakteriums, seiner vielen Verbreitungsmöglichkeiten sowie der schweren, aber unspezifischen Krankheitssymptome. Die optimalen Lebensbedingungen bei 25 bis 45 °C und großer Feuchtigkeit in Kombination mit der Umgebung eines Biofilms führen dazu, dass Legionellen nicht leicht zu beseitigen sind und sich unter optimalen Bedingungen sehr schnell vermehren können. Insbesondere in den Sommermonaten liegen auch in der Umwelt ideale Bedingungen für das Wachstum von Legionellen vor. Liegt in Warmwassersystemen oder in Kühlkreisläufen erst einmal eine Kontamination mit Legionellen vor, ist damit zu rechnen, dass die Zunahme der Legionellen exponentiell verläuft. Unter spezifischen Randbedingungen (z. B. Einatmen von Aerosolen etc.) kann es zu einem deutlich erhöhten Infektionsrisiko für exponierte Personen kommen.

### **2.3 Der Fall Warstein**

Im Sommer 2013 ereignete sich in der Stadt Warstein (Nordrhein-Westfalen) die bis dato größte Legionellen-Epidemie in der Bundesrepublik Deutschland. Insgesamt wurden 159 Erkrankungsfälle festgestellt, die damit den Legionellenausbruch im Jahr 2010 in Ulm mit 65 Infektionen übertrafen [4]. Im Zeitraum 10. August. bis 25. September 2013 waren 159 Personen (60 Frauen und 99 Männer) betroffen, wobei zwei Todesfälle zu vermelden waren. Bei den meisten Betroffenen war die Behandlung mit entsprechenden Antibiotika relativ schnell erfolgreich. Durch eingehende Untersuchungen der Gesundheitsbehörden konnte bei allen Patienten der Typ *Legionella pneumophila* Serogruppe 1 als Epidemiestamm nachgewiesen werden. Als Ursache kamen die Rückkühlwerke zweier Unternehmen sowie die städtische Kläranlage und ein Oberflächengewässer als potenzielle Infektionsquellen in Frage. Durch Einleitung von Abwasser nach einer industriellen Vorreinigung in die städtische Kläranlage und einen unzureichenden Rückhalt von Legionellen in der Kläranlage selbst konnten im nahegelegenen Vorfluter immer noch sehr hohe Konzentrationen von Legionellen nachgewiesen werden. Durch die Entnahme des mit Legionellen

kontaminierten Flusswassers zum Betrieb eines Rückkühlwerkes gelangten Legionellen mit dem Aerosol in die Atmosphäre, so dass schlussendlich Personen im Stadtgebiet von Warstein exponiert wurden. Es wird davon ausgegangen, dass auf der gesamten Prozesskette von der industriellen Vorreinigung über die Kläranlage bis in den nahegelegenen Vorfluter (kleineres Gewässer) Expositionen von Legionellen möglich waren.

Der identifizierte Legionellenstamm wurde in beiden Rückkühlwerken sowie in der Kläranlage und im Vorfluter zweifelsfrei nachgewiesen [6, 7]. Die Legionellen-Epidemie konnte schlussendlich nach der Einleitung von Sofortmaßnahmen, wie z. B. der Desinfektion der Rückkühlwerke, dem Abdecken der Kläranlage und einem Verbot der Wasserentnahme aus dem Oberflächengewässer erst 28 Tage nach Bekanntwerden von den Behörden für beendet erklärt werden. Auch die Gewässerbelastung mit Legionellen war anschließend unter Kontrolle und stellte kein Risiko für die Anwohner mehr dar.

## **2.4 Technische Informationen zu Kühlsystemen**

### **2.4.1 Allgemeines**

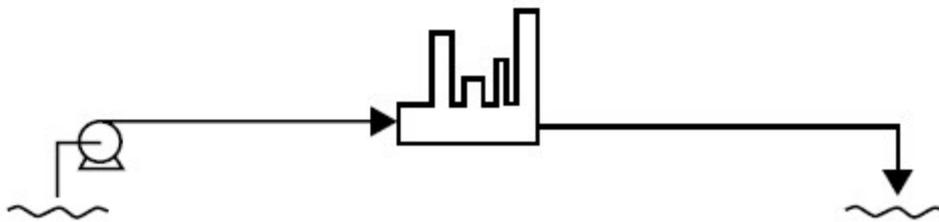
In Kraftwerken und vielen industriellen Prozessen entstehen durch die Nutzung und Umwandlung von Energie hohe Abwärmelasten, die abgeführt werden müssen. In den meisten Fällen werden die Systeme mit Wasser gekühlt, da Wasser aufgrund seiner hohen Wärmekapazität und der guten Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit problemlos eingesetzt werden kann. Allerdings enthält das als Kühlmittel eingesetzte Wasser (z. B. Oberflächen-, Grund- oder Brauchwasser) eine Vielzahl von anorganischen und organischen Substanzen, so dass es häufig vorab aufbereitet oder durch Zusatz von verschiedenen Stoffen wie Korrosionsschutzmitteln, Dispergiernmitteln, Bioziden etc. konditioniert werden muss. Vom Betreiber der Anlage ist dann zu gewährleisten, dass keine Beeinträchtigungen der angrenzenden Gewässer durch die zugesetzten Stoffe zu besorgen sind, was in der Praxis häufig nicht oder kaum überprüft wird.

### **2.4.2 Bauarten/-typen von Kühltürmen**

Grundsätzlich kann zwischen einer Durchflusskühlung und einer Kreislaufkühlung unterschieden werden. Je nach Anwendungsbereich, Voraussetzungen und Kühlwasserbedarf werden unterschiedliche Systeme eingesetzt.

## Durchflussskühlung

Bei der Durchflussskühlung wird in der Regel Wasser aus einem nahegelegenen Gewässer (z. B. einem Fluss) entnommen und mit der in der Anlage aufgenommenen Wärmefracht direkt wieder in das Gewässer eingeleitet. Vorteile sind vor allem die relativ geringen Investitions- und Betriebskosten. In der Regel wird das entnommene Flusswasser nur grob vorgereinigt. In den meisten Fällen ist eine Konditionierung des Kühlwassers nicht erforderlich.



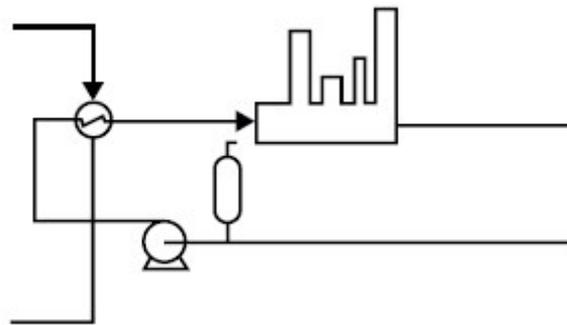
**Abbildung 2: Schematische Darstellungen einer Durchflussskühlung [8]**

Aufgrund der zunehmenden Anzahl von Kraftwerken und Industrieanlagen im Rheineinzugsgebiet wurden bereits im Jahr 1971 Wärmelastpläne erstellt und die maximal zulässige Temperaturerhöhung auf 3 Kelvin begrenzt. Um die Gewässer und die aquatischen Organismen zu schützen, ist auch die maximale Temperatur in Oberflächengewässern heute auf 25 °C begrenzt, so dass in den Sommermonaten bei entsprechender Hitze weniger Kühlleistung zur Verfügung steht und Anlagen gegebenenfalls gedrosselt oder gar heruntergefahren werden müssen. Erste Prognosen kamen zu dem Schluss, dass die für den Rhein verträglichen Wärmelasten durch Großkraftwerke bereits im Jahr 1975 erreicht wurden. Die Bundesrepublik Deutschland und die Schweiz verpflichteten daraufhin die Betreiber von leistungsstarken Großkraftwerken zur Errichtung von Kühltürmen. Frankreich schloss sich dieser Verpflichtung nicht an, so dass auch heute noch das Kernkraftwerk Fessenheim am Oberrhein über eine Durchflussskühlung verfügt und somit zu einer signifikanten Erwärmung des Rheins beiträgt.

Eine Variante der Durchflussskühlung ist das Verfahren mit Ablaufkühlung. Hierbei wird vor der Wiedereinleitung in den Fluss ein Kühlturm ebenfalls im Durchlaufbetrieb zwischengeschaltet. Die Einleitungstemperaturen können dadurch gesenkt und so die geltenden Einleitungsbedingungen eingehalten werden. Insbesondere in den Sommermonaten steht auf diese Weise eine höhere Kühlleistung zur Verfügung.

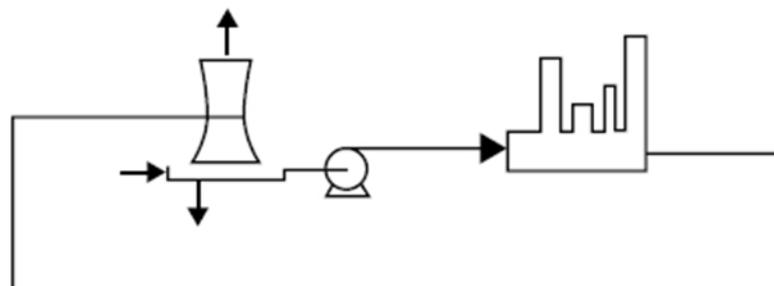
## Kreislaufkühlung

In Kreislaufkühlsystemen wird der Großteil der Wärmelasten an die umgebende Luft abgeführt, wobei im Allgemeinen nur die Verdunstungsverluste durch Frischwasser ersetzt werden. Ein Problem stellt die Aufkonzentrierung von anorganischen und organischen Inhaltsstoffen sowie von Zusatzstoffen dar, wobei es auch zu Ausfällungen kommen kann. In der Regel werden daher zusätzliche Wassermengen durch das Kühlsystem geführt, um Ausfällungen zu verhindern. Häufig erfolgen nach der Rohwasserentnahme eine Aufbereitung (z. B. Teilenthärtung) sowie die Zugabe von Korrosionsschutzmitteln, Dispergiernmitteln, Bioziden etc.



**Abbildung 3: Schematische Darstellung einer geschlossenen Kreislaufführung [8]**

Bei großen Kraftwerken ist die offene Kreislaufführung von Bedeutung, da verhältnismäßig große Wärmemengen abgeführt werden können. Am verbreitetsten sind dabei die nassen, offenen Naturzugkühltürme, die eine verhältnismäßig einfache Bauart aufweisen und relativ geringe Anforderungen an das einzusetzende Kühlwasser stellen. Die Wärmeabgabe erfolgt durch Verdunstung (bis ca. 5% des Kühlwassers) und in geringerem Umfang durch Wärmeübertragung auf das Kühlmedium Luft. Es können recht hohe Kühlleistungen bei verhältnismäßig geringem Kosteneinsatz realisiert werden.



**Abbildung 4: Schematische Darstellung einer offenen Kreislaufkühlung [8]**

Naturzugkühltürme sind in Bezug auf die Legionellen-Problematik als relevant einzuschätzen, da hier optimale Temperaturbedingungen im Bereich von 25 bis 45 °C vorliegen und durch die Abluft eine Verfrachtung von Legionellen in Aerosolen prinzipiell möglich ist.

## Trockenkühlung

Bei der Trockenkühlung wird die aufgenommene Wärme im Kühlmedium Wasser durch einen Wärmetauscher an die Luft abgegeben. Der Primärkreislauf ist geschlossen, die Wasserbeschaffenheit bleibt unverändert, erfordert jedoch eine entsprechende Konditionierung. Auf diese Weise erfolgt die Kühlung schwadenfrei bei deutlich verringerter Bauhöhe für den Kühlturm. Nachteilig ist der zusätzliche Aufwand an Einbauten im Kühlturm, um einen ausreichenden Wärmeübergang sicherstellen zu können. Ein großes Problem ist die mit steigender Umgebungstemperatur schnell sinkende Kühlleistung, weshalb Anlagen zur Trockenkühlung relativ großzügig auszulegen sind.

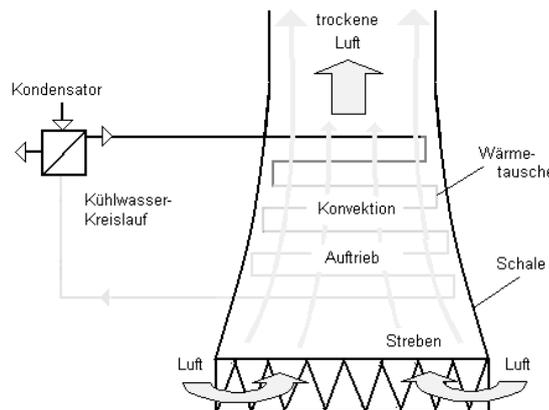
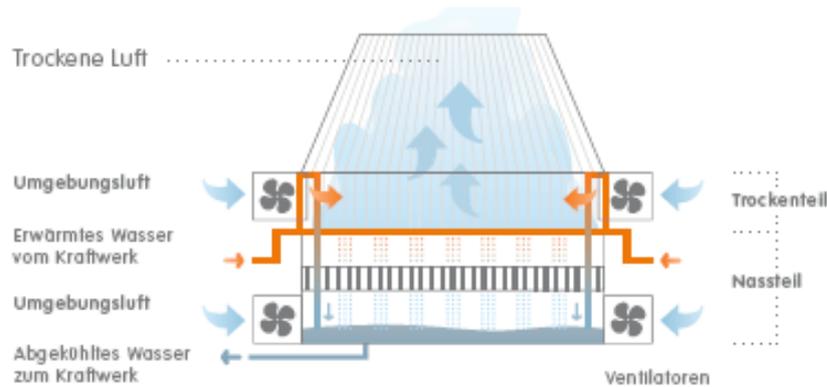


Abbildung 5: Schematische Darstellungen eines Trockenkühlturms [8]

## Hybridkühlung

Die Hybridkühlung ist eine Kombination aus Trocken- und Nasskühlung. Dabei werden die Vorteile beider Kühlprinzipien miteinander verbunden. Im unteren Teil des Kühlturms erfolgt die Nasskühlung. Die aufsteigende warme Dampffahne wird in einer Trockenkühlung heruntergekühlt und die Schwadenbildung verhindert. Gleichzeitig erlaubt diese Verfahrensvariante eine Anpassung der Betriebsweise an die vorliegenden Umgebungsbedingungen. Bei hohen Umgebungstemperaturen wird der Hybridkühlturm überwiegend als Nasskühlturm betrieben, während bei niedrigeren Temperaturen der Trockenkühlung der Vorzug gegeben wird.



**Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Hybridkühlung [9]**

Im Rheineinzugsgebiet kommen je nach den erzeugten Wärmemengen, Anforderungen der Anlagen und Umgebungsbedingungen sowie den jeweils vorherrschenden meteorologischen Bedingungen die verschiedensten Verfahrenskombinationen und Betriebsweisen zum Einsatz. Für die Biozid- und Legionellen-Thematik sind dabei die offenen Nasskühltürme (in der Regel mit Naturzug) von größter Bedeutung. Der Temperaturbereich zwischen 25 und 45 °C bietet optimale Wachstumsbedingungen für Legionellen. Durch die Kreislaufführung haben die Legionellen ausreichend Zeit, sich zu vermehren, und durch die Dampfschwaden ist eine Verfrachtung in Aerosolen möglich. Zudem sind offene Nasskühltürme meist in Kraftwerken mit hoher Leistung im Einsatz.

### 2.4.3 Beispiele für Kühlsysteme in Kraftwerken

#### Durchflusskühlung (Fessenheim)

Das Kernkraftwerk Fessenheim am Oberrhein ist die Anlage mit der größten in den Rhein eingetragenen Wärmemenge mittels Durchflusskühlung und seit dem Jahr 1977 in Betrieb. Die maximalen Wärmemengen liegen bei rund 10% der gesamten Wärmelast des Rheins [10]. Fessenheim ist das älteste und leistungsschwächste Kernkraftwerk Frankreichs und wird mit zwei Druckwasserreaktoren betrieben. Es gilt schon seit längerer Zeit als potenziell unsicher. Zunächst wurde durch den französischen Staatspräsidenten eine Stilllegung zum 14.09.2012 verkündet, die jedoch bis Ende 2016 verlängert wurde. Die weiteren Kernkraftwerke mit Durchflusskühlung stammen noch aus der Anfangszeit der Nutzung der Kernenergie für die Stromerzeugung. In der Schweiz verfügen die Kernkraftwerke Beznau I (365 mW, Betrieb seit 1969) und II (365 mW, Betrieb seit 1971) sowie Mühleberg (373 mW, Betrieb seit 1972) ebenfalls über eine Durchflusskühlung. Erst mit der Erstellung

der Wärmelastpläne im Rheineinzugsgebiet und der Erkenntnis, dass die über den Rhein umweltverträglich abführbaren Wärmemengen aus Kraftwerken bereits seit 1975 erreicht sind, wurden in der Bundesrepublik Deutschland und der Schweiz die Kühlsysteme für Großanlagen angepasst und verbessert.



**Abbildung 7: Kernkraftwerk Fessenheim (Frankreich) (Foto: Remi Stoskopf)**

### **Offene Kreislaufführung (Leibstadt)**

Das KKW Leibstadt musste aus Umweltschutzgründen auf eine Durchflussskühlung mit Rheinwasser verzichten und hat daher zur Abfuhr der Wärmelasten einen Naturzug-Nasskühlturm erbaut. Der 144 m hohe Kühlturm hat am Sockel einen Durchmesser von 120 m. Das zu kühlende Wasser kommt mit etwa 40 °C in den Kühlturm und wird fein verdüst. Die Temperatur in der Kühlturmtasse liegt bei etwa 25 °C. Im Mittel werden 33 m<sup>3</sup>/s im Umlauf zwischen Kondensator und Kühlturm gepumpt. Die Verluste durch die Dampfwolke liegen bei ca. 720 kg Wasser pro Sekunde. Zur Abschlammung sind zusätzlich ca. 300 kg/s erforderlich, so dass dem Rhein im Betrieb ca. 1000 kg/s Wasser entnommen werden müssen.

Aufmerksam auf die Legionellen- und Biozid-Problematik wurden die Wasserversorgungsunternehmen von AWBR und IAWR im Zusammenhang mit Desinfektionsmaßnahmen im Sommer 2011 (siehe Kapitel 2.1). Inzwischen finden wieder regelmäßige Desinfektionen mit Natriumhypochlorit statt. Die Einbauten innerhalb des Kühlturms wurden durch neuere und modernere Kunststoffsysteme ersetzt und zusätzliche Korrekturen im Hauptkühlkreislauf durchgeführt, um das Legionellen-Wachstum soweit wie möglich zu vermindern.



**Abbildung 8: Kernkraftwerk Leibstadt (Schweiz) (Quelle: ENSI)**

### **Offene Kreislaufkühlung (Philippsburg)**

Auch im am Oberrhein gelegenen deutschen KKW Philippsburg wird noch die offene Kreislaufkühlung angewendet. Die beiden 152 m hohen Kühltürme können dabei je nach Umgebungsbedingungen im Ablaufbetrieb oder Mischkühlbetrieb gefahren werden.



**Abbildung 9: Kühltürme des KKW Philippsburg (Deutschland) (Foto: Andreas Müller)**

Beim Ablaufbetrieb wird das entnommene Rheinwasser (Block I, Siedewasserreaktor  $60 \text{ m}^3/\text{s}$  und Block II, Druckwasserreaktor  $70 \text{ m}^3/\text{s}$ ) nach der Erwärmung im Kühlturm entsprechend den vorherrschenden Bedingungen abgekühlt und wieder in den Rhein eingeleitet. Nebeneffekt ist dabei eine Anreicherung des Kühlwassers mit Sauerstoff.

Im Mischkühlbetrieb wird das Kühlwasser im Kühlkreislauf geführt, wobei die Verdunstungsverluste von je 1 m<sup>3</sup>/s auszugleichen sind. Die Wärmebelastung des Rheins wird damit deutlich reduziert. Gemäß den behördlichen Bestimmungen darf die Erwärmung des Rheins durch das KKW Philippsburg nach erfolgter Durchmischung maximal 1 K betragen und liegt damit sogar unter den natürlichen Schwankungen. Am 06.08.2011 wurde der Reaktor I, Siedewasserreaktor stillgelegt.

### **Hybridkühlturm (Neckarwestheim)**

Im KKW Neckarwestheim wurde die Hybridkühlung als kombinierte Bauform aus Nass- und Trockenkühlung umgesetzt. Diese für Kernkraftwerke bisher einmalige Bauart bietet neben der deutlich niedrigeren Bauform - nur etwa ein Drittel so hoch wie Nasskühltürme - weitere Vorteile. Durch die der Nasskühlung nachgeschaltete Trockenkühlung wird eine Schwadenbildung verhindert. Des Weiteren werden die benötigten Kühlwassermengen und die Temperaturbelastung des Gewässers (Neckar) deutlich reduziert. Für den Betrieb des mit Ventilatoren ausgerüsteten Hybridkühlturms werden ca. 4% der Stromproduktion benötigt.



**Abbildung 10: Kühltürme des KKW Neckarwestheim - Hybridkühlturm (Deutschland)  
(Foto: Herbert Braun)**

## 3 Biozide

### 3.1 *Rechtliche Regelungen*

#### **Biozid-Richtlinie und Verordnung über Biozidprodukte**

Die EU-Richtlinie 98/8/EG (Biozid-Richtlinie) enthält Vorgaben zum Inverkehrbringen von Biozidwirkstoffen und Biozidprodukten und zu den Zulassungsverfahren [11]. Sinn und Zweck von Bioziden ist es, Lebewesen zu töten oder in ihrer Lebensfunktion einzuschränken. Daher ist der Bereich der Anwendungen sehr breit gefächert und reicht von Holzschutzmitteln über Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel bis hin zu Insektiziden (Schädlingsbekämpfungsmittel) und Rodentiziden (Mittel gegen Kleinnagetiere) sowie weiteren Wirkstoffen. Biozide, die in Kühlwassersystemen eingesetzt werden, sind dabei ein großer Anwendungsbereich.

Die Richtlinie unterscheidet Biozide und Pflanzenschutzmittel (Pestizide) lediglich nach ihrem Einsatzgebiet. Während Biozide sehr viele Einsatzgebiete aufweisen, sichern Pflanzenschutzmittel in der Regel die Pflanzenproduktion im landwirtschaftlichen und gärtnerischen Bereich. Mit Datum vom 13.05.2000 wurde die Biozid-Richtlinie in Deutschland in nationales Recht umgesetzt. Die für die Zulassung zuständige Behörde ist die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). Sie entscheidet nach ausführlicher Prüfung der Unterlagen über eine Zulassung oder ein Verbot. Dabei gelten immer die gleichen Mindestanforderungen an die Wirkstoffe. Es dürfen durch den Einsatz von Bioziden keine unvertretbaren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt entstehen, der enthaltene Wirkstoff muss ausreichend wirksam und zudem gemäß Anhang 1 der Biozid-Richtlinie auf der Positivliste aufgeführt sein.

Alle Wirkstoffe und Produkte, die vor dem 13.05.2000 In Verkehr gebracht wurden, gelten als Altstoffe und mussten nach Ablauf einer Frist von 10 Jahren nach Inkrafttreten der Richtlinie (d. h. am 14.05.2010) auch nach den neuen Regelungen eingestuft werden. Bis dahin konnten sie weiterhin verwendet werden.

Inzwischen wurde die Biozid-Richtlinie durch die Verordnung über Biozidprodukte (BPV) abgelöst, die unmittelbar in nationales Recht überführt werden muss [11]. Die BPV trat zum 1.9.2013 in allen EU-Mitgliedstaaten in Kraft. Mit der Einführung der neuen Verordnung waren einige Neuerungen verbunden. So sind nun auch Unternehmen betroffen, die bisher nicht mit der Biozid-Richtlinie konfrontiert waren. Das liegt vor allem an den behan-

delten Waren, unter die beispielsweise antimikrobiell ausgerüstete Textilien fallen, und die nur noch in Verkehr gebracht werden dürfen, wenn die verwendeten Wirkstoffe der BPV entsprechen. Als weitere große Neuerung seien neue Verfahren genannt, wie die Unionszulassung und eine vereinfachte Zulassung.

Durch die BPV vergrößert sich auch der Anwendungsbereich. In-situ und vor Ort hergestellte Biozidprodukte werden zukünftig von der Verordnung eingeschlossen, genauso wie Nanomaterialien und behandelte Waren. Auch die Verwendung von Biozidprodukten wird ausdrücklich geregelt. Von der BPV ausgenommen sind allerdings kosmetische Mittel, Medizinprodukte und Arzneimittel, da hier andere Rechtsbereiche gelten.

In der BPV sind Kriterien definiert, die zum sofortigen Ausschluss eines Wirkstoffes führen. Darunter fallen karzinogene, mutagene, reproduktionstoxische Stoffe (CMR), persistente, bioakkumulierende, giftige Stoffe (PBT), sehr persistente, sehr bioakkumulierende Stoffe (vPvB), hormonell wirksame Substanzen bzw. Stoffe mit negativen Auswirkungen auf das Hormonsystem. Die Verordnung erlaubt allerdings Ausnahmen von diesen Ausschlusskriterien. Der Wirkstoff wird dann nur für fünf statt für zehn Jahren zugelassen und es muss sichergestellt sein, dass das Risiko für Mensch, Tier und Umwelt vernachlässigbar ist. Zudem muss der Stoff nachweislich zur Gefahrenabwehr benötigt werden bzw. würde eine Nichtgenehmigung der Zulassung ein Risiko für unverhältnismäßige negative Folgen für die Gesellschaft mit sich bringen.

Eine Zulassung von Biozidprodukten umfasst in den meisten Fällen ein zweistufiges Verfahren. Im ersten Schritt steht das Genehmigungsverfahren für die unterschiedlichen Wirkstoffe in den Produktarten. Dieses Verfahren findet auf europäischer Ebene statt und ist in jedem Fall produktartbezogen. Erhält ein Wirkstoff eine Zulassung, so wird er in die Liste zugelassener Wirkstoffe aufgenommen, welche in elektronischer Form öffentlich zugänglich ist. Es wird immer zwischen alten und neuen Wirkstoffen unterschieden. Als alte Wirkstoffe bezeichnet man solche, die vor dem 14. Mai 2000 auf dem Markt waren und im Anhang I der Verordnung Nr. 1451/2007 gelistet sind. Neue Wirkstoffe sind ebenfalls im Anhang I gelistet, sind aber erst nach dem 14. Mai 2000 auf den Markt gekommen.

Für die alten Wirkstoffe gelten derzeit Übergangsvorschriften. Befinden sich diese Wirkstoffe noch im Überprüfungsverfahren und sind noch nicht genehmigt, so können Produkte mit diesen Wirkstoffen nach nationalen Bestimmungen ohne ein Zulassungsverfahren in Verkehr gebracht werden. Sind die Wirkstoffe bereits im Anhang I der alten Biozid-Richtlinie gelistet, so gelten sie als zugelassen und werden in die neue Liste aufgenommen.

Durch die Aufnahme in die Liste greift die neue Zulassungspflicht der BPV und Produkte mit diesem Wirkstoff müssen zugelassen werden.

Seit dem 01.09.2015 dürfen Biozidprodukte mit Wirkstoffen, für die kein Hersteller oder Importeur in der Liste aufgeführt ist, nicht mehr in Verkehr gebracht werden. Lagerbestände dieser Produkte dürfen allerdings noch bis zum 01.09.2016 aufgebraucht werden.

Im zweiten Schritt findet das Zulassungsverfahren für die Biozidprodukte statt. In diesem Fall kann eine Zulassung für Biozid Produkte, aber auch für Biozidproduktfamilien beantragt werden, wobei eine Biozidproduktfamilie eine Gruppe aus mehreren Biozidprodukten darstellt, die Wirkstoffe mit derselben Spezifikation für den gleichen Verwendungszweck mit spezifischen Abweichungen in der Zusammensetzung enthält.

Neben Unterlagen für das Biozidprodukt werden auch Unterlagen und eine Zugangsbescheinigung für den bioziden Wirkstoff zur Zulassung verlangt. Wird eine Zulassung erteilt, gilt diese zehn Jahre, kann aber verlängert werden.

### **Abwasserverordnung (AbwV)**

Im Anhang 31 der Abwasserverordnung sind die allgemeinen Anforderungen an Abwasser aus Kühlwasserkreisläufen definiert. Es dürfen keine organischen Komplexbildner, deren TOC-Abbaugrad weniger als 80% nach 28 Tagen beträgt, eingeleitet werden. Auch Chrom- und Quecksilberverbindungen sowie metallorganische Verbindungen, Nitrit und Mercaptobenzothiazol, die unter anderem bei der Kühlwasserkonditionierung eingesetzt werden, dürfen durch die Abflutung von Hauptkühlkreisläufen nicht in Gewässer eingetragen werden. Bei Kraftwerken mit Durchlaufkühlung dürfen dem Frischwasser keine Biozidwirkstoffe zugesetzt werden. Ausgenommen sind Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und Ozon. Weitere spezifische Anforderungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Die Anforderungen an die Hemmung von Leuchtakterien gelten als eingehalten, wenn die Abflutung so lange geschlossen bleibt, bis ein Wert < 12 erreicht ist und dies im Betriebstagebuch nachgewiesen werden kann. Allerdings sind die Vorgaben europaweit nicht einheitlich, sondern variieren zum Teil stark zwischen den einzelnen EU-Ländern.

Neben den Biozidwirkstoffen werden zur Aufbereitung und Konditionierung von Kühlwasser noch zahlreiche weitere Chemikalien eingesetzt, für die im Anhang 31 der AbwV Empfehlungen aufgeführt sind.

**Tabelle 1: Anforderungen an Abwasser aus Kühlsystemen bei der Einleitung**

	<b>Abflutung von Hauptkühlkreisläufen von Kraftwerken (Abflutwasser aus Umlaufkühlung)</b>	<b>Abflutung sonstiger Kühlkreisläufe</b>
<b>CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf)</b>	30 mg/L	40 mg/L (nach Durchführung einer Reinigung mit Dispergatoren gilt ein Wert von 80 mg/L)
<b>Phosphorverbindungen, als Phosphor gesamt (DIN EN ISO 11885)</b>	1,5 mg/L Werden nur anorganische Phosphorverbindungen eingesetzt: 3 mg/L	3 mg/L Werden nur zinkfreie Kühlwasserconditionierungsmittel eingesetzt: 4 mg/L Enthalten die eingesetzten zinkfreien Conditionierungsmittel nur anorganische Phosphorverbindungen: 5 mg/L

**Tabelle 2: Anforderungen an Abwasser aus Kühlanlagen nach dem Ort des Anfalls**

	<b>Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) [mg/L]</b>	<b>Chlordioxid und andere Oxidantien [mg/L Cl<sub>2</sub> eq.]</b>	<b>Bakterienleuchthemmung</b>
<b>Abwasser aus der Frischwasserkühlung von industriellen und gewerblichen Prozessen und von Kraftwerken im Ablauf</b>	0,15	0,2	-
<b>Abflutung von Hauptkühlkreisläufen von Kraftwerken (Abflutabwasser aus der Umlaufkühlung)</b>	0,15	0,3	12
<b>Abflutung sonstiger Kühlkreisläufe</b>	0,5	0,3	12

## **Trinkwasserverordnung**

Die Trinkwasserverordnung enthält einen Grenzwert von 0,1 µg/L für Biozide als Einzelstoffe und einen Grenzwert von 0,5 µg/L für die Summe aller nachgewiesenen Biozidwirkstoffe. Überwacht werden müssen nur die für den jeweiligen Wasserversorger im Einzugsgebiet relevanten Parameter.

## **3.2 Weitere Stoffe in Kühlwassersystemen**

### **Mittel zur Härtestabilisierung**

Zur Vermeidung von Ausfällungen schwerlöslicher Härtebildner kommen i. d. R. Polyphosphate, Phosphonate und Polycarboxylate zum Einsatz. Da Polyphosphate zu Orthophosphat hydrolysiert werden können, ist eine maximale Konzentration von 0,5 mg/L Phosphor erlaubt. Für Phosphonate sind generell erheblich geringere Einsatzmengen notwendig, die vom Calcium-Gehalt, der Carbonathärte, dem pH-Wert und der Temperatur des Wassers sowie beispielsweise der Strömungsgeschwindigkeit abhängig sind.

### **Dispergiermittel**

Um Ablagerungen aus anorganischen und organischen Stoffe zu vermeiden, werden dem Kühlwasser in der Regel Dispergiermittel zugesetzt. Zu den üblicherweise verwendeten Chemikalien gehören Polycarboxylate (Polyacrylate, Polyacrylamide, Copolymere) sowie schwach schäumende Polyalkylenglykole.

### **Korrosionsinhibitoren**

Als Korrosionsinhibitoren werden in der Regel Zinksalze, Phosphat, Phosphonate und Triazole verwendet, die zur Ausbildung von Schutzschichten führen. Wichtig ist dabei eine Erniedrigung des pH-Werts. Bei Verwendung von Phosphonaten ist keine Säurezugabe erforderlich.

## **3.3 Biozidwirkstoffe - Überblick**

### **3.3.1 Anorganische Verbindungen**

Das am meisten verwendete Biozid ist aufgrund von Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit Chlorbleichlauge (Natriumhypochlorit).

## Hypochlorit

Das Hypochloritanion steht in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit der hypochlorigen Säure, so dass bei der Anwendung von Hypochlorit grundsätzlich der pH-Wert zu beachten ist [13]. Bei den im Kühlwasser üblichen pH-Werten von etwa 8 liegt überwiegend das Hypochloritanion vor, welches vor allem bei offenen Kühlsystemen noch gut wirksam ist. Der Einsatz von Chlorbleichlauge führt generell zur Bildung von verschiedenen Nebenprodukten, wobei Trihalogenmethane, Chloramine und weitere organische Halogenverbindungen (AOX) von Bedeutung sind.

## Chlordioxid

Selten wird auch Chlordioxid in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt, wobei es dann vor Ort aus Chlorgas und Natriumchlorit hergestellt wird [13]. Chlordioxid ist deutlich flüchtiger als z. B. hypochlorierte Säure und wird daher in offenen Kühlkreisläufen leichter in die Umgebung abgegeben. Obwohl Chlordioxid kaum mit organischen Molekülen (TOC) reagiert und in der Regel keine AOX-Bildung zu beobachten ist, muss die Entstehung von Chlorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) als Nachteil bewertet werden.

## Ozon und Wasserstoffperoxid

Ozon ist ein sehr wirksames, oxidativ wirkendes Biozid. Es muss ebenfalls vor Ort hergestellt werden, was in der Regel kaum wirtschaftlich dargestellt werden kann [14-16]. Ozon führt zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie beispielsweise Bromat aus Bromid sowie Bromamine und Bromoform [17]. Bei pH-Werten über 8 zerfällt Ozon in hochwirksame OH-Radikale, die sehr schnell mit zahlreichen anorganischen und organischen Stoffen reagieren, so dass die Desinfektionswirkung sehr stark nachlässt.

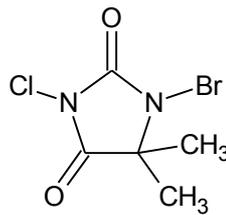
Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ist in der Regel erst bei Konzentrationen deutlich über 10 mg/L wirksam. Ein Problem sind auch eisen- und kupferhaltige Leitungen, da der Zerfall von Wasserstoffperoxid durch diese Metalle beschleunigt wird.

### 3.3.2 Organische Verbindungen

Neben den anorganischen Desinfektionsmitteln wird eine Vielzahl von organischen Verbindungen als Biozide in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt [18]. Detaillierte Informationen zu

den wichtigsten Stoffeigenschaften der organischen Biozide, die häufig in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt werden, finden sich im Anhang zu diesem Bericht.

Manche dieser Verbindungen geben erst nach Reaktion mit Wasser zeitverzögert die reaktiven Spezies (z. B. Chlor oder Brom) ab, so dass ihre Wirksamkeit an unterschiedlichen Orten in den Kühlsystemen noch vorhanden ist. Ein bekanntes Beispiel für derartige Stoffe ist 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (BCDMH; siehe Abbildung 11).



**Abbildung 11: 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (BCDMH)**

Die Verbindung reagiert mit Wasser (Hydrolyse) unter Freisetzung von hypochloriger und hypobromiger Säure als reaktiven Spezies. BCDMH kann an unterschiedlichen Stellen im Kühlwassersystem eingesetzt und dosiert werden. Nachteilig ist die Bildung des stabilen Transformationsproduktes 5,5-Dimethylhydantoin, welches schlussendlich als Rückstand verbleibt und dann in den Vorfluter eingeleitet wird [19, 20]. Neben BCDMH werden weitere Hydantoine wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin und 1,3-Dichlor-5-ethyl-5,5-methylhydantoin eingesetzt.

Auch weitere Verbindungen wie z. B. Chlorisocyanurate werden bevorzugt in kleineren Kühlwassersystemen verwendet, da sie als Feststoff in Granulat- oder Tablettenform zu beziehen sind. Sie sind relativ leicht in Wasser löslich und setzen durch hydrolytische Spaltung reaktives Chlor und als Rückstand Cyanursäure frei. Auch bei der Notwasserversorgung und in Katastrophenfällen können Chlorisocyanurate als Desinfektionsmittel eingesetzt werden.

Als weitere Stoffgruppe sind die quartären Ammoniumverbindungen (QAV) zu nennen, die in Folge ihrer Bindung an die Zellmembran verschiedener Mikroorganismen als Biozide wirksam sind. Ein wichtiger Vertreter ist das Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid, welches als kationische Verbindung schlecht wasserlösliche und oberflächenaktive Eigenschaften aufweist. Zudem wird es als biologisch als nicht leicht abbaubar eingestuft. Nachteilig beim Einsatz von QAV sind die starke Adsorption an Feststoffen und Biofilmen, die schwierige Dosierung aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit sowie eine zum Teil starke

Schaumbildung nach der Dosierung, so dass sie derzeit kaum in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt werden.

Eine weitere Substanzgruppe von Bioziden sind die Isothiazolinone [21, 22]. Wichtige Vertreter sind 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, die auch als Mischung ab einer Konzentration von 1 mg/L eingesetzt werden. Ihre Wirksamkeit basiert auf der Inhibierung der Zellproteine von Mikroorganismen. In Wasser hydrolysieren Isothiazolinone sehr langsam, die Halbwertszeit liegt bei sieben Tagen bei einer Temperatur von 30 °C und pH 8 [23]. Isothiazolinone sind ebenfalls biologisch nicht leicht abbaubar und bilden zusätzlich stabile Transformationsprodukte, die an Sedimenten und Feststoffen adsorbieren.

Auch die Verbindung Glutardialdehyd ist in höheren Konzentrationen als Biozid wirksam. Ihre Wirksamkeit basiert auf einer Denaturierung verschiedener Proteine von Mikroorganismen. Glutardialdehyd wird als biologisch leicht abbaubar eingestuft.

Zwei wichtige und häufig verwendete organische Biozide sind die Verbindungen 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) und Dibromnitrilopropionamid (DBNPA) die in Wasser leicht hydrolysierbar sind und dabei Brom bzw. hypobromige Säure als reaktive Spezies abspalten.

### 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol (Bronopol)



2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol

CAS-Nr.: 52-51-7

M = 199,99 g/mol

Smp. : 130-133°C

### Abbildung 12: Strukturformel und Eigenschaften von Bronopol

Bronopol wird in vielfältigen Bereichen als Konservierungsmittel in Farben, Lacken, Reinigungsmitteln und Imprägniermitteln sowie als Biozid eingesetzt (Abbildung 13) [24-26]. Es ist ein Feststoff, der sehr gut in Wasser und polaren Lösungsmitteln löslich ist, eine geringe Toxizität aufweist und nicht bioakkumulierbar ist. Die Löslichkeit in Wasser ist stark vom pH-Wert abhängig. Bei höheren pH-Werten (über pH 8) hydrolysiert Bronopol rasch, wobei sich nach Literaturangaben verschiedene Transformationsprodukte bilden können [27-30].

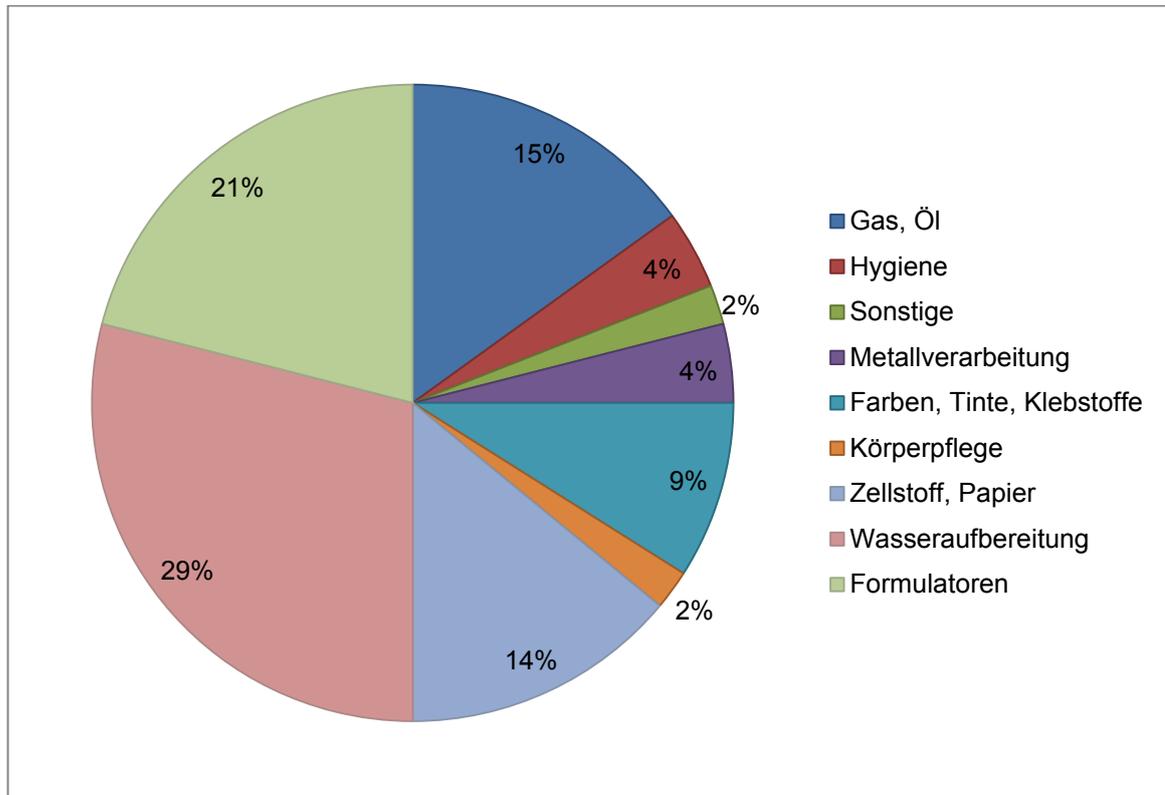
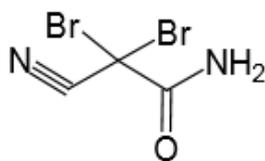


Abbildung 13: Anwendungsbereiche von Bronopol [26]

### 2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid (DBNPA)

2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid (Abbildung 14) wurde von der Firma Dow Chemicals als Biozid für Durchfluss- und Kreislaufkühlsysteme entwickelt, vor allem zur Kontrolle von Bakterien, Algen und Pilzen in industriellen Kühlsystemen [31]. DBNPA hydrolysiert ebenfalls sehr rasch in wässrigen leicht basischen Systemen. Bei Anwesenheit von organischen Verbindungen (Huminstoffe und schwefelhaltige Verbindungen) kann die Hydrolyse innerhalb weniger Sekunden erfolgen [32].



2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid

CAS-Nr.: 10222-01-2

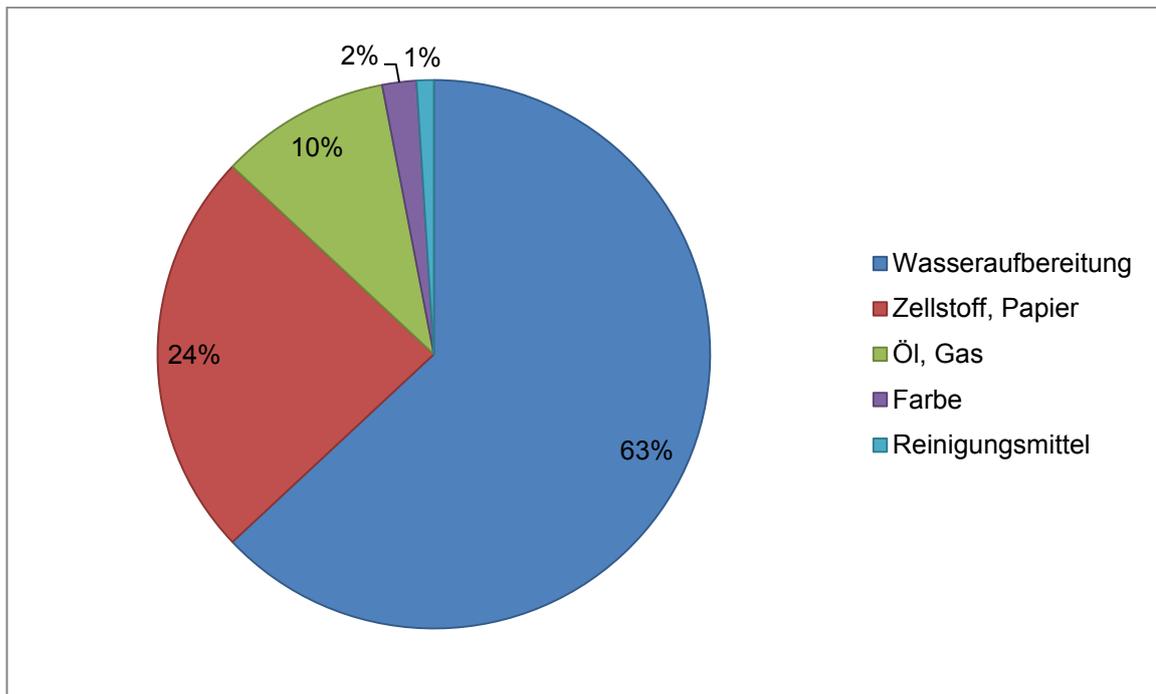
M = 241,87 g/mol

Smp.: 122-125°C

Abbildung 14: Strukturformel und Eigenschaften von DBNPA

DBNPA wird ebenso wie Bronopol in vielfältigen Anwendungsbereichen als Konservierungsmittel in Farben und Reinigungsmitteln sowie als Breitbandbiozid bei der Papierher-

stellung und in Kühlwassersystemen eingesetzt (Abbildung 15). Die Verbindung ist ein Feststoff, was ihre Anwendung relativ unkompliziert macht. Sie ist nicht bioakkumulierbar und ihre Toxizität gegenüber den Menschen moderat. Allerdings gilt sie gegenüber aquatischen Organismen als hoch giftig [33]. Als Hauptabbauprodukte werden in der Literatur Dibromacetamid und Dibromacetonitril beschrieben, die wiederum zu weiteren Transformationsprodukten wie Dibromessigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Cyanessigsäure und Malonsäure abgebaut werden. Die Abbauewege und Mechanismen sind allerdings auch vom pH-Wert und von weiteren Begleitsubstanzen und den vorliegenden Reaktionsbedingungen abhängig [32].



**Abbildung 15: Anwendungsbereiche von DBNAP**

### 3.3.3 Einsatzmengen von Bioziden in Kühlwasserkreisläufen

Aktuelle Zahlen zu den Einsatzmengen von Bioziden und Konditionierungsmitteln in Kühlwasserkreisläufen sind nicht verfügbar. Die jüngsten Zahlen stammen aus einer Studie aus dem Jahr 2002, in der anhand von Ergebnissen einer repräsentativen Umfrage Mengen für Deutschland abgeschätzt wurden [34].

Die Umfrage bestätigt, dass in deutschen Kühlwassersystemen vor allem Chlor und chlor-  
abspaltende Reagenzien als Biozide eingesetzt werden. Die Nutzung von Ozon ist auf-  
grund der hohen Investitionskosten und der Kürze der Wirkung nicht so verbreitet. Organi-  
sche Biozide, deren Wirkung nicht auf einer Chlorabspaltung basiert, werden nur in sehr  
geringen Mengen eingesetzt.

**Tabelle 3: Gesamtmenge der erfassten Chemikalien in der offenen Kreislaufkühlung [34]**

<b>Substanz</b>	<b>Industrielle Kühlsysteme [t/a]</b>	<b>Kraftwerke [t/a]</b>
Chlor	52,3	-
Natriumhypochlorit	27,7	8,2
Trichlorisocyanursäure	0,03	-
BCDMH	1,6	0,7
Ozon	0,2	-
DBNPA	0,1	-
Bronopol	0,01	-
Isothiazolinone	0,6	-

## 4 Aktuell in Kühlwasserkreisläufen eingesetzte Biozide

Um Informationen zu aktuell in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Substanzen zu erhalten, wurde ein Fragebogen angefertigt und an Unternehmen verschickt, die einen Kühlwasserkreislauf betreiben. Ursprünglich sollte der Fragebogen über die Landratsämter versandt werden, da dort genau verzeichnet ist, welche Betriebe entlang des Rheins Wasser zur Kühlung Ihrer Anlagen nutzen und wieviel Wasser verwendet wird. Allerdings zeigte sich relativ schnell, dass dieser Weg keine erfolgversprechende Option war. Die Ämter waren aufgrund des Datenschutzes daran gehindert, die Adressen oder Kontaktdaten der entsprechenden Firmen weiterzugeben und auch nicht gewillt, den Fragebogen direkt weiterzuleiten. Daher wurde der Rhein in entsprechenden Karten im Internet abgesucht und entsprechende Firmen angeschrieben. Im Anhang finden sich das über die AWBR versendete Anschreiben mit Fragebogen sowie eine Liste der kontaktierten Firmen.

Leider war das Feedback der Firmen trotz mehrfacher Kontaktaufnahme sehr schlecht. Die wenigen erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

**Tabelle 4: Firma 1 (Branche: Mineralölverarbeitung)**

Verwendetes Kühlverfahren	Verdunstungskühlung
Kühlkapazität [kW]	185.000
Wasserherkunft	Zweitnutzung von Durchlaufkühlwasser
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	2 Mio.
Ableitung des Kühlwassers	Abschlammwasser in Oberflächengewässer Nach Biozid-Stoß in eigene Kläranlage
Kühlwasserkonditionierung	Nalco Corrogard → 36.000 kg/a Nalco 8506plus → 200 kg/a
Biozideinsatz	Kontinuierlich → Ozon (Generator vor Ort) → 15.000 kg/a Stoßweise alle 2-4 Wochen → Nalco Stabrex ST70 (Natriumhydroxid + Natriumhypochlorit) → 3.000 kg/a
Regelmäßige Kontrollmessung	1-3mal wöchentlich Eigenkontrolle (CSB, P <sub>ges</sub> , AOX, betriebsrel. Parameter) → Partnerfirma, Betriebslabor 3mal jährlich Behördenprobe (CSB, P <sub>ges</sub> , AOX, Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur, Farbe, Trübung, Geruch) → ext. Labor für Behörde

**Tabelle 5: Firma 2 (Branche: Mineralölverarbeitung)**

Verwendetes Kühlverfahren	Verdunstungskühlung
Kühlkapazität [kW]	170.000
Wasserherkunft	Grundwasser
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	2 Mio.
Ableitung des Kühlwassers	Abschlammwasser in eigene Kläranlage
Kühlwasserkonditionierung	Baker Hughes BPC 67015 → 13.000 kg/a Baker Hughes DMT 485 → 17.000 kg/a
Biozideinsatz	Stoßweise (8 h) → Chlordioxid (vor Ort nach Chlorit-Säure-Verfahren) → je 25.000 kg/a
Regelmäßige Kontrollmessung	Im Kreislaufwasser: 2mal wöchentlich (betriebsrelevante Parameter) → Ablauf wird nach EkVO kontrolliert

**Tabelle 6: Firma 3 (Branche: Energieerzeugung)**

Verwendetes Kühlverfahren	Durchlaufkühlung mit (ein Block) und ohne (fünf Blöcke) Ablaufkühlung
Kühlkapazität [kW]	-
Wasserherkunft	Rheinwasser
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	900,135 Mio. m <sup>3</sup> /a
Ableitung des Kühlwassers	Rhein
Kühlwasserkonditionierung	keine
Biozideinsatz	keiner
Regelmäßige Kontrollmessung	keine

**Tabelle 7: Firma 4 (Branche: Chemische Industrie)**

Verwendetes Kühlverfahren	Durchlaufkühlung ohne Ablaufkühlung
Kühlkapazität [kW]	Ca. 65.000
Wasserherkunft	Oberflächenwasser
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	425.000 m <sup>3</sup> /a
Ableitung des Kühlwassers	Oberflächengewässer
Kühlwasserkonditionierung	keine
Biozideinsatz	keiner
Regelmäßige Kontrollmessung	Monatlich (CSB, Phosphor, abfiltrierbare und absetzbare Stoffe) → ext. Labor für Behörde

**Tabelle 8: Firma 5 (Branche: Produktion)**

Verwendetes Kühlverfahren	Verdunstungskühlung und Trockenkühltürme
Kühlkapazität [kW]	5100
Wasserherkunft	Grundwasser
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	394.470 m <sup>3</sup> /a
Ableitung des Kühlwassers	kommunale Kläranlage
Kühlwasserkonditionierung	Nalco 283 → 890 kg Nalco 107 → 6720 kg
Biozideinsatz	Stoßweise: Nalco ST40 (Natriumhypochlorit + Natriumbromid) → 1300 kg
Regelmäßige Kontrollmessung	Monatlich: pH-Wert, Leitfähigkeit, Härte, Kupfer, gelöstes Eisen → Firma Nalco 4mal jährlich: Chlordioxid, Zink, AOX, Leuchtbakterienhemmung → Stadtentwässerungsbetrieb

**Tabelle 9: Firma 6 (Branche: Pharmaindustrie)**

Verwendetes Kühlverfahren	Verdunstungskühlung
Kühlkapazität [kW]	6
Wasserherkunft	Grundwasser zur Nachspeisung des Kühlturms
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	19.700 m <sup>3</sup> /a
Ableitung des Kühlwassers	Kommunale Kläranlage
Kühlwasserkonditionierung	Nalco 3DT265 → ca. 850 kg
Biozideinsatz	keiner
Regelmäßige Kontrollmessung	Monatlich: pH-Wert, Leitfähigkeit, Gesamthärte, Gesamtkeimzahl, Produktgehalt → Eigenüberwachung Monatlich: Legionellen → ext. Labor

**Tabelle 10: Firma 7 (Branche: Galvanik)**

Verwendetes Kühlverfahren	-
Kühlkapazität [kW]	-
Wasserherkunft	Grundwasser
Wassermenge [m <sup>3</sup> /a]	1.091.904 m <sup>3</sup> /a
Ableitung des Kühlwassers	Schluckbrunnen
Kühlwasserkonditionierung	keine
Biozideinsatz	keiner
Regelmäßige Kontrollmessung	Online: pH-Wert, Wassermenge, Temperatur

## 5 Beurteilung der Biozidwirkstoffe aus Sicht der Trinkwasserversorgung

Für eine Beurteilung der Relevanz der in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Biozidwirkstoffe aus Sicht der Trinkwasserversorgung und hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Umwelt sind neben Informationen zu den Einsatzgebieten und den Einsatzmengen sowie zur Stabilität der Verbindungen gegenüber biotischen und abiotischen Abbauvorgängen auch Daten zu human- und ökotoxikologischen Eigenschaften von Bedeutung. In den folgenden Abschnitten sollen daher Literaturinformationen zu den relevanten Stoffeigenschaften der am häufigsten in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Biozidwirkstoffe diskutiert werden.

### 5.1 *Hydrolysestabilität*

**Ozon** ist ein sehr reaktiver Biozid-Wirkstoff und reagiert im Kühlwasserkreislauf schnell ab. Aus diesem Grund ist ein direktes Risiko für die Umwelt durch Ozon nahezu ausgeschlossen. Allerdings entstehen beim Einsatz von Ozon in wässrigen Systemen unerwünschte Nebenprodukte wie Bromat, die dann wieder eine Gefährdung für die Umwelt darstellen können.

Die anorganischen Halogenverbindungen wie **Chlor** oder **Chlordioxid** sind im Umgang und in der Handhabung unkompliziert, einfach einzusetzen und zu dosieren. Die Substanzen sind durch die Reaktionen im Kühlkreislauf schnell verbraucht und stellen so kein direktes Risiko für die Umwelt dar. Lediglich die stabilen Nebenprodukte wie Chlorit, Chlorat oder organische halogenierte Verbindungen (AOX), die sich beim Einsatz von Chlor oder Chlordioxid in wässrigen Systemen bilden können, sind als ein mögliches Umweltrisiko zu betrachten.

**1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin** und **3-Brom-1-chlor-5,5-dimethylhydantoin** (im Folgenden als BCDMH zusammengefasst) sind Halogenabspalter. Es handelt sich um organische Moleküle, die die Halogene durch rasche Hydrolyse bei einem pH-Wert von 7,5 freisetzen. Die Hydrolyseprodukte sind hypochlorige und hypobromige Säure, Chlorid und Bromid sowie das stabile 5,5-Dimethylhydantoin. Durch die schnelle Hydrolyse kann davon ausgegangen werden, dass die Substanzen nicht in der Umwelt auftreten. Allerdings wird für 5,5-Dimethylhydantoin eine Hydrolyse-Halbwertszeit von mehr als 700 Tagen angegeben [35], so dass ein Eintrag in die aquatische Umwelt wahrscheinlich ist.

**Trichlorisocyanursäure** dissoziiert in Wasser rasch zu Isocyanursäure und hypochloriger Säure. Isocyanursäure wiederum ist biologisch abbaubar. Die Hydrolyse von Trichlorisocyanursäure erfolgt jedoch nicht so schnell wie bei den zuvor beschriebenen anorganischen Verbindungen. Unabhängig vom pH-Wert dauert eine komplette Hydrolyse länger als 30 Tage [36]. Durch die langsame Hydrolyse wirkt das Biozid über einen längeren Zeitraum und muss nicht so oft zugegeben werden. Auch eine leichte biologische Abbaubarkeit ist nach OECD-Test 301 C nicht gegeben [37]. Es kann dennoch davon ausgegangen werden, dass trotz einer längeren Hydrolysedauer bei einer korrekten Anwendung der Substanz keine unmittelbare Gefahr für die Umwelt ausgeht. Die Substanz wird stoßweise zugesetzt und ein Eintrag in die Umwelt kann verhindert werden, indem nach einer Stoßbehandlung keine Abflutung unmittelbar in den Tagen nach der Zugabe durchgeführt wird. Die bei der Anwendung von Trichlorisocyanursäure entstehende Isocyanursäure ist biologisch in 8 Stunden zu 100% abbaubar [38]. Sie stellt daher kein direktes Risiko für die Umwelt dar. Allerdings kommt es auch beim Einsatz von Trichlorisocyanursäure zur Bildung von Nebenprodukten aus den Reaktionen mit dem freigesetzten Chlor.

Auch die Isothiazolinon-Mischung **Kathon** (Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on) wird als Biozid in Kühlwasserkreisläufen verwendet. Für eine optimale Wirkung ist es wichtig, dass die Mischungskomponenten in einem Verhältnis von 3:1 eingesetzt werden. Isothiazolinone hydrolysieren relativ langsam, so dass die Dauer ihrer Wirkung zeitverzögert einsetzt und eine längere Wirkdauer ermöglicht wird. Bei 7 °C und einem pH-Wert von 4 dauert die vollständige Hydrolyse 100 Tage, bei einem pH-Wert von 8 83 Tage und bei einem pH-Wert von 11 nur noch 8,2 Tage [39]. Als Hydrolyseprodukte werden N-Methylmalonsäure, Malonsäure und Malonamidsäure beschrieben [40]. Im OECD-Test 302B wurde in 48 Stunden eine Abbaubarkeit von 97% bei einer Konzentration von 6 mg/L ermittelt [41]. Auch in einer Laborkläranlage wurde 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on nahezu vollständig abgebaut [41]. Zudem wurde eine Sorption an Klärschlamm festgestellt [34].

Die Stabilität von **2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid (DBNPA)** in Wasser hängt sehr stark vom pH-Wert ab. Während die Hydrolyse bei 25 °C bei einem pH-Wert von 6 etwa 155 Stunden dauert, sind es bei einem pH-Wert von 7,3 nur noch 8,8 Stunden und bei einem pH-Wert von 9 ist die Substanz nach 0,34 Stunden hydrolysiert [13, 22]. Als Hydrolyseprodukte werden Dibromacetonitril, Dibromacetamid, Dibromessigsäure und Monobromnitrilo-

propionamid genannt. Bei einem OECD 301B-Test wurde nach 28 Tagen ein Abbau von 78% erreicht [42].

Auch **Bronopol** kann in wässrigen Lösungen hydolysieren, wobei die notwendigen Zeiten – abhängig vom pH-Wert und der Temperatur – deutlich länger sind als bei DBNPA. Die folgende Tabelle fasst einige Literaturdaten zusammen.

**Tabelle 11: Abbauverhalten von Bronopol (Ausgangskonzentration 300 mg/L) [43]**

pH-Wert	Temperatur [°C]	Halbwertszeit
4	22-25	≥ 5 Jahre
4	40	2 Jahre
4	60	2 Wochen
6	40	4 Monate
6	60	≤ 2 Tage
8	40	8 Tage
8	60	≤ 1Tag

## 5.2 Toxikologische Daten

Für eine Beurteilung der Auswirkungen des Auftretens von Biozidwirkstoffen in der Umwelt sind vor allem Daten zu ökotoxikologischen Wirkungen von Bedeutung. Dabei darf nicht vergessen werden, dass Biozide in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt werden, um das Wachstum von unerwünschten Mikroorganismen zu vermeiden bzw. um die Organismen abzutöten. Aus diesem Grund müssen wirksame Biozide auch eine entsprechend hohe Ökotoxizität aufweisen.

Detailinformationen zu den ökotoxikologischen Daten der häufig in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Biozidwirkstoffe sind im Anhang zusammengestellt. Die folgende Tabelle gibt einen stark vereinfachenden Überblick hinsichtlich der Ökotoxizität der wichtigsten Stoffe. Eine Substanz wurde als sehr toxisch eingestuft, wenn ihr LC<sub>50</sub>-Wert in mindestens einem Experiment als < 1 mg/L bestimmt wurde und als toxisch, wenn der LC<sub>50</sub>-Wert zwischen 1

und 10 mg/L lag. Der LC<sub>50</sub>-Wert beschreibt die Konzentration, bei der mindestens 50% einer Testpopulation geschädigt werden.

**Tabelle 12: Zusammenfassung der ökotoxikologischen Daten**

Substanzname	Ökotoxizität
Chlor	sehr toxisch
Chlordioxid	sehr toxisch
Natriumhypochlorit	toxisch
Trichlorisocyanursäure	sehr toxisch
BCDMH	sehr toxisch
Ozon	sehr toxisch
DBNPA	sehr toxisch
Bronopol	sehr toxisch
Isothiazolinone	sehr toxisch
QAV	sehr toxisch
Glutardialdehyd	toxisch

Zur Beurteilung der akuten toxikologischen Relevanz von Chemikalien für die menschliche Gesundheit werden häufig Tests zur direkten Toxizität an Säugetieren (Mäuse, Ratten, Kaninchen) durchgeführt. Darüber hinaus werden zur Beurteilung der Gefahren durch eine längerfristige Exposition verschiedene Gentoxizitäts- oder Mutagenitätstests eingesetzt. Typische Beispiele sind der Ames-Test oder der umu-Test. Die Ergebnisse einer umfangreichen Literaturrecherche sowohl zu den akuten Tests als auch zu den Gentoxizitätstests sind im Anhang zusammengestellt.

Die Ergebnisse sind insgesamt uneinheitlich: Für alle betrachteten Substanzen werden akute Wirkungen erst bei Konzentrationen angezeigt, die über den Dosierungen liegen, die üblicherweise in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt werden, und sogar sehr weit über den Konzentrationen, die in der Umwelt zu erwarten sind. Die Gentoxizitätstests hingegen ergeben für manche Stoffe bereits bei deutlich niedrigeren Konzentrationen Hinweise auf eine mutagene und krebserzeugende Wirkung.

### 5.3 Zusammenfassende Beurteilung

In den folgenden Tabellen sind die Vor- und Nachteile der einzelnen Biozid-Wirkstoffe, insbesondere auch aus Sicht der Trinkwasserversorgung, zusammengefasst.

**Tabelle 13: Vor- und Nachteile von Ozon**

Vorteile	Nachteile
Einfache Erzeugung vor Ort	Hohe Investitionskosten
Zerfall/Abreaktion innerhalb kürzester Zeit	Nicht überschaubare Reaktionsprodukte
Kostengünstig im Betrieb	Erreicht aufgrund kurzer Lebensdauer eventuell nicht alle Bereiche der Anlage
Geringes Risiko für Arbeiter	Unspezifische Oxidation
Effektive Zerstörung der Lebensfunktion durch Oxidation	Toxisch gegenüber allen aquatischen Lebewesen
Hohe Toxizität gegenüber Zielorganismen	Möglicherweise Angriff der Materialien
	Keine Verwendung bei bromidhaltigen Wässern

Der Einsatz von **Ozon** bringt vor allem in großen Anlagen deutliche Vorteile durch seine Effektivität, die geringen laufenden Kosten und das relativ geringe Risiko. Allein die hohen Investitionskosten und die Reaktionsprodukte sind von größerem Nachteil bei der Nutzung von Ozon als Biozid. Ozon selbst wird auch in einem Havariefall kein Risiko für die Umwelt darstellen, da es sehr schnell abreagiert. Problematisch sind die Reaktionsprodukte. Deswegen ist im Normalbetrieb auf jeden Fall eine Abflutung in eine Kläranlage vorzunehmen. Auf die Nutzung von Ozon bei Wässern mit erhöhten Bromidgehalten ist aufgrund der möglichen Bromatbildung zu verzichten.

**Tabelle 14: Vor- und Nachteile von Chlor**

Vorteile	Nachteile
Effektive Wirkung durch Oxidation	Hohe Investitionskosten
Geringe laufende Kosten (kostengünstig)	AOX als mögliche Reaktionsprodukte
Erzeugung vor Ort (verschiedene Optionen)	Erreicht durch kurze Lebensdauer möglicherweise nicht alle Teile der Anlage
Hohe Toxizität gegenüber Zielorganismen	Unspezifische Oxidation
Abreaktion innerhalb kürzester Zeit	Möglicherweise Angriff der Materialien

Ähnliche Aussagen lassen sich für **Chlor** treffen. Genauso wie Ozon ist Chlor durch seine unspezifische Oxidation ein sehr effektives Biozid, aber auch ein Risiko für die Materialien

in der Anlage und nicht ungefährlich für andere Organismen. Die Reaktionsprodukte, die über den Parameter AOX erfasst werden, stellen für die Umwelt ein erhebliches Risiko dar, da sie meistens schlecht abbaubar sind und eventuell bioakkumulieren können.

**Tabelle 15: Vor- und Nachteile von Natriumhypochlorit**

Vorteile	Nachteile
Sehr einfache Handhabung	Platzbedarf bei Lagerung + Logistik
Unkompliziert zu dosieren	Unspezifisch
Zeitversetzte Umsetzung	AOX als Reaktionsprodukte
Effektiv durch Oxidation	Unspezifische Oxidation
Toxisch gegenüber Zielorganismen	Möglicherweise Angriff auf Materialien
Relativ günstig in der Anschaffung	
Keine Investitionskosten	

Bei mittelgroßen Anlagen stellt Natriumhypochlorit eine gute Alternative dar. Die Substanz wird erst im Wasser aktiviert, so dass durch die etwas zeitversetzte Wirkung auch Teile in der Anlage erreicht werden, die weiter vom Zugabeort entfernt liegen. Dieser Umstand und die einfache sichere Handhabung haben dazu geführt, dass Natriumhypochlorit zu den meist genutzten Bioziden in Kühlwassersystemen gehört. Allerdings fallen auch bei der Nutzung von Natriumhypochlorit halogenorganische Verbindungen als Reaktionsprodukte an. Außerdem kann auch hier Korrosion in der Anlage auftreten.

**Tabelle 16: Vor- und Nachteile von Chlordioxid**

Vorteile	Nachteile
Oxidative Wirkung	Weniger reaktiv als Chlor
Vor Ort Erzeugung	Genauso gefährlich wie Chlor
Toxisch gegenüber Zielorganismen	Deutlich flüchtiger
Schnelle Hydrolyse	Lange Kontaktzeit nötig
Keine halogenierten Reaktionsprodukte	
Relativ geringe Kosten	
Im Alkalischen effektiver als Chlor	

Chlordioxid wird häufig als weniger gefährlich für die Umwelt eingestuft. Beim Einsatz bilden sich keine halogenorganischen Nebenprodukte. Allerdings ist Chlordioxid gegenüber den Zielorganismen deutlich weniger effektiv als Chlor, so dass für eine effektive Wirkung

eine Kontaktzeit von mindestens 30 Minuten vorliegen muss. Im alkalischen Milieu ist Chlordioxid jedoch effektiver als Chlor. Die Hydrolysezeit ist für Chlordioxid ebenfalls so kurz, dass kein unmittelbares Risiko für die Umwelt besteht.

**Tabelle 17: Vor- und Nachteile von BCDMH**

Vorteile	Nachteile
Unkomplizierte Zugabe (Filtration)	Halogenierte Reaktionsprodukte
Zeitliche versetzte Freisetzung	Nicht kostengünstig
Wirkung 10-20 mal stärker als bei anderen Chlorabspaltern	Hydrolyseprodukt schwer biologisch abbaubar
Effektiv gegenüber Zielorganismen	

Ein Vorteil von BCDMH ist, dass die Substanz einfach durch eine Filtration über die feste Substanz dosiert werden kann. Die Substanz hydrolysiert im Wasserstrom und kann so an verschiedenen Stellen im System wirken. Das Hydrolyseprodukt 5,5-Dimethylhydantoin ist sehr schwer biologisch abbaubar und adsorbiert auch sehr schlecht. Da Chlor als reaktive Spezies auftritt, kommt es auch beim Einsatz von BCDMH zur Bildung halogener Verbindungen. Die Herstellungskosten von BCDMH sind im Vergleich zu den anderen oxidativen Bioziden höher. Sollte es zu einem Havariefall kommen, ist das Risiko für die Umwelt bei BCDMH höher einzuschätzen als bei den anderen Bioziden.

**Tabelle 18: Vor- und Nachteile von Trichlorisocyanursäure**

Vorteile	Nachteile
Geringe Investitionskosten	Langsame Hydrolyse (Freisetzung)
Leichte Handhabung/Dosierung	Nicht leicht biologisch abbaubar
Cyanursäure verhindert Chlorverlust durch UV-Strahlung	Nicht kostengünstig
Effektiv gegen Zielorganismen	

Trichlorisocyanursäure ist nur für kleine Anlagen mit offenen Kühltürmen eine gute Alternative. Hier kommen die Vorteile der einfachen Handhabung und Dosierung sowie die Verminderung des Chlorverlustes durch die ultraviolette Strahlung zum Tragen. Im Gegensatz dazu stehen die sehr langsame Freisetzung der reaktiven Spezies sowie die schlechte biologische Abbaubarkeit. Es ist zu beachten, dass es im Falle einer Havarie durch die genannten Eigenschaften zu nicht unerheblichen Gefahren für die umgebende Umwelt kommen kann.

**Tabelle 19: Vor- und Nachteile der Biozidmischung Kathon**

Vorteile	Nachteile
Sehr effektiv	Nicht leicht biologisch abbaubar
Geringe Konzentrationen	Bioakkumulierend
Einfache Handhabung	Schlecht hydrolysierbar

Das Gemisch der beiden Isothiazolinone MI und CMI im Verhältnis von 3:1 gehört zu den wichtigsten nicht-oxidativen Bioziden. Es ist schon in geringen Konzentrationen sehr effektiv. Im Falle einer Havarie ist – je nach aktueller Substanzkonzentration im Kühlwasser – von einer erheblichen Beeinträchtigung der aquatischen Umwelt auszugehen.

**Tabelle 20: Vor- und Nachteile von Glutardialdehyd**

Vorteile	Nachteile
Effektiv durch Denaturierung von Proteinen	Geringere Wirksamkeit
Leicht biologisch abbaubar	Höhere Konzentrationen nötig (Kosten)
Ungefährlicher für höhere aquatische Lebewesen	
Einfache Handhabung/Dosierung	

Glutardialdehyd ist leicht biologisch abbaubar. Die Substanz ist in einer 70%igen Lösung erhältlich und leicht zu handhaben und zu dosieren. Glutardialdehyd ist zwar ziemlich ungefährlich für höhere aquatische Lebewesen, ist aber in gleicher Weise weniger effektiv gegen die Zielorganismen. Daher müssen bei der Nutzung dieses Biozides deutlich höhere Konzentrationen als bei den anderen Bioziden eingesetzt werden. Durch die relativ geringe Wirksamkeit entstehen jedoch auch nur wenige Nebenprodukte.

**Tabelle 21: Vor- und Nachteile von Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid**

Vorteile	Nachteile
Effektive Wirkung	Nicht leicht biologisch abbaubar
Im Alkalischen wirksam	Relativ teuer
Unkompliziert (Handhabung)	Leistungsabfall durch Schmutz, Öl, Feststoffe
Oberflächenaktiv	Überdosierung führt zu Schaumbildung

Die Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen (QAV) besteht aus vielen verschiedenen Substanzen mit teilweise unterschiedlichen Eigenschaften. Die Handhabung der wachsartigen Mischung ist i. d. R. unkompliziert und ungefährlich. Ein Vorteil der QAV ist

ihre Wirksamkeit im Alkalischen, wo viele andere Biozide nicht mehr effektiv sind. Allerdings sind die Substanzen nicht leicht biologisch abbaubar und relativ teuer. Beim Einsatz der QAV muss eine Überdosierung auf Grund der resultierenden Schaumbildung unbedingt vermieden werden. Ist das Kühlwasser nicht sauber, sind QAV ebenfalls keine gute Option, da sie durch Schmutz, Öl und Feststoffen einen starken Leistungsabfall zeigen. In einem Havariefall ist von einer erheblichen Beeinflussung der Umwelt auszugehen.

**Tabelle 22: Vor- und Nachteile von DBNPA**

Vorteile	Nachteile
Unkomplizierte Lagerung/Handhabung	Hydrolisiert zum Teil rasch
Breitbandbiozid	Toxische Hydrolyseprodukte
Relativ kostengünstig	Moderate Toxizität gegenüber höheren Lebewesen
Sehr effektiv	
Einfache Dosierung	

DBNPA gehört zu den sehr effektiven nicht oxidativen Bioziden. Daher wird es gelegentlich in kleineren Anlagen als Biozid eingesetzt. Es ist wirksam gegen viele verschiedene Lebewesen, so dass DBNPA neben den Kühlwassersystemen auch in anderen Bereichen gerne genutzt wird. Allerdings ist DBNPA empfindlich gegenüber UV-Einstrahlung und Nukleophilen, so dass die Substanz zum Teil innerhalb von Sekunden zersetzt wird. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind teilweise in erheblichem Maße toxisch und auch für den Menschen nicht ungefährlich. DBNPA selbst ist toxisch für höhere Lebewesen und daher sollte auf einen ausreichenden Schutz der Menschen beim Einsatz geachtet werden. In einer kommunalen Kläranlage wird DBNPA schnell mineralisiert. Sollte es allerdings unmittelbar nach der Stoßbehandlung zu einem Havariefall kommen, ist eine Beeinträchtigung der Umwelt durchaus möglich.

**Tabelle 23: Vor- und Nachteile von Bronopol**

Vorteile	Nachteile
Breitbandbiozid	Hydrolysiert rasch
Effektiv	Geringe Stabilität bei höherer Temperatur
Einfache Handhabung	Toxische Hydrolyseprodukte
Relativ kostengünstig	
Schneller Abbau	

Bronopol wird nicht nur in Kühlwasserkreisläufen, sondern auch in vielen anderen Bereichen eingesetzt. Das liegt vor allem an seiner Effektivität, der einfachen Handhabung und dem geringen Preis. Allerdings hydrolysiert Bronopol im alkalischen Bereich sehr schnell und zerfällt in zum Teil toxische Hydrolyseprodukte. Ein weiterer, wichtiger Nachteil von Bronopol ist die geringe Stabilität ab einer Temperatur von 40 °C. Unter den Bedingungen in einer kommunalen Kläranlage ist von einer leichten biologischen Abbaubarkeit auszugehen. Im Vergleich zu DBNPA ist Bronopol für höhere aquatische Lebewesen deutlich weniger toxisch. Sollte Bronopol auf direktem Weg in ein Oberflächengewässer gelangen, ist daher nur von relativ geringen Risiken auszugehen.

## 6 Entwicklung eines Analyseverfahrens für Bronopol

Für die Bestimmung von Bronopol aus Wasserproben sind in der Literatur keine Verfahren beschrieben. Daher wurde ein Analyseverfahren basierend auf einer Festphasenanreicherung und einem anschließenden Nachweis mittels HPLC-MS-MS entwickelt. Die entwickelte Methode wurden genutzt, um erste Informationen zum Vorkommen von Bronopol in der Umwelt und zu seinem Verhalten bei der Ozonung zu erhalten.

### 6.1 Analytik von Bronopol

Versuche zur Anreicherung von Bronopol aus Wasserproben ergaben, dass eine Festphasen-Extraktion über eine Kartusche Strata-X 3 $\mu$ m Polymeric Reversed Phase (200 mg/6 mL) zu den besten Ergebnissen führte. Die Anreicherung erfolgt aus 50 mL Wasserprobe, die zuvor auf einen pH-Wert von ca. 3 angesäuert wird. Vor der Anreicherung der Probe wird die Kartusche mit 5 mL Acetonitril (HPLC-grade) und 10 mL Wasser (HPLC-grade) konditioniert. Anschließend wird die Wasserprobe ohne Unterdruck langsam über die Kartusche geleitet und die Kartusche im Stickstoffstrom mindestens eine halbe Stunde getrocknet. Von der getrockneten Kartusche wird Bronopol mit 10 mL Acetonitril – in drei Schritten mit jeweils 3, 4 und 3 mL Elutionsmittel – eluiert. Die Lösung wird im Stickstoffstrom vorsichtig bis zur Trockne abgeblasen. Der Trockenrückstand wird in 200  $\mu$ L Acetonitril aufgenommen.

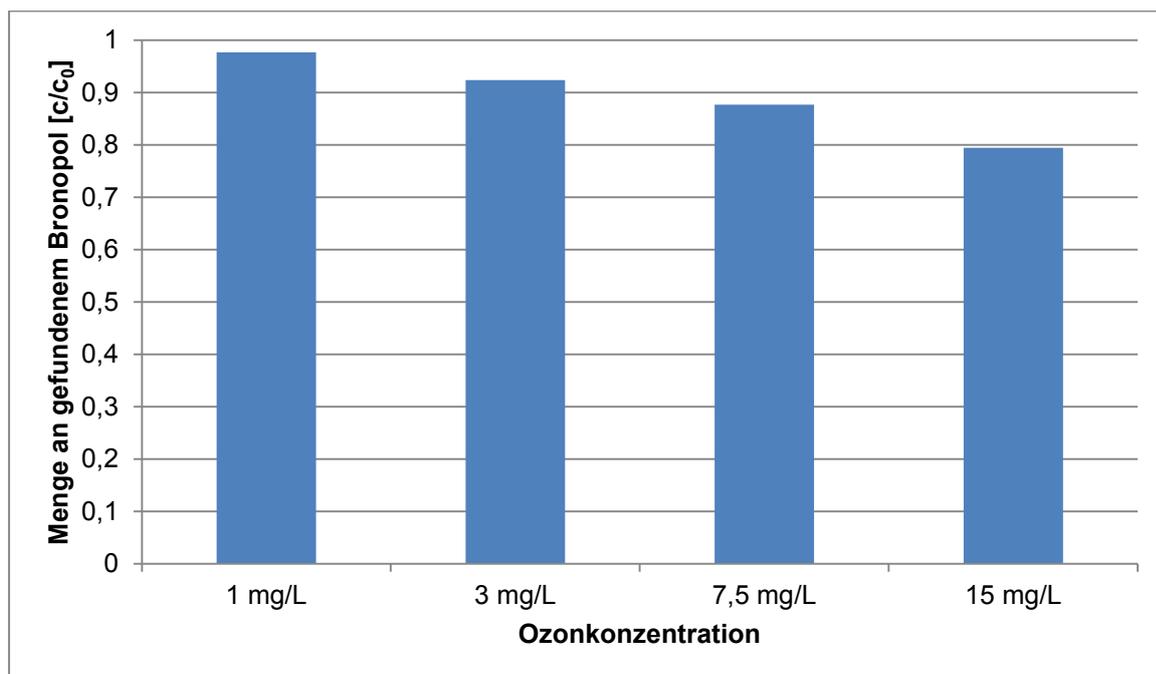
Die Chromatographie erfolgt mittels HPLC über eine HILIC-Säule. Die eingesetzten Laufmittel sind Wasser (HPLC-grade) mit 20 mM Ammoniumformiat sowie eine Mischung aus 1/3 Methanol (HPLC-grade) und 2/3 Acetonitril (HPLC-grade) mit ebenfalls 20 mM Ammoniumformiat. Der Verlauf ist isokratisch bei einer Fließgeschwindigkeit von 220  $\mu$ L/min und einer Mischung aus 95% Organik und 5% Wasser. Die Ofentemperatur wurde bei 30 °C gehalten. Die Detektion erfolgt im MRM-Modus mit den vier Massenübergängen 243,9/78,9, 243,9/167,9, 245,9/80,8 und 245,9/169,9.

Im weiteren Verlauf wurden verschiedene Umweltproben auf Bronopol analysiert. Dazu gehörten der Zu- und Ablauf einer kommunalen Kläranlage sowie Messstellen an Rhein, Donau und Neckar. In keiner der Proben konnte Bronopol nachgewiesen werden.

## 6.2 Ozonungsversuche mit Bronopol

Für den Versuch wurde in Trinkwasser eine Bronopol-Lösung mit einer Konzentration von 1 mg/L bei pH 5 angesetzt. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde Salzsäure verwendet. Mit Hilfe von Ozonstarkwasser mit einer Konzentration von 30 mg/L Ozon wurden fünf verschiedene Ozonkonzentrationen (0 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L, 7,5 mg/L, 15 mg/L) dotiert. Nach Zugabe des Ozons wurden die Glasflaschen dunkel und bei 4 °C für 24 h gelagert.

Die Reaktion wurde durch Ausblasen des Ozons mit Stickstoff beendet. Jeweils 5 mL der Proben wurden wie oben beschrieben angereichert mittels LC-MS gemessen. Der Anteil des nicht umgesetzten Bronopols ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 16: Menge an wiedergefundenem Bronopol nach 24h**

Man sieht, dass nur eine sehr geringe Abnahme der Menge an Bronopol mittels Ozon erreicht werden kann. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Bronopol bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Ozon nicht entfernt werden kann.

## 7 Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen

Ein Betrieb von Kühlwassersystemen im industriellen Bereich ist ohne den Einsatz von Chemikalien nicht möglich. Durch die natürlichen Bestandteile der für die Kühlung genutzten Wässer und die erhöhten Temperaturen würde es ohne Zugabe von chemischen Stoffen rasch zu Korrosionserscheinungen und zum vermehrten Wachstum von Mikroorganismen kommen. Insbesondere die in letzter Zeit vermehrt aufgetretenen Fälle von Legionellenerkrankungen als Folge eines Eintrags über Kühlsysteme in die Umwelt haben auf die bestehende Problematik aufmerksam gemacht.

Während für den Korrosionsschutz eine Reihe von Konditionierungsmitteln und Stabilisierungskemikalien eingesetzt werden, finden zur Vermeidung bzw. zur Bekämpfung von mikrobiellen Belastungen vor allem Biozidprodukte Anwendung. Diese Biozidprodukte enthalten verschiedene Biozidwirkstoffe, für die die Möglichkeit besteht, dass nach der Anwendung ein Eintrag in die aquatische Umwelt und auch in Rohwasserressourcen, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, stattfindet. Die Anwendung des Biozids THPS im Kernkraftwerk Leibstadt in der Schweiz im Jahr 2011 und der Nachweis seines Hydrolyseprodukts THPO im Rhein sind ein aktuelles Beispiel für die möglichen Folgen, die die Verwendung von Bioziden in Kühlwasserkreisläufen für die Trinkwasserversorgung haben kann.

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden aktuelle Informationen zu den am häufigsten in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Biozidwirkstoffen zusammengetragen. Während eine Umfrage bei Behörden und Betreibern von Kühlwassersystemen wenig erfolgreich war, konnten durch eine umfassende Internetrecherche die wichtigsten Chemikalien identifiziert und anhand von Informationen zu Einsatzgebieten, Verbrauchsdaten, physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften sowie human- und ökotoxikologischen Kenndaten hinsichtlich ihrer Relevanz für die Trinkwasserversorgung charakterisiert werden.

Es zeigte sich, in Kühlwasserkreisläufen industrieller Anlagen vor allem anorganische Biozide wie Chlor, Chlordioxid und Ozon zum Einsatz kommen. Diese Stoffe sind i. d. R. hoch wirksam, vergleichsweise günstig und einfach zu beziehen oder vor Ort herzustellen und ihr Einsatz ist mit keinen größeren technischen Schwierigkeiten verbunden.

Aus Sicht der Umwelt bzw. der Trinkwasserversorgung ist der Einsatz der anorganischen Biozidwirkstoffe ebenfalls zunächst als vorteilhaft zu beurteilen. Die Stoffe reagieren rasch und vollständig, so dass i. d. R. keine direkten Rückstände in die Umwelt gelangen.

Allerdings werden bei den ablaufenden Reaktionen sehr häufig Produkte gebildet, die stabil sind und ebenfalls negative Eigenschaften aufweisen. Die Bildung des möglicherweise krebserzeugenden Bromats beim Einsatz von Ozon in bromidhaltigen Wässern ist hierfür ebenso ein Beispiel wie die Bildung von Chlorit, Chlorat oder Perchlorat bei der Verwendung von Chlor oder Chlordioxid.

Organische Biozidwirkstoffe werden vor allem in kleineren Kühlwasserkreisläufen eingesetzt. Hier ist zu unterscheiden zwischen Stoffen, deren Wirkungsweise auf ihrer raschen Hydrolyse und der Freisetzung von Chlor oder Brom beruht (wie die Hydantoine), und Stoffen, die selbst eine biozide Wirkung besitzen (wie die Isothiazolinone oder die quartären Ammoniumverbindungen). Während für die Chlor- oder Bromabspalter im Wesentlichen dieselben Aussagen wie für die anorganischen Biozide gilt, können die organischen Biozide selbst in die Umwelt gelangen, wenn sie in Kühlwasserkreisläufen eingesetzt werden. Allerdings hat die Literaturrecherche ergeben, dass Stoffe wie die Isothiazolinone oder Bronopol selbst auch nur eine eingeschränkte Stabilität unter Umweltbedingungen aufweisen und daher die Gefahr eines Eintrags dieser Stoffe in die Umwelt über Kühlsystemsysteme eher gering ist.

Zusammenfassend lässt sich aus Sicht der Trinkwasserversorgung festhalten, dass aktuell keine akute Gefährdung der Rohwasserressourcen durch den Einsatz von Bioziden oder anderen Chemikalien in Kühlwasserkreisläufen erkannt werden kann. Die derzeit überwiegend eingesetzten Chemikalien sind zu wenig stabil, als dass zu befürchten wäre, dass größere Mengen in den Wasserkreislauf eingetragen werden. Allerdings darf die Bildung unerwünschter Nebenprodukte und deren Eintrag in die aquatische Umwelt in diesem Zusammenhang nicht völlig vernachlässigt werden. Zudem muss davon ausgegangen werden, dass sich die eingesetzten Stoffe und ihre Mengen im Laufe der Zeit verändern. Daher wird es für die Trinkwasserversorgung weiterhin wichtig sein, aktuelle Informationen zu den in Kühlwasserkreisläufen eingesetzten Chemikalien zu erhalten, um diese Stoffe unter besonderer Berücksichtigung der Anforderungen der Trinkwasserversorgung beurteilen und auf mögliche Fehlentwicklungen zeitnah reagieren zu können.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Kernkraftwerk Leibstadt AG (2011): Biozidbehandlung des Hauptkühlwassersystems – Ergebnisse des Überwachungsprogramms ergänzt durch eine chemische Risikoabschätzung für den Rhein. Bericht vom 3. November 2011 (Projekt-Nr. 51'134, Revision 2.1)
- [2] Fleig, M., Brauch, H.-J., Sacher, F., Scheurer, M. (2011): Übersicht und Informationen zu den Schadensfällen am Rhein in den Jahren 2010/2011. ARW-Jahresbericht 2010 67, 53-67
- [3] McDade, J.E., Shepard, C.C., Fraser, D.W., Tsai, T.R., Redus, M.A., Dowdle, W.R. (1977): Legionnaires' disease: Isolation of a bacterium and demonstration of its role in other respiratory disease. N. Engl. J. Med. 297(22), 1197-1203
- [4] Epidemiologisches Bulletin März 2015, Robert-Koch-Institut
- [5] Legionellen und Legionellose; Bundesamt für Gesundheit, Schweiz – Fassung vom März 2009
- [6] Lück, C., Petzold, M., Lück, K., Brockmann, A., Pleischl, S., Exner, M. (2014): Microbiological investigation during an outbreak of legionellosis in Warstein, Germany August 2013. Biospectrum 20, Joint conference DGHM and VAAM 5.-8.10.2014, Dresden, 149
- [7] Maisa, A., Brockmann, A., Renken, F., Lück, C., Pleischl, S., Exner, M., DanielsHaardt, I., Jurke, A. (2015): Epidemiological investigation and case-control study: A Legionnaires' disease outbreak associated with cooling towers in Warstein, Germany, August 2013. Euro Surveill. 20(46). doi: 10.2807/1560-7917.ES.2015.20.46.30064.
- [8] Synthesebericht: Antifoulings und Kühlwassersysteme; Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2002
- [9] Homepage von kernchemie.ch Stand 2012
- [10] Wärmelast Rhein: Studie des Bunds für Umwelt und Naturschutz Deutschland, 2009
- [11] Biozid-Richtlinie (1998): Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.02.1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten. ABl. L 123:1-63 (24.04.1998)
- [12] Verordnung über Biozidprodukte: Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten.
- [13] Holzwarth, G., Balmer, R.G., Soni, L. (1984): The fate of chlorine and chloramines in cooling towers. Water Res. 18, 1421-1427
- [14] Rice, R.G., Wilkes, J.F. (1992): Fundamental aspects of ozone chemistry in recirculating cooling water systems - data evaluation needs. Ozone Science and Engineering 14, 329-365
- [15] Wasel-Nielen, J., Baresel, M. (1997): Kühlwasserbehandlung mit Ozon in der Hoechst AG im Vergleich zu anderen mikrobiziden Verfahren. VGB Kraftwerkstechnik 77, 130-134
- [16] Viera, M.R., Guiamet, P.S., de Mele, M.F.L., Videla, H.A. (1999): Use of dissolved ozone for controlling planctonic and sessile bacteria in industrial cooling systems. International Biodegradation Biodegradation 44, 201-207

- [17] von Gunten, U., Hoigné, J.(1994): Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1234-1242
- [18] Mattila-Sandholm, T., Wirtanen, G., 1992: Biofilm Formation in the Industry: A Review. *Food Reviews International* 8, 573-603
- [19] Körner, B., Krüger, C., Sacher, F., Brauch, H.-J. (2008): Analytische Bestimmung von ausgewählten Hydantoin-Derivaten in der aquatischen Umwelt. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft in Trier
- [20] Krüger, C. (2005): Analytik von Hydantoinen. Praxisarbeit an der Fachhochschule Zittau/Görlitz
- [21] Krzeminski, S.F., Brackett, C.F., Fisher, J. (1975): Fate of microbicidal 3-isothiazolone compounds in environment: modes and rates of dissipation. *Agricultural and Food Chemistry* 23, 1060-1068
- [22] Diehl, M.A., Chapman, J.S. (1999): Association of the biocide 5-chloro-2-methylisothiazol-3-one with *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas fluorescens*. *International Biodeterioration Biodegradation* 44, 191-199
- [23] Rafoth, A., Gabriel, S., Sacher, F., Brauch, H.-J. (2007): Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1164, 74-81
- [24] Flyholm, M.A. (2005): Preservatives in registered chemical products, *Contact Dermatitis* 53, 27-32
- [25] Lange, M., Geier, J. (2005): Inhaltsstoffe von Hautschutz-, Hautreinigungs-, und Hautpflegepräparaten; *Dermatologie in Beruf und Umwelt*, 53, 167-171
- [26] Reregistration Eligibility Decision: Bronopol, Case 2770, United States Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Special Review and Reregistration Division, October 1995, pages 2–3.
- [27] Bronopol, resorcinol, m-cresol and triclosan in the Nordic environment; Verlag Norden; 2007
- [28] Wang, H., Provan, G.J., Helliwell, K. (2002): Determination of bronopol and its degradation products by HPLC; *J. Pharm. Biomed. Anal.* 29, 387-392
- [29] Bryce, D.M., Croshaw, B., Hall, J.E., Holland, V.R., Lessel, B. (1978): The activity and safety of the antimicrobial agent Bronopol; *J. Soc. Cosmet. Chem.* 29, 3-24
- [30] Lian, H.Z., Zhang, W.B., Miao, J., Jiang, Q., Mao, L., Zong, L., Li, L., Wu, X.X., Cheng, R.M. (1997): A study on the stability of bronopol in bronopol lotion by ion-paired reversed-phase high performance liquid chromatography; *J. Pharm. Biomed. Anal.* 15, 667-671
- [31] Klaine, J., Cobb, G., Dickerson, L., Dixon, K., Kendall, R., Smith, E., Solomon, K. (1996): An ecological risk assessment for the use of the biocide, dibromonitripropionamide (DBNPA), in industrial cooling systems; *Environ. Tox. Chem.* 15, 21-30
- [32] Blanchard, F., Gonsior, S., Hopkins (1987): 2,2-Dibrom-3-nitripropionamide (DBNPA) chemical degradation in natural water samples: Experimental evaluation and modelling of competitive pathways. *Water Research* 21(7), 801-807
- [33] DPNPA: Product safety assessment; Dow Chemicals

- [34] Gartiser, S., Urich, E. (2002): Einsatz umweltverträglicher Chemikalien in der Kühlwasser-konditionierung. Forschungsbericht zum UBA-Vorhaben 200 24233, UBA-Texte 70/02
- [35] Anonym, 1994: Biocides in Cooling Water Systems. Consultants in Environmental Sciences Limited by order of the U.K. Department of the Environment, Kent, U.K.
- [36] International Uniform Chemical Information Database. Herausgegeben vom European Chemicals Bureau, Ispra, Italien
- [37] Nikunen, E., Leinonen, R., Kemiläinen, B., Kultamaa, A. (2001): Environmental properties of chemicals, Helsinki, entspricht der schriftlichen Fassung der "Data Bank of Environmental Properties of Chemicals" (EnviChem), Finish Environmental Institute
- [38] EG-Sicherheitsdatenblatt BHM Chemikalienhandel GmbH vom 16.9.2013
- [39] Baltus, C.A.M., Berbee, R.P.M. (1996): Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen. RIZA rapport 96.036, RIZA, Lelystad.
- [40] Krzeminski, S. F., Brackett, C.F., Fisher, J.D. (1975): Fate of microbicidal 3-Isothiazolone compounds in the environment: Products of degradation. Agricultural and Food Chemistry 23, 1068-1975
- [41] Voets, J.P., Pipyn, P., van Lancker, P., Verstraete, W. (1976): Degradation of microbicides under different environmental conditions. J. Appl. Bact. 40, 67-72
- [42] EG-Sicherheitsdatenblatt judo Wasseraufbereitungs GmbH vom 23.11.2009
- [43] Institut für Veterinärpharmakologie und -toxikologie, Schweiz:  
[http://www.vetpharm.uzh.ch/wir/00000005/2517\\_\\_F.htm](http://www.vetpharm.uzh.ch/wir/00000005/2517__F.htm) (Stand 2015)
- [44] On-Line Datenbank der Syracuse Research Cooperation (SRC) (<http://esc.syrres.com>)
- [45] Paulus, W. (1993): Microbicides for the protection of materials. Chapman & Hall, London
- [46] Dictionary of Substances and their Effects (DOSE): Datenbank der Royal Society of Chemistry
- [47] Hazardous Substances Data Base, National Library of Medicine (NLM)
- [48] Roth, L. (2002): Wassergefährdende Stoffe. Loseblattsammlung. ecomed-Verlag, Landsberg
- [49] KBwS, 1998: Dokumentation wassergefährdender Stoffe. Kommission zur Bewertung wassergefährdender Stoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- [50] GESTIS: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Berufs-genossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA) , Sankt Augustin
- [51] Taylor, P.A. (1993): An evaluation of the toxicity of various forms of chlorine to Ceriodaphnia dubia. Environmental Toxicology and Chemistry 12, 925-930
- [52] ECHA: European Chemical Agency
- [53] Wühl-Coutuier, G. (2001): persönliche Mitteilung vom 04.09.2000, Thor GmbH mit Sicherheitsdatenblättern zu Isothiazolinonen.
- [54] Kool, H.J., Hrubec, J. (1986): The influence of an ozone, chlorine and chlorine dioxide treat-ment on mutagenic activity in (drinking) water. Ozone Science and Engineering 8, 217-234
- [55] GENE-TOX: Datenbank der Environmental Protection Agency (EPA), verfügbar über die National Library of Medicine

- [56] RTECS: Register of Toxic Effects of Chemical Substances, National Institut for Occupational Safety and Health, NIOSH
- [57] Natriumhypochlorit. Toxikologische Bewertung Nr. 113, pp. 1-50. Berufsgenossenschaft Chemie, Heidelberg, 1991
- [58] Gartiser, S., Stiene, G. (2000): Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser, UBA Texte 1/00, p. 182. Hydrotox GmbH, Freiburg, Umweltbundesamt, Berlin
- [59] EG-Sicherheitsdatenblatt ICL Industrial Products für BCDMH vom 10.5.2014
- [60] EG-Sicherheitsdatenblatt ICL Industrial Products für DBNPA vom 27.11.2012
- [61] Scribner, H.E., McCarthy, K.L., Moss, J.N., Hayes, A.W., Smith, J.M., Cifone, M.A., Probst, G.S., Valencia, R. (1983): The genetic toxicology of Kathon biocide, a mixture of 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 2-methyl-4-isothiazolin-3-one. Mutation Research 118, 129-152
- [62] Connor, T.H., Tee, P.G., Afshar, M., Connor, K.M. (1996): Mutagenicity of cosmetic products containing Kathon. Environmental and Molecular Mutagenesis 28, 1327-1332
- [63] Sakagami, Y., Yamazaki, H., Ogasawara, N., Yokoyama, H., Ose, Y., Sato, T. (1988): The evaluation of genotoxic activities of disinfectants and their metabolites by umu test. Mutation Research 209, 155-160
- [64] Heini, M. (2001): persönliche Mitteilung vom 08.05.2001, Drew Ameroid Deutschland GmbH mit Sicherheitsdatenblatt zu Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat

## 9 Anhang

### 9.1 Versendetes Anschreiben mit Fragebogen

Sehr geehrte Damen und Herren,

Die Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein ist ein internationaler Zusammenschluss von über 70 Wasserversorgungsunternehmen im Einzugsgebiet des Bodensees und des Rheins. Ihre Mitgliedswerke versorgen in diesem Gebiet täglich mehr als 10 Millionen Menschen mit Trinkwasser bester Qualität.

Die AWBR ist ein politisch und wirtschaftlich unabhängiger Interessenverband. Die AWBR fördert auf nationaler und internationaler Ebene Bestrebungen und Maßnahmen, die darauf gerichtet sind, die Reinheit der Oberflächengewässer zu erhalten und Gefahren für die öffentliche Wasserversorgung abzuwenden und zu beseitigen. Dadurch soll erreicht werden, dass auch in Zukunft jederzeit einwandfreies Trinkwasser in ausreichenden Mengen abgegeben werden kann.

In einem aktuellen Forschungsvorhaben beschäftigt sich die AWBR mit den Risiken, die aus dem Einsatz von Bioziden oder anderen Chemikalien in Kühlwasserkreisläufen für Wasserversorgungsunternehmen entstehen können. In diesem Zusammenhang lassen wir Ihnen einen Fragebogen zukommen und bitten Sie, unsere Forschung zu unterstützen, indem Sie die Fragen beantworten.

Ziel des Forschungsvorhabens ist es einen besseren Überblick über die derzeit eingesetzten Chemikalien zu gewinnen und diese aus Sicht der Trinkwasserversorgung zu beurteilen. Es geht dabei um eine Einschätzung der genutzten Chemikalien, nicht um eine Beurteilung von Gefährdungen durch einzelne Unternehmen.

Die Datenerhebung steht im Zusammenhang mit einer Promotion und soll als Grundlage für den weiteren Projektverlauf dienen. Deswegen möchten wir Sie bitten, die Fragen so ausführlich und genau wie möglich zu beantworten.

Die gesammelten Daten werden natürlich anonymisiert bearbeitet und nicht weiter verbreitet. Sie werden lediglich zum Anfertigen der Dissertation und der dazugehörigen Forschungsberichte genutzt.

Im Falle von Fragen oder Unklarheiten können Sie sich jederzeit an Frau Julia Scharf (0721 9678185, [julia.scharf@tzw.de](mailto:julia.scharf@tzw.de)) wenden.

Wir hoffen auf Ihre Unterstützung.

Mit freundlichen Grüßen

**ARBEITSGEMEINSCHAFT WASSERWERKE  
BODENSEE-RHEIN**

Klaus Rhode  
Geschäftsführer

Betreiberfirma	Branche															
<p><b>1. Verwendetes Kühlverfahren</b></p> <p>Durchlaufkühlung ohne Ablaufkühlung <span style="float: right;"><input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/></span></p> <p>Durchlaufkühlung mit Ablaufkühlung <span style="float: right;"><input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/></span></p> <p>Umlaufkühlung mit offenem Kühlkreislauf (Verdunstungskühlung) <span style="float: right;"><input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/></span></p> <p>Umlaufkühlung mit geschlossenem Kühlkreislauf (Trockenkühltürme) <span style="float: right;"><input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/></span></p> <p><b>2. Kühlkapazität in kW</b></p> <div style="border: 1px solid black; height: 30px; width: 100%;"></div> <p><b>3. Wasserherkunft</b></p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Oberflächenwasser</td> <td style="width: 50%;"><input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/></td> <td style="width: 20%; text-align: right;">m<sup>3</sup>/a</td> </tr> <tr> <td>Grundwasser</td> <td><input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/></td> <td style="text-align: right;">m<sup>3</sup>/a</td> </tr> <tr> <td>Sonstige Quellen</td> <td><input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/></td> <td style="text-align: right;">m<sup>3</sup>/a</td> </tr> </table> <p><b>4. Ableitung des Kühlwassers</b></p> <p>Ableitung in Oberflächengewässer <span style="float: right;"><input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/></span></p> <p>Ableitung in kommunale Kläranlage <span style="float: right;"><input style="width: 40px; height: 20px;" type="text"/></span></p> <p>Sonstige Verwendung <span style="float: right;"><input style="width: 400px; height: 30px;" type="text"/></span></p> <p><b>5. Kühlwasserkonditionierung</b></p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 40%;">nein</td> <td style="width: 10%;"><input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/></td> <td style="width: 50%;"></td> </tr> <tr> <td>ja</td> <td><input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/></td> <td>siehe Tabelle (s. Seite 3)</td> </tr> </table>		Oberflächenwasser	<input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/>	m <sup>3</sup> /a	Grundwasser	<input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/>	m <sup>3</sup> /a	Sonstige Quellen	<input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/>	m <sup>3</sup> /a	nein	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>		ja	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	siehe Tabelle (s. Seite 3)
Oberflächenwasser	<input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/>	m <sup>3</sup> /a														
Grundwasser	<input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/>	m <sup>3</sup> /a														
Sonstige Quellen	<input style="width: 100%; height: 20px;" type="text"/>	m <sup>3</sup> /a														
nein	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>															
ja	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	siehe Tabelle (s. Seite 3)														



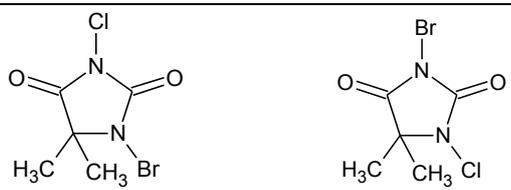
## 9.2 Kontaktierte Firmen

Firma	Adresse	Rückmeldung?
Erismann	Hafenstraße 19, 79206 Breisach	Nein
Constellium	Landeskommissärstraße 16, 76829 Landau	Nein
Jungbunzlauer Ladenburg GmbH	Dr. Albert Reimann-Strasse 18, 68526 Ladenburg	Nein
Härtere HAUCK GmbH	Walter-Freitag-Straße 25, 42899 Remscheid	Nein
Marlener Metallverarbeitung GmbH	Zunftstrasse 9, 77694 Kehl-Marlen	Nein
<b>Koehler Kehl GmbH</b>	<b>Bremenwörtstr. 4, 77694 Kehl</b>	<b>Ja</b>
<b>RMA Kehl GmbH &amp; Co. KG</b>	<b>Oststraße 17, 77694 Kehl</b>	<b>Ja</b>
BSW Stahl-Nebenprodukte GmbH	Graudenzer Straße 33, 77694 Kehl am Rhein	Nein
Raiffeisen Krafftutterwerk (RKW) Kehl	Weststr. 29 77694 Kehl	Nein
Badische Stahlwerke GmbH	Graudenzer Straße 45, 77694 Kehl am Rhein	Nein
Friedmann Stahltechnik GmbH	Industriestraße 2, 77839 Lichtenau-Grauelsbaum	Nein
Dow AgroSciences GmbH	Im Rheinfeld 7, 76437 Rastatt	Nein
<b>MiRO Mineraloelraffinerie, Oberrhein GmbH &amp; Co. KG</b>	<b>Nördliche Raffineriestr. 1, 76187 Karlsruhe</b>	<b>Ja</b>
<b>Mercedes-Benz Werk Wörth</b>	<b>Daimlerstraße 1, 76744 Wörth (Rheinland-Pfalz)</b>	<b>Ja</b>
Papierfabrik Palm GmbH & Co. KG	Neukochen 10, 73432 Aalen	Nein
Europack GmbH	Am Oberwald 6, 76744 Wörth am Rhein	Nein
ThyssenKrupp Metallcenter	Am Oberwald 1, 76744 Wörth	Nein
BAVAK Bauschutt- und Holz- Verwertungs-Anlage Karlsruhe GmbH	Nördliche Raffineriestraße 10, 76187 Karlsruhe	Nein
Nolte SE	Konrad-Nolte-Straße 20, 76726 Germersheim	Nein
EnBW Energie Baden-Württemberg AG	Durlacher Allee 93, 76131 Karlsruhe	Nein
Salzgitter Mannesmann Stahlhandel GmbH	Am Rheinkai 30, 73207 Plochingen	Nein
ROHR Bagger GmbH	Rotterdam Str. 15, 68219 Mannheim	Nein
TIB Chemicals AG	Mühlheimer Straße 16-22, 68219 Mannheim	Nein
REMONDIS SE & Co. KG	Brunnenstr. 138, 44536 Lünen	Nein
Voigt & Schweitzer Bruchsal GmbH & Co. KG	Industriestraße 68, 76646 Bruchsal	Nein
<b>Großkraftwerk Mannheim Aktiengesellschaft</b>	<b>Marguerrestraße 1, 68199 Mannheim</b>	<b>Ja</b>
Theo Steil GmbH	Inselstraße 17, 67065 Ludwigshafen	Nein
BASF SE	Carl-Bosch-Straße 38, 67063 Ludwigshafen	Nein
<b>MTU Friedrichshafen GmbH</b>	<b>Maybachplatz 1, 88045 Friedrichshafen</b>	<b>Ja</b>
Sauerstoffwerk Friedrichshafen GmbH	Colsmanstraße 11, 88045 Friedrichshafen	Nein
ifm electronic gmbh	Friedrichstr. 1, 45128 Essen	Nein
Liebherr-Aerospace Lindenberg GmbH	Pfänderstrasse 50-52, 88161 Lindenberg/Allgäu	Nein
MWS Friedrichshafen GmbH	Colsmanstraße 25, 88045 Friedrichshafen	Nein
<b>Kernkraftwerk Leibstadt AG</b>	<b>CH-5325 Leibstadt</b>	<b>Ja</b>
SE Kunststoffverarbeitung GmbH & Co. KG	Kanalstraße 17, 88085 Langenargen	Nein
Cooperstandard	Bregenzer Strasse 133, 88131 Lindau	Nein
<b>Phoenix Mecano Management AG</b>	<b>Lindenstraße 23, CH-8302 Kloten</b>	<b>Ja</b>
Ladegast GmbH	Am Dachsberg 4, 78479 Reichenau	Nein

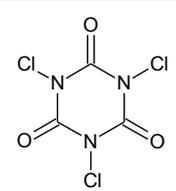
<b>Georg Fischer AG</b>	<b>Amsler-Laffon-Strasse 9, CH-8201 Schaffhausen</b>	<b>Ja</b>
<b>Cilag AG</b>	<b>Hochstrasse 201, CH-8205 Schaffhausen</b>	<b>Ja</b>
hanhartholz ag	Basadingerstr. 48, CH-8253 Diessenhofen	Nein
Feinwerktechnik hago GmbH	Unter Greut 4, 79790 Küssaberg	Nein
MKT Metall- und Kunststofftechnik GmbH	Unter Greut 9, 79790 Küssaberg	Nein
Metallbau Thoma	Industriestraße 6, 79801 Hohentengen	Nein
Günthart & Co. KG	Hauptstraße 37, 79801 Hohentengen	Nein
<b>SENSOPLAN GmbH</b>	<b>Gewerbestr. 6, 79801 Hohentengen a.H.</b>	<b>Ja</b>
Normpack GmbH	Unter Greut 3, 79090 Küssaberg	Nein
Tröndle GmbH	Zwischen den Rainen 4, 79790 Rheinheim	Nein
Cellpack AG	Anglikerstrasse 99, CH-5612 Villmergen	Nein
Cellpack Electrical Products	Carl-Zeiss-Straße 20, 79761 Waldshut-Tiengen	Nein
Bircher ProcessControl AG	Wiesengasse 20, CH-8222 Beringen	Nein
Rüde GmbH	Haseläckerweg 3, 79725 Laufenburg	Nein
<b>W. Dimer GmbH</b>	<b>Haseläckerweg 4, 79725 Laufenburg</b>	<b>Ja</b>
Merk Process	Lippersmatt 2, 79725 Laufenburg	Nein
Imerys Fused Minerals Murg GmbH	Ferroweg 1, 79725 Laufenburg	Nein
<b>vamepro GmbH</b>	<b>Gewerbestrasse 4, 79804 Dogern</b>	<b>Ja</b>
Global Safety Textiles GmbH	Höllsteiner Straße 25, 79689 Maulburg	Nein
Umicore AG & Co. KG in Rheinfelden	Untere Kanalstraße 3, 79618 Rheinfelden	Nein
OTTO SUHNER AG	Industriestrasse 10, CH-5242 Lupfig	Nein
Ballon-AS GmbH	Trottäcker 75, 79713 Bad Säckingen	Nein
Alunova Recycling GmbH	Rotfluhstraße 18, 79713 Bad Säckingen	Nein
ADRIANS Papier GmbH	Rotfluhstrasse 6, 79713 Bad Säckingen	Nein
Schwarzwald-Eisenhandel GmbH & Co.KG	Carl-Benz-Strasse 11, 77933 Lahr	Nein
<b>Rheinfelden Carbon GmbH &amp; Co KG</b>	<b>Postfach 18 07, 79608 Rheinfelden</b>	<b>Ja</b>
<b>Evonik Treibacher GmbH</b>	<b>Auer-von-Welsbach-Strasse 1, 9330 Althofen</b>	<b>Ja</b>
ROTZINGER AG	Rinaustrasse 30, CH-4303 Kaiseraugst	Nein
Dürr Aktiengesellschaft	Carl-Benz-Strasse 34, 74321 Bietigheim-Bissingen	Nein
ALWER Pharma AG	Hardstrasse 111, CH-4127 Birsfelden	Nein
Rota Yokogawa GmbH & Co. KG	Rheinstr. 8, 79664 Wehr	Nein
Conductix-Wampfler GmbH	Rheinstrasse 27 + 33, 79576 Weil am Rhein	Nein
Stahlbau Lang GmbH	Am Bahnhof 4, 79591 Eimeldingen	Nein
Designschmiede Barth	Unter Greut 1a, 79790 Küssaberg	Nein

### 9.3 Eigenschaften ausgewählter Substanzen

- **1-Brom-3-chlor- und 3-Brom-1-chlor-5,5-dimethylhydantion (BCDMH)**

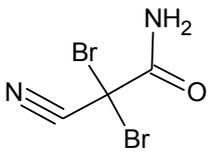
Summenformel	$C_5H_6BrClN_2O_2$
Strukturformeln	
Synonyme	1(3)-Brom-3(1)-chlor-5,5-dimethylimidazolidin-2,4,dion
CAS-Nummern	16079-88-2 und 126-06-7
Molekulargewicht	241,5 g/mol
Form	Pulver, feinkristallin
Farbe	Weiß bis gelblich
Geruch	Charakteristisch nach Chlor
Löslichkeit	1,5 g/L bei 25 °C in Wasser <sup>[37]</sup> Löslich in Aceton Nicht löslich in Ethanol und Chloroform
Schmelzpunkt	160 °C <sup>[37]</sup>
Henry-Koeffizient	7701 (Pa·m <sup>3</sup> )/mol <sup>[37]</sup>
Log P <sub>ow</sub>	0,35 <sup>[37]</sup>

- **Trichlorisocyanursäure**

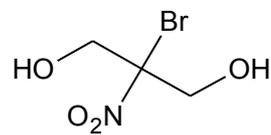
Summenformel	$C_3Cl_3N_3O_3$
Strukturformel	
Synonyme	1,3,5-Trichloro-2,4,6-triazintron, Trichlorocyanuric acid
CAS-Nummer	87-90-1
Molekulargewicht	232,41 g/mol
Form	Pulver
Farbe	Hellgelb
Geruch	Beißend

Löslichkeit	12 g/L in Wasser bei 25 °C <sup>[44]</sup>
Schmelzpunkt	225-230 °C <sup>[36]</sup>
Henry-Koeffizient	$6,27 \cdot 10^{-6}$ (Pa*m <sup>3</sup> )/mol bei 25°C <sup>[44]</sup>
Log P <sub>ow</sub>	0,94 <sup>[44]</sup>

- **2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid**

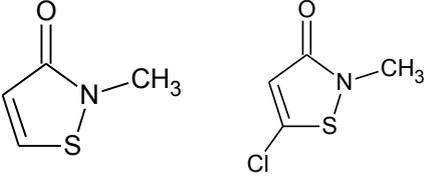
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Strukturformel	
Synonyme	2,2-Dibromcyanacetamid, 2,2-Dibrom-2-cyanacetamid, 2,2-Dibrom-2-carbamoylacetonitril, DBNPA
CAS-Nummer	10222-01-2
Molekulargewicht	241,87 g/mol
Form	Kristallines Pulver
Farbe	Weiß
Geruch	Spezifisch
Löslichkeit	15 g/L in Wasser bei 25 °C <sup>[44]</sup>
Schmelzpunkt	123-125°C <sup>[45]</sup>
Henry-Koeffizient	$6,24 \cdot 10^{-9}$ (Pa*m <sup>3</sup> )/mol <sup>[44]</sup>
Log P <sub>ow</sub>	6,1 <sup>[37]</sup>

- **2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol**

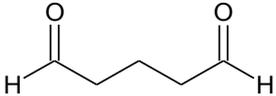
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrNO <sub>4</sub>
Strukturformel	
Synonyme	Bronopol, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol
CAS-Nummer	52-51-7
Molekulargewicht	199,99 g/mol
Form	Kristallin
Farbe	Beige
Geruch	-
Löslichkeit	250 g/L in Wasser bei 22 °C <sup>[46]</sup>
Schmelzpunkt	130 °C <sup>[37]</sup>
Siedepunkt	151,7 °C <sup>[37]</sup>

Henry-Koeffizient	-
Log P <sub>ow</sub>	0,18 bei 25 °C <sup>[37]</sup>

- **5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMI) und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MI)**

Summenformeln	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClNOS und C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NOS
Strukturformeln	
Synonyme	Produktnamen des 3:1 Gemisches: z. B. Kathon (5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on wird nicht allein in Verkehr gebracht)
CAS-Nummer	26172-55-4 & 2682-20-4
Molekulargewicht	149,59 g/mol und 115,15 g/mol
Form	Pulver
Farbe	Weiß
Geruch	-
Löslichkeit	>5 g/L in Wasser <sup>[36]</sup>
Schmelzpunkt	50-55 °C <sup>[36]</sup>
Henry-Koeffizient	-
Log P <sub>ow</sub>	0,71-0,75 bei 20 °C <sup>[36]</sup>

- **Glutardialdehyd**

Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Strukturformel	
Synonyme	Pentan-1,5-dial, Glutaraldehyd, Pentandial
CAS-Nummer	111-30-8
Molekulargewicht	100,12 g/mol
Form	70%ige Lösung: flüssig
Farbe	Klar
Geruch	-
Löslichkeit	167 g/L in Wasser bei 25 °C <sup>[44]</sup>
Schmelzpunkt	-14 °C <sup>[47]</sup>
Zersetzung	187 °C <sup>[48]</sup>

Henry-Koeffizient	0,0111 (Pa*m <sup>3</sup> )/mol bei 25 °C <sup>[44]</sup>
Log P <sub>ow</sub>	-1,142 <sup>[37]</sup>

- **Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid (QAV)**

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> CIN-R (R=C <sub>8</sub> ...C <sub>18</sub> )
Synonyme	Benzalkonium chloride, N-Alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammonium chloride
CAS-Nummern	8001-54-5, 68391-01-5, 68424-85-1
Molekulargewicht	-
Form	Wachsartig, schmilzt zu klarer Lösung
Farbe	Hellgelb
Geruch	-
Löslichkeit	>10 g/L in Wasser bei 20 °C <sup>[49]</sup>
Schmelzpunkt	29-34 °C <sup>[50]</sup>
Siedepunkt	80-150 °C <sup>[45]</sup>
Henry-Koeffizient	-
Log P <sub>ow</sub>	-

## 9.4 Ökotoxikologische Daten

- **Chlor**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Lepomis macrochirus	50	5,3	96 h	[39]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,14 – 0,29	96 h	[36]
Pimephales promelas	50	0,1	96 h	[36]
Lepomis macrochirus	50	0,44	96 h	[36]
Oncorhynchus kisutch	50	0,208	1 h	[36]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	0,085	48 h	[36]
Daphnia magna	50	0,017	96 h	[36]
Daphnia magna	50	1,6	48 h	[36]
Daphnia pulex	50	0,49	96 h	[36]
Daphnia pulex	50	0,110	48 h	[36]
<b>Algen</b>				
Ankistrodesmus falc.		1 - 9	-	[49]

- **Natriumhypochlorit**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,07	48 h	[46]
Pimephales promelas	50	5,9	96 h	[46]
Pimephales promelas	50	5,9 – 10	96 h	[36]
Leciscus idus	0	0,1	48 h	[36]
Oncorhynchus kisutch	LOEC	0,02	k. A.	[44]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	2,1	96 h	[36]
Gammarus fasciatus	50	4,0	96 h	[36]
Cerodaphnia dubia	50	0,05	24 h	[51]
<b>Algen</b>				
Asterionella japonica (Diatomeae)	50	0,25	24 h	[49]
Dunaliella tertiolecta	50	0,11	24 h	[49]

Chlorella sorokinia	40	0,6	20 h	[36]
<b>Bakterien</b>				
Vibrio fischeri	50	100	25 min	[49]
Belebtschlamm	50	14	k. A.	[49]

- **Chlordioxid**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Lepomis macrochirus	50	0,15	96 h	[39]
Pimephales promelas	50	0,17	96 h	[39]

- **Trichlorisocyanursäure**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Lepomis macrochirus	50	0,3	96 h	[36]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,32	96 h	[36]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	0,21	48 h	[36]
<b>Bakterien</b>				
Vibrio fischeri	50	0,626	30 min	[46]

- **BCDMH**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Pimephales promelas	50	2,25	96 h	[37]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,87	96 h	[37]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,4	96 h	[39]
Lepomis macrochirus	50	0,46	96 h	[39]
Cyprinodon variegatus	50	20	96 h	[37]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	0,42	48 h	[37]
Daphnia magna	50	0,75	48 h	[39]
Daphnia magna	50	0,46	96 h	[39]
Daphnia magna	0	0,056	21 d	[37]

<b>Algen</b>				
Scenedesmus subspicatus	50	200	72 h	[37]

- **Ozon**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Pimephales promelas	50	0,2 – 0,3	94 h	[39]
Pimephales promelas	NOEC	0,016	k. A.	[39]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,0093	96 h	[46]
Lepomis macrochirus	50	0,06	24 h	[46]
Pimephales promelas	NOEC	0,05	11 d	[39]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	30	0,03	k. A.	[39]

- **DBNPA**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	1	96 h	[37]
Lepomis macrochirus	50	1,3	96 h	[37]
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	1,08; 5,4	96 h	[37]
Pimephales promelas	50	1,4 – 1,8; 6,8	96 h	[37]
Poecelia reticulata	50	1,118	96 h	[39]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	0,5 – 0,9	48 h	[37]
Daphnia magna	50	0,86	48 h	[39]
Daphnia magna	50	0,71	48 h	[39]
Daphnia magna	NOEC	0,07	21 d	[37]
<b>Algen</b>				
Selenastrum capricornutum	50	0,3	96 h	[37]
Raphidocelis subcapitata	50	0,29	72 h	[39]
<b>Bakterien</b>				
Vibrio fischeri	20	0,158	30 min	[39]
Vibrio fischeri	50	0,293	30 min	[39]

- **Bronopol**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	36,1 – 45,3	96 h	[37]
Lepomis macrochirus	50	31 – 40	96 h	[37]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	NOEC	32	96 h	[39]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	41,2	96 h	[39]
Lepomis macrochirus	50	35,7	96 h	[39]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	1,4	48 h	[39]
<b>Algen</b>				
Scenedesmus subspicatus	50	0,02 – 0,05	0 – 72 h	[37]
Skeletonema costatum	50	0,25	72 h	[52]

- **Kathon**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Danio rerio (Brachydanio rerio)	50	6,1 (CIT)	96 h	[37]
Lepomis macrochirus	50	0,54	144 h	[39]
Pimephales promelas	50	0,12	144 h	[39]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	0,14	144 h	[39]
Poecelia reticulata	50	0,214 (CIT)	96 h	[39]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	50	0,15	48 h	[39]
Daphnia magna	50	0,139 (CIT)	48 h	[39]
Daphnia magna	0	2,5	48 h	[36]
Daphnia magna	50	4,71	48 h	[36]
Daphnia magna	NOEC	0,172	21 d	[36]
<b>Algen</b>				
Raphidocelis subcapitata	50	0,0483 (CIT)	72 h	[39]
Scenedesmus quadricauda	MIC	1,0	k. A.	[39]
Pseudokirchnerella sp.	50	0,06 – 0,23 (MIT)	k. A.	[53]
<b>Bakterien</b>				
Vibrio fischeri	50	5,7	16 h	[36]
Vibrio fischeri	50	0,31	120 h	[36]

Pseudomonas putida	20	0,0264 (CIT)	30 min	[39]
Anabaena flos-aquae	50	0,065 (CIT)	30 min	[39]

- **QAV**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Oryzias latipes	50	9,21 (C=10-14)	48 h	[37]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	3,24	< 12 h	[49]
Lepomis macrochirus	50	2,1	< 12 h	[49]
Leucisus idus	50	2,3	k. A.	[49]
Leucisus idus	100	3,3	k. A.	[49]
<b>Daphnien</b>				
Daphnia magna	0	0,04	k. A.	[49]
Daphnia magna	50	0,057	k. A.	[49]
Daphnia magna	100	0,083	k. A.	[49]
Daphnia magna	50	0,06 – 0,1	k. A.	[49]
<b>Algen</b>				
Scenedesmus subspicatus	10	0,009 – 0,016	72 h	[49]
Scenedesmus subspicatus	50	0,024 – 0,051	72 h	[49]
<b>Bakterien</b>				
Pseudomonas aeruginosa	LOEC	175	k. A.	[45]
Vibrio fischeri	50	0,073	k. A.	[49]
O <sub>2</sub> Verbrauchshemmung von Belebtschlamm	50	13,4 – 55,1	k. A.	[49]
Pseudomonas putida	50	4,1	k. A.	[49]

- **Glutardialdehyd**

	LC/EC	Konz. [mg/L]	Dauer	Quelle
<b>Fische</b>				
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	50	23,7	96 h	[37]
Lepomis macrochirus	50	22,4	96 h	[49]
Leucisus idus	50	10 – 100	96 h	[49]
Lepomis macrochirus	50	13	48 h	[49]
Oncorhynchus mykiss (salmo gairdneri)	NOEC	18	k.A.	[49]
<b>Daphnien</b>				

Daphnia magna	50	18	24 h	[49]
Daphnia magna	50	14	48 h	[49]
Daphnia magna	NOEC	10	28 d	[49]
Daphnia magna	LOEC	20	28 d	[49]
<b>Algen</b>				
Scenedesmus subspicatus	20	0,08	72 h	[49]
Scenedesmus subspicatus	50	0,61	72 h	[49]
Scenedesmus subspicatus	50	0,84	96 h	[49]
<b>Bakterien</b>				
Pseudomonas Zellvermehrungshemmtest	10	8,8	17 h	[45]
Pseudomonas Zellvermehrungshemmtest	50	13,3	17 h	[49]
Pseudomonas Zellvermehrungshemmtest	90	27,9	17 h	[49]
Vibrio fischeri	50	76	5 min	[49]

## 9.5 Humantoxikologische Daten

Substanz/ Test	Stamm	Ergebnis	Metabolische Aktivierung	Konzentration	Quelle
<b>Ozon</b>					
Ames-Test	TA100, 102, 104	negativ	+/- S9	k. A.	[46]
	TA98, 100	gering	+/- S9	3 mg/L	[54]
Sister-chromatid exchange	menschl. Zellen in vitro	positiv	k. A.	k. A.	[55]
<b>Chlor</b>					
Ames-Test	TA98, 100, 1535, 1537, 1538	negativ	+/- S9	k. A.	[36]
	k. A.	positiv	- S9	1,8 mg/L	[56]
	TA98, 100	positiv	+/- S9	1-5 mg/L nach Anreicherung	[54]
<b>Natrium-hypochlorit</b>					
Ames-Test	TA97, 102	negativ	+/- S9	k. A.	[36]
	TA98, 100, 1537	positiv	+ S9	k. A.	[36]
	TA1535, 1538	negativ	+/- S9	k. A.	[46]
Chromosomen-aberrations-Test	CHL	positiv	- S9	0,0005 mg/L	[57]
SOS Chromo		negativ	+/- S9	k. A.	[36]

umu-Test		negativ	+/- S9	25 mg/L (Screening)	[58]
<b>Chlordioxid</b>					
Ames-Test	k.A.	positiv	- S9	400 µg/plate	[56]
	TA98, 100	positiv	+/- S9	5 - 15 mg/L XAD-Extrakt	[54]
<b>Trichlorisocyanursäure</b>					
Ames-Test	TA98, 100, 1535, 1537	negativ	+/- S9	0,1 - 10 mg/plate	[36]
Maus-Lymphoma	L5178Y	negativ	+/- S9	< 2 mg/mL	[36]
<b>BCDMH</b>					
Ames-Test	k. A.	positiv	k. A.	k. A.	[59]
Maus-Lymphoma	L5178Y	positiv	k. A.	k. A.	[59]
in-vivo Mikronukleus	Maus	negativ	k. A.	k. A.	[59]
<b>DBNPA</b>					
Ames-Test	k. A.	negativ	k. A.	k. A.	[60]
<b>Bronopol</b>					
mammalian cell gene mutation	Chinese Hamster V79 cells	negativ	+/- S9	16 µg/mL (Zytotoxizität)	[52]
in vitro mammalian chromosome aberration test	Human lymphocytes	positiv	- S9	k. A.	[52]
<b>Kathon</b>					
Ames-Test	TA100	positiv	- S9	0,1 µg/plate	[61]
	TA98, TA1535, TA1537	negativ	+/- S9	0,1 - 1 µg/plate	[61]
	TA100	positiv	- S9	0,8 µg/plate	[62]
	TA100	positiv	+ S9	3,1 µg/plate	[62]
Maus-Lymphoma		positiv	- S9	0,2 – 0,3 µg/mL	[61]
		positiv	+ S9	3 - 6 µg/mL	[61]
umu-Test		positiv	+/- S9	k. A.	[34]
In-vivo Mikronukleus	Maus	negativ	k. A.	k. A.	[61]
<b>QAV</b>					
Ames-Test	k. A.	negativ	k. A.	k. A.	[62]
umu-Test	k. A.	negativ	+/- S9	5 mg/L	[63]

<b>Glutardialdehyd</b>					
Ames-Test	TA98, 100, 1535, 1537, 1538	negativ	+/- S9	0,5 – 51,6 µg/plate	[36]
	TA98, 100, 1535, 1537	negativ	+/- S9	3,3 – 3333 µg/plate	[36]
	TA102	positiv	k. A.	25 µg/plate	[36]
Maus-Lymphoma	L5178Y	positiv	- S9	0,5 – 8 µg/mL	[36]
SOS Chromo	k. A.	negativ	+/- S9	k. A.	[36]
umu-Test	k. A.	positiv	+/- S9	1 – 100 µg/mL	[36]

k. A.: keine Angaben

**Tabelle 12 Daten zur Toxizität von Biozidwirkstoffen gegenüber Säugetieren**

Substanz/Test	Organismus	Wert	Konzentration [mg/kg]	Dauer	Quelle
<b>Chlor</b>					
Inhalative Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	1248 mg/m <sup>3</sup> Luft	30 min	[52]
<b>Natrium-hypochlorit</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	>5000; 8200	k. A.	[36]
	Maus	LD <sub>50</sub>	5800 - 6800	k. A.	[36]
	Maus	LD <sub>50</sub>	880	k. A.	[36]
<b>Chlordioxid</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	292	k. A.	[56]
<b>Trichlorisocyanur-säure</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	406-750	k. A.	[47]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	406-1000	k. A.	[36]
<b>BCDMH</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	578	k. A.	[37]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	>1300	k. A.	[64]
Inhalative Toxizität	Ratte	LC <sub>50</sub>	1,1 mg/L	4 h	[59]
<b>DBNPA</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	235	k. A.	[37]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	126	k. A.	[45]
	Kaninchen	LD <sub>50</sub>	118	k. A.	[46]
<b>Bronopol</b>					

Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	180	k. A.	[56]
	Maus	LD <sub>50</sub>	270	k. A.	[56]
<b>Kathon</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	53-60	k. A.	[46]
	Maus	LD <sub>50</sub>	53-60	k. A.	[46]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	481	k. A.	[36]
	Ratte (Albino)	LD <sub>50</sub>	457	k. A.	[45]
<b>QAV</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	450-750	k. A.	[62]
	Maus	LD <sub>50</sub>	340	k. A.	[49]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	240	k. A.	[56]
<b>Glutardialdehyd</b>					
Orale Toxizität	Ratte	LD <sub>50</sub>	134	k. A.	[48]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	66 - 733	k. A.	[36]
	Ratte	LD <sub>50</sub>	600	k. A.	[45]

k. A.: keine Angaben