

6.17 Aniline

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1991-1992), S. 127-128
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 83-84

I. Allgemeine Angaben

In den Orientierenden Messungen 1991/92 sowie 2002 wurden zahlreiche chlor- oder methylsubstituierte Anilinderivate untersucht. 1991/1992 handelte es sich um fünfzehn Vertreter von Mono- und Dichloranilinen sowie Methylanilinen (Toluidinen), Dimethylanilinen (Xylidinen) und Diethylanilinen, die in Oberflächengewässern und industriellen Kläranlagenabläufen gemessen wurden:

Gruppe „15 Aniline“		
2-Chloranilin	2,3-Dimethylanilin	4-Methylanilin (p-Toluidin)
3-Chloranilin	2,4-Dimethylanilin	N,N-Dimethylanilin
4-Chloranilin	2,5-Dimethylanilin	N,N-Diethylanilin
2,4-Dichloranilin	2,6-Dimethylanilin	
2,6-Dichloranilin	3,4-Dimethylanilin	
3,4-Dichloranilin	3,5-Dimethylanilin	

Nach 1992 wurde diese Substanzklasse im Rahmen der Orientierenden Messungen in Oberflächengewässern nicht weiter untersucht, da unabhängig davon die beiden Flüsse Main und Rhein, in denen entsprechende Befunde teilweise auftraten, regelmäßig auf Anilinderivate hin überwacht wurden.

Für 2002 liegen aus den Orientierenden Messungen Daten zu dreizehn Anilinen aus dem Ablauf kommunaler und industrieller Kläranlagen vor. Dabei entfielen gegenüber der Untersuchung von 1991/1992 die sechs Dimethylaniline sowie N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylanilin und p-Toluidin, während einige Dichloraniline sowie Chlortoluidine und 4-Chlor-2-nitroanilin neu dazu kamen, allesamt Stoffe, für die nach VO-WRRL Umweltqualitätsnormen vorgegeben sind.

Gruppe „13 Aniline“		
2-Chloranilin	2,3-Dichloranilin*	2-Chlor-p-toluidin*
3-Chloranilin	2,4-/2,5-Dichloranilin*	3-Chlor-o-toluidin*
4-Chloranilin	2,6-Dichloranilin	3-Chlor-p-toluidin*
	3,4-Dichloranilin	5-Chlor-o-toluidin*
	3,5-Dichloranilin*	4-Chlor-2-nitroanilin*

* 2002 neu aufgenommen

Die angeführten Anilinderivate stellen eine quantitativ ursprünglich bedeutende, seit den 90er Jahren jedoch mengenmäßig stark rückläufige Gruppe von industriellen Zwischenprodukten für die Synthese von Herbiziden, Farbstoffen und Feinchemikalien dar. Sie sind für Wasserorganismen meist giftig bis sehr giftig, z.T. krebserregend und überwiegend in die WGK 2 und 3 eingeordnet.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.17.1: Aniline – Messdaten 1991/1992; 2002			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	15 Aniline	1991-1992	1991 13 Gewässer, 1992 11 Gewässer
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	13 Aniline	2002	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	15 Aniline 13 Aniline	1991-1992 2002	5-7 IKA 6 IKA

Zum aktuellen Vergleich bei Oberflächengewässern können Messwerte für 2001 aus dem hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG für 11 hessische Oberflächengewässer (HLUG 2001) sowie aus der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim herangezogen werden.

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu den meisten der hier zu behandelnden Anilin-Derivate liegen BUA-Berichte vor, auf die die folgenden Angaben sich im wesentlichen stützen (vgl. BUA 1990, 1991a und b, 1993, 1994a und b, 1995a und b, 1999, 2002).

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Toluidine, Xylidine und Chloraniline werden großtechnisch nicht aus Anilin hergestellt, sondern durch Nitrierung von Alkylbenzolen und Reduktion der Nitroverbindungen. Daher ist die Herstellung dieser Anilin-Derivate auch nicht an die Standorte der hauptsächlich an Rhein und Elbe gelegenen Anilin-Produktion (Bayer AG, BASF AG) gebunden, die heute im wesentlichen Vorproduktion für die Polyurethan-Chemie darstellt (vgl. BUA 1996). Als Ausgangsstoffe für Farbstoffe und Pigmente, ferner für Pflanzenschutzmittel (PSM), Pharmaka und feinchemische Spezialitäten gehörten (und gehören) Anilinderivate auch zur Produktpalette des Standortes Höchst/Griesheim. Daher ist in den hessischen Oberflächengewässern neben dem Rhein auch im Main mit ihnen zu rechnen.

Mit 29.000-30.000 Tonnen Jahresproduktion, wovon ca. 2/3 inländisch weiterverarbeitet wurden (vgl. Tab. 6.16.1), stellten die Anilinderivate Anfang der 90er Jahre eine quantitativ durchaus bedeutende Gruppe von industriellen Zwischenprodukten dar, von denen ein Viertel bis ein Drittel am Main synthetisiert wurden. In den 90er Jahren ist die Herstellung von Anilinderivaten am Standort Höchst/Griesheim (nach Auflösung der Hoechst AG zuerst bei Clariant GmbH, dann bei AlessaChemie GmbH) insgesamt stark zurückgegangen (Halbierung), Verarbeitung ist nur z.T. noch auf altem Niveau gegeben (z.B. Monochloraniline), meist ebenfalls stark rückläufig (Clariant 2004).

Monochloraniline: Vorprodukte für PSM-Wirkstoffe, für Farbstoffe, ferner für Kosmetika, Photochemikalien u.ä. Hauptprodukt: 2-Chloranilin. Am Standort Hoechst wurden 1990 2- und 4-Chloranilin hergestellt (etwa 40 Prozent der Gesamtmenge), bei der Bayer AG alle drei Verbindungen; bei der BASF u.a. fand Weiterverarbeitung statt.

Der Eintrag in Oberflächengewässer soll bei einer Gesamtproduktion von rd. 5.000 t/a Ende der 80er Jahre rd. 1,5 t aus der Herstellung und 5,5 t aus der Verarbeitung betragen haben (BUA 1991 b, 1995a). Für den Standort Hoechst wurde für 1988/89 ein Vorflutereintrag an 2-Chloranilin von 200 kg/a errechnet; das PEC/PNEC-Verhältnis lag hier unter 1 (kein Regulierungsbedarf; UBA 1996). Die Freisetzung von Monochloranilinen aus Produkten (Pflanzenschutzmitteln) konnte nicht quantifiziert werden, wird jedoch für 3-Chloranilin als „erheblich“ angenommen (UBA 1996).

Dichloraniline: Während 2,4- und 2,5-Dichloranilin ausschließlich Vorprodukte für die Farbstoff- und Pigmentsynthese darstellen, dient das mengenmäßig dominierende 3,4-DCA fast ausnahmslos als Zwischenprodukt für die Synthese von PSM und Bakteriziden. Umwelteinträge in Oberflächengewässer (lt. BUA 1994 für 1990 auf knapp 2,9 t geschätzt) stammen aus Herstellung und Verarbeitung sowie im Fall von 3,4-DCA (max. 2,74 t) auch aus mikrobieller Umsetzung von 3,4-Dichlor-nitrobenzol in industriellen Kläranlagen (Grote et al. 1983) sowie aus der Rückspaltung von Phenylharnstoff-Herbiziden (Diuron, Linuron). Hersteller waren die Hoechst AG (Produktion eingestellt) sowie für 2,5- und 3,4-DCA ebenfalls die Bayer AG. Eine quantitative Aufteilung nach Standorten ist hier nicht möglich.

Stoff/Stoffgruppe	Herstellung Bundesrepublik Deutschland	Standorte	
		Rhein	Main
Chloraniline:	ca. 6.500-7.000 t/a		
- 2-Chloranilin	3.600-4.000 t/a	x	x
- 3-Chloranilin	1.000-2.000 t/a	x	
- 4-Chloranilin	<1.500 t/a	x	x
Dichloraniline	ca. 9.000 t/a		
- 2,4-DCA	<200 t/a		x
- 2,5-DCA	550-1.000 t/a	x	x
- 3,4-DCA	7.000-8.500 t/a	x	x
Xylidine (Dimethylaniline)	ca. 5.000-5.500 t/a		
- 2,4-Dimethylanilin	2.500 t/a	x	x
- 2,6-Dimethylanilin	2.000 t/a	x	x
- 3,4-Dimethylanilin	<1.000 t/a		
- 3,5-Dimethylanilin	100 t/a	x	x ³
N,N-Dimethylanilin	2.000 t/a ¹	x	
N,N-Diethylanilin	1.200 t/a	x	
Chlortoluidine	ca. 5.000 t/a		
- 3-Chlor-o-toluidin	500 t/a		x
- 5-Chlor-o-toluidin	200 t/a		x
- 3-Chlor-p-toluidin	4.500 t/a	x	x
4-Chlor-2-nitroanilin	ca. 1.000 t/a ²		x
Zusammen	29.000-30.000 t/a		

Zus. nach BUA 1990, 1991b, 1993, 1994b, 1995a und b, 2002. ¹1997: 1.000-1.500 t, davon 2/3 Zwischenprodukte zur Weiterverarbeitung für Farbstoffsynthesen (BUA 1999); ²1997-1998: 1.000-5.000 t/a; ³Keine Herstellung, sondern Weiterverarbeitung von 50 t/a, Ende 1993 eingestellt (UBA 1996).

Dimethylaniline (Xylidine): Auch hier handelt es sich um Vorprodukte für Farbstoffe, Pigmente, PSM-Wirkstoffe, Pharmaka sowie Feinchemikalien wie Vernetzer und Härter für Kunststoffe, Antioxidantien, Duftstoffe u.a.m., bei denen die Gewässereinträge aus der industriellen Herstellung/Verarbeitung stammen. Bei 5.000-5.500 um 1990 in der Bundesrepublik hergestellten Tonnen – davon etwa ein Viertel am Standort Hoechst – ergab sich lt. BUA (1995b) ein Eintrag in Oberflächengewässer von unter 1 t/a, wobei davor die Einleitung in den Rhein bis 1989 (weitgehende Einstellung der

Produktion bei Bayer AG) mit ca. 5 t/a deutlich größer war. Jedoch ist auch ein Umwelteintrag durch Abbau von Farbstoffen u.a. Syntheseprodukten auf Xylidinbasis denkbar (BUA 1995b), ohne dass hierfür Angaben vorlagen (UBA 1996). Für den Standort Hoechst AG (1990) wurde ein Eintrag von rd. 350 kg/a 2,4-Xylidin und weniger als 5 kg/a 2,6-Xylidin in den Vorfluter errechnet (UBA 1996).

N,N-Dimethylanilin/N,N-Diethylanilin: Diese beiden auf Anilinbasis synthetisierten Verbindungen, die fast ausschließlich Farbstoffvorprodukte darstellen, wurden nicht am Standort Hoechst hergestellt und nach Produktionseinstellung bei der Bayer AG (1989) nur noch bei der BASF AG am Rhein. Für Ende der 80er Jahre gibt BUA (1993) einen Eintrag an N,N-Dimethylanilin in den Vorfluter von 5-8 t/a an, für 1997 bei reduzierter Produktionsmenge von 2,9 t/a (BUA 1999). Der N,N-Diethylanilin-Eintrag in den Rhein soll Ende der 80er Jahre bei max. 2 t/a gelegen haben (BUA 1990).

Chlortoluidine: Zwischenprodukte für Farbstoffe, PSM und Pharmaka; eine Mengenaufstellung nach Standorten ist nicht möglich. Die Gewässereinträge waren bei einer Produktionsmenge von ca. 5.000 t/a um 1990 mit nicht mehr als 20 kg/a lt. BUA (1991a) sehr gering. Die Ursache wird darin gesehen, dass das Hauptprodukt 3-Chlor-p-toluidin in einem wasserfreien, geschlossenen Prozess hergestellt und weiterverarbeitet wird. Allerdings lagen keine Angaben zu einer möglichen gewässerrelevanten Rückspaltung aus dem Harnstoffherbizid Chlortoluron vor.

4-Chlor-2-nitroanilin: Vorprodukt für Pigmente, ausschließlich am Standort Hoechst bis 1999 (Produktionseinstellung) synthetisiert. Die berechneten Einträge in die Vorfluter bei Herstellung (Main) und Weiterverarbeitung (Main, Rhein) lagen 1997/1998 bei 17 bzw. <140 kg/a, die Main-Einträge 1999 und 2000 bei ca. 400 bzw. 273 kg. Aus der Anwendung werden keine relevanten Gewässereinträge angenommen (BUA 2002).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Monochloraniline: Die Monochloraniline (vgl. BUA 1991b, 1995a; zu 2-Chloranilin UBA 1996) sind in Wasser mäßig löslich (2,6-6,2 g/L) und nur in geringem Maße flüchtig aus der wässrigen Phase. Ihr $\log K_{ow}$ (zwischen 1,7 und 2,1) lässt höchstens schwache Bioakkumulation erwarten. Photolytische Zersetzung findet nur in obersten Wasserschichten statt; hydrolytischer Abbau ist nicht zu erwarten. Die Verbindungen sind potentiell abbaubar, sofern adaptierte Mikroorganismen vorhanden sind. Sie reichern sich im Sediment an, wobei sie hier auch als Abbauprodukte von Dichloranilinen auftreten können (BUA 1994b). Die Monochloraniline sind für aquatische Invertebraten und Fische sehr giftig (Angaben nach BUA 1994a und 1995a; UBA 1996): Es wurden für Daphnien EC_{50} -Werte (24h, Schwimffähigkeit) zwischen 4,2 und 33 mg/L (2-Chloranilin; ein niedrigerer Wert von 0,46 mg/L ist nicht näher charakterisiert) bzw. 1,8-14 mg/L (3-Chloranilin) und 0,06-12,7 mg/L (4-Chloranilin) gemessen. Die NOEC (21d, Reproduktion) wurden für Daphnien im Bereich von 10-32 $\mu\text{g/L}$ bestimmt. Niedrige LC_{50} -Werte (48 bzw. 96h) für Fische lagen bei 3,1 (2-Chloranilin), 14 (3-Chloranilin) und 2,4 mg/L (4-Chloranilin). Es liegen Hinweise auf mutagenes Potential der Monochloraniline vor; 4-Chloranilin muss als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden (Krebskategorie 2 der MAK-Liste, DFG 2004).

Dichloraniline: Dichloraniline sind schwach wasserlöslich (0,45-1,0 g/L) und nur in geringem Maße (2,4- und 3,4-DCA) bzw. mäßig flüchtig (2,5 DCA) aus der wässrigen Phase (BUA 1994b). Sie sind biologisch nicht leicht abbaubar, Photoabbau findet statt, wogegen Hydrolyse ohne Bedeutung ist. Anreicherung im Sediment ist ggfs.

verbunden mit reduktiver Dehalogenierung zu Monochloranilinen. Bei 3,4-DCA tritt Rückspaltung aus den Herbiziden (Diuron, Linuron) auf. Der log K_{ow} ist so niedrig (2,1-3,0), dass nur mit schwacher Bioakkumulation zu rechnen ist. Die Dichloraniline – die folgenden Angaben beziehen sich auf 2,4-, 2,5- und 3,4-DCA; Angaben nach BUA 1994b – sind für Wasserorganismen nach Einstufungsrichtlinie der EG giftig (2,4- und 2,5-DCA) bis sehr giftig (3,4-DCA). Für Daphnien wurden NOEC (24/21d, Mortalität, Reproduktion) zwischen 12 µg/L (3,4-DCA) und 32 µg/L (2,4-DCA) bestimmt. LC₅₀-Werte (24 bzw. 96h) für Jungfische betragen 5,7-16 mg/L (2,4-DCA) bzw. 1,9-13 mg/L (3,4-DCA). 3,4-DCA ist ein endokrin wirksamer Stoff mit anti-androgener Wirkung (Gülden et al. 1997).

Dimethylaniline (Xylidine): Die Wasserlöslichkeit der Xylidine (vgl. BUA 1995b) ist mit 3,4-7,5 g/L ebenfalls mäßig, ihre Flüchtigkeit aus der wässrigen Phase gering. Bioakkumulation tritt bei einem log K_{ow} von 1,7 bis 2,3 für 2,4- und 2,6-DCA faktisch nicht auf, bei 3,5-DCA ist dagegen schwache Bioakkumulation zu erwarten (log K_{ow} von 1,9-3,04). Die Verbindungen sind hydrolysebeständig und biologisch z.T. nur schwer (2,5-, 2,6- und 3,4-Xylidin), sonst potentiell abbaubar (2,4- und 3,5-Xylidin), was adaptierte Mikroorganismen voraussetzt. Photoabbau im Wasser ist nicht zu erwarten. Für 2,3-Xylidin wurde im verlängerten Daphnientest (21d, Reproduktion) ein NOEC-Wert von 0,16 mg/L bestimmt. EC₅₀-Werte (Schwimmfähigkeit, 24/48h) werden mit 2,9 mg/L (3,4-Xylidin), 9,9 (2,4-Xylidin) und 10 mg/L (2,3-Xylidin) angegeben. Der niedrigste Wert für Fischtoxizität (LC₅₀, 48h) liegt laut BUA (1995b) bei 17 mg/L (3,5-Xylidin). Die Daten weisen auf eine mittlere Toxizität für aquatische Organismen hin, die bei 2,3-, 2,4- und 3,4-Xylidin die Einstufung als „giftig für Wasserorganismen“ erforderlich machen; für die anderen Xylidine lagen keine ausreichenden Wirkdaten vor (UBA 1996). Für alle Herstellungs- und Verarbeitungsstandorte von Xylidinen ergaben PEC/PNEC-Berechnungen für 1990 Werte (deutlich) unter 1, so dass keine Regulierungsmaßnahmen erforderlich waren (UBA 1996). Alle Xylidine mit Ausnahme von 2,4- und 2,6-Xylidin sind in der MAK-Liste als Stoffe mit erwiesener oder möglicher krebserzeugender Wirkung aufgeführt (Kat. 3A; DFG 2004).

N,N-Dimethylanilin/N,N-Diethylanilin: Bei schwacher Wasserlöslichkeit (0,13-1,2 g/L) und nur mäßiger Flüchtigkeit aus wässrigem Milieu zeigen beide Verbindungen einen log K_{ow} von ca. 2,3-2,6 (N,N-Dimethylanilin) bzw. 3,2 (N,N-Diethylanilin), der schwache bis mäßige Bioakkumulation erwarten lässt. Biologischer Abbau im aquatischen Milieu erfolgt nur, wenn adaptierte Mikroorganismen vorhanden sind (nur potentiell abbaubar). Für N,N-Dimethylanilin wurden im Test auf Schwimmfähigkeit bei Daphnien EC₅₀-Werte von 5 (48h) bzw. 13 mg/L (24h) gefunden. Es liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor (Einstufung 3B der MAK-Liste, DFG 2004). Eine BASF-Studie (referiert in BUA 1999) ergab ein PEC/PNEC-Verhältnis für Vorfluter und Kläranlagen deutlich unter 1, wonach kein Risiko für die Umwelt besteht. Für N,N-Diethylanilin werden folgende niedrigen Wirkkonzentrationen genannt: EC₅₀ für Grünalgen (72h) von 5,6 mg/L; EC₅₀-Wert für Daphnien (Schwimmfähigkeit, 24 h) von 71 mg/L; ein 21dLOEC-Wert für Daphnien von 0,3 µg/L; für Fisch ein LC₅₀ von 25 mg/L (BUA 1990, BgVV/UBA 1995). N,N-Diethylanilin ist als „giftig für Wasserorganismen“ zu bewerten.

Chlortoluidine: Die Chlortoluidine sind schwach wasserlöslich (1,2-4,5 g/L), zeigen nur geringe Flüchtigkeit aus der wässrigen Phase und haben höchstens schwaches Bioakkumulationspotential (log K_{ow} ca. 2,6). Sie sind biologisch nicht leicht, nur nach längerer Adaptation der Mikroorganismen abbaubar. Hydrolyse ist unter Umweltbedingungen nicht zu erwarten. Die Angaben für 3-Chlor-p-toluidin (vgl. BUA 1991a)

deuten auf beachtliche Toxizität für aquatische Organismen hin: Für Daphnien wurde ein EC₅₀-Wert (48h, Schwimmfähigkeit) von 0,62 mg/L bestimmt; für Fliegenlarven ein LC₅₀-Wert (96h) von 3,8-7,5 mg/L. Bei weniger als 18 mg/L waren Fische nach 24h bewegungsunfähig. Bei 5-Chlor-o-toluidin gibt es Anhaltspunkte für Kanzerogenität (Gruppe 3B der MAK-Liste), 4-Chlor-toluidin ist eindeutig krebserzeugend (Gruppe 1 der MAK-Liste, DFG 2004).

4-Chlor-2-nitroanilin: Geringe Wasserlöslichkeit (0,1-0,5 g/L), geringe Flüchtigkeit aus der wässrigen Phase und ein log K_{ow} von 2,1-2,8, der nur schwache Bioakkumulation erwarten lässt, charakterisieren die Verbindung. Sie ist hydrolysestabil und biologisch nicht leicht abbaubar (BUA 2002). Für die Substanz wurden niedrige EC₅₀-Werte (Daphnien, 24 bzw. 48h) von 3,2-3,7 mg/L bestimmt sowie ein LC₅₀-Wert für Fisch von 17,4 mg/L (48h). Sie ist mutagen im Ames-Test und nach GefStoffV als sehr giftig und umweltgefährlich eingestuft (BUA 2002).

Weitere Einstufungen: In die Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) sind eingeordnet: 2-Chloranilin, 3-Chloranilin; 2,3-, 2,4-, 2,6- und 3,4-Dimethylanilin; 4-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Diethylanilin sowie 4-Chlor-2-nitroanilin. Zur WGK 3 (stark wassergefährdend) gehören: 4-Chloranilin, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,4-Dichloranilin.

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für zahlreiche Anilin-Derivate liegen Umweltqualitätsnormen gemäß VO-WRRL vor.. Ausnahmen sind 4-Methylanilin und die Dimethylaniline (Xylidine) sowie N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylanilin, die 1991/1992 gemessen wurden.

Übersicht 6.17.2: Aniline – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte: QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	2-Chloranilin	3 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL; LAWA (A)
		1 µg/L (T)	LAWA
		0,1 µg/L (T)	IKSR
	3-Chloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
		3 µg/L (A)	LAWA
		1 µg/L (T)	LAWA
		0,1 µg/L (T)	IKSR
	4-Chloranilin	0,05 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL; LAWA (A); IKSR (A)
		0,1 µg/L (T)	LAWA
	2,3-Dichloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	2,4-Dichloranilin/2,5-Dichloranilin	2 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	2,6-Dichloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	3,4-Dichloranilin	0,5 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL; LAWA (A)
		0,1 µg/L (T)	LAWA; IKSR
3,5-Dichloranilin	1 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
2-Chlor-p-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
3-Chlor-o-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
3-Chlor-p-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	
5-Chlor-o-toluidin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL	

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Anilinderivate im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1991-2001

1.1 Die Ergebnisse 1991/1992

Bei den Orientierenden Messungen 1991/1992 wurden in den 13 bzw. 11 beprobten Fließgewässern von den untersuchten Anilinderivaten nur vier Verbindungen an wenigen Probenahmestellen von Main und Rhein gefunden:

Im Main traten an den unterhalb des Standorts Höchst gelegenen Messstellen Eddersheim und Bischofsheim 2,4-Dichloranilin mit Werten von 0,06-0,3 µg/L, 2,5-Dimethylanilin (0,05 µg/L) und 2,4-/2,6-Dimethylanilin (0,11 µg/L) auf. Im Rhein wurden 2,6-Dimethylanilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin mit 0,1-0,78 µg/L gemessen.

Die Bestimmungsgrenze lag fast durchgängig bei 0,05 µg/L und betrug abweichend davon für p-Toluidin sowie für 2,4-/2,6-Dimethylanilin und 3,4-Dimethylanilin in jeweils einem der beiden Probenahmejahre 0,1 µg/L.

1.2 Zielwertüberschreitungen und Vergleichswerte

Ein Vergleich mit den in Übers. 6.17.2 zusammengestellten Zielwerten zeigt, dass bei den Messungen 1991/1992 keine Überschreitungen der damals bzw. aktuell zugrunde zu legenden Zielwerte einschl. der niedrigen Trinkwasser-Zielvorgaben (LAWA, IKSR) zu registrieren waren. Dies gilt auch für die nachstehend als Vergleichswerte aufgeführten Messungen von Anilinderivaten in hessischen Oberflächengewässern 2001.

Vergleichswerte: Ältere, mit den hessischen Befunden für 1991/1992 vergleichbare Messwerte für verschiedene Anilinderivate können den angeführten BUA-Berichten entnommen werden. Monochloranilin-Konzentrationen im Rhein bewegten sich seinerzeit mit wenigen Ausnahmen unterhalb 0,1 µg/L, sonst unterhalb 1 µg/L. In Nebenflüssen des Rhein (NRW: Emscher, Wupper) wurden 4-Chloranilin Konzentrationen max. um 4 µg/L bestimmt. Dichloraniline lagen im Rhein (NRW) ebenfalls unterhalb 1 µg/L (mit geringfügigen Ausnahmen für 3,4-DCA). Gleiches gilt für 2,6-Dimethylanilin im Rhein und Rhein-Nebenflüssen von NRW (Ausnahme Emscher 1991, 1,7 µg/L für 2,6-DMA). Für N,N-Dimethylanilin wurden Höchstwerte im Rhein für 1989 mit <0,05-0,53 µg/L angegeben; im Mündungsbereich von Rhein-Nebenflüssen in NRW lagen die Konzentrationen unter 0,1 µg/L.

Bei den Beprobungen, die 2001 im Rahmen des hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG bei 11 hessischen Oberflächengewässern (HLUG 2001; 13 Messstellen, ohne Rhein) durchgeführt wurden (Parameter: 2-, 3- und 4-Chloranilin; 2-Chlor- und 3-Chlor-p-toluidin, 3-Chlor- und 5-Chlor-o-toluidin; 4-Chlor-2-nitroanilin; 2,3-, 2,4-/2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dichloranilin), lagen die Messwerte für sämtliche Parameter in allen Gewässern unter der BG von 0,1 µg/L bzw. (Monochloraniline) 0,05 µg/L. Habe ich gelöscht, weil die Wochenproben aus Bischofsheim auch für die Untersuchungen nach 76/464 verwendet wurden.

Bei der wöchentliche Beprobung des Main/Bischofsheim 2001 lagen sämtliche Werte (n=52) für

- *Monochloraniline* unter der BG von 0,05 µg/L mit folgenden Ausnahmen: 2 Befunde für 2-Chloranilin (0,05 und 0,06 µg/L) und 2 Befunde für 4-Chloranilin (0,22 und 0,37 µg/L – zwei Einzelwerte, die über der QN nach VO-WRRL von 0,05 µg/L liegen);
- *Dichloraniline* unter der BG von 0,05 µg/L mit folgenden Ausnahmen: 2,4-/2,5-DCA: in 23 Fällen >BG (max. 0,37 µg/L), 3,4-DCA: einmal 0,089 µg/L;
- *Xylidine* unter der BG von 0,05 µg/L mit folgenden Ausnahmen: 2,4-/2,6-Dimethylanilin in 39 Proben (max. 0,29 µg/L) und 2,5-DMA in einer Probe (0,16 µg/L);
- *N,N-Dimethylanilin* und *N,N-Diethylanilin* unter der BG von 0,05 µg/L;
- *4-Chlor-2-nitroanilin* unter der BG von 0,05 µg/L mit einer Ausnahme (0,07 µg/L).

1995 war 2-Chloranilin in zwei Drittel der Wochenmischproben vom Main (Bischofsheim) oberhalb der BG von 0,05 µg/L nachweisbar, 4-Chloranilin, 2,4-/2,5-Dichloranilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin in 20-40 Prozent der Proben. Der 90-Perzentilwert von 2-Chloranilin lag bei 0,25 µg/L, der von 4-Chloranilin bei 0,1 µg/L (vgl. HLFU 1997). Die Trinkwasser-Zielwerte von 0,1 µg/L (LAWA, IKSr; vgl. Übers. 6.17.2) wurden bei diesen beiden Monochloranilinen mithin erreicht bzw. überschritten.

Bei den Monochloranilinen zeigt sich bei der wöchentlichen Beprobung des Main bei Bischofsheim 1999-2001 im Vergleich zu 1995 eine deutliche Abnahme der Nachweishäufigkeit oberhalb der BG von 0,05 µg/L; für 2,4-/2,5-Dichloranilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin gilt dies jedoch nicht, die Nachweishäufigkeit hat zugenommen. 4-Chlor-2-nitroanilin trat im Main bei Bischofsheim in Wochenmischproben der Jahre 1999-2000 mit Konzentrationen oberhalb der BG (0,05 µg/L) bis zu 0,33 µg/L auf.

2. Anilinderivate im Ablauf kommunaler (2002) und industrieller Kläranlagen (1991/1992, 2002) in Hessen

2.1 Anilinderivate im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen 2002

Keines der 13 Anilinderivate (Gruppe „13 Aniline“: Monochloraniline, Dichloraniline und Chlortoluidine sowie 4-Chlor-2-nitroanilin) konnte im Ablauf von 9 kommunalen Kläranlagen oberhalb der BG von 0,2 µg/L bzw. 0,1 µg/L (Monochloraniline) nachgewiesen werden.

2.2 Anilinderivate im Kläranlagenablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 1991/1992 und 2002

Die Ergebnisse der Anilinmessungen im Ablauf industrieller Kläranlagen 1991/1992 und 2002 sind in Tab. 6.17.2 zusammengefasst; es werden die oberhalb der BG nachgewiesenen Konzentrationen angegeben sowie (in Klammern) die Kläranlagen. Die beprobten IKA sind weitgehend identisch; 1991/1992 wurden auch I22 und I14 beprobt, die 2002 nicht untersucht wurden, während 2002 I31 neu aufgenommen worden war (nur negative Befunde).

1991/1992 wurden in drei von insgesamt sieben IKA-Abläufen keine Anilinderivate nachgewiesen. Bei vier IKA traten die Monochloraniline mehr oder weniger regelmäßig auf, insbesondere bei I11 und I12, ferner bei I14 und I13. Die nachweisbaren Konzentrationen lagen zwischen 0,2 und 13 µg/L. Gleiches gilt für 2,4-, 2,6- und 3,4-Dichloranilin bei Konzentrationen zwischen 0,1 und annähernd 26 µg/L für die einzelnen Parameter. Einzelne Xylidine (Dimethylaniline) waren nur bei I11 in niedriger

Konzentration (1,5-7,2 µg/L) zu messen. N,N-Dimethylanilin (bei I14 und I11 mit 0,1-1,2 µg/L) und p-Toluidin (I11, 1,1-3,3 µg/L) traten ebenfalls in niedriger Konzentration auf.

Die Ergebnisse 2002: Von den sechs 2002 auf insgesamt 13 Anilinderivate untersuchten IKA wies I12 in 10 Fällen positive Befunde auf; je zweimal wurden Anilinderivate auch bei I41 und bei I13 nachgewiesen. Alle anderen IKA hatten negative Befunde. Drei Verbindungen (3,5-Dichloranilin, 3-Chlor-o-toluidin und 4-Chlor-2-nitroamin) waren nicht nachweisbar.

Tab. 6.17.2: Aniline im Kläranlagenablauf hessischer industrieller Kläranlagen 1991/1992 und 2002

Parameter	nachgewiesene Konzentration im Kläranlagenablauf (Wasser), µg/L		
	1991 (n= 5-7)	1992 (n=7)	2002 (n=6)
2-Chloranilin	4,4-8,5 (I11, I12, I14)	0,2-13,0 (I11, I12, I13, I14)	0,39-7,3 (I41, I13, I12)
3-Chloranilin	0,2-1,0 (I11, I12)	0,5 (I12)	1,5 (I12)
4-Chloranilin	0,2-0,6 (I11, I12)	0,2-1,1 (I12, I13)	1,3 (I12)
2,3-Dichloranilin	-	-	1,3 (I12)
2,4-Dichloranilin	0,6-25,8 (I11, I12, I13, I14)	1,6-13,0 (I11, I12, I13)	-
2,4-/2,5-Dichloranilin	-	-	3,7 (I12)
2,6-Dichloranilin	0,2 (I11)	0,1-0,4 (I11, I12, I13)	1,7-27,0 (I12, I13)
3,4-Dichloranilin	-	0,2-3,0 (I11, I12)	0,47 (I12)
3,5-Dichloranilin	-	-	nn (BG 0,2)
2,3-Dimethylanilin	nn (BG 0,05)	nn (BG 0,1)	-
2,4-Dimethylanilin	7,2 (I11)	-	-
2,5-Dimethylanilin	nn (BG 0,05)	1,2 (I11)	-
2,6-Dimethylanilin	nn (BG 0,05)	-	-
2,4-/2,6-Dimethylanilin	-	6,9 (I11)	-
3,4-Dimethylanilin	nn (BG 0,1)	nn (BG 0,1)	-
3,5-Dimethylanilin	2,9 (I11)	1,5 (I11)	-
N,N-Dimethylanilin	0,1 (I14)	1,2 (I11)	-
N,N-Diethylanilin	nn (BG 0,05)	nn (BG 0,1)	-
p-Toluidin	3,3 (I11)	1,1 (I11)	-
2-Chlor-p-toluidin	-	-	0,22 (I12)
3-Chlor-o-toluidin	-	-	nn (BG 0,2)
3-Chlor-p-toluidin	-	-	0,75-20,0 (I41, I12)
5-Chlor-o-toluidin	-	-	2,5 (I12)
4-Chlor-2-nitroanilin	-	-	nn (BG 0,2)

- nicht untersucht; nn: nicht nachgewiesen; BG: Bestimmungsgrenze.

Die drei Monochloraniline traten in ähnlichen Konzentrationen wie 1991/1992 auf (0,4 – 7,3 µg/L), davon 2,4-Chloranilin bei allen drei genannten Betrieben. Bei den Dichloranilinen erreichten die nachgewiesenen Konzentrationen nur geringe Werte (0,47 – 3,7 µg/L, letzterer für 2,4-/2,5-DCA) mit Ausnahme von 2,6-DCA (27 µg/L bei I12), ebenso bei den Chlortoluidinen, wo drei Verbindungen mit Werten von 0,22-2,5 µg/L und ein erhöhter Wert (bei I12) von 20 µg/L gefunden wurden. Insgesamt ist, soweit für 1991/1992 und 2002 Vergleiche möglich sind (Monochloraniline; 2,6- und 3,4-DCA), kein Trend zu beobachten.

Gemessen an den Zielwerten für Oberflächengewässer (vgl. Übers. 6.17.2) waren folgende Befunde erhöht: 2-Chloranilin bei I41 (7,3 µg/L, QN 3 µg/L), 4-Chloranilin bei I12 (1,3 µg/L, QN 0,05 µg/L), 2,3-Dichloranilin bei I12 (1,3 µg/L, QN 1 µg/L); 2,4-

/2,5-DCA bei I12 (3,7 µg/L, QN 2 µg/L); 2,6-DCA bei I12 (1,7 µg/L) und I13 (27 µg/L, QN 1 µg/L) und 3-Chlor-p-toluidin ebenfalls bei I12 (20 µg/L, QN 10 µg/L).

Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen (2002): Während bei den kommunalen Kläranlagen durchgängig keine Anilinderivate im KA-Ablauf nachweisbar waren, treten sie je nach Produktpalette bei entsprechenden industriellen Hersteller- und Verarbeiterbetrieben in z.T. nicht unbeachtlichen Konzentrationen auf.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Zielwertüberschreitungen wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen nicht festgestellt.

Die 1995 bei den Wochenmischproben des Main (Bischofsheim) für 2- und 4-Chloranilin beobachteten Überschreitungen der niedrigen Trinkwasser-Zielvorgaben von 0,1 µg/L (LAWA, IKSR) waren bei der wöchentlichen Beprobung des Main 1999-2001 nicht mehr zu registrieren.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Für Aussagen zum Belastungstrend reichen die Daten insgesamt nicht aus. Die Daten aus der wöchentlichen Beprobungen des Main (Bischofsheim) zeigen bei den Monochloranilinen 1999-2001 im Vergleich zu 1995 eine deutliche Abnahme der Nachweishäufigkeit oberhalb der BG von 0,05 µg/L; für 2,4-/2,5-Dichloranilin und 2,4-/2,6-Dimethylanilin gilt eher das Gegenteil. Bei den industriellen Kläranlagen ist, soweit für 1991/1992 und 2002 Vergleiche möglich sind (Monochloraniline, 2,6- und 3,4-DCA), kein Trend zu beobachten.

Gemessen an älteren Vergleichsdaten für Anilinderivate (Rhein und Rhein-Nebenflüsse in NRW) waren die für Anfang der 90er Jahre berichteten hessischen Messwerte aus Oberflächengewässern nicht auffällig.

3. Zusammenfassende Bewertung

Der industrielle Einsatz der hier behandelten Anilinderivate hat sich in den 90er Jahren vermindert. Vereinzelt Zielwertüberschreitungen (2- und 4-Chloranilin, Trinkwasser-Zielvorgabe), die Mitte der 90er Jahre im Main noch beobachtet wurden, traten 1999-2001 nicht mehr auf. Die Belastung mit Mono- und Dichloranilinen sowie Tolidinen im Kläranlagenablauf einzelner großchemischer Hersteller- und Verarbeitungsbetriebe ist nach wie vor gegeben, wobei sie sich im wesentlichen auf einen Standort (Main/Griesheim) konzentriert. Insgesamt stellen die für aquatische Lebensgemeinschaften toxischen Anilinderivate auf Grund nur geringer Gewässerkonzentrationen unterhalb der BG und der Zielvorgaben heute kein Problem dar.

VI. Lit.

BgVV/UBA (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz/Umweltbundesamt), Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe, UBA Texte 38/95, Berlin 1995

BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), N,N-Diethylanilin (N,N-Diethylaminobenzol), BUA-Stoffbericht 40, Weinheim [VCH] 1990

- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Chlortoluidine (3-Chlor-2-methylanilin, 5-Chlor-2-methylanilin, 3-Chlor-4-methylanilin), BUA-Stoffbericht 55, Weinheim [VCH] 1991 (=BUA 1991a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), o-Chloranilin, m-Chloranilin (1-Amino-2-chlorbenzol, 1-Amino-3-chlorbenzol, BUA-Stoffbericht 57, Weinheim [VCH] 1991 (=BUA 1991 b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), N,N-Dimethylanilin, BUA-Stoffbericht 91, Weinheim [VCH] 1993
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 133 (Ergänzungsberichte II), Stuttgart [Hirzel] 1994 (=BUA 1994a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 2,4-Dichloranilin, 2,5-Dichloranilin, 3,4-Dichloranilin, BUA-Stoffbericht 140, Stuttgart [Hirzel] 1994 (=BUA 1994b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), p-Chloranilin, BUA-Stoffbericht 153, Stuttgart [Hirzel] 1995 (=BUA 1995 a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Xylidine (Aminodimethylbenzole), BUA-Stoffbericht 161, Stuttgart [Hirzel] 1995 (=BUA 1995 b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Anilin, BUA-Stoffbericht 171, Stuttgart [Hirzel] 1996
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 215 (Ergänzungsberichte V), Stuttgart [Hirzel] 1999
- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 4-Chlor-2-nitroanilin, BUA-Stoffbericht 235, Stuttgart [Hirzel] 2002
- Clariant 2004: Clariant GmbH, Frankfurt/M.-Griesheim, pers. Mitt.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), MAK- und BAT-Werte-Liste 2004. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe Mitt. 40, Weinheim [Wiley-VCH] 2004
- A. Grote et al., Zum biologischen Abbau von 3,4-Dichlor-1-nitrobenzol unter den Bedingungen industrieller Kläranlagen, in: Vom Wasser 60, 1983, S. 191-196
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, Umweltbundesamt, Texte 46/97, Berlin 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlammern 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001 zur Umsetzung der Richtlinie 76/464, Wiesbaden 2001
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlammern 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen

Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)

UBA (Umweltbundesamt) 1996: J. Ahlers et al., Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt, Teil II, Umweltbundesamt, Texte 38/96, Berlin 1996

VO-WRRL 2005: Verordnung zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (VO-WRRL). Vom 17. Mai 2005, GVBl. I, 382 ff. [Hessen]

http://www.hessenrecht.hessen.de/gesetze/85_Wasserwirtschaft_Wasserrecht/85-63-VO-WRRL/VO-WRRL.htm