

6.20 Diverse Amine

Vorhergehende Berichte: HLFU 1997 (für 1992), S. 129-131
 Tabellen: HLUg 2003b, Tab. 85-87

I. Allgemeine Angaben

Unter „diverse Amine“ werden verschiedene aromatische und unverzweigte aliphatische Amine zusammengefasst:

Aromaten:

- 2-/3- und 4-Nitroanilin;
- Diphenylamin (N-Phenylanilin);
- 2-, 3- und 4-Trifluormethylanilin.

Aliphaten:

- Dimethylamin;
- Diethylamin.

Bei den hier zu behandelnden Aminen handelt es sich meist um industrielle Zwischenprodukte, die in der Vergangenheit mengenmäßig z.T. beachtliche Bedeutung hatten (Vorprodukte für Farbstoff-, Pestizid-, Herbizid-, Pharma- u.ä. Synthesen) und die in unterschiedlichem Ausmaß für aquatische Lebensgemeinschaften toxisch sind. Die Aromaten wurden nur 1992 untersucht. Für die Aliphaten, die im Rahmen der Orientierenden Messungen 2002 untersucht wurden, liegen Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRL vor.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.20.1: „Diverse Amine“ – Messdaten 1992; 2002			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	2-/3-, 4-Nitroanilin	1992	Main (5 Messstationen)
	Diphenylamin	1992	Main (5 Messstationen)
	2-, 3-, 4-Trifluormethylanilin	1992	9 Oberflächengewässer, 12 Messstationen
2. Kommunale Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	2-, 3-, 4-Trifluormethylanilin	1992	5 KKA
	Dimethylamin, Diethylamin	2002	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	2-/3-, 4-Nitroanilin	1992	3 bzw. 2 IKA
	Diphenylamin	1992	3 IKA
	2-, 3-, 4-Trifluormethylanilin	1992	10 IKA
	Dimethylamin, Diethylamin	2002	6 IKA

Dimethyl- und Diethylamin wurden im Rahmen der Orientierenden Messungen nur im Ablauf von Kläranlagen (2002) bestimmt. Für Oberflächengewässer können Messwerte für diese beiden Parameter aus dem hessischen Messprogramm nach §3 der Qualitätsziel-Verordnung und Art. 7 der Richtlinie 76/464/EWG für 2001 zum Vergleich herangezogen werden.

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Zu den aromatischen Aminen liegen BUA-Stoffberichte vor, auf die sich die folgenden Angaben im wesentlichen stützen (BUA 1988a und b, 1989, 1990). Da die hier behandelten aromatischen Amine nur 1992 gemessen und in Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden konnten, werden sie hier nur cursorisch und mit Blick auf den damaligen Zeitpunkt behandelt. Die Angaben zu den Trifluormethylanilinen beziehen sich auf 3-Trifluormethylanilin; 2-Trifluormethylanilin wurde nirgendwo nachgewiesen, 4-Trifluormethylanilin war, sofern es in industriellen KA-Abläufen auftrat, quantitativ nur nachgeordnet.

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Nitroaniline: o- und p-Nitroanilin (2- und 4-Nitroanilin) stellen Zwischenprodukte bei der Synthese insbesondere von (Azo-)Farbstoffen und Pestiziden dar. Sie wurden um 1990 sowohl von der Bayer AG wie der Hoechst AG produziert. Die Produktionsmengen lagen bei ca. 5.000-6.000 t/a o-Nitroanilin, hauptsächlich für Pestizid-Synthesen, und etwa 3.500 t p-Nitroanilin (für Farbstoff- und Pestizidsynthesen). m-Nitroanilin (3-Nitroanilin) wurde nur in sehr geringen Mengen hergestellt. Der Gewässereintrag über das Abwasser aus Produktion und Verwendung lag lt. BUA-Berichten bei 1,8 t/a o-Nitroanilin und knapp 14 t/a p-Nitroanilin. Die Produktion wurde Mitte der 90er Jahre sowohl bei Bayer wie am Standort Höchst eingestellt (Clariant 2004).

Diphenylamin: Diphenylamin besitzt viele Einsatzmöglichkeiten u.a. als Zwischenprodukt bei der Synthese von Pharmaka und Herbiziden, als Heizöladditiv, als Vulkanisationshilfsmittel, als Antioxidationsmittel und Stabilisator sowie als Fungizid zur Lagerkonservierung von Obst. Seine Produktion fand außerhalb Hessens am Rhein statt (Bayer AG, Größenordnung 1985: 4.000 t/a). Auf Grund des Verwendungsmusters ist davon auszugehen, dass Diphenylamin zum größten Teil diffus in die Umwelt gelangt. Bei Rüstungsaltslasten konnte Diphenylamin wiederholt nachgewiesen werden.

3-Trifluormethylanilin: Der Stoff, ein reines industrielles Zwischenprodukt, wurde 1989 von der Hoechst AG mit rd. 1.000 t/a hergestellt und fast vollständig zu 3-Trifluormethylphenylisocyanat umgesetzt, das der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln diene. Die Produktion bei Hoechst wurde bis Mitte der 90er Jahre eingestellt. Weiterverarbeitung findet u.a. bei der Bayer AG (früher Wuppertal, ab 1995 Leverkusen, seit 1993 auch in Dormagen) statt (UBA 1996). Die Hoechst AG gab für 1989 einen Gewässereintrag von 60 kg/a an. Rückspaltung aus Herbiziden ist möglich.

Dimethylamin: Methylamine, deren Hauptprodukt Dimethylamin ist, sind wichtige Zwischenprodukte für die Synthesen von Lösemitteln, Insektiziden und Herbiziden, Pharmaka und Detergentien (Weissermel/Arpe 1990). In Kläranlagen kann Dimethylamin auch beim Abbau des industriell bedeutenden Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF) entstehen. DMF wurde um 1990 u.a. in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie sowie bei der Kunstfaserherstellung der alten Bundesrepublik in einer Größenordnung von 17.000 t/a eingesetzt (BUA 1992).

Diethylamin: Diethylamin wird zur Herstellung von Kautschuk-, Textil- und Flotationschemikalien verwendet, ebenso für Farbstoff-, Pharmaka-, Insektizid- und Herbizidsynthesen.

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

Nitroaniline: Die Nitroaniline sind nur schlecht wasserlöslich (o- und p-Nitroanilin haben Löslichkeiten von 1,2 bzw. 0,57 mg/L). Bei einem log K_{ow} von 1,85 (o-Nitroanilin) bzw. 1,24-1,39 (p-Nitroanilin) sind Bio- und Geoakkumulation kaum zu erwarten. o-Nitroanilin ist biologisch weder leicht noch potentiell abbaubar, p-Nitroanilin ist ebenfalls biologisch praktisch nicht abbaubar (es gilt als eventuell potentiell abbaubar). Die niedrigste aquatische Wirkkonzentration für Fisch beträgt für o-Nitroanilin 10 mg/L (LC_0 , 48h). Für Daphnien wird ein EC_{50} (24h, Immobilisation) von 13,4 mg/L genannt (BgVV/UBA 1995). Bei p-Nitroanilin wird ein LC_{50} -Wert für Fisch (48h) von 35 mg/L sowie eine toxische Grenzkonzentration für Blaualgen von 0,35 mg/L berichtet. Der EC_{50} -Wert für Daphnien beträgt 25 mg/L. Beide Substanzen sind als umweltgefährlich und in die WGK 2 (wassergefährdend) eingestuft. p-Nitroanilin ist in der MAK-Liste unter der Krebskategorie 3A (erwiesene oder mögliche krebserzeugende Wirkung) aufgeführt (DFG 2004).

Diphenylamin: Diphenylamin ist nur schlecht wasserlöslich (40 mg/L). Der log K_{ow} von 3-3,62 (berechnet; vgl. Streit 1990) verweist auf eine Neigung zur Bioakkumulation. Diphenylamin ist biologisch nicht leicht abbaubar. In Wasser findet Photoabbau statt. Die niedrigste akute Wirkkonzentration wird mit 0,048 mg/L (EC_{50} , Grünalge, Zellvermehrung) angegeben. Bei Daphnien ergab sich im verlängerten Reproduktionstest (21d) eine NOEC von 0,16 mg/L und bei 0,5 mg/L eine Reduktion der Reproduktionsrate um 70 Prozent. Für Fisch wird eine NOEC von 0,1 µg/L berichtet. (BgVV/UBA 1995). Einstufung nach EG-Richtlinie als umweltgefährlich und sehr giftig für Wasserorganismen; Einordnung in WGK 3 (stark wassergefährdend).

3-Trifluormethylanilin: Der Stoff ist mäßig wasserlöslich (5 g/L) und mit einem log K_{ow} von 2,39 (experimentell; UBA 1996) kaum bio- bzw. geoakkumulativ. Trifluormethylanilin ist potentiell biologisch abbaubar. Für Daphnien wird ein EC_{50} -Wert (24h; 48h) von 6,6 bzw. 2,7 mg/L berichtet. Die niedrigste Wirkkonzentration liegt bei 0,67 mg/L (2d TGK [toxische Grenzkonzentration]) für Grünalgen (UBA 1996). Trifluormethylanilin ist in die WGK 2 (wassergefährdend) eingeordnet.

Dimethylamin: Das unter Normalbedingungen gasförmige Dimethylamin ist leicht löslich in Wasser. Der log K_{ow} wird mit -0,38 angegeben; Bioakkumulation ist also nicht zu erwarten (WHO/IPCS 1997; Air Liquide 2002). Wirkkonzentrationen: Grünalgen, 96h EC_{50} : 9 mg/L; Daphnien: 24h IC_{50} (Immobilisierung): 48 mg/L; Fisch: 96h LC_{50} : 118 mg/L (Calamari et al. 1980). Dimethylamin ist mutagen bei Bakterien (Merck 2003). Einstufung in WGK 2 (wassergefährdend). Bei Reaktion mit nitrosierenden Agentien kann es zur Bildung von kanzerogenem N-Nitrosodimethylamin führen (DFG 2004).

Diethylamin: Diethylamin ist gut wasserlöslich. Der log K_{ow} wird mit 0,58 angegeben; auch hier ist Bioakkumulation nicht zu erwarten. Diethylamin ist biologisch leicht abbaubar. Für Daphnien wird ein EC_{50} (48h) von 56 mg/L angegeben; Algtoxizität: IC_{50} (96h, Grünalgen) 20 mg/L (Calamari et al. 1980; WHO/IPCS/BGVV 1998; Merck 2004). Einstufung in WGK 1 (schwach wassergefährdend). Bei Reaktion mit nitrosie-

renden Agentien kann es zur Bildung von kanzerogenem N-Nitrosodiethylamin führen (DFG 2004).

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Dimethyl- und Diethylamin liegen Umweltqualitätsnormen nach VO-WRRL vor.

Übersicht 6.20.2: „Diverse Amine“ – Bewertungsgrundlagen			
Matrix	Parameter	Zielwerte: QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	Dimethylamin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL
	Diethylamin	10 µg/L	76/464/EWG; VO WRRL

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Diverse Amine im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 1992 und 2001

1.1 Die Ergebnisse 1992

Die Konzentration von 2-/3- und 4-Nitroanilin sowie von 2-, 3- und 4-Trifluormethylanilin lag 1992 an sämtlichen Probenahmestellen unter der BG von 0,1 µg/L. Ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte Diphenylamin bei einer BG von 0,5 µg/L.

Vergleichswerte: Vergleichsdaten für 3-Trifluormethylanilin vom Anfang der 90er Jahre (1991-1994) aus NRW lagen im Rhein und seinen Nebenflüssen immer unterhalb von 1 µg/L. Höhere Werte wurden aus der Wupper berichtet (Maximum 1991: 13 µg/L; 1992: 2 µg/L), die auf eine Werkskläranlage zurückgingen (vgl. HLfU 1997).

1.2 Dimethyl- und Diethylamin-Konzentrationen 2001 in Oberflächengewässern

Diethylamin und Dimethylamin wurden 2001 in 11 hessischen Oberflächengewässern an 13 Messstellen bestimmt, darunter drei Messstellen mit je vier Werten/a (sonst ein Wert/a).

Bei Dimethylamin waren 6 von 22 Messwerten <0,1 µg/L (BG). Die übrigen Werte reichten von <0,15 bis 2 µg/L. Bei Diethylamin lagen 11 von insgesamt 22 Messwerten oberhalb der BG (0,15 µg/L); sie reichten von 0,2 bis 4,3 µg/L. Die höchsten Diethylamin-Einzelwerte (>1 µg/L) traten in Fulda, Werra, Kinzig, Lahn, Eder auf, bei Dimethylamin in Fulda, Werra und Eder. Die Zielwerte von 10 µg/L (vgl. Übers. 6.20.2) wurden in keinem Einzelfall erreicht.

2. Diverse Amine im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1992 und 2002

2.1 Diverse Amine im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen 1992 und 2002

Bei den fünf 1992 auf Trifluormethylaniline untersuchten kommunalen Kläranlagen waren diese Parameter in keinem Fall nachweisbar (BG: 0,2 µg/L).

2002 wurde *Dimethylamin* in allen neun beprobten Abläufen von KKA gefunden (BG: 0,1 µg/L). Die Konzentration im Wasser lag zwischen 0,18 und 0,65 µg/L (Mittelwert:

0,35 µg/L). Bei *Diethylamin* (BG 0,15 µg/L) ergaben sich nur zwei Befunde oberhalb der BG: einmal 0,46 µg/L (Fulda-Gläserzell) und einmal 58,0 µg/L (KA Hanau).

2.2 Diverse Amine im Kläranlagenablauf (Wasser) industrieller Kläranlagen 1992 und 2002

Bei drei IKA wurde 2-/3-Nitroanilin 1992 zweimal im KA-Ablauf gefunden (1,4 und 0,6 µg/L); 4-Nitroanilin trat in Konzentrationen von 5,5 und 84 µg/L auf. Dagegen war Diphenylamin (BG 1 µg/L) bei den drei IKA nicht nachweisbar. Von den Trifluormethylanilinen war 2-TFMA in zehn IKA-Abläufen nicht nachweisbar (BG: 0,2 µg/L), 3-TFMA trat in drei von zehn Abläufen auf (Werte zwischen 0,4 und 18 µg/L), 4-TFMA in zwei von zehn Abläufen (0,2 bzw. 2,3 µg/L).

Dimethylanilin war 2002 in vier von sechs IKA-Abläufen oberhalb der BG (0,1 µg/L) feststellbar. Die Werte reichten i.d.R. von 0,23 bis 0,58 µg/L mit einer Ausnahme von 10,0 µg/L (I41). Drei der sechs IKA-Abläufe wiesen Diethylamin-Konzentrationen oberhalb der BG (0,15 µg/L) auf, wobei die Werte von 0,21 bis 0,45 µg/L reichten.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Qualitätsnormen liegen nur für Dimethyl- und Diethylamin in Oberflächengewässern vor und wurden nicht überschritten.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Trendaussagen sind nicht möglich, da Messdaten nur für einzelne Jahre vorliegen. Vergleichsdaten fehlen weitgehend.

3. Zusammenfassende Bewertung

Die aromatischen Amine (Nitroaniline, Diphenylamin, Trifluormethylaniline) wurden nur 1992 analysiert. Mögliche Aussagen sind schon hierdurch begrenzt. Da für sie keine Zielwerte vorliegen, erfolgt die Bewertung der Gewässerkonzentrationen anhand der ökotoxikologischen Wirkdaten.

Bei den *Nitroanilinen* bestand seinerzeit zwischen der jeweils niedrigsten aquatischen Effektkonzentration und einer – pessimistisch unterstellten – Fließgewässerkonzentration in Höhe der BG von 0,1 µg/L ein Abstandsfaktor von 10^5 für 2-Nitroanilin und von 3.500 für 4-Nitroanilin. Danach waren Schäden für die aquatische Umwelt relativ unwahrscheinlich. Mitte der 90er Jahre ist zudem die Herstellung der in Rede stehenden Nitroaniline am Main eingestellt worden.

Für *Diphenylamin* errechnet sich bei einer unterstellten Wasserkonzentration in Höhe der BG von 0,5 µg/L und der niedrigsten Wirkkonzentration ein Abstandsfaktor von 500. Unter der Annahme, dass ein Sicherheitsfaktor von 1.000 erforderlich ist (vgl. BgVV/UBA 1995), sind Schäden im aquatischen Bereich nicht mit Sicherheit auszuschließen. Bei Diphenylaminen sind diffuse, nicht punktuelle, produktionsbedingte Abwasserbelastungen anzunehmen.

Im Fall von *3-Trifluormethylanilin* ergibt sich ein Abstandsfaktor zwischen der niedrigsten o.a. Wirkkonzentration und einer hypothetischen Gewässerbelastung von 0,1 µg/L (BG) – 1992 lagen alle Trifluormethylaniline unter dieser BG – von annä-

hernd 7.000, was eine Schädigung der aquatischen Lebensgemeinschaften unwahrscheinlich macht.

Bei Diethyl- und Dimethylamin wurden die Zielwerte von 10 µg/L in den Oberflächengewässern durchweg eingehalten.

VI. Lit.

- Air Liquide S.A., Sicherheitsdatenblatt Dimethylamin (CAS-Nr. 124-40-3), Stand: 31.7.2002
- 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), Diphenylamin (N-Phenylbenzolamin), BUA-Stoffbericht 15, Weinheim [VCH] 1988 (=BUA 1988a)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), p-Nitroanilin (4-Nitrobenzolamin), BUA-Stoffbericht 19, Weinheim [VCH] 1988 (=BUA 1988b)
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), o-Nitroanilin (1-Amino-2-nitrobenzol), BUA-Stoffbericht 28, Weinheim [VCH] 1989
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), 3-Trifluormethylanilin (3-Trifluormethylbenzolamin), BUA-Stoffbericht 44, Weinheim [VCH] 1990
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), N,N-Dimethylformamid, BUA-Stoffbericht 84, Weinheim [VCH] 1992
- D. Calamari et al., Biodegradation and Toxicity of Selected Amines on Aquatic Organisms, Chemosphere 9, 1980, S. 753-762
- 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
- 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) 2003b: S. Fongler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlammern 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser), Entwurf Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Stand: 02.07.2003

- Merck Schuchardt OHG, Sicherheitsdatenblatt Dimethylamin (CAS-Nr. 124-40-3), Stand 1.7.2003
- Merck Schuchardt OHG, Sicherheitsdatenblatt Diethylamin (CAS-Nr. 109-89-7), Stand 17.3.2004
- B. Streit, Lexikon Ökotoxikologie, Weinheim u.a. [VCH] 1990
- 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
- K. Weissermel/H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte. 3. überarb. u. erw. A., Weinheim [VCH] 1990
- WHO/IPCS, International Chemical Safety Cards, Dimethylamin, 1997
- WHO/IPCS/BGVV, International Chemical Safety Cards, Diethylamin, 1998