

Recherche über das Vorkommen
von polychlorierten Biphenylen in
Baumaterialien

T 2372

T 2372

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Schlußbericht
zum Forschungsvorhaben

Recherche über das Vorkommen
von polychlorierten Biphenylen
in Baumaterialien

Forschungsstelle : Landesgewerbeamt Bayern (LGA)
Tillystraße 2
8500 Nürnberg 80

Projektträger : Deutsches Institut für Bautechnik
Reichpietschufer 74 - 76
D - 1000 Berlin 30
- IV 1 - 5 - 629 / 90 -

von

Klaus Goßler und Thomas Höhle

Dezember 1991

Inhaltsverzeichnis

Seite

Inhaltsverzeichnis

1

Kurzfassung

4

Zusammenfassung

5

1. Einleitung

8

2. Hauptteil

10

2.1 Methodik

10

2.2 Die polychlorierten Biphenyle -
Profil einer Substanzgruppe

10

2.2.1 Zur Chemie der polychlorierten Biphenyle

10

2.2.2 Eigenschaften

12

2.2.3 Herstellung, Handelsnamen und Produktions-
mengen

13

2.2.4 Anwendung der polychlorierten Biphenyle

17

2.2.5 Toxikologie

21

2.2.6 Umweltbelastung durch polychlorierte
Biphenyle

23

2.3	Die Verwendung der polychlorierten Biphenyle	25
2.3.1	Verwendung von polychlorierten Biphenylen in geschlossenen Systemen	25
2.3.2	Verwendung von polychlorierten Biphenylen in offenen Systemen	31
2.3.2.1.	Einführung	31
2.3.2.2.	Produktionsmengen für polychlorierte Biphenyle in offenen Systemen	31
2.3.2.3.	Einsatz von polychlorierten Biphenylen als Weichmacher und Flammschutzmittel in Kunststoffen	32
2.3.2.3.1.	Allgemeines zu Weichmachern und Flammschutzmitteln	32
2.3.2.3.2.	Verwendung in Polyvinylchlorid	35
2.3.2.3.3.	Verwendung in Polyurethanschaumstoffen	36
2.3.2.3.4.	Verwendung in Polyamiden	36
2.3.2.3.5.	Verwendung in Celluloseestern und -ethern	37
2.3.2.3.6.	Verwendung in Polycarbonaten	37

	Seite
2.3.2.3.6. Verwendung in weiteren Kunststoffen	39
2.3.2.4. Einsatz von polychlorierten Biphenylen in Klebstoffen	39
2.3.2.5. Einsatz in Lacken, Harzen und Überzügen	40
2.3.2.6 Verwendung in der Papierindustrie	41
2.3.2.7 Einsatz als Zusatzstoff für Pflanzen- schutzmittel	41
2.3.2.8 Polychlorierte Biphenyle als Zusatz zu Kitten, Spachtel-, Dichtungs- und Vergußmassen	42
3. Schlußfolgerungen	46
4. Literaturverzeichnis	47

Kurzfassung

In den 60er und 70er Jahren wurden in der Bundesrepublik Deutschland bis zum Verbot im Jahre 1978 für die sogenannte offene Anwendung ca. 23.000 Tonnen polychlorierte Biphenyle (PCB) produziert. Aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften setzte man die PCB in einer Vielzahl von Produkten ein.

Eine Belastung der Innenraumluft von Gebäuden erfolgt durch Ausdampfen, wobei eine schädliche Wirkung auf die Bewohner anzunehmen ist. Als PCB-Quelle in Innenräumen gilt vor allem der Einsatz dieser Substanzen in Kleinkondensatoren, Fugendichtmassen und Anstrichen.

Short Version

During the 60s and 70s some 23.000 tons of polychlorinated biphenyls (PCBs) were produced in the Federal Republic of Germany until they were forbidden for so-called open applications in 1978. Because of their chemical and physical characteristics PCBs were used in a wide range of products.

As PCBs are evaporating the interior air of buildings is polluted, what leads to the assumption of detrimental effects on the inhabitants. The main PCB source in the interiors seems to be the use of these substances in small condensers, pointing seals and varnishes.

Version Abrégée

Pendant les années 60 et 70 environ 23.000 tonnes de polychloreux biphenyles (PCBs) étant produits jusqu'à l'interdiction des applications qu'on appelle ouvertes. On a utilisé les PCBs dans une grande gamme des produits pour cause de leurs caractéristiques chimiques et physiques. L'air dans les intérieurs des bâtiments est encrassé à cause des évaporations, par laquelle on suppose un effet malfaisant pour les habitants. La source PCB la plus importante dans les intérieurs, c'est l'utilisation des substances dans les condensateurs petits, les matériaux jointifs et les peintures.

Zusammenfassung

Die polychlorierten Biphenyle (PCB) gehören chemisch gesehen zur Gruppe der chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Ausgangsverbindung ist das Biphenyl. Die Chlorierung dieser Verbindung ergibt bei Chlorierungsgraden von 1 bis 10 bis zu 209 verschiedene Kongenere. Diese unterscheiden sich durch Zahl bzw. Stellung der Chloratome.

Aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden die PCB in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt. Seit dem Jahre 1985 ist die Anwendung der PCB in der Bundesrepublik Deutschland bis auf eine Ausnahme im Untertagebergbau verboten.

Man schätzt, daß die PCB seit dem Beginn ihrer kommerziellen Nutzung weltweit in einer Größenordnung von ca. 1 Million Tonnen produziert wurden.

Wegen ihrer toxischen Wirkungen, ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit und ihres Akkumulationsverhaltens (insbes. Anreicherung über Nahrungsketten) sind PCB ubiquitär vorhanden. Die einzelnen Kongenere dieser Verbindungsklasse reichern sich in Umweltproben und biologischem Material in unterschiedlicher Weise an und sind dort auch analytisch nachweisbar.

Die PCB besitzen trotz ihrer hohen Siedepunkte einen beachtlichen Dampfdruck und gelangen so in die Atmosphäre und in die Atemluft. Probleme mit PCB in Innenräumen traten erstmalig Ende der achtziger Jahre aufgrund von Leckagen von PCB-gefüllten Kondensatoren an Leuchtstofflampen auf.

Im Zuge des bundesweit anlaufenden Austauschs von Leuchtenkondensatoren wurde u.a. auch die Gesamtschule in Köln Rodenkirchen von dieser PCB-Quelle befreit. Als danach keine merkliche Verringerung der Raumlufthbelastung eintrat, wurde nach anderen PCB-Quellen gesucht. Schließlich entdeckte man, daß die dort verwendeten dauerelastischen Dichtungsmassen die wesentliche Quelle der Innenraumbelastung mit PCB war und diese bis zu 40 Massenprozent PCB enthielten. Daraufhin angestellte Untersuchungen und Befragungen brachten zutage, daß es sich um ein bundesweites Problem handelt.

Konsequenterweise war es nun angezeigt, um weitere Überraschungen zu vermeiden, darüber hinaus zu ermitteln, in welchen Baumaterialien insgesamt und mit welcher Einsatzmenge jemals PCB-Zusätze als Hilfsstoffe oder in Erzeugnissen Verwendung fanden.

Im Rahmen dieser Recherche sollte versucht werden, einen Überblick über relevante PCB-Vorkommen im Bautensektor zu geben. Erste geschätzte Herstellerangaben ließen vermuten, daß in Baumaterialien in den 60er und 70er Jahren ca. 23.000 Tonnen PCB in offenen Systemen verwendet wurden.

Die Erkenntnisse dieser Recherche wurden aus dem Schrifttum, uns übergebenen Schreiben und Berichten und aus persönlichen Gesprächen gewonnen. Die Auswertung der deutsch- und englischsprachigen Literatur über das Vorkommen von PCB in Baumaterialien ergab, daß die wenigen vorhandenen Publikationen meist auf den gleichen Quellen basieren.

Die technischen Verwendungsmöglichkeiten der PCB lassen sich gemäß der 10. BImSchV in die Kategorien offene und geschlossene Anwendung einteilen.

Für die vorliegende Literaturrecherche interessierte hinsichtlich des Bereiches Bauen und Wohnen insbesondere der offene Gebrauch der PCB.

Literaturhinweise über den offenen Einsatz der PCB ergaben die mögliche Verwendung in:

- Kunststoffen als Weichmacher (z.B. in PVC, PU-Schäumen, Polyamiden, Celluloseestern/-ethern, Polycarbonaten)
- Flammschutzmitteln (z.B. in Lacken für Deckenplatten)
- Klebstoffen
- Lacken, Harzen und Überzügen
- Papier
- Pflanzenschutzmitteln
- Kitten, Spachtel-, Dichtungs- und Vergußmassen.

Von besonderer Bedeutung für die Luftqualität in Innenräumen ist der Einsatz der PCB als Weichmacher und Flammschutzmittel. Hier ist ein erhebliches Gefährdungspotential zu vermuten, da nach Angaben der Firma Bayer AG für den Anwendungszweck "offenes System" ca. 23000 Tonnen PCB verbraucht wurden. Diese Menge stellt die Summe aus deutscher Produktion und den Import dar. Importierte Mengen ausländischer Hersteller konnten wir zahlenmäßig nicht erfassen.

1. Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden erstmals vor ca. 100 Jahren durch Chlorierung von Biphenyl synthetisiert. Seit 1929 wird diese Substanzgruppe industriell eingesetzt. PCB gehören zur Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe.

Die fast ausschließlich in technischen Systemen eingesetzten PCB verbreiten sich aufgrund ihres Aufteilungsverhaltens und ihrer Anwendung in offenen und geschlossenen Systemen erst allmählich, je nach Einsatzgebiet, in der Umwelt. Die schlechte biologische Abbaubarkeit dieser Substanzen, d.h. die Persistenz, verstärkt dieses Verhalten.

Wegen des inzwischen bekannt gewordenen ubiquitären Auftretens der PCB in Umwelt- und Humanproben und deren toxikologischen Eigenschaften stellte die Firma Bayer den Verkauf von PCB für offene Anwendungen im Jahre 1972 ein.

1973 beschloß der Rat für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD), daß PCB nur noch in geschlossenen Systemen verwendet werden sollen. Im Jahr 1978 setzte die Bundesregierung diese Empfehlung in der 10. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes um ("Beschränkung von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und Vinylchlorid"). Die Verordnung besagt, daß PCB - mit Ausnahme von mono- und dichlorierten Biphenylen - nur noch in geschlossenen Systemen verwendet werden dürfen.

PCB besitzen trotz ihrer hohen Siedepunkte einen ausreichenden Dampfdruck und können so auch in die Atemluft gelangen. Probleme mit PCB in Innenräumen traten erstmalig Ende der achtziger Jahre durch die Leckagen von PCB-gefüllten Kondensatoren in Neonröhren auf.

Im Zuge der dann bundesweit anlaufenden Maßnahmen wurde auch die Gesamtschule in Köln Rodenkirchen saniert. Als nach der Sanierung keine merkliche Verringerung der Raumluftbelastung eintrat, wurde nach anderen PCB-Quellen gesucht. Schließlich entdeckte man, daß dauerelastische Dichtungsmassen bis zu 40 Massenprozent PCB enthalten können. Dies stellt natürlich ein riesiges Ausgungspotential zur Belastung der Innenraumluft mit diesen Schadstoffen dar (Burkhardt et al. 1990).

Deshalb ist es, um weitere Überraschungen zu vermeiden, von Interesse, in welchen Baumaterialien sich noch PCB befinden könnten. Der Zweck vorliegender Recherche ist es, dies herauszufinden. Die ermittelten Angaben basieren auf Daten, die im Rahmen der Literaturrecherche bzw. durch Umfragen in der einschlägigen Industrie gewonnen wurden.

2. Hauptteil

2.1 Methodik

Bei dieser Literaturstudie wurde sowohl auf eigene als auch auf uns überlassene Literatur zurückgegriffen.

Unser Haus hat seit dem Jahre 1972 im Auftrag des Umweltbundesamtes PCB-Bilanzen erstellt, die jährlich unter dem Titel "PCB-Bilanz" (Rauhut 1987) erschienen. Im Rahmen dieser Studien wurde auch eine umfangreiche Literatursammlung angelegt, die wir für das Forschungsvorhaben ausgewertet haben.

Eine weitere Informationsquelle stellten verschiedene persönliche Besuche dar, die auch dazu dienten, Material für Ausgasungsversuche von PCB-haltigem Fugendichtmaterial zu erhalten.

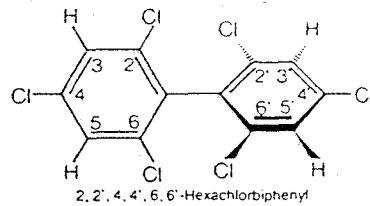
Die Auswertung der deutsch-/und englischsprachigen Literatur ergab, daß die meisten Autoren auf einige wenige Literaturquellen zurückgegriffen haben. In der Literatur werden gewöhnlich Kunststoff-, Farb- und Klebstofftypen aufgeführt, die mit PCB versetzt wurden. Es wird aber fast nie über konkrete Verwendungsfälle berichtet.

2.2. Die polychlorierten Biphenyle - Profil einer Substanzgruppe

2.2.1 Zur Chemie der polychlorierten Biphenyle

Die PCB gehören zur großen Gruppe der chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Ausgangsverbindung ist das Biphenyl (auch als Diphenyl bezeichnet). Durch Chlorierung dieser Substanz erhält man die PCB.

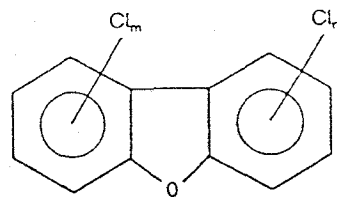
Vom Chlorierungsgrad 1 bis 10 gibt es theoretisch 209 verschiedene Kongenere, die sich durch Anzahl und räumliche Anordnung der Chloratome unterscheiden. Ein Beispiel zeigt folgende Strukturformel:



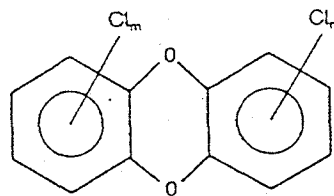
Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind Gemische aus Abkömmlingen des Biphenyls, bei denen wie im Falle des Hexachlorbiphenyls mehrere Wasserstoffatome (H) durch Chloratome (Cl) ersetzt wurden.

PCB haben die Summenformel $C_{12}H_{(10-x)}Cl_x$. Das Molekulargewicht ist abhängig vom Chlorgehalt und liegt zwischen 189 und 499 (Neumüller 1987).

Die Strukturformel zeigt die chemische Verwandtschaft mit der Gruppe der Polychlordibenzo-p-furane (PCDF) und Polychlordibenzo-p-dioxine (PCDD):



Polychlordibenzofuran (PCDF)



Polychlordibenzodioxin (PCDD)

Wegen dieser strukturellen Ähnlichkeit können bei der Produktion von polychlorierten Biphenylen auch chlorierte Dibenzodioxine, Dibenzofurane und in niedriger Konzentration Naphthaline auftreten.

2.2.2 Eigenschaften

Bei den PCB handelt es sich um viskose, hochsiedende Flüssigkeiten.

Die PCB haben folgende hervorzuhebende physikalische und chemische Eigenschaften wie:

- thermische Stabilität
- Stabilität gegen Hydrolyse, Oxidation
- geringen Dampfdruck (z.B. Trichlorbiphenyl 10^{-3} Torr, Hexachlorbiphenyl 10^{-6} Torr)
- hohe Dielektrizitätskonstante
- hohe Flammpunkte (zwischen 170 und 200 °C je nach Chlorgehalt; bei höheren Chlorgehalten erlischt die Flamme beim Entfernen der Zündquelle)

Nicht zuletzt der relativ geringe Preis von ca. 4000 DM pro Tonne (Bayer AG) trug dazu bei, daß die PCB in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt wurden.

Physikalische Daten für technische PCB-Produkte der Firma Caffaro (Italien) zeigt Tabelle 1:

PCB - Fraktion	Fenclor 42	Fenclor 54	Fenclor 64	Fenclor 70
Chlorgehalt in %	38 - 41	50 - 54	58 - 62	63 - 66
Zündpunkt	335	n.b.	n.b.	n.b.
Dichte bei 20 °C	1,38	1,53	1,63	1,67
Viskosität bei 98 °C (cm ² /sec)	<2	4 - 5	13 - 15	24 - 26
Verdunstungsverlust in % (6h bei 100 °C)	0 - 0,4	0 - 0,2	0 - 0,1	0,06
Dampfdruck mm Hg bei 200 °C	25 - 30	10	3 - 4	2

n.b. = nicht entzündbar

Tab. 1: Physikalische Daten für technische Fenclor-Mischungen
(Brinkmann 1980)

2.2.3 Herstellung, Handelsnamen und Produktionsmengen

PCB werden durch Einwirkung von elementarem Chlor auf Biphenyl unter Mitwirkung eines Katalysators (Eisen(III)-chlorid) hergestellt. Hierbei entsteht keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch aus unterschiedlichen Chlorbiphenylen, die sich u.a. im Chlorgehalt unterscheiden. Der Chlorgehalt liegt zwischen 30 und 60 Massenprozent. Je länger die Verweilzeit und je höher die Temperatur im Kessel ist, desto höher ist der Gehalt an hochchlorierten Biphenylen. Das erhaltene Gemisch wird anschließend destillativ im Vakuum in die einzelnen Fraktionen aufgetrennt (Bayer AG).

Vom deutschen Alleinhersteller, der Firma Bayer, gelangten die PCB unter dem Handelsnamen Clophen in den Handel. Die Bezeichnungen der einzelnen Clophene nebst den Hauptkomponenten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Bezeichnung Clophen	Chloranteil in Gew.-%	Hauptkomponente
A 30	42 - 43	Trichlorbiphenyl
A 40	48 - 49	Tetrachlorbiphenyl
A 50	54 - 55	Pentachlorbiphenyl
A 60	59 - 60	Hexachlorbiphenyl
OC 4500	39 - 40	Trichlorbiphenyl

Tab. 2: PCB - Typen der Firma Bayer

PCB bestehen theoretisch aus 209 verschiedenen Kongeneren. Technische Produkte bestehen immer aus Mischungen, angefangen von Dichlorbiphenyl bis zu Produkten, die hauptsächlich Decachlorbiphenyl enthalten. In Tabelle 3 sind die wichtigsten PCB-Produzenten mit Handelsnamen enthalten. Darüber hinaus gibt es noch kleinere Firmen wie Westinghouse Electric, die ebenfalls PCB produzierten oder auch Produkte wie Auxol oder Asbestol, bei denen, wie es in der Literatur heißt, keine weiteren Angaben zu finden sind (Brinkmann 1980).

Hersteller	Land	Handelsname
Monsanto Industrial Chemikals & Co.	USA	Aroclor
Geneva Industries	USA	
Kanegafuchi Chemicals & Co.	Japan	Kanechlor
Mitsubishi Monsanto Chemikal	Japan	Aroclor ,Kanechlor, Santotherm ¹⁾
Bayer	BRD	Clophen
Prodelec	Frankreich	Pyralene, Phenoclor
Caffaro	Italien	Fenclor, Apirolio
Sovol	UDSSR	Sovol
Chemko	CSSR	Delor

1) Hierbei handelt es sich um ein spezielles Wärmeübertragungsöl, das beim Zusatz der Buchstabenkennzeichen "FR" PCB enthält.

Tab. 3: Die wichtigsten Handelsnamen und Produzenten von technischen PCB-Produkten (Brinkmann 1980)

Die unterschiedlichen PCB-Mischungen wurden je nach dem durchschnittlichen Chlorgehalt verschieden gekennzeichnet. Diese Kennzeichnungen haben wir in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Für die PCB Produkte aus den COMECON-Staaten UDSSR und CSSR waren keine weiteren Kennzeichnungen zu erfahren.

Monsanto	Prodelec	Prodelec	Kanegafuchi	Cuffaro	Bayer	durchschnittlicher Chlorgehalt/Molekül	durchschnittlicher Chlorgehalt Gew.-%
Aroclor	Phenoclor	Pyralene	Kanechlor	Fenclor	Clophen		
1016						1	20
1221						1,15	21
1232		2000	KC 200			2	32,5
		1500/1501*				2,5	38
1242	DP 3	3000/3011*	KC 300	42	A 30	3	41
1248	DP 4		KC 400		A 40	4	48
1254	DP 5	5000	KC 500	54	A 50	5	53
1260	DP 6		KC 600	64	A 60	6	60
1262						6,8	62
				70		7,7	65
1268						8,7	68
1270						9,5	70
				DK		10	71

* mit epoxidbasischem Stabilisator

Tab.4: Hersteller und Handelsname der PCB-Produzenten (Brinkmann 1980)

2.2.4 Anwendung der polychlorierten Biphenyle

PCB wurden seit 1929, dem Beginn der kommerziellen Nutzung, weltweit insgesamt in einer Größenordnung von ca. 1 Million Tonnen produziert.

Die Verwendung der PCB wird in folgende Anwendungskategorien eingeteilt:

- offene Systeme
- geschlossene Systeme

Der größte PCB-Produzent, die Firma Monsanto, produzierte im Zeitraum von 1930 bis 1975 die in Tabelle 5 aufgeführten Mengen an PCB.

Einsatzbereich	Einsatzmenge (10 ⁶ pounds)	
Kondensatorenbau	650	geschlossene Systeme
Transformatorenbau	335	
Hydrauliköle u. Schmieröle	80	
Wärmeübertragungsöle	20	
Kunststoffsektor	115	offene Systeme
Kohlefreies Durchschlagpapier	45	
gesamte PCB Produktion	1400	

Tab. 5: Verwendung der Arochlor Produktion von 1930 - 1975 in 10⁶ Pounds (Brinkmann 1980). 1 Pound entspricht 0,45 kg.

Im offenen System, d.h. bei Verwendung z.B. als Kunststoffweichmacher und/oder Flammschutzmittel haben die PCB einen direkten Kontakt zur Umwelt. Durch die 10. Verordnung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (10. BImSchV) vom 26. Juli 1978 ist die Verwendung in diesem Bereich gesetzlich verboten worden. Laut Angabe der Firma Bayer wurde die Produktion für diesen Anwendungszweck 1972 eingestellt.

Bei einem geschlossenen System sind die PCB durch ein Gehäuse gegenüber der Umgebung abgeschottet. Unter geschlossene Systeme fällt die Anwendung als Kühl- und Isolierflüssigkeit in Transformatoren und Kondensatoren, sowie als Hydrauliköl in speziellen hydraulischen Geräten. Durch eine weitere Änderung der besagten 10. Verordnung des Bundesimmissionsschutzgesetzes "Verordnung zur Beschränkung von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und Vinylchlorid" wurde diese Art der Anwendung am 18. Juli 1989 ebenfalls verboten. Heute dürfen nur noch untertägige Hydraulikanlagen - wegen des Brandschutzes - mit PCB-haltigem Öl gefüllt werden.

In Tabelle 6 sind die unterschiedlichen Anwendungszwecke für die Clophene A 30; A 40; A 50 und A 60 zusammengestellt.

PCB - TYP	Verwendung
Clophen A 30	Kondensatoren Hydrauliköl
Clophen A 40	Kondensatoren Hydrauliköl
Clophen A 50	Kondensatoren Transformatoren
Clophen A 60	Transformatoren Weichmacher, Lacksektor

Tab. 6: Verwendungszweck der unterschiedlichen Clophene (Bayer AG)

Die bundesdeutsche PCB-Produktion von Kriegsende bis zum Jahre 1972, aufgeschlüsselt nach Einsatzbereichen, ist in Tabelle 7 aufgeführt.

Einsatzbereich	Einsatzmenge Tonnen
Kondensatorbau	26.000
Transformatorenbau	15.000
Kunststoffbereich	24.000
Export	25.000
PCB-gesamt	90.000

Tab. 7: PCB-Produktion der Firma Bayer für die verschiedenen Produktionsbereiche vom Kriegsende bis 1972 (Brinkmann 1980)

Eine weitere, genauere Aufschlüsselung für die Jahre 1970 bis 1980 ist in Tabelle 8 gegeben (Bayer AG). Diese Tabelle zeigt zum einen die pro Jahr für den jeweiligen Verwendungszweck produzierten PCB-Mengen in Tonnen. Zum anderen haben wir den prozentualen Produktionsanteil berechnet. Die Tabelle belegt, daß etwa 20 % der jährlichen Gesamtproduktion bis 1972 in den Lack- und Weichmachersektor geflossen sind.

Verwendung	1970		1971		1972		1973		1974		1975		1976	
	Tonnen	%	Tonnen	%	Tonnen	%	Tonnen	%	Tonnen	%	Tonnen	%	Tonnen	%
Elektrosektor	6745	77,6	6493	77,9	6026	80,6	4974	95,5	5467	86,3	4629	85,0	4091	81,4
Hydrauliköl	47	0,5	95	1,1	230	3,0	525	4,5	871	13,7	818	15,0	939	18,6
Lack, Weichmachersektor	1904	21,8	1744	20,9	1219	16,3	-	-	-	-	-	-	-	-
gesamte PCB-Produktion	8696	-	8332	-	7475	-	5499	-	6338	-	5447	-	5030	-

Tab. 8: Vertriebszahlen der Firma Bayer in der Bundesrepublik Deutschland, bezogen auf PCB

Die Werte für den Lack- und Weichmachersektor sind u.E. noch höher anzusetzen. Wie eigene Analysen von Proben zeigen, wurde hier u.a. Clophen A 50 und z.T. auch Clophen A 40 verwendet. Nach Angaben des Gesundheitsamtes Köln verwendete man Thiokol-Dichtungsmassen, die mit Clophen, also dem Produkt der Firma Bayer, weichgemacht wurden. Und die Firma Bayer teilte dagegen in ihrer Informationszeitschrift "PCB- Kurze Darstellung der Situation" mit, daß ausschließlich Clophen A 60 für diesen Zweck verwendet wurde.

2.2.5 Toxikologie

PCB sind lipophil und reichern sich im Fett bzw. in fettähnlichem Körpergewebe an. Solche Gewebe sind:

- im peripheren und zentralen Nervensystem
- in den zellulären Membranen
- in hormonproduzierenden Drüsen
- im Lymphgewebe (lipophiles Gewebe für Immunabwehr)
- im weiblichen Brustgewebe.

Auf diesem Wege gelangt PCB auch in die fetthaltige Muttermilch und wird von den Säuglingen aufgenommen und gespeichert.

Die akute Toxizität der PCB ist vergleichsweise gering und beschränkt sich auf bestimmte Kongenere, die coplanar gebaut sind bzw. auf solche, die zusätzlich in ortho-Stellung dazu monosubstituiert sind (Safe 1990).

Bei chronischer, d.h. langfristiger Belastung, schädigen PCB im Körper u.a. die Leber, das zentrale Entgiftungsorgan des Menschen. Hier können folgende Schäden auftreten:

- Beeinträchtigung der Erzeugung von Hämoglobin (Roter Blutfarbstoff)
- Enzymintoxikation
- Lebervergrößerung
- Schwächung des Immunsystems (Rohde 1975)

Diese Schäden werden nach Meinung der Toxikologen u.a. durch zwei verschiedene Faktoren ausgelöst, nämlich durch die direkte Schädigung der Zellmembran durch PCB und die Anlagerung an das Cytosol-Rezeptorprotein. Dieser Protein-PCB-Komplex wirkt auf den

Zellkern ein, so daß die Aktivität von Enzymen für die Zelle negativ verändert wird.

In tierischen Organismen wird diese Stoffgruppe bis zum Glucuronid metabolisiert. Die biologische Halbwertszeit beträgt 10 - 100 Jahre, d.h. in dieser Zeit ist erst die Hälfte der aufgenommenen Stoffe abgebaut und aus dem Körper ausgeschieden (Müller und Korte 1973).

Die biologische und abiotische Abbaubarkeit nimmt mit steigendem Chlorgehalt sehr stark ab. Die Substanzen reichern sich in der Nahrungskette wegen der guten Fettlöslichkeit an, wodurch am Ende der Nahrungskette stehende Individuen, wie zum Beispiel der Mensch, sehr stark belastet werden können.

Fachkreise und Öffentlichkeit wurden erst aktiv, als in der Lebensmittelrundschau vom 11.11.1970 (Acker und Schulte 1970) Ergebnisse über den PCB-Gehalt von Humanfett (s. Tabelle 9) veröffentlicht wurden.

Probenart	Einheit	PCB-Gehalt
Humanfett	mg/kg	5,7
Milchfett	mg/kg	3,5

Tab. 9 : PCB-Gehalt von Humanfett (Acker und Schulte 1970)

Die MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen) als den für die Bundesrepublik Deutschland maßgebenden Grenzwert für die Luftbelastung am Arbeitsplatz sind abhängig vom Chlorgehalt der PCB (Tabelle 10).

Chlorgehalt	ml/m ³	mg/m ³	Krebserzeugend Gruppe	Schwangerschaft Gruppe
42 %	0,1	1	III B	B
54 %	0,05	0,5	III B	B

Tab. 10: MAK-Werte für PCB (in der Liste unter chlorierte Biphenyle aufgeführt) (DFG 1990).

Folgende Definitionen sind in der MAK-Werte-Liste gegeben:

Für III B (Krebserzeugende Arbeitsstoffe) gilt, daß es

"Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential" sind.

2.2.6 Umweltbelastung durch polychlorierte Biphenyle

Die Abbaubarkeit der PCB ist, wie bereits erwähnt, abhängig vom Chlorierungsgrad. Die Di-, Tri- und Tetrachlorbiphenyle sind mikrobiell abbaubar. Penta- und Hexachlorbiphenyl können bakteriell nicht beseitigt werden. Dies dürfte auch für die Hepta- bis Decachlorbiphenyle gelten.

Der mikrobielle Abbau vollzieht sich derart, daß die PCB zuerst oxidiert bzw. hydroxiliert und gleichzeitig dechloriert werden. Auf diese Weise erfolgt die Bildung von niedermolekularen Stoffen (Müller und Korte 1973).

Eine weitere, nicht zu vernachlässigende Umweltbelastung tritt durch die Verunreinigung der verwendeten technischen PCB durch Polychlordibenzo-P-furan (PCDF) und z.T. durch Polychlordibenzo-p-dioxin (PCDD) (s. Tabelle 11) auf.

Erst nach 1975 wurde der Produktionsprozeß so verbessert, daß von diesen Stoffen (PCDD und PCDF) geringere Mengen entstehen; die bis 1972 in der offenen Anwendung verwendeten Clophene waren demnach stärker mit Furanen und Dioxinen verunreinigt.

Mono-CDF	Di-CDF	Tri-CDF	Tetra-CDF	Penta-CDF
240 - 600	240	240 - 360	240 - 360	1100 - 1300

Tab. 11: PCDF-Gehalt eines mit Aroclor 1242 gefüllten Transformators in µg/kg PCB (Umweltbundesamt 1984)

Die beiden Ultragifte PCDF und PCDD werden auch bei der Verbrennung von PCB an die Umwelt abgegeben. Wegen der thermischen Stabilität der PCB können sie erst bei Temperaturen über 1200 °C und einer Verweilzeit von mindestens 3 Sekunden ohne Dioxin-Bildung zerstört werden. Diese Bedingungen, Temperatur und die richtige Verweilzeit, können nur in Hochtemperaturverbrennungsanlagen gewährleistet werden (BImSchV 1978).

2.3. Die Verwendung der polychlorierten Biphenyle

2.3.1 Verwendung von polychlorierten Biphenylen in geschlossenen Systemen

PCB wurden in sog. geschlossenen oder Systemen nach der 10. BImSchV hauptsächlich als

- Isolier- und Kühlflüssigkeiten im Elektrosektor
- Hydraulikflüssigkeiten
- Wärmeübertragungsflüssigkeiten (nicht Bundesrepublik Deutschland)
- Schmier- und Getriebeöle

eingesetzt (Rohde 1975).

Die drei zuletzt genannten Anwendungsbereiche, nämlich als Hydraulikflüssigkeiten, Schmier- oder Getriebeöle und als Wärmeübertragungsflüssigkeiten führen nur im Einzelfall zu Kontaminationen von Gebäuden mit PCB. Für die drei o.g. Zwecke wurden in den USA bis 1971 ca. 13 % der Produktion verwendet (Brinkmann und DeKok 1980). Zahlen für Europa konnten nicht ermittelt werden. In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1970 ca. 0,5 % der Jahresproduktion im Hydrauliksektor verbraucht. Dieser Anteil erhöhte sich bis 1976 auf 19 % (Bayer AG).

Im Gegensatz zu den zuerst erläuterten Anwendungsbereichen stellt der Einsatz der PCB im Elektrosektor eine bedeutende PCB-Belastung in Innenräumen dar, wie die Fälle von Leckagen der PCB-haltigen Kleinkondensatoren in Leuchtstoffleuchten zeigen.

In der Elektrotechnik wurden in den USA 61% der PCB-Produktion eingesetzt, und zwar als Kühl- und Isolierflüssigkeit in:

- Transformatoren
- Widerständen
- Gleichrichtern
- Groß- und Kleinkondensatoren.

Die technische Bezeichnung für die PCB-haltigen Mischungen in diesen Anwendungsgebieten lautet Askarel.

Nach US-Angaben wurden die PCB hauptsächlich im Kondensatorenbau, gefolgt vom Weichmachereinsatz (außer 1969 bis 1971), verwendet. Die Verwendung im Transformatorenbau lag an dritter Stelle (Brinkmann und DeKok 1980).

Im Transformatorenbau wurden bis zum 1.1.1977 die hochchlorierten Biphenyle Clophen A 60 und A 50 verwendet. Seit diesem Zeitpunkt durfte dann nur noch das weniger toxische Clophen A 30 verwendet werden.

In Tabelle 12 geben wir eine Auflistung der Clophentypen, die von der Firma Bayer als Transformatorenöl produziert wurden.

Clophentypen	B e m e r k u n g e n
T 64	Transformatorenöl mit 30 % Trichlorbenzol
T 82	Transformatorenöl mit 20 % Trichlorbenzol
T 241	Transformatorenöl mit 35 % Trichlorbenzol und 10 % Tetrachlorbenzol

Tab. 12 : Clophentypen der Firma Bayer für Tranformatorenfüllungen

Wird diesen Clophentypen der Buchstabe N beige stellt, so bedeutet dies, daß dem Transformatorenöl ein Inhibitor gegen die Zersetzung aufgrund der Chlorwasserstoffbildung bei elektrischem Glimmen oder durch Lichtbögen zugesetzt wurde (Jakobi 1987).

Im Kondensatorenbau wurden in der Bundesrepublik Deutschland bis 1974 die Clophene A 40, A 50 und A 60 verwendet. Ab diesem Zeitpunkt durfte dafür nur noch das Clophen A 30 verwendet werden. Dies ist von 1977 an bis zum endgültigen Produktionsschluß im Jahre 1982 durch das Produkt OC 4500, ein PCB mit 39 Gew.-% Cl, abgelöst worden (Bayer AG).

In den USA, dem Land mit den größten PCB-Produzenten und -Exporteuren wurde für den Kondensatorenbau das biologisch weniger schwer abbaubare Aroclor 1016 mit im Schnitt nur einem Chloratom pro Molekül verwendet (Brinkmann und DeKok 1980).

Im Großtransformatoren- und Kondensatorenbau setzte man in der Bundesrepublik Deutschland ca. 30.000 Tonnen ein. Hier können bereits beim Betreiben Probleme entstehen, falls die in diesem Bereich eingesetzten PCB-haltigen Flüssigkeiten in Brand geraten. Wie schon ausgeführt, können sich aus den PCB im Brandfall die hochtoxischen polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) und zum geringeren Teil auch die mit ihnen verwandten Dioxine bilden. Die PCDF-Gehalte eines Kondensators vor und nach einem Brand sind in der Tabelle 13 aufgeführt.

Probe	Mono- CDF µg/g	Di- CDF µg/g	Tri- CDF µg/g	Tetra- CDF µg/g	Penta- CDF µg/g
Intakter Kondensator	0,24-0,60	0,24	0,24-0,36	0,24-0,36	1,1-1,3
Zerstörter Kondensator. Probe aus dem Inneren des Kon- densators	25,8	40,9	11,8	3,2	82
Zerstörter Kondensator. Probe von der Oberfläche des Kondensators	24 - 42	18 - 42	6 - 14	3,2	52 - 107

Tab. 13: PCDF-Gehalt in den PCB-Rückständen eines durch Brand zerstörten Kondensators in µg/g PCB. Die PCB sind als Aroclor 1242 angegeben (Umweltbundesamt 1984).

Große Probleme bereiten zur Zeit die in vielen Geräten eingebauten Kleinkondensatoren. Sie werden u.a. in Elektrogeräten und Leuchtstoffleuchten zur Blindstromkompensation eingesetzt. Diese Kondensatoren wurden vielfach mit PCB hergestellt. Für diesen Zweck wurden in der Bundesrepublik Deutschland zwischen 1950 und 1980 mindestens 10.000 Tonnen PCB produziert. In anderen Quellen ist aber auch von der zwei- bis dreifachen Menge die Rede. Viele elektrische Geräte - auch gerade Haushaltsgeräte - die bis 1983 hergestellt wurden, sind mit PCB-haltigen Kondensatoren ausgerüstet. Seit dem 30. Juli 1986 dürfen elektrische Teile kein PCB mehr enthalten. Deutsche Kondensatorenhersteller haben die Produktion bereits 3 bis 5 Jahre früher eingestellt (Arndt 1988).

PCB-haltige Kondensatoren können durch die in Tabelle 14 aufgeführten Aufdrucke identifiziert werden. Außerdem gibt es noch eine Vielzahl von Buchstabenkombinationen, die auf PCB-gefüllte Kondensatoren hindeuten.

Hersteller	Typenbezeichnung		Tränkmittelkennzeichnung	
AEG (HYDRA)	Nennspannung VDE-Zeichen MFB LFB MKB20/2521		C2 CPA40 3CD	CPA50 4CD
COMAR	50013.5/OIL			
ELEKTRICA	keine		keine	
ERO (ESTA)	LCX, LMX MCX	LCU, LMU MCU	CP	CD
FRAKO	LR RKB RK1	RLB RFB	76C CP 3CD A30	Clophen CPA40 4CD A40
ICAR SLIMOTOR	MS50 MS MLA JTYP	1411051 MS55 697	3CD C100 5CD C	C125 CP C180 CD
INCO	6911	717	3CD	
ISKRA	KPM1015 KPM1017	KMP	9D	8D
ITALFARAD	ACP1053	RC4546	C	
KAPSCH	K03322		3CD	C
LUMAX	LFB 933	922 922-758-59	CAP40	
MARON	M22AMFL256W			
NEUBERGER	LD03		CP 3LP	CD
PHILIPS			CP	
SIEMENS	B13311... B13312... B13314...(bis1973) B13319... B15030... B21311...B21319			
SÜKO (SUEKO)	MCAL (bis 1970) 31...260 bis 450 (bis 1982) CLA (bis 1970) CDA (bis 1970) 11/13..220 (bis 1982) 12/14..380 (bis 1982) 12/14..420 (bis 1982)		CP	CD
THOMPSON-CSF (ELOS, ESTA, DUCATI)	LEIKO-LS XXX 250-420 MOTKO-16.60 XXXX DCT -MS XX ELOS LD03 16.43.41.90 16.67.06 16.67.11.94		3CD	
VALVO			CP	
DDR			Chlordiphenyl	
ITALIEN	KPM1015 7011 03834P.RIC	KMP		

Tab. 14: Kennzeichen für PCB-haltige Motoren und Leuchtstoffkondensatoren (UBA 1989)

Weitere Tränkmittelkennzeichen sind:

C

CL

CP

CP25

CP40

CP50

CPA30

CPA40

CPA50

CLP30

CLP40

P

P25

(nach Arndt 1988)

Probleme mit PCB-haltigen Kondensatoren gibt es außer bei Brandfällen dann, wenn diese in den Geräten auslaufen. Es können hierbei Raumluftbelastungen durch PCB-Abdampfung aus den betriebswarmen Elektrogeräten, vorwiegend aber stark kontaminierter Innenaustaub auftreten. Beim Überholen oder Austausch ist für den mit dem Problem Unvertrauten die Möglichkeit von Hautkontakten mit PCB gegeben.

Die Gefährdung durch PCB-Kodensatoren führte in der Bundesrepublik Deutschland bereits zu umfangreichen Austauschaktionen, vorwiegend an Leuchtstoffleuchten im Bereich der öffentlichen Bauten.

2.3.2 Verwendung von polychlorierten Biphenylen in offenen Systemen

2.3.2.1. Einführung

Für offene Systeme hat man die PCB in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt, vorwiegend als:

- Weichmacher
- Flammschutzmittel
- Imprägniermittel
- Zusatz zu Kitten und Spachtelmassen
- Träger von Insektiziden.

(Rohde 1975; Jakobi 1987)

Wie bereits erwähnt, sind in Europa Daten über Produktion bzw. Einsatzbereiche nur sehr beschränkt zu erhalten, weshalb wir des öfteren auf amerikanische Quellen zurückgegriffen haben. Es ist demnach nicht sicher, ob alle im folgenden aufgeführten Verwendungsmöglichkeiten auch für Europa zutreffen.

Sicher ist jedoch, daß man in Deutschland aufgrund der aufkommenden Bedenken etwas zurückhaltender mit PCB umgegangen ist als in den USA. Der berichtete gravierendste Fall einer Verwertung von PCB-haltigen Altölen in den USA war die Verwendung als Staubbinde für ungeteerte Straßen (Jakobi 1987).

2.3.2.2 Produktionsmengen für polychlorierte Biphenyle in offenen Systemen

Für die Anwendung in offenen Systemen wurden von der Fa. Bayer insgesamt ca. 23000 Tonnen PCB produziert. Hierfür setzte man nach Firmenangaben zunächst hochchloriertes Clophen ein. Welche Mengen durch Importe von PCB-haltigen Produkten in die Bundesre-

publik gelangten, kann nicht mehr ermittelt werden. Es dürfte sich zumeist um Aroclor gehandelt haben, hergestellt vom weltweit größten PCB-Produzenten, der Firma Monsanto. Auf diesem Wege kamen die PCB auch über Fertigprodukte nach Deutschland. Hier handelte es sich wahrscheinlich um beachtliche Mengen, da Monsanto ca. 13 % seiner Produktion zwischen 1963 und 1970 exportierte, jährlich im Schnitt ca. 4500 Tonnen. Wie aus den Produktionszahlen von Monsanto in Abbildung 1 zu schließen ist, lag der Höhepunkt des PCB-Verkaufs für offene Anwendung zwischen 1969 und 1971 (Brinkmann 1980).

2.3.2.3 Einsatz von polychlorierten Biphenylen als Weichmacher und Flammenschutzmittel in Kunststoffen

2.3.2.3.1 Allgemeines zu Weichmachern und Flammenschutzmitteln

Weichmacher haben die Aufgabe, makromolekulare Stoffe biegsamer und geschmeidiger zu machen. Durch die auf diese Weise veränderten Eigenschaften wird die Verarbeitung verbessert oder der Kunststoff für einen bestimmten Verwendungszweck erst einsetzbar gemacht. Die mit dem Weichmacherzusatz verbundene Änderung der physikalischen Eigenschaften ist im allgemeinen um so ausgeprägter, je größer der Weichmacheranteil ist.

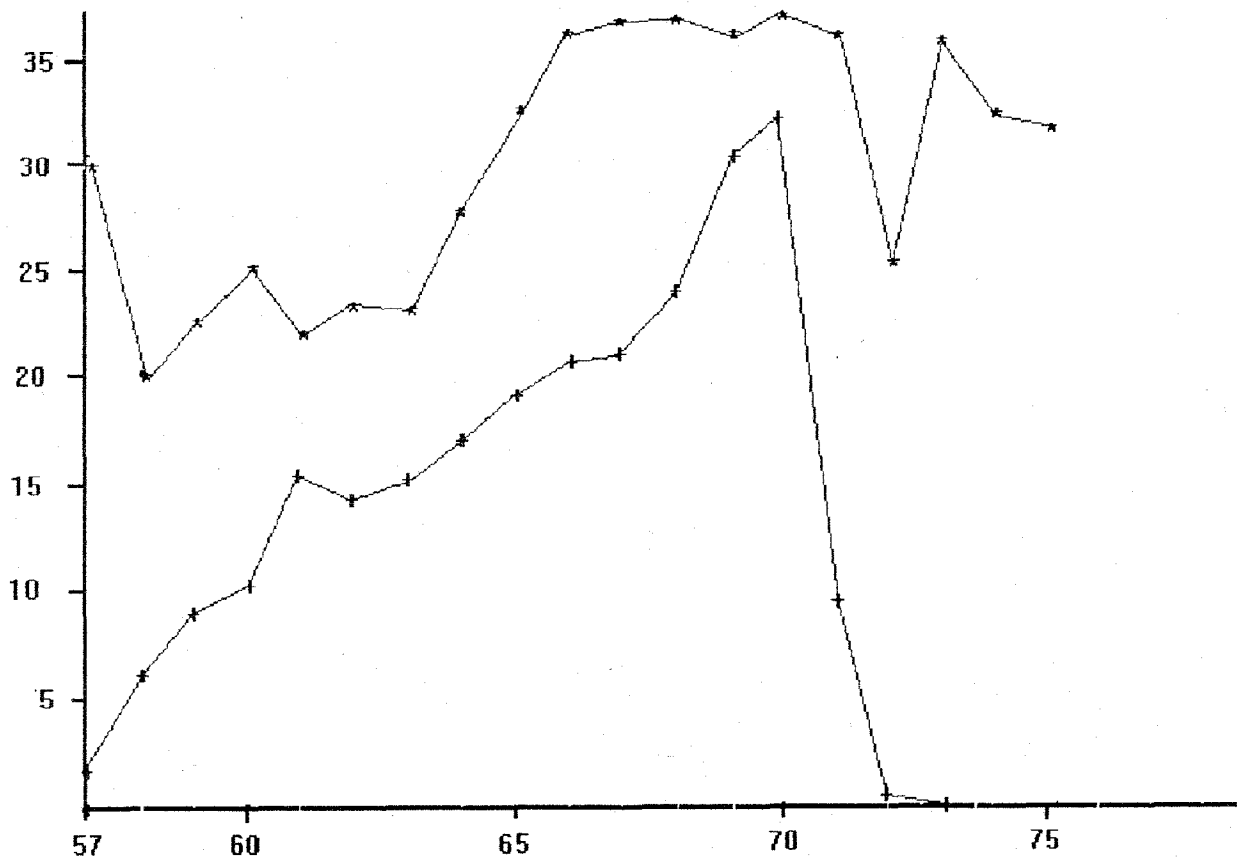


Abb. 1: Produktion von Aroclor der Firma Monsanto für offene und geschlossene Systeme ab 1957.
Angaben in Million Pounds

*** = offenes System

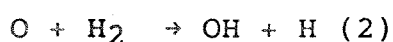
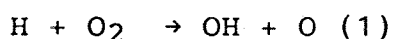
+++ = geschlossenes System

(nach Brinkman und DeKok 1980)

PCB werden, wie auch Chlorparaffine, als sog. Extender eingesetzt. Unter einem Extender versteht man einen Stoff, der als Streckmittel zum teilweisen Ersatz des teureren Primärweichmachers (meist Phthalsäureester) verwendet wird. Sie machen die Kunststoffe billiger. Beim alleinigen Gebrauch oder bei zu hohem Anteil der Extender in Weichmachermischungen tritt Ausschwitzen ein, da Extender nicht sehr stark gelieren (Stoekert 1981).

PCB und chlorierte Paraffine haben neben den oben erwähnten Eigenschaften noch den Vorteil, daß beide Substanzgruppen schwer entflammbar sind.

Die Wirkung halogenierter Flammenschutzmittel, die sowohl aus aliphatischen als auch aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen bestehen, beruht darauf, daß die Substanzen auf den sich bei der Verbrennung in der Gasphase abspielenden Radikalkettenmechanismus einwirken. Die durch Kettenverzweigung gebildeten sehr energiereichen OH- und H-Radikale



werden durch das halogenhaltige Flammenschutzmittel gebunden, wodurch die Verbrennung behindert bzw. verzögert wird (Troitzsch 1979).

Bei den im nachfolgenden aufgeführten Verwendungsarten für PCB läßt sich in vielen Fällen nicht unterscheiden, ob der Zusatz dieser Substanzen weichmachende und/oder flammhemmende Eigenschaften erzeugen soll.

2.3.2.3.2. Verwendung in Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) ist von sich aus wegen des hohen Gehaltes an Chloratomen schwer entflammbar und sehr chemikalienbeständig. Auf Grund dieser Eigenschaften wird PVC im Baubereich häufig eingesetzt. Es wird in zwei verschiedenen Formen verwendet als:

- Hart-PVC (ohne Weichmacher Zusatz) und
- Weich-PVC (mit Weichmacher Zusatz).

Weich-PVC wird im Baubereich u.a. zur Herstellung von:

- Kabelisolierungen
- Fußbodenbelägen (PVC-Böden und Teppichbodenrücken)
- Kunststofffolien
- Schläuchen
- PVC-Profilen

verwendet.

Nach Angaben im Kunststoffhandbuch (Becker, Braun, 1963) wurden die PCB außer im Weich-PVC auch noch in PVC-Schaumstoffen, und zwar sowohl in PVC-Weichschaumstoffen (u.a. für Polsterteile) als auch in PVC-Hartschäumen (u.a. als Kernmaterial für Sandwichplatten) eingesetzt. In letzteren sollen bis zu 50 Gew.-% PCB enthalten gewesen sein. Über die hierfür verwendeten PCB-Mengen und die Anwendungsfälle von solchem PCB-PVC ist bisher nichts bekannt. Die PVC-Industrie bestreitet überhaupt die PCB-Verwendung. Daraus ist zu schließen, daß nur Einzelfälle und insgesamt geringe Mengen auf diesem Weg in die offene Anwendung gelangen.

2.3.2.3.3. Verwendung in Polyurethanschaumstoffen

Eine weitere Kunststoffgruppe, die im Baubereich vielfältig eingesetzt wird, sind die Polyurethanschaumstoffe (PU). Die PCB wurden diesem Reaktionsprodukt von polyfunktionellen Isocyanaten mit Polyalkoholen oder mit hydroxylgruppenhaltigen Polyethern bzw. Polyestern als Weichmacher oder Flammenschutzmittel zugemischt.

Bei PU-Schäumen unterscheidet man, wie auch bei PVC-Schäumen, die PU-Weichschäume und PU-Hartschäume.

Die Weichschäume werden u.a. im Möbelbau eingesetzt.

Hartschäume werden u.a. als

- Kernmaterial für Leichtbaukonstruktionen
- Wärmedämmmaterial im Bauwesen
- Isolationsmaterial von Kühl- und Gefriergeräten

verwendet (Stoeckert 1981). Der tatsächliche Einsatz von PCB in PUR einschl. Schäumen ist ungewiß.

2.3.2.3.4. Verwendung in Polyamiden

Bei Polyamiden (PA) handelt es sich um einen thermoplastischen Kunststoff, der z.B. durch Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren gewonnen wird.

Sie werden als Grundstoff für

- Folien
- Lacke (z.B. Drahtlack)
- Fäden und Fasern
- Spritzgußteile

verwendet (Stoekert 1981).

Wie Peakall (1972) berichtet, sind PCB auch in Polyamiden eingesetzt worden. Der tatsächliche technische Einsatz von PCB in PA ist bisher nicht belegt.

2.3.2.3.5. Verwendung in Celluloestern und -ethern

Celluloseester und -ether sind Kunststoffe, bei denen Cellulose entweder mit Alkoholen zu Ethern oder mit organischen oder anorganischen Säuren zu Estern umgesetzt wird.

Von dieser Kunststoffgruppe wurden folgende mit PCB weichgemacht:

- Ethylcellulose, die je nach Viskosität als Folie oder Spritzgußmasse oder auch in Klebstoffen und Lacken eingesetzt wird.
- Cellulose-Acetobutyrat (CAB), im Baubereich in Leuchtreklamen und Lichtkuppeln eingesetzt.
- Cellulosenitrat (Kurzzeichen CN), das als Sprengstoff, Lack- und Klebstoffbindemittel und als Beschichtungsmaterial in der Technik verwendet wird (Stoekert 1981).

Über die hier eingesetzten PCB-Mengen konnte nichts ermittelt werden.

2.3.2.3.6. Verwendung in Polycarbonaten

Polycarbonate (PC) sind lineare thermoplastische Polyester der Kohlensäure mit Dioxydiphenylethanen. Polycarbonate sind bis 150 °C schlagzäh, haben für die Technik sehr gute elektrische und dielektrische Eigenschaften. Im Brandfall verlöscht die Flamme

meist nach Entfernen der Zündquelle.

Im Elektrosektor werden die Polycarbonate als Folien für Isolationszwecke verwendet. Im Baubereich finden sie Verwendung für besonders schlagzähe Lichtbauelemente, Lampenkuppeln und Verglasungen (Stoekert 1981).

In der Literatur haben wir die in Tabelle 15 aufgeführten Polycarbonat-Kunststoffe, die mit PCB bzw. PCT als Weichmacher versetzt wurden, aufgefunden.

Polymeres	Weichmacher	Weichmachergehalt in %
Bisphenol A Polycarbonat	Aroclor 1242	>20 %
Polycarbonat von 2,2,4,4-Tetra- methyl-1,3-cyclobu- tandiol	Aroclor 5442	>10 %
Polycarbonat von (4,4'-(2-Norborny- liden)-bis-2,6- dichlordiphenol)	Aroclor 1242	>30 %

Tab. 15: Polycarbonate mit PCB und PCT als Weichmacher

Anmerkung: Aroclor 1242 = chloriertes Biphenyl mit 42 % Chlor;
Aroclor 5442 = chloriertes Terphenyl mit 42 % Chlor
(Fuchs 1971)

Auch hier konnte die tatsächliche Einsatzmenge nicht ermittelt werden. Vermutlich wurde in der Bundesrepublik Deutschland nahezu keine PCB für Polycarbonat-Kunststoffe verwendet.

2.3.2.3.6. Verwendung in weiteren Kunststoffen

PCB sollen in den USA auch folgenden weiteren, vielfältig in der Technik eingesetzten Kunststoffen zugesetzt worden sein (Peakall 1972; Rohde 1975):

- Polyethylen (PE)
- Polyester
- Kautschuk
- Gummi (Latex)
- Zellglas, Zellophan
- Kautschuk (hier als Oberflächenschutz)
- Polystyrol (PS)

Über den Einsatz in der Bundesrepublik Deutschland konnte nichts ermittelt werden.

2.3.2.4. Einsatz von polychlorierten Biphenylen in Klebstoffen

Als Weichmacher wurden PCB in folgenden Kunststofftypen für Klebstoffrezepturen verwendet:

- Ethylcellulose
- Polyvinylacetat (PVAc)
- Polyvinylalkohol (PVAL)

(Peakall 1972, Rohde 1975, Stoeckert 1981).

Polyvinylacetatkleber werden u.a. als Holzleime und Zwischenschichten für Sicherheitsglas eingesetzt. Diese beiden Verwendungsfälle werden bei Peakall (1982) beschrieben.

2.3.2.5. Einsatz in Lacken, Harzen und Überzügen

PCB wurden in großem Maße auch in der Lackindustrie eingesetzt.

Hierbei in

- flammschützenden Lacken
- Druckfarben
- Dispersionsfarben für den Innen- und Außenbereich von Gebäuden
- Vinylchloridfarben
- Nitrocellulosefarben
- Epoxidharzfarben
- Polyurethanfarben (Isolierlacke; Einbrennlacke; Farben für Holz, Metall, Kunststoffe und Beton)
- Chlorkautschukfarben
- Polyvinylacetatfarben für Drahtlacke
- Textilfarben
- Polituren
- Überzügen für Silicon-Harz-Filme
- Fingernagellacken
- Tinten (Peakall 1972, Rohde 1975).

Im Baubereich verwendete man PCB oder PCB-haltige Kunststoffprodukte als Beschichtung und Imprägnierung von Beton oder Fußböden (Peakall 1972). Es könnte sich hier um lösungsmittelfreie Epoxidharze gehandelt haben (Stoekert 1981). Ebenso wurden PCB in Holzbeschichtungsmitteln verwendet (Peakall 1972).

Flammschützende Lacke bzw. Überzüge wurden von uns im Rahmen eines Untersuchungsprogrammes für das Hessische Landesamt für Umweltschutz untersucht. In einem Fall haben wir in Preßholzplatten (ohne Leimzusatz) bis zu 5 Gewichtsprozent Clophen A 60 gefunden. Dieses stammt sehr wahrscheinlich aus der zum Brandschutz eingesetzten Beschichtung.

2.3.2.6. Verwendung in der Papierindustrie

In der Papierproduktion bzw. der Verarbeitung von Papier wurden ebenfalls PCB eingesetzt.

Z.B. verwendeten die USA für kohlepapierfreies Durchschreibepapier (Gehalt bis zu einige Prozent PCB) über 20.000 Tonnen PCB (Peakall 1972). Dieses fand auch in der Bundesrepublik Verbreitung; die in der ersten Hälfte der achtziger Jahre teilweise auftretenden hohen PCB-Gehalte ($\gg 10$ ppm) in Recyclingpapieren führte man darauf zurück.

Weitere Einsatzbereiche für PCB in der Papierindustrie:

- Als Flammschutz in Papier, insbesondere Tapeten
- Thermopapier
- Glasfilterpapier
- Imprägniermittel für Papier (Peakall 1972).

2.3.2.7. Einsatz als Zusatzstoff für Pflanzenschutzmittel

PCB werden nach Literaturangaben (Peakall 1972; Rhode 1975) als Trägerstoff bzw. Extender eingesetzt in:

- Phosphorsäureinsektiziden
- Insektiziden gegen Termiten
- Mitteln gegen Wühlmäuse
- Hexachlorcyclohexan (bzw. Lindan)
- Chlordan
- DDT

Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) ist ein in Holzschutzmitteln oft zusammen mit PCP (Pentachlorphenol) verwendetes Insektizid, so daß die Möglichkeit besteht, daß mit Lindan behandeltes Holz sowohl mit PCB als auch noch mit PCP kontaminiert ist.

2.3.2.8. Polychlorierte Biphenyle als Zusatz zu Kitten, Spachtel-, Dichtungs- und Vergußmassen

Kitte, Spachtel-, Dichtungs- und Vergußmassen sind pastenförmige Klebmassen zum Ausfüllen von Fugen und Fehlstellen (Stoekert 1981).

Neben dem Glaserkitt, der auch PCB enthalten haben soll, ist das Hauptanwendungsgebiet im Baubereich die dauerelastische Dichtungsmasse.

Die nachfolgenden Dichtungsmassen können nach Rhode (1975) und Peakall (1972) PCB enthalten:

- Chlorkautschuk
- Polyurethane
- Polyvinylchlorid
- Polysulfide
- Polybutylen.

Nach Befragung der Hersteller von solchen Dichtungsmassen ist hier die weitaus bedeutendste PCB-Verwendung auf der Basis Polysulfidpolymer (Handelsware Thiokol) zu nennen.

Thiokole werden als Zweikomponentenmaterial verwendet. Anhand von Objektproben aus einer Kölner Gesamtschule wurden von uns PCB-Gehalte von 5 bis 20 Gewichtsprozent gefunden, höhere Gehalte

sind durchaus möglich. Eine Richtrezeptur ist aus Tabelle 16 zu entnehmen.

Thiokol	100 Gew.-Teile
Aroclor (Clophen)	35 Gew.-Teile
Füllstoffe	67 Gew.-Teile
Haftmittelzusatz	5 Gew.-Teile
Schwefel	0,1 Gew.-Teile
Stearinsäure	1 Gew.-Teile
Härterpasten	1,5 Gew.-Teile

Tab. 16 : Richtrezeptur für dauerelastische Dichtungsmasse
(Verband Dichtstoffe 1990)

Neben der bereits erwähnten Gesamtschule in Köln-Rodenkirchen sind von uns noch Proben aus einer Kindertagesstätte in Nordenstadt (bei Wiesbaden) sowie aus dem Berufsschulzentrum der Stadt Wiesbaden untersucht worden. Hier haben wir ähnliche PCB-Gehalte wie beschrieben festgestellt.

Außer den bereits aufgeführten Fällen von Köln und Wiesbaden werden bundesweit zunehmend Bauten mit PCB-Dichtungsmassen entdeckt. In vielen Städten und Gemeinden laufen Untersuchungen über das Vorhandensein dieser Dichtungsmassen.

Bis zu welchem Zeitpunkt PCB als Weichmacher in Dichtmassen verwendet wurden, ist nicht eindeutig festzustellen. Die PCB-Lieferanten der Thiokol Chemie, die Firmen Bayer und Monsanto, haben mitgeteilt, ab 1972 keine PCB mehr für die offene Anwendung verkauft zu haben.

Nach Angabe der Fa. Thiokol, Mannheim-Waldhof, dürfte die Umstellung der Herstellung bis 1972 erfolgt sein. Danach ist jedoch ein erheblicher Nachlauf der Verwendung aufgrund Vertriebsdauer und Lagerzeiten einzukalkulieren (ca. 2 Jahre).

Nach einer Mitteilung des Industrieverbandes Dichtstoffe vom 30.01.1990 an die Oberfinanzdirektion Frankfurt haben die im nachfolgenden aufgeführten Firmen PCB-Dichtmassen hergestellt:

Bostik GmbH

Postfach 1 2 6 0

6370 Oberursel

Compakta-Werke

Baustoff-GmbH

8225 Traunreut

Dekalin Deutsche

Klebstoffwerke GmbH

Postfach 289

6450 Hanau

Durol GmbH & Co KG

Chem. Fabrik Lindau

8990 Lindau

EGO Dichtstoffwerke

GmbH & Co Betriebs KG

8000 München 21

Formflex GmbH

Industriestraße 30

6700 Ludwigshafen

Helmitin-Werke

Chem. Fabrik Heinicke KG

Postfach 102

6780 Pirmasens

Kömmerling

Chem. Fabrik KG

Postfach 2165

6780 Pirmasens

Pehalit GmbH & Co

Postfach 1547

2080 Pinneberg

Krautol-Werke GmbH & Co KG
Postfach 1240
6102 Pfungstadt

Lechler Chemie GmbH
Postfach 40 05 60
7000 Stuttgart 40

3M Deutschland GmbH
Postfach 643
4040 Neuss

Odenwald-Chemie GmbH
Chemische- und Kunst-
stoffwerke
6901 Schönau

PCI-Polychemie GmbH
Postfach 10 22 47
8900 Augsburg 1

Perennatorwerk
Alfred Hagen GmbH
Postfach 13 03 32
6200 Wiesbaden 13

Saar-Gummiwerk GmbH
6619 Wadern-Büschfeld

P. Schulte-Stemmerk KG
Postfach 10 03 43
4100 Duisburg

Sichel-Werke GmbH
Postfach 91 13 80
3000 Hannover 91

Sika GmbH
Postfach 60 23 23
2000 Hamburg 60

Teroson GmbH
Postfach 10 56 20
6900 Heidelberg 1

Westeuroäische Handels-
Kompagnie GmbH
Postfach 305
2000 Hamburg 36

Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da auch eine ganze Reihe anderer Firmen eigene Handelsprodukte vertrieben haben.

3. Schlußfolgerungen

In den 60er und 70er Jahren produzierte die Bayer AG für den Vertrieb in der sog. offenen Anwendung in der Bundesrepublik Deutschland insgesamt ca. 23000 Tonnen Clophen, Handelsname für PCB. Noch hinzukommende importierte - vermutlich aber bei weitem geringere Mengen - konnten zahlenmäßig nicht erfaßt werden.

Für eine Kontamination der Innenraumluft kommen als Ursache vor allem die in der sog. offen Anwendung eingesetzten PCB in Frage. Aber auch die als geschlossen definierten PCB-gefüllten Kleinkondensatoren tragen dazu bei. Letztere werden seit einigen Jahren bundesweit vor allem aus Leuchtstoffbeleuchtungsanlagen öffentlicher Gebäude entfernt.

Die vorliegende Recherche hat ergeben, daß bis zum Ende der offenen Anwendung Mitte der 70er Jahre die PCB auch noch in anderer Weise im Baubereich Verwendung fanden. So konnte man PCB in Fugendichtungsmassen und Anstrichen nachweisen.

Hinweise in der Literatur deuten auch darauf hin, daß PCB auch in diversen Kunststoffen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polyurethan und Polystyrol, vorliegen könnten. Zu vermuten ist allerdings, daß letztgenannte Anwendungsmöglichkeiten in der Bundesrepublik Deutschland wenig bis gar nicht genutzt wurden. Diese Verwendungsmengen dürften gering gewesen sein.

4 . L I T E R A T U R

- Acker, L. : Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 66, 305 (1970)
- Schulte, E.
- Arndt, F. : Das Gift, das aus der Lampe tropft
Öko-Test-Magazin, Juni, 8 - 13 (1988)
- Bayer AG, Leverkusen : PCB-Kurze Darstellung der Situation
(Art.-Nr. 9864120)
- Becker, H. : Kunststoffhandbuch PVC
Carl Hanser Verlag - München (1963)
- Braun, B.
- Brinkmann, U.A.Th : Polychlorinated Biphenyls, Polychlori-
nated Terphenyls. Production, proper-
ties, usage.
in Kimbrough, R.D. (Hrsg): Halogenated
biphenyls, terphenyls, naphthalenes,
dibenzodioxins and related products
Elsevier (North-Holland)
Biomedical Press. Amsterdam, New-York,
Oxford, S. 2 - 30 (1980)
- De Kok, A.
- Burkhardt, U. : Innenraumbelastung durch polychlo-
rierte Biphenyle (PCB) in dauerelas-
tischen Dichtungsmassen.
- Bork, M.
- Balfanz, E.
- Leidel, J. : Öff. Gesundh.-Wes. 52, 567 - 574 (1990)

- DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft : Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Mitteilung XXVI der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe
VCH Verlagsgesellschaft mbH,
Weinheim (1990)
- Fuchs, O. : Zur Antiweichmacherwirkung
Kunststoffe 61 (8), 589 (1971)
- Industrieverband : Schreiben vom 13.07.1990
Dichtstoffe e.V.
- Jakobi, H.W. : Produkte mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und mit polychlorierten Terphenylen (PCT)

in: Kumpf, E., Maas, K., Straub, H.
Müll- und Abfallbeseitigung
5, 8596 - 34/51 (1987)
- Jensen, J. : DDT and PCB in marine animals from
Johnels, A.G. Swedish waters
Olsson, S. Nature 224, 247 (1969)
Otterlind, G.
- Müller, W. : Polychlorierte Biphenyle - Nachfolger
Korte, K. des DDT ?
Chemie in unserer Zeit 7, 112 - 119
(1973)

- Neumüller, O.-A : Römpps Chemie-Lexikon
Frankh'sche Verlagshandlung -
Stuttgart (1987)
- Peakall, D.B. : Polychlorinated biphenyls: Occurrence
and biological effects
Residue Reviews 44, 1 - 21 (1972)
- Rauhut A. : PCB-Bilanz 1981 - 1984
LGA - Verlag (1987)
- Rohde, G. : Polychlorierte Biphenyle (PCBs)
Bedeutung, Verbreitung und Vorkommen
in Müll- und Klärschlammkomposten so-
wie in den damit gedüngten Böden
ANS-Mitteilungen
Arsg.: ANS, Arbeitskreis für die
Nutzbarmachung von Siedlungs-
abfällen e.V.
Nord-Süd Werbung GmbH
München (1975)
- Safe, S. : Polychlorinated Biphenyls (PCBs),
Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs), Dibenzo-
furans (PCDFs), and Related Compounds:
Environmental and Mechanistic Consider-
ations which Support the Development
of Toxic Equivalency Factors (TEFs)
Critical Reviews in Toxicology
21 (1), 51 - 88 (1990)

- Stoeckert, K. : Kunststoff Lexikon
Carl Hanser Verlag-München (1981)
- Troitzsch, J. : Die Wirkungsweise von Flammenschutz-
mitteln in Kunststoffen
Kunststoffe 69 (9), 557 (1979)
- Umweltbundesamt : Sachstand Dioxine
Erich Schmidt Verlag - Berlin (1984)
10. BImSchV : Zehnte Verordnung zur Durchführung des
Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Be-
schränkung von PCB, PCT und VC) vom
Juli 1978
(PCB-, PCT-, VC-Verordnung)
Bundesgesetzblatt, Teil I (1978)