

13 Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

13.1 PCB/PCT-Abfallverordnung (PCBAbfallV)

Anwendungsbereich (§ 1)

Die Verordnung gilt für nachfolgend definierte „PCB“, die als Abfälle entsorgt werden oder entsorgt werden müssen. „PCB“ bezeichnet im Sinne dieser Verordnung die Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, die:

- polychlorierte Biphenyle (trichlorierte und höherchlorierte Biphenyle),
- polychlorierte Terphenyle,
- halogenierte Monomethyldiphenylmethane (Monomethyltetrachlordiphenylmethan, Monomethyldichlordiphenylmethan, Monomethyldibromdiphenylmethan)

enthalten.

Pflichten zur Entsorgung (§ 2)

Der Besitzer hat PCB unverzüglich zu beseitigen. Für die Entsorgung der nachfolgend genannten PCB-haltigen Erzeugnisse ist insbesondere zu beachten:

- Transformatoren oder sonstige Behältnisse sind zu entleeren. Die metallischen Bestandteile, insbesondere das Gehäuse, die Spule und die Transformatorbleche, sind so zu behandeln, dass eine schadlose und ordnungsgemäße Verwertung dieser Bestandteile möglich ist und die PCB dabei zerstört oder beseitigt werden.
- Aus anderen Erzeugnissen, insbesondere Geräten der Informationstechnik und der Bürokommunikation, elektrischen Geräten oder Leuchtstofflampen, sind, soweit technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar, Bauteile zu entfernen, getrennt zu halten und getrennt zu beseitigen.

Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen und schadlosen Verwertung sowie zur gemeinwohlverträglichen Abfallbeseitigung ist beim Entstehen von Abfällen, die bei Bautätigkeiten anfallen, bereits vor einer Sortierung sicherzustellen, dass die Fraktionen, die PCBs enthalten, zu entfernen, getrennt zu halten und getrennt zu beseitigen sind, soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist.

Die Entsorgung von PCB darf nur in einer hierfür nach § 4 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes oder § 35 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes zugelassenen Anlage erfolgen.

Brand- und Explosionsschutz (§ 3)

Nach Maßgabe der einschlägigen Vorschriften sind beim Bereitstellen, Überlassen, Einsammeln und innerbetrieblichen Befördern von PCB alle notwendigen Maßnahmen zu treffen, um eine Freisetzung der Stoffe durch Brände und Explosionen zu vermeiden.

Nachweis- und Mitteilungspflichten (§ 4)

Unternehmen und Betreiber von Beseitigungsanlagen (PCB-Beseitigungsunternehmen), haben über Menge, Herkunft, Art des Abfalls und PCB-Gehalt von angelieferten PCB-Abfällen ein Regis-

ter zu führen. Sie teilen diese Angaben der zuständigen Behörde vierteljährlich mit. Sie stellen den Erzeugern oder Besitzern, deren PCB-Abfälle angeliefert werden, eine Bescheinigung aus, in der Art und Menge des PCB angegeben werden.

Soweit nach § 50 oder § 51 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes in Verbindung mit Teil 2 oder Teil 3 der Nachweisverordnung Nachweise oder Register über die Beseitigung von PCB zu führen sind, können die zu führenden Register sowie zu erteilenden Bescheinigungen durch die Begleitscheine, Übernahmescheine und Register nach der Nachweisverordnung ersetzt werden.

In diesem Fall sind beim Ausfüllen der Begleitscheine außer der Menge des Abfalls, Herkunft, Art und PCB-Gehalt im Feld „Frei für Vermerke“ vom PCB-Beseitigungsunternehmen einzutragen. Erfolgt die Nachweisführung durch Sammelentsorgungsnachweis nach § 9 der Nachweisverordnung, sind die Eintragungen auf den Übernahmescheinen vorzunehmen, die dem jeweiligen Erzeuger oder Besitzer der PCB-Abfälle zu übergeben sind.

13.2 Struktur, Eigenschaften, Verwendung

Viele der chemisch hergestellten Verbindungen enthalten Strukturen, die in Naturstoffen nicht vorkommen. Zu diesen Fremdstoffen (Xenobiotika) zählen auch die polychlorierten Biphenyle (PCBs). Aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt, ihres Bioakkumulationspotenzials und ihrer schädlichen Wirkungen auf die Umwelt und die Gesundheit gehören die PCBs zu den Persistenten Organischen Schadstoffen (POPs).

Insgesamt gibt es 209 Einzelverbindungen der polychlorierten Biphenyle, die man als Kongenere (Isomere) bezeichnet. Die Stellung der Chloratome bei den einzelnen PCB-Kongeneren wird entsprechend den IUPAC-Regeln beziffert.

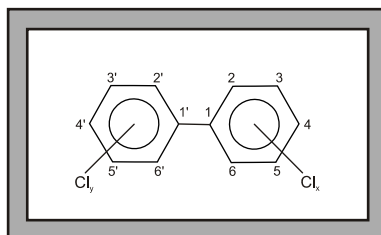


Abb. 13.1: Strukturformel für polychlorierte Biphenyle

Je nach Anzahl der Chloratome in den beiden aromatischen Ringen tritt eine bestimmte Anzahl von PCB-Isomeren auf (Abb. 13.2). Sie unterscheiden sich erheblich in ihren jeweiligen physikalischen, chemischen und toxikologischen Eigenschaften.

Anzahl der Chloratome	Anzahl der PCB-Kongenere
1	3
2	12
3	24
4	42
5	46
6	42
7	24
8	12
9	3
10	1
Summe	209

Abb. 13.2: Anzahl der PCB-Kongenere

In der Praxis werden die verschiedenen PCBs mit Ziffern von 1 bis 209 bezeichnet (Abb. 13.4). Wie aus dieser Abbildung der Nomenklaturname der Verbindung erhalten wird, sei am Beispiel des PCB 100 erläutert:

- Identifiziere PCB 100 aus der Abbildung 13.3.
- Aus der Spalte ergibt sich die Position der Chloratome am ersten Ring; im Beispiel sind es die Positionen 2,4 und 6.
- Aus der Zeile ergibt sich die Position der Chloratome am zweiten Ring; im Beispiel sind es die Positionen 2' und 4'.

Damit handelt es sich um die Verbindung 2,2',4,4',6-Pentachlorbiphenyl.

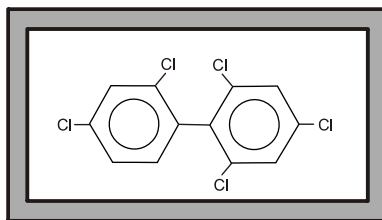


Abb. 13.3: Strukturformel 2,2',4,4',6-Pentachlorbiphenyl

Cl-Position im Ring	kein	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456
2'3'4'5'6'																				209
2'3'5'6'																			202	208
2'3'4'6'																	197	201	207	
2'3'4'5'																194	196	199	206	
3'4'5'																169	189	191	193	205
2'4'6'															155	168	182	184	188	204
2'4'5'														153	154	167	180	183	187	203
2'3'6'													136	149	150	164	174	176	179	200
2'3'5'												133	135	146	148	162	172	175	178	198
2'3'4'											128	130	132	138	140	157	170	171	177	195
3'5'										80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192
3'4'									77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190
2'6'								54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186
2'5'							52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185
2'4'						47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181
2'3'					40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173
4'				15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166
3'			11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160
2'		4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142
kein	0	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116

Abb. 13.4: PCB-Nomenklatur [13.5]

Als Einzelverbindung liegen die PCBs in Form weißer Kristalle vor. Im Gegensatz dazu sind technische PCB-Gemische farblose Flüssigkeiten, die bei höheren Chlorgehalten harzig werden. Anwendungstechnisch betrachtet bieten PCBs eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften:

- hohe Hitzestabilität und schwere Entflammbarkeit,
- geringe Wasserlöslichkeit aber hohe Fettlöslichkeit,
- niedriger Dampfdruck und somit geringe Flüchtigkeit,
- sehr geringe elektrische Leitfähigkeit,
- gute Wärmeleitfähigkeit,
- gute chemische Stabilität.

Den anwendungstechnischen Vorteilen stehen aber erhebliche Nachteile gegenüber:

- langsame biologische Abbaubarkeit,
- Anreicherung in der Nahrungskette,
- Potenzial bzgl. chronischer Toxizität.

Technische PCB-Produkte können Verunreinigungen in Form von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDDs) bzw. polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF's) enthalten (Abb. 13.5). Die Entsorgung von PCBs ist technisch aufwändig und kostspielig. Im Brandfall können sich aus PCBs Dioxine bzw. Furane bilden.

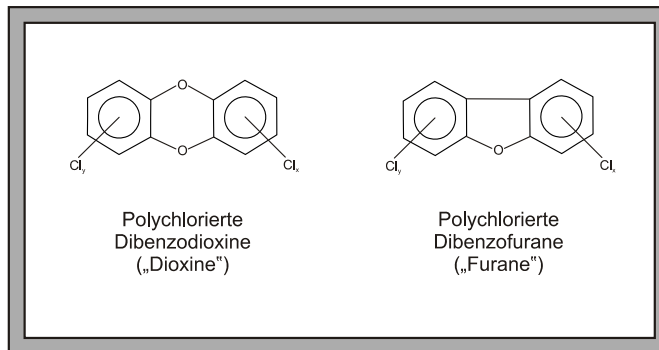


Abb. 13.5: Strukturformel für Dioxine und Furane

Wegen ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften wurden PCBs hauptsächlich als:

- Transformatorenöle,
- Isolationsmaterial für Kondensatoren,
- hydraulische Flüssigkeiten

in geschlossenen Systemen eingesetzt. Bei zahlreichen weiteren Anwendungen (z.B. Dichtungsmassen und Dehnfugen, Schneid-, Bohröle und Schmiermittel, Isolierflüssigkeiten, Weichmacher) können die PCBs im Laufe der Zeit direkt in die Umwelt entweichen.

Durch die Verteilung in den verschiedenen Umweltmedien Wasser, Boden und Luft haben sich PCBs über die verschiedenen Nahrungsketten angereichert. Vor allem tierische Fette weisen hohe PCB-Gehalte auf, während pflanzliche Lebensmittel deutlich geringer belastet sind. Eine Übersicht

zum Beitrag verschiedener Lebensmittel an der mittleren täglichen Aufnahme von PCBs und Dioxinen findet sich in Abbildung 13.6.

Lebensmittel	prozentualer Anteil
Milch, -produkte	42 %
Fisch	17 %
Rindfleisch	12 %
Eier	8 %
pflanzliche Öle, Margarine	7 %
Obst und Gemüse	6 %
Schweinefleisch	5 %
Geflügelfleisch	3 %

Abb. 13.6: Beitrag verschiedener Lebensmittel an der täglichen Aufnahme von PCBs und Dioxinen

Die einzelnen PCBs weisen eine unterschiedliche Giftigkeit auf. In Abbildung 13.7 sind die Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEFs) für einige PCBs aufgeführt.

PCB	Toxizitäts- äquivalenzfaktor (TEF)
PCB 77	0,0001
PCB 81	0,0003
PCB 105	0,00003
PCB 114	0,00003
PCB 118	0,00003
PCB 123	0,00003
PCB 126	0,1
PCB 156	0,00003
PCB 157	0,00003
PCB 167	0,00003
PCB 169	0,03
PCB 189	0,00003

Abb. 13.7: Toxizitätsäquivalenzfaktor für polychlorierte Biphenyle [13.10]

Bezugsgröße für die Toxizität ist eine Dioxinverbindung, das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), dessen Toxizität als Referenzsubstanz gleich „1“ gesetzt wird.

PCBs werden über die Atemwege oder den Magen-Darm-Trakt aufgenommen. Die niedrig chlorierten Kongenere sind oral besser bioverfügbar als die höherchlorierten. Die Einlagerung erfolgt in das Fettgewebe und den Lipiden von Organen, Geweben und Muttermilch. PCBs werden metabolisch nur langsam abgebaut, die niedrig chlorierten PCBs dabei schneller als die höherchlorierten.

Für Routineanalysen von PCBs werden 6 PCB-Kongenere als Referenzsubstanzen ausgewählt. Für die in der Umwelt vorkommenden PCBs dienen diese Verbindungen (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) als Indikatoren für die entsprechenden Verteilungsmuster. So variieren die in Muttermilch und in Fettgewebe gefundenen PCB-Muster nur in relativ engen Grenzen. Dabei machen die PCB-Kongenere 138, 153 und 180 relativ konstant ca. 60 % des PCB-Gesamtgehaltes aus.

Für die Behandlung von PCB-haltigem Material bieten sich zwei Verfahren an:

- Verbrennung,
- chemisch-physikalische Behandlung.

Bei der Verbrennung PCB-haltiger Abfälle können sich polychlorierte Dibenzodioxine („Dioxine“) und Dibenzofurane („Furane“) bilden. Durch die Einhaltung entsprechender Prozessparameter (Temperatur, Verweilzeit, Sauerstoffgehalt) lässt sich dies verhindern. Chemisch-physikalisch lassen sich PCBs hydrieren, wobei sich Chlorwasserstoff (HCl) bildet. Bei der Reaktion mit Alkalien bilden sich die entsprechenden Alkalichloride. Zur Dauerlagerung fester PCB-haltiger Abfälle stehen auch Untertagedeponien zur Verfügung.

13.3 Wissensfragen

- Welche Pflichten ergeben sich aus der PCB/PCT-Abfallverordnung?
- Erläutern Sie den strukturellen Aufbau und die Bezeichnung von PCBs.
- Welche anwendungstechnischen Vorteile besitzen PCBs; welche Nachteile stehen dem gegenüber?
- Welchen Beitrag liefert die Ernährungsweise zur Aufnahme von PCBs?
- Wie lassen sich PCBs nachweisen und beseitigen?

13.4 Weiterführende Literatur

- 13.1 Behnisch, P.; *Nicht-, mono- und di-ortho-chlorierte Biphenyle (PCB)*, UFA, **1997**, 3-930803-20-8
- 13.2 Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG); *Polychlorierte Biphenyle*, VCH. **1988**, 3-527-27367-0
- 13.3 DIN EN 1948-4; *Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB*, Beuth, **Mai 2009**

- 13.4 Erickson, M.D.; *Analytical Chemistry of PCBs*, CRC Press, **1997**, 0-87371-923-9
- 13.5 Faroon, M. et al; *Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects*, World Health Organization, **2003**, 92-4-153055-3
- 13.6 Lehnig-Habrink, P. et al; *Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien*, Umweltbundesamt, **April 2005**
- 13.7 Lorenz, H.; Neumeier, G.; *Polychlorierte Biphenyle (PCB)*, MMV, **1983**, 3-8208-1032-3
- 13.8 PCBAfallIV - PCB/PCT-Abfallverordnung, *Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierte Terphenyle und halogener Monomethyldiphenylmethanderivate*, **24.02.2012**
- 13.9 Robertson, L.W.; Hansen, L.G.; *PCBs Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*, University Press of Kentucky, **2001**, 0-8131-2226-0
- 13.10 van den Berg, M. et al; *The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds*, Toxicological Sciences 93, **2006**, 223-241
- 13.11 van den Berg, M. et al; *Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife*, Environmental Health Perspectives 106, **1998**, 775-792
- 13.12 Vohr, H.-W. (Hrsg.); *Toxikologie, Bd. 1: Grundlagen der Toxikologie*, Wiley-VCH, **2010**, 978-3-527-32319-7
- 13.13 Vohr, H.-W. (Hrsg.); *Toxikologie, Bd 2: Toxikologie der Stoffe*, Wiley-VCH, **2010**, 978-3-527-32385-2