

PCB - historische Emissionen und aktuelle Inventare/Quellen

Weber R¹, Ballschmiter KH², Hollert H³, Keiter S³, Blepp M⁴

¹ POPs Environmental Consulting, Ulmenstrasse 3, 73035 Göppingen

² ehemaliger Leiter des Instituts für Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm

³ RWTH Aachen, Institut für Umweltforschung (Biologie 5), Worringerweg 1, 52074 Aachen

⁴ Öko-Institut e.V., Merzhauser Straße 173, 79100 Freiburg

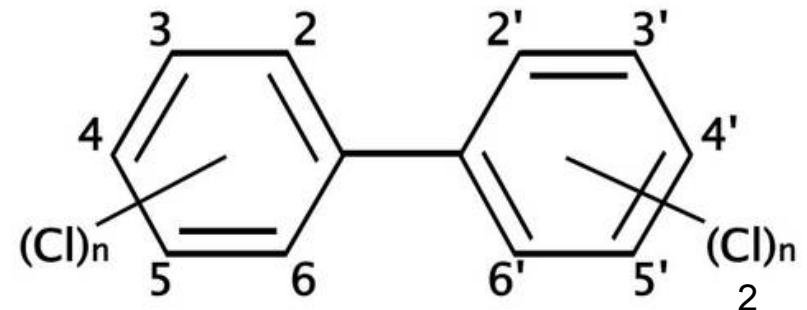
Fachgespräch „Eintragspfade von PCB in Rindfleisch“

Bonn, 05. Februar 2013

Was sind PCB?

Es gibt 209 verschiedene PCB Kongenere. 12 + 6 haben Sonderstellung

Type	PCB Kongener		TEF 1998	TEF 2005
	IUPAC-No	Structure		
Non-ortho PCB	077	3,3',4,4'-TetraCB	0.0001	0.0001
	081	3,4,4',5-TetraCB	0.0001	0.0003
	126	3,3',4,4',5-PentaCB	0.1	0.1
	169	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	0.01	0.03
Mono-ortho PCB	105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0.0001	0.000 03
	114	2,3,4,4',5-PentaCB	0.0005	0.000 03
	118	2,3',4,4',5-PentaCB	0.0001	0.000 03
	123	2',3,4,4',5-PentaCB	0.0001	0.000 03
	156	2,3,3',4,4',5-HexaCB	0.0005	0.000 03
	157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0.0005	0.000 03
	167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0.00001	0.000 03
	189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0.0001	0.000 03
Indikator PCB	28	2,4,4'-TriCB		
Ballschmitter	52	2,2',5,5'-TetraCB		
	101	2,2',4,5,5'-PentaCB		
	138	2,2',3,4,4',5'-HexaCB		
	153	2,2',4,4',5,5'-HexaCB		
	180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB		



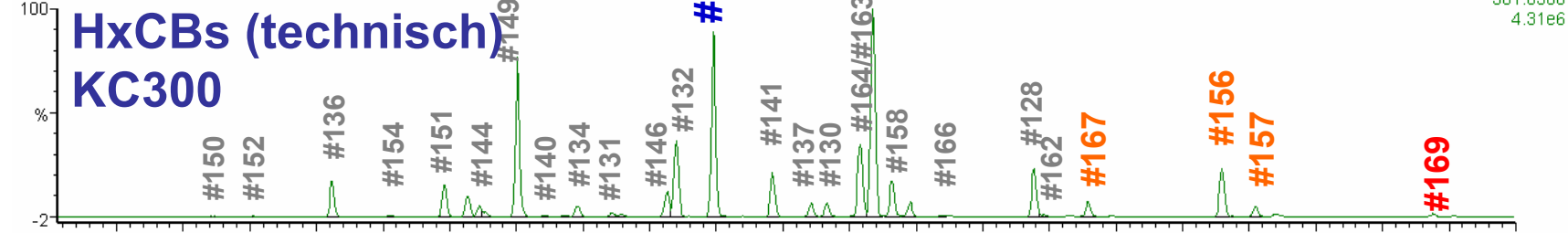
Industriell und unbeabsichtigt gebildete PCB

- **Industriell hergestellte PCB:** Historisch wurden zwischen 1930 und 1985 etwa 1,3 Millionen Tonnen PCB hergestellt. Mehrere Firmen (z.B. Bayer AG, Monsanto) stellten PCB mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden (z.B. Clophen A30, A60) her, die dann in eine Reihe von Produkten und Anwendungen gebracht wurden.
- **Thermisch unbeabsichtigt gebildete PCB (1):** werden analog der Bildung von Dioxinen in thermischen Prozessen gebildet. Die Konzentrationen sind in der gleichen Größenordnung wie PCDD/F. Wegen der geringeren TEF aber nur etwa 3% des TEQs der PCDD/F.
- **Chemisch unbeabsichtigt gebildete PCB (2):** entstehen bei der Herstellung bestimmter Chlororganika (z.B. Farbpigmente, Chlorbenzole, Chlorparaffine). Der jährliche Eintrag von PCB in 1 Million Tonnen Chlorparaffinen werden in der Größenordnung von 100 Tonnen geschätzt (Takasuga et al. 2012).

Technisches & thermisches PCB Kongenerenprofil

02PCB-32a KC-300

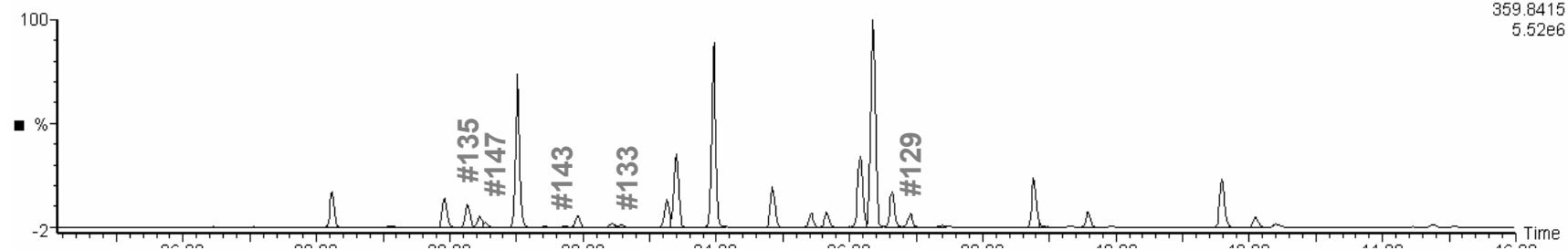
020806xp014



07-Aug-2002
02:21:32

2: Voltage SIR 19 Channels EI+
361.8386
4.31e6

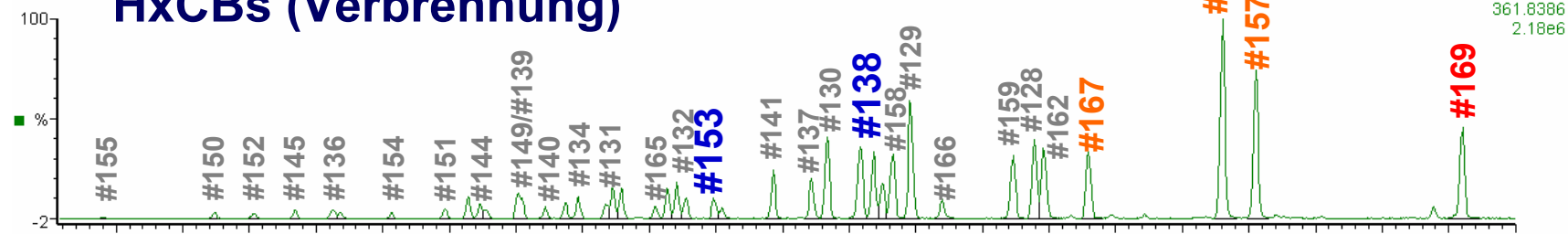
020806xp014



2: Voltage SIR 19 Channels EI+
359.8415
5.52e6

87427-02b B-ash

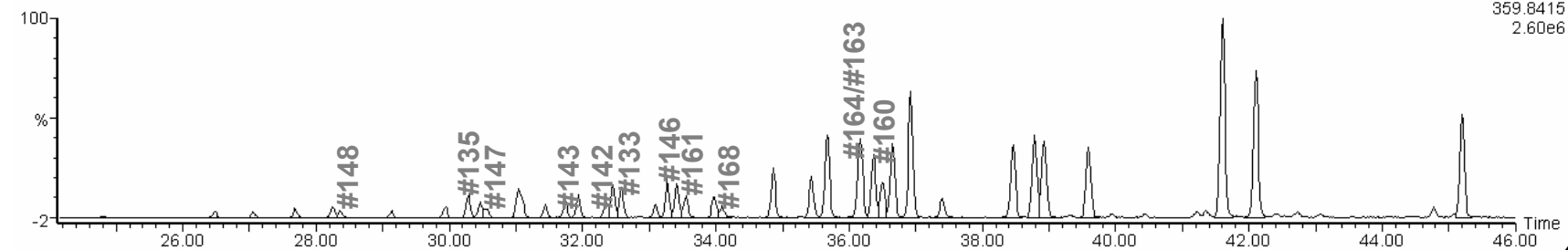
020806xp019



07-Aug-2002
08:00:06

2: Voltage SIR 19 Channels EI+
361.8386
2.18e6

020806xp019



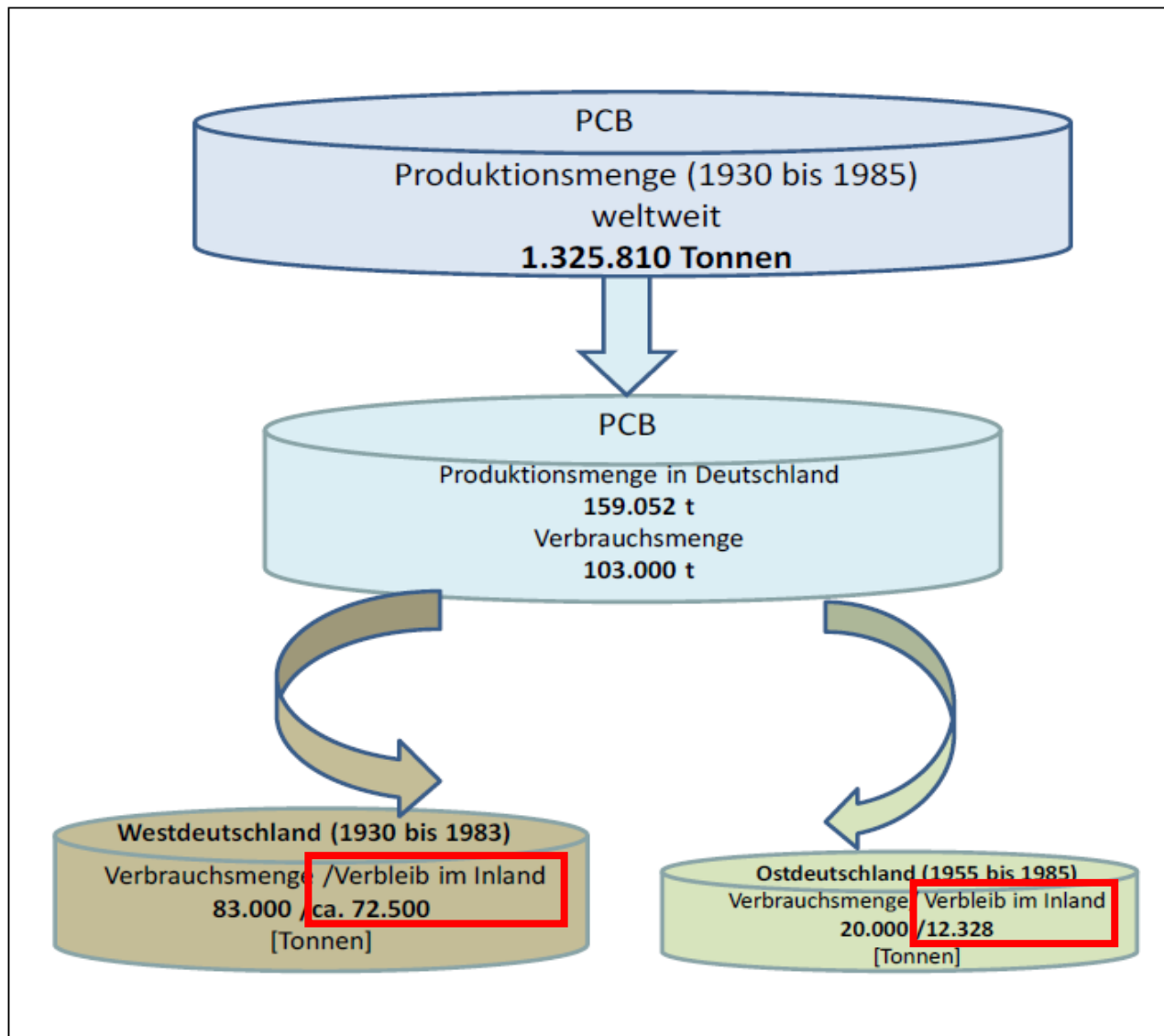
2: Voltage SIR 19 Channels EI+
359.8415
2.60e6

Quelle: Takasuga T, Shimadzu Techno; GC-Säule HT-8 PCB

PCB in der Umwelt

- Das PCB-Profil, das in der Umwelt (Boden, Sediment, Luft) gefunden wird, ist (meist) das der industriell hergestellten PCB. Im Boden meist Clophen A60 Profil.
- In Umweltmatrizes werden selten unbeabsichtigt gebildete PCB Muster gefunden (Bsp. Hessischer Industrie-Klärschlamm; schweizer Chemiedeponiesickerwasser). Ausnahme: PCB11.
- Von daher stammen fast alle heute in der Umwelt relevanten PCB-Kontaminationen von historischen/aktuellen Emissionen der industriell hergestellten PCB.

Produktionsmengen und Verwendung von PCB in Deutschland



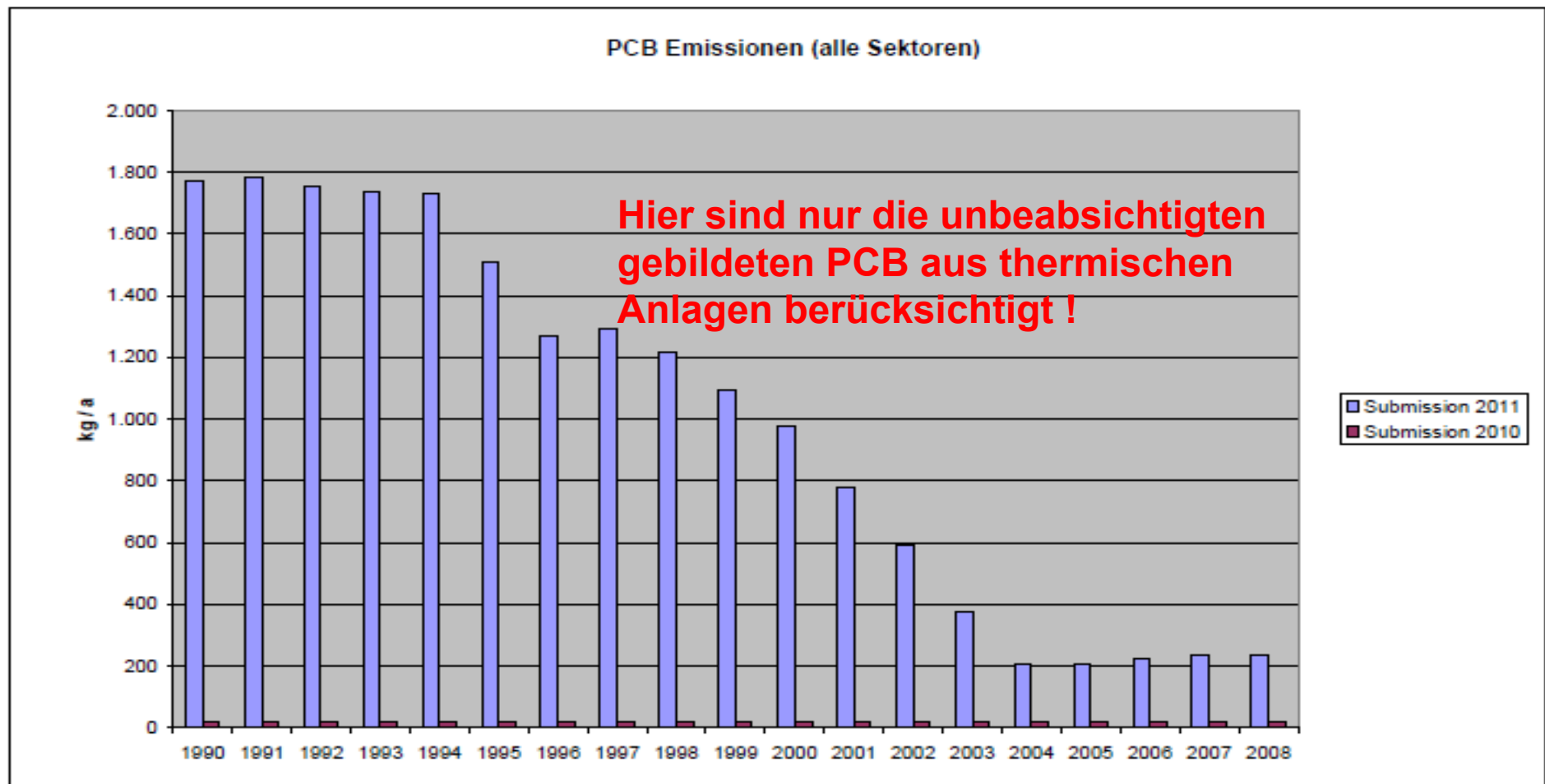
(Knetsch 2012; basierend auf Balzer & Rauhut 1987; de Voogt et al. 1989; Hillejan & Schaaffhausen 1990; Schaaffhausen & Gramenz 1993)

TEQ-Reservoir der historisch verwendeten technischen PCB-Menge

- Das TEQ-Inventar der historisch industriell produzierten 1,3 Mio. Tonnen PCB wird auf 11000 bis 16000 kg TEQ-WHO₁₉₉₈ abgeschätzt.
- Das historische PCB-TEQ-Reservoir der etwa 85000 Tonnen in Deutschland verwendeten PCB kann auf etwa 500 bis 1000 kg TEQ-WHO₁₉₉₈ abgeschätzt werden.
- Dies in der verwendeten PCB-Menge enthaltene TEQ-Inventar zeigt das Gefahrenpotential für Umwelt- und Lebensmittelkontamination.
- Kenntnis des Materialflusses der ehemaligen PCB-Anwendungen und ihr heutiger Verbleib und zukünftiges Kontaminationspotential sind deshalb für das Verständnis der heutigen und potentiell zukünftigen PCB-Expositionen (einschließlich dl-PCB) wichtig.

PCB-Emissionsinventar für Deutschland

- Zeitlicher Verlauf des deutschen PCB-Emissionsinventars in die Umwelt (Submission 2010 und 2011) (Karl et al. 2011)



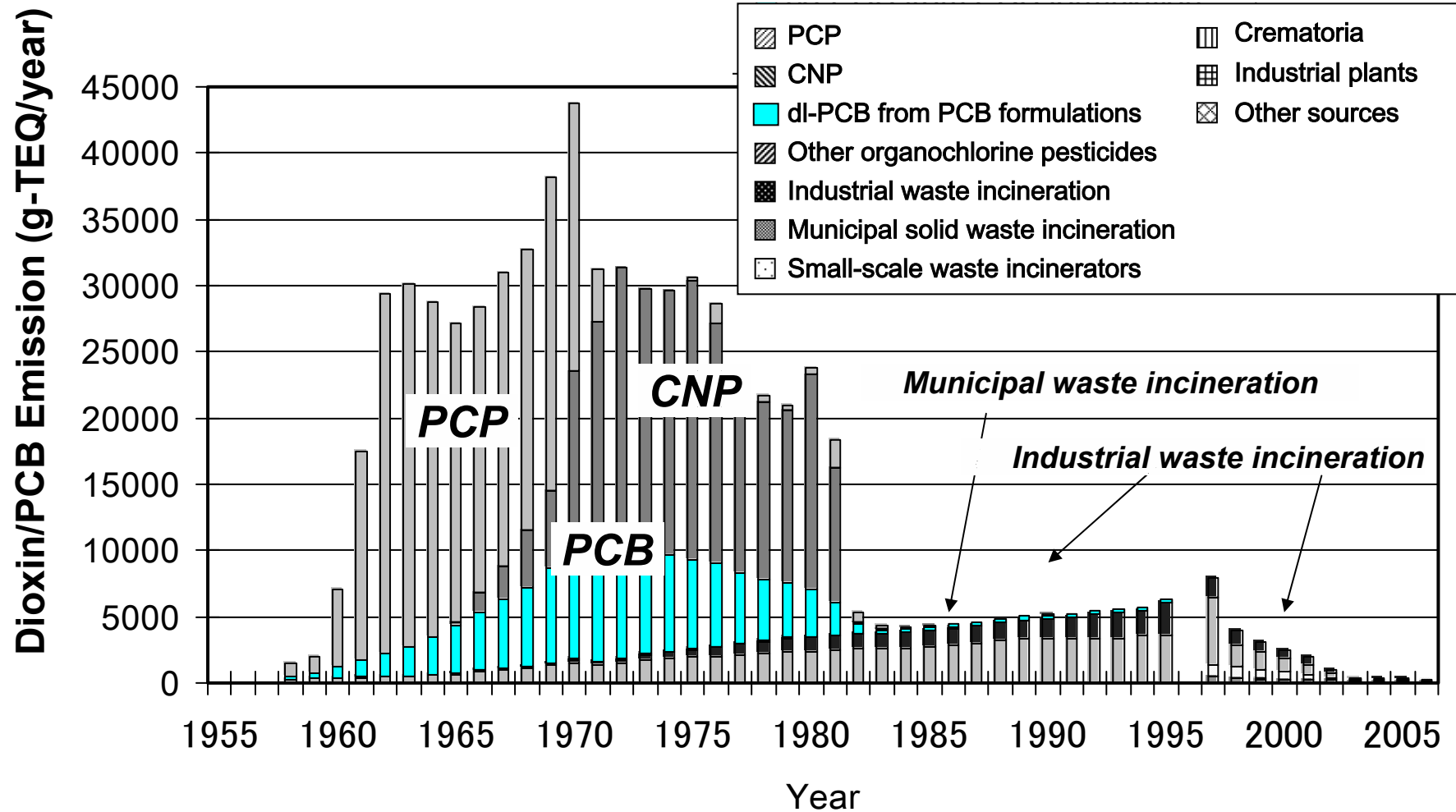
- Aus PCB Luftkonzentrationen in/um Zürich wurde die Emission von Zürich auf 600 kg PCB/Jahr geschätzt (Gasic et al. 2009). Mit industriellem PCB Muster !

Beitrag der dl-PCB am TEQ-Eintrag in die Umwelt in der BRD in den 1980er Jahren

Quelle	g I-TEQ pro Jahr
polychlorierte Biphenyle	4.500 (wären ca. 500 t PCB)
Pentachlorphenol	1.350
Müllverbrennungsanlagen	400
Hausbrandfeuerstätten (Öl, Kohle, Holz)	20
Krematorien	4
Verkehr	> 50
industrielle thermische Prozesse	
• Metallgewinnung und -verarbeitung	740
• Kraftwerke	5
• Industrie- und Gewerbefeuern	20

Basler 2009: Forschungsbedarf Ursachenaufklärung Kontam. Lebensmittel - Auswertung Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Förderkennzeichen (UFOPLAN) 370963224⁹

Historischer Beitrag der dl-PCB zur TEQ Emission in die Japanische Umwelt



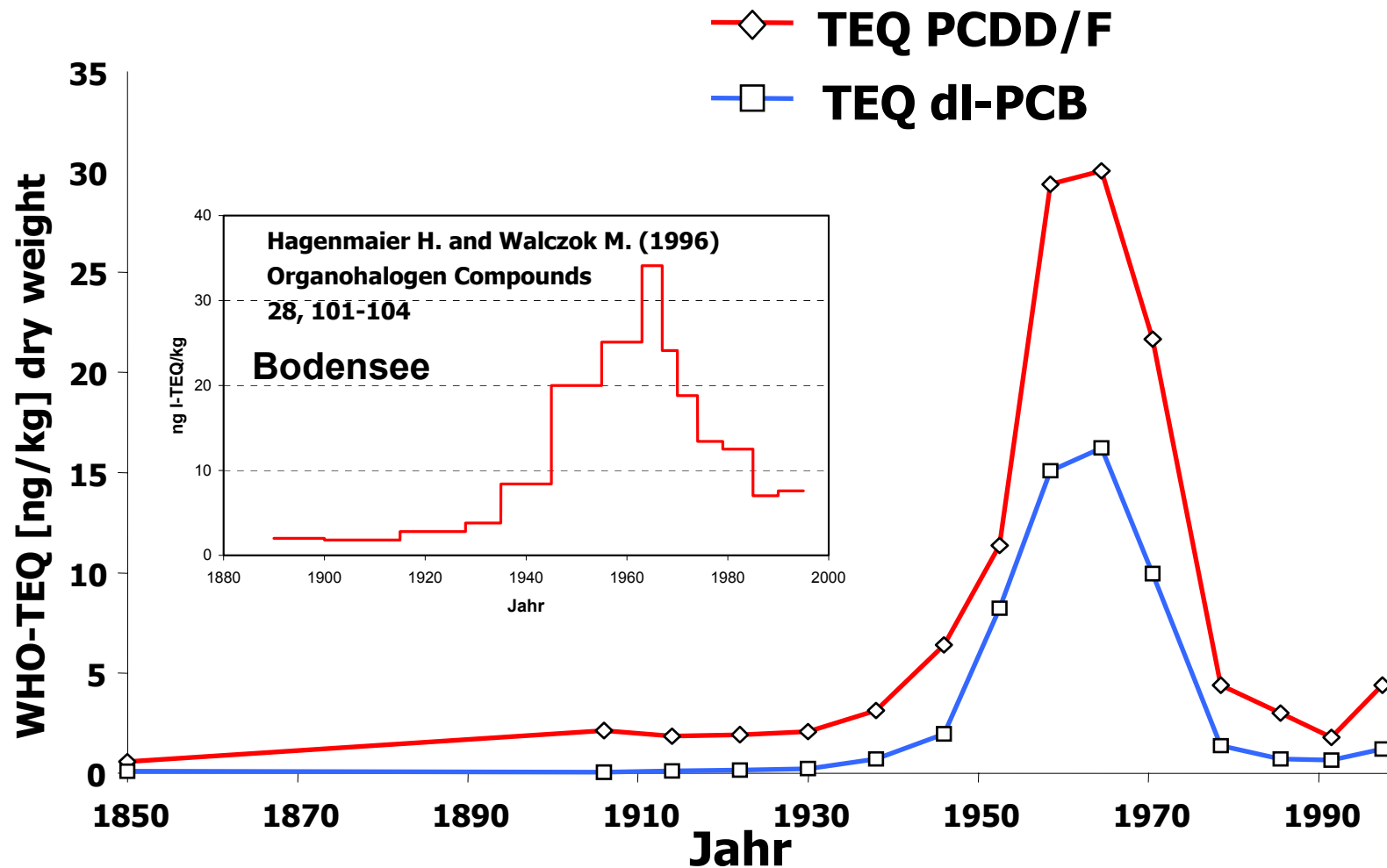
1958 – 1995: Abgeschätzt Masunaga (1999) [1]; 1997 – 2006: Governmental emission inventory compiled yearly by Ministry of the Environment, Japan [2]

[1] Shigeki Masunaga: Toward a time trend analysis of dioxin emission and exposure, Proceeding of the 2nd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals, pp. 1-10, Yokohama (1999.1.28)

[2] Ministry of the Environment, Japan: Dioxin Emission Inventory 2004, <http://www.env.go.jp/en/press/2005/1125a.html> and Dioxin Emission Inventory 2006 <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=9180>

Zeitlicher Verlauf des Eintrags von dl-PCB/Dioxin in die Umwelt

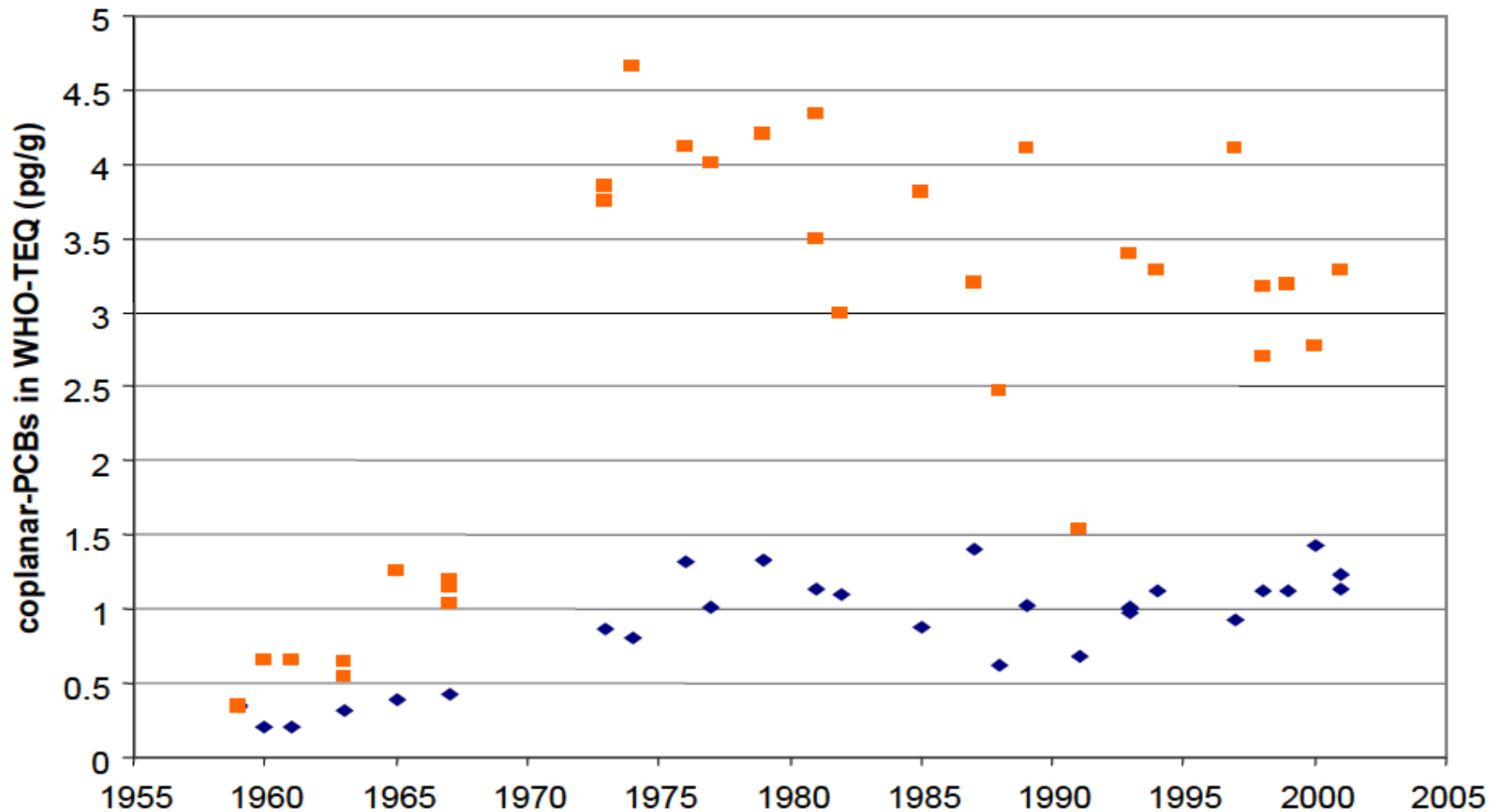
Historischer PCB/Dioxin-Eintrag Schweiz (Sedimentkern Greifensee)



Zennegg et al. Chemosphere 67, 1754-1761 (2007)

Zeitliche Entwicklung PCB-Konzentration Boden

Zeitlicher Verlauf der PCB-Konzentration (WHO₁₉₉₈-TEQ) in einem deutschen Ackerboden, der seit Anfang der 60er Jahre mit Klärschlamm beaufschlagt wurde (■) im Vergleich zu einem Boden, der über diesen Zeitraum mit Kunstdünger behandelt wurde (◆)



Umlauf et al. Oranohalogen Compounds 66, 1340-1345 (2004)

Verwendung von PCB in Deutschland - geschlossene Anwendungen

- PCB Mengen in geschlossenen Anwendungen in Deutschland:
 - Askarel-Transformatoren (ca. 23000 Tonnen)
 - Kondensatoren (ca. 24000 Tonnen)
 - Hydrauliköle (ca. 12500 Tonnen; primär im Bergbau).
- Auswertung des UBA F&E Berichtes „*Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland*“ (Detzel et al. 1998) in dem Produktion, Verwendung und Verbleib von PCB beschrieben werden, ergab, dass ein relevanter Teil (ca. 30 - 50%) der PCB aus geschlossenen Anwendungen nicht ordnungsgemäß entsorgt und in die Umwelt oder in Deponien gelangte:



13

Bilder: Michael Müller Enviro-Consultant

Verwendung von PCB in Deutschland - geschlossene Anwendungen

- Für die 12500 t PCB in Hydraulikölen (primär aus dem Bergbau) wird angenommen, dass diese PCB-Menge größtenteils freigesetzt wurde (Detzel et al. 1998; Deutscher Bundestag 1984).
- Für die Kondensatoren Ostdeutschlands wurde abgeschätzt, dass etwa 50% der PCB in die Umwelt gelangt sind (ca. 5000 t).
- Auch von den 10000 Tonnen PCB in Kleinkondensatoren dürfte ein erheblicher Teil in Deponien und über Schredderanlagen und die Sekundär-Metallindustrie in die Umwelt gelangt sein.
- Von den 3200 t PCB in Leistungskondensatoren und 23000 t PCB in Transformatoren wurde der größte Teil fachmännisch entsorgt.



Bilder: Michael Müller Enviro-Consultant

PCB in/aus offenen Anwendungen

Ungefähr 24000 Tonnen PCB wurden in Deutschland in einer Reihe von offenen Anwendungen gebracht:

- 20000 Tonnen PCB wurde in den 1960er und Anfang 1970er Jahren in Fugendichtungsmassen verbaut (Detzel et al. 1998). Verwendung vor allem in öffentlichen Gebäuden (z.B. Kindergärten, Schulen, Universitäten, Verwaltung). Auch in Industrie und Wohnungsbau.
- Die quantitative Verwendung der restlichen 4000 Tonnen PCB in offenen Anwendungen wie Farben, Lacken, Kunststoffen oder Papierbeschichtungen ist nicht detailliert beschrieben.
- Schweiz: Anwendung von PCB in Lacken (Elektromasten, Brücken Basins, Wasserleitungen) hat Umweltrelevanz (Anleitungen Entsorgung !).



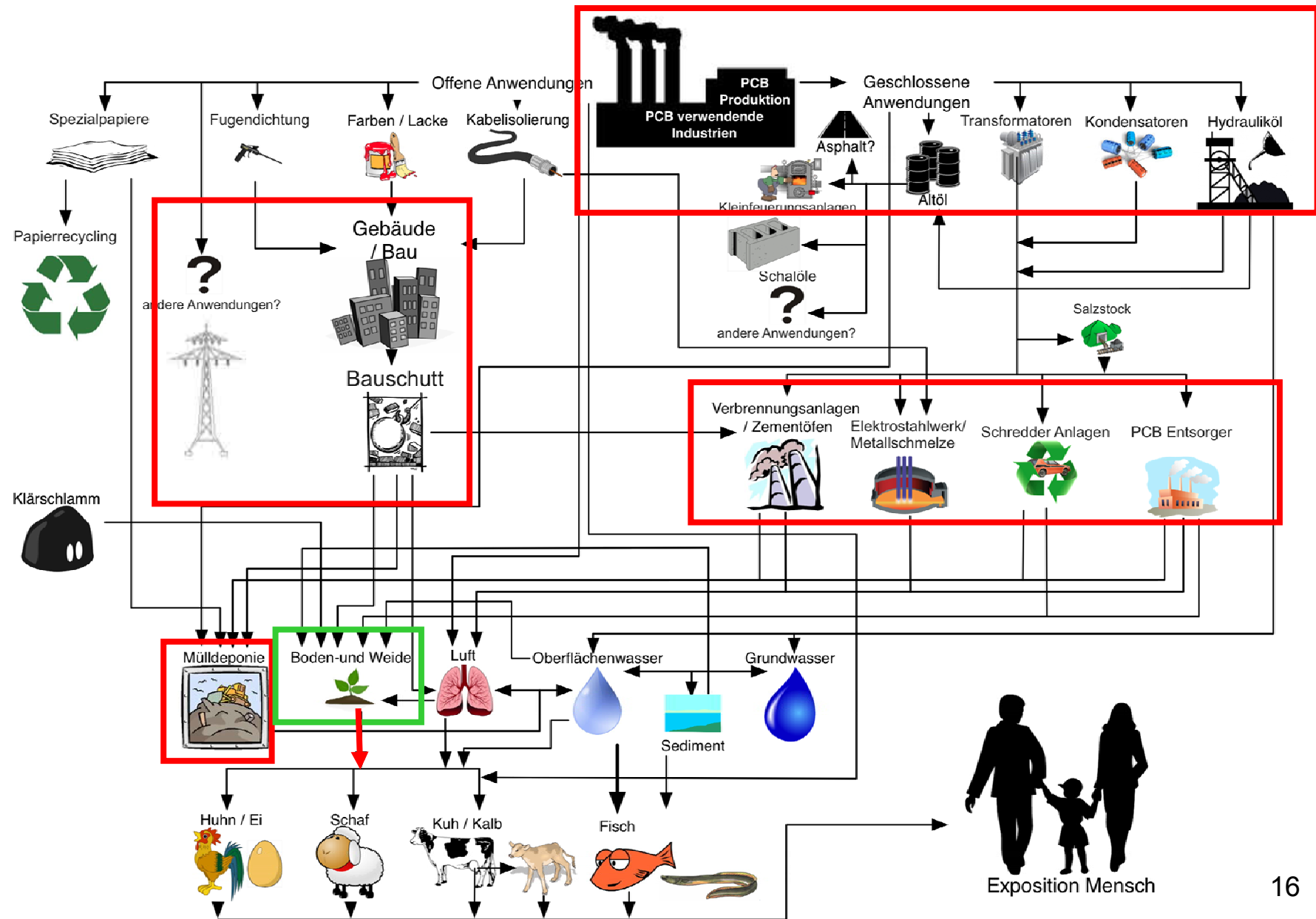
• **PCB Kontaminationsfälle von Eiern zeigen Relevanz von Punktquellen.**

Bilder: Christine Herold, Urs Wagner, Roland Weber

Michael Bürke/pixelio.de

Jakob Ehrhardt/pixelio.de

Material/Substanzfluss PCB - Nutztier



Danke für Ihre Aufmerksamkeit