Vollzug Umwelt

PRAXISHILFE

PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz

2000

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)

PRAXISHILFE

PCB-Emissionen beim Korrosionsschutz

2000

Herausgegeben vom Bundesamt
für Umwelt, Wald und Landschaft
BUWAL

Autor: Jörg Stolz
büro für abfall
Rüdenbüschelistrasse 5
4206 Seewen / SO

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
Amt für Umweltschutz des Kantons Glarus
Amt für Umweltschutz des Kantons Graubünden
Amt für technische Anlagen und Lufthygiene des Kantons Zürich
Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kantons Zürich

Titelbild Hansueli Trachsel, Fotograf, Bremgarten BE

Bezug Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
Dokumentation, CH–3003 Bern
Fax + 41 (0)31 324 02 16
E-Mail: docu@buwal.admin.ch
Internet: www.buwalshop.ch

Bestellnummer VU-5018-D

© BUWAL 2000

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	5
	Abkürzungsverzeichnis	6
	Zusammenfassung	7
1	**Einleitung**	13
1.1	Problemstellung	13
1.2	Auftrag, Ziele	13
1.3	Vorgehen	14
1.4	Folgearbeiten	14
2	**Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge**	15
2.1	Aufbau der Beschichtungen	15
2.2	Wichtigste eingesetzte organische Verbindungen / Bindemittel	16
	2.2.1 Einsatzzeitraum und Verbrauch der wichtigsten Bindemittel	16
	2.2.2 Haupteinsatzbereich der wichtigsten Bindemittel	16
2.3	Entwicklungsprognose des Bindemittelverbrauchs	21
2.4	Ökotoxikologisch problematische organische Verbindungen	21
3	**Chlorkautschuklacke**	23
3.1	Charakterisierung	23
3.2	Verwendungen	25
3.3	Verbrauch	26
3.4	Entsorgung	26
3.5	Gefahrenbeurteilung	27
	3.5.1 Eintrag	27
	3.5.2 Umweltrelevante Stoffeigenschaften	28
	3.5.3 Gefährdungspotential	28
	3.5.4 Verknüpfung von Eintrag und Stoffeigenschaften	28
3.6	Risikobeurteilung/Schlussfolgerungen	29
3.7	Massnahmen	30

4 Chlorkautschuk 35

4.1 Charakterisierung 35

4.2 Verwendungen 37

4.3 Verbrauch 37

4.4 Entsorgung 37

4.5 Gefahrenbeurteilung 37

4.5.1 Eintrag 37
4.5.2 Umweltrelevante Stoffeigenschaften 37
4.5.3 Gefährdungspotential 39

5 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 41

5.1 Charakterisierung 41

5.2 Verwendungen 42

5.3 Verbrauch; PCB-Bilanz Schweiz 43

5.4 Entsorgung 44

5.5 Gefahrenbeurteilung 45

5.5.1 Umwelteinträge 45
5.5.2 Umweltrelevante Stoffeigenschaften 49
5.5.3 Gefährdungspotential 56
5.5.4 Verknüpfung von Eintrag und Stoffeigenschaften 57

5.6 Risikobeurteilung/Schlussfolgerungen 58

5.7 Handlungsbedarf 58

Anhänge Inhaltsübersicht 61

Anhang 1: PCB-Gehalte von Altbeschichtungen und Strahlschutt 63

Anhang 2: "PCB-Potential" von chlorkautschukbeschichteten Objekten 65

Anhang 3: Ergänzende Anmerkungen der zuständigen Fachstellen des BUWAL 69

Anhang 4: Vergleich der Grenz- und Richtwerte 73

Anhang 5: Abtrag PCB-haltiger Altbeschichtungen (Merkblatt) 75

Anhang 6: Literaturverzeichnis 79

Vorwort

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind Stoffe mit hohem Risikopotential für die Umwelt. Bekannt war bisher, dass PCB in der Vergangenheit als Isolier- und Kühlflüssigkeit verwendet wurden. Neu und wichtig für den Umweltschutz ist die Erkenntnis, dass PCB auch in Korrosionsschutz-Beschichtungen eingesetzt worden sind.

Bis 1972 sind PCB als Weichmacher in Chlorkautschuk-Lacken zum Schutz verschiedenster Oberflächen (wie z.B. Beton, Metalle, Holz) verwendet worden. Der PCB-Gehalt der Beschichtungen kann dabei durchaus in der Grössenordung von 10% liegen. Im Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen sind PCB insbesondere im Stahlwasserbau, aber auch bei Stahlbrücken sowie zu anderen Korrosionsschutzzwecken eingesetzt worden.

Zwar ist die Verwendung von PCB heute verboten. PCB können jedoch nach wie vor durch Abwitterung und durch den unsachgemässen Abtrag von Altbeschichtungen in die Umwelt gelangen. Bei der Entfernung PCB-haltiger Beschichtungen mit thermischen Verfahren, bei der Demontage solcher Objekte mit Schneidbrennern und beim Recycling solcher Stahlteile können zudem Dioxine und Furane gebildet und in die Umwelt freigesetzt werden.

Der vorliegende Bericht zeigt die früheren Einsatzbereiche von PCB im Korrosionsschutz, das ableitbare Risikopotential für die Umwelt sowie den Stand der Technik zur Emissionsminderung bei der Entfernung PCB-haltiger Altbeschichtungen auf.

Der Bericht soll dazu beitragen, dass Objekte mit PCB-haltigen Beschichtungen erkannt werden und die Umwelt bei Korrosionsschutzarbeiten an PCB-haltigen Objekten im Freien nicht übermässig belastet wird.

Gerhard Leutert

Chef der Abteilung Luftreinhaltung

Abkürzungsverzeichnis

AfU	Amt für Umweltschutz
ARA	Abwasserreinigungsanlage
ATAL	Amt für technische Anlagen und Lufthygiene
AUE	Amt für Umweltschutz und Energie
BAT-Wert	Biologischer Arbeitsstofftoleranzwert
BL	Kanton Basel Landschaft
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DUS	Dienststelle für Umweltschutz, Kanton Wallis
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungsanstalt
GC/ECD	Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor
GC/MS	Gaschromatographie mit Massendetektor
GL	Kanton Glarus
GR	Kanton Graubünden
HCB	Hexachlorbenzol
KIGA	Kantonales Amt für Industrie, Gewerbe und Arbeit
IPCS	International Programme on Chemical Safety
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
MAK-Wert	maximale Arbeitsplatzkonzentration
PAH	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
ppb	parts per billion (z.B.: µg/kg)
ppm	parts per million (z.B.: mg/kg)
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
RESH	Rückstände aus Shredderanlagen (Altautoverwertung)
TBT	Tributylzinn
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TEF	Toxizitäts-Äquivalenz-Faktor
TEQ	TCDD-Toxizitäts-Äquivalent
TVA	Technische Verordnung über Abfälle
VBBo	Verordnung über Belastungen des Bodens
VSLF	Verband Schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten
VVS	Verordnung über den Verkehr mit Sonderabfällen
WHO	World Health Organisation
ZH	Kanton Zürich

Zusammenfassung

Insgesamt sind in der Schweiz im Zeitraum 1900-1994 ca. 90'000 t Korrosionsschutzprodukte, enthaltend 30'000 t Bindemittel, auf freistehenden Stahlobjekten eingesetzt worden. Diese Objekte tragen derzeit eine Bindemittelmenge von 15'000-20'000 t. Der Anteil der als ökotoxikologisch problematisch eingestuften chlororganischen oder teerhaltigen Bindemittel liegt bei ca. 30%:

- ca. 3'100 t chlorhaltige Bindemittel (1'500 t Chlorkautschuk, 1'600 t PVC-Copolymere)
- ca. 2'000 t Bindemittel, welche polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) enthalten.

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde die Bedeutung der Polychlorierten Biphenyle (PCB) in Korrosionsschutzbeschichtungen abgeklärt.

PCB wurden in verschiedenen Bindemitteln (Chlorkautschuk, Cyclokautschuk, PVC-Copolymere) als Weichmacher eingesetzt. Grosse Mengen PCB wurden insbesondere in Chlorkautschukprodukten verwendet. Cyclokautschukprodukte sind von untergeordneter Bedeutung. Der Einsatz in PVC-Copolymeren ist durch mehrere unabhängige Quellen zuverlässig bestätigt; eine Datenbasis, welche eine Frachtabschätzung ermöglicht, liegt uns jedoch zurzeit nicht vor.

Chlorkautschuk / Chlorkautschuklacke / PCB

Chlorkautschuk wurde in der Schweiz vor allem für die Herstellung von Lacken, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet.

Chlorkautschuklacke wurden auf verschiedensten Oberflächen (Beton, Metalle, Holz, ...) angewendet. Hauptanwendungsbereiche waren: Stahlwasserbau, Industrieanlagen, Kläranlagen und Schwimmbassins. Chlorkautschuklacke wurden sowohl für Grundierungen als auch für Zwischen- und Deckbeschichtungen eingesetzt.

Um anwendungstechnisch brauchbare Produkte erreichen zu können, müssen Chlorkautschuklacke mit grossen Mengen *Weichmachern* versetzt werden. Im Zeitraum 1947 bis 1972 (evtl. auch darüber hinaus) wurden dazu PCB (z.B. Clophen A60) verwendet. Die Produkte enthielten um 10 % PCB (Beispiele für den Aufbau PCB-haltiger Beschichtungssysteme und deren PCB-Gehalte finden sich in Anhang 2). Gemäss vorsichtigen Schätzungen wurden in der Schweiz ca. 3'000 t PCB-haltige Chlorkautschuklacke produziert und angewendet. Insgesamt sind dabei ca. 150 - 300 t PCB eingesetzt worden; dies entspricht 7 - 15 % der in offenen Systemen verwendeten PCB-Menge.

Die PCB-haltigen Chlorkautschukbeschichtungen haben eine lange Lebensdauer; sie wurden zudem in der Regel mehrfach teilsaniert. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass sich auch heute noch relevante Mengen PCB-haltiger Chlorkautschukbeschichtungen auf Objekten befinden. Im Umgang mit solchen Altbeschichtungen ist grösste Vorsicht geboten.

Die ökotoxikologisch relevanten Eigenschaften der Chlorkautschuklacke werden in starkem Masse durch die eingesetzten Lösungsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren und Pigmente bestimmt. Für die Oekosysteme im Umfeld alter, Chlorkautschukbeschichteter Objekte besteht durch Einträge infolge Abrasion, Verwitterung oder

Sanierungsarbeiten ein erhebliches Gefährdungspotential. Im Nahbereich bewitterter, bzw. mit ungenügenden Schutzmassnahmen sanierter Objekte muss mit einer erheblichen Belastung der Böden gerechnet werden. Die Einträge in Gewässer sind über lange Zeiträume erfolgt und haben vermutlich in signifikantem Masse zur heute feststellbaren Belastung der Gewässer (Sedimente) und damit zur Gefährdung von Lebensgemeinschaften beigetragen.

Alte Chlorkautschukbeschichtungen sollen (spätestens bei Anstehen einer Sanierung) hinsichtlich ihres PCB-Gehalts geprüft werden (Beispiele von Analysen der PCB-Gehalte in Altbeschichtungen und Strahlschutt finden sich in Anhang 1). Der Abtrag der Altbeschichtungen soll so erfolgen, dass möglichst keine PCB-Emissionen verursacht werden. Thermische Verfahren (z.B. Flammstrahlen, induktive Farbentfernung) führen zur Bildung von hochtoxischen chlorierten organischen Verbindungen; sie dürfen deshalb nicht angewendet werden. Strahlschutt, Filterstäube und Schlämme unterstehen der VVS.

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

In der Schweiz wurden zwischen 1930 und 1980 ca. 6'000 t PCB eingesetzt, davon ca. 4'000 t in geschlossenen Systemen (Transformatoren, Kondensatoren) und ca. 2'000 t in offenen Systemen (Kleinkondensatoren, Weichmacher für Lacke, Kunststoffe, Gummi, Dichtungsmassen, Klebstoffe, Flammschutzmittel für Kabel etc.). In offenen Systemen kamen vor allem höherchlorierte PCB-Gemische zum Einsatz. Diese enthalten produktionsbedingt zahlreiche Verunreinigungen, insbesondere chlorierte Dibenzofurane und Chlornaphthaline.

Die Anwendung von PCB für Produkte des Publikums und des gewerblichen Bereichs ist in der Schweiz seit 1972 verboten. Seit 1986 sind zudem Import, Produktion und alle Anwendungen verboten. PCB-haltige Kondensatoren von mehr als 1 kg Gesamtgewicht und Transformatoren mussten seit 1987 registriert und gekennzeichnet sein und waren bis zum 31.8.1998 von den Inhabern ausser Betrieb zu nehmen und fachgerecht zu entsorgen.

Auch Materialien und Geräte, welche PCB enthalten oder damit verunreinigt sind, gelten als Sonderabfall. Sie müssen separat erfasst und unter Einhaltung der Bestimmungen der VVS geeigneten Entsorgungsprozessen (in der Regel der Hochtemperaturverbrennung) zugeführt werden.

Die PCB gelangen bereits während des Gebrauchs der Güter (durch Verdampfen, Auswaschen und mechanischen Abrieb) sowie bei der Entsorgung in die Umwelt.

Die massgeblichen Umwelteinträge resultieren heute aus Anwendung und ungeeigneter Entsorgung von PCB in offenen Systemen. Aufgrund der Lebensdauer wichtiger PCB-haltiger Produkte (5 - 30 Jahre) muss davon ausgegangen werden, dass ein grosser Anteil der PCB bereits in die Umwelt gelangt ist. Bei Produkten mit längerer Lebensdauer (Baustoffe, Beschichtungsstoffe) erstreckt sich der Eintrag bis weit ins 21. Jahrhundert hinein.

Die PCB sind den für die Umwelt und den Menschen besonders gefährlichen Industriechemikalien zuzuordnen. Die grossen Einsatzmengen, die Vielzahl verschiedener Anwendungsbereiche, die aussergewöhnliche Stabilität gegenüber physikalisch-chemischen und biologischen Umwandlungsreaktionen sowie die Tendenz zur Anreicherung im Boden und in den Sedimenten sind entscheidende Ursachen ihres

heute feststellbaren Vorkommens in allen Umweltbereichen (Wasser, Boden, Luft) bzw. in Organismen.

Infolge der langen Aufenthaltszeit in den Umweltbereichen, der Verfügbarkeit aus grossen Wasser- und Luftreservoiren und ihrer ausgeprägten Fettlöslichkeit reichern sich PCB in der Umwelt an. Besonders stark gefährdet sind die Endglieder der Nahrungsketten im Wasser (z.B. Fischotter, verschiedene Seevögel, Seehunde, Delphine, Polarbären). PCB zeigen toxische Wirkungen auf die Fortpflanzung, die Entwicklung und die Immunabwehr der betroffenen Organismen. Bei einzelnen Tierarten kommt es (allenfalls im Zusammenwirken mit anderen Umweltschadstoffen) zu vielfältigen Schädigungen von Fortpflanzungsfunktionen und Wachstum, gelegentlich auch zu Missbildungen, die ihr Überleben gefährden.

Zahlreiche Tierarten werden viel stärker geschädigt als der Mensch, der ungleich viel besser in der Lage ist, Gefährdungen zu erkennen, Verhaltensstrategien zu ihrer Vermeidung zu entwickeln und Gesundheitsschäden zu kompensieren.

Massnahmen

Mit den nachfolgend aufgeführten Massnahmen sollen weitere Umwelteinträge von PCB und ihren hochtoxischen Folgeprodukten Dioxine und Furane (polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, PCDD und polychlorierte Dibenzofurane, PCDF) aus Korrosionsschutzbeschichtungen verhindert werden (die im schweizerischen Umweltrecht enthaltenen Bestimmungen bezüglich PCB und die daraus abzuleitenden Massnahmen sind in den Anhängen 3 bis 5 aufgeführt):

I Verhinderung von PCB-Einträgen während der Gebrauchsdauer

- Chlorkautschuk- und PVC-Copolymer-Beschichtungen, welche vor 1975 appliziert worden sind, sollen hinsichtlich ihres PCB-Gehaltes geprüft werden. Unseres Erachtens ist es notwendig, dass die Kantone Bestandesaufnahmen der relevanten Objekte durchführen und die fachgerechte Sanierung der PCB-haltigen Objekte durchsetzen.
- PCB-haltige Beschichtungen sollen möglichst umgehend ersetzt werden. Prioritär sollen Objekte saniert werden, welche relevante Mengen PCB emittieren (z.B. durch Abwitterung oder mechanischen Abtrag).
- Teilsanierungen PCB-haltiger Chlorkautschuk-Altbeschichtungen sollen nicht mehr ausgeführt werden.

II Verhinderung von Einträgen bei der Entfernung PCB-haltiger Altbeschichtungen

Ein wirkungsvoller Beitrag zur Verhinderung von Umwelteinträgen erfolgt durch die Wahl geeigneter Abtragsverfahren. Die Bildung hochproblematischer chlorierter organischer Verbindungen (z.B. polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und -furane) oder schwierig zu erfassender Feinstäube soll verhindert werden. Dies führt zur Forderung nach Verfahren, die eine Erwärmung der Altbeschichtung vermeiden, die möglichst grosse Partikel erzeugen und Stäube oder Aerosole unmittelbar am Abtragungsort erfassen oder binden (chemisches Ablaugen, Druckwasserstrahlen, Druckluftstrahlen mit Vielwegstrahlmitteln).

- Altbeschichtungen sollen vor einer Sanierung generell auch auf PCB und Chlorkautschuk untersucht werden. Werden PCB-Gehalte > 50 ppm gefunden, so sollen Oberflächenvorbereitungsverfahren eingesetzt werden, welche eine Verdünnung der abgetragenen Beschichtungsreste weitgehend vermeiden (z.B. Einsatz von Vielwegstrahlmitteln wie Stahlgranulat).
- Der Einsatz von Verfahren, welche zu einer Erhitzung der zu bearbeitenden Oberflächen führen (Flammstrahlen, induktive Farbentfernung, maschinelles Schleifen) ist nicht zulässig.
- Bei Anwendung von **Trocken- und Feuchtstrahlverfahren** werden grosse Staubmengen freigesetzt. PCB-Emissionen lassen sich mit Hilfe der nachfolgend aufgeführten Schutzvorkehrungen wirksam minimieren (Stand der Technik):
  - dichte Ausführung von Böden, Decken und Wänden der Einhausung
  - Lufteintritt in die Einhausung nur über Luftansaug-Rückschlagklappen ("Jalousien"); Luftaustritt nur über Abluftfilter (bei konstantem Unterdruck in der Einhausung)
  - dreilagige Böden in der Einhausung (tragendes Element, Dichtungsfolie, Arbeitsfläche) oder durchgehend verschweisste, tragfähige Bleche
  - feste Verkleidung von Wänden und Decken der Einhausung (verschweisste Bleche, Kunststoff-, Holz- oder Hartfaserplatten)
  - vollständige Abdichtung der Durchdringungen von Stahlkonstruktionsteilen durch die Einhausung (z.B. mit PUR-Schaum)
  - hocheffiziente Abluftreinigung (Abscheidung der Grob-, Fein- und insbesondere auch der Feinststäube[1])
  - Strahlschutt- und Filterstaubhandling in geschlossenen Systemen
  - kontinuierliche Entfernung des Strahlschuttes vom Gerüst
  - sorgfältige Reinigung der Einhausungsteile vor dem Verschieben, Versetzen oder Abbruch derselben.
  - Zutritt in die Einhausung nur über dreikammerige Dekontaminationsschleuse (sog. "Schwarz-Weiss-Anlage")
  - Verwendung von Vielweg-Strahlmittel (z.B. Korund oder Stahlgranulat) mit Aufbereitung auf der Baustelle
  - Einhausung der externen Anlagen (Strahlschutt-Wiederaufbereitungsanlage, Strahlschutt- und Filterstaub-Umschlag)

  Die meisten der oben aufgeführten Massnahmen zur bestmöglichen Minimierung der PCB-Emissionen sind bei der Sanierung der Limmatbrücke in Schlieren, Kanton Zürich, 1998 bereits realisiert worden.
- Die **Nassstrahlverfahren** (z.B. Hochdruckwasserstrahlen) haben den Vorteil der Staubbindung; sie verhindern zudem eine Erhitzung der zu bearbeitenden Stellen. Verschmutztes Abwasser und Sprühnebel müssen allerdings zuverlässig zurückgehalten werden können. Die unter Trockenstrahlverfahren aufgeführten Mass-

---

[1] mehrere Staubabscheiderstufen in Serie; die letzte Stufe soll auch den Feinststaub/Schwebstaub zurückhalten: Schwebstaubfilter der Filterklassen EU12, EU 13 resp. EU 14 (Abscheidegrad nach DOP-Test >99.99%) oder andere, ebenso wirksame Verfahren

nahmen können auch bei Nassstrahlverfahren die Freisetzung von PCB verhindern. Zusätzlich sind jedoch wasserdichte Wannen sowie die Abwasserbehandlung in einem geschlossenen System erforderlich.

- Die Emissions- und Immissionssituation bei Sanierungsarbeiten soll überwacht werden.

Aufgrund fehlender Untersuchungsdaten und Erfolgskontrollen kann heute noch nicht abschliessend beurteilt werden, wie weit die erwähnten Verfahren die Auflagen der Umweltschutzgesetzgebung erfüllen.

III Demontage von Objekten und Objektteilen

Für die Demontage von Objekten oder Objektteilen werden in der Regel Verfahren eingesetzt, welche zu einer starken Erwärmung der Oberflächen führen (Trennscheiben, Schweissbrenner). Vorgängig solcher Aktivitäten sollen die Chlorkautschukbeschichtungen im Bereich der Trennstellen entfernt werden.

IV Abfallentsorgung

Für die Oberflächenvorbereitung sollen Verfahren angewendet werden, die zu möglichst kleinen Mengen hochkonzentrierter Abfälle führen. Die resultierenden Abfälle sollen in bestehenden Behandlungsprozessen umweltgerecht entsorgt werden können.

- PCB-haltige Filterstäube, Schlämme und Strahlschutt unterstehen der VVS
- Die Aufbereitung PCB-haltiger Mehrweg-Strahlmittel auf der Baustelle soll mit "kalten" mechanischen Verfahren (Windsichtung, Siebung, Magnetabscheidung etc.) erfolgen.

  Eine Aufarbeitung im Werk ist möglich, wenn die Firma eine entsprechende VVS-Empfängerbewilligung besitzt. Eine Vermischung mit PCB-freien Strahlmitteln oder die Aufarbeitung mit ungeeigneten thermischen Verfahren ist unzulässig.
- Die Zwischenlagerung, muss in Gebinden erfolgen, welche PCB-Verluste ausschliessen.
- PCB-haltige Abfälle sollen in Sonderabfallverbrennungsanlagen (in der Schweiz) entsorgt werden. Eine Behandlung solcher Abfälle im Temperaturbereich 200-1'000 °C muss unter allen Umständen vermieden werden.

Auch beim Recycling von Stahlteilen mit Chlorkautschukbeschichtung können hochtoxische chlorierte organische Verbindungen entstehen. Die Beschichtungen sollen deshalb vorgängig mit geeigneten Methoden (kalt) abgetragen werden.

Ein detaillierter Massnahmenkatalog findet sich in Kapitel 3.7.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Objekte aus metallischen Werkstoffen, aber auch solche aus Holz oder Beton, sind der Korrosion unterworfen und werden mit geeigneten Beschichtungen gegen Korrosionsschäden geschützt. In der vorliegenden Studie haben wir uns auftragsgemäss auf Stahlobjekte konzentriert. Bei Sanierungsarbeiten an Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender (Stahl-)Objekte können erhebliche Mengen problematischer Stoffe, insbesondere Schwermetalle resp. Schwermetallverbindungen (Blei, Zink, Cadmium, Chrom), aber auch organische Verbindungen (z.B.: Organochlorverbindungen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) in die Umgebung eingetragen werden. In einer im August 1994 veröffentlichten Studie [1] wurde die Situation bezüglich der Schwermetalle für die Auftraggeberkantone Glarus, Graubünden und Zürich sowie für die Schweiz dargestellt.

Bezüglich Einsatz und Emissionen ökotoxikologisch problematischer organischer Verbindungen war lange Zeit nur wenig bekannt. Erfahrungen aus den Bereichen Luftreinhaltung, Gewässerschutz und Abfallentsorgung zeigen, dass den organischen Verbindungen hinsichtlich ökotoxikologischer Auswirkungen besondere Aufmerksamkeit zu schenken ist. Die Abklärung der Risiken, die von kritischen organischen Komponenten in Korrosionsschutzbeschichtungen ausgehen, ist deshalb von besonderem Interesse. Bei den Recherchen für Studie [1] hat sich gezeigt, dass die Beschichtungsstoffe auf Basis von Chlorkautschuk, Cyclokautschuk und PVC-Copolymeren PCB enthalten können.

1.2 Auftrag, Ziele

Diese Studie wurde vom BUWAL und den zuständigen Umweltschutzfachstellen der Kantone Glarus, Graubünden und Zürich in Auftrag gegeben (Erstauftrag: 6. September 1994, Ergänzungsauftrag: 2. Dezember 1996).

wichtigste Ziele:

- Erstellung einer ersten Übersicht über die in Korrosionsschutzbeschichtungen verwendeten organischen Verbindungen
- Abschätzung der Emissionen und Emissionsfaktoren für polychlorierte Biphenyle (PCB) beim Korrosionsschutz im Freien

Der Erstauftrag wurde mit Bericht vom 2. Februar 1995 abgeschlossen. Der Ergänzungsauftrag ermöglichte, in den Jahren 95/96 gewonnene Messdaten und zusätzliche Erkenntnisse in den Bericht einzubauen und diesen neu zu strukturieren.

1.3 Vorgehen

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde 1994 eine Zusammenstellung über Einsatzzeiträume, Frachten und Hauptanwendungsbereiche der wichtigsten (im Korrosionsschutz für Stahl) eingesetzten Bindemittelsysteme erstellt und in Zusammenarbeit mit der entsprechenden Expertengruppe des Verbandes schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten (VSLF) bereinigt.

Diese Vorabklärungen hatten ergeben, dass die mit Abstand grössten Mengen PCB im Bereich Korrosionsschutz in Chlorkautschuklacken eingesetzt worden waren. Die Abklärungen konzentrierten sich deshalb, nach Absprache mit den Auftraggebern, auf Chlorkautschuklacke.

Für die Beurteilung der Schadstoffeinträge wird die in der BUWAL-Broschüre, "Stoffverordnung, Anleitung zur Selbstkontrolle" [15] beschriebene Methodik angewendet: Ausgehend von den Eintragsmengen, der Eintragscharakteristik und von gewissen umweltrelevanten Stoffeigenschaften wird eine grobe Gefahrenbeurteilung vorgenommen. Sie macht deutlich, ob und in welchen Kompartimenten mit Schäden zu rechnen ist und welcher zusätzliche Datenbedarf für eine weitergehende Beurteilung besteht. Die anschliessende Risikobeurteilung vertieft die erste Einschätzung in ausgewählten Problembereichen. Massnahmen, welche eine Verbesserung der Situation im Bereich Korrosionsschutz ermöglichen, werden abgeleitet.

Die in der vorliegenden Studie verwendeten Daten stammen aus folgenden Quellen: div. Literatur (vgl. Anhang 6), Angaben eines wichtigen PCB- und Chlorkautschukproduzenten (Bayer AG, Leverkusen), eines wichtigen Schweizer Herstellers von Korrosionsschutzbeschichtungen (W. Mäder AG, Killwangen) und von Exponenten des ehemals wichtigsten Schweizer Herstellers von Chlorkautschukbeschichtungen (Imerit AG, Wetzikon).

Für die Aufdatierung des Berichts im Jahr 1997 wurden Messberichte, die im Auftrag des BUWAL und der Kantone Graubünden, Glarus und Zürich erstellt worden waren, sowie die im Auftrag des Kantons Wallis erstellte Liste der mit PCB-haltigem Chlorkautschuk beschichteten Objekte, berücksichtigt.

1.4 Folgearbeiten

In nächsten Schritten sollten unseres Erachtens weitere als potentiell ökotoxikologisch problematisch erkannte Bindemittel und Bestandteile von Korrosionsschutzbeschichtungen (z.B. PVC-Copolymere, Teer-haltige Bindemittel, metallorganische Verbindungen) untersucht und beurteilt werden.

2 Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge

2.1 Aufbau der Beschichtungen

Freistehende Stahlobjekte werden durch metallische Überzüge (v.a. Zink) und/oder Beschichtungen vor Korrosion geschützt. Beschichtungen bestehen heute in der Regel aus Grund-, Zwischen- und Deckbeschichtungen. Die Grundbeschichtungen enthalten die korrosionsinhibierenden Pigmente, die Zwischenbeschichtungen dienen als Barriereschichten, die Deckbeschichtungen haben die Aufgabe, die Einwirkung aggressiver Stoffe auf unterliegende Schichten einzuschränken und deren vorzeitigen Abbau zu verhindern. [1]

Die Inhaltsstoffe der "Anstrichmittel" können in die vier Kategorien Pigmente, Füllstoffe, Bindemittel und Lösungsmittel eingeteilt werden. Bindemittel und Pigmente sind die wichtigsten Bestandteile von Korrosionsschutzbeschichtungen.

Unter den Begriff der Bindemittel fallen mit Ausnahme der Pigmente und Füllstoffe alle Bestandteile, welche im festen Film nach Abdunsten der Lösungsmittel zurückbleiben. Dies sind neben den eigentlichen Filmbildnern (Öle, Alkydharze etc.) also auch alle Hilfsstoffe wie Weichmacher, Trockenstoffe, Antihautmittel, Thixotropiemittel, Verlaufsmittel usw. Die Art des Bindemittels ist für die Eigenschaften der Beschichtung entscheidend. Sie bestimmt die Trocknungsart und oft auch das Applikationsverfahren.

Bindemittel werden in einer *grossen Vielfalt* hergestellt. In diesem Bericht werden die wichtigsten Bindemittelkategorien behandelt. Das angewandte Klassierungssystem unterscheidet die Bindemittel nach ihrer Herkunft resp. Synthesemethode und chemischen Charakteristika. Die nachfolgend aufgelisteten Hauptkategorien werden unterschieden:

- Naturprodukte:
  - fette Öle
- modifizierte Naturprodukte:
  - modifizierte fette Öle
  - Kautschukderivate
  - Bitumen und Teer
- Synthetische Bindemittel:
  - Polykondensationsharze (Polyester, Silikone)
  - Polyaddukte (Polyurethane, Polyepoxide)
  - Polymerisate (Polyvinyl-, Polyacryl-, Polystyrol-, Polyolefin-, Polybutadien harze)

2.2 Wichtigste eingesetzte organische Verbindungen / Bindemittel

Einsatzzeiträume und Frachten der wichtigen für Korrosionsschutzbeschichtungen eingesetzten Bindemittelkategorien wurden, basierend auf statistischem Material des VSLF und anhand von Angaben führender Beschichtungsstoffhersteller, abgeschätzt. In den Tabellen 1 und 2 sind die Resultate dargestellt, sie werden nachfolgend kurz kommentiert.

2.2.1 Einsatzzeitraum und Verbrauch der wichtigsten Bindemittel

Einsatzzeitraum

Vor 1920 wurden ausschliesslich natürliche Bindemittel eingesetzt. Erste modifizierte Naturprodukte und synthetische Bindemittel kamen ab 1920 auf den Markt. In der Zeit vor dem zweiten Weltkrieg wurden in der Schweiz vor allem trocknende fette Öle, Bitumen, ab 1935 auch Alkydharze verwendet. Anfangs der fünfziger Jahre wurden einige neue Bindemittel eingeführt, insbesondere **Chlorkautschuk**, Epoxidharzester, Acrylcopolymerisate, **Vinylchloridcopolimerisate** und Epoxidharze. In den sechziger Jahren kamen die Polyurethanharze und Kieselsäureester, in den siebziger Jahren die Teerepoxide, in den achtziger Jahren Teerölepoxide und Teer-Polyurethane dazu. Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Verbrauch

Über den gesamten Zeitraum (1920-1990) betrachtet sind die nachfolgend aufgeführten Bindemittel die mengenmässig bedeutendsten: trocknende fette Öle (v.a. Leinöl), Chlorkautschuke, Alkydharze, Acrylcopolymerisate, Epoxidharze und Teerepoxide. (vgl. Tab. 1)

Insgesamt sind in der Schweiz im Zeitraum 1900-1994 ca. 100'000 t Korrosionsschutzprodukte, enthaltend 30'000-35'000 t Bindemittel, auf Stahl eingesetzt worden. Die bestehenden freistehenden Stahlobjekte tragen derzeit eine Bindemittelmenge von 15'000-20'000 t. Der Anteil der als besonders problematisch beurteilten chlororganischen oder teer- bzw. PAH-haltigen Bindemittel liegt bei etwa 30%:

- ca. 3'100 t chlorhaltige Bindemittel (1'500 t Chlorkautschuk, 1'600 t PVC-Copolymere)
- ca. 2'000 t Bindemittel, welche polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) enthalten (Teeranteil ca. 1'000 t).

2.2.2 Haupteinsatzbereich der wichtigsten Bindemittel

Tabelle 2 zeigt, für welche Art von Beschichtungen, mit welchen Korrosionsschutzpigmenten, in welchem Einsatzbereich und für welche Objekte die wichtigsten Bindemittelkategorien hauptsächlich eingesetzt wurden.

Tabelle 1: Einsatzzeit und Fracht wichtiger Bindemittel für Korrosionsschutzbeschichtungen

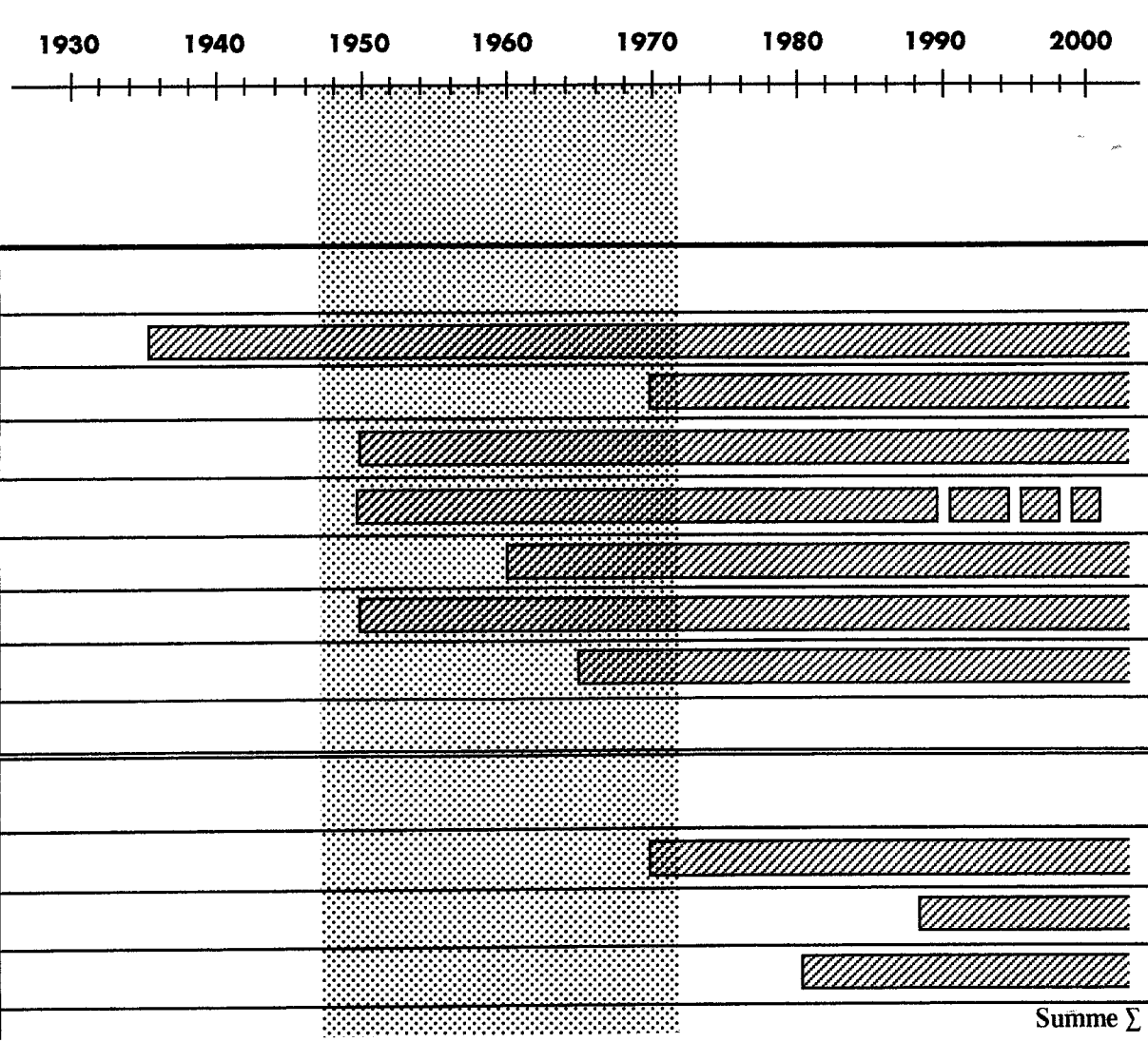
Bindemittel-kategorie	Bezeichnung	Zeit (1930 – 1940 – 1950 – 1960 – 1970 – 1980 – 1990 – 2000)	Prod.-fracht [t]	Bindemittel Ant. [%]	Bindemittel Ges.-fracht [t]	Bindemittel Fracht auf Obj. 1994 [t]
Naturprodukte						
fette Öle	Leinöl		(10'000)	50	(5'000)	100
	Fischöl		wenig			
Modifizierte Naturprodukte						
modif. fette Öle	Urethanöl	wurde nur als Nebenbestandteil in Bindemitteln eingesetzt				
	Epoxidharzester		15'000	10	1'500	1'200
Kautschukderiv.	Chlorkautschuk		10'000	30	3'000	1'500
	Cyclokautschuk		40	30	12	12
Bitumen, Teer	Bitumen		1'000	50	500	50
	Asphalte		<100			
	Teer(peche)		500			

Abkürzungen: Prod.: Produkte; Ant.: Anteil; Ges.: Gesamt; Obj.: Objekte

Zeitspanne, während der in halogenierten Beschichtungen als Weichmacher ausschliesslich PCB eingesetzt worden sind

Tabelle 1: Einsatzzeit und Fracht wichtiger Bindemittel für Korrosionsschutzbeschichtungen (Fortsetzung)

Bindemittel-kategorie	Bezeichnung	Prod.-fracht [t]	Bindemittel Ant. [%]	Bindemittel Ges.-fracht [t]	Bindemittel Fracht auf Obj. 1994 [t]
Syntheseprodukte					
Polykond.-harze	Alkydharze	15'000	30	5'000	2'500
	Silicone	10	60	6	6
Polymerisate u. Copolymerisate	Acryl (Vinyl)-Copolymerisate	10'000	40	4'000	4'000
	Vinylchlorid-Copolymerisate	5'000	40	2'000	1'600
Polyaddukte	Polyurethanharze	5'000	35	1'800	1'800
	Epoxidharze	10'000	30	3'000	2'000
sonstige Bindemittel	Kieselsäureester	< 10	8	< 1	< 1
	Alkalisilikat				
weitere Bindemittel/ Kombinationen					
	Teer-Epoxid	3'000	E:25 T:25	750 750	750 750
	"Teeröl"-Epoxid	500	E:25 T:25	125 125	125 125
	Teer-Polyurethan	100	PU:20 T: 15	20 15	20 15
	Summe ∑	85'200		27'600	16'550



Zeitspanne, während der in halogenierten Beschichtungen als Weichmacher ausschliesslich PCB eingesetzt worden sind

Tabelle 2: Haupteinsatzbereiche der wichtigen Bindemittelkategorien (1930-1990)

		Anwendung auf Stahl			Anwendung auf Zink	Korrosionsschutz-pigmente					Einsatzbereich				Objektgruppen							Bemerkungen/ ökotox. probl. Hilfsstoffe
Bindemittelkategorie	**Bezeichnung**	**Grundbeschichtung**	**Zwischenbeschichtung**	**Deckbeschichtung**	**Duplexbeschichtung**	**Bleimennige**	**Bleisilikochromat**	**Zinkstaub**	**Zinkchromat**	**Zinkphosphat**	**unter Dach**	**bewittert**	**betaut**	**dauernd wasserbelastet**	**Brücken (Bahn/Strassen)**	**Perronüberdachungen**	**Hochspannungsmasten**	**Druckleitungen**	**Tanks**	**Industrieanlagen**	**Wasserbau**	
Naturprodukte																						
fette Öle	Leinöl	S	(S)	S		S					S	S	S		S	S		(Sa)	Sa	(S)		
	Fischöl																					
Modifizierte Naturprodukte																						
modifizierte fette Öle	Epoxidharzester	S						S			S	S	S		S	S	(S)	Sa	Sa	S		
Kautschukderivate	Chlorkautschuk	S	S	S	E	S		S				S	S	S				Si/a		S	S	PCB
	Cyclokautschuk			S								S	S							S		PCB
Bitumen, Teer	Bitumen			S	S									S				Si				PAK
	Asphalte																					PAK
	Teer(peche)																					PAK

Legende: S: Standardsystem i: innen
E: Einzelfälle a: aussen

Tabelle 2: Haupteinsatzbereiche der wichtigen Bindemittelkategorien (1930-1990) (Fortsetzung)

Bindemittelkategorie	Bezeichnung	Anwendung auf Stahl: Grundbeschichtung	Anwendung auf Stahl: Zwischenbeschichtung	Anwendung auf Stahl: Deckbeschichtung	Anwendung auf Zink: Duplexbeschichtung	Korrosionsschutzpigmente: Bleimennige	Korrosionsschutzpigmente: Bleisilikochromat	Korrosionsschutzpigmente: Zinkstaub	Korrosionsschutzpigmente: Zinkchromat	Korrosionsschutzpigmente: Zinkphosphat	Einsatzbereich: unter Dach	Einsatzbereich: bewittert	Einsatzbereich: betaut	Einsatzbereich: dauernd wasserbelastet	Objektgruppen: Brücken (Bahn/Strassen)	Objektgruppen: Perronüberdachungen	Objektgruppen: Hochspannungsmasten	Objektgruppen: Druckleitungen	Objektgruppen: Tanks	Objektgruppen: Industrieanlagen	Objektgruppen: Wasserbau	Bemerkungen/ ökotox. probl. Hilfsstoffe
Syntheseprodukte																						
Polykondensationsharze	Alkydharze	S	S	S	S(DS)	S	S	S	S	S	S	S	S		S	S	(S)		S	S		
	Silicone			S	S							S	S							S		
Polymerisate und Copolymerisate	Acryl-(vinyl)-Copolymerisat			S	S						S	S	E				S			S		
	Vinylchlorid-Copolymerisat	S	S	S		S				(S)	S	S	S		(S)	(S)	S	E	E			PCB
Polyaddukte	Polyurethanharze	S	S	S	S			S	S	S	S	S	S	S	S	E	E	Sa	Sa	S		
	Epoxidharze	S	S	S	S	S		S	S	S	S	S	S	S	S	E	E	Sa	Sa	S		
sonstige Bindemittel	Kieselsäureester	S						S				S	S	S	(S)				Si	S		
	Alkalisilikat																					
Kombinationen																						
	Teer-Epoxid			S	(S)									S				Si	Si	(S)	S	
	"Teeröl"-Epoxid			S										S				S	S	(S)	S	
	Teer-Polyurethan			S										S				Si	Si	(S)	S	

Legende: S: Standardsystem i: innen
E: Einzelfälle a: aussen

2.3 Entwicklungsprognose des Bindemittelverbrauchs

Im Jahr 1990 wurden in Europa ca. 100'000 t Bindemittel für den Korrosionsschutz von Stahl eingesetzt (80% für Altbausanierungen, 20% für Neubauten). Die wichtigsten Systeme waren: Alkydharze, Epoxide, PVC-Copolymere, Acrylate, Polyurethane und Chlorkautschuke. Für das Jahr 2000 wird mit einem Bedarf von ca. 130'000 t/a gerechnet. Während Alkydharze (vermutlich auch Chlorkautschuk und PVC-Copolymere) an Bedeutung verlieren, wird bei den Epoxid-, PUR- und Acrylat-Systemen mit einem kräftigen Zuwachs gerechnet [2]. Tabelle 3 gibt einen Überblick.

Tabelle 3: Bindemittelverbrauch Europa 1990/2000

Bindemittel	Verbrauch 1990	Anteil	prognostizierter Verbrauch 2000	Anteil
	[t/a]	[%]	[t/a]	[%]
Chlorkautschuk	7'000	7	5'000	4
Alkydharze	37'000	37	39'000	31
Acrylharze	7'000	7	14'000	11
PVC-Harze	8'000	8	8'000	6
Polyurethanharze	7'000	7	14'000	11
Epoxidharze	23'000	23	36'000	28
übrige	11'000	11	12'000	9
Summe	100'000	100	128'000	100

2.4 Ökotoxikologisch problematische organische Verbindungen

Bindemittel und Hilfsstoffe werden in einer grossen Vielzahl hergestellt und in Beschichtungsstoffen eingesetzt. Bezüglich Art, Fracht und Anwendung der Bindemittel konnte im Rahmen dieser Studie ein erster grober Überblick erarbeitet werden. Eine Übersicht über die eingesetzten Hilfsstoffe fehlt dagegen derzeit.

Die in Tabelle 4 aufgeführten, in grossen Mengen eingesetzten organischen Bestandteile von Korrosionsschutzbeschichtungen gelten als ökotoxikologisch besonders problematisch.

Tabelle 4: Ökotoxikologisch problematische organische Verbindungen

Stoffgruppe / Beispiele	Funktion	problematische Inhaltsstoffe	Problemfaktoren
Chlorierte organische Verbindungen			
• Chlorkautschuke	Bindemittel	Weichmacher	Persistenz
• PVC-Copolymere	Bindemittel	Weichmacher, Stabilisatoren	Persistenz
• PCB	Weichmacher		Persistenz, karzinogenes Potential, Anreicherung in Nahrungsketten, Schädigung von Ökosystemen
• Chlorparaffine	Weichmacher, Lösungsmittel		Persistenz, Anreicherung in Nahrungsketten?
• Tri- u. Tetra-Chlorbenzole	Lösungsmittel z.B. für PCB		Persistenz, Bio- u. Geoakkumulationstendenz
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe			
• Teere	Bindemittel	PAH	hohes karzinogenes Potential
• Bitumen	Bindemittel	PAH	(karzinogenes Potential)
Metallorganische Verbindungen			
• organische Verbind. von Ba, Cd, Zn, Pb, Sn	Stabilisatoren, Antifoulings etc.	Cd-Stearat, TBT etc.	z.T. stark toxische Wirkung auf aquatische und terrestrische Organismen

In den Kapiteln 3, 4 und 5 sind die ökologisch relevanten Daten für Chlorkautschuklacke, Chlorkautschuk und PCB zusammengestellt.

3 Chlorkautschuklacke

3.1 Charakterisierung

Die Lacke und Beschichtungen, für welche Chlorkautschuke verwendet wurden, lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

- Reine Chlorkautschuklacke
- Chlorkautschuk-Kombinationslacke (vor allem Kombinationen mit Ölen, Alkydharzen, Acrylharzen, Bitumen und Teeren)
- Dickschichtlacke
- Emulsionen

Reine Chlorkautschuklacke

Chlorkautschuk und die ihm verwandten chlorierten Polymere bilden die Anstrichfilme durch physikalische Trocknung. Zusätze von Weichmachern und/oder Harzen sind unerlässlich, weil sonst vollkommen spröde Filme entstehen.

Das Bindemittel enthält ca. 65% Chlorkautschuk und 35% Weichmacher. Bis 1972 wurde als Weichmacher von führenden Produzenten (auch in der Schweiz) PCB[1] eingesetzt. Später wurden Chlorparaffine[2] und allenfalls Zusätze von Spezialweichmachern wie Bisphenoxyethylformal oder harzmodifizierte Ethylsulfonsäurephenylester verwendet. Diese Zusammensetzung gewährleistete die "Unverseifbarkeit" des Bindemittels. Oft wurden auch unverseifbare Harze, wie Cumaron-Inden- oder andere Kohlenwasserstoffharze als Extender zugesetzt.

Die Grundbeschichtungen für Stahlobjekte waren in der Regel mit Bleimennige, Bleipulver oder Zinkstaub pigmentiert. Für Deckbeschichtungen wurden die Oxide von Eisen, Chrom und Titan eingesetzt. (Gewisse Pigmente z.B. Zinkoxid und Bleiweiss sind mit Chlorkautschuk unverträglich.)

Als Füllstoffe wurden verschiedene inerte Stoffe eingesetzt, welche nicht mit Chlorkautschuk reagieren.

Als Lösungsmittel wurden im allgemeinen Xylol und andere Alkylbenzole eingesetzt. Um dem Kennzeichnungszwang zu entgehen wurden auch Gemische aus Estern und Benzinkohlenwasserstoffen verwendet. [31 ergänzt]

Herstellung

In der Regel wurden zuerst der Weichmacher und die Zusatzharze im in der Rezeptur enthaltenen Anteil an hochsiedenden Lösungsmitteln gelöst. Anschliessend folgten die Prozesse "Anteigen" mit den Pigmenten und Füllstoffen gefolgt vom "Abreiben". Die "Anreibung" wurde dann mit der getrennt hergestellten Chlorkautschuk-Lösung vereinigt.

---

[1] z. B. Clophen A 60 (Bayer), ein PCB-Kongenerengemisch mit ca. 60% Chlorgehalt. Nach Angaben der Firma Bayer, Leverkusen, wurden die mit Tri- und Tetrachlorbenzol verdünnten PCB-Kongenerengemische für diesen Anwendungsbereich nicht empfohlen [6].

[2] z.B. Hordaflex (Hoechst), Chlorparaffine (CW Hüls), Witachlor (Dynamit), Cerechlor (ICI)

Chlorkautschuk-Kombinationslacke

Diese Anstrichstoffe enthalten als eigenschaftsbestimmendes Bindemittel ein anderes Lackharz, meist Alkydharz, oft aber auch Acrylharz oder bituminöse Stoffe, denen Chlorkautschuk zugegeben wird, um bestimmte Eigenschaften wie Trocknungsgeschwindigkeit, Wasser- oder Chemikalienbeständigkeit zu verbessern. Diese Anwendungsart beanspruchte den mengenmässig grössten Anteil von Chlorkautschuk. [31 ergänzt]

Der Anteil des Chlorkautschuks im Bindemittel variiert je nach Anwendungszweck von 10% bis 50%, das Restbindemittel besteht aus Alkyd- oder Acrylharzen und **Weichmachern**.

Bei Kombinationen mit bituminösen Stoffen variiert der Chlorkautschukanteil im Bindemittel von 10% bis 90%, je nachdem ob der Anstrich auf bituminöser Basis ohne merkliche Verteuerung anwendungstechnisch verbessert oder der Chlorkautschukanstrich unter Verbesserung der Haftung und Inkaufnahme dunkler Farbtöne verbilligt werden sollte.

Chlorkautschuk-Alkydharz-Kombinationen

Der Chlorkautschukanteil beträgt 25% bis 50% des Bindemittels. Er soll die Trocknungsgeschwindigkeit erhöhen und die Chemikalienbeständigkeit heraufsetzen. Das Alkydharz soll andere positive Eigenschaften, wie gute Verstreichbarkeit und "Nichtanlösbarkeit" einbringen.

Anwendungsbereiche: Korrosionsschutz in Industriegebieten, Schutz von Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium (auch in Meeresnähe), Landmaschinenlacke, Strassenmarkierfarben.

Chlorkautschuk-Acrylharz-Kombinationen

Für diese Kombinationen werden physikalisch trocknende Acrylharze genommen. Die nachfolgend genannten Eigenschaften des Chlorkautschuklacks können durch Acrylharze verbessert werden: Verlauf (Giessverfahren), Wetterbeständigkeit, Haftung und Dehnung.

Anwendungsbereiche: Eternitbeschichtungen, Schiffsaufbauten, Grundbeschichtungen für verzinkte Oberflächen.

Kombinationen mit bituminösen Stoffen

Bitumen und Teere wurden ebenfalls mit Chlorkautschuk kombiniert. Die Chlorkautschukzusätze sollten die Thermoplastizität verringern und die Trocknung beschleunigen, ohne die gute Haftung, die hohe Wasserbeständigkeit und die Chemikalienfestigkeit zu vermindern.

Anwendungsbereiche: Chlorkautschuk-verstärkte bituminöse Anstriche findet man in Silos, Gerbereigruben, Trinkwasserbehältern und vielfach an Schiffsböden (im Unterwasserbereich).

Dickschichtlacke

Seit den 70er Jahren wurden die Chlorkautschuk-Kombinationslacke mehr und mehr durch Chlorkautschuk-Dickschichtlacke abgelöst. Diese Lacke enthalten meist wieder Chlorkautschuk als eigenschaftsbestimmendes Bindemittel, oft auch Alkyd- oder Acrylharze, sowie Zusätze (meist hydriertes oder modifiziertes Rizinusöl) mit denen die Strukturviskosität erhalten wird. Die Strukturviskosität gestattet es, Dickschichtlacke hoch zu pigmentieren. In der Regel wurden grosse Mengen (bevorzugt plättchenförmige) Füllstoffe zugesetzt. Auf diese Weise war es möglich, Beschichtungsstoffe herzustellen, die in Filmdicken > 100 µm aufgetragen werden können (Reduzierung der notwendigen Schichtenzahl von 5 auf 3).

Anwendungsbereiche: Korrosionsschutz für Stahlbauwerke. [31 ergänzt]

Auch in Chlorkautschuk-Kombinationslacken und Dickschichtlacken wurden bis ca. 1974 PCB als Weichmacher eingesetzt [50].

Nachweis

Chlorkautschuk kann mit Hilfe von instrumentalanalytischen Verfahren, z.B. Infrarot- oder Massen-Spektroskopie, nachgewiesen werden.

PCB können aus Chlorkautschuk extrahiert, mit Hilfe chromatographischer Methoden gereinigt und mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) oder Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC/ECD) getrennt und quantitativ bestimmt werden.

Die EMPA Dübendorf besitzt langjährige Erfahrung in der Analyse solcher Proben. Der Preis einer Analyse auf Chlorkautschuk (Bestätigung) und PCB (Summe der Kongeneren, quantitativ) liegt in der Grössenordnung von Fr. 1'000-2'000. Quantitative PCB-Analysen in beliebigen Altbeschichtungen werden von spezialisierten Labors (z.B. ETI Umweltschutztechnik AG, Chur) bereits für 250-300 Fr. angeboten. (vgl. auch Kapitel 5.1)

3.2 Verwendungen

Reine Chlorkautschuklacke wurden angewendet, wenn hohe Beständigkeiten gegen Säuren, Alkalien, Salzlösungen oder Wasser gefordert waren. Chlorkautschukbeschichtungen wurden auf verschiedenste Oberflächen (Beton, Asbestzement, Metalle, Holz) appliziert, insbesondere jedoch auf stark beanspruchten Objekten in der chemischen Industrie, in Industrieatmosphäre und im **Unterwasserbereich**. Einige wichtige Anwendungsbereiche werden nachfolgend aufgezählt:

Stahlhochbau:	Industrieanlagen, Rohrleitungen, Hochspannungs masten, Brücken, Kräne
Stahlwasserbau:	Kraftwerke, Druckleitungen (innen und aussen), Turbinengehäuse, Rohrleitungen, Kläranlagen
Hafen-, Schiffsbau:	Spundwände, Pfählungen, Schleusen, Schiffe
Transportbehälterbau:	Container, Mulden
chemische Industrie:	Tanklager, Rohrleitungen, Maschinen, Fahrzeuge
Beton-, Erd- und Wasserbau:	Kläranlagen, Schwimmbäder, Gebäude
Diverse Anwendungen:	Strassenmarkierfarben, Druckfarben, Heissiegellacke

Chlorkautschuklacke wurden/werden sowohl für Grund- als auch für Zwischen- und Deckbeschichtungen eingesetzt.

Bei Kombination mit anderen Bindemitteln werden die speziellen Eigenschaften der Chlorkautschukfilme ("Körpergehalt", Unverseifbarkeit, Chemikalienbeständigkeit, schwere Entflammbarkeit sowie der Trocknungsmechanismus) beeinflusst. Spezielle Verwendungen von Chlorkautschuk-Kombinationslacken werden in Kap. 3.1 erwähnt.

3.3 Verbrauch

In der Schweiz wurden ab 1947 Chlorkautschuklacke eingesetzt. Die grössten Mengen wurden in den Jahren 1960-1975 vor allem im Stahlwasserbau, im Hochbau (Kondensbereiche, erdbedeckte Bereiche) und in der chemischen Industrie eingesetzt. Seit 1972 ist der Einsatz von PCB in Produkten des Publikums und des gewerblichen Bereichs (also auch in Chlorkautschuklacken) verboten. Mit den Ersatzweichmachern konnten keine gleichwertigen Produkte hergestellt werden [50]. Ab 1970 war zudem mit Teerepoxid ein anwendungstechnisch optimales Ersatzprodukt greifbar. Der Einsatz von Chlorkautschuk wurde verringert. Ab 1985 wurden Chlorkautschuklacke vor allem noch für Sanierungsarbeiten eingesetzt (einige 10 t pro Jahr) [29].

Insgesamt wurden zwischen 1947 und 1994 ca. 10'000 Tonnen Chlorkautschuklacke, enthaltend ca. 2'000 Tonnen Chlorkautschuk[1], eingesetzt.

Chlorkautschukbeschichtungen können (aufgrund des Trocknungsmechanismus) auch nach langer Gebrauchsdauer noch mit Chlorkautschuklacken überstrichen werden. Um Totalsanierungen zu umgehen, wurden Chlorkautschuk-beschichtete Objekte häufig teilsaniert, d. h. angeschliffen und wieder mit Chlorkautschuk beschichtet. Es existieren deshalb noch vergleichsweise viele Objekte mit alten Chlorkautschukbeschichtungen, welche auch PCB enthalten können.

3.4 Entsorgung

Bei Totalsanierungen werden Chlorkautschukanstriche zumeist durch Sandstrahlen entfernt. Die Chlorkautschuk-, allenfalls PCB-belasteten Strahlschutte und Filterstäube müssen grundsätzlich einer geeigneten Sonderabfallverbrennung zugeführt werden. Strahlschuttaufbereitungsprozesse, welche mit thermischen Stufen arbeiten, die den unten genannten Kriterien nicht genügen, sind für die Aufarbeitung derart belasteter Abfälle nicht geeignet.

Die Behandlung der Chlorkautschukabfälle in einer Hochtemperaturverbrennungsanlage soll eine vollständige Mineralisierung gewährleisten. Die Verbrennungsbedingungen dürfen keine "De Novo"-Synthesen von problematischen organischen Verbindungen (PCDD, PCDF) zulassen (Temperatur > 1'000 °C, Verweilzeit > 2 s). Die Anlage muss mit einer ausreichend dimensionierten Rauchgasreinigung ausgerüstet

[1] 10'000 t Chlorkautschukbeschichtungsstoffe, Bindmittelanteil 30%, Chlorkautschukanteil im Bindemittel 65%

sein, damit auch bei instabilen Bedingungen keine kritischen Schadstoffemissionen resultieren können.

Die Entsorgung der Chlorkautschukabfälle soll wenn möglich in der Schweiz erfolgen. Die zur Verfügung stehenden Sonderabfallverbrennungsanlagen[1] können sowohl Beschichtungsreste als auch Strahlschutt (Schmelzkammerschlacke, Korund) entsorgen. PCB-haltige Abfälle, die nicht in der Schweiz entsorgt werden können, dürfen nur mit einer Exportbewilligung des BUWAL in geeigneten Entsorgungsprozessen im Ausland behandelt werden.

3.5 Gefahrenbeurteilung

3.5.1 Eintrag

Situation Schweiz

Die Frachtabschätzung, basierend auf statistischen Daten des VSLF und Angaben wichtiger schweizerischer Beschichtungsstoffhersteller zeigt, dass in der Schweiz zwischen 1947 und heute ca. 10'000 t Chlorkautschuklacke, enthaltend ca. 2'000 t Chlorkautschuk, verwendet worden sind. Die grössten Mengen wurden in den Jahren 1960-1975 appliziert (vgl. Kapitel 2.2.1).

In den Jahren 1950-1974 wurden Chlorkautschuk-Lacke mit hohen PCB-Gehalten (5-10%)[2] produziert. Gemäss vorsichtigen Schätzungen wurden ca. 3'000 t Chlorkautschuklacke mit PCB versetzt. Insgesamt dürften ca. 150-300 t PCB für diesen Zweck verwendet worden sein, dies entspräche 7-15% des PCB's, welches in der Schweiz insgesamt für offene Anwendungen eingesetzt wurde.

Der VSLF geht davon aus, dass bis heute mehr als die Hälfte der applizierten Chlorkautschukbeschichtungen "abgebaut", durch Sanierungen abgetragen oder zusammen mit den Objekten der Entsorgung zugeführt wurden. 2'000-3'000 t Chlorkautschukbeschichtungen befinden sich demnach zur Zeit noch auf Objekten. Chlorkautschukbeschichtungen werden häufig mehrfach teilsaniert, da dies aufgrund des Trocknungsmechanismus auch nach langer Zeit (nach Jahren resp. Jahrzehnten) noch möglich ist. Für die Sanierungen wurden - in aller Regel - wiederum Chlorkautschukprodukte eingesetzt. Es kann deshalb damit gerechnet werden, dass auch heute noch PCB-haltige Chlorkautschukbeschichtungen angetroffen werden (bestehendes PCB-Potential, geschätzt: einige 10 t).

Die wichtigsten Prozesse, bei denen Umwelteinträge von Chlorkautschukbeschichtungen ab korrosionsgeschützten Stahlobjekten erfolgen, werden nachfolgend aufgelistet:

- mechanischer Abtrag durch Wasser
- Einträge durch Abwitterung (Zerstörung der Beschichtungen durch UV-Licht)

---

[1] z.B. - Regionale Sondermüll-Verbrennungsanlage (RSMVA), Novartis Services AG, Schweizerhalle
- Sonderabfallverbrennungsanlage (SAVA), EMS-Dottikon AG, Dottikon

[2] 5-10% PCB im flüssigen Chlorkautschuklack entspricht 8.5-13% PCB in der trockenen Beschichtung (Lösungsmittelanteil ca. 30%)

- Korrosionsschutzsanierungen: Abtrag der Altbeschichtungen mit mech. Verfahren
- Entsorgung (Behandlung, Verwertung) Chlorkautschuk-beschichteter Stahlteile und Chlorkautschuk-belasteter Strahlschutte

3.5.2 Umweltrelevante Stoffeigenschaften

Chlorkautschuklacke sind einkomponentig, physikalisch trocknend und zeichnen sich aus durch ihre gute Löslichkeit in zahlreichen Lösungsmitteln, Verträglichkeit mit anderen Bindemitteln, gute Haftung, Alkali- und Säurebeständigkeit und die problemlose Überarbeitbarkeit (mit sich selbst) auch noch nach Jahren.

Die ökotoxikologisch relevanten Eigenschaften der Chlorkautschuklacke werden in starkem Masse durch die eingesetzten Lösungsmittel, Bindemittel, Weichmacher, Stabilisatoren und Pigmente bestimmt. Die Eigenschaften des (als Bindemittel eingesetzten) Chlorkautschuks werden in Kapitel 4 beschrieben. Eine grosse Bedeutung kommt dem im Zeitraum 1947-1972 als Weichmacher eingesetzten PCB (vergl. Kap. 5) sowie den Korrosionsschutzpigmenten (Bleipulver, Bleimennige, Bleisilikochromat, vgl. [1]) zu.

3.5.3. Gefährdungspotential

Für die Lebensgemeinschaften im Umfeld chlorkautschukbeschichteter Objekte besteht (durch Einträge infolge Abrasion, Alterung/Witterung, Sanierungsarbeiten) ein erhebliches Gefährdungspotential. Umwelteinträge von Chlorkautschuk-Altbeschichtungsmaterial (enthaltend Chlorkautschuk, chlororganische Weichmacher, UV-Stabilisatoren und Korrosionsschutzpigmente) sind wahrscheinlich.

Bei thermischer Zersetzung von Chlorkautschuk entstehen grosse Mengen Chlorwasserstoff (HCl)[1]. Beim Abtrag von chlorkautschukhaltigen Beschichtungen mittels Verfahren, welche zu einer starken Erhitzung der Oberflächen führen (Flammstrahlen, induktive Farbentfernung, maschinelles Schleifen, ...) oder bei Entsorgung in ungeeigneten thermischen Prozessen, muss mit der Entstehung von hochproblematischen chlorierten organischen Verbindungen (PCDD, PCDF) gerechnet werden.

3.5.4. Verknüpfung von Eintrag und Stoffeigenschaften

In der Schweiz wurden ca. 10'000 t Chlorkautschukprodukte (enthaltend 2'000 t Chlorkautschuk) eingesetzt. Etwa die Hälfte dieser Menge dürfte sich derzeit noch auf Objekten befinden.

Bis 1972 wurde als Weichmacher für Grund-, Zwischen- und Deckbeschichtungen insgesamt ca. 150-300 t PCB eingesetzt. Ein bedeutender Anteil dieser Menge dürfte, durch Abtrag und Sanierung, bereits in die Umwelt eingebracht, resp. der Entsorgung zugeführt worden sein. Aufgrund der lacktechnischen Eigenschaften der Chlorkautschuklacke, welche Überarbeitungen/Teilsanierungen auch nach Jahren oder Jahrzehnten ermöglichen, muss damit gerechnet werden, dass noch einige 10 t (< 100 t) PCB auf bestehenden (mehrfach teilsanierten) Objekten anzutreffen sind.
Im Nahbereich bewitterter, respektive mit ungenügenden Schutzmassnahmen sanierter Objekte muss mit einer erheblichen Belastung der Böden (auch mit PCB) ge-

[1] Bereits bei Temperaturen >60°C (nass), resp. >90°C (trocken) wird HCl abgespalten.

rechnet werden. Die Einträge in Gewässer sind in der Regel über längere Zeiträume erfolgt und haben vermutlich in signifikantem Masse zur heute feststellbaren Belastung der Gewässer (Sedimente) und damit zur Gefährdung von Lebensgemeinschaften beigetragen.

3.6 Risikobeurteilung/Schlussfolgerungen

Umwelteinträge von Chlorkautschuk-Beschichtungsmaterial sind nicht erwünscht, da es die nachfolgend aufgeführten ökotoxikologisch relevanten Stoffe enthält:

- Chlorkautschuk (naturfremder, persistenter Stoff, dessen langfristiges Verhalten in der Umwelt nicht bekannt ist)
- Stabilisatoren (häufig Schwermetallverbindungen)
- problematische Weichmacher: 1947-1972(75): PCB, nachfolgend Chlorparaffine
- Chlorkautschukgrundierungen für Stahl enthalten die üblichen Korrosionsschutzpigmente (insbesondere: Bleimennige, Bleipulver, Bleisilikochromat, Zinkstaub, seltener Zinkphosphat)

Chlorkautschukhaltige Abfälle bereiten Probleme bei der Entsorgung:

- Bei thermischer Behandlung von Chlorkautschuk entstehen grosse Mengen Chlorwasserstoff (HCl) sowie problematische chlororganische Verbindungen.
- Bei Behandlung von PCB-haltigen Chlorkautschukabfällen in ungeeigneten thermischen Prozessen entstehen grosse Mengen hochproblematische chlororganische Verbindungen (PCDD, PCDF).
- Die herkömmlichen Verfahren zur Oberflächenvorbereitung (Strahlen mit Schmelzkammerschlacke) sind nicht anwendbar, weil dabei grosse Abfallmengen entstehen, welche hochwertigen (und damit teuren) Entsorgungsprozessen zugeführt werden müssen. Eine Vermischung PCB-haltiger- mit PCB-freien Strahlmitteln ist unzulässig.
- Altmetallteile mit PCB-haltigen Beschichtungen sind nur nach Vorbehandlung stofflich verwertbar (recyclierbar).

Chlorkautschuklacke besitzen also Nachteile, welche eine weitere Anwendung für Neubeschichtungen in Frage stellen.

Auch Teilsanierungen von nicht PCB-haltigen Chlorkautschukbeschichtungen mit Chlorkautschuklacken werden von Fachleuten aus dem Bereich Bautenschutzchemie abgelehnt, da keine ausreichende Schutzdauer erreicht werden kann.

Erhöhte Risiken für Böden und Gewässer resp. die entsprechenden Lebensgemeinschaften im Umfeld der Objekte, bestehen heute insbesondere bei Sanierungsarbeiten (Abtrag der Altbeschichtungen) ohne geeignete Schutzmassnahmen.

Chlorkautschukbeschichtungen wurden vor allem im Wasserbau eingesetzt. Sie haben vermutlich in erheblichem Masse zur heute feststellbaren Belastung der Gewässersedimente und der aquatischen biologischen Ketten (Nahrungsketten) mit PCB beigetragen.

3.7 Massnahmen

Ein weiterer Eintrag von Chlorkautschukbeschichtungen in die Umwelt soll mit den nachfolgend aufgeführten Massnahmen verhindert werden:

generelle Ansätze

- Neubeschichtungen sollen nicht mehr mit Chlorkautschuklacken ausgeführt werden.
- Teilsanierungen von Chlorkautschuk-Altbeschichtungen sollen nicht mehr ausgeführt werden. Auch aus wirtschaftlicher Sicht ist im Sanierungsfall der Abtrag der gesamten Altbeschichtung und die Applikation eines modernen, leistungsfähigen Beschichtungssystems (Totalsanierung) angezeigt[1].
- Die Anwendung geeigneter Sanierungsmethoden mit minimalen Emissionen, soll durchgesetzt werden. (Verbot der thermischen Verfahren, geeignete Emissionsminderungsmassnahmen bei den übrigen Verfahren)
- Die Entsorgung von chlorkautschukhaltigen Abfällen (Beschichtungsreste, Strahlschutt, Filterstäube, ...) soll in der Regel in Sonderabfallverbrennungsanlagen (in der Schweiz) erfolgen. Die Entsorgung (Behandlung, Verwertung) in ungeeigneten thermischen Prozessen, bei welchen die Entstehung hochproblematischer chlorierter organischer Verbindungen (z.B. PCDD/PCDF) nicht ausgeschlossen werden kann und die dissipative Verteilung von PCB-haltigen Abfällen, müssen verhindert werden.

I Verhinderung von PCB-Einträgen während der Gebrauchsdauer

- Chlorkautschuk- und PVC-Copolymer-Beschichtungen, welche vor 1975 appliziert wurden, sollen hinsichtlich ihres PCB-Gehaltes geprüft werden.

  Bestandesaufnahmen der Kantone[2] mit Einbezug der relevanten Objektgruppen, z.B.: Kraftwerke, Druckleitungen, Brücken, Kläranlagen, Schwimmbäder, Tankanlagen, Industrieanlagen[3].
- PCB-haltige Beschichtungen sollen möglichst umgehend ersetzt werden. Prioritär sollen Objekte saniert werden, welche relevante Mengen PCB emittieren (z.B. durch Abwitterung oder mechanischen Abtrag).

II Verhinderung von Einträgen beim Abtrag von PCB-haltigen Altbeschichtungen

Ein wirkungsvoller Beitrag zur Verhinderung von Umwelteinträgen erfolgt durch die Wahl geeigneter Abtragsverfahren. Eine Entstehung hochtoxischer chlororganischer Verbindungen oder schwierig zu erfassender Feinstäube soll verhindert werden. Dies

---

[1] Objekte welche Ende der 70er anfangs der 80er Jahre mit PCB-freien Chlorkautschuklacken teilsaniert worden sind, zeigen häufig grosse Schäden. Eine erneute Teilsanierung von mangelhaften Chlorkautschuk-Altbeschichtungen mit Chlorkautschuksystemen wird von namhaften Korrosionsschutzfachleuten konsequent abgelehnt.

[2] allenfalls koordiniert durch das BUWAL

[3] Die im Auftrag der DUS Wallis (von der Firma SCE) erstellte Liste umfasst 90 Objekte, welche (im Zeitraum 1955-1976) vermutlich mit PCB-haltigen Chlorkautschuklacken beschichtet worden sind.

führt zur Forderung nach Verfahren, die eine Erwärmung der Altbeschichtung vermeiden, die möglichst grosse Partikel erzeugen und Stäube oder Aerosole nicht entstehen lassen oder bereits am Anfallsort erfassen oder binden.

Beim chemischen Ablaugen kann die gequollene Altbeschichtung in grösseren Lappen abgezogen werden. Der für die Neubeschichtung notwendige Oberflächenvorbereitungsgrad muss durch anschliessendes Trockenstrahlen erzeugt werden.

Durch Verwendung von mehrfach verwendbaren Strahlmitteln ("Vielwegstrahlmittel", z.B. Stahlschrot (100-200 Umlaufzyklen)) kann die Staubmenge reduziert und die Kontamination grosser Mengen Strahlmittel effizient verhindert werden.

- Altbeschichtungen sollen vor einer Sanierung generell auch auf PCB und Chlorkautschuk untersucht werden. Werden PCB-Gehalte > 50 ppm gefunden, so sollen Oberflächenvorbereitungsverfahren eingesetzt werden, welche eine Verdünnung der abgetragenen Beschichtungsreste weitgehend vermeiden (z. B. Einsatz von Vielwegstrahlmitteln wie Stahlgranulat).
- Bei Altbeschichtungen, welche chlorierte organische Verbindungen (insbesondere PCB) enthalten, können beim Abtrag mit Hilfe **thermischer Verfahren** hochproblematische chlorierte organische Verbindungen (z.B. PCDD und PCDF) entstehen. Der Einsatz thermischer oder mechanischer Verfahren, welche zu einer Erhitzung der zu bearbeitenden Oberflächen führen (Flammstrahlen, induktive Farbentfernung, maschinelles Schleifen) ist nicht zulässig.
- Bei Anwendung von **Trocken- und Feuchtstrahlverfahren** werden grosse Staubmengen freigesetzt. PCB-Emissionen lassen sich mit Hilfe der nachfolgend aufgeführten Schutzvorkehrungen wirksam minimieren (Stand der Technik):
  - dichte Ausführung von Böden, Decken und Wänden der Einhausung
  - Lufteintritt in die Einhausung nur über Luftansaug-Rückschlagklappen ("Jalousien"); Luftaustritt nur über Abluftfilter (bei konstantem Unterdruck in der Einhausung)
  - dreilagige Böden in der Einhausung (tragendes Element, Dichtungsfolie, Arbeitsfläche) oder durchgehend verschweisste, tragfähige Bleche
  - feste Verkleidung von Wänden und Decken der Einhausung (verschweisste Bleche, Kunststoff-, Holz- oder Hartfaserplatten)
  - vollständige Abdichtung der Durchdringungen von Stahlkonstruktionsteilen durch die Einhausung (z.B. mit PUR-Schaum)
  - hocheffiziente Abluftreinigung (Abscheidung der Grob-, Fein- und insbesondere auch der Feinststäube[1])
  - Strahlschutt- und Filterstaubhandling in geschlossenen Systemen
  - kontinuierliche Entfernung des Strahlschuttes vom Gerüst
  - sorgfältige Reinigung der Einhausungsteile vor dem Verschieben, Versetzen oder Abbruch derselben.

---

[1] mehrere Staubabscheiderstufen in Serie; die letzte Stufe soll auch den Feinststaub/Schwebstaub zurückhalten: Schwebstaubfilter der Filterklassen EU12, EU 13 resp. EU 14 (Abscheidegrad nach DOP-Test >99.99%) oder andere, ebenso wirksame Verfahren

- Zutritt in die Einhausung nur über dreikammerige Dekontaminationsschleuse (sog. "Schwarz-Weiss-Anlage")
- Verwendung von Vielweg-Strahlmittel (z.B. Korund oder Stahlgranulat) mit Aufbereitung auf der Baustelle
- Einhausung der externen Anlagen (Strahlschutt-Wiederaufbereitungsanlage, Strahlschutt- und Filterstaub-Umschlag)

Die meisten der oben aufgeführten Massnahmen zur bestmöglichen Minimierung der PCB-Emissionen sind bei der Sanierung der Limmatbrücke in Schlieren, Kanton Zürich, 1998 bereits realisiert worden.

- Die **Nassstrahlverfahren** (z.B. Hochdruckwasserstrahlen) haben den Vorteil der Staubbindung; sie verhindern zudem eine Erhitzung der zu bearbeitenden Stellen. Verschmutztes Abwasser und Sprühnebel müssen allerdings zuverlässig zurückgehalten werden können. Die unter Trockenstrahlverfahren aufgeführten Massnahmen können auch bei Nassstrahlverfahren die Freisetzung von PCB verhindern. Zusätzlich sind jedoch wasserdichte Wannen sowie die Abwasserbehandlung in einem geschlossenen System erforderlich.
- Die Emissions- und Immissionssituation bei Sanierungsarbeiten soll überwacht werden.

Aufgrund fehlender Untersuchungsdaten und Erfolgskontrollen kann heute noch nicht abschliessend beurteilt werden, wie weit die erwähnten Verfahren die Auflagen der Umweltschutzgesetzgebung erfüllen.

III Demontage von Objekten und Objektteilen

Für die Demontage von Objekten oder Objektteilen werden in der Regel Verfahren eingesetzt, welche zu einer starken Erwärmung der Oberflächen führen (Trennscheiben, Schweissbrenner). Vorgängig solcher Aktivitäten sollen die Chlorkautschukbeschichtungen im Bereich der Trennstellen entfernt werden.

IV Abfallentsorgung

Für die Oberflächenvorbereitung sollen Verfahren angewendet werden, die zu möglichst kleinen Mengen hochkonzentrierter Abfälle führen. Die resultierenden Abfälle sollen in bestehenden Behandlungsprozessen (in der Schweiz) den Umweltschutzvorschriften entsprechend entsorgt werden können.

- Beschichtungsreste, Strahlschutt, Filterstäube und Schlämme unterstehen der VVS (VVS-Codes 2840 und 3040); bei einem PCB-Gehalt von mehr als 50ppm gelten sie als PCB-haltig (VVS-Codes 3060 und 3063).
- Die Aufbereitung PCB-haltiger Mehrweg-Strahlmittel auf der Baustelle soll mit "kalten" mechanischen Verfahren (Windsichtung, Siebung, Magnetabscheidung etc.) erfolgen.

  Eine Aufarbeitung im Werk ist möglich, wenn die Firma eine entsprechende VVS-Empfängerbewilligung besitzt. Eine Vermischung mit PCB-freien Strahlmitteln oder die Aufarbeitung mit ungeeigneten thermischen Verfahren ist unzulässig.

- Die Zwischenlagerung muss in Gebinden erfolgen, welche PCB-Verluste ausschliessen
- PCB-haltige Abfälle sollen via Hochtemperaturöfen (in der Schweiz) entsorgt werden. Eine Behandlung solcher Abfälle im Temperaturbereich 200-1'000 °C muss unter allen Umständen vermieden werden.

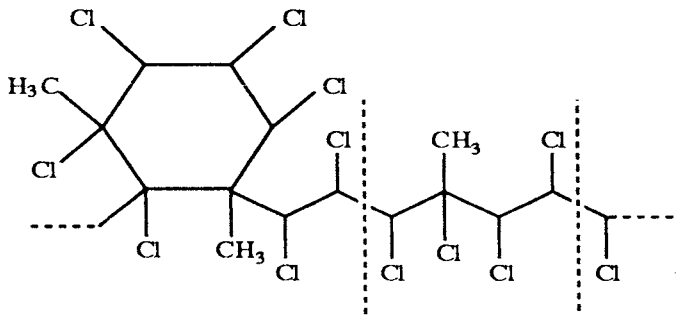
Auch beim Recycling von Stahlteilen mit Chlorkautschukbeschichtung können hochtoxische chlorierte organische Verbindungen entstehen. Die Beschichtungen sollen deshalb vorgängig mit geeigneten Methoden (kalt) abgetragen werden.

4 Chlorkautschuk

4.1 Charakterisierung

Summenformel: $(C_5H_6Cl_4)_n$

Strukturformel:



Molmasse: 30'000-200'000 g/Mol

Chlorkautschuke (und chlorierte Polymere mit Chlorkautschukcharakter) enthalten 64-68% Chlor.

Die Handelsprodukte unterscheiden sich durch die Edukte, die Molmasse und damit die Viskositäten. Tabelle 5 listet die Firmen auf, welche grosse Mengen Chlorkautschuke (und chlorierte Polymere mit Chlorkautschukcharakter) produziert haben [31, 34, ergänzt].

Tabelle 5 Chlorkautschukhersteller und deren Produkte

Herstellungsland	Hersteller	Produktname	Edukte[1]
D	Bayer	Pergut	NatK od. synth. PIP
	VEB Chem. Werke Buna	Chlorbuna Chlorofan	synthetische PIP NatK
Grossbritannien	ICI	Alloprene	NatK od. synth. PIP
Italien	Caffaro / Feddersen	Chlortex Solpolac	NatK od. synth. PIP PE oder PP
Japan	Asahi Deuka	Adeka	NatK od. synth. PIP
	Sanyo	?	?
USA	Hercules	Parlon S	NatK od. synth. PIP
		Parlon P	PP
	Reichhold-Albert/Hoechst	Alprodur	PP
	Dupont	Hypalon	?

[1] NatK: Naturkautschuk; synth. PIP: synthetisches Polyisopren; PE: Polyethylen; PP: Polypropylen

Geschichte

Umsetzungen von Naturkautschuk mit Chlor wurden schon im 19. Jahrhundert durchgeführt. Chlorkautschuk wurde erstmals 1859 von Engelhard und Day respektive Traum dargestellt. Ein technisch verwertbares Verfahren zur Herstellung von chloriertem Naturkautschuk entwickelte Peachy 1915; die grosstechnische Produktion begann um 1930. In der Schweiz wurde Chlorkautschuk erst nach dem zweiten Weltkrieg eingesetzt [3, 34, 40].

Herstellung

Chlorkautschuk wurde ursprünglich durch Chlorierung von Naturkautschuk hergestellt, den man vorher durch Mastizieren oder Zugabe von Radikalbildnern auf niedere Molmassen abgebaut hatte. Die Polymertechnik bot später zusätzliche Ausgangsstoffe an (synthetisches Polyisopren, Polyethylen, Polypropylen und andere Polyolefine), die die Herstellung von Polymeren mit Chlorkautschukcharakter von Naturkautschuk unabhängig machten [31].

Die Rohstoffe (Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren) wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zu kleineren Molekülen "abgebaut" und chloriert. Bei der Chlorierung werden pro Monomer vier Chloratome aufgenommen, und zwar je zwei durch Addition und zwei durch Substitution. Der Chlorierungsprozess ist mit einer teilweisen Cyclisierung verbunden. Die chlorierten Produkte sind somit aus teils kettenförmigen, teils ringförmigen Strukturen aufgebaut [3, 34].

Bei Verwendung von Naturkautschuken ist es sehr schwierig, eine gleichmässige Produktequalität zu garantieren. Dies hat dazu geführt, dass vermehrt synthetische Ausgangsmaterialien (PIP, PE, PP) eingesetzt wurden. Die Chlorierungsprodukte enthalten ebenfalls 64-68% Chlor und sind dem Chlorierungsprodukt aus Naturkautschuk weitgehend ähnlich. Am günstigsten liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Polyisopren [34]. Chlorkautschuke auf Basis von Naturkautschuk waren bereits Ende der 70er Jahre nur noch von geringer Bedeutung.

Bis Mitte der 70er Jahre enthielten alle Lieferformen von Chlorkautschuk (herstellungsbedingt) 5-8% Tetrachlorkohlenstoff sowie Toluol. Aufgrund der Gesundheitsschädlichkeit des CCl_4 wurden später auch "tetraarme" bezw. "tetrafreie" Lieferformen in die Sortimente aufgenommen.

Nachweis

Chlorkautschuk kann mit Hilfe von instrumentalanalytischen Verfahren, z.B. Infrarot oder Massen-Spektroskopie, nachgewiesen werden.

4.2 Verwendungen

Chlorkautschuk wurde/wird vor allem zur Herstellung von Lacken, Farben[1], Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet. Die grössten Mengen wurden als Lackbindemittel verwendet [31].

4.3 Verbrauch

Insgesamt sind in der Schweiz bisher einige 1'000 t Chlorkautschuk eingesetzt worden.

4.4 Entsorgung

Chlorkautschukabfälle müssen gemäss TVA in einer geeigneten Anlage verbrannt werden. Die Behandlungsanlage soll eine vollständige Mineralisierung gewährleisten können, keine "De Novo-Synthese" von problematischen chlorierten organischen Verbindungen (PCDD, PCDF) zulassen und mit einer ausreichend dimensionierten Rauchgasreinigung ausgerüstet sein.

4.5 Gefahrenbeurteilung

4.5.1 Eintrag

Abschätzungen über den aus dem Einsatz von einigen Tausend Tonnen Chlorkautschuk resultierenden Umwelteinträge aus dem wichtigen Bereich der Korrosionsschutzlacke finden sich in Kapitel 3.

4.5.2 Umweltrelevante Stoffeigenschaften

Physikalisch-chemische Eigenschaften Chlorkautschuk [4, 34, 40]

- Dichte: ≈ 1.6 g/cm3
- Schmelzpunkt: ca. 200 °C
- Siedepunkt: (Zersetzung ab 200 °C)
- Flüchtigkeit: minimal (Polymer)
- n-Oktanol/Wasser Verteilungsk. (logP) keine Angaben

---

[1] Chlorkautschuk-Zusätze zu Rotationstiefdruckfarben bewirkten einen guten Transport der Pigmente vom Farbwerk auf die Druckträger und gute Abbindung. Man erhielt gute Verdruckbarkeit, rasante Trocknung und glänzende scheuerfeste Drucke, wie sie für Illustrierte, Prospekte und Kataloge erforderlich waren.

Reaktionscharakteristika von Chlorkautschuk

Der hohe Chlorgehalt verändert die Eigenschaften der Ausgangspolymere grundlegend. Man erhält ein körniges, hartes, weisses Pulver mit den nachfolgend aufgeführten Eigenschaften [31, 34]:

- gute Beständigkeit gegenüber Wasser, anorganischen Salzen, Säuren, Laugen und Gasen aber auch oxidierenden Agentien wie Ozon oder Peroxid
- schwere Entflammbarkeit (> 200 °C erfolgt Zersetzung unter HCl-Abspaltung)
- Resistenz gegenüber Pilzen und Bakterien
- gute Löslichkeit in fast allen geläufigen Lösungsmitteln, insbesondere in Aromaten, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Estern und Ketonen
- Unlöslichkeit in Aliphaten, Alkoholen und Wasser
- gute Verträglichkeit mit vielen Lackharzen (z.B. trocknenden und nicht trocknenden Ölen, Alkyd-, Acryl- und Vinylharzen, Steinkohlenteer, Bitumen, Phenolharzen etc.)
- gute Kombinierbarkeit mit vielen Weichmachern
- Pigmentierbarkeit mit fast allen bekannten anorganischen Pigmenten und Füllstoffen sowie vielen organischen Pigmenten

Wichtigste Nachteile aus material- und lacktechnischer Sicht:

- Chlorkautschuke können im Kontakt mit gewissen Metallen, bei Einwirkung von Licht und Wärme Chlorwasserstoff abspalten. Handelsübliche Ware (z.B. Pergut) ist deshalb ausreichend stabilisiert. Eine Stabilisierung gegen Lichteinwirkung kann beispielsweise durch metallorganische Verbindungen (z.B. organische Verbindungen von Barium, Cadmium, Zink, Blei, Zinn) erreicht werden [34].
- geringe Temperaturbeständigkeit (Beginn der HCl-Abspaltung: > 60 °C (nass), > 90 °C (trocken); Zersetzung: > 200 °C)
- Vergleichsweise hohe Vergilbungs- und Kreidungsneigung bei Aussenbeanspruchung
- Quellbarkeit durch Ether, Aceton und Terpentinöl
- Unbeständigkeit gegenüber Fettsäuren, insbesondere tierischen Fetten und Ölen

Abbaubarkeit

Chlorkautschuke sind persistent[1].

Akkumulierbarkeit

Aufgrund des polymeren Charakters der Chlorkautschuke ist eine Anreicherung in der Nahrungskette wenig wahrscheinlich.

---

[1] Persistenz: Organische Chemikalien (z. B. Chlorkautschuk, PCB) gelten als persistent, wenn sie oder ihre Umwandlungsprodukte unter Umweltbedingungen nicht, oder nur sehr langsam eliminiert (z. B. durch mikrobiellen oder photochemischen Abbau vollständig mineralisiert) werden können.

Ökotoxikologisch relevante Eigenschaften

Bakterien

Akute Toxizität: EC_{50} > 10'000 mg/l (OECD No. 209) [5]

Pflanzen

keine Angaben

Säugetiere

Akute Toxizität : Ratte (oral) LD_{50} > 5'000 mg/kg [5]

Mensch

Als toxikologisch relevant werden die produktionsbedingt enthaltenen Fremdbestandteile Toluol und Tetrachlorkohlenstoff eingeschätzt [5].

- Toluol: MAK-Wert: 380 mg/m^3; BAT-Wert: 1.7 mg/l (im Blut nach Exposition)

  Toluol ist in der Schwangerschaftsgruppe C eingestuft. Bei Überschreitung der MAK- und BAT-Werte besteht das Risiko einer Fruchtschädigung.

- Tetrachlorkohlenstoff: MAK-Wert: 65 mg/m^3

  Tetrachlorkohlenstoff gehört, gemäss MAK-Wertliste, zu den Stoffen mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential. Tetrachlorkohlenstoff wird vor allem über die Atemwege aufgenommen, kann jedoch auch durch Hautresorption in den Körper gelangen.

Wasserorganismen

Akute Fischtoxizität: LC_0 > 10'000 mg/l (Testspecies *Brachydanio rerio* (Zebrabärbling))

Wassergefährdungsklasse: 0 (im allgemeinen nicht wassergefährdend) [5]

4.5.3. Gefährdungspotential

Bei thermischer Zersetzung von Chlorkautschuk entstehen grosse Mengen Chlorwasserstoff (HCl). Bei unvollständiger Verbrennung entstehen auch hochproblematische chlorierte organische Verbindungen (z.B. PCDD/PCDF).

Umwelteinträge von Chlorkautschuk sind nicht erwünscht: Chlorkautschuk ist ein naturfremder, persistenter Stoff, dessen langfristiges Verhalten in der Umwelt nicht bekannt ist.

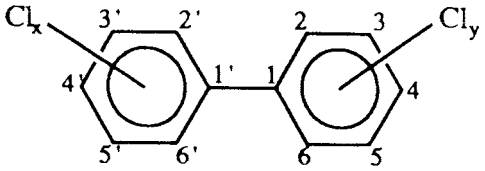
Das Verhalten von Abbauprodukten von Chlorkautschuk wurde im Rahmen dieser Studie nicht recherchiert.

5 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

5.1 Charakterisierung

Summenformel: $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ (n=x+y)

Strukturformel:



Molmasse: 189-499 g/mol (je nach Chlorgehalt)

Die Verbindungsklasse besteht aus 209 Kongeneren (3 Mono-, 12 Di-, 24 Tri-, 42 Tetra-, 46 Penta-, 42 Hexa-, 24 Hepta-, 12 Okta-, 3 Nona- und 1 Decachlorbiphenyl). Die Kongenere werden meist nach der Stellung der Chloratome benannt (z.B. 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl). Zur Vereinfachung wurden die Biphenyle nach vorgegebenen Regeln geordnet und von 1 bis 209 durchnummeriert (Ballschmitter-Nomenklatur). Das obgenannte Hexachlorbiphenyl trägt beispielsweise die Nummer 153.

In der Praxis handelt es sich meist um schwer trennbare Gemische mit einem Chlorgehalt von 30-60%.

Tabelle 6: Handelsübliche PCB-Produkte, Übersicht [13, 26]

Herstellungsland	Hersteller	Produktname
USA	Monsanto Geneva Ind. Wagner Electrical Corp.	Aroclor*, Pyroclor Pyranol* NoFlamol Diachlor, Elemex, Bukola 131 Asbestol, Chlorextol
Japan	Kanegafuchi Co. Mitsubishi-Monsanto	Kanechlor Aroclor, Santotherm*
D D (ehem. DDR)	Bayer AG DSW-VEB	Clophen*, Elaol Orophene
Italien	Caffaro	Fenclor*, Apirolio*
Frankreich	Prodelec	Phenochlor*, Pyralene*
Spanien		Pyralene
Grossbritannien	Monsanto	Aroclor, Pyroclor
ehem. CSSR	Chemko	Delo, Delorene
ehem. USSR		Sovol, Sovtol

*: in der Schweiz verwendete Produkte

Der mit Abstand grösste Produzent war die Firma Monsanto. Die grössten PCB-Mengen wurden in der Zeit 1960 bis 1975 hergestellt (Maximum: 1970). In der zweiten Hälfte der siebziger Jahre wurde die Produktion stark eingeschränkt. Zwischen 1977 und 1984 stellten praktisch alle grossen PCB-Produzenten ihre Produktion vollständig ein (Monsanto: 1977, Bayer, Caffaro: 1983, Chemko: 1984). Bis 1988 wurden in Frankreich noch vergleichsweise geringe Mengen produziert. [13, 26]

Geschichte

PCB wurden 1867 erstmals synthetisiert. Mit dem Aufschwung der Radio- und Elektroindustrie begann ab 1929 die grosstechnische Herstellung, da PCB als Isolierstoffe für Kabel und Kondensatoren verwendet wurden [13, 40]. Die grössten Mengen wurden im Jahr 1970 produziert. 1973 empfahl die OECD ihren Mitgliedländern, eine Beschränkung der Anwendung dieser Stoffe auf "geschlossene Systeme". Nach internationalen Vereinbarungen der OECD dürfen PCB, PCB-haltige Produkte und Geräte seit dem 1.1.1989 nicht mehr hergestellt, importiert, exportiert oder verkauft werden. [52]

Herstellung

PCB werden durch Chlorierung von Biphenylen unter Einsatz von Eisen- oder Eisenchlorid-Katalysatoren hergestellt. Je nach Einwirkungsdauer des Chlors und Reaktionstemperatur entstehen PCB-Gemische, die sich in ihrem Chlorierungsgrad unterscheiden. Die Gemische bestehen aus einer Vielzahl verschiedener PCB's.

Kommerzielle PCB enthalten produktionsbedingt zahlreiche Verunreinigungen, insbesondere polychlorierte Dibenzofurane (einschliesslich 2,3,7,8-TCDF) und Chlornaphtaline. Der PCDF-Gehalt liegt im Bereich von 1-14 ppm. [26, 36, 40]

Nachweis

PCB können mittels GC/ECD oder GC/MS nachgewiesen werden.

In komplexen Matrices, wie Chlorkautschuk-Altbeschichtungen, führt (gemäss Angaben der EMPA) die Verwendung eines speziellen cleanups und eines GC/MS-Systems unter Anwendung von hochauflösender Massenspektrometrie zu befriedigenden Resultaten. Niedrigauflösende Massenspektrometrie oder der Elektroneneinfangdetektor werden durch mitextrahierte Oligomeren von Chlorkautschuk sowie deren Zersetzungsprodukte gestört.

5.2 Verwendungen

PCB wurden anfangs ausschliesslich als Kühl- und Isolierflüssigkeit in Kondensatoren und Transformatoren eingesetzt. In den fünfziger Jahren wurde der Anwendungsbereich erheblich ausgedehnt. PCB wurden in weiteren geschlossenen Systemen (als Hydrauliköle, als Wärmeübertragungsflüssigkeiten), vermehrt aber auch für eine Vielzahl offener Anwendungen eingesetzt. Die Anwendung in offenen Systemen setzte in Europa später ein als in den USA. Aufgrund erster ökologischer Warnungen erfolgte der Einsatz zudem zurückhaltender. Die nachfolgend aufgeführten Anwendungen sind bekannt [13, 26]:

geschlossene Anwendungen

- Isolier- und Kühlflüssigkeiten für grosse Transformatoren und Gleichrichter
- Dielektrikum für Kondensatoren
- Hydraulikflüssigkeiten in Hubwerkzeugen (vor allem im Bergbau)
- Öle für Gasturbinen und Vakuumpumpen
- Wärmeübertragungsflüssigkeiten in Kühlsystemen und Radiatoren

offene Anwendungen

- **Zusatzmittel in Kitten, Spachtel-, Dichtungs- und Vergussmassen** (Chlorkautschuk, PVC, Polybutylen)
- **Weichmacher für Lacke und Harze**, insbesondere in Öl- und Emulsionsfarben, Vinylchlorid-, Chlorkautschuk-, Cyclokautschuk- und Nitrocellulose-Farben[1]
- **Imprägnier- und Flammschutzmittel** für Papiere, Gewebe, Kabel und gewisse Baustoffe
- **Weichmacher für Kunststoffe und Gummi** (PVC, Polyethylen, Polystyrol, Polyamid, Polyurethan, Kautschuk)
- Holzbehandlungsmittel
- Schmiermittel (Hochtemperatur- und Hochdruckschmiermittel)
- Schneid-, Schleif- und Bohrflüssigkeiten für die Metallverarbeitung
- Zusatz für Beschichtungen von Transparent- und Durchschlagpapieren
- Zusatz für Klebstoffe (Polyvinylacetat-Emulsionen und Ethylcellulose)
- Träger- und Zusatzstoffe für Insektizide (Lindan, Chlordan, HCB)
- Träger für Polymerisationskatalysatoren in der Petrochemie

Die Verwendung von PCB in Kleinkondensatoren (für Elektrogeräte, Leuchtstoffröhren etc.) wird heute aufgrund der unkontrollierten Entsorgung ebenfalls zu den offenen Anwendungen gerechnet.

5.3 Verbrauch; PCB-Bilanz Schweiz

geschlossene Systeme

In der Schweiz wurden PCB vor allem als Isolier- und Kühlflüssigkeiten in Transformatoren und Kondensatoren eingesetzt. Im Jahr 1986 standen in diesem Bereich etwa 4'000 t PCB im Einsatz (2'000-3'000 Transformatoren mit 1'800-2'700 t PCB, sowie 5'000-7'000 Kondensatoren mit 1'200-1'800 t PCB). [16]

Der Einsatz von PCB als Hydrauliköl und Wärmeübertragungsflüssigkeit scheint von untergeordneter Bedeutung gewesen zu sein. [13]

---

[1] Gemäss Angaben der Bayer AG, Leverkusen wurde vorallem Clophen A60 (ein PCB-Kongenerengemisch mit 60% Chlorgehalt) eingesetzt. Die Produkte waren teilweise mit Toluol verdünnt.

Fachleute schätzen, dass bis im Jahr 2000 gegen 90% der PCB-Menge aus geschlossenen Systemen entsorgt worden sind.

offene Systeme

Eine Hochrechnung auf Basis von Datenmaterial aus der Bundesrepublik Deutschland lässt darauf schliessen, dass in der Schweiz ca. 2'000 t PCB in offenen Systemen eingesetzt worden sind. Grosse Mengen (ca. 1'000 t) wurden in PCB-haltigen Klein- und Kleinstkondensatoren verwendet [13]. Auch in den Bereichen Beschichtungsstoffe (200-400 t PCB, vor allem als Weichmacher für Chlorkautschukfarben, PVC-Copolymeren etc.), Dichtungs- und Spachtelmassen (ca. 100 t)[1] und Kunststoffe wurden grosse Mengen PCB eingesetzt.

5.4 Entsorgung

Gemäss Stoffverordnung mussten bis zum 31. August 1998 alle PCB-haltigen Transformatoren und Kondensatoren mit einem Gesamtgewicht von > 1 kg ausser Betrieb genommen und entsorgt werden. Dieser Prozess ist heute erst teilweise abgeschlossen. Gemäss Schätzungen kantonaler Fachstellen sind in der Schweiz noch einige Tausend PCB-haltige Kondensatoren mit > 1 kg Gesamtgewicht in Betrieb. Ausserdem sind 1-3 % der Mineralöltransformatoren kontaminiert worden und enthalten mehr als 50 ppm PCB. Die Kantone und das BUWAL bemühen sich derzeit intensiv um die fristgerechte Entsorgung der PCB-haltigen Elektroanlagen.

Die Entsorgung der PCB-haltigen Abfälle ist streng geregelt. Nach den Bestimmungen der VVS vom 12. November 1986 dürfen nur diejenigen Empfängerbetriebe PCB-haltige Abfälle annehmen, welche eine entsprechende Bewilligung der kantonalen VVS-Fachstelle besitzen. (relevante VVS-Codes: 1510, 1511, 3060, 3061, 3062, 3063).

PCB-haltige Abfälle müssen sachgerecht sortiert werden, damit der anschliessende Transport, die Zwischenlagerung und Entsorgung gefahrlos und umweltschonend durchgeführt werden können (Abfallarten: flüssige PCB, feste PCB-haltige Abfälle, Kondensatoren und Transformatoren).

Zwischenlagerung und Transporte von PCB-haltigen Abfällen müssen in Gebinden erfolgen, welche PCB-Verluste sicher ausschliessen, den Transportvorschriften genügen und ein einfaches Handling im Entsorgungsprozess ermöglichen.

Die Entsorgung PCB-haltiger Abfälle soll wenn möglich in der Schweiz erfolgen.

Nur Hochtemperatur-Verbrennungsanlagen können eine vollständige Mineralisierung PCB-haltiger Abfälle gewährleisten. Die Verbrennungsbedingungen dürfen keine "De Novo-Synthese" von hochproblematischen chlororganischen Verbindungen (PCDD, PCDF) zulassen (Temperatur > 1'200 °C, Verweilzeit > 2 s). Die Anlage muss mit einer ausreichend dimensionierten Rauchgasreinigung ausgerüstet sein,

---

[1] PCB wurden auch grossflächig in Polysulfid-Dichtungsmassen eingesetzt. Der PCB-Anteil schwankte je nach Rezeptur zwischen 3 und 35%. In der Schweiz wurden diese Dichtungsmassen vor allem für hochbeanspruchte Bauten, wie Tunnels, Tanklager, Kanäle oder Hausfassaden verwendet. Ein wichtiges Einsatzgebiet waren auch Kläranlagen und Schwimmbäder (Unterwasserbereich). [13]

damit auch bei instabilen Bedingungen keine kritischen Schadstoffemissionen vorkommen können.

PCB können in KVA nicht vollständig zerstört werden. Sowohl in der gereinigten Abluft als auch im Elektrofilterstaub und in den Rückständen der weitergehenden Rauchgasreinigung werden PCB gefunden. Auch die Bildung von PCDD und PCDF kann bei Entsorgung via KVA nicht ausgeschlossen werden. [13, 26, 35]

In Deponien sind die PCB in der Regel stark an Oberflächen von Feststoffen adsorbiert. Sie können jedoch durch Deponiegas (Reaktordeponien: erhöhte Temperaturen) und Deponiesickerwasser (insbesondere bei Vorliegen oberflächenaktiver oder lipophiler Inhaltsstoffe) im Laufe der Zeit ausgetragen werden. Bei Schwelbränden in Deponiekörpern muss mit der Entstehung von PCDD und PCDF gerechnet werden. [13, 35]

In Abwasserreinigungsanlagen gelangende PCB werden zum Grossteil an Klärschlamm adsorbiert und in der Folge auf landwirtschaftlich genutzte Böden ausgetragen resp. der Verbrennung zugeführt. [13, 38]

5.5 Gefahrenbeurteilung

5.5.1 Umwelteinträge

PCB sind den umwelt- und humantoxikologisch relevanten Industriechemikalien zuzuordnen. Die Produktionsmengen (Gesamtproduktion global 1930-1988: 1.5 Mio. t) sowie die Vielzahl verschiedener Anwendungsgebiete, die aussergewöhnliche Stabilität gegenüber physikalisch-chemischen und biologischen Transformationsreaktionen sowie die ausgeprägte Bio- und Geoakkumulationstendenz, insbesondere der höher chlorierten Biphenyle, sind unter anderem massgebliche Ursachen für ihre Ubiquität in nahezu allen Strukturen von Hydro-, Pedo-, Atmo- und Biosphäre. Trotz der geringen Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit sind Vertreter dieser Stoffgruppe als Bestandteile biogeochemischer Stoffkreisläufe zu betrachten. Kumulativ (weltweit) werden die PCB-Immissionen von 1930-1970 auf etwa 30'000 t für die Atmosphäre, 60'000 t für die Oberflächengewässer und 300'000 t für Böden und Deponien geschätzt. [35]

Die Halbwertzeit für PCB in der Atmosphäre wird auf ca. 6 Jahre geschätzt. In anderen Umweltkompartimenten (Wasser, Pflanzen, Moose, Böden, Muscheln, Fische, Meeresvögel, Robben und Polarbären) liegen die Halbwertzeiten im Bereich von einigen Jahren bis Jahrzehnten. [28]

PCB können (beziehungsweise konnten) bei der Produktion, der Verwendung in Gebrauchsgegenständen, Geräten und Maschinen wie auch bei der Abfallbeseitigung (wesentliche Quellen: Deponien, KVA, Verarbeitungsbetriebe für Problem- und Sonderabfälle) in die Umwelt gelangen. Bei der Verarbeitung sowie bei der Entsorgung von PCB aus geschlossenen Systemen ist eine Minimierung der Umwelteinträge möglich. Viel schwieriger ist dies bei PCB aus offenen Systemen. Die PCB werden aus Lacken, Folien etc. durch Verdampfen, Verwitterung oder mechanischen Abrieb nach und nach freigesetzt. Ein erheblicher Teil befindet sich in Produkten, die noch in Gebrauch sind. Bei ungeeigneter Entsorgung können zusätzlich erhebliche PCB-Mengen in die Umwelt eingetragen werden.

In die Umwelt freigesetzte PCB unterliegen einer globalen Umverteilung durch Transportprozesse in Atmosphäre und Hydrosphäre (Flüsse, Ozeane). In der nördlichen Hemisphäre gleicht der atmosphärische Transport einer "fraktionierten Destillation": Mittelflüchtige Di- und Trichlorbiphenyle werden schneller und weiter polwärts verfrachtet und akkumulieren in polaren Breiten. Schwerer flüchtige PCB-Kongenere, die mehr als fünf Chloratome tragen, "wandern" langsamer und weniger weit; sie werden (zumindest vorerst) vor allem in mittleren Breiten gefunden. [48]

Situation Schweiz

In der Schweiz wurden ca. 6'000 t PCB eingesetzt, ca. 4'000 t in geschlossenen Systemen, ca. 2'000 t in offenen Systemen (allein für die Herstellung von Korrosionsschutzbeschichtungen 150-300 t). Seit 1972[1] ist die Verwendung von PCB für Produkte des Publikums und des gewerblichen Bereichs verboten. Seit 1986[2] sind Import, Produktion und alle Anwendungen in der Schweiz verboten. PCB-haltige Transformatoren und Kondensatoren mit mehr als 1 kg Gesamtgewicht, mussten seit 1987 den kantonalen Behörden gemeldet, gekennzeichnet und bis 1998 entsorgt oder saniert werden.

Der grösste Teil der PCB aus geschlossenen Systemen wurde bereits der Entsorgung zugeführt. Seit 1986 wurden nur noch vergleichsweise geringe Mengen PCB aus diesem Bereich in die Umwelt eingetragen.

Die für offene Anwendungen eingesetzten PCB sind teilweise bereits während dem Gebrauch der Güter in die Umwelt eingetragen worden. Ein grosser Anteil der PCB-haltigen Güter sind bereits der Entsorgung zugeführt worden; in der Regel wurden sie zusammen mit den Siedlungsabfällen einer KVA, einer Reaktor- oder Bauschuttdeponie oder einem Recyclingprozess zugeführt.

Zu den offenen PCB-Anwendungen, welche bei Beibehaltung der derzeitigen Entsorgungspraxis, auch in den kommenden Jahren noch zu grossen Umwelteinträgen führen werden, gehören insbesondere Kleinkondensatoren und Korrosionsschutzbeschichtungen.

Kleinkondensatoren (mit Gewichten von einigen 100 g), welche in elektrischen und elektronischen Geräten und Vorschaltgeräten für Leuchtstofflampen eingesetzt wurden, wurden bis vor kurzem weitgehend unkontrolliert und über ungeeignete Prozesse (Hauskehrichtabfuhr, Bauabfallentsorgung, Schrotthandel[3]) entsorgt. Das bestehende PCB-Zwischenlager wird auf einige 100 Tonnen geschätzt. Pro Jahr dürften einige 10 t PCB so entsorgt und damit teilweise in die Umwelt gelangt sein. Seit dem 1. 7. 1998 verpflichtet die "Verordnung über die Rückgabe, die Rücknahme und die Entsorgung elektrischer und elektronischer Geräte" (VREG) die Entsorger elektrischer und elektronischer Geräte, PCB-haltige Kondensatoren zu separieren und in Sonderabfallverbrennungsanlagen entsorgen zu lassen.

Das bestehende PCB-Zwischenlager im Bereich der Korrosionsschutzbeschichtungen wird auf einige 10 t (< 100 t) geschätzt. Der Eintrag von PCB in die Umwelt als

---

[1] Verordnung über verbotene giftige Stoffe vom 23.12.1971

[2] Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (StoV) vom 9.6.1986

[3] In Rückständen aus Shredderanlagen (RESH) wurden PCB-Gehalte von 100-200 ppm gefunden. Dies ist, zumindest zum Teil, auf PCB-haltige Kleinkondensatoren zurückzuführen.

Folge von Korrosionsschutzarbeiten ohne ausreichende Schutzvorkehrungen wurde bis heute in Publikationen, die die schweizerischen Verhältnisse untersuchen, nicht berücksichtigt. In Lit. [13] wird jedoch mehrfach auf sehr hohe Belastungen von Gewässersedimenten und Lebensgemeinschaften in Gebieten weitab von typischen Emissionsquellen hingewiesen. Einträge aus Abrasion, Abwitterung und **Sanierung** von korrosionsgeschützten Objekten könnten eine mögliche Ursache sein. Gemäss einer ersten Abschätzung belaufen sich diese Einträge in der Schweiz im Zeitraum 1960-1990 auf ca. 1'000 kg PCB pro Jahr.

Bei Korrosionsschutzsanierungsarbeiten werden innerhalb kurzer Zeit (einige Wochen) grosse Mengen Altbeschichtung abgetragen. Je nach Arbeitsverfahren und Schutzmassnahmen wird ein Teil des Staubs emittiert und im Nahbereich des Objektes in Böden oder Gewässersedimenten abgelagert. Dies kann zu erheblichen Schadstoffkonzentrationen in den betroffenen Umweltkompartimenten führen.

In der Schweiz wird die jährliche Gesamtdeposition von PCB aus der Luft auf 2'000-7'000 kg geschätzt (Nebel: 900-2'700 kg; Regen: 700 kg; trockene Deposition 1'000-3'000 kg). Der diffuse Eintrag "aus der Luft" überwiegt deutlich die Einträge aus Abwässern und Klärschlämmen, welche auf insgesamt ca. 350 kg/a geschätzt werden [13].

Eintragsprozesse

PCB werden, vor allem während des Gebrauchs und bei der Entsorgung PCB-haltiger Güter, in die Umwelt eingetragen. Relevante Entsorgungsprozesse sind: Abfallverwertungsanlagen, Reaktor- und Bauschuttdeponien, Kehrichtverbrennungsanlagen, Kläranlagen. In gewissen Verbrennungsprozessen (z.B. in KVA) werden auch PCB gebildet. PCB-haltige Produkte aus der Abfall- und Abwasserbehandlung und -verwertung (Altöle, Kabelgranulate, Klärschlämme, Recyclingpapiere etc.) tragen zu einer weiteren Verteilung der PCB bei. Man unterscheidet folgende Quellen:

Primärquellen (Produkte)

geschlossene Systeme

Umwelteinträge aus geschlossenen Systemen erfolgen vor allem über Leckagen sowie bei der Entsorgung. Der Umwelteintrag aus Kondensatoren und Transformatoren wird vom BUWAL als gering eingeschätzt, da diese Geräte vergleichsweise gut überwacht werden, die Entsorgung gesetzlich streng geregelt ist und nur von wenigen lizenzierten Unternehmen durchgeführt wird. In Hydraulik- und Wärmeübertragungssystemen sind in der Schweiz nur geringe Mengen PCB eingesetzt worden.

offene Systeme

PCB in offenen Anwendungen wurden zu einem beachtlichen Teil in Form von PCB-haltigen Gebrauchsartikeln importiert. Umwelteinträge erfolgen während der Gebrauchsdauer der Güter durch langsames Verdampfen der PCB in die Luft (z.B. aus Beschichtungen, Dichtungsmassen, Klebstoffen, Kunststoffen, Schmiermitteln, undichten Kleinkondensatoren), durch Abwitterung oder Abrasion (z.B. von Beschichtungen von Druckleitungen) in Böden oder Gewässer resp. deren Sedimente. Da die Produkte, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht gezielt gesammelt und entsorgt wurden, ist damit zu rechnen, dass im Laufe der Zeit ein grosser Teil der in offenen Anwendungen eingesetzten PCB in die Umwelt freigesetzt wurden resp. werden.

Sekundärquellen (Entsorgungsprozesse; Recyclingprodukte, Sekundärabfälle)

Grosse Mengen PCB wurden über ungeeignete Prozesse entsorgt. Dabei wurden PCB teilweise direkt emittiert, teilweise in Recyclingprodukte und Sekundärabfälle (vgl. unten) überführt und in nachfolgenden Prozessen transformiert oder emittiert.

- Recyclingprodukte: Schmieröle, Kabelgranulate, gebrauchte Mehrwegstrahlmittel, Recyclingpapiere, Klärschlämme etc.
- Abfälle: Elektronikschrott, RESH, Bauschutt, Strahlschutt etc.

Tertiärquellen (Lager)

Als wichtigste Lager (temporäre Senken) der PCB dienen Deponien, Böden[1], Gewässersedimente[2] und Biosysteme. Der Anteil der ständig zirkulierenden Grundbelastung ist hoch und sorgt für eine immer gleichmässigere Verteilung der PCB, zumindest in den dichter besiedelten Gebieten.

Belastung der Umweltkompartimente

Für die verschiedenen Umweltkompartimente werden die nachfolgend aufgeführten PCB-Konzentrationen angegeben. [8, 12, 13, 35, 38, 52]

Luft:	Stadtgebiete	1-10	ng/m^3
	ländliche Gebiete (Hintergrundbelastung)	0.03-0.2	ng/m^3
	KVA-Abgase	100-500	ng/m^3
Hydrosphäre:	Regen	< 2-10	ng/l
	Nebel	7-22	ng/l
	Regenabwasser	27-290	ng/l
	Abwasser (kommunal)	< 400	ng/l
	Flusswasser	0.1-50	ng/l
	Meerwasser	0.03-30	ng/l
	Flussediment	10-20'000	µg/kg
	unbelastetes Sediment der offenen See	1-5	µg/kg
Pedosphäre:	Schweizer Böden (Hintergrundbelastung)	< 5	µg/kg
	Böden (landwirtschaftlich genutzt)	10-350	µg/kg
	Kompost	30	µg/kg
	Klärschlamm	100-2'000	µg/kg
	Siedlungsabfall	100-10'000	µg/kg
	RESH	100'000-200'000	µg/kg
Biosphäre:	Pflanzen	< 5-10	µg/kg
	Wildtiere	90	µg/kg
	Nutztiere	14	µg/kg
	Fische	40-10'000	µg/kg[3]
	Mensch	300-3'000	µg/kg

---

[1] Böden im Umfeld von totalsanierten, ursprünglich Chlorkautschuk-beschichteten Objekten können massiv PCB-belastet sein (vgl. Anhang 2).

[2] Gewässersedimente stellen eine wichtige temporäre Senke dar. Die vorgefundenen PCB-Konzentrationen können wichtige Anhaltspunkte über lokale und globale Immissionen geben.

[3] Die PCB-Konzentrationen in Süsswasser- und Salzwasserfischen zeigen fallende Tendenzen [36, 39]. Bsp.: Mittlere PCB-Belastung der Fische (Forellen, Aeschen) im Kanton GR 1996: 210 µg/kg Gesamtfisch (Filet: 90 µg/kg, Fett: 3'200 µg/kg). In den 80er Jahren wurden noch 1'000 µg/kg Gesamtfisch gefunden.

Verbreitungsprozesse

In die Umwelt freigesetzte PCB unterliegen einer globalen Umverteilung durch atmosphärische und aquatische Transportprozesse.

5.5.2 Umweltrelevante Stoffeigenschaften

Physikalisch-chemische Eigenschaften [26, 35, 36, 40, 49]

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCB werden massgeblich vom Chlorierungsgrad des Biphenylgrundkörpers bestimmt. Die einzelnen Kongenere unterscheiden sich erheblich:

• Dichte:	1.18-1.50 g/cm^3 (handelsübliche Produkte)
• Schmelzpunkt:	34-150 °C (Kongenerengemische > -40 °C)
• Siedepunkt:	250 - 480 °C
• Flüchtigkeit:	nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab (z.B. Aroclor 1221: 0.00174 g/cm^2·h, Aroclor 1254: 0.00005 g/cm^2·h; bei 100 °C)
• Wasserlöslichkeit:	nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab (z.B. 2-Mono-CB: 7'455 µg/l, 2,3,4-Tri-CB: 104 µg/l, Deca-CB: 0.01 µg/l)
• Verteilungskoeffizient n-Oktanol/Wasser (logP):	Tri-CB: 5.22; Nona-CB: 10.44
• Henry-Koeffizient (H):	keine Angaben
• Sorptionskoeffizient (log SC):	Tri-CB: 2.1; Penta-CB: 6.4
• Biokonzentrationsfaktor(log BCF):	Tri-CB: 2.4; Penta-CB: 6.8

Reaktionscharakteristika

PCB sind thermisch stabil, nicht oder sehr schwer entflammbar und bei normalen Temperaturen resistent gegen Säuren und Alkalien. Extreme Bedingungen ausgenommen, unterliegen PCB weder chemischen Oxidations-/Reduktionsreaktionen noch elektrophilen Substitutionen, Additionen oder Eliminationsreaktionen. Sie haben ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften. Die Reinsubstanzen bilden bei Raumtemperatur farblose Kristalle; die kommerziellen PCB-Gemische dagegen, liegen als ölige Flüssigkeiten (Aroclor 1242-1254, Clophen A30-A50), Weichharze (Aroclor 1260, Clophen A60) oder Pulver (Aroclor 1268) vor. Sämtliche PCB sind in Ölen und apolaren Lösungsmitteln löslich. In Wasser und anderen polaren Lösungsmittel sind nur sehr geringe Mengen löslich. Die Flammpunkte liegen zwischen 130 und 200 °C. Eine vollständige Verbrennung zu CO_2, HCl und H_2O ist erst bei Temperaturen über 1'000 °C möglich. Bei nicht optimalen Verbrennungsbedingungen werden polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane gebildet. Die höchsten PCDD- und PCDF-Bildungsraten werden bei Temperaturen zwischen 550 und 650 °C erreicht. Die Transformationstendenz (Reaktivität, Metabolismus), Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmendem Grad der Chlorierung ab. Demgegenüber erhöhen sich die Lipidlöslichkeit, die Bio- und Geoakkumulations-

tendenz und die Persistenz (Stabilität). In der Atmosphäre sind photolytisch katalysierte, nucleophile Substitutionen und Radikalreaktionen möglich.[26, 35, 36, 40]

Abbaubarkeit

Die meisten PCB-Kongenere sind sehr stabil und werden in der Umwelt nur sehr langsam abgebaut. Der abiotische Abbau erfolgt im wesentlichen durch photchemische Prozesse. Die Geschwindigkeit des biotischen Abbaus ist abbhängig vom Chlorgehalt und der Anordnung der Chloratome in den jeweiligen Kongeneren, von den molaren Verhältnissen der verschiedenen Kongeneren und von spezifischen Umweltbedingungen. [52]

Akkumulierbarkeit

PCB mit freien 3- und 4-Positionen können metabolisiert werden, während diejenigen, deren 3- und 4-Positionen durch Chloratome substituiert sind, sehr stabil sind und in hohem Masse in (lipidreichen) Strukturen akkumulieren. [26, 36]

PCB werden in Nahrungsketten stark angereichert. Beispiel: Genfersee [40]:

Sediment: 0.02, Wasserpflanzen: 0.04-0.07, Plankton: 0.39, Muscheln: 0.6, Fische: 3.2-4, Eier von Haubentauchern: 56 (alle Angaben in ppm bezogen auf Trockenmasse)

Ökotoxikologisch relevante Eigenschaften

Coplanare PCB-Kongenere

Die Toxizität von PCB-Gemischen ist stark von der Kongenerenzusammensetzung abhängig und wird von der Chlorsubstitution der einzelnen Kongenere beeinflusst. Die non-ortho- und mono-ortho-Chlor-substituierten Kongenere können eine coplanare Konformation einnehmen, da die freie Drehbarkeit um die zentrale Phenyl-Phenyl-Bindung nicht durch (mehrere) Chlorgruppen in ortho-Stellungen behindert wird. Sie zeigen damit eine grosse strukturelle Ähnlichkeit mit 2,3,7,8-TCDD und eine sehr ähnliche biochemische Aktivität und Toxizität. Unter den 20 verschiedenen coplanaren PCB-Kongeneren, die in technischen PCB-Gemischen und in Umweltproben häufig nachgewiesen werden können, sind die non-ortho-substituierten PCB-Kongenere 126, 169 und 77 am stärksten toxisch (vgl. Tab. 7). Nach Aufnahme durch Tiere oder Menschen binden coplanare PCB (wie 2,3,7,8-TCDD) an den Arylhydrocarbon (Ah) -Rezeptor und lösen damit vielfältige toxische und karzinogene Effekte aus. Die coplanaren Kongenere kommen in technischen PCB-Gemischen und entsprechend auch in Umweltproben nur in geringen Mengen vor (z.B. Aroclor-Gemische: PCB 77: 260-6'100 ppm, PCB 126: 9-62 ppm, PCB 169: 0.05-0.5 ppm).

Die Abschätzung des toxikologischen Risikopotentials von Substanzen, die immer in Gemischen, häufig sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, vorkommen, ist ein grosses Problem. Wegen der strukturellen Ähnlichkeiten der coplanaren PCB-Kongenere mit TCDD und einer darauf basierenden vermutlich ähnlichen Wirkungsweise versucht man, das toxische Potential der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und einiger PCB-Kongeneren in TCDD-Toxizitäts-Äquivalenten (TEQ) abzuschätzen. Dazu benützt man sog. Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF). Mit diesen TEF wird ein Bezug zum giftigsten Dioxin, dem 2,3,7,8-TCDD, hergestellt. Der TEF von 2,3,7,8-TCDD wird dabei gleich 1 gesetzt. Zur Berechnung des

TEQ eines PCB-Kongeneren multipliziert man seine in der Probe gemessene Konzentration mit dem entsprechenden TEF.

Tabelle 7: Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren von PCB-Kongeneren

Verbindung	IUPAC No	TEF [1A]
2,3,7,8-TCDD		1.0
Non-ortho PCB:		
3,3',4,4',5-penta CB	126	0.1
3,3',4,4',5,5'-hexa CB	169	0.01
3,3',4,4'-tetra CB	77	0.0005
Mono-ortho PCB	105, 114, 118, 123, 156, 157, 189	0.0001 - 0.0005
Di-ortho PCB	170, 180	≤ 0.0001

Das TEQ-Konzept ermöglicht, die Grössenordnung der wirksamen Potenz von PCB-Mischungen grob abzuschätzen. Die WHO und die IPCS empfehlen heute, zur Beurteilung der menschlichen Aufnahme von PCB-Kongeneren, die TEF aus dem Nordic Risk Assessment von Ahlborg et al. [1A] (vgl. Tab. 7) anzuwenden. Das TEQ-Konzept basiert jedoch auf einer Reihe stark vereinfachender Annahmen und vermag gewisse Effekte der PCB nicht zu beschreiben; TEQ-Werte sind unter diesen Vorbehalten zu beurteilen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die toxischen Effekte von PCB auf verschiedene Organismengruppen dargestellt. Die meisten Forschungsresultate zeigen die Wirkungen technischer PCB-Gemische, wobei sich Wirkungen von verschiedenen PCB-Kongeneren und von Verunreinigungen (PCDF) überlagern. Das TEQ-Konzept ist noch vergleichsweise neu und hat erst in geringem Umfang Einzug in die Forschungsarbeiten gefunden.

Boden und Bodenorganismen

Eine gewisse Kontamination der Böden liegt heute fast überall vor. In der Regel werden 1-10 ppb PCB gefunden. Deutlich höhere Werte findet man im Einflussbereich von Emittenten oder auf Böden, welche mit Klärschlämmen gedüngt wurden, auf Überschwemmungsflächen und in Wäldern. Die PCB werden stark an organische Makromoleküle adsorbiert. Verluste via Sickerwasser sind nachgewiesen. [13, 38]

Die Toxizität der PCB auf Bodenorganismen ist gering. Die niedrigchlorierten PCB (z.B. PCB 1) zeigen eine höhere Wasserlöslichkeit und eine geringere Adsorption, sind damit besser verfügbar und stellen ein potentielles Risiko betreffend Verlagerung in Böden, mikrobieller Toxizität und Aufnahme in Pflanzen dar.[38]

In der "Verordnung über Belastungen des Bodens" (VBBo, in Kraft seit 1. 10. 1998) wird auf einen Richtwert für PCB verzichtet. Die Verordnung enthält dagegen Prüf- und Sanierungswerte als Beurteilungsgrundlagen für (bestehende) Bodenbelastungen. Die Prüfwerte liegen je nach Nutzungsart bei 100 resp. 200 ppb PCB, die Sanierungswerte bei 1'000 resp. 3'000 ppb PCB.

Pflanzen

Hochchlorierte PCB sind in Böden weitgehend immobil. Die niedrig chlorierten PCB sind mobiler und können von Pflanzen aufgenommen werden. Die verschiedenen Pflanzenarten zeigen eine stark unterschiedliche Tendenz PCB zu akkumulieren.

In Pflanzen werden in der Regel PCB-Gehalte < 5 ppb gefunden. Bei PCB-Konzentrationen im Boden < 300 ppb wurde keine signifikante Mehrbelastung von Pflanzen festgestellt. Auch bei extrem hohen Anreicherungen der Böden mit niedrig chlorierten PCB (PCB 28 resp. PCB 52) konnte kein nennenswerter Transfer in Weizenkörner oder Schnittsalat nachgewiesen werden. Weizenstroh, Grünraps und Möhrenkraut wiesen dagegen hohe PCB-Gehalte auf. Bei Wurzelgemüse können auch Gehalte < 50 ppb PCB im Boden zu PCB-Anreicherungen führen. PCB wird dabei vor allem in der Fruchtrinde (z.B. Möhrenschale) angereichert. [38]

Hinweise über toxische Wirkungen von im Boden adsorbierten PCB auf Pflanzen liegen uns derzeit nicht vor.

Der Hauptteil der PCB, die von Weidetieren über pflanzliches Material aufgenommen werden, befindet sich nicht in der Pflanze selber, sondern lagert gebunden an Boden- und Staubpartikeln auf der Pflanzenoberfläche. Da PCB in Fettgewebe und Milch angereichert werden, müssen Belastungen von Grünland und Futteranbauflächen unbedingt vermieden werden. [52]

Wasserorganismen

Technische PCB-Gemische (z.B. Aroclor 1248, 1254, 1260) zeigen eine hohe Toxizität auf Wasserorganismen; bereits im Konzentrationsbereich 0.1-1 µg/l werden bei Fischen (Garnelen) letale Effekte beobachtet. Phytoplankton und marine Bodentiergemeinschaften reagieren mit einer reduzierten Artendiversität [26].

Der PCB-Abbau ist in Fischen, im Vergleich zu Warmblütern, deutlich verlangsamt. Es resultieren deutlich erhöhte Akkumulationsraten [26, 35, 36]. Fische können durch Bioakkumulation erworbene, bedenklich hohe Konzentrationen an PCB ertragen. Dies wiederum kann sehr schwerwiegende Folgen für Vögel und Säuger haben, die sich praktisch nur von Fisch ernähren. [42, 25, 22]

Aufgrund der Drosselung des PCB-Verbrauchs in den 70er Jahren und der Bemühungen um umweltgerechte Entsorgung von PCB aus geschlossenen Systemen, zeigen die PCB-Konzentrationen in Süsswasser- und Salzwasserfischen aus verschiedenen Lebensräumen fallende Tendenzen.

Vögel

Verschiedene Vogelarten, vor allem Fisch fressende Vögel, sind durch die PCB-Anreicherung in Umwelt und Nahrungsketten stark betroffen. Gemäss Forschungsarbeiten an den grossen Seen in Amerika sind dies z.B. Sumpfsee-, Raubsee- und Flussseeschwalbe, Silbermöven und Kormorane.

Die PCB zeigen Effekte auf die Fortpflanzung (befruchtete aber nicht ausbrütbare Eier, erhöhte Mortalität der Embryonen, Missbildungen der Küken) und das Immunsystem der Vögel. Die verschiedenen Vogelarten zeigen stark unterschiedliche Empfindlichkeiten. [22]

Säugetiere

PCB können über die Lungen, den Gastrointestinaltrakt und die Haut aufgenommen werden. Der Chlorierungsgrad ist von grosser Bedeutung für die Respirationsrate.

Die Verteilung der einzelnen Kongenere ist zunächst ähnlich. Die höchsten Konzentrationen finden sich zunächst in der Leber, im Muskel und im Blut. Im weiteren Verlauf kommt es über einen längeren Zeitraum zu Umverteilungen. Die höchsten Konzentrationen finden sich anschliessend in den folgenden Organen: Fettgewebe, Haut, Leber, Muskel, Blut. Die hochchlorierten PCB werden in starkem Masse im Fettgewebe gespeichert.

Viele der charakteristischen Symptome sind eng korreliert mit der Bindung von PCB an den Arylhydrocarbon (Ah) -Rezeptor. Voraussetzung für die Bindung ist eine bestimmte Grösse und Planarität des Moleküls (vgl. Coplanare PCB).

PCB werden leicht metabolisert, solange nur ein Phenylring mit Chloratomen substituiert ist. Sind beide Phenylringe chloriert, ist der Metabolismus erheblich verzögert. Die PCB-Metaboliten sind polarer als die Muttersubstanzen, sie werden zur Elimination an Glucuronide oder Sulfate konjugiert. Die Ausscheidung erfolgt vorwiegend über den Darm.

Akute Toxizität: Die akute Toxizität der technischen PCB-Produkte und der meisten Kongenere ist relativ gering. Die verschiedenen Spezies zeigen grosse Empfindlichkeitsunterschiede. [52]

Akute Toxizität:

LD_{50} Ratte, oral:	1'300 - 11'300 mg/kg (Aroclor 1254 bzw.1262)
LD_{50} Ratte, intravenös:	360 mg/kg (Aroclor 1254)
LD_{50} Kaninchen, dermal:	800 - 3'000 mg/kg (Aroclor 1248 bzw. 1221)

Die akute orale Toxizität fällt mit zunehmendem Chlorgehalt. Akute Intoxikationen äussern sich in Schädigungen von Haut (Chlorakne), Magen, Leber, Niere, Milz und Zentralnervensystem. Schwere Intoxikationen führen zu Gewichtsverlust, Ataxie, Diarrhoe und über eine progressive Dehydrierung und zentralnervöse Depression zum Tod. [35, 36]

Chronische Toxizität: Chronische Belastungen mit PCB führen dagegen -bereits bei niedrigen Dosierungen- zu vielfältigen toxischen Effekten. Die PCB werden in Leber, Fettgewebe und Nervensystem akkumuliert. Beobachtet werden unter anderem: Gewichtsverluste, Rückbildungen von Milz und Thymus, Schäden an Haut, Leber, Lymph- und Immunsystem. Primaten reagieren insgesamt viel empfindlicher als Ratten. [52]

Bei dermaler Applikation stehen Hautveränderungen im Vordergrund. Bei hohen Dosierungen werden auch Leberschäden beobachtet. Die Hautschäden werden auch durch (von PCDF) gereinigte PCB-Gemische verursacht.

Mutagenität: Verschiedene technische PCB-Gemische haben in Mutagenitätstestsystemen kein genotoxisches Potential gezeigt [52]. Für gewisse PCB (z.B. 4-Chlorbiphenyl) und Handelsprodukte (z.B. Aroclor 1221) wurde dagegen im Ames-Test eine mutagene Wirkung nachgewiesen [36]. Seehunde aus PCB-belasteten Gebieten zeigen vermehrt Missbildungen und Skelettabnormitäten [19].

Reproduktionstoxizität: Schädigungen des reproduktiven Systems sind im Tierexperiment nachgewiesen. Fütterungsversuche an Ratten zeigten eine verminderte Wurfgrösse und Überlebensrate der Nachkommenschaft und eine reduzierte Paarungsleistung bei den Überlebenden. Höhere Dosen (> 12 mg Aroclor 1254/ kg KG/Tag) waren fetotoxisch und führten zu vielen Totgeburten. Bei Rhesusaffen resultierten (bereits bei deutlich kleineren Dosen) frühzeitige Aborte, die überlebenden Jungtiere waren unterdurchschnittlich klein. [35, 36]

Im Verlauf der letzten Jahrzehnte sind fast überall in Westeuropa die Fischotterbestände, trotz intensiver Schutzbemühungen, auch in grossräumig naturnahen Gebieten (z.B. in Skandinavien), zusammengebrochen. Als Hauptursache wird eine ungenügende Reproduktionsleistung, aufgrund hoher PCB-Konzentrationen der Hauptnahrungsquelle (Fische), vermutet. Eine PCB-Belastung der Fische von mehr als 0.02-0.05 mg/kg Frischgewicht muss als problematisch für das Überleben von Fischotter-Populationen angesehen werden. Fische aus Schweizer Gewässern zeigen in der Regel PCB-Gehalte, welche um ein vielfaches über diesen Werten liegen und im europäischen Vergleich als eher hoch eingestuft werden müssen. Obwohl Hinweise für einen Rückgang der PCB-Konzentrationen in Fischen aus schweizerischen Gewässern bestehen, muss die Schweiz in den nächsten Jahrzehnten als ungeeigneter Lebensraum für Fischotter angesehen werden. [14]

Seehunde aus belasteten Gebieten (Ostsee) zeigen Veränderungen der Fortpflanzungsorgane, eine signifikant verringerte Jungtierproduktion, teilweise gar Sterilität. Bei kalifornischen Seelöwen wurden vermehrt Frühgeburten und Aborte beobachtet. [19]

Karzinogenität: Für handelsübliche PCB-Produkte (Aroclor, Kanechlor, Phenoclor) ist eine karzinogene Wirkung[1] im Tierexperiment an mindestens zwei Tierarten festgestellt worden. Die WHO/IARC erachtet die Karzinogenität am Tier als experimentell ausreichend belegt.

Immuntoxizität: PCB[2] bewirken in Laborversuchen signifikante Schäden am Immunsystem der Tiermodelle [35, 36]. Insbesondere coplanare PCB scheinen eine ausgeprägte immuntoxische Wirkung zu haben [52]. Seehunde, welche sich mit (vergleichsweise stark belasteten) Fischen aus dem holländischen Wattenmeer und aus der Ostsee ernährten, zeigten unter anderem eine signifikante Verschlechterung der Funktion der Zellen des natürlichen und adaptiven Immunsystems [19].

Mensch

Die Belastung der Allgemeinbevölkerung erfolgt vorzugsweise über tierische Nahrungsmittel (Milch, Butter, Fisch, Fleisch- und Wurstwaren). Die Belastung über das Trinkwasser und die Atemluft (Körperpflegemittel etc.) wird als gering eingeschätzt. In den Industrieländern wird die durchschnittliche täglich aufgenommene Menge an PCB auf 3 µg geschätzt. Bei hohem Fischkonsum sind tägliche Aufnahmen von über 100 µg festgestellt worden. [35, 52]

An exponierten Arbeitsplätzen (z.B. bei Korrosionsschutzsanierungen) können noch deutlich grössere Mengen PCB über Atemluft und Haut aufgenommen werden.

---

[1] Diese Wirkungen sind evtl. teilweise auf Verunreinigungen (PCDD, PCDF) zurückzuführen

[2] weitere rel. immuntoxische Chemikalien: PCDD, PCDF, HCB, Dieldrin, beta-HCH, DDT und Metaboliten

MAK-Werte [20]: PCB (Chlorgehalt 42%): 1 mg/m^3
(Chlorgehalt 54%): 0.5 mg/m^3

Fettgewebe, Haut, Leber und Muskeln sind die bevorzugten Strukturen der PCB-Akkumulation. Die Ausscheidung der Stoffe erfolgt nahezu ausschliesslich in Form von polaren Metaboliten. PCB-Isomere mit freien 3- und 4-Positionen im Molekül werden relativ schnell metabolisiert, während diejenigen, deren 3- und 4-Positionen durch Chloratome substituiert sind, in lipidreichen Strukturen akkumulieren. PCB sind physiologisch wesentlich langsamer abbaubar als DDT. Diskutiert werden Halbwertzeiten für die verschiedenen Kongeneren im Bereich von einigen Tagen bis zu 100 Jahren. Die Metabolisierung erfolgt möglicherweise unter Bildung von Arenoxiden, welche für die Lebertoxizität und Karzinogenität verantwortlich gemacht werden. [35, 36, 52]

Technische PCB sind regelmässig durch polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und Quaterphenyle verunreinigt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass ein Teil der Wirkungen bei Mensch und Tier auf diese Verunreinigungen zurückzuführen ist. Untersuchungen mit chemisch reinen PCB liegen nur ausnahmsweise vor. Die folgenden Ausführungen sind unter diesem Vorbehalt zu sehen.

Akute Toxizität: Die akute Toxizität ist im Vergleich zu anderen Stoffen gering. Trotzdem wurden die PCB in der Schweizer Giftliste der Giftklasse 1 zugeordnet[1]. Erfolgsorgane akuter Intoxikationen sind u. a. Haut, Leber, Niere und das zentrale Nervensystem.

Subakute Toxizität: Vergiftungen wurden vorwiegend bei Kontaminationen von Nahrungsmitteln festgestellt. Die gesundheitlichen Folgen wurden erst erkannt, als 1968 in Japan einige tausend Personen nach Konsum von unerkannt kontaminiertem Reisöl erkrankten.

Die betroffenen Personen haben über mehrere Monate insgesamt 200-800 mg PCB aufgenommen. In der Folge wurden die nachfolgend aufgeführten Effekte beobachtet: [35, 36, 52]

- Chlorakne und andere dermale Veränderungen
- charakteristische Hyperpigmentierungen einzelner Hautpartien
- Haarausfall
- Verdickung und Verfärbung der Finger- und Zehennägel
- Schädigungen der Augen (Sehschwäche)
- verschiedene neuronale Schädigungen (z.B. Brechreiz, Taubheit der Extremitäten)
- respiratorische Schädigungen (z.B. erhöhte Infektanfälligkeit der Atemwege)
- Leberschädigungen

---

[1] Das BAG verfügte die Zuordnung zur Giftklasse 1 im Jahr 1971, kurz vor dem Erlass des Verwendungsverbotes für PCB in Publikumsprodukten und gewerblichen Produkten, obwohl die PCB gegenüber Säugetieren eine relativ geringe akute Toxizität aufweisen. Die Einteilung in die am restriktivsten geregelte Giftklasse erfolgte zum einen aufgrund bekannter Fälle von Chlorakne-Erkrankungen bei Arbeitern, die Hautkontakt mit technischen PCB-Gemischen hatten; zum anderen erachtete man die Befunde über die Anreicherung von PCB in der Umwelt als ernst zu nehmendes Problem.

- Fortpflanzungsstörungen (verringertes Geburtsgewicht, Frühgeburten, Fehlgeburten)
- Immunologische Effekte

Berufliche Exposition (z.B. Transformatoren-Herstellung) gegenüber PCB-Kongenerengemischen führte in vielen Fällen zu Chlorakne. Auch Appetitlosigkeit, Übelkeit und Impotenz wurden häufig beobachtet. Die Babys von exponierten Müttern sind ebenfalls betroffen (vgl. Reproduktionstoxizität). [36, 52]

Chronische Toxizität: Den chronisch toxischen Wirkungen kommt hervorragende Bedeutung als Risikofaktor zu. Dabei charakterisieren Wirkungen auf die Aktivität mikrosomaler Enzyme, das endokrine System, das Immunsystem und die im Tierexperiment nachgewiesene Karzinogenität Möglichkeiten einer Gefährdung des Menschen. Chronische Intoxikationen manifestieren sich unter anderem in Veränderungen resp. Schädigungen der Haut (Chlorakne), der Leber, der Niere, des Zentralnervensystems und des Gastrointestinaltraktes.

Reproduktionstoxizität: Einzelne Kongenere der PCB weisen österogene Eigenschaften auf und stehen im Verdacht, Verursacher oder Mitverursacher von entwicklungsbedingten Erkrankungen der männlichen Reproduktionsorgane zu sein [42].

PCB vermögen die Plazenta zu passieren, im fetalen bzw. embrionalen Organismus zu akkumulieren und diesen zu schädigen. Eine weitere Belastung des Säuglings erfolgt über die Muttermilch. Babys von Müttern, die eine schwere alimentäre Massenvergiftung durchgemacht hatten (Japan 1968, Taiwan 1979) zeigten ein Krankheitsbild, das als fetales PCB-Syndrom bezeichnet wird und sich unter anderem in dunkelbrauner Haut- und Schleimhautpigmentierung, abnormer Kalzifikation der Schädelknochen und niedrigem Geburtsgewicht manifestierte; einzelne Babys entwickelten ein Chlorakne. Die Kinder waren klein, schwach und zeigten eine hohe Mortalitätsrate. [35, 36] Babys von Müttern mit hohem Konsum von Fischen aus belasteten Gewässern zeigten ein tiefes Geburtsgewicht, hatten einen geringeren Kopfumfang, sie zeigten Defizite in der neuronalen Entwicklung, eine reduzierte Gedächtnisleistung und psychomotorische Störungen [52].

Teratogenität: Massgebliche Kriterien der Gefährlichkeit sind die nachgewiesene Plazentapassage mit nachfolgender Akkumulation in und Schädigung des fetalen bzw. embryonalen Organismus sowie der Stofftransfer über die Muttermilch, der mit der direkten Exposition des Säuglings verbunden ist. [35]

Karzinogenität: Die PCB sind in der MAK-Werteliste (der DFG) in der Klasse IIIB: Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential, eingeteilt. Bei beruflicher PCB-Exposition traten folgende Karzinome signifikant häufiger auf: Melanome, Karzinome der Leber, der Gallengänge und der Niere [36]. Verschiedene epidemiologische Studien weisen auf Zusammenhänge zwischen PCB-Exposition und Krebshäufigkeit hin [35].

5.5.3 Gefährdungspotential

Aus den genannten Stoffeigenschaften bzw. Verhaltensparametern leitet sich ab, dass in Hinblick auf die den realen Verhältnissen entsprechenden Langzeitexpositionen von Mensch und Umwelt gegenüber dieser Verbindungsgruppe, insbesondere ge-

genüber den höherchlorierten Kongeneren, ein hohes Gefährdungspotential zuzuordnen ist.

Die bei diesen Kongeneren besonders ausgeprägte (mit Stoffen wie DDT und HCB vergleichbare) Bio- und Geoakkumulationstendenz, führt einerseits zu einer direkten Gefährdung biologischer Strukturen von Hydro- und Pedosphäre und damit verbunden zu möglichen Störungen ökologischer Gleichgewichte durch die Beeinflussung von Organismen, Organismenpopulationen oder biologischen Ketten infolge einer das Adaptionsvermögen von Biosystemen überfordernden Stoffkonzentrierung.

Andererseits werden damit unter spezifischen Bedingungen remobilisierbare PCB-Reservoire geschaffen, die auch bei einer Verminderung der PCB-Emissionen zu einer kontinuierlichen weiteren Belastung biogeochemischer Stoffkreisläufe führen. Die in Biosystemen festgestellten hohen Konzentrierungsfaktoren für höherchlorierte Biphenylkongenere schliessen in jedem Fall eine hohe und permanente Bioverfügbarkeit der Stoffe in Organismen und biologischen Ketten als ein massgebliches Gefährdungsmoment ein. [26, 35]

5.5.4 Verknüpfung von Eintrag und Stoffeigenschaften

Seit 1972 ist die Anwendung von PCB für Produkte des Publikums und des gewerblichen Bereichs verboten. Seit 1986 sind Import, Produktion und alle Anwendungen in der Schweiz verboten. PCB-haltige Transformatoren und Kondensatoren mit einem Gesamtgewicht > 1 kg müssen seit 1987 registriert und gekennzeichnet und seit 1998 PCB-frei sein. [13, 16]

In der Schweiz wurden ca. 6'000 t PCB eingesetzt (ca. 4'000 t in geschlossenen Systemen, ca. 2'000 t in offenen Systemen). In den letzten 10 Jahren wurden nur noch vergleichsweise geringe Mengen PCB aus geschlossenen Systemen in die Umwelt eingetragen [13]. Dies gilt nicht für Kleinkondensatoren (vgl. unten).

Gebrauch und Entsorgung von PCB aus offenen Systemen sind jedoch nach wie vor ungenügend geregelt. Ein Teil der in diesem Bereich eingesetzten PCB gelangte während des Gebrauchs der PCB-haltigen Güter in die Umwelt, ein Grossteil wurde ungeeigneten Entsorgungsprozessen zugeführt (Kehrichtverbrennungsanlagen, Reaktor- und Bauschuttdeponien, Recyclingprozesse) und teilweise auch in Recyclingprodukte eingebracht. PCB wurden so ubiquitär verteilt, aufgrund ihrer Stoffeigenschaften (Persistenz, Lipophilie etc.) erheblich angereichert und führen zu Problemen in den Ökosystemen.

Im Bereich Korrosionsschutz-Beschichtungen von Stahlobjekten wurden ca. 150-300 t PCB eingesetzt. PCB wurden vor allem als Weichmacher in Chlorkautschuk und PVC-Copolymeren verwendet. Insbesondere Chlorkautschukbeschichtungen enthielten grosse Mengen PCB, sie wurden vorwiegend im Wasserbau eingesetzt. Je nach Art der Objekte erfolgen die Umwelteinträge unterschiedlich. Grosse Umwelteinträge resultierten durch Abrasion oder Abwitterung freistehender Objekte sowie insbesondere bei Korrosionsschutz-Sanierungsarbeiten ohne ausreichende Schutzmassnahmen. Im Nahbereich solcher Objekte muss mit einer erheblichen PCB-Belastung der Böden gerechnet werden. Die Einträge in Gewässer haben zur Belastung der Gewässersedimente und damit der Lebensgemeinschaften beigetragen. In entlegenen Gebieten können sie die dominante Quelle sein.

5.6 Risikobeurteilung/Schlussfolgerungen

PCB wurden nur in minimalen Mengen bewusst (z.B. zusammen mit Pestiziden) in die Umwelt eingetragen. Die Haupteinträge erfolgten vielmehr durch PCB-Verluste aus PCB- haltigen Gütern während der Gebrauchsdauer und durch deren ungeeignete Entsorgung.

Neben direkten und diffusen anwendungs- und entsorgungsbedingten PCB-Emissionen stellen die bereits bestehenden PCB-Depots in Böden, Sedimenten und Biosystemen eine ständige indirekte Emissionsquelle dar.

Die gegenwärtig festellbare Belastung von Hydro-, Pedo-, Atmo- und Biosphäre mit PCB muss - unabhängig von der geringen akuten Toxizität -, insbesondere im Zusammenhang mit der hohen Stabilität, der Geo- und Bioakkumulation und der chronisch-toxischen Wirkung, der besonderen Gefährdung von Fötus, Embryo und Säugling sowie der möglichen karzinogenen Wirkung betrachtet und bewertet werden.

Die Risiken für die Endglieder der Nahrungsketten, insbesondere im aquatischen Bereich, sind hoch (Fischotter, Seehunde, verschiedene Seevögel, Delfine etc.).

5.7 Handlungsbedarf

Die Entsorgung von PCB aus **geschlossenen Systemen** ist in der Schweiz umfassend geregelt. Die konsequente Entsorgung noch im Einsatz stehender PCB-haltiger Elektroanlagen (Transformatoren, Kondensatoren > 1 kg Gesamtgewicht) ist wichtig. Aller Voraussicht nach dürften bis zum Jahr 2000 > 90 % der PCB-Mengen aus diesem Bereich der Entsorgung zugeführt worden sein, die derzeitigen Umwelteinträge dürften vergleichsweise gering sein.

Aufgrund der vorliegenden Abschätzungen muss angenommen werden, dass ein grosser Teil der in **offenen Systemen** eingesetzten PCB-Mengen bereits der Entsorgung zugeführt wurde. Einige 100 Tonnen PCB dürften jedoch noch in längerlebigen Gütern (die sich derzeit noch in Gebrauch befinden) zwischengelagert sein.

Die nachfolgend aufgeführten Massnahmen sollen dazu beitragen, diese PCB-haltigen Güter zu erfassen, eine weitere dissipative Verteilung von PCB und die Entstehung hochtoxischer chlororganischer Verbindungen zu verhindern:

- Durch Erfassung und umweltgerechte Entsorgung der PCB-haltigen Kleinkondensatoren aus Elektrogeräten, Vorschaltgeräten für Leuchtstofflampen etc. können die PCB-Umwelteinträge erheblich vermindert werden

  Seit dem 1. 7. 1998 verpflichtet die "Verordnung über die Rückgabe, die Rücknahme und die Entsorgung elektrischer und elektronischer Geräte" (VREG) die Entsorger elektrischer und elektronischer Geräte, PCB-haltige Kondensatoren zu separieren und in Sonderabfallverbrennungsanlagen entsorgen zu lassen.
- Durchsetzung der (in diesem Bericht vorgeschlagenen) Massnahmen für Ersatz und Entsorgung PCB-haltiger Korrosionsschutzbeschichtungen (vgl. Kapitel 3.7)
- Weiterführung der Suche nach relevanten diffusen Quellen von PCB, insbesondere nach Gütern welche derzeit noch in Gebrauch stehen, oder in Zwischenlagern

der Entsorgung harren (z.B. Kitte, Spachtel-, Dichtungs- und Vergussmassen, Kabel etc.)

- vorzeitiger Ersatz von Gütern, welche während der Gebrauchsdauer hohe PCB-Emissionen verursachen oder die sich später einer geeigneten Entsorgung entziehen könnten

Die PCB-haltigen Güter sollen in Hochtemperatur- bzw. Sonderabfallverbrennungsanlagen - in der Schweiz - entsorgt werden. Eine Entsorgung über ungeeignete Prozesse (Stahlwerke, KVA, Deponien, ...) und ein weiterer Eintrag von PCB in Recyclingprodukte muss verhindert werden.

Inhaltsübersicht Anhänge

A 1 **PCB-Gehalte von Altbeschichtungen und Strahlschutten**

A 2 **"PCB-Potential" chlorkautschukbeschichteter Objekte**

A 3 **Ergänzende Anmerkungen der zuständigen Fachstellen des BUWAL**

A 4 **Vergleich der Grenz- und Richtwerte**

A 5 **Abtrag PCB-haltiger Altbeschichtungen (Merkblatt)**

A 6 **Literaturverzeichnis**

Anh. 1: PCB-Gehalte von Altbeschichtungen und Strahlschutt

I Altbeschichtungen

Kt	Objektgruppe; Objekte	Altbeschichtung	Jahr[1]	PCB-Gehalt [mg/kg]
	Druckleitungen			
SZ	- Druckleitung, Innenbeschicht. - Verteilleitung, Innenbeschicht.	Chlorkautschuk-ZinkSt[2], -BleiM[3] Chlorkautschuk-ZinkSt, -BleiM	1970 1974	43'000 1'300
GR	- Druckleitung, Aussenbeschicht.	Chlorkautschuk-ZinkSt	1962	20'000
	Stromübertragung			
GR	- Hochspannungsmasten	Feuerverzinkung, Tarnanstrich	?	23
GR	- Freiluftschaltanlage - alter Anlageteil - neuerer Anlageteil	 Feuerverzinkung, Tarnanstrich Feuerverzinkung, Tarnanstrich	 ~1962 ?	 410 - 710 1.2
	Brücken			
ZH	- Bahnhofsbrücke, Adliswil	Öl-BleiM, Teilsanierung mit Chlorkautschuk	1972	30 - 850
	- Limmatbrücke, Schlieren	Öl-BleiM, Teilsanierung mit Chlorkautschuk	1937/48 1968	77'000[4]
GR	- Tivolibrücke, Chur	Kunstharz-BleiM / -Eisenglimmer	1958	6
	Kläranlagen			
GR	- ARA Ilanz; Räumer	?	1978	1.3
ZH	- ARA Werdhölzli, Hochkanal - ARA Richterswil, Gasspeicher	Chlorkautschuk Zinkstaubfarbe(?)	~1980 1970	1.6 24

II Strahlschutte und (Filter-) Stäube

Kt	Objektgruppe; Objekte	untersuchtes Material	Jahr[1]	PCB-Gehalt [mg/kg]
	Druckleitungen			
SZ	- Druckleitung, Innenbeschicht. - Verteilleitung, Innenbeschicht.	Strahlschutt Strahlschutt Strahlmittel	1996	440 40 < 0.03
GR	- Druckleitung, Aussenbeschicht.	Staubniederschlag (Strahlarbeiten)	1997	1'834
	Kraftwerke			
GR	- Turbinen	Strahlschutt	1995	28
	Stromübertragung			
GR	- Freiluftschaltanlage (alter Anlageteil)	Staub von Handsanierung (oberfl. Abrieb)	1996	~70
	Brücken			
GR	- Tivolibrücke, Chur	Strahlschutt	1997	0.77

[1] Zeitpunkt (Jahr) der Applikation der zur Sanierung anstehenden Beschichtung
[2] ZinkSt: Zinkstaub
[3] BleiM: Bleimennige
[4] Einzelmessung (später entnommene Proben zeigten Werte zwischen 6.2 und 92'000 ppm PCB)

Anh. 2: "PCB-Potential" chlorkautschukbeschichteter Objekte

In der Schweiz wurden vor allem Bleimennige- und Zinkstaub-Chlorkautschuklacke eingesetzt[1]. Die nachfolgend aufgeführten Beschichtungssysteme waren für Innenbeschichtungen von Druckleitungen gebräuchlich:

	Beschichtungssystem	**Anzahl Schichten**	**minimale Schichtdicke**	**mittlere Gesamtschichtdicke**	
			[µm]	**[µm]**	**Σ [µm]**
1	Bleimennige-Chlorkautschuk	4-5	30	240 - 300	240-300
2	Zinkstaub-Chlorkautschuk Bleimennige-Chlorkautschuk	2-(3) 2-3	40 30	120(-180)[2] 120-180	240-360
3	Spritzverzinkung Bleimennige-Chlorkautschuk	1 4	140-200 30	200 240	< 440[3]
4	Spritzverzinkung Zinkstaub-Chlorkautschuk Bleimennige-Chlorkautschuk	1 2 3	100-140 40 30	140 120 180	< 440[3]
5	Spritzverzinkung Zinkstaub-Chlorkautschuk Bitumen	1 2 4	100-140 40 40	140 120 320	< 580[3]

Nach Möglichkeit wurden als Deckbeschichtung Bitumenschichten appliziert, da Chlorkautschukbeschichtungen viel teurer waren. Bei agressiven (z.B. Huminsäurehaltigen) Wässern wurden die Deckschichten mit Bleimennige-Chlorkautschuk ausgeführt.

Für besser zugängliche oder lediglich "betaute" Objekte (z.B. Aussenbeschichtungen von Druckleitungen, Brücken, ...) wurden im Prinzip dieselben Systeme, jedoch mit geringeren Schichtzahlen und mit (schwermetallarmen) Deckschichten, eingesetzt.

Der PCB-Gehalt trockener Bleimennige- resp. Zinkstaub-Chlorkautschuk-Farbschichten liegt (berechnet aufgrund der vorliegenden Richtrezepturen[4]) in der Grössenordnung **8-13%**.

Vom BUWAL resp. von kantonalen Umweltschutzfachstellen initierte Messungen an Chlorkautschuk-Altbeschichtungen von Druckleitungen ergaben PCB-Gehalte von **2-4%** (vgl. Anhang 1). Im nachfolgenden Beispiel wird mit einem PCB-Gehalt von 4% gerechnet.

---

[1] Angaben der EMPA resp. der Firma SCE, Hombrechtikon

[2] Zinkstaub-Chlorkautschuk-Beschichtungen sollten in Schichtdicken ≤100 µm appliziert werden (EMPA)

[3] Spritzverzinkungen sind sehr porös. Die Erstanstriche "versinken" in der Spritzverzinkung (EMPA).

[4] Richtrezepturen (Angaben in Massenprozenten der trockenen Schicht):

I Chlorkautschuk-Bleimennige für Deckschichten:
38.9% Bindemittel (16.8% Chlorkautschuk, **12.5%** Weichmacher (bis 1972 in der Regel PCB), 9.6% "Holzölverkochung"), 61.1% Bleimennige und andere Pigmente

II Chlorkautschuk/Kunstharz/Bleimennige-Beschichtung:
23.9% Bindemittel (14% Chlorkautschuk, **8.5%** Weichmacher (z.B. PCB), 1.4% Alkydharz), 53.2% Bleimennige, 22.9% andere Pigmente und Hilfsstoffe

Beispiel: Sanierung der Innenbeschichtung einer Druckleitung

PCB-Gehalt von Chlorkautschuk-Altbeschichtungen

- PCB-Gehalt der gesamten Altbeschichtung: 40 g/kg
- PCB-Gehalt trockener Farbfilme von 100 µm Dicke[1]:

Bleimennige-ClK: $0.1\ dm^3/m^2 \cdot 2.6\ kg/dm^3 \cdot 40\ g\ PCB/kg = 10\ g\ PCB/m^2$

Zinkstaub-ClK: $0.1\ dm^3/m^2 \cdot 4.1\ kg/dm^3 \cdot 40\ g\ PCB/kg = 16\ g\ PCB/m^2$

Beschichtungssystem / Schichtdicken

Aufbau des Beschichtungssystems (System 4)	**mittlere Schichtdicken [µm]**
1) Spritzverzinkung	150 ± 50
2) Zinkstaub-Chlorkautschuk	100
3) Bleimennige-Chlorkautschuk	150
Summe der PCB-haltigen Schichten	250 ± 50
Gesamtes Korrosionsschutzsystem	400 ± 50

PCB-Menge auf dem sanierungsbedürftigen Objekt

Objekt (Beispiel)	**Oberfläche**	**PCB-haltige Altbeschichtung, Schichtdicke**	**PCB-Menge**
Druckleitung innen	20'000 m^2	**250 µm**	**620 kg**

Totalsanierung mit Hilfe des Sandstrahlverfahrens

Basisdaten:	Schichtdicke der auf dem Objekt verbliebenen PCB-haltigen Zwischen- und Deckbeschichtungen.	250 µm
	PCB-Gehalt des Farbfilms (100 µm)	12.4 g/m^2
	Sandstrahlen: Flächenleistung (1 Lanze)	10 m^2/h
	Strahlmittelverbrauch	50 kg/m^2
↳ PCB-Massenstrom		300 g/h
↳ PCB-Gehalt des Strahlschutts		**0.6 g/kg**

Die PCB-Konzentrationen im Strahlschutt liegen erfahrungsgemäss um Faktor 20-100 tiefer als diejenigen in der Altbeschichtung. Die Strahlschutte aus der Sanierung einer Druckleitung zeigten PCB-Konzentrationen von 0.4 g/kg (vgl. Anhang 1).

Hohe PCB-Konzentrationen im Strahlschutt resultieren bei gut erhaltenen Altbeschichtungen, grossen Schichtdicken (dauernd wasserbelastete Objekte) und tiefem Strahlmittelverbrauch (insbes. bei Verwendung von Mehrwegstrahlmitteln). In den Filterstäuben können deutlich höhere PCB-Konzentrationen erwartet werden (vgl. Anhang 1).

---

[1] - Dichte trockener Bleimennige-Chlorkautschuk-Beschichtungen: 2.6 kg/dm^3
- Dichte trockener Zinkstaub-Chlorkautschuk-Beschichtungen: 4.1 kg/dm^3

PCB-Gehalt in Böden im Umfeld frei gestrahlter Objekte

Es muss damit gerechnet werden, dass die Böden im Bereich von Chlorkautschuk-beschichteten Objekten, welche (ohne ausreichende Schutzvorkehrungen) sandgestrahlt wurden, deutlich PCB-belastet sind. Bodenbelastungen in der Grössenordnung von 1'000 µg PCB pro kg Boden (Schichtdicke 0-20 cm) in bis zu 20 m Abstand zum Sanierungsobjekt sind denkbar[1]. Die Prüfwerte der VBBo für Nahrungs- und Futterpflanzenanbau würden damit deutlich überschritten. Messdaten liegen uns derzeit nicht vor.

zum Vergleich: Neubeschichtungen mit Schichtdicken gemäss SN 555 001/1990

		Objekt	
Beschichtung		**bewittert / betaut**	**dauernd wasserbelastet**
Grundierungen	Mindestschichtdicke [µm] mittlere Schichtdicke [µm]	30-60 60-120	30-60 60-120
Deckbeschichtungen	Mindestschichtdicke [µm] mittlere Schichtdicke [µm]	60-90 120-180	240-270 480-540
Gesamtbeschichtung	Mindestschichtdicke [µm] mittlere Schichtdicke [µm]	120 240	300 600

[1] Abschätzung aufgrund der Bleibelastung von Böden im Umfeld von mit unzureichenden Schutzvorkehrungen sanierten, Bleimennige-beschichteten Objekten.

Anh. 3: Ergänzende Anmerkungen der zuständigen Fachstellen des BUWAL

Luftreinhaltung

PCB gelten - wie z.B. auch polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) - infolge ihrer hohen Toxizität, Persistenz und Akkumulierbarkeit als besonders umweltgefährdend. Darauf wird z.B. auch im Kommentar zur deutschen TA Luft ausdrücklich hingewiesen.

Obschon Herstellung, Abgabe, Einfuhr und Verwendung der PCB aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften gemäss "Verordnung über umweltgefährdende Stoffe" (Stoffverordnung, StoV vom 9. Juni 1986) verboten sind (Anh. 3 Ziff. 3 Bst. d StoV), kommen sie immer noch in gewissen "Altlasten" wie PCB-haltigen Korrosionsschutzbeschichtungen vor und können bei deren Abtrag in die Umwelt gelangen.

PCB sind in der MAK-Liste der deutschen Forschungsgemeinschaft als Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugende Wirkung verzeichnet. Einzig mit Blick auf diesen Krebsverdacht, wären die Emissionen von PCB gemäss Anhang 1 Ziffer 71 der "Luftreinhalte-Verordnung" (LRV vom 16. Dezember 1985) damit nach den Vorschriften für Stoffe der Klasse 1 zu begrenzen. Diese Anforderung ist nun aber offensichtlich auf Stoffe ausgerichtet, deren Gefährdungspotential ausschliesslich oder zumindest überwiegend in der krebserzeugenden Wirkung liegt. Dies ist jedoch bei PCB nicht der Fall. Hier steht das hohe Umweltgefährdungspotential im Vordergrund (vgl. oben). Aus diesem Grund kann Anhang 1 Ziffer 71 LRV nicht als abschliessende Regelung der Emissionbegrenzung von PCB verstanden werden. Dies würde der Zielsetzung des "Umweltschutzgesetzes" (USG vom 7. Oktober 1983) und der LRV widersprechen.

Für Stoffe mit besonders hohem Umweltgefährdungspotential wie PCDD/F und PCB kennt die LRV somit keine generellen Emissionsbegrenzungen. Es gilt daher für die Vollzugsbehörden, Emissionen solcher Substanzen nach Art. 4 LRV so weit zu begrenzen, als dies technisch und betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar ist, und dabei dem besonderen Umweltgefährdungspotential Rechnung zu tragen. Zum Vergleich kann etwa die in Deutschland geltende Regelung herangezogen werden, wonach für PCDD/F bei verschiedenen stationären Anlagen ein Emissionsgrenzwert von 0.1 ng/m^3 einzuhalten ist.

Für den Sonderfall der Korrosionsschutz-Sanierung von Objekten mit PCB-haltigen Beschichtungen steht jedoch nicht die Festlegung eines PCB-Emissionsgrenzwertes im Vordergrund. Es gilt vielmehr, die Emissionen durch die Vorgabe von sehr wirkungsvollen Massnahmen nach dem neuesten Stand der Technik zu begrenzen. Massnahmen, welche dieses Kriterium erfüllen, sind in Kapitel 3.7 zusammengefasst.

Bodenschutz

Früher wurde die Meinung vertreten, Normen für organische Schadstoffe im Boden seien darum nicht nötig, weil es sich praktisch allein um vom Menschen verursachte, teils sehr giftige "Mikroschadstoffe" handle, deren blosses Vorhandensein im Boden schon quellenstoppende Massnahmen auslösen müsse.

Inzwischen ist deutlich geworden, dass viele dieser komplexen organischen Verbindungen auch in der Natur selbst vorkommen; Dioxine und PAK können beispielsweise in Rauchgasen von Busch- und Waldbränden nachgewiesen werden. In Anlehnung an diese Hintergrundbelastung können daher vorsorgliche Richtwerte festgelegt werden. Andererseits ist eine deutliche Belastung einzelner Böden mit organischen Schadstoffen wegen vom Menschen verursachter Emissionen nachgewiesen, so dass sich auch Prüf- und Sanierungswerte zur Abwehr gesundheitlicher Gefahren für Menschen, Tiere und Pflanzen rechtfertigen lassen.

Anders als bei den anorganischen sind bei den organischen Schadstoffen wissenschaftliche Grundlagen zur objektiv gesicherten Festlegung von Richt-, Prüf- und Sanierungswerten nur spärlich vorhanden. Somit bleibt meist nur die Möglichkeit, für organische Schadstoffe, die im Bodenschutz nachweislich eine Rolle spielen, vorsorgliche bzw. die Gesundheit von Menschen und Tieren schützende Qualitätsziele zu definieren. Umso wichtiger ist deshalb ein harmonisiertes Vorgehen bei der Behandlung praktischer Belastungsfälle im Vollzug.

Normen für PCDD/F und PCB

Gestützt auch auf ausländische Erfahrungen wurden in die "Verordnung über Belastungen des Bodens" (VBBo vom 1. Juli 1998) Normen für **polychlorierte Dibenzo-*p*-Dioxine und polychlorierte Dibenzofurane** (PCDD/F), polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und **polychlorierte Biphenyle** (PCB) aufgenommen. Andere bodenrelevante organische Mikroschadstoffgruppen stehen zur Zeit nicht zur Diskussion. Die Normen im **Anhang 2 der VBBo** sind gestützt auf gesicherte wissenschaftliche Grundlagen, auf emissions- und immissionsseitig gemessene Gehalte sowie auf in- und ausländische Vollzugserfahrungen festgelegt worden.

Bei den **polychlorierten Biphenylen** wurde auf einen Richtwert verzichtet, weil alle gesetzlich möglichen Massnahmen zum Quellenstopp bereits erlassen worden sind (PCB-Verbot in Giftgesetzgebung und in StoV). Es bleibt demzufolge nur ein Bedarf nach Beurteilungsgrundlagen im Sinne von Prüf- und Sanierungswerten für allenfalls bereits bestehende Belastungen des Bodens. Berücksichtigt werden dabei nur die 7 ökotoxisch relevanten Isomere aus der Vielzahl von PCB-Verbindungen (IUPAC-Nummern gemäss Ballschmiter). Es handelt sich um jene Leitsubstanzen, welche vom "Institute for Reference Materials and Measurements" (IRMM) bezeichnet worden sind.

Folgende Gehalte an Mikroschadstoffen können in den Schweizer Böden als **normale Hintergrundgehalte** gelten:

- **PCB** (Summe der 7 IUPAC-Isomere): < 0,005 mg/kg Boden.

Gewässerschutz

In der Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975 ist für die Ableitung von PCB-haltigen Abwässern kein Grenzwert festgelegt. PCB fällt unter die Ziffer 50 "lipophile, schwerflüchtige organische Chlorverbindungen" im Anhang der Verordnung. Als Qualitätsziel für Fliessgewässer und Flussstaue ist ein Wert von 0.005 mg Cl/l vorgegeben. Dieser Wert ist aus heutiger Sicht viel zu hoch, er müsste wesentlich tiefer angesetzt werden.

Für die allfällige Ableitung von PCB-haltigen Abwässern wird in den Anforderungen an Einleitungen in Gewässer festgelegt, dass die Kantone von Fall zu Fall, im Einvernehmen mit dem AfU (heute BUWAL), Bedingungen festlegen können.

Aufgrund der seit 1975 gewonnenen Erfahrungen und den vorliegenden Kenntnissen über das Verhalten von PCB in der Umwelt, muss die Ableitung von PCB-haltigen Abwässern sowohl in ein Gewässer als auch in eine Kanalisation heute verboten werden. Fallen PCB-haltige Abwässer an, so sind diese als Sonderabfälle zu entsorgen.

Umweltgefährdende Stoffe

Die polychlorierten Biphenyle (PCB) bilden eine Stoffgruppe, die sich durch besonders hohe Persistenz, Bioakkumulierbarkeit und chronische Toxizität auszeichnet. PCB besitzen zudem ein krebserzeugendes Potential.

Seit Ende 1972 ist die Verwendung von PCB in Publikums- oder gewerblichen Produkten verboten (Art. 9 der "Verordnung über giftige Stoffe" vom 23. Dezember 1971).

Seit Mitte 1988 ist das Herstellen, Einführen, Abgeben oder Verwenden von PCB – ausser zu Forschungszwecken - vollständig verboten (Anhang 3.1 StoV). Eine besondere Regelung gilt lediglich für Kondensatoren und Transformatoren, die PCB enthalten und vor dem 1.9.1986 in Verkehr gebracht worden sind. Diese müssen seit 1987 registriert und gekennzeichnet und bis Ende August 1998 PCB-frei sein (Anhang 4.8 StoV).

Gemäss Umweltschutzgesetz (USG) dürfen Stoffe nicht für Verwendungen in den Verkehr gebracht werden, bei denen sie, ihre Folgeprodukte oder Abfälle bei vorschriftsgemässer Handhabung den Menschen oder seine natürliche Umwelt gefährden können. Der Hersteller oder der Importeur führt zu diesem Zwecke eine Selbstkontrolle durch (Art. 26). Im weiteren kann der Bundesrat insbesondere über Stoffe Vorschriften erlassen, die oder deren Folgeprodukte sich in der Umwelt anreichern können (Art. 29). Die Akkumulierbarkeit eines Stoffes ist also - auch unabhängig von der Verwendungsart - nach USG bereits ein wichtiges Kriterium zum Ergreifen von Massnahmen. Die Hersteller und Importeure sollten deshalb aufgrund der Selbstkontrolle freiwillig auf persistente Stoffe (wie halogenierte organische Verbindungen) verzichten. Nur in wirklich speziellen Fällen dürfen diese in kleinen Mengen zur Anwendung gelangen.

Anh. 4: Vergleich der Grenz- und Richtwerte der wichtigsten Schadstoffe in Korrosionsschutz-systemen:

Quelle	Cd	Pb	Cr(VI)	Zn	PCDD/PCDF	PAK	BaP	PCB
DFG (1998): MAK (mg/m^3) (Einstufung)	- (III 2)	0.1	- (III 2)	-	- (III 2; gilt nur für 2,3,7,8-TCDD)	- (III 2)	- (III 2)	0.70 bzw. 1.1 ① (III 3)
TRGS-901: TRK (mg/m^3)	0.015 bzw. 0.03 ②	-	0.05 bzw. 0.1 ②	-	50 **pg**/m^3	-	0.002 bzw. 0.005 ②	-
LRV:								
EGW (mg/m^3)	0.2	5	1 ③	-	-	-	0.1	-
IGW im Schwebestaub	10 **ng**/m^3	1 µg/m^3	-	-	-	-	-	-
im Staubniederschlag	2 µg/m^2·d	-	-	400 µg/m^2·d	-	-	-	-
VBBo:								
Richtwert (Totalgehalt, mg/kg TS ④)	0.8	50	50 ⑥	150	5 **ng** TEQ/kg TS ④	1	0.2	-
Prüfwert (Totalgehalt, mg/kg TS ④ je nach Nutzungsart ⑤)	2 bzw. 10	200 bzw. 300	-	-	20 **ng** TEQ/kg TS ④	10 bzw. 20	1 bzw. 2	0.1 bzw. 0.2
Sanierungswert (Totalgehalt, mg/kg TS, je nach Nutzungsart ⑤)	20 bzw. 30	1000 bzw. 2000	-	2000	100 bzw. 1000 **ng** TEQ/kg TS	100	10	1 bzw. 3

Erläuterungen:

DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
LRV	Luftreinhalteverordnung
EGW	Emissionsgrenzwert
IGW	Immissionsgrenzwert
VBBo	Verordnung über Belastungen des Bodens
III 2	für den Menschen als krebserzeugend anzusehen (Ergebnisse aus Langzeit-Tierversuchen oder Hinweise aus Tierversuchen und epidemiologische Untersuchungen; bis 1997 als III A2 bezeichnet)
III 3	begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potential (können nicht abschliessend beurteilt und den Klassen III 1 oder III 2 zugeteilt werden; bis 1997 als III B bezeichnet)
①	0.7 mg/m^3 (0.05 ppm) für PCB mit einem Chlorgehalt von 54% (durchschnittlich 5 Cl-Atome); 1.1 mg/m^3 (0.1 ppm) für PCB mit einem Chlorgehalt von 42% (durchschnittlich 3 Cl-Atome)
②	höherer Wert nur für bestimmte Ausnahmefälle
③	Calcium-, Chrom(III)-, Strontium- oder Zinkchromat, angegeben als Cr
④	mg bzw. ng I-TEQ pro kg Trockensubstanz (TS) bei Böden bis 15% Humus; mg bzw. ng I-TEQ pro dm^3 Boden für Böden über 15% Humus
⑤	Nahrungs-, Futterpflanzenanbau, Landwirtschaft, Gartenbau, Kinderspielplätze etc.
⑥	als Cr(III)

Anh. 5: Abtrag PCB-haltiger Altbeschichtungen (Merkblatt)

1. Allgemeines

PCB (Polychlorierte Biphenyle) sind äusserst problematische Stoffe, für die ein begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potential vorliegt (Gruppe III B), die eine hohe chronische Toxizität (Giftklasse 1) aufweisen, die sehr schlecht abbaubar sind und die sich in der Nahrungskette anreichern. Aus diesen Gründen wurde die Verwendung von PCB in den meisten Industriestaaten verboten (CH: 1972 Verbot für PCB in Publikums- und gewerblichen Produkten, 1. September 1986 Verbot für andere Produkte). PCB war zuvor sowohl in geschlossenen Systemen (Transformatoren, Kondensatoren etc.) wie auch in offenen Systemen (Beschichtungen, Dichtungsmassen, Klebstoffe, Schmiermittel etc.) eingesetzt. Im Gegensatz zur klaren Regelung für die Entsorgung von PCB in geschlossenen Systemen fehlt dafür eine einfache Regelung für das Erfassen und die Entsorgung von PCB in offenen Systemen.

2. Vorschriften betreffend PCB-Emissionen und -Entsorgung

Luftreinhalte-Verordnung (LRV)

PCB sind in der MAK-Liste der deutschen Forschungsgemeinschaft als Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugende Wirkung bezeichnet. Einzig mit Blick auf diesen Krebsverdacht wären die Emissionen von PCB gemäss Anhang 1 Ziffer 71 LRV damit nach den Vorschriften für Stoffe der Klasse 1 zu begrenzen. Diese Anforderung ist nun aber offensichtlich auf Stoffe ausgerichtet, deren Gefährdungspotential ausschliesslich oder zumindest überwiegend im Verdacht auf die krebserzeugende Wirkung liegt. Dies ist jedoch bei PCB nicht der Fall. Hier steht das hohe Umweltgefährdungspotential im Vordergrund. PCB gelten wie die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) - infolge ihrer hohen Toxizität, Persistenz und Akkumulierbarkeit sowie aufgrund ihres Verdachts auf krebserzeugende Wirkung als besonders umweltgefährdend. Deshalb kann Anhang 1 Ziffer 71 LRV nicht als abschliessende Regelung der Emissionbegrenzung von PCB verstanden werden. Dies würde der Zielsetzung von USG und LRV widersprechen.

Für Stoffe mit besonders hohem Umweltgefährdungspotential wie PCDD/F und PCB kennt die LRV keine Emissionsgrenzwerte. Es gilt daher für die Vollzugsbehörden, Emissionen solcher Substanzen nach Art. 4 LRV so weit zu begrenzen, als dies technisch und betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar ist, und dabei dem besonderen Umweltgefährdungspotential Rechnung zu tragen.

Als Vergleich kann die in Deutschland geltende Regelung, wonach für PCDD/F bei verschiedenen stationären Anlagen ein Emissions-Zielwert von 0.1 ng/m^3 einzuhalten ist, herangezogen werden.

Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo)

Die geänderte Verordnung über Belastungen des Bodens enthält für PCB (Summe von 7 Kongeneren) folgende Norm-Werte (abhängig von Nutzung):

Prüfwert:	0.1 ppm*	bzw.	0.2 ppm**
Sanierungswert:	1.0 ppm*	bzw.	3.0 ppm**

* bei möglicher oraler Aufnahme z.B. Spielplätze
** Landwirtschaft, Gartenbau

Verordnung über den Verkehr mit Sonderabfällen (VVS)

PCB-haltige Abfälle sind in den Abfallcodes 3060 bis 3063 enthalten:

3060: Mit PCB-verunreinigte Materialien und Geräte.
3061: Geräte, die PCB enthalten
3062: Mit PCB verunreinigtes Erdreich
3063: PCB-haltige Schlämme

Annahmebedingungen von Entsorgungsfirmen

Verschiedene Entsorgungsfirmen haben eine Limite von 10 ppm PCB als Grenzwert für die Annahme von Sandstrahlschutt für die Aufbereitung festgelegt.

3. Vorkommen von PCB in Beschichtungen

PCB wurden in verschiedenen Bindemitteln (Chlorkautschuk, PVC-Copolymere etc.) als Weichmacher eingesetzt.

A.) Chlorkautschuk-Beschichtungen

Allgemeines:

PCB wurden ungefähr zwischen 1945 und 1975 als Weichmacher in Chlorkautschuk-Beschichtungen in verschiedenen Bereichen des Korrosionsschutzes (Kraftwerkbauten, Druckleitungen, Kläranlagen, Schwimmbäder, Brücken etc.) verwendet. Chlorkautschuk-Beschichtungen wurden sowohl als Grund- wie auch als Zwischen- oder Deckschichten mit PCB eingesetzt und mit den wichtigsten Pigmenten kombiniert. Auch Kombinationen mit schwarzen Systemen (Bitumen) waren üblich. Bei verschiedenen Objekten wurden Schäden immer wieder mit Beschichtungen anderer Rezeptur ausgebessert, was zu uneinheitlichen Teilbeschichtungen auf ein und demselben Objekt führen konnte.

Beispiel 1:

Eine mit LK-Mennige (Kunstharz-Chlorkautschuk-Mennige) etwa 1970 beschichtete Druckleitung (Baujahr 1920) wies im Innenanstrich einen PCB-Gehalt von bis zu 43’000 ppm und im Strahlschutt (Einweg-Schmelzkammerschlacke) einen solchen von bis zu 440 ppm auf.(Verdünnung mit Einwegstrahlmittel um ca. Faktor 100).

Beispiel 2:

Die Beschichtungen zweier Masten einer Hochspannungsleitung (Stahl mit Bleimennige) aus dem Jahre 1930 wurden auf PCB untersucht:

Ergebnis:

	PCB-Konzentrationen		
	Mast A	**Mast B**	
Beschichtung	< 10 ppm	291 ppm	(Gesamtgehalt)
Boden unter Mast	4,8 µg/kg	24,2 µg/kg	(nur 7 Kongenere)

Anscheinend wurde PCB oder ein PCB-haltiger Stoff während Reparaturarbeiten einer Beschichtung zugemischt.

Beispiel 3:

Auf einer Brücke (Stahl mit Bleimennige) aus dem Jahre 1937 wurde die Beschichtung an fünf Stellen auf die PCB-Konzentration untersucht.

Resultate: 6 ppm, 12 ppm, 14 ppm, 77'000 ppm, 92'140 ppm PCB

Hier ist anscheinend bei Reparaturarbeiten 1967 örtlich eine Chlorkautschuk-Beschichtung mit PCB als Weichmacher verwendet worden. Der PCB-Gehalt trockener Bleimennige bzw. Zinkstaub-Chlorkautschuk-Farbschichten liegt gemäss Richtrezepturen bei 8-13%.

B.) Beschichtungen auf verzinkter Unterlage

Allgemeines: Auch in Deckbeschichtungen verzinkter Objekte aus dem Zeitraum vor 1974 muss in einzelnen Fällen mit erhöhten PCB-Konzentrationen gerechnet werden.

Beispiel 4:

Bei verzinkten Masten einer Freiluftschaltanlage (Applikation ca. 1962) wurden in der Deckbeschichtung folgende PCB-Konzentrationen festgestellt:

Applikation ca. 1962	410 - 710 ppm
neuere Applikation	1,2 ppm

Wie beim Beispiel 2 wurden wahrscheinlich auch hier der früheren Beschichtung PCB oder PCB-haltige Stoffe zugemischt.

4. Schutzvorkehrungen

Bei Korrosionsschutzarbeiten mit Beschichtungen, die umweltgefährdende Stoffe enthalten, und bei denen emittierende Abtragungsverfahren angewandt werden, gilt das Prinzip der dichten Einhausung. Bei den in den letzten Jahren in der Schweiz ausgeführten Arbeiten mussten aber Verluste von 5 bis 10% der Beschichtung festgestellt werden. Gründe: Eine undichte Einhausung, unsorgfältiger Umgang mit dem Strahlschutt bzw. nachlässiger Abbau der Baustelle. Mit undurchlässiger Einhausung, besseren Abluftreinigungsanlagen, sorgfältigem Umgang mit dem Strahlschutt in geschlossenen Systemen und einem sorgfältigen Abbau der Baustelleneinrichtungen können die Verluste deutlich gesenkt werden. Bei PCB-haltigen Beschichtungen müssen unbedingt die Einhausungen, Filtersysteme und die Fördereinrichtungen für

den Strahlschutt nach der besten verfügbaren Technik ausgeführt werden. Die wirtschaftliche Tragbarkeit hat in solchen Fällen in den Hintergrund zu treten.

5. Entsorgung

PCB-haltiger Abfall sollte möglichst vollständig und unverdünnt bzw. wenig verdünnt erfasst werden und anschliessend thermisch behandelt werden, so dass PCB eliminiert wird.

Bekanntlich stehen beim Korrosionsschutz verschiedene Techniken zur Auswahl: die ökologisch besten produzieren als Abfall lediglich die Beschichtung (z.B. Höchstdruckwasserstrahlen), andere hingegen verdünnen die Beschichtung um den Faktor 20 - 100 mit einem Einweg-Strahlmittel. PCB-haltige Beschichtungen sollten grundsätzlich nur mit Höchstdruckwasserstrahlen oder Mehrwegstrahlmitteln (Korund, Stahl etc.) entfernt werden (Abfall-Code 3060).

Falls eine Beschichtung nur an einzelnen Stellen PCB enthält, müssen diese Teile der Anlage separat erfasst und entsorgt werden, sofern dies technisch machbar ist.

Analytik

Bei der Analyse von PCB in Beschichtungen muss darauf geachtet werden, dass der Gesamtgehalt unter Angabe der einzelnen analysierten Kongeneren anhand von anerkannten Methoden hochgerechnet wird (s. Mitteilung zur Stoffverordnung Nr. 28). Für Bodenanalysen ist in der VBBo definiert, welche sieben Kongeneren zu bestimmen sind.

6. Schlussfolgerungen

- Die Anwesenheit von PCB hat grundsätzlich zur Folge, dass Schutzvorkehrungen, Abtrags- und Sanierungsverfahren und Entsorgung generell nach bester verfügbarer Technik eingesetzt werden müssen (Minimierungsgebot für einen besonders umweltgefährdenden Stoff).
- Chlorkautschuk-Beschichtungen aus dem Zeitraum von 1945 bis 1975 enthalten in vielen Fällen PCB. Auch bei in diesem Zeitraum mit anderen Beschichtungen behandelten oder reparierten Objekten kann PCB stellenweise in erhöhten Konzentrationen auftreten.
- Bei allen Stahlobjekten mit einer Fläche von über 50 m2, die im Zeitraum von 1945 bis 1975 behandelt oder repariert wurden, empfiehlt sich eine vorgängige PCB-Analyse einer Mischprobe der Beschichtung.
- Um eine Vedünnung zu vermeiden, müssen PCB-haltige Beschichtungen grundsätzlich mit Mehrwegstrahlmitteln (z.B. Korund, Stahlschrot, Wasser unter Höchstdruck) oder anderen geeigneten Verfahren (z.B. Trockeneis, mechanischer Abtrag mit Direktabsaugung) entfernt werden.

Anh. 6: Literaturverzeichnis

[1] AfU GL, AfU GR, KIGA ZH; Carbotech AG: Sanierung korrosionsgeschützter Stahlobjekte im Freien,Umweltbelastungen u. Minderungsmassnahmen; Basel, Aug. 1994

[1A] Ahlborg, U.G., Becking, G.C., Birnbaum, L.S., Brouwer, A., Derks, H.J.G.M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J.C., Liem, A.K.D., Safe, S.H., Schlatter, Ch., Waern, F., Younes, M., Yrjänheikki, E.: Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs, Chemosphere 28, 1049-1067, 1994

[2] Bayer AG, Schwindt, Schönborn: Korrosionsschutz im Stahlhoch- und Stahlwasserbau auf gestrahlten und handentrosteten Oberflächen; Leverkusen, 1993

[3] Bayer AG: Pergut, Produkteinformation (RR 5204); Leverkusen, September 1994

[4] Bayer AG: Pergut S 10 und S 90, Produkteinformationen; Leverkusen, Sept. 1991

[5] Bayer AG: Pergut S 10 und S 90, Sicherheitsdatenblätter; Leverkusen, Dez. 1993

[6] Slawyk, W. (Bayer AG, Geschäftsbereich Lackrohstoffe, Stabsstelle Ökologie und Sicherheit): persönliche Mitteilungen

[7] Berset, J. D., Holzer, R.: Determination of coplanar and ortho substituted PCB's in some Sewage Sludges of Switzerland ...; FAC Liebefeld, August 1995

[8] Berset, J. D., Holzer, R.: Distribution of PCB in soils, liquid manure, sewage sludge and compost samples ...; FAC Liebefeld, April 1994

[9] Berset, J. D., Holzer, R.: Erste Ergebnisse zur qualitativen und quantitativen Unter-suchung von PCB und PAH in Hofdüngern; FAC Liebefeld, April 1993

[10] Boersma, E. R. et al: Wirkung von PCB und Dioxinen vor und nach der Geburt auf Wachstum und Entwicklung des Kleinkindes; University of Groningen (NL), 1994

[11] Der Schweizerische Bundesrat: Verordnung über Belastungen des Bodens; Entwurf, Stand 2. September 1997

[12] BUWAL: Erläuterungen zur Verordnung über Belastungen des Bodens; Bern, September 1997

[13] BUWAL: Diffuse Quellen von PCB in der Schweiz; Schriftenreihe Umwelt Nr. 229, Bern, September 1994

[14] BUWAL: Das Ende des Fischotters in der Schweiz; Schriftenreihe Umwelt Nr. 128, Bern, Oktober 1990

[15] BUWAL: Stoffverordnung: Anleitung zur Selbstkontrolle; Bern, April 1989

[16] BUWAL: Schutz vor Umweltschäden durch PCB-haltige Kondensatoren und Transformatoren; Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 90, Bern, Juni 1988

[17] BUWAL: Zur Kontrolle und Entsorgung Polychlorierter Biphenyle in der Schweiz; Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 25, Bern, Mai 1984

[18] BUWAL: PCB und andere halogenierte aromatische Stoffe in kontaminierten Trans-formatoren- und Kondensatorenölen: Analytische Bestimmung und Interpretation der Messresultate; Mitteilung zur Stoffverordnung Nr. 27 , Bern, 1997

[19] De Swart, R. L. et al: Seehunde zeigen Störungen des Immunsystems nach Einnahme von schadstoffhaltigem Fisch; Dep. of Virology, Erasmus University, Rotterdam, 1994

[20] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): MAK- und BAT-Werteliste; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994

[21] De Voogt P., Brinkman, U. A. Th.: Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Kimbrough and Jensen: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphtalens, dibenzodioxins and related products; Elsevier, 1989

[22] Dietrich, D. R.: Schadstoffeffekte in Vögeln; Tox. Inst., Schwerzenbach, 1994

[23] EMPA 162'538: PCB-Gehalt der Altbeschichtung der Bahnhofbrücke Adliswil ZH, Dübendorf 15.5.1996

[24] EMPA 162'839: PCB-Gehalt in einer Chlorkautschuk-Altbeschichtung einer Druck-leitung; Dübendorf 23.4.1996

[25] Fent, K.: Effekte von Umweltschadstoffen auf Fische; EAWAG, Dübendorf 1994

[26] Friege, H., Nagel, R.: Umweltgift PCB; BUND information 21, Freiburg, Juli 1982

[27] GSG: PCB in Kondensatoren, Transformatoren und anderen Elektroanlagen; Weg-leitung für den Vollzug von Anhang 4.8 der Stoffverordnung; Gesellschaft schwei-zerischer Giftinspektoren, Aarau, 1997

[28] Hites, R. A.: Temporal and spatial trends in a long therm study of gas-phase PCB-concentrations near the Grate Lakes; EST 1997, Vol. 31, 1811-1816

[29] Hermatschweiler, P. (W. Mäder AG, Killwangen): persönliche Mitteilungen

[30] Higuchi, K.: PCB Poisoning and Pollution; Kodansha Ltd., Tokyo, 1976

[31] Hoehne, K.: Chlorkautschuk-Lacke; Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 1978

[32] Jacobi, H. W.: Produkte mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und mit polychlorierten Terphenylen (PCT); Müll und Abfallbeseitigung 8596, S. 34-51

[33] Joneck, M., Prinz, R.: PCB- und PAH-Belastung von Böden in industriefernen Regio-nen Bayerns; UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 7, 1995

[34] Kittel, H.: Lehrbuch der Lacke und Bindemittel, Band I, Teile 1-3, W. A. Colomb in der H. Hannemann GmbH, Berlin, 1974

[35] Koch, R., Wagner, B. O.: Umweltchemikalien, Polychlorierte Biphenyle (PCB); VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991

[36] Konietzko, J., Kern, G.: Konietzko, Dupuis - Handbuch der Arbeitsmedizin; 1993

[37] Kuhn, E., Arnet, R.: PCB in Vorschaltgeräten von Fluoreszenzlampen (Entwurf); Kantonales Laboratorium Aargau, Aarau, Juli 1997

[38] Landesanstalt für Ökologie Nordrhein-Westfalen: Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden; Düsseldorf, 1992

[39] Lanfranchi, M. (AfU GR): persönliche Mitteilungen

[40] Neumüller, O. A.: Römpps Chemielexikon; Franck, Stuttgart, 1985

[41] Safe, S., Hutzinger, O.: Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology; Springer, Berlin, 1987

[42] Schlumpf, M., Lichtensteiger, W.: Schadstoffe im Boden, in Vögeln, Fischen, Säugern und Menschen; Überblick; Universität Zürich, Pharmakol. Inst., 1994

[43] Stolz, J., Hurni, B.: Leuchstoffröhren-Entsorgung; Amt für Umweltschutz und Energie Kt. BL, Liestal, Januar 1986

[44] Streit, B.: Lexikon Ökotoxikologie; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992

[45] Tremp, J. et. al.: Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung und des Auswasch-verhaltens von Rückständen aus einer Shredderanlage (RESH); AUE, Kanton Basel-Landschaft, Liestal, Juni 1995

[46] Tremp, J. (AUE BL, USL, StoV): persönliche Mitteilungen

[47] Waid, J. S.: PCBs and the Environment, Vol. I-III; CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986

[48] Wania, F., MacKay, D.: Tracking the distribution of persistent organic pollutants; EST 1996, Vol. 30, 390A-396A

[49] WHO: Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls; Environmental Health Criteria 2, Genf, 1976

[50] Wulff, I. (SCE): persönliche Mitteilungen

[51] Wulff, I. (SCE): Liste der Objekte mit PCB-haltigen Chlorkautschukanstrichen im Kanton Wallis; DUS VS, Sion, 1996

[52] Zimmermann, G., Schlatter, Ch.: Polychlorierte Biphenyle; Handbuch der Umweltmedizin, Wichmann, Schlipköter, Fülgraff, ecomed, Landsberg, 11/95