



**Gesellschaft
Deutscher Chemiker**

Beratergremium
für umweltrelevante
Altstoffe (BUA)

Vinylchlorid

(Chlorethen)

BUA-Stoffbericht 35

(März 1989)



CMA 101294

Beratergremium
für umweltrelevante
Altstoffe (BUA)
der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Vinylchlorid

(Chlorethen)

BUA-Stoffbericht 35
(März 1989)



Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Vorsitzender:

Prof. Dr. E. Bayer, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Mitglieder:

Prof. Dr. K. Ballschmiter, Abteilung Analytische Chemie der Universität Ulm

Dr. B. Broecker, HOECHST AG, Abteilung Umweltchemikalien/Verbrauchersicherheit,
Frankfurt am Main

Prof. Dr. O. Fränze, Geographisches Institut der Universität Kiel

Prof. Dr. F. H. Frimmel, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität
Karlsruhe

Prof. Dr. H.-P. Gelbke, BASF AG, Toxikologie, Ludwigshafen a. Rh.

Prof. Dr. H. Greim, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Neuherberg

Dr. W. G. Haltrich, BASF AG, Emissionsüberwachung und Ökologie, Ludwigshafen a. Rh.

Frau Dr. B. Hamburger, BAYER AG, LE Umweltschutz/AWALU, Leverkusen

Prof. Dr. D. Kayser, Bundesgesundheitsamt, Berlin

Priv.-Doz. Dr. Dr. W. Mücke, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und
Umweltfragen, München

Prof. Dr. P. Müller, Institut für Biogeographie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Dr. H.-G. Nösl, HENKEL KGaA, Leitstelle Umwelt- und Verbraucherschutz, Düsseldorf

Prof. Dr. E. Offhaus, Umweltbundesamt, Berlin

Dr. U. Schlottmann, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit,
Bonn

Prof. Dr. M. Uppenbrink, Umweltbundesamt Berlin

Gäste:

Dr. H. W. Kraus, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit,
Bonn

Dr. J. Oberhansberg, BG Chemie, Heidelberg

Dr. B. O. Wagner, Umweltbundesamt, Berlin

Unter Mitarbeit von:

Priv.-Doz. Dr. J. Ahlers, Umweltbundesamt, Berlin

Dr. S. Austin, Hüls AG, Marl

Dr. B. v. Bülow, Hüls AG, Marl

Dipl.-Chem. S. Ettel, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Frau Dr. K. Grein, Umweltbundesamt, Berlin

Frau Dr. I. Mangelsdorf, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH,
Neuherberg

Dr. P. Mürmann, Hüls AG, Marl

Dr. N. Scholz, Hüls AG, Marl

Frau Dr. H. Sterzl, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, Neuherberg

Dr. D. Vogel, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Frau L. Weis, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Dr. H.-J. Wiegand, Hüls AG, Marl

Zuständig bei der GDCh-Geschäftsstelle:

Dr. H. Behret, GDCh, Frankfurt am Main

Vinylchlorid

(Chlorethen)

BUA-Stoffbericht 35 (März 1989)

herausgegeben vom Beratergremium
für umweltrelevante Altstoffe (BUA)
der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Dr. H. Behret
Gesellschaft Deutscher Chemiker
Postfach 900440
D-6000 Frankfurt am Main 90

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek
Vinylchlorid. (Chlorethen) / hrsg. vom Beratergremium für Umweltrelevante
Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker. — (März 1989). —
Weinheim, Basel (Schweiz); Cambridge, New York, NY: VCH, 1989
(BUA-Stoffbericht, 35)
ISBN 3-527-28017-0
NE: Gesellschaft Deutscher Chemiker / Beratergremium
für Umweltrelevante Altstoffe: BUA-Stoffbericht

ISSN 0179-2601

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1989

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.
Druck und Bindung: Krebs-Gehlen Druckerei, D-6944 Hemsbach
Printed in the Federal Republic of Germany

Vertrieb:
VCH Verlagsgesellschaft, Postfach 101161, D-6940 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)
Schweiz: VCH Verlags-AG, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)
United Kingdom und Irland: VCH Publishers (UK) Ltd., 8 Wellington Court, Wellington Street,
Cambridge CB 1 1HW (England)
USA und Canada: VCH Publishers, Suite 909, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

CMA 101298

Vorwort

Das „Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe“ (BUA) wurde im Mai 1982 im Einvernehmen zwischen Bundesregierung, Wissenschaft und chemischer Industrie bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) eingerichtet. Die paritätische Besetzung des BUA – mit einer Stimme Übergewicht für die Wissenschaft – sowie die Ansiedelung bei der international geachteten Gesellschaft Deutscher Chemiker bot nach übereinstimmender Auffassung die Gewähr für eine sachbezogene Arbeit nach wissenschaftlichen Grundsätzen.

Im Sinne von § 4 Abs. 6 Chemikaliengesetz ist es Aufgabe dieses Sachverständigengremiums, die Bundesregierung bei der Auswahl und Überprüfung Alter Stoffe unter dem Gesichtspunkt der Umweltrelevanz zu beraten. Die Prüfung und Bewertung darf ausschließlich nach wissenschaftlichen Kriterien erfolgen.

Aus der Vielzahl Alter Stoffe (ca. 100 000 innerhalb der Europäischen Gemeinschaft) ist eine Auswahl unter streng qualitativen Gesichtspunkten nicht möglich. Daher mußte ein pragmatischer Ansatz gefunden werden, um mit den begrenzten vorhandenen Daten eine Auswahl vornehmen zu können. Dies ist durch die Erarbeitung eines Auswahlverfahrens für umweltrelevant erscheinende Chemikalien geschehen, das zu bisher zwei Listen von 60 bzw. 75 Stoffen geführt hat. Die zur Bewertung dieser Stoffe notwendigen Daten werden gesammelt, kritisch gewichtet und als fortlaufende Serie von Stoffberichten publiziert. Das BUA spricht zu jedem Stoff Empfehlungen aus, in denen zum Ausdruck kommt, welche Untersuchungen zur Bewertung noch notwendig erscheinen.

Das Beratergremium hofft, daß diese Berichte den verantwortlichen und zuständigen Stellen eine wesentliche Entscheidungshilfe bei der Veranlassung notwendiger Maßnahmen sind.

Tübingen,
im Dezember 1987

Prof. Dr. E. Bayer,
Vorsitzender des BUA

Inhalt

Summary and Conclusions	XI
-------------------------------	----

Recommendations	XVII
-----------------------	------

Vinylchlorid (Chlorethen)

1. Chemie des Chlorethens (Vinylchlorids)	1
1.1 Chemische Identität	1
1.2 Zusammensetzung des technischen Produkts	2
1.3 Chemische Eigenschaften	3
2. Physikalische Eigenschaften	5
3. Analytik	8
3.1 Analyse von Rein-VC	8
3.2 Bestimmung in Luft	8
3.2.1 Atemluftüberwachung	8
3.2.2 Außenluft	9
3.3 Bestimmung in Wasser	9
3.4 Bestimmung in Boden, Sediment und biologischem Material	10
4. Eintrag in die Umwelt bei Herstellung, Verarbeitung, Anwendung und Abfallbeseitigung	11
4.1 Herstellungsverfahren	11
4.2 Hersteller, Produktionsmenge, Export, Import	13
4.3 Verwendung	14
4.4 Eintrag durch Abwasser	15
4.4.1 Eintrag bei der Herstellung von VC	15
4.4.2 Eintrag bei der Polymerisation zu PVC	17
4.5 Eintrag durch Abluft	17
4.5.1 Eintrag bei der Herstellung von VC	18
4.5.2 Eintrag bei der Polymerisation zu PVC	19
4.5.3 Eintrag durch die Verwendung von PVC	21
4.5.3.1 Restmonomer-Gehalte der verschiedenen PVC-Typen	21
4.5.3.2 Restmonomer-Gehalte in PVC-Fertigprodukten	21
4.5.3.3 Eintrag in die Luft bei der Verarbeitung von PVC	22
4.5.4 Eintrag in die Luft bei der Verarbeitung zu 1,1,2-Trichlorethan und der Herstellung von 1,1,1-Trichlorethan	22
4.6 Eintrag durch Abfälle und deren Behandlung	22
4.6.1 VC-Bildung bei der thermischen Behandlung chlorhaltiger Verbindungen bzw. PVC	24
4.7 Sonstige Quellen	24
5. Vorkommen in der Umwelt	25
5.1 Atmosphäre	25
5.1.1 Konzentrationen am Arbeitsplatz	27
5.2 Hydrosphäre	27
5.3 Geosphäre	28

5.4	Biosphäre	29
5.5	Natürliche Quellen	29
6.	Verhalten in der Umwelt	30
6.1	Transformation, Abbau und Abbauprodukte	30
6.1.1	Biologischer Abbau	30
6.1.2	Hydrolytischer Abbau	31
6.1.3	Photochemischer Abbau	31
6.2	Akkumulation	32
6.2.1	Bioakkumulation	32
6.2.2	Geoakkumulation	33
6.3	Verteilungsverhalten und Transportvorgänge in und zwischen den Umweltkompartimenten	33
6.3.1	Henry-Konstante	33
6.3.2	Bodensorptionskoeffizienten	33
6.3.3	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient	34
6.4	Verbleib in der Umwelt	34
7.	Ökotoxizität	35
7.1	Wirkungen auf aquatische Lebewesen	35
7.1.1	Mikroorganismen	35
7.1.2	Pflanzen	35
7.1.3	Invertebraten	35
7.1.4	Vertebraten	36
7.2	Wirkungen auf terrestrische Lebewesen	36
7.2.1	Mikroorganismen	36
7.2.2	Pflanzen	37
7.2.3	Invertebraten	37
7.2.4	Vertebraten	37
7.3	Wirkungen auf Ökosysteme	37
8.	Toxizität bei Warmblütern	38
8.1	Allgemeiner Wirkungscharakter	38
8.2	Wirkungsmechanismus	39
8.3	Toxikokinetik und Metabolismus	39
8.4	Akute und subakute Toxizität	48
8.5	Haut- und Schleimhautverträglichkeit	49
8.6	Sensibilisierende Wirkung	49
8.7	Subchronische und chronische Toxizität	49
8.8	Mutagenität	50
8.9	Kanzerogenität	61
8.10	Reproduktionstoxizität	74
8.11	Wirkungen auf das Immunsystem	74
8.12	Sonstige Wirkungen	75
8.13	Erfahrungen beim Menschen	75
8.13.1	Akute Vergiftungen	77
8.13.2	Chronische Vergiftungen	78
8.13.3	Epidemiologie der Krebserkrankungen	79
9.	Stoffspezifische Regelungen	81
9.1	Gefahrstoffverordnung	81
9.2	MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) und TRGS 900 (Technische Regeln für Gefahrstoffe)	83

9.3	TRGS 100 (Technische Regeln für Gefahrstoffe)	83
9.4	Verordnung zur Begrenzung des Gehaltes an monomerem Vinylchlorid in Bedarfsgegenständen	83
9.5	TA Luft	84
9.6	Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzge- setzes	84
9.7	Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzge- setzes	84
9.8	Wassergefährdungsklasse	85
9.9	Verordnung über wassergefährdende Stoffe bei der Beförderung in Rohr- leitungsanlagen	85
9.10	EG-Richtlinie 76/464/EWG	85
9.11	EG-Richtlinie 78/610/EWG	86
9.12	Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Schutzmaß- nahmen)	86
9.13	Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Vorsorgeunter- suchungen)	86
9.14	Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie	86
9.15	Transportvorschriften	87
9.16	Lagerung, Abfüllung	87
10.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	88
10.1	Ökologischer Aspekt	88
10.1.1	Produktion, Eintrag, Vorkommen und Verteilung in der Umwelt	88
10.1.2	Abbaubarkeit	89
10.1.3	Bioakkumulation	90
10.1.4	Ökotoxische Wirkungen	90
10.2	Toxikologischer Aspekt	91
11.	Empfehlungen	94
11.1	zur Ökologie	94
11.2	zur Toxikologie	94
12.	Literatur	95

BUA Report on Vinyl Chloride

Summary and Conclusions

ECOLOGICAL ASPECTS

Production, entry into, occurrence and distribution in the environment

In the Federal Republic of Germany, the vinyl chloride production sums up to nearly 1.5 million tons in 1987. About 99 % are used for subsequent polymerization to polyvinyl chloride and copolymers. The remainder (about 9,500 - 12,700 tons) is required for the synthesis of 1,1,2-trichloroethane.

For the region of the Federal Republic of Germany, the vinyl chloride discharge into the atmosphere can be estimated to about 330 tons per annum, 9 % of which are due to the monomer production, 91 % are due to the production of polyvinyl chloride. About 4 tons per year are released into the air when processing PVC, owing to its residual monomer content.

The entry of vinyl chloride into waste water can be estimated at 25 - 30 tons in 1987. About 7 % of the amount discharged can be attributed to the production of the monomer itself, whereas about 93 % is associated with the production of polyvinyl chloride. The waste water is treated in biological sewage treatment plants in which vinyl chloride evaporates as a result of its physical properties. Generally, vinyl chloride is not detectable in the effluent.

In surface waters, vinyl chloride can be traced in individual cases only. For the Rhine, maximum concentrations of $1 \mu\text{g l}^{-1}$ have been reported before 1978; in tributaries of the Rhine, maximum concentrations of $5 \mu\text{g l}^{-1}$ of vinyl chloride have been detected.

In the Federal Republic of Germany, vinyl chloride generally cannot be detected in potable waters. Concentrations of up to $1.7 \mu\text{g l}^{-1}$ recorded in isolated cases seem to be due to prolonged exposure times in PVC pipes with an elevated background level of non-polymerized vinyl chloride.

Vinyl chloride forms as an intermediate during the biological breakdown of tetrachloroethane and trichloroethane. In these cases, it can be detected in groundwater and at dumping sites in seeping water and as a gas component.

Recent investigations have revealed vinyl chloride in the atmosphere in concentration ranges from "not detectable" ($< 0.3 \mu\text{g m}^{-3}$) to $15 \mu\text{g m}^{-3}$. 99 percentile values of up to $69 \mu\text{g m}^{-3}$ have been reported.

Due to its physico-chemical properties, vinyl chloride will mainly evaporate into the atmosphere.

Degradation

The abiotic degradation in the atmosphere via photochemical-oxidative reaction most probably forms the main degradation pathway. For this process, the half-life can be calculated at 2.2 to 2.7 days.

Based on available experimental data the half-life of the hydrolytic degradation of vinyl chloride dissolved in water can be estimated to several years.

Biodegradation of vinyl chloride takes place by means of specialized, adapted bacteria.

Bioaccumulation

The bioaccumulation factor ranges from < 10 for fish to 15 - 30 for invertebrates and 40 for algae.

These results indicate a low potential for bioaccumulation and biomagnification.

Ecotoxic effects

Gaseous vinyl chloride displays mutagenic effects towards plant cells, the threshold value is 194 mg m^{-3} .

During anaerobic sewage treatment, a first retardation of gas production can be seen between 5 and $> 64 \text{ mg l}^{-1}$ vinyl chloride.

The 96 h LC_{50} -values for fish lie between 1.1 g l^{-1} and 1.2 g l^{-1} .

The present data on the ecotoxicological properties of VC are limited to the results of laboratory studies. Data obtained by studies in the outdoor environment are not available.

TOXICOLOGICAL ASPECTS

Vinyl chloride depresses the central nervous system. Due to its cardiac side-effects, it has not been used as an anaesthetic. The acute toxicity of vinyl chloride is low; following a 2-hour inhalation exposure, the LC_{50} values were 294 mg l^{-1} for mice, 390 mg l^{-1} for rats, 595 mg l^{-1} for guinea pigs and 295 mg l^{-1} for rabbits. Liquid vinyl chloride causes hypothermia of the skin, which is similar to frost injuries of the second degree. Furthermore, vinyl chloride can cause temporary injury to the eye.

Vinyl chloride is oxidatively metabolized to chloroethylene oxide (chlorooxirane) catalyzed by cytochrome P-450 dependent monooxygenases. Since this reaction is saturable at relatively high concentrations (2.56 mg/l) it is regarded as the limiting step in the metabolism of vinyl chloride. The alkylating potential of chloroethylene oxide towards DNA suggests this metabolite being responsible for the mutagenic and probably also the carcinogenic effects of vinyl chloride. Metabolically unchanged vinyl chloride is almost quantitatively exhaled.

As additional metabolites chloroacetaldehyde, chloroethanol and chloroacetic acid were also identified.

The metabolic formation of chloroethylene oxide per unit of time is 5 - 10 fold higher in rats and mice than in man. This phenomenon can be explained by the higher activity of the monooxygenase system in rodents compared to man.

Vinyl chloride showed mutagenic effects in laboratory animals and in various short-term assays in vitro. The ultimate mutagenic metabolite is chloroethylene oxide (vide supra).

Following inhalation vinyl chloride induced mainly haemangiosarcomas of the liver (primary target organ) in rats, mice and hamsters, with female rats and mice being clearly more susceptible than males. Furthermore liver tumours, extrahepatic angiosarcomas, lung and mammary tumours were observed in rats and mice. The incidence of hepatocellular carcinomas was higher in male animals.

Zymbal gland tumours, neuroblastomas and nephroblastomas were exclusively observed in rats, whereas forestomach tumours were seen in rats and hamsters. In addition some melanomas were histopathologically identified in hamsters.

Following oral application a similar tumour spectrum was observed.

The induction of tumours appeared over a wide dose range. The minimal tumourigenic concentration after inhalation of vinyl chloride was 0.0256 mg l^{-1} in rats, 0.13 mg l^{-1} in mice and 1.28 mg l^{-1} in hamsters. After oral application (vinyl chloride monomer adsorbed on PVC) a minimal effective dose of 1.7 mg kg^{-1} body weight was observed in rats.

Animal experiments gave no evidence of teratogenic effects of vinyl chloride.

Long term occupational vinyl chloride exposure at high concentrations occurring in some workplaces before the 1970's caused haemangiosarcomas of the liver and damage in other organs. The range of diseases observed in man later was collectively called "vinyl chloride disease". The main effects included periportal fibrosis of the liver, changes in the distal vasculature of the hands, manifested by the development of Raynaud's phenomenon, scleroderma or acro-osteolysis.

Since 1975, when the occupational vinyl chloride concentrations were reduced to some ppm, no new cases of the "vinyl chloride disease" have been reported.

A statistical significant correlation between vinyl chloride exposure in the workplaces and the development of angiosarcomas of the liver, a seldomly found tumour in man, has been established.

Since then, occupational exposure has been largely reduced due to technical safety measures. The "Technische Richtkonzentration (TRK-Wert)" in West Germany is now 5 mg m^{-3} (8 mg m^{-3} in existing VC monomer and PVC production plants).

Since the first appearance of the haemangiosarcomas in man, about 140 cases have been observed worldwide until 1988, including 32 cases in West Germany. Single tumours are expected even in the next decade, due to the long latency period and the high vinyl chloride concentrations in workplaces before 1974.

RECOMMENDATIONS

Ecology

Only few data are available regarding ecotoxicological effects of vinyl chloride. Under this aspect, a comprehensive assessment is not possible.

However, due to the physico-chemical properties (rapid evaporation from aqueous sources) vinyl chloride will not accumulate in water. Negative long term effects are thus not to be expected here.

Out of this reason more experiments regarding the ecotoxicology of vinyl chloride do not seem to be appropriate.

Due to its short half life in the atmosphere no additional experiments with gaseous VC are necessary.

Toxicology

The toxicological knowledge acquired to date is regarded as sufficient and therefore no additional testing is recommended.