



Industriechemikalie und Umweltschadstoff

Facharbeit

Dr. Wolfgang Eckrich

©1996

Vervielfältigung dieser Arbeit, auch auszugsweise, bedürfen der Genehmigung des Autors.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	3
Verzeichnis der Abbildungen	4
Einleitung	5
Eigenschaften von PCB	7
Verwendung von PCB	8
Analytische Entwicklung	9
Unfälle mit PCB's	21
Verbreitung in der Umwelt	22
Vorkommen in Luft	23
Vorkommen in Wasser	24
Vorkommen in Böden und Sedimenten	25
Vorkommen in Gebäuden und Innenraumluft	25
Vorkommen in verschiedenen Tierarten	28
Vorkommen im Menschen	30
Toxizität von PCB's	33
Grenz-, Richtwerte, Verordnungen und Empfehlungen	35
Literatur	41

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anzahl der pro Chlorierungsgrad theoretisch möglicher Kongenere	6
Tabelle 2: Handelsnamen von PCB's	6
Tabelle 3: Physikalisch - chemische Eigenschaften von technischem PCB	7
Tabelle 4: Verwendung von polychlorierten Biphenylen	8
Tabelle 5: Ballschmiter Nummerierung	12
Tabelle 6: Zusammensetzung Clophen A 30-60 in %	14
Tabelle 7: SIM-Massen und theoretische Isotopenverhältnisse für PCB ¹²C	19
Tabelle 8: Leitkomponenten zur analytischen Bestimmung von PCB	20
Tabelle 9: Vorkommen in Nahrungsmitteln	29
Tabelle 10: Referenzwerte im Blut der Bevölkerung	32
Tabelle 11: Symptome einer PCB - Vergiftung beim Menschen	33
Tabelle 12: Postulierte TEF-Werte für ausgewählte PCB - Kongenere	34
Tabelle 13: Grenzwerte, Richtwerte, Empfehlungen zum, Schutz des Menschen und der Umwelt durch PCB	38

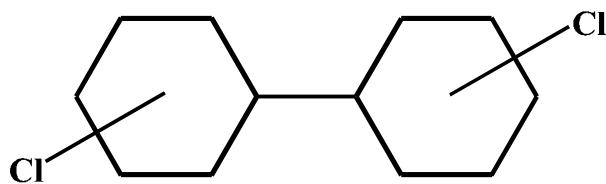
Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Struktur von polychlorierten Biphenylen	5
Abbildung 2: Herstellung von PCB's	5
Abbildung 3: Dünnschichtchromatogramm	9
Abbildung 4: Gaschromatogramm mit gepackten Säulen	10
Abbildung 5: Chromatogramm eines Extraktes von Humanmilch	11
Abbildung 6: Clophen A 30	16
Abbildung 7: Clophen A 50	17
Abbildung 8: Clophen A 60	17
Abbildung 9: Schnittbildzeichnung ECD	18
Abbildung 10: Massenspektrum von Trichlorbiphenyl	19
Abbildung 11: Pyrolytische Umsetzung von Biphenyl zu Dibenzofuran	22
Abbildung 12: PCB's in der Außenluft	23
Abbildung 13: PCB's im Regenwasser	24
Abbildung 14: PCB's im Oberflächenwasser	25
Abbildung 15: PCB's in Dichtungsmassen	26
Abbildung 16: PCB's in Dispersionsfarben	27
Abbildung 17: PCB's in der Raumluft	28
Abbildung 18: Altersabhängigkeit von PCB 153 im Vollblut	31
Abbildung 19: Vorkommen von PCB 153 im Blut der Bevölkerung	32

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle, PCB's, chlorinated biphenyls, chlorobiphenyls, Aroclor, Chlophen u.s.w., Synonyme für komplexe Gemische von chlosubstituierten Biphenylisomere bzw. Kongenere mit der chemischen Zusammensetzung $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ($n = 1$ bis 10), besitzen folgende Struktur:

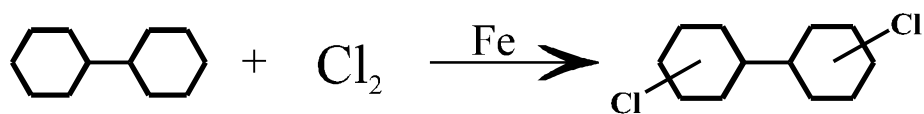
Abbildung 1: Struktur von polychlorierten Biphenylen



Die Erstsynthese dieser Verbindungsgruppe datiert auf 1881 (1). Im Handel erhältlich sind PCB's seit 1929 (2).

Die Herstellung dieser Verbindungsklasse erfolgt durch die Einwirkung von elementarem Chlor auf Biphenyl, katalysiert durch Eisen oder Eisenchlorid (3).

Abbildung 2: Herstellung von PCB's



Das Endprodukt stellt ein schwer trennbares Gemisch von theoretisch 209 Kongenere dar. In den technischen Gemischen liegen jedoch deutlich weniger Verbindungen nebeneinander vor. Nach der Herstellung wurden diese Gemische einer fraktionierten Destillation unterzogen. Die verschiedenen Fraktionen besitzen mittlere Chlorgehalte von 30 - 60 %.

Tabelle 1: Anzahl der pro Chlorierungsgrad theoretisch möglicher Kongenere (3)

Chlorierungsgrad	Molekulargewicht	Zahl der Kongenere	Chlorgehalt %
Monochlorbiphenyle	188,7	3	18,8
Dichlorbiphenyle	223,1	12	31,8
Trichlorbiphenyle	257,6	24	41,3
Tetrachlorbiphenyle	292,0	42	48,6
Pentachlorbiphenyle	326,4	46	54,3
Hexachlorbiphenyle	360,9	42	58,9
Heptachlorbiphenyle	395,3	24	62,8
Octachlorbiphenyle	429,8	12	66,0
Nonachlorbiphenyle	464,2	3	68,7
Decachlorbiphenyl	498,7	1	71,2

Nach diesem Herstellungsverfahren wurden weltweit 1,2 Millionen Tonnen PCB's produziert und unter den verschiedensten Handelsnamen vermarktet.

Tabelle 2: Handelsnamen von PCB's

USA	Arochlor 1242/1254/1260
Deutschland	Chlophen A30, A40, A50, A60
Frankreich	Pyralene
Japan	Kanechlor
weitere Bezeichnungen	Fenchlor Phenochlor Santotherm

Eigenschaften von PCB

Technische PCB's sind farblose bis gelbliche ölige Flüssigkeiten ohne Eigengeruch. Die Viskosität und Dichte nimmt mit steigenden Chlorgehalt zu, wobei gleichzeitig die Wasserlöslichkeit abnimmt. Dichte 1,2 - 1,6 (5).

Der Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient (P_{OW}) steigt mit zunehmendem Chlorgehalt an ($\lg P_{OW} = 4,56$ für Monochlorbiphenyl; $\lg P_{OW} = 9,6$ für Decachlorbiphenyl) (5).

Tabelle 3: Physikalisch - chemische Eigenschaften von technischem PCB (4)

- thermisch stabil; nicht brennbar und nicht entflammbar
 - Siedepunkt zwischen 300 - 450 °C
 - gute Wärmeleitfähigkeit
 - schlechte elektrische Leitfähigkeit
 - geringe Kompressibilität
 - chemisch stabil gegen Säuren und Basen
 - weitgehend resistent gegen Oxidation
 - geringe Flüchtigkeit
 - schlecht wasserlöslich
 - gut löslich in vielen organischen Lösungsmitteln
-

Verwendung von PCB

Aufgrund dieser chemischen und physikalischen Eigenschaften war der Einsatz dieser neuen - Verbindungsgruppe erwartungsgemäß sehr vielfältig. Eine Auswahl dieser Einsatzmöglichkeiten zeigt folgende Tabelle.

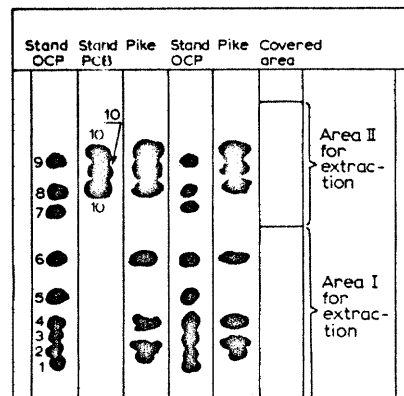
Tabelle 4: Verwendung von polychlorierten Biphenylen (6)

-
- Dielektrika in Kondensatoren
 - Isolier- und Kühlflüssigkeit in Transformatoren und Gleichrichtern
 - Hydraulikflüssigkeit (Hubwerkzeug, Pumpanlagen)
 - Öle für Gasturbinen und Vakuumpumpen
 - Wärmeaustauscherflüssigkeit
 - Weichmacher in Kunststoffen (PVC, Polyethylen, Polystyrol, Polyamide, Kautschuk, Polyurethanschaumstoffe)
 - Schneidöl, Bohröl und Schleifflüssigkeit bei der Metallverarbeitung
 - Schmiermittel (Getriebeöle, Hochdruckpumpöle, Schraubenfette)
 - Immersionsöl für Mikroskopie
 - Feuerhemmende Imprägniermittel in der Elektroindustrie
 - Weichmacher von Kunststoffen, Lacken und Harzen
 - Bestandteil von Antifoulingfarben (Fensteranstriche, Schiffs- und Siloanstriche)
 - Zusätze von Kittten, Wachsen, Asphaltmaterial, Chlorkautschuk und Klebstoffen
 - Weichmacher für dauerelastische Dichtungsmassen im Hochbau
 - Beschichtungsmittel für Transparent- und Kopierpapier
 - Zusätze in Nagellack und Textilien
 - Staubbindemittel auf freiem Feld
 - Pestizid - Zusatz
-

Analytische Entwicklung

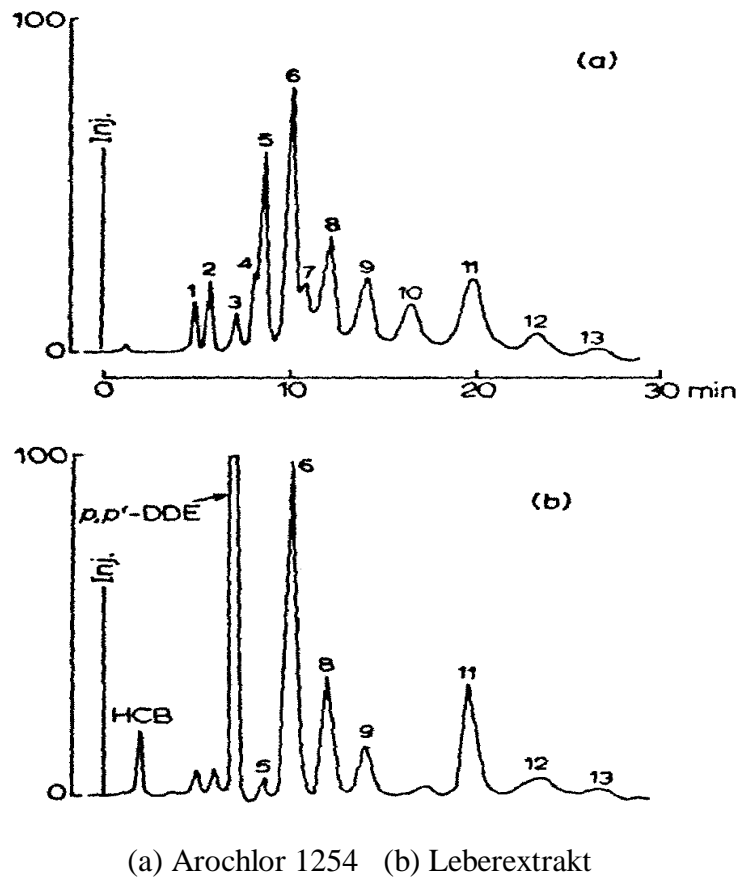
Die Analytik der PCB - Handelsprodukte in der Herstellungsindustrie beschränkte sich lange Zeit auf Siedebereich, Viskositätsmessungen, UV- und IR - Spektroskopie sowie der Dünnschichtchromatographie

Abbildung 3: Dünnschichtchromatogramm (52)



Nr.10 = PCB's

Die ersten Anfänge der gaschromatographischen Trennung erwiesen sich als extrem schwierig. Die damaligen Trennsäulen, üblicherweise gepackte Säulen von 1 - 2 Metern Länge, verfügten nicht über die notwendigen Trennzahlen, um derartige komplexe Gemische aufzutrennen. Übliche Standardchromatographen trennten Clophen A 60 in 5 - 6 Peaks auf, optimierte Geräte etwas mehr. Besonders in realen Proben fällt die ungenügende Trennleistung besonders auf.

Abbildung 4: Gaschromatogramm mit gepackten Säulen (52)

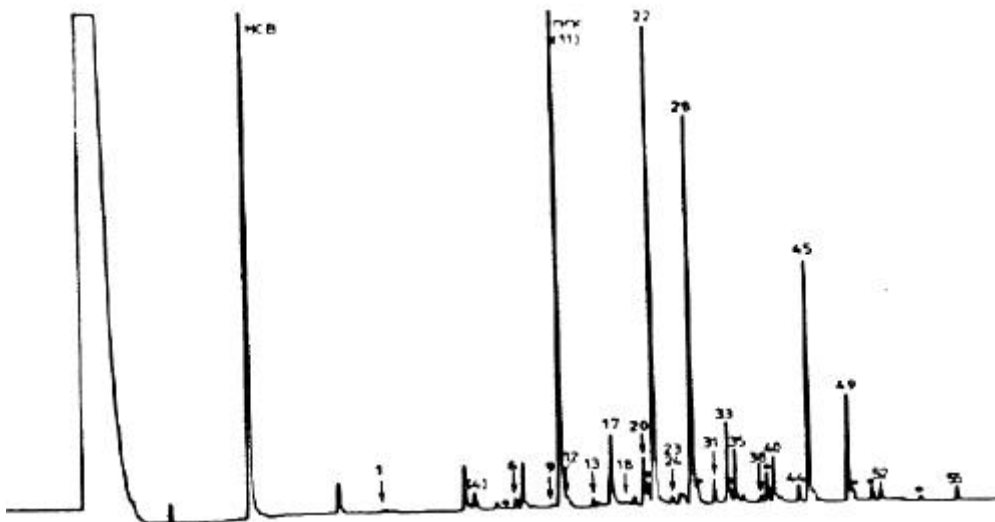
Das damalige Wissen um die chemischen und physikalischen Eigenschaften der PCB's gaben keinen Anlaß, sich über mögliche Freisetzungen in die Umwelt und deren weiteren Verbleib Gedanken zu machen oder Untersuchungen anzustrengen.

Mehr zufällig fand S. Jensen (7) diese Verbindungen, bei der analytischen Suche nach DDT, im Muskelfleisch von 200 Hechten aus verschiedenen Teilen von Schweden, gesammelt 1944.

Von diesem Zeitpunkt an wurde in den analytischen Zentren der westlichen Welt verstärkt nach diesen Verbindungen gesucht. Risebrough (8) berichtet, daß PCB's die Hauptkomponenten der Chlororganikas in Umweltproben darstellen. Gefunden wurden diese Verbindungen auch in Wildtieren aus Großbritannien (9) und Canada (10 - 12). Ebenso in Fischen, Muscheln und Vögeln aus dem Rhein und den Niederländischen Küstengebieten (13) sowie Meereslebewesen und Wildtieren aus Schweden, England und den USA (14, 8, 11, 15). Nachgewiesen wurden PCB's auch in menschlichem Fettgewebe (16), in Proben aus Muttermilch (17) und in Lebensmitteln (18).

Den Durchbruch in dem analytischen Nachweis brachte die Einführung von Dünnschichtkapillarsäulen in der Gaschromatographie. Schulte und Acker (19) beschrieben in dieser Arbeit nicht nur die Herstellung derartiger Kapillarsäulen, sondern auch hochauflösende Chromatogramme von PCB's. Die Nummerierung der PCB's erfolgte bei Schulte nach der jeweiligen Elutionszeit der Kongenere von der Trennsäule.

Abbildung 5: Chromatogramm eines Extraktes von Humanmilch (19)



1980 veröffentlichte Ballschmiter einen Vorschlag zur systematischen Durchnummerierung aller PCB - Kongenere (20). Diese Nummerierung wurde von der Wissenschaft gerne aufgenommen, um die doch relativ umständliche Genfer Nomenklatur zu umgehen.

Tabelle 5: Ballschmitter Nummerierung

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

53	2,2',5,6'	106	2,3,3',4,5	159	2,3,3',4,5,5'		
----	-----------	-----	------------	-----	---------------	--	--

1983 war es wiederum Schulte (21), welcher als erster Analytiker eine Arbeit zur Zusammensetzung technischer PCB - Gemische veröffentlichte. Diese Arbeit wurde von Eckrich 1984 weiter vervollständigt (22).

Tabelle 6: Zusammensetzung Clophen A 30-60 in % (23, 19)

Nr. nach (20)	überlagert mit Nr. nach (20)	Clophen A 30	Clophen A 40	Clophen A 50	Clophen A 60
4	10	5,04			
5	8	0,1		0,02	
6		1,48			
7	9	0,14			
8	5	9,98		1,58	
9	7	0,4			
10	4	0,16			
14	19	0,01			
15	17	2,56			
16	32	3,85	1,10	0,60	
17	15	5,14			
18		12,34	14,62	5,68	
19	14	1,26			
20		6,73	2,66	1,34	
22		3,67	1,39	0,66	
24		0,84			
26	34	0,88			
28		8,27	4,04	1,58	
29		1,14	0,44	0,35	
31		7,4			
32	16	2,06	0,59	0,32	
34	26	0,88			
36		0,28			
37	42	0,75	0,65	0,14	
40		0,54	1,03		
41	64	2,00	4,37	1,05	
42	37	2,01	1,73	0,38	
44		2,03	5,30	2,15	0,07
47		0,86	0,67		
49	69	1,72	3,55	1,17	
52		2,24	6,37	4,38	0,69
54		0,06			
60	89	1,48			
62		0,50			
64	41	0,07	0,15	0,04	
66	91	1,78		7,7	
67		0,11			
69	49	0,16	0,33	0,11	
70		1,84	4,93	2,81	0,09
74		1,00	2,47	0,79	
77		0,10	0,43	1,06	0,05
79	101	0,02	0,09	0,04	0,03
84	92	0,17			
85		0,25			

Nr. nach (20)	überlagert mit Nr. nach (20)	Clophen A 30	Clophen A 40	Clophen A 50	Clophen A 60
87	119	0,33			1,08
89	60	1,48			
90		0,10	1,15	2,44	1,11
91	66	1,78			
92	84	0,17			
95		0,49		4,86	3,77
97		0,23	1,31	2,21	0,30
99		0,24	1,32	2,27	0,18
101	79	0,58	2,53	6,20	5,20
106	149/144/118	0,80			
108					0,03
110				7,2	
118	149/144/106	0,80			1,31
119	87	0,33			1,08
128	163			0,10	0,96
129				0,20	0,35
130					0,48
131					0,13
132	146		2,05	4,46	3,08
134				0,30	0,59
135	147				1,78
136		0,62		0,50	1,59
137				0,07	
138			0,34	5,79	11,50
141	179			1,06	3,05
143					0,14
144	149/106/118	0,80			9,39
146	132			1,92	1,64
147	135	0,02			0,70
149	144/106/118	0,80			9,39
151		0,02		0,96	2,87
153			0,23	4,11	9,88
156	177			0,32	0,91
159					0,44
160					0,17
163	128			0,33	3,26
165					0,55
170					3,70
172					0,66
173	174				3,64
174	173				1,74
177	156			0,43	1,08
178					0,66
179	141			0,38	1,09
180				1,58	6,98
185				0,10	0,36
187				0,49	1,92
195					0,44
196					0,17
198					0,69
200					0,11
201					1,06

202				0,23
-----	--	--	--	------

Abbildung 6: Clophen A 30

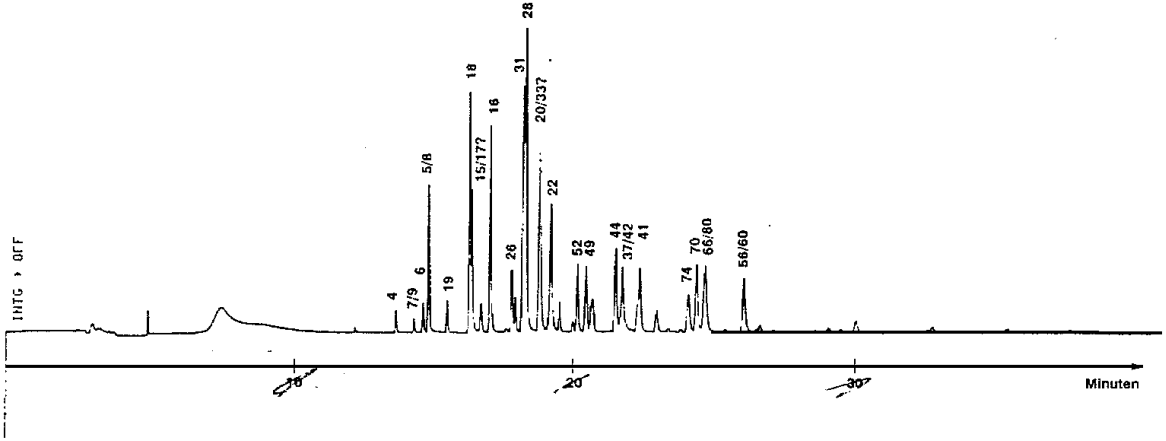


Abbildung 7: Clophen A 40

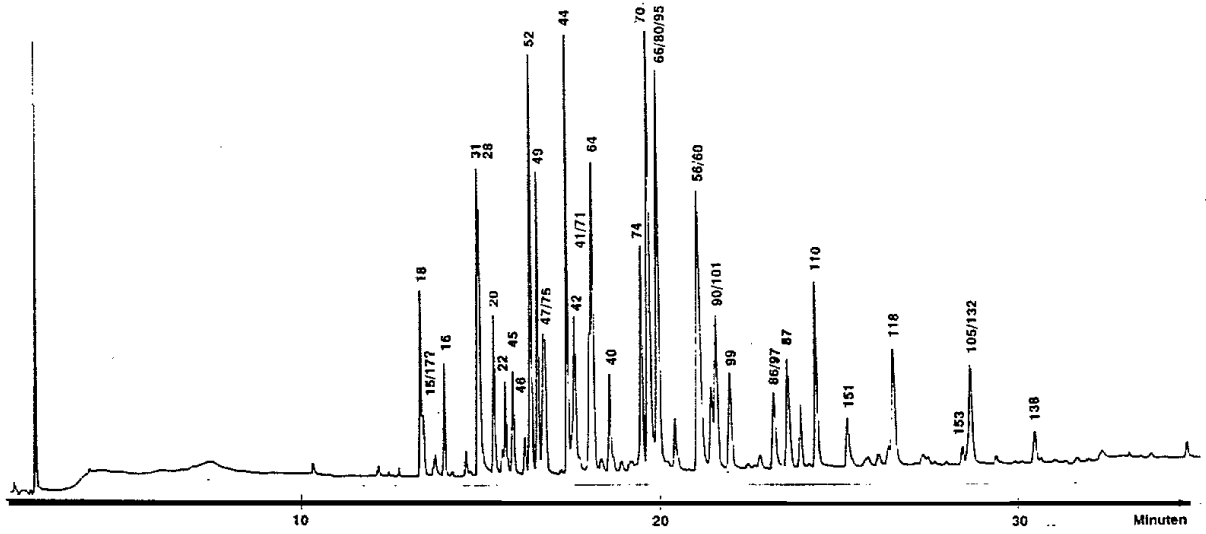


Abbildung 8: Clophen A 50

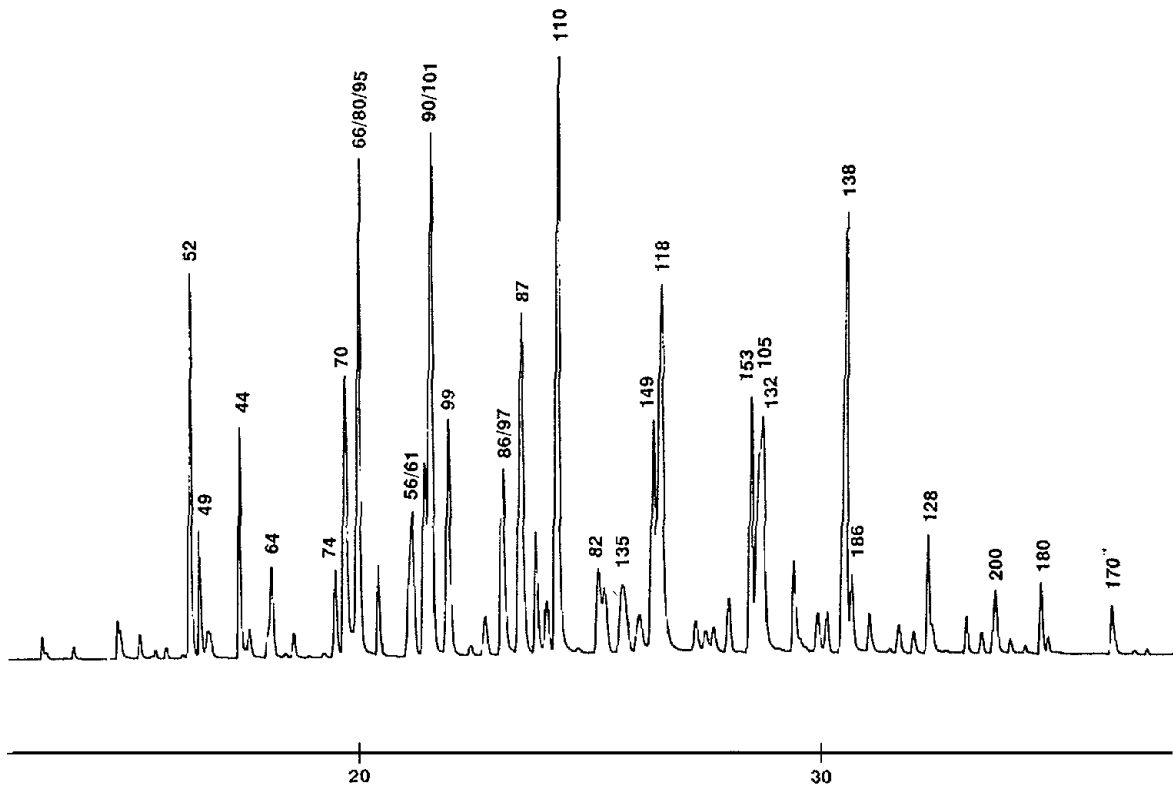
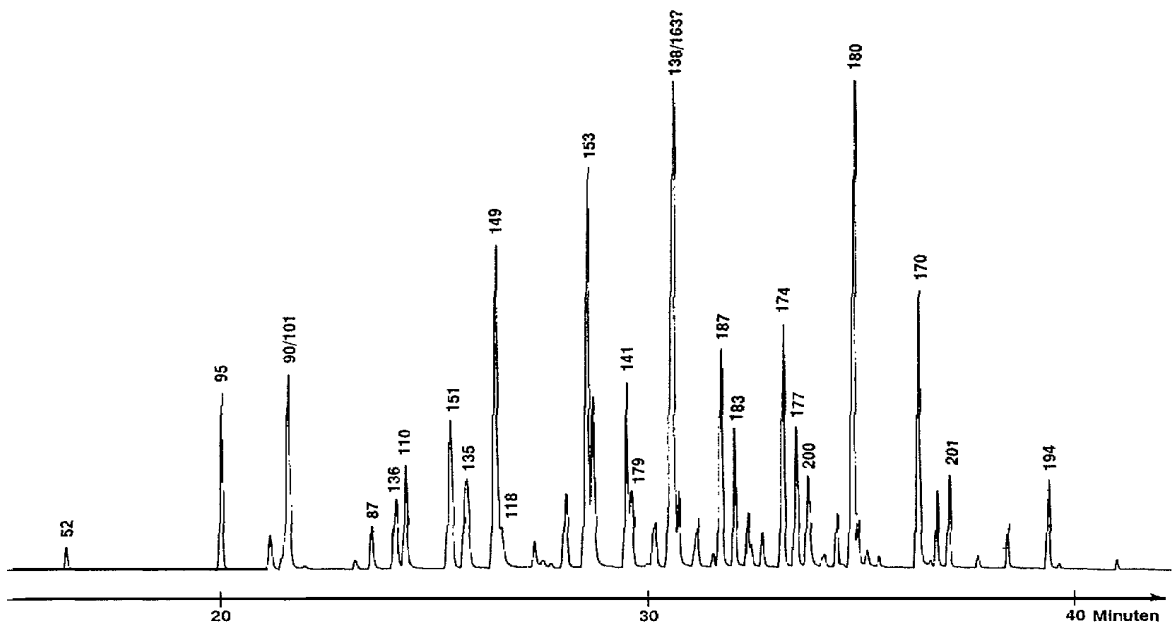


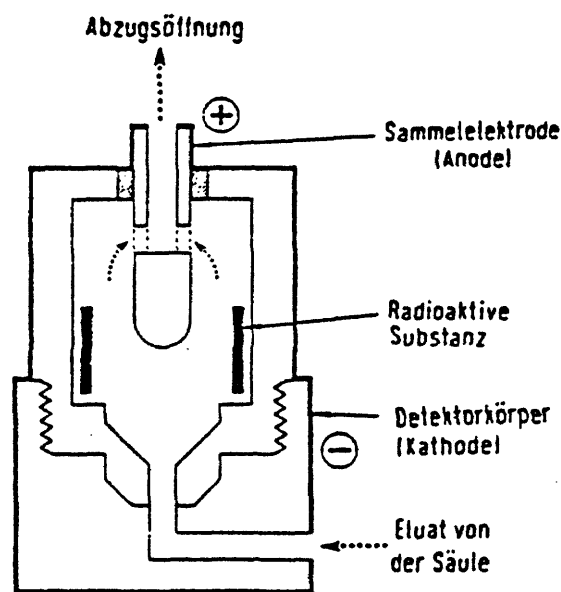
Abbildung 9: Clophen A 60



Bei allen Untersuchungen mit hochauflösender Gaschromatographie war es lange Zeit üblich, als Detektor einen Elektroneneinfangdetektor (ECD) zu verwenden.

In diesem Detektor befindet sich eine radioaktiv beschichtete Metallfolie mit zunächst Tritium als Strahlenquelle, welche in späteren Entwicklungen durch ^{63}Ni abgelöst wurde. Durch die Betastrahlung der Quelle wird das Trägergas der Trennsäule ionisiert, die entstehenden Elektronen über eine angelegte Gleichspannung am Eingang und am Ende des Detektors zur Anode beschleunigt und der resultierende Strom der Elektronen verstärkt und gemessen. Wird nun in die Detektorkammer über die Kapillarsäule eine halogenorganische Verbindung eingebracht, so fangen diese Halogene einen Teil der Elektronen ab. Dadurch kommt es zu einer Verminderung des Stromflusses gegenüber dem Ruhezustand des Detektors. Ein Peak wird registriert und auf einem Schreiber aufgezeichnet.

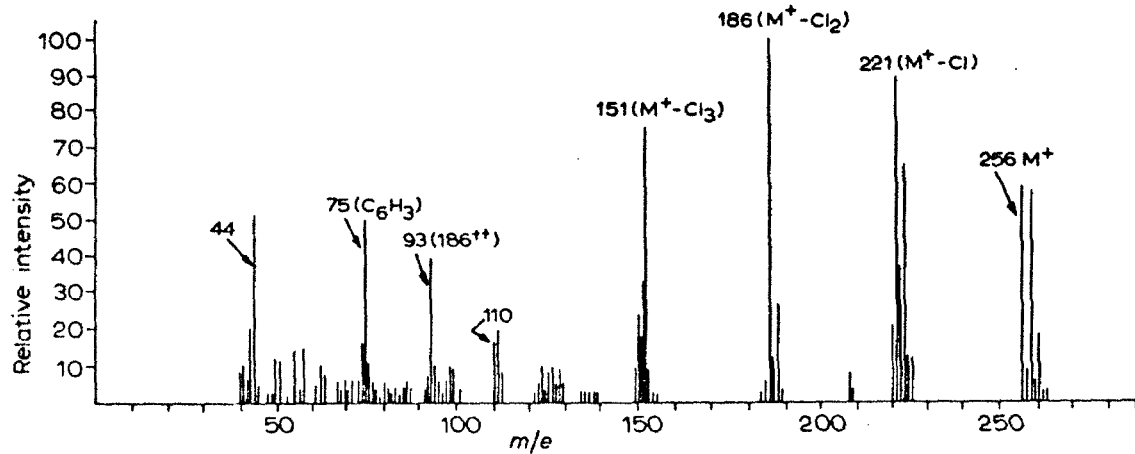
Abbildung 10: Schnittbildzeichnung ECD



Dieser Detektor ist für chlorhaltige Verbindungen sehr empfindlich und zeigt schnelle Ansprechzeiten. Erst mit der Entwicklung von kleinen, preiswerten Massenspektrometern wurde es möglich, die Identität einer Verbindung neben der Quantifizierung bei Routineuntersuchungen einzusetzen.

Ein typisches Massenfragmentogramm einer PCB - Kongenere zeigt folgendes Bild.

Abbildung 11: Massenspektrum von Trichlorbiphenyl



Um die Empfindlichkeit des massenspektrometrischen Detektors zu erhöhen wird heute kein Totalionenstrom aufgezeichnet, sondern lediglich vorher definierte Massen. Dieses Verfahren wird, im Gegensatz zum SCAN-Mode, als SIM-Mode (Singel-Ion-Monitoring) bezeichnet. Für den analytischen Nachweis von PCB's werden heute üblicherweise folgende Massen eingestellt:

Tabelle 7: SIM-Massen und theoretische Isotopenverhältnisse für PCB ^{12}C

Zahl Cl	M+	%	M+2	%	M+4	%	M+6	%
2	222,0	100	224,0	66	226,0	11		
3	256,0	100	258,0	98	260,0	32		
4	289,9	77	291,9	100	293,9	49		
5	323,9	61	325,9	100	327,9	65		
6	357,8	51	359,8	100	361,8	82		
7	391,8	44	393,8	100	395,8	98	397,8	53
8			427,8	88	429,8	100	431,8	65
9			461,7	77	463,7	100	465,7	76
10			495,7	68	497,7	100	499,7	87

Zur Quantifizierung mit dem Massenspektrometer werden den Untersuchungsproben interne Standards zugesetzt. Da man mit dieser Anordnung (GC/MS) massenselektiv arbeitet, bietet sich der Zusatz von ^{13}C - markierten PCB's an. Diese verhalten sich bei der gesamten Analytik wie die nativen ^{12}C -PCB's, sie unterscheiden sich lediglich in der Molmasse.

Dieses analytische Verfahren wird als Isotopenverdünnungsanalyse bezeichnet.

Die Fülle der Einzelverbindungen ließ sehr schnell den Wunsch aufkommen, einen Gesamtgehalt an PCB's zu berechnen. Da jeder Untersucher bald seine eigenen Faktoren für die Hochrechnung einsetzte, sind fast alle alten Daten nicht miteinander vergleichbar. Auch bei der Auswahl der Kongenere hat in der Vergangenheit jedes Labor andere Verbindungen analysiert. Das BGA (Bundesgesundheitsamt) hat daraufhin bereits in den 80er Jahren sechs Verbindungen als Indikatorverbindungen herausgearbeitet. Diese sollten analytisch nachweisbar sein (nicht mit anderen Kongenere überlagert), schlecht abbaufähig sein (in der Nahrungskette angereichert werden) und möglichst Hauptkomponenten der verschiedenen Chlorierungsgrade darstellen. Man einigte sich danach auf die PCB's 28, 52, 101, 138, 153 und 180. Diese Verbindungen wurden von nun an als Leitkomponenten bei der Bestimmung von PCB's herangezogen.

Tabelle 8: Leitkomponenten zur analytischen Bestimmung von PCB

PCB 28	2,4 - 4	Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,5 - 2,5	Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,4,5 - 2,5	Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,3,4 - 2,4,5	Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,4,5 - 2,4,5	Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,3,4,5 - 2,4,5	Heptachlorbiphenyl

Die LAGA (Länder Arbeitsgemeinschaft Abfall) hat nunmehr vorgeschlagen, bei der Untersuchung von Abfällen die Konzentrationen dieser sechs Verbindungen zu addieren und diese Summe mit dem Faktor 5 zu multiplizieren, um einen Summenwert PCB zu erhalten.

Bei mittleren Chlorierungsgraden (A40 + A50) und **biologisch nicht abgebauten Proben**, errechnet sich daraus ein Wert, welcher in etwa der Summe aller PCB's entspricht. Diese Berechnung hat sich bis heute bei Umweltproben durchgesetzt.

Unfälle mit PCB's

Über die Giftigkeit der PCB's machte man sich lange Zeit keine Gedanken. Forschungen zur Toxikologie wurden nicht angestellt. Diese Forschungsdefizite führten 1968 zu einer erschütternden Vergiftungskatastrophe in der kleinen japanischen Stadt Yusho, zu deren Beginn 700 000 Hühner plötzlich einem rätselhaften Tod zum Opfer fielen.

Hektische Spekulationen setzten ein, wo die Ursache wohl zu suchen sei. Die Spur führte zu einer lebensmittelverarbeitenden Fabrik in Yusho. Aus defekten Wärmetauschern der Kühlanlage war die Wärmetauscherflüssigkeit - PCB - ausgelaufen und unbemerkt in einen Tank mit Reisöl gelaufen. Zum Zeitpunkt der Entdeckung des Schadens war jedoch die weitere Katastrophe nicht mehr abwendbar. Große Mengen des Reisöls waren bereits abgefüllt und in den Handel gelangt. Bei über tausend Reisölverbrauchern traten erste Vergiftungserscheinungen auf. Veränderungen an der Haut in Form akneförmiger Pusteln traten auf (Chlorakne), Pigmentveränderungen der Haut, Störungen der Leber-, Milz- und Nierenfunktion folgten (Yusho-Krankheit). Viele Jahre später begannen Krebsgeschwüre im Körper der Betroffenen zu wuchern. In den Monaten nach der Katastrophe kamen 90 % der Babies mit Hautveränderungen als „black Babys“ zur Welt.

Trotz des nun vorliegenden Wissens um die Giftigkeit der PCB's kam es 12 Jahre später in Taiwan zu einem vergleichbaren Unfall mit ebenfalls über 1000 Vergiftungsfällen. Weitere Vergiftungsfälle folgten in Amerika. Glücklicherweise wurden dabei nur Rinder vergiftet. Die dabei auftretenden Krankheitsbilder wurden in der Literatur unter dem Überbegriff „Cattle Disease“ zusammengefaßt.

Ein weiterer Unfall mit ganz neuen Dimensionen ereignete sich im Februar 1981 in Binghampton/USA.

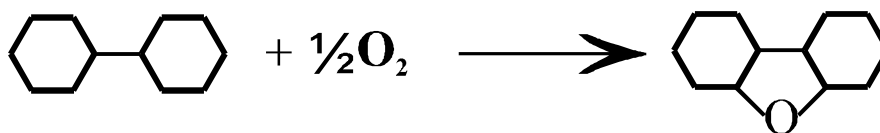
Bei einem Brand in einem 18-geschossigen Bürohochhaus wurde ein Großtransformator, gefüllt mit PCB als Dielektrikum und als Kühlflüssigkeit, beim Brand zerstört und die PCB's großer Hitze ausgesetzt. Als Brandursache wurde ein defekter Schalter eines Transformators im Keller des Gebäudes festgestellt. Dabei liefen ca. 700 Liter Transformator-Kühlflüssigkeit in den Kellerraum. Der Brand beschränkte sich auf den Kellerraum. Der Rauch breitete sich jedoch im ganzen Gebäude aus.

Nach akuten Vergiftungen bei Feuerwehrleuten, aber auch bei den nachfolgenden Aufräumungsarbeiten im Gebäude, wurden viele Personen mit hochtoxischen Brandgasen und Rußen konfrontiert (27).

Aus PCB's waren unter Hitzeeinwirkung große Mengen an hochtoxischen Furanen und Dioxinen entstanden (24). Im Ruß wurden neben 5% PCB's, 2169 ppm PCDF und 20 ppm PCDD nachgewiesen. Weitere Unfälle dieser Art wurden in Europa und Nordamerika bekannt und auf Schadstoffe hin untersucht (25, 26).

Bei allen Störfällen, bei denen PCB-Produkte in Brand gerieten und diese Stoffe infolge eines Umgebungsbrandes zum Teil pyrolytisch zersetzt wurden, wurden polychlorierte Dioxine und Furane gebildet.

Abbildung 12: Pyrolytische Umsetzung von Biphenyl zu Dibenzofuran



Verbreitung in der Umwelt

Durch derartige drastischen Ereignisse wurde die Giftigkeit dieser Verbindungen zwar überdeutlich, eine schleichende Verseuchung der gesamten Biosphäre mit diesen Verbindungen schien jedoch außerhalb des Möglichen zu liegen.

Die zunächst hochgeschätzten Eigenschaften der polychlorierten Biphenyle wurden mit der Zeit immer mehr zum ökologischen Problem. PCB's gehören zu den stabilsten, je großtechnisch erzeugten organischen Stoffen, nicht nur in der Produktion und den Produkten, sondern auch im Abfall, bei der Müllverbrennung, in den Gewässern, den Böden und in allen Lebewesen. Eingang in die Umwelt fanden und finden die PCB's durch Unfälle und Direkteinleitungen in Gewässer und durch die Beseitigung von Müll. In den Müllverbrennungsanlagen werden diese Verbindungen nicht zerstört, sondern verdampfen und kommen über die Abluft in die Atmosphäre. Auch aus den Mülldeponien gelangen die PCB's mit der Zeit entweder in das Grundwasser oder verdunsten gemeinsam mit Wasserdampf und Methan aus den Deponieoberflächen. Über diese beiden Wege, Luft und Wasser, werden die Verbindungen in alle Teile der Welt transportiert.

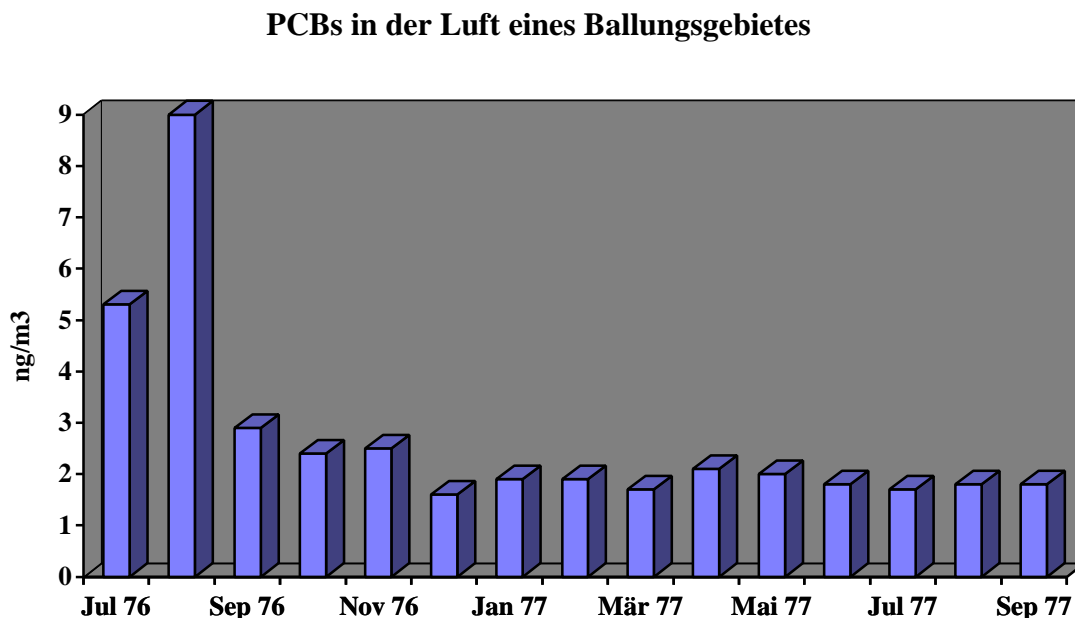
Schlechte Wasserlöslichkeit, sehr gute Fettlöslichkeit bei gleichzeitiger hoher chemischer Inertheit, sind verantwortlich für die Stabilität der PCB's in der Umwelt. Aufgrund der guten Fettlöslichkeit und nur geringen Abbaufähigkeit in lebenden Organismen, reichern sich diese Verbindungen in der Nahrungskette an und erreichen uns, an letzter Stelle der Nahrungskette stehend, mit den höchsten Anreicherungsquoten.

Vorkommen in Luft

In unbelasteter Luft findet man PCB-Konzentrationen um $0,003 \text{ ng/m}^3$. In belasteten Gebieten können diese Konzentrationen bis auf $3,3 \text{ ng/m}^3$ ansteigen (6).

Untersuchungen von Selenka/Eckrich von 1976 zeigen Konzentrationen in der Luft der Bundesrepublik bis zu fast 30 ng/m^3 (28). Diese höheren Konzentrationen beruhen nicht auf einer Zunahme der Luftkonzentrationen, sondern vielmehr auf einer Verbesserung der Analytik. Im Jahresschnitt werden jedoch auch dabei lediglich Konzentrationen von ca. 2 ng PCB/m^3 ermittelt.

Abbildung 13: PCB's in der Außenluft (28)

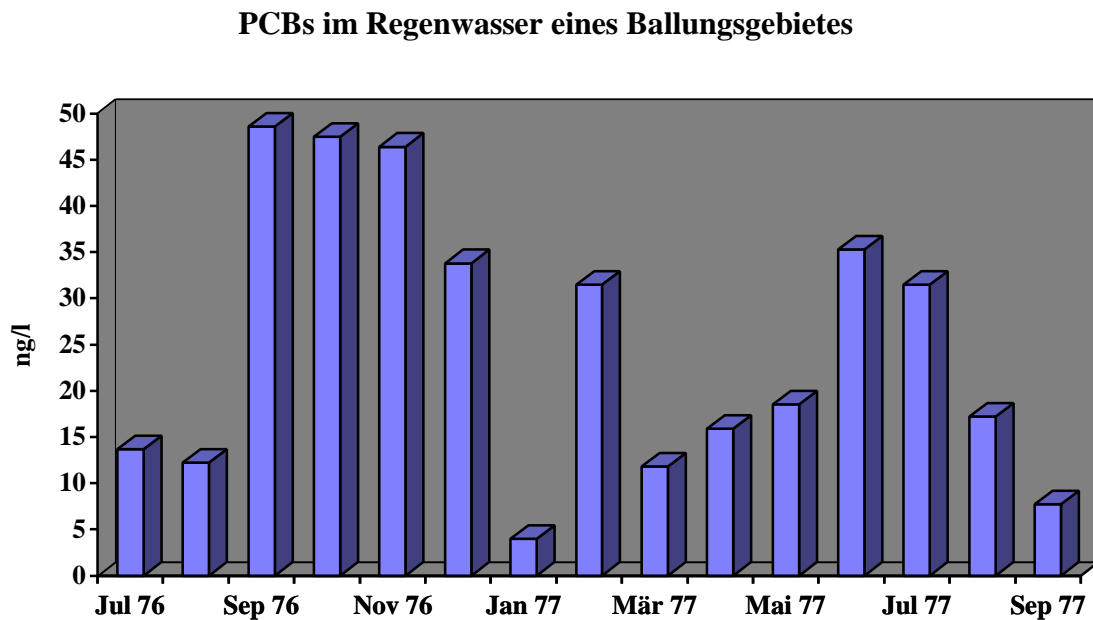


Vorkommen in Wasser

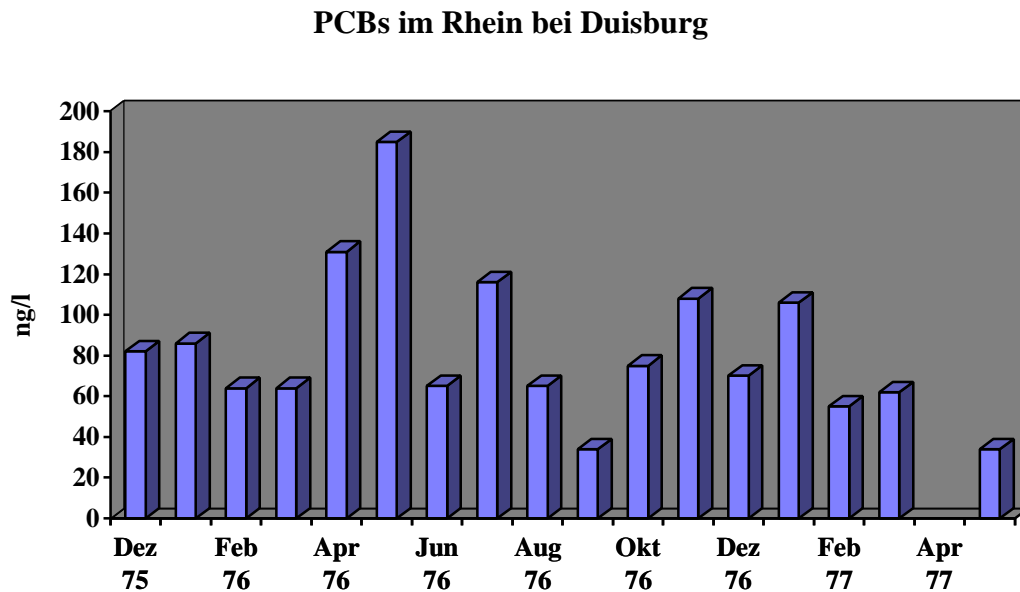
Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von PCB's sind diese in Oberflächengewässern zu etwa 90 % an Schwebstoffe gebunden. In Niederschlägen findet man zwischen 0 und 4 ng PCB/l. Die Belastung von Fließgewässern ist sehr variabel. Meerwasser enthält 0,03 - 1 ng/l Total PCB (4).

Eine Jahresstudie am Hygieneinstitut der Universität Bochum zur Untersuchung von Regenwasser in einem Ballungsgebiet, zeigt Gehalte von 4,0 - 48,6 ng /l Chlophen A60 (30).

Abbildung 14: PCB's im Regenwasser (30)



Aus dem gleichen Institut stammen Untersuchungsergebnisse von PCB's im Rhein, welche auf der folgenden Abbildung dargestellt werden (30).

Abbildung 15: PCB's im Oberflächenwasser (30)

Vorkommen in Böden und Sedimenten

Die Konzentrationen an PCB's in Böden und Sedimenten unterliegen sehr starken lokalen Schwankungen. In üblichen Ackerböden liegen die Gehalte an Einzelkongenere zwischen < 1 und $3 \mu\text{g/kg}$ Trockengewicht. Durch den Einsatz von Klärschlämmen in der Landwirtschaft können die Gehalte an PCB's um mehr als eine Zehnerpotenz ansteigen, da Klärschlämme häufig PCB-Konzentrationen von mehr als 1 mg/kg Trockensubstanz aufweisen (4).

In Sedimenten liegen die Konzentrationen zwischen $0,16$ und $0,59 \text{ mg/kg}$ Trockensubstanz, wobei Spitzenwerte von mehreren Milligramm vorkommen (45).

Vorkommen in Gebäuden und Innenraumluft

Über die Verwendung von PCB's war nach Literatur vieles bekannt, aber bis Ende der 80er Jahre war über PCB's im Innenraum nichts bekannt. Anfang der 90er Jahre wurden erste Untersuchungen von PCB's in Gebäuden durchgeführt. Es handelte sich dabei um ein großes Bürogebäude in Frankfurt, in welchem Raumluftbelastungen bis zu $3 \mu\text{g PCB/m}^3$ gefunden wurden. Die Quelle der Raumluftbelastung war dabei bei undichten Kondensatoren der Deckenbeleuchtung zu suchen. Spätere Untersuchungen in Schulen zeigten ebenfalls hohe

Belastungen in der Raumluft, wobei diesmal die Quellen in den dauerelastischen Dichtungen der Fenster und Dehnungsfugen zu suchen waren. Weitere Quellen in anderen Gebäuden wurden bald aufgespürt. Hohe Konzentrationen wurden in bestimmten Schalldämmplatten gefunden und in einem Einzelfall PCB's in Dispersionsfarben an den Wänden (45).

Die Konzentrationen in den Dichtungsmassen liegen bei belasteten Proben in Bereichen von 10 - 70 % PCB. Bei den Deckenplatten liegen die Konzentrationen zwischen 0,2 und 30 % der Deckfarbe. Die Kongenerenverteilung sind in der Regel bei Fugenmassen und Deckenplatten sehr verschieden. Während bei den Fugenmassen bevorzugt niedrigchloriertes PCB zum Einsatz kamen, liegen bei den Deckenplatten bevorzugt hochchlorierte PCB's vor.

Typische Kongenerenverteilungen bei Dichtungsmassen und Deckenplatten zeigen folgende Abbildungen (45):

Abbildung 16: PCB's in Dichtungsmassen (45)

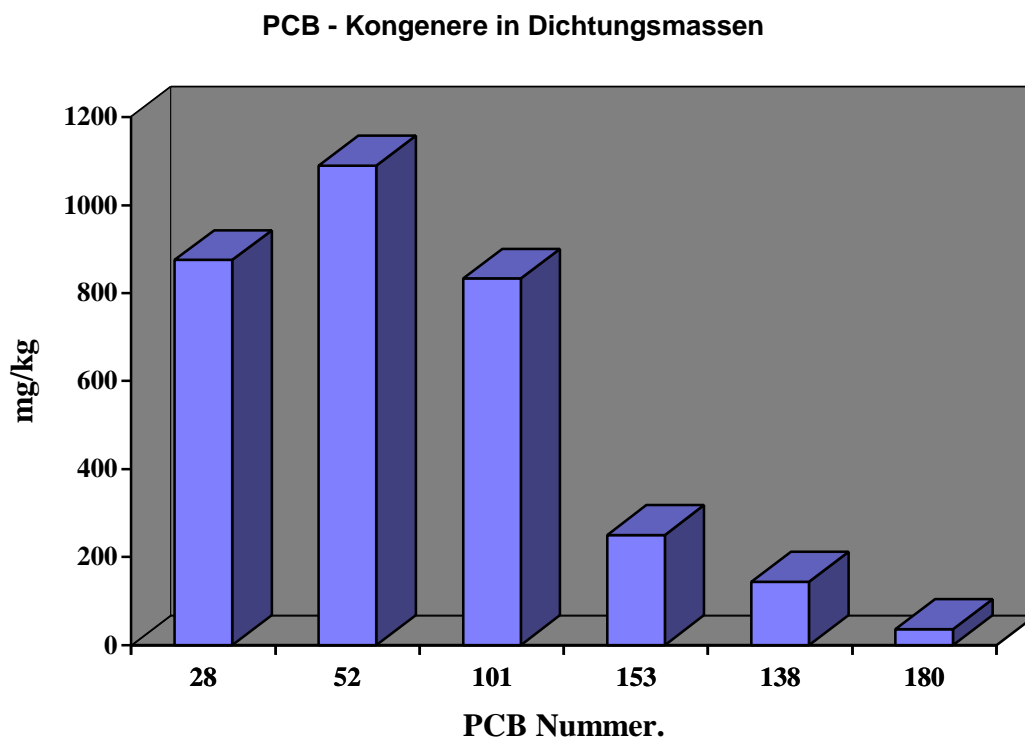
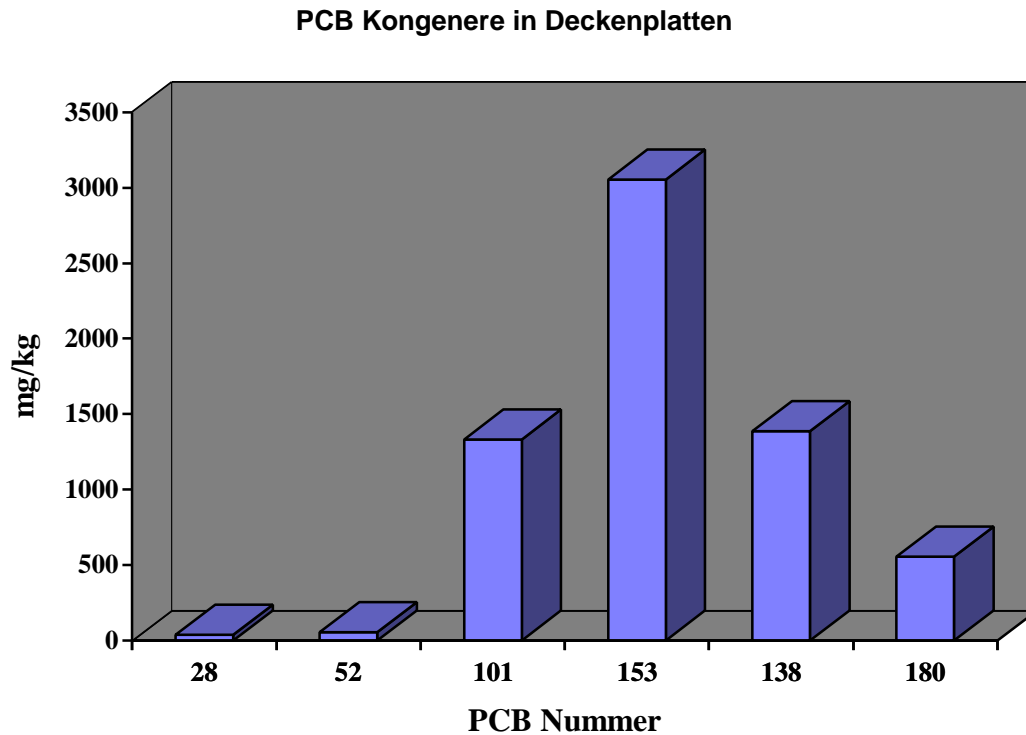
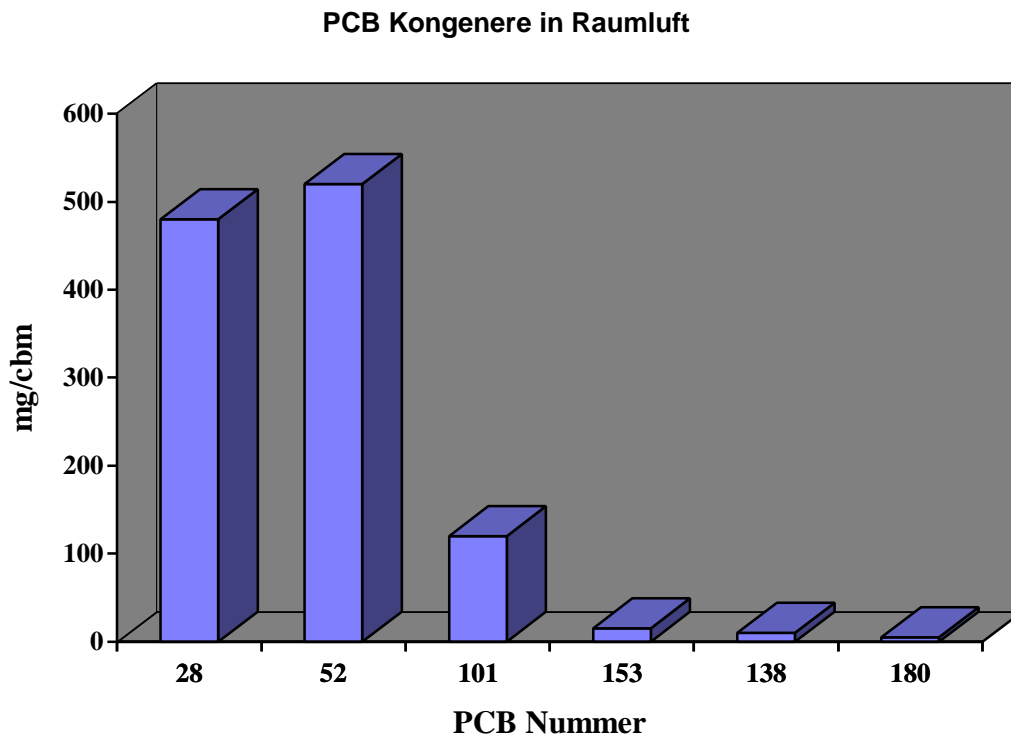


Abbildung 17: PCB's in Dispersionsfarben (45)

Durch den mit steigendem Chlorierungsgrad sinkenden Dampfdruck der PCB's, gibt es beim Verdunsten dieser Verbindungen eine bevorzugte Abdunstungsrate im niedrigchlorierten Bereich. In belasteten Räumen wurden PCB - Konzentrationen bis in Bereiche von 20.000 ng/m³ Raumluft nachgewiesen (45).

Eine typische Verteilung der Kongenere in der Raumluft zeigt folgende Abbildung.

Abbildung 18: PCB's in der Raumluft (45)

Vorkommen in verschiedenen Tierarten

Die PCB-Konzentrationen im Körperfett verschiedener Lebewesen werden durch viele Faktoren bestimmt. So spielen die Nahrungswahl, Vorkommen, Alter und Stellung in der Nahrungskette wichtige Rollen. So wurden in Miesmuscheln aus der Nordsee PCB-Konzentrationen von 0,25-4,1 mg/kg Fett ermittelt (31), Süßwassermuscheln enthalten bis zu 100 mg/kg Fettbasis (32).

Bei Fischen gibt es sehr große Unterschiede in der PCB-Belastung je nach Fischarten. PCB's werden von Plankton zum Fisch, in einem hochbelasteten Gewässer, um den Faktor 13 angereichert (33). In Fischen findet man, je nach Art, Gesamt PCB-Gehalte bis zu 1 mg/kg Filetgewicht, bei einem Fettgehalt von 1 - 15 %. Die höchsten Konzentrationen findet man in den sehr fettreichen Aalen, wobei die Elbaale einen traurigen Rekord erringen.

Bei der nächst höheren Stufe in der Nahrungskette findet man bei fischfressenden Vögeln in der Leber einen PCB-Totalgehalt von bis zu 21 mg/kg Fett (34).

In Eiern von Seeschwalben wurden PCB-Konzentrationen von 2,7-25,9 mg/kg Naßgewicht gefunden (35).

Bei Fischottern findet man Konzentrationen von 2 - 190 mg PCB/kg Fett (36).

Umfangreiche Untersuchungen liegen vor zur Fettbelastung mit PCB's bei Ringelrobben aus der Ostsee (37). Die ermittelten Konzentrationen im Unterhautfettgewebe lagen dabei zwischen 73 und 110 mg/kg.

Tabelle 9: Vorkommen in Nahrungsmitteln (4)

Lebensmittel	tägliche Aufnahme (g/Tag)	PCB-Gehalt (138+153+180) (mg/kg)	PCB-Gehalt Gesamt PCB (mg/kg)	tägliche Aufnahme (138+153+180) (mg/Tag)
Speisefette/Öle	30		0,013	0,098
Brot/Backwaren	166		0,004	0,17
Kartoffeln	108		0,003	0,081
Gemüse	90		0,005	0,11
Obst	66		0,005	0,082
Fleisch	18,7		0,064	0,3
Wurst	18,9		0,062	0,29
Fisch/-produkte	1,8	0,027		0,36
Eier/-produkte	3,9		0,009	0,008
Milch/-produkte	11,1	0,036		0,4
Käse/Quark	5,2	0,022		0,11
Butter	11,7	0,033		0,39
Aufnahme (Erw./70 kg KG)				2,4

Vorkommen im Menschen

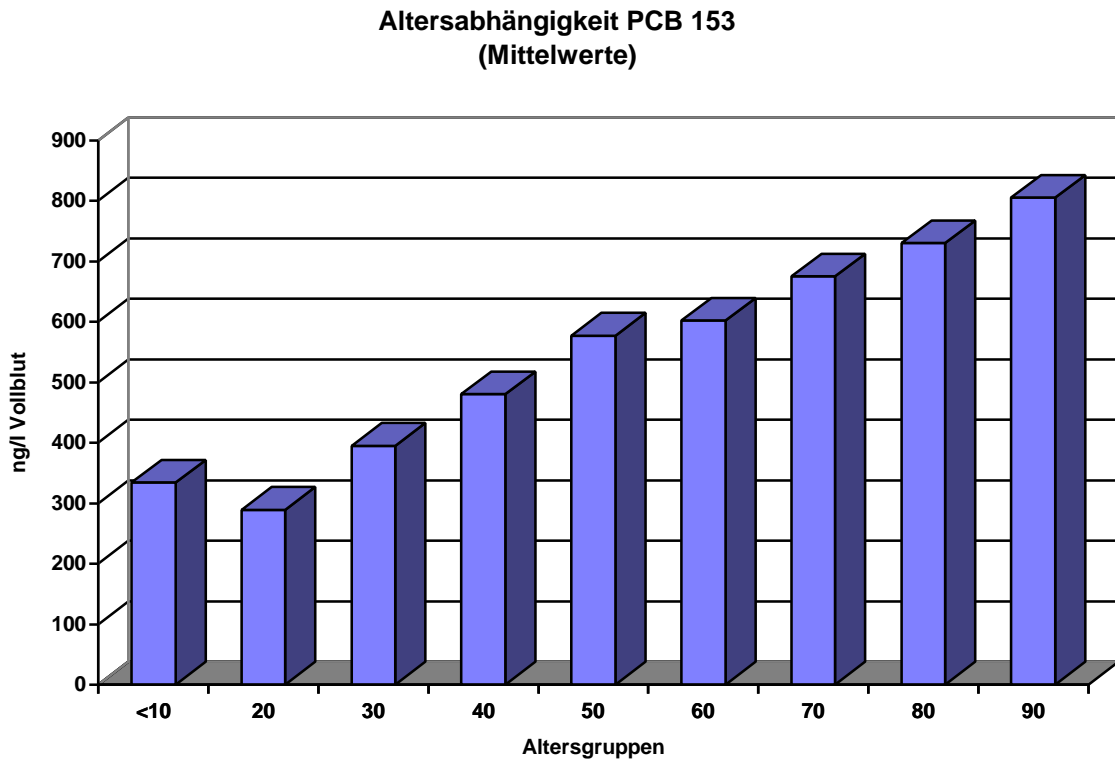
Da wir alle, wie die Konzentrationen in Lebensmitteln deutlich werden lassen, täglich PCB's mit der Nahrung aufnehmen und diese aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften im menschlichen Fett gespeichert werden, stellen sich in unserem Körper bestimmte Gleichgewichtskonzentrationen ein. Diese Gleichgewichtseinstellung hängt von den Faktoren Fett-/Wasserlöslichkeit und der kongenerenspezifischen Metabolisierungsrate ab. Die biologische Halbwertszeit der verschiedenen Kongeneren ist sehr unterschiedlich und bewegt sich in Bereichen von wenigen Stunden bis zu vielen Jahren (4). Generell werden die niederschlorierten Verbindungen besser abgebaut als die höherchlorierten (38, 39, 40). Durch die deutlich schnellere Eliminierungsrate der niedrigchlorierten PCB's 28 und 52, werden diese über die Nahrungskette kaum aufgenommen und im menschlichen Organismus nicht nachgewiesen. Der positive Nachweis dieser beiden Verbindungen im Blut zeigt somit immer eine nicht nahrungsbedingte Aufnahme an.

Die Konzentrationen im Blutserum liegen in der Bevölkerung unter 15 µg/l (41). Im Unterhautfettgewebe wurden Gehalte von 1 - 7 µg/kg gefunden (6, 41). Bei Personen, mit hohem Fischverzehr aus den stark belasteten Gewässern des Ontariosees, wurden Konzentrationen bis zu 366 µg/kg gemessen (42).

Diese Literaturangaben sind durchweg Untersuchungen mit geringen Fallzahlen bzw. Hochrechnungen auf Gesamt-PCB. Da diese Hochrechnungen in der Vergangenheit sehr unterschiedlich gewählt wurden, sind Vergleiche zu heutigen Untersuchungen kaum möglich. Generell ist jedoch in den letzten 10 Jahren eine Abnahme im menschlichen Organismus zu verzeichnen. Nach Untersuchungen des Bundesgesundheitsamtes sollen die PCB-Gehalte im Menschen in den vergangenen 20 Jahren auf 1/10 der früheren Konzentrationen zurückgegangen sein (43).

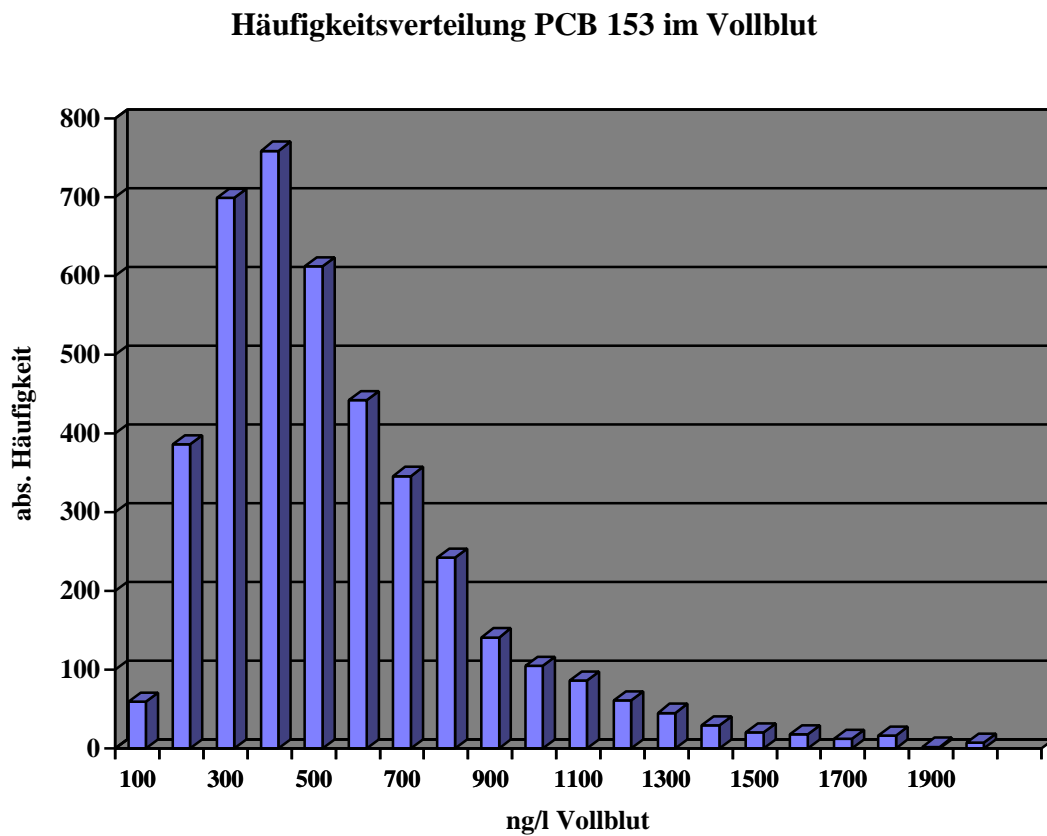
Systematische Untersuchungen zur Belastung der Normalbevölkerung mit PCB's und anderen chlororganischen Verbindungen wurden 1992 veröffentlicht (44).

Weiterführende Arbeiten mit nunmehr über 4500 Blutuntersuchungen zeigen deutliche Altersabhängigkeiten von PCB's im menschlichen Körper zum Lebensalter. Die folgende Abbildung zeigt die Altersabhängigkeit von PCB 153 im Vollblut der Normalbevölkerung (45).

Abbildung 19: Altersabhängigkeit von PCB 153 im Vollblut (45)

Die Spannweite der analysierten Konzentrationen im menschlichen Blut zeigt die Häufigkeitsverteilung in Abbildung 19.

Mit den vorliegenden Datenmengen lassen sich Referenzwerte für jede Altersgruppe berechnen. Diese Referenzwerte besagen, daß 95 % der Bevölkerung im Bereich bis zu dem Referenzwert liegen. Ein Überschreiten des Referenzbereiches zeigt somit lediglich eine Belastungserhöhung gegenüber der nahrungsbedingten Hintergrundbelastung der Normalbevölkerung an, jedoch nicht unbedingt eine toxische Wirkung.

Abbildung 20: Vorkommen von PCB 153 im Blut der Bevölkerung (45)

Folgende Referenzwerte werden demnächst veröffentlicht (45).

Tabelle 10: Referenzwerte im Blut der Bevölkerung

Alter (Jahre)	PCB 28 (ng/l)	PCB 52 (ng/l)	PCB 101 (ng/l)	PCB 138 (ng/l)	PCB 153 (ng/l)	PCB 180 (ng/l)
bis 10	< 10	< 10	80	480	570	220
11-20	< 10	< 10	80	430	510	215
21-30	< 10	< 10	80	580	730	280
31-40	< 10	< 10	80	680	850	350
41-50	< 10	< 10	80	800	1000	440
51-60	< 10	< 10	80	860	1100	490
61-70	< 10	< 10	80	940	1200	525
> 70	< 10	< 10	80	940	1150	450

Toxizität von PCB's

Die umfangreichsten Untersuchungen zur akuten Toxizität von PCB's liegen aus Japan vor. Bei über 10 000 Personen, welche versehentlich über Reisöl mit PCB's belastet wurden, liegen Dokumentationen vor. Die Aufnahmemengen dieser Personen lag bei ca. 200 - 800 mg PCB. Auf folgender Tabelle sind die Symptome dieser Patienten zusammengestellt.

Tabelle 11: Symptome einer PCB - Vergiftung beim Menschen (46)(47)

-
- Chlorakne und andere dermale Veränderungen
 - Hyperpigmentierung einzelner Hautpartien
 - Haarausfall
 - Verdickung und Verfärbung der Nägel
 - Schädigung der Augen
 - Müdigkeit, Schwäche, Kopfschmerzen, Übelkeit
 - Respiratorische Probleme
 - Leberschädigung
 - Fortpflanzungsstörungen
 - Immunologische Effekte
-

Die akute Toxizität der technischen PCB - Gemische ist relativ gering. Die Abschätzung des Risikos für den Menschen ist jedoch schwierig, da aus Tierversuchen kein eindeutiger no adverse effect level (NOAEL) und somit auch kein ADI-Wert (acceptable daily intake) abgeleitet werden kann. Bei 2-Jahres-Studien mit PCB-Mischungen an Hunden und Ratten wurde ein NOAEL von 0,25 mg/kg Körpergewicht und Tag ermittelt. Bei einem Sicherheitsfaktor von 100 würde dies für den Menschen ein ADI-Wert von 3 µg/kg Körpergewicht ergeben (4).

Chronische Verabreichung verschiedener PCB-Gemische bei Ratte und Maus, führten zu Veränderungen der Leber bis hin zu Leberkrebs.

Derzeit ist davon auszugehen, daß hohe Dosen PCB zu Leberschäden führen können. Daher wurden PCB's von der MAK-Kommission als krebsverdächtig (III B) eingestuft (48).

Alle durchgeführten Versuche zu Erbgutveränderungen durch PCB's verliefen negativ.

Untersuchungen zur Immuntoxizität zeigen Veränderungen am Thymus, Knochenmark und der Milz. Diese Untersuchungen zeigen somit deutliche zelluläre Immundefekte (4).

Insgesamt ist es sehr schwierig, komplexe Gemische toxikologisch zu beurteilen. Für eine ähnliche Gruppe, die polychlorierten Dioxine und Furane, wurden von SAFE sogenannte TEF's (Toxische Equivalents Faktoren) eingeführt.

Unter den Dioxinen und Furanen gelten die Isomere mit 2,3,7,8-Stellung der Chloratome im Molekül als die toxischsten der Reihe und zählen generell zu den giftigsten synthetischen Substanzen die jemals untersucht worden sind.

Die höchste Giftigkeit wird dabei dem 2,3,7,8-TCDD zugeschrieben und mit dem Faktor 1 bewertet und alle anderen Verbindungen an dieser Substanz gemessen. Somit erhält man eine relative biologische Toxizität einer Einzelverbindung bezogen auf 2,3,7,8-TCDD.

Dieses Konzept wird heute generell für Dioxine und Furane anerkannt.

Auf der gleichen Basis wurden auch TEQ's für PCB's herausgearbeitet (49, 50, 51).

Tabelle 12: Postulierte TEF-Werte für ausgewählte PCB - Kongenere (2,3,7,8-TCDD = 1)

PCB Nummer	TEF nach SAFE	TEF Nordic Risk Assessment
126	0,1	0,1
169	0,05	0,01
77	0,01	0,0005
105	0,001	0,0001
114	0,0002	0,0005
118	0,0001	0,0001
123	0,00005	0,0001
156	0,0004	0,0005
157	0,0003	0,0005
167	0,001	0,000001
189	0,001	0,0001
170	0,0002	0,0001
180	0,0002	0,00001

Diese Faktoren erscheinen zunächst als sehr klein. Berücksichtigt man jedoch die Konzentrationen dieser Verbindungen im Menschen gegenüber den Dioxinen und Furanen, so ist ein Faktor von 1000 - 10 000 zu verzeichnen. Damit lägen die Toxizitäten der PCB's im menschlichen Körperfett höher als die der Dioxine und Furane.

In Deutschland werden diese Faktoren für PCB's derzeit nicht eingeführt (43).

Grenz-, Richtwerte, Verordnungen und Empfehlungen

Mit dem Wissen um die globale Verbreitung und Anreicherung, wurde die Herstellung, Verwendung, Entsorgung und die Höchstmengen von PCB's in den verschiedenen Medien hart geregelt. Mit der PCB-Verbotsverordnung von 1989 wurde die Herstellung, der Handel und die Verwendung von PCB's verboten. Aufgrund der Wichtigkeit dieser Verordnung und den weitreichenden Konsequenzen, wird diese Verordnung in vollem Textumfang wiedergegeben.

Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung) vom 18.Juli 1989

Auf Grund des §14 Abs. 2 Nr. 1, des §17 Abs. 1 Satz 1 Nr. 1 sowie des §25 des Chemikaliengesetzes vom 16. September 1980, geändert durch das Gesetz vom 15. September 1986, und des §37 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vom 15. März 1974 verordnet die Bundesregierung:

§1 Anwendungsbereich.

(1) Diese Verordnung gilt für folgende Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse:

1. trichlorierte und höher chlorierte Biphenyle (PCB),
2. polychlorierte Terphenyle (PCT),
3. Zubereitungen mit insgesamt mehr als 50 mg/kg PCB oder PCT,
4. Erzeugnisse, die Stoffe nach Nr. 1 oder Nr. 2 oder Zubereitungen nach Nr. 3 enthalten,
5. Zubereitungen und Erzeugnisse, bei denen der Verdacht besteht, daß sie unter Nr. 3 oder Nr. 4 fallen, so lange bis das Gegenteil bewiesen ist,
6. Erzeugnisse, die Vinylchlorid (Chlorethen) als Treibgas für Aerosole enthalten.

(2) Hiervon ausgenommen sind die in §2 Abs. 1 des Chemikaliengesetzes genannten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse.

§2 Verbot der Herstellung des Inverkehrbringens und des Verwendens

Es ist verboten, die in §1 genannten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse gewerbsmäßig, im Rahmen sonstiger wirtschaftlicher Unternehmungen oder sonst unter Beschäftigung von Arbeitnehmern herzustellen, in den Verkehr zu bringen oder zu verwenden.

§3 Ausnahmen

(1) Ausgenommen vom dem Verbot nach §2 sind:

1. das Inverkehrbringen zur Durchführung unter zollamtlicher Überwachung, soweit die Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nicht im Geltungsbereich dieser Verordnung bearbeitet oder verarbeitet werden,
2. das Inverkehrbringen und die Verwendung von in §1 Abs. 1 Nr. 1 bis 5 genannten Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen zum Zweck der ordnungsgemäßen Abfallentsorgung oder der thermischen Verwertung in einer nach §6 oder §15 des Bundesimmissionsschutzgesetzes genehmigten oder nach §7 des Abfallgesetzes planfestgestellten Anlage,
3. die vorübergehende außerbetriebliche Überlassung von Transformatoren zum ausschließlichen Zweck der Instandhaltung oder der Beförderung sowie der Neubefüllung gemäß Absatz 2,
4. die Verwendung einschließlich der innerbetrieblichen Instandhaltung der beim Inkrafttreten der Verordnung in Verkehr gebrachten
 - a) Kondensatoren mit mehr als 1 Liter PCB-haltiger Flüssigkeit längstens bis zum 31. Dez. 1993,
 - b) Erzeugnisse nach §1 Abs. 1 Nr. 4 bis zu ihrer Außerbetriebnahme, längstens bis zum 31. Dezember 1999,
5. die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung zu Forschungs-, Entwicklungs- oder Analysezwecken,
6. das Mischen gleicher Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse nach §1, sofern es nicht dem Wiederauffüllen von Erzeugnissen dient, die PCB oder PCT enthalten.

Die zuständige Behörde kann die Frist nach Satz 1 Nr. 4 Buchstabe b für einen begrenzten Zeitraum durch Verwaltungsakt verlängern, soweit eine gesicherte Entsorgung nicht gewährleistet ist. Die zuständige Behörde kann auf Antrag die Frist nach Satz 2 aus wichtigem Grund verlängern, wenn hierdurch der Zweck der Verordnung nicht gefährdet wird.

(2) Ausgenommen von dem Verbot der Verwendung nach §2 ist die einmalige Neubefüllung von PCB- oder PCT-kontaminierten Transformatoren mit Ölen, die kein PCB oder PCT enthalten, wenn

- a) die PCB-Konzentration in der auszutauschenden Ölfüllung einen Wert von 2000 mg/kg nicht überschreitet,
- b) die PCB-Konzentration der Ölfüllung nach der Neubefüllung auch nach einer Betriebszeit von 6 Monaten den Grenzwert nach §1 nicht überschreiten wird.

(3) Die zuständige Behörde kann auf Antrag für einen Zeitraum von bis zu zwei Jahren Ausnahmen von den Verboten des Inverkehrbringens und der Verwendung nach §2 zulassen, sofern die in §1 Abs. 1 Nr. 1 bis 5 genannten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse zum Zweck der Verarbeitung unter chemischer Umwandlung des in ihnen enthaltenen PCB und PCT als Ausgangs- oder Zwischenprodukte in einer nach §6 oder §15 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes genehmigten Anlage eingesetzt werden sollen, die Endprodukte nicht den Verboten des §2 unterliegen und Gefahren für Leben oder Gesundheit des Menschen oder für die Umwelt nicht entstehen können; dieser Zeitraum kann auf Antrag jeweils um ein Jahr verlängert werden.

(4) Die zuständige Behörde kann auf Antrag für die in §1 Abs. 1 Nr. 1 bis 5 genannten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse Ausnahmen von den Verboten der Verwendung und des Inverkehrbringens nach §2 bei vorübergehender Überlassung bis zum 31. Dezember 1990 zulassen, wenn

1. PCB- oder PCT-haltige Hydraulikflüssigkeiten für untertägige Bergwerksanlagen gegen Hydraulikflüssigkeiten, die kein PCB oder PCT enthalten und weniger gefährlich sind als PCB und PCT, ausgetauscht werden sollen oder
2. PCB- oder PCT-haltige Transformatoren zum Ausgleich des normalen Schwunds der Kühlflüssigkeit mit Stoffen oder Zubereitungen, die kein PCB oder PCT enthalten und weniger gefährlich sind als PCB und PCT, wieder aufgefüllt werden sollen,

sofern sich die Geräte in gutem Betriebszustand befinden und Vorkehrungen getroffen sind, daß Gefahren für Leben oder Gesundheit des Menschen oder für die Umwelt nicht entstehen können.

In besonders begründeten Eizelfällen können durch die zuständige Behörde auf Antrag längstens auf fünf Jahre befristete Ausnahmen mit der Möglichkeit der Verlängerung nach Satz 1 auch nach dem 31. Dezember 1990 zugelassen werden.

§4. Kennzeichnung

(1) Erzeugnisse nach §1 Abs. 1 Nr. 4 mit einem Inhalt von mehr als 5 Litern PCB-haltiger Flüssigkeit sind durch ein leicht erkennbar angebrachtes Warnschild nach DIN 825 Teil 1, Ausgabe Juli 1983, mit den Buchstaben PCB zu kennzeichnen. Das Schild soll mindestens die Abmessungen 148 x 297 mm haben und aus

emailliertem Stahlblech bestehen. Es soll auf gelbem oder weißem Grund schwarze Buchstaben tragen und schwarz umrandet sein. Die Buchstabenhöhe soll 80 mm und die Buchstabenbreite 15 mm betragen.

(2) Bilden mehrere Erzeugnisse auf Grund ihres engen räumlichen Zusammenhangs eine Gruppe mit einem Gesamthalt von mehr als 5 Litern PCB-haltiger Flüssigkeit, gilt Absatz 1 für diese Gruppe entsprechend.

(3) Sind PCB-haltige Erzeugnisse in einem besonderen Betriebsraum untergebracht, ist auch dieser an den Zugängen gemäß Absatz 1 zu kennzeichnen.

§5. Analytische Verfahren

Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gibt im Einvernehmen mit dem Bundesminister für Arbeit und Sozialordnung und dem Bundesminister für Wirtschaft analytische Verfahren für Probenahmen und Untersuchungen von PCB- oder PCT-haltigen Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen bekannt, die wissenschaftlich anerkannten Prüfverfahren entsprechen.

§6 Straftaten

Nach §27 Abs. 1 Nr. 1, Abs. 2 bis 4 des Chemikaliengesetzes wird bestraft, wer vorsätzlich oder fahrlässig entgegen §2 die in §1 Abs. 1 genannten Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse herstellt, in den Verkehr bringt oder verwendet.

§7 Übergangsvorschriften

(1) Entgegen §2 dürfen PCB- oder PCT-haltige Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse bis zum 31. Dezember 1989 in nach §6 oder §15 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes genehmigten Anlagen hergestellt, in den Verkehr gebracht oder verwendet werden.

(2) §2 ist bis zum 31. Dezember 1989 nicht anzuwenden, wenn PCB- oder PCT-haltige Hydraulikflüssigkeiten für Untertägige Bergwerksanlagen gegen Hydraulikflüssigkeiten, die kein PCB oder PCT enthalten, bis zum Ablauf dieser Frist ausgetauscht werden. Für das Verbot des Inverkehrbringens gilt dies nur bei vorübergehender Überlassung PCB- oder PCT-haltiger Erzeugnisse zu dem in Satz 1 genannten Zweck.

(3) Auf bereits in Verkehr gebrachte Erzeugnisse findet §4 vom ersten Tage des auf die Verkündung folgenden zweiten Monats an Anwendung.

§8 Berlin-Klausel (gegenstandslos)

§9 Inkrafttreten, Außerkrafttreten bestehender Vorschriften

Diese Verordnung tritt am Tage nach der Verkündung in Kraft. Gleichzeitig tritt die Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Beschränkungen von PCB, PCT und VC) vom 26. Juli 1978 außer Kraft.

Da PCB's in der Vergangenheit in unkontrollierten Mengen in die Umwelt gelangt sind und es heute keinen Ort auf der Welt ohne nachweisbare PCB-Kontaminationen gibt, wurden Höchstmengen für die verschiedensten Medien festgelegt.

Tabelle 13: Grenzwerte, Richtwerte, Empfehlungen zum, Schutz des Menschen und der Umwelt durch PCB

Medium	Konzentration	Besonderheiten
Luft Arbeitsplatz BRD MAK-Liste (48)	1 mg/m ³ 10 mg/m ³ 0,5 mg/m ³ 5 mg/m ³	42% Cl-Gehalt, Arbeitsplatz 42% Cl-Gehalt, 30 min. 1 mal pro Schicht 54% Cl-Gehalt, Arbeitsplatz 54% Cl-Gehalt, 30 min. 1 mal pro Schicht
Innenraum BRD BGA-Empfehlung (53)	< 300µg/m ³ > 3000 µg/m ³	unbedenklich baldige Sanierung
Boden Holländische Liste	10 mg/kg	
Trinkwasser BRD Trinkwasserverordnung EG Trinkwasser-Richtlinie	0,01 µg/l 0,01 µg/l 0,05 µg/l 0,05 µg/l	PCB, einzeln, zitiert nach (54) PCB, gesamt, zitiert nach (54) PCB, einzeln, zitiert nach (54) PCB, gesamt, zitiert nach (54)
Grundwasser Holländische Liste	1 µg/l	

Medium	Konzentration	Besonderheiten
Oberflächenwasser BRD Eignung zur Trinkwasserverordnung	2 µg/l (A) 10 µg/l (B)	A: natürliche Gewinnung oder Aufbereitung B: physikalisch-chemische Aufbereitungsverfahren
Klärschlämme	0,2 mg/kg TG	
Abfälle	50 mg/kg	
Lebensmittel BRD Höchstmengenverordnung		
	0,008 µg/kg FG	PCB 28 Fleisch <10% Fett
	0,08 µg/kg FG	PCB 52 Fleisch > 10% Fett
	0,3 µg/kg FG	PCB 101 Süßwasserfisch
	0,08 µg/kg FG	PCB 180 Seefisch
	0,04 µg/kg FG	PCB 180 Milch
	0,02 µg/kg FG	PCB 180 Ei
	0,01 µg/kg FG	PCB 138 Fleisch < 10% Fett
	0,1 µg/kg FG	PCB 153 Fleisch >10% Fett
	0,3 µg/kg FG	PCB 153 Süßwasserfisch
	0,1 µg/kg FG	PCB 153 Seefisch
	0,05 µg/kg FG	PCB 153 Milch
	0,02 µg/kg FG	PCB 153 Ei

Bedingt durch die in jüngster Zeit gehäuften Feststellungen von erhöhten Raumlufbelastungen durch PCB's aus Baumaterialien, wurde durch die ARGEBAU (Bund- Länder Arbeitsgemeinschaft Bau) ein Leitfaden zur Bewertung und Sanierung PCB - belasteter Gebäude erarbeitet. Für diesen Leitfaden hat das Bundesgesundheitsamt im September 1990, PCB's im Innenraum bewertet und einen Stufenplan zur Sanierung vorgelegt. Dieser wurde von den Ländern mehrheitlich gebilligt.

- Raumlufkonzentrationen von über 3000 ng/cbm (Interventionswert):

Als unverzügliche Maßnahmen (zur Abwehr möglicher Gefahren für die Gesundheit) werden Kontrollanalysen und das Aufstellen eines Sanierungsplanes gefordert. Die Sanierung sollte baldmöglichst durchgeführt werden. Lassen sich mit Erstmaßnahmen die Werte nicht innerhalb von Maximal drei Monaten auf unter 3000 ng/cbm senken, sollte der entsprechende Raum/Gebäudeteil geschlossen werden.

- Raumlufkonzentrationen im Bereich 300 - 3000 ng/cbm:

Es werden mittelfristige Maßnahmen gefordert. Hierzu zählen insbesondere die intensive Quellensuche, zwischenzeitlich das regelmäßige, gründliche Reinigen, sowie das verstärkte Lüften der Räume. Als Sanierungsziel gilt die Reduktion der Konzentration innerhalb von ein bis zwei Jahren auf Werte < 300 ng/cbm.

- Raumlufkonzentrationen unter 300 ng PCB/cbm (Vorsorgewert):

Solche Werte sind langfristig tolerabel, sollten jedoch durch regelmäßiges Aufnehmen von Staub (d.h. durch feuchtes Reinigen der Räume) und Lüften möglichst weit gesenkt werden. Langzeitziel ist das Erreichen der Außenluftwerte auch im Innenraum.

Literatur

- (1) H. Schmidt, G. Schulz, Ann. 207, 338 (1881)
- (2) C. Penning, Ind. Eng. Chem. 22, 1180 (1930)
- (3) Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 3244 (1991)
- (4) Wichmann, Schlipköter, Füllgraff, Handbuch Umweltmedizin, 7. Erg. Lfg. 11/95,
- (5) Römpp Lexikon Umwelt, 536 (1993)
- (6) DFG 1988 Polychlorierte Biphenyle, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- (7) S. Jensen, New Scientist, 32 (1966) 612
- (8) R. W. Risebrough, P. Reiche, D. B. Peakall, S. G. Herman and M. N. Kirven
Nature, 220 (1968) 1098
- (9) D. C. Holmes, J. H. Simmons, J. Tatton
Nature, 216 (1967) 1274
- (10) A. V. Holden, K. Marsden, Nature (1967) 1274
- (11) D. W. Anderson, J. J. Hickey, R. W. Risebrough, D. F. Hughes, R. E. Christensen
Can. Field Nutr., 83 (1969) 89
- (12) L. M. Reynolds, Residue Rev., 34 (1971) 27
- (13) G. E. Bagley, W. L. Reichel, E. Cromartie, J. Ass. Offic. Anal. Chem., 53 (1970) 251
- (14) J. H. Koeman, M. C. Tennoever de Brauw, R. H. de Vos
Nature, 221 (1969) 1126
- (15) S. Jensen, A. G. Johnels, M. Olsson, G. Otterlind
Nature, 224 (1969) 247
- (16) F. J. Biros, A. C. Walker, A. Medbury, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 5 (1970) 317
- (17) R. Risebrough, V. Brodine, Environment, 12 (1970) 10
- (18) G. Weströö, K. Norén, M. Anderson, Var Foda, 2-3 (1970) 10
- (19) Schulte E., Acker L. (1974) Fresenius Z. Anal. Chem. 268: 260
- (20) Ballschmiter K., Zell M. (1980) Fresenius Z. Anal. Chem. 302:20
- (21) E. Schulte, R. Malisch, Fresenius Z. Anal. Chem. (1983) 314: 545-551
- (22) W. Eckrich, DGHM 1985
- (23) W. Eckrich, 1976, persönliche Mitteilung
- (24) A. Schecter, Chemosphere 15, 1273 (1986)
- (25) R. D. Stephens, Chemosphere 15, 1281 (1986)
- (26) C. Rappe et al, Chemosphere 15, 1313 (1986)

- (27) Umweltbundesamt, Sachstand Dioxine, November 1984
- (28) Selenka/Eckrich 1976, DGHM 1977
- (29) Eckrich/Selenka 1977, DGHM 1978
- (30) Eckrich/Selenka 1977 (persönliche Mitteilung)
- (31) Lee, K., Kruse, H., Scharenberg, W., 1992, Lebensmittelchemie 46: 90-93
- (32) Metcalfe, J., Charlton, M., Sci. Tot. Environm. 97/98: 595-615
- (33) Evans, M. S., Noguchi, G. E., Rice, C. P., 1991, Arch. Environm. Contam. Toxicol. 20:
87-93
- (34) Zimmermann, G., Dietrich, D. R., Schlatter, C., 1995, Dioxin 95, Canada
- (35) Kubiak, T. J. et.al. 1989, Arch. Environm. Contam. Toxikol. 18: 706-727
- (36) Matthews, H. B., Dedrick, R. L. 1984, Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 24: 85-103
- (37) Helle, H., Olson, M., Jensen, S.,: Ambio 5, 261-263 (1976)
- (38) Bühler, F., (1990) Chemosphere 17: 1717-1726
- (39) Chen, P. H., et. al. (1982), Fd. Chem. Toxicol. 20: 417-425
- (40) Steele, G., et. al. (1986), The New Engl. J. Medic. 314: 926-927
- (41) Zimmerli, B., Marek, B. (1973), Mitt. Beb .Lebensm. Hyg. 64: 459-478
- (42) Cordle, F. et. al. (1978), Environm. Health Perspect. 24: 157-172
- (43) Dr. Beck, Bundesgesundheitsamt Berlin, persönliche Mitteilung
- (44) Eckrich, W., Gerhard, I., (1992), Klin. Lab. 38: 462-468
- (45) Eckrich, W. (1993), persönliche Mitteilung
- (46) Chen, P. H. et. al. (1980) Bull. Environm. Contam. Toxicol. 25: 325-329
- (47) Lü, Y. C., Wu, Y. C. (1985) Environm. Health Perspect. 59: 17-30
- (48) DFG 1994 MAK- und BAT-Werte-Liste 1995,
Mitteilung 31. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- (49) Safe, S. (1990) Crit. Rev. Toxicol. 21: 51-88
- (50) Safe, S. (1994) Crit. Rev. Toxicol. 24: 87-149
- (51) Ahrborg, U. G., et al (1994) Chemosphere 28: 1049-1067)
- (52) Fishbein, L. (1972) J. of Chromatogr., 68: 345-426
- (53) Lukassowitz, I., (1990) Bundesgesundhblt. 11/90, 492-499
- (54) LFU Grenzwerte und Richtwerte für die Umweltmedien Luft, Wasser, Boden
Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe
-