

Quantifizierung der Ausgasung
von polychlorierten Biphenylen aus
Fugendichtmassen

T 2454

T 2454

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00
Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Schlußbericht
zum Forschungsvorhaben

Quantifizierung der Ausgasung
von polychlorierten Biphenylen
aus Fugendichtmassen

Forschungsstelle : Landesgewerbeamt Bayern (LGA)
Tillystraße 2
8500 Nürnberg 80

Projektträger : Deutsches Institut für Bautechnik
Reichpietschufer 74 - 76
1000 Berlin 30
- IV 1 - 5 - 630 / 90 -

von

Klaus Göbler und Thomas Höhle

Juli 1992

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsverzeichnis	1
Kurzfassung	4
Zusammenfassung	6
1. Einleitung	9
2. Hauptteil	11
2.1 Probenmaterial	11
2.2 Begriffsdefinition	11
2.2.1 Primärkontamination	11
2.2.2 Sekundärkontamination	12
2.2.3 Ausgleichskonzentration	12
2.2.4 Luftwechselrate	12
2.2.5 Beladung	13
2.2.6 Berechnung der Konzentration an polychlorierten Biphenylen	13
2.3 Zur Analytik der polychlorierten Biphenyle	14
2.3.1 Allgemeines	14
2.3.1.1 Auswertung über Referenzsubstanzen	15
2.3.1.2 Auswertung über die Peak-Summe	17
2.3.1.3 Vergleich der verschiedenen Auswertungsverfahren	17
2.3.1.3.1 Auswertung über die Peaksumme der Clophene	17
2.3.1.3.2 Vergleich der Auswertung über Referenzpeaks von Clophen-Standards	21
2.3.1.4 Bestimmung des Auflösevermögens R	22
2.3.2 Bestimmung von polychlorierten Biphenylen in Fugendichtmassen	23
2.3.2.1 Probenahme	23

	Seite	
2.3.2.2	Probenaufarbeitung für Fugendichtmassen	23
2.3.2.3	Gaschromatographische Endpunktsbestimmung	25
2.3.2.3.1	Mit dem Elektroneneinfangdetektor	25
2.3.2.3.2	Überprüfung am Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor	26
2.3.3	Ausgasungsversuche mit Fugendichtmassen	31
2.3.3.1	Apparativer Aufbau der Prüfeinrichtung	31
2.3.3.2	Wahl des geeigneten Adsorptionsmittels	32
2.3.3.2.1	Bestimmung der Desorptionsausbeute für das Adsorbens Aktivkohle	33
2.3.3.2.2	Bestimmung der Desorptionsausbeute für das Adsorbens Silicagel	34
2.3.3.2.3	Bestimmung der Desorptionsausbeute für das Adsorbens Florisil	35
2.3.3.2.4	Untersuchung des Adsorptionsvermögens von Florisil	36
2.3.3.3	Bestimmung der Zeit bis zur Einstellung der Ausgleichskonzentration	37
2.4	Ergebnisdarstellung und Diskussion	38
2.4.1	Gehaltsbestimmungen von polychlorierten Biphenylen in Fugendichtmassen	38
2.4.2	Ergebnisse der Ausgasungsversuche mit Fugendichtmassen	50
2.4.2.1	Meßwerte	50
2.4.2.2	Diskussion	50
2.4.2.2.1	Auswerteverfahren	50
2.4.2.2.2	Zusammenhänge zwischen Raumlufbelastung und Luftwechselrate	54
2.4.2.2.3	Vergleich zwischen frischer und gealterter Schnittfläche	54
2.4.2.2.4	Zusammenhang zwischen der Konzentration der PCB in primärkontaminierten Proben und in der Raumluf	55
2.4.2.2.5	Ausgasungspotential von sekundärkontaminierten Stoffen	56

	Seite
2.4.2.2.6 Verschiebung der Kongeneren-Verteilung zwischen Probe und der Luft	57
3. Diskussion und Schlußfolgerungen	59
4. Literaturnachweis	62
Anhang I: Untersuchungsergebnis der Proben	63

Kurzfassung

In den 60er und 70er Jahren wurden in der Bundesrepublik Deutschland bis zum Verbot im Jahre 1978 polychlorierte Biphenyle (PCB) als Weichmacher in Fugendichtungsmassen eingesetzt. In einer Modellapparatur untersuchten wir das Ausgasungsverhalten dieser Fugendichtungsmassen. Hierfür erfolgten auch Entwicklungen zur PCB-Raumluftanalytik.

Bei den Baumaterialien lassen sich primärkontaminierte (z. B. Fugendichtungsmassen mit 5 - 30-Massen-% PCB) und sekundärkontaminierte (z. B. Dichtungen, Wände mit PCB im ppm-Bereich) Proben unterscheiden.

Die Modellversuche beweisen, daß die PCB beim Ausgasen eine Kongenerenverschiebung hin zu niederchlorierten Verbindungen erfahren. Aus gealterten Schnittflächen dampfen ca. 30 % weniger PCB ab als aus neuen Oberflächen. Im Prozentbereich belastete Fugendichtungsmassen erzeugen unabhängig vom Gehalt stets die gleichen Raumluftkonzentrationen.

Short version

In the Federal Republic of Germany polychlorinated biphenyls (PCB) were used as plasticizer in joint sealing materials in the sixties and seventies until they were forbidden in the year 1978. We examined the emitting behaviour of these joint sealing materials in a model apparatus. Therefore we also made developments in the area of ambient air analytics for PCBs.

We could distinguish samples of construction material that were primarily contaminated (e. g. in joint sealing materials with 5 - 30 % PCB) and secondarily contaminated (e.g. sealings, walls with PCB in the range of ppm).

Model tests were able to prove that PCBs were shifted towards lower chlorinated compounds during the emitting process. From aged cutting surfaces about 30 % less PCB emissions were measured than from new surfaces. Joint sealing materials contaminated in the percent range always produced the same concentrations in the ambient air independent of the content.

Version courte

En Allemagne Federale poly chloreux biphenyles (PCB) étaient utilisés comme plastifiant dans des matériaux servant à étouper dans les années 60 et 70 jusqu'à leur interdiction dans l'année 1978. Nous examinerions la conduite emission des ces matériaux servant à étouper dans und appareil de modèle. Des là nous faisons aussi des développements dans la gamme des analyses d'air ambient pour les PCBs.

Nous étions capable de distinguer des spécimens du matériel de construction qui étaient contaminé primairement (c.-à.-d. les matériaux servant à étouper avec 5 - 30 % PCB de la masse) et secondairement (c.-à.-d. des joints, des murs avec PCBs dans la gamme de ppm).

Les testes de modèle font preuve du fait que les PCBs étaient garés aux composés chloreux plus inférieurs pendant le procédé d'emission. Dès surfaces coupées âgées on mesurait quelque 30 % moins PCBs que dès nouvelles surfaces. Des matériaux servant à étouper contaminés dans la gamme de pour cents produisaient toujours les même concentrations dans l'air ambient indépendant du contenu.

Zusammenfassung

Anlässlich der Sanierung von Schulgebäuden, die in den Leuchtstoffröhren mit polychlorierten Biphenylen (PCB) gefüllte Kondensatoren enthielten, konnte man als weitere PCB-Raumluftquelle die Fugendichtungsmassen identifizieren. In den 60er und 70er Jahren verwendete man bis zum PCB-Verbot für die sogenannte offene Anwendung im Jahre 1978 die PCB u. a. als Weichmacher in diesen Fugendichtungsmassen.

Insbesondere die höherchlorierten PCB haben einen relativ geringen Dampfdruck. Der reicht allerdings aus, um sie aus Fugendichtmassen ausdampfen zu lassen und gesundheitlich bedenkliche Raumluftkonzentrationen zu erzeugen.

Ziel vorliegender Untersuchungen war, die PCB-Gehalte unterschiedlicher Fugendichtmassen zu ermitteln und das Ausgasungsverhalten dieser Materialien zu messen. Über das Ausdampfungsverhalten von PCB aus Dichtungsmassen ist unseres Wissens nach nichts bekannt.

Es mußten daher zunächst Analysenmethoden für die PCB-Gehaltsbestimmung in den Dichtungsmassen und in der Raumluft entwickelt werden.

Für die Gehaltsbestimmung erwies sich eine Extraktion mit n-Hexan am Soxhlet und anschließender säulenchromatographische Probenaufarbeitung in Anlehnung an DIN 51527 als optimal. Die Endpunktbestimmung erfolgte kapillargaschromatographisch. Für die Quantifizierung setzten wir den Elektroneneinfangdetektor (ECD) ein. Zur Bestätigung der Analysenergebnisse kann auch der massenselektive Detektor (MSD) verwendet werden.

Wir konnten messen, daß die uns zur Verfügung stehenden Fugendichtmassen entweder 5- oder 15-Massen-% an PCB enthalten. Man verwendete vor allem Clophen A 40, 50 und 60.

Eine der Proben war mit einer Farbe überstrichen. Diese kratzten wir ab und konnten feststellen, daß die Farbe genausoviel PCB enthält wie die Fugendichtungsmasse. Dies zeigt, daß die PCB in darüberliegende Farbschichten eindiffundieren. Es ist damit zwecklos, PCB-haltige Baumaterialien mit Sperrschichten zu überstreichen. Nach einiger Zeit würden die PCB wieder an die Oberfläche und somit in die Raumluft gelangen.

Die in diversen anderen Baumaterialien wie Fenster- und Türdichtungen, Putzen, Bindern etc. vorliegenden PCB im ppm-Bereich (mg/kg) sind über die Raumluft sekundärkontaminiert.

Das Emissionsverhalten der PCB aus Fugendichtungsmassen testeten wir in einer Apparatur in Anlehnung an DIN 52386 (Prüfung von Spanplatten, Bestimmung der Formaldehydabgabe durch Gasanalyse). Für die Prüfung setzten wir diverse Materialproben mit unterschiedlichen PCB-Gehalten und bei verschiedenen Luftwechselraten ein.

Die Methodenoptimierung für die PCB-Raumluftanalytik ergab als bestes Adsorbens Florisil. Als Desorptionsmittel setzten wir n-Hexan unter Einsatz einer Soxhletapparatur ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgte dann wieder in Anlehnung an DIN 51527, Teil 1.

Die praktischen Tests ergaben, daß sich in dem als Prüfraum verwendeten Exsikkator bereits 2 h nach Einlegen der Fugendichtungsmasse die Ausgleichkonzentration für das dynamische Gleichgewicht einstellt.

Die Modellversuche bewiesen weiterhin, daß die PCB beim Ausgasen eine Kongenerenverschiebung zu niederchlorierten Spezies mit höheren Dampfdrücken erfahren. Dieser Effekt spiegelt sich dann auch in den Analyseergebnissen von sekundärkontaminierten Materialien wieder. Aufgrund des Vorliegens höherer Anteile an niederchlorierten PCB in den Sekundärquellen haben diese auch prinzipiell ein hohes Ausgasungspotential. Hierzu kommt noch die hohe Raumbeladung durch diese Flächen.

Vergleichende Berechnungen der Toxizitätsäquivalente von primär und sekundär belasteten Quellen deuten allerdings darauf hin, daß letztere eine wesentlich geringere Toxizität besitzen.

Kein Zusammenhang konnte zwischen dem PCB-Gehalt primärkontaminierter Fugendichtmassen und der PCB-Prüfraumkonzentration ermittelt werden. Anscheinend besitzen die im Prozentbereich belasteten Materialien ein so hohes Ausgasunspotential, daß die PCB-Luftkonzentration auch im dynamischen Gleichgewicht stets ähnlich ist.

1. Einleitung

"Das Gift, das aus der Lampe tropft" so überschrieb das ÖKO-TEST-MAGAZIN im Juni 1988 einen Artikel über mit polychlorierten Biphenylen (PCB) gefüllte Kondensatoren, die in Leuchtstoffröhren bis zum Jahre 1986 eingesetzt wurden. Im Zuge der daraufhin stattgefundenen Sanierungsmaßnahmen fand man in einer Kölner Gesamtschule PCB-haltige Fugendichtungsmassen.

Diese Schule wurde, wie viele andere Gebäude seit den sechziger Jahren, aus Betonfertigteilelementen erstellt. Bei dieser Bauweise entsteht konstruktionsbedingt eine Vielzahl von Fugen, die einerseits zwischen Betonteilen, so z.B. zwischen Betonfertigteilen und tragenden Gebäudeteilen und andererseits zwischen Betonteilen und anderen Baustoffen (z.B. Aluminiumfenstern) zu finden sind. Die Fugen hat man mit dauerelastischen Fugendichtmassen verschlossen.

Die verwendeten Kunststoffe (u.a. Thiokolkautschuk) müssen für den vorgesehenen Verwendungszweck sehr elastisch sein, weshalb ihnen Weichmacher zugesetzt worden sind. Hierfür wurden auch polychlorierte Biphenyle verwendet. Wie Untersuchungen der Fugendichtungen zeigten, beinhalten diese auch noch nach Jahren bis zu über dreißig Massenprozent an PCB.

Insbesondere die höherchlorierten PCB haben einen relativ geringen Dampfdruck. Der reicht allerdings aus, um PCB aus Fugendichtmassen ausdampfen zu lassen und gesundheitlich bedenkliche Raumlufkonzentrationen zu erzeugen.

Ziel vorliegender Untersuchungen war es, die PCB-Gehalte unterschiedlicher Fugendichtmassen zu ermitteln und das Ausgasungsverhalten dieser Materialien zu messen. Über das Ausdampfungsverhalten von PCB aus Dichtungsmassen ist unseres Wissens nach nichts bekannt.

Wir wollten daher in einer Modellprüfkammer bei definierter Raum-
beladung und definierten Luftwechselraten die beim Vorliegen
eines dynamischen Gleichgewichtes entstehenden PCB-Luftkonzentra-
tionen messen. Die Ausgasungsversuche sollten in Anlehnung an die
Erfahrungen vorgenommen werden, welche für das Abdampfverhalten
von Formaldehyd aus Spanplatten gewonnen wurden.

Als Ergebnis der Untersuchungen sollte sich ein Berechnungsmodell
ergeben, das einen Zusammenhang zwischen der PCB-Konzentration
der Dichtungsmaterialien und der zugehörigen Raumlufkonzentra-
tion herstellt.

2. Hauptteil

2.1 Probenmaterial

Für die Gehaltsbestimmung und Ausgasungsversuche erhielten wir am

- 23.10.1990 / 24.10.1990 aus Köln

- 18.11.1990 aus Köln

- 8.01.1991 aus Wiesbaden

mit PCB belastete Dichtungsmassen. Diese Dichtungsmassen wurden von uns untersucht und der PCB-Gehalt quantifiziert.

Für die Ausgasungsversuche suchten wir zunächst das geeignete Adsorptionsmedium. Nachdem dieses gefunden war, wurden bei Luftwechselraten von 1, 3 und 5 ($\hat{=}$ Anzahl der Luftwechsel pro Stunde) die verschiedenen Proben ausgegast.

2.2 Begriffsdefinitionen

2.2.1 Primärkontamination

Den Fugendichtungsmassen wurden, um sie elastisch zu machen, Weichmacher zugesetzt. Als Weichmacher verwendete man, nach Angaben der Firma Thiokol, Produkte mit den Handelsnamen Aroclor bzw. Clophen. Dies sind die PCB-Produkte der Firmen Monsanto bzw. Bayer-Leverkusen. Die Weichmacher wurden dem Thiokol-Kautschuk oft auch erst auf der Baustelle zugemischt. Die Fugendichtmassen sind somit als primärkontaminiert zu bezeichnen.

2.2.2 Sekundärkontamination

Die aus den primär kontaminierten Fugendichtungsmassen ausgasenden PCB werden von anderen Baustoffen, die zunächst nicht mit PCB belastet sind, adsorbiert. Inwieweit auch irreversibel ablaufende Absorptionen stattfinden, ist nicht bekannt. Bei den möglichen Sorbentien handelt es sich z.B. um Putze, Rigipswände, Böden, Betonelemente, Teppichböden, aber auch diverse Kunststoffe, wie z.B. Fenster- und Türdichtungen. Die Beladung solcher Flächen durch einen Primärkontaminanten bezeichnet man als Sekundärkontamination. Diese nun beladenen Materialien belasten durch ihr Emissionspotential auch nach Entfernung der Haupt-PCB-Emissionsquelle weiter die Luft in den Räumen.

2.2.3 Ausgleichskonzentration

Die Ausgleichskonzentration c_{Ag1} ist die PCB-Konzentration c in der Luft des Prüfraums, die sich dann eingestellt hat, wenn zwei aufeinanderfolgende, im Abstand von 1h ermittelte Meßwerte für c sich um $0,02 \text{ mg/m}^3$ oder weniger unterscheiden.

2.2.4 Luftwechselrate

Die Luftwechselrate n gibt an, wie oft die Luft im Prüfraum je Stunde gewechselt wird.

$$n = \frac{V_t}{t \cdot V}$$

Hierin bedeuten:

n Luftwechselrate in h^{-1} ;

t Prüfdauer in h;

V Volumen, in m^3 , des Prüfraumes;

V_t Volumen, in m^3 , der während der Prüfdauer bzw. in der Zeit t durch den Prüfraum gesaugten Luft.

2.2.5 Beladung

Die Beladung a ist die auf das Volumen des Prüfraumes bezogene emittierende Probenfläche.

$$a = \frac{A}{V}$$

Hierin bedeuten:

$$\text{Beladung in } \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} = \text{m}^{-1};$$

A Fläche, in m^2 , der Probe

V Volumen, in m^3 , des Prüfraumes

2.2.6 Berechnung der Konzentration an polychlorierten Biphenylen in der Raumluft

Die PCB-Konzentration c gibt die durchschnittliche Konzentration an PCB in mg/m^3 für die jeweilige Prüfdauer an.

$$c = \frac{m}{V_t}$$

Hierin bedeuten:

c PCB-Konzentration in mg/m^3 ;

m Masse, in mg , PCB;

V_t Volumen, in m^3 , der während der Prüfdauer durch den Prüfraum gesaugten Luft.

(Die Definition der Begriffe von 2.2.3 bis 2.2.6 wurde aus DIN 55666 entnommen).

2.3 Zur Analytik der polychlorierten Biphenyle

2.3.1 Allgemeines

Die verwendeten Chemikalien und Standards sind folgende:

n-Hexan p. A. (Chromatographiehandel Müller)

Silicagelsäule 3 ml (Baker)

Benzolsulfonsäuresäule 3 ml (Baker)

Ballschmitter-Standards (Riedel de Haen)

Clophen A30; A40; A50; A60 (Dr. Ehrenstorfer)

Florisil (Fluka)

PCB-Kongenere (Amchro)

Die kapillargaschromatischen Bedingungen für die Endpunktsbestimmung mit dem massenselektiven Detektor (MSD) waren folgendermaßen:

Säulenofen	HP 5820 Serie I von Hewlett Packard
Kapillartrennsäule	HP 5 von Hewlett Packard 5 % Methylphenylsiliconsäule Länge 50 m Innendurchmesser: 0,32 µm
Massenspektrometer	HP 5970
Trägergas	gereinigtes Helium 5.0 (Linde)
Injektortemperatur Injektion	250 °C 1 µl splitlos
Ofenprogramm	Einspritztemperatur : 50 °C Aufheizrate 1 : 40 °C /Minute Endtemperatur 1 : 168 °C Aufheizrate 2 : 4 °C /Minute Endtemperatur 2 : 310 °C /20 min
Transferlinetemperatur	320 °C

Für die Endpunkbestimmung mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD) wurden folgende GC-Bedingungen eingesetzt:

Säulenöfen	HP 5820 Serie I von Hewlett Packard
Kapillartrennsäule	HP 5 von Hewlett Packard 5 % Methylphenylsiliconsäule Länge 50 m Innendurchmesser 0,32 µm
Autosampler	HP 76 73 A mit Steuereinheit HP 7673 A
Trägergas	Stickstoff Reinheitsstufe 5.0 (Linde)
Injektortemperatur Injektion	280 °C 1 µl splitlos
Ofenprogramm	Einspritztemperatur : 50 °C Aufheizrate 1 : 40 °C /Minute Endtemperatur 1 : 168 °C Aufheizrate 2 : 4 °C /Minute Endtemperatur 2 : 310 °C 20,00 min
Detektortemperatur	350 °C

Für die Quantifizierung der PCB gibt es verschiedene Möglichkeiten, die im folgenden an Hand von Berechnungen und Versuchen gegenübergestellt werden.

2.3.1.1 Auswertung über Referenzsubstanzen

Für die Auswertung wurde auf die in der DIN 51527, Teil 1 (Bestimmung von PCB im Altöl) aufgeführten Referenzsubstanzen zurückgegriffen. Diese werden im allgemeinen nach der sogenannten

schmitter (BS) Nomenklatur benannt (siehe Tabelle 1).

BS-Nummer	Nomenklatur nach IUPAC
PCB - 28	2,4,4'- Trichlorbiphenyl
PCB - 52	2,2'5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB - 101	2,2'4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB - 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB - 138	2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl
PCB - 180	2',2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiyphenyl

Tabelle 1 : Die sechs Ballschmitter-Standards

Mit Hilfe dieser sechs Referenzsubstanzen wurden die folgenden zwei Auswertungsverfahren durchgeführt:

1. Die im allgemeinen übliche Berechnungsart ergibt sich aus der o.g. DIN-Norm. Dabei wird die Summe der Einzelkongenere mit fünf multipliziert. So errechnet sich nach einer Empfehlung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) näherungsweise der PCB-Gesamtgehalt.
2. Nach einem Vorschlag des Bundesgesundheitsamtes (BGA) werden nur noch folgende vier Referenzpeaks zur Auswertung herangezogen:
 - PCB - 28
 - PCB - 52
 - PCB - 101
 - PCB - 138

Der Gesamt-PCB-Gehalt errechnet sich hierbei durch das Multiplizieren der Summe mit sechs. Durch diese Maßnahme soll verhindert werden, daß bei der Auswertung die hochchlorierten PCB überbewertet werden. Deshalb fallen bei dieser Auswertart das Heptachlorbiphenyl (BS - 180) und das zweite Hexachlorbiphenyl (BS - 153) weg.

Vergleich der beiden Auswertungsmethoden siehe 2.3.1.3.2.

2.3.1.2 Auswertung über die Peak-Summe

Diese Auswertung war nur möglich, wenn das Peakmuster der Probe relativ eindeutig einem Clophen-Typ zuzuordnen war, oder die Mischung festgestellt werden konnte. Die Quantifizierung erfolgte durch die AREA-SUM-Funktion der eingebauten Work-Station. Mit Hilfe dieser Funktion bestimmt der Computer die Peaksumme.

Mit dieser Auswertungsmethode ergaben sich meist die exaktesten Werte.

2.3.1.3 Vergleich der verschiedenen Auswertungsverfahren

2.3.1.3.1 Auswertung über die Peaksumme der Clophene

Um die Zuordnung der aus der Probe extrahierten PCB zu einem technischen Clophen zu ermöglichen, wurde von jedem dieser 4 Produkte (A 30, A 40, A 50, A 60) das Peakmuster aufgenommen. Dafür haben wir eine Konzentration von 10 µg/ml verwendet, da hier das typische Clophenpeakmuster sehr gut zu sehen war (siehe Chromatogramme in den Abbildungen 1 und 2).

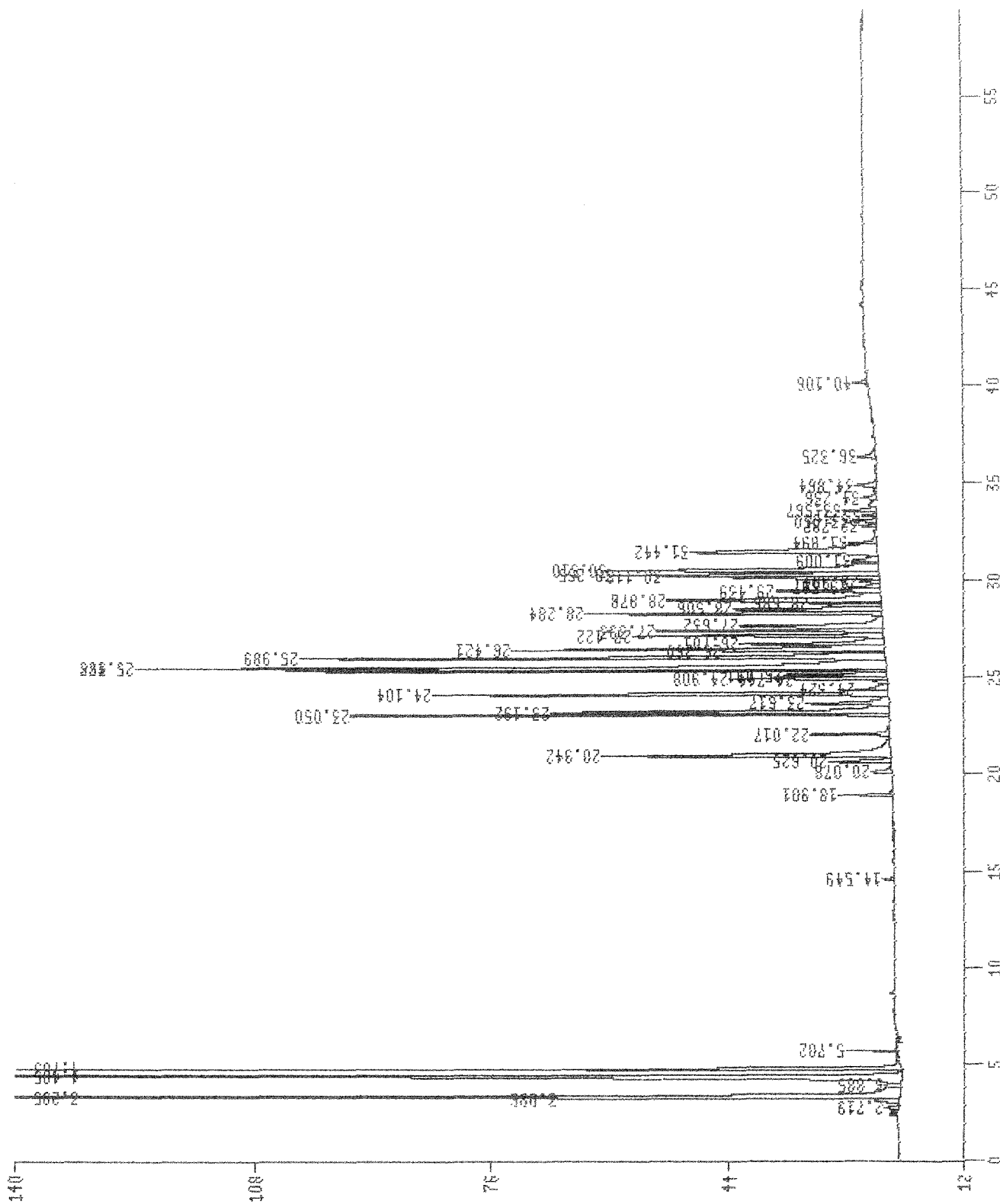


Abbildung 1: Chromatogramm einer Lösung von Clophen A 30 am ECD.

Konzentration: 1 µg/ml.

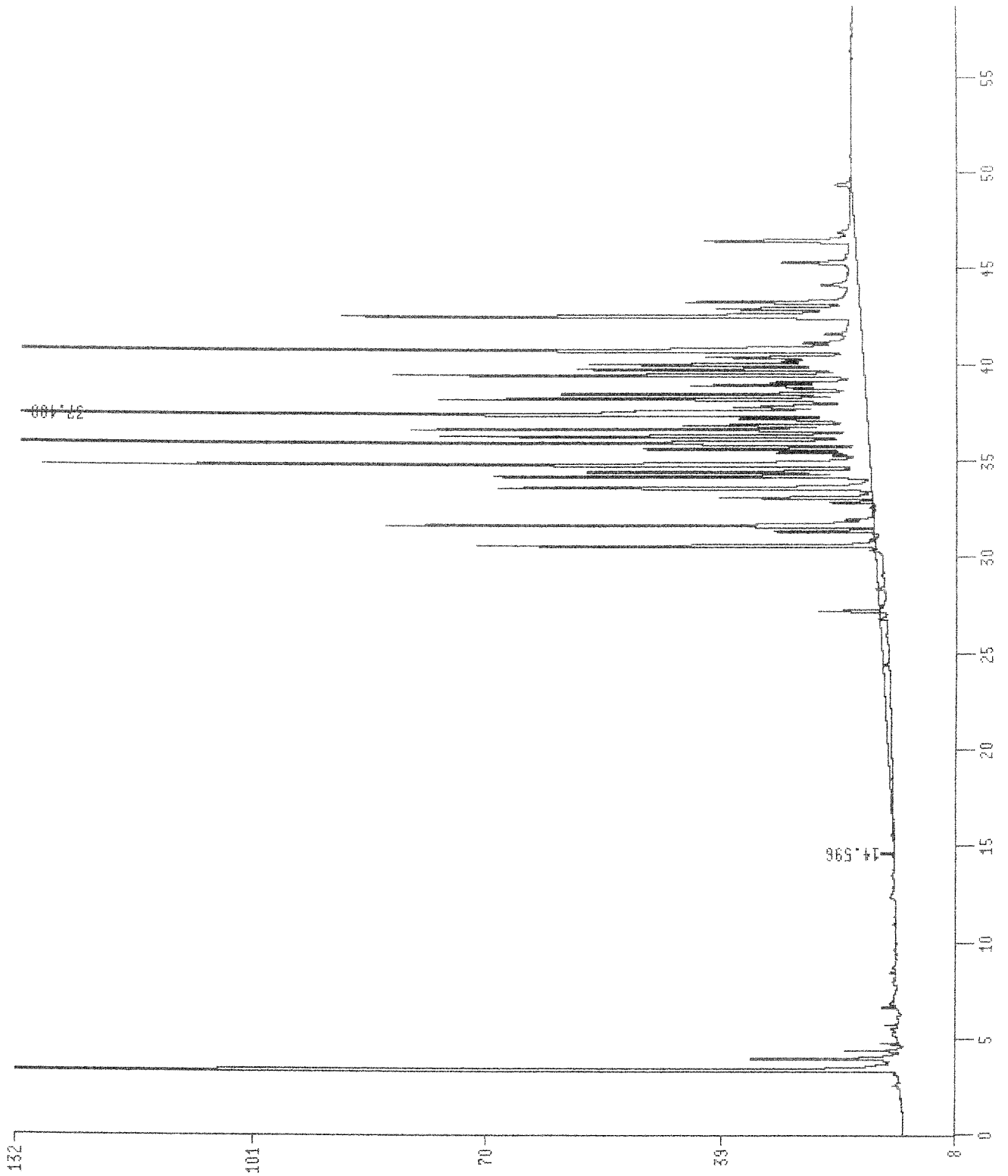


Abbildung 2: Chromatogramm einer Lösung von Clophen A 60
am ECD.

Konzentration: 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Die Zunahme der Peakfläche von Clophen A 30 (hauptsächlich Trichlorbiphenyl) zu A 60 (hauptsächlich Hexachlorbiphenyl) bei gleicher(!) Konzentration ist durch die Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) zu erklären. Dieser Detektor spricht auf die im Molekül vorhandenen Chloratome an. Deren Anzahl nimmt von A 30 auf A 60 zu.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß eine Auswertung nur möglich ist, wenn es sich um ein einziges Clophen oder um eine mit Hilfe eines Computers errechenbare Mischung handelt.

Clophen	Retentionszeitenbereich in Minuten	Peakfläche bei 10 µg/ml
A 30	21 - 31	649615
A 40	23 - 40	762715
A 50	27 - 42	862170
A 60	30 - 47	979240

Tabelle 2: Retentionszeiten und Peakfläche verschiedener Clophene

Dieser Fehler läßt sich erfassen, indem man eine Mischung aus Clophen A 40 und Clophen A 50 zuerst gegen reines Clophen A 40 und dann gegen reines Clophen A 50 auswertet (Tabelle 3).

Mischung ausgewertet gegen	mg/kg Clophen
Clophen A 40	24,9
Clophen A 50	19,1

Tabelle 3: Darstellung der unterschiedlichen Meßergebnisse bei Eichung eines Clophen-Gemisches gegen A 40 oder A 50

2.3.1.3.2 Vergleich der Auswertung über Referenzpeaks von Clophen-Standards

Um einen Vergleich zwischen den beiden Auswertungsverfahren über Referenzsubstanzen (LAGA und BGA-Empfehlung) anstellen zu können, wurde von jedem Clophen - außer Clophen A 30 (hier nur 1 µg/ml) - eine Lösung von 10 µg/ml hergestellt und diese gegen eine Mischung der 6 Ballschmitterstandards mit einer Konzentration von je 0,2 µg/ml ausgewertet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4** zu sehen.

Ballschmitter Nummer	BS Standard	A 30 Standard	A 40 Standard	A 50 Standard	A 60 Standard
PCB - 28	0,200	0,097	0,297	0,039	0,001
PCB - 52	0,200	0,042	0,542	0,406	0,087
PCB -101	0,200	0,003	0,236	0,586	0,622
PCB -153	0,200	<0,001	0,050	0,303	0,654
PCB -138	0,200	<0,001	0,069	0,479	0,868
PCB -180	0,200	<0,001	0,049	0,107	0,637
LAGA-Empfehlung	-	0,695	6,215	9,600	14,350
BGA-Empfehlung	-	0,836	6,864	9,060	9,468
Clophen-Standard	-	1,000	10,000	10,000	10,000

Tabelle 4: Vergleich der LAGA und BGA-Empfehlung an Clophen-Standards. Angaben in µg/ml.

Aus Tabelle 4 ist zu erkennen, daß bei der Auswertung nach DIN 51527, Teil 1 (LAGA-Empfehlung), die beiden höher chlorierten Clophene höhere Werte, die beiden niederen geringere Werte als nach der BGA-Empfehlung ergeben. Dies liegt daran, daß bei der o.g. DIN-Norm höher chlorierte PCB stärker in die Auswertung einfließen. Hierbei werden zwei Hexachlorbiphenyle (PCB-138 und PCB 153) und sogar noch ein Heptachlorbiphenyl (PCB-180) bei der Auswertung mit berücksichtigt. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß bei Clophen A 60 ein höherer Wert als im Standard gefunden wird.

Im Gegensatz dazu werden bei der Auswertung nach der BGA-Empfehlung bei niederchlorierten Clophenen (A 30, A 40) höhere und somit richtigere Werte gefunden, was auch das Ziel dieser Empfehlung ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man bei der Auswertung nach der BGA-Empfehlung, bis auf Clophen A 50, richtigere Meßwerte erhält.

Für die Analytik von Clophen A 30 muß jedoch einschränkend festgestellt werden, daß die Auswertung hier etwas problematisch ist, da 69 % auf den PCB-28 (2,4,4'-Trichlorbiphenyl)- Peak entfallen und dieser vom Peak des PCB-31 (2,4,5-Trichlorbiphenyl) zu trennen ist. Selbst bei einer Konzentration von 1,0 µg/ml wird der erforderliche Trennfaktor von 0,5 nicht ganz erreicht.

2.3.1.4 Bestimmung des Auflösevermögens R

Das Auflösungsvermögen, auch Trennfaktor genannt, sagt aus, wie gut zwei benachbarte Peaks getrennt werden.

Bei einem Trennfaktor von $R = 1,5$ werden sie vollständig aufgetrennt, bei $R = 1$ überlappen die Peaks zu 2 %. Bei $R = 0$ werden die Peaks nicht mehr aufgetrennt.

In der DIN 51527, Teil 1, wird für die Antrennung von PCB-28 von PCB-31 ein Wert von 0,5 verlangt. Bevor wir die Standards und Proben analysierten, haben wir zunächst überprüft, ob sich mit der eingebauten 50 m Phenylmethylsiliconsäule und dem Temperaturprogramm der geforderte Trennfaktor erreichen läßt. Dies war unter den vorgegebenen Analysenbedingungen der Fall.

2.3.2 Bestimmung von polychlorierten Biphenylen in Fugendichtmassen

2.3.2.1 Probenahme

Bei den zu untersuchenden Proben handelt es sich um verschiedene PCB-haltige Dichtungsmassen.

Die Proben wurden mit Hilfe eines Einmalskalpells aus den Fugen herausgetrennt und, um eine gegenseitige Kontamination zu vermeiden, sofort einzeln verpackt.

2.3.2.2 Probenaufarbeitung für Fugendichtmassen

Von jeder Dichtungsmasse haben wir eine Mischprobe erstellt und ca. fünf Gramm eingewogen.

Anschließend wurde jede Probe in einer Soxhletapparatur mindestens 8 Stunden mit n-Hexan extrahiert; aber auf jeden Fall so lange, bis die gelbe Farbe der als Kunststoffadditiv verwendeten technischen Clophene im n-Hexan des Extraktionsaufsatzes verschwunden war.

Die erhaltene Extraktionslösung wurde am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40 °C und einem leichten Wasserstrahlpumpenvakuum je nach dem erwarteten PCB-Gehalt auf 2 bis 50 ml eingengt, unter Spülen in einen 10 oder 100-ml Meßkolben überführt und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte in Anlehnung an DIN 51527, Teil 1.

Die Messung der PCB führt man an einem Kapillargaschromatographen mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) durch.

Den ECD kann man als einen selektiven Detektor bezeichnen, der u. a. auf schwefel- und halogenhaltige Verbindungen anspricht. Deshalb müssen alle Stoffe dieser beiden Verbindungsklassen, natürlich außer den PCB, aus der Probenmatrix entfernt werden, um Störungen zu vermeiden.

Folgende Cl- und S-haltige Verbindungen sind bei Fugendichtmassen denkbar:

- Herauslösen von Chlorparaffinen (ebenfalls als Weichmacher eingesetzt) aus dem Kunststoff
- chlorhaltige Stoffe aus den Soxhlethülsen
- Störsubstanzen durch Aufkonzentrieren von Verunreinigungen des Hexans
- schwefelhaltige Verbindungen durch Anlösen des schwefelhaltigen Kunststoffes (Polysulfide).

Diese für die chromatographische Endpunktsbestimmung unerwünschten Verbindungen werden durch eine säulenchromatographische Vorreinigung an Benzolsulfonsäure und Silicagel aus der Probe entfernt. Hierzu wird eine Benzolsulfonsäuresäule auf eine Silicagelsäule gesteckt. 0,5 ml der Probelösung werden unter Anlegen eines leichten Vakuums auf die obere Säule gezogen und von dieser mit zweimal 1 ml n-Hexan auf die untere Säule desorbiert. Von dieser eluiert man dann mit dreimal 0,5 ml n-Hexan in ein Probegläschen.

Das Eluat wird mit Preßluft fast bis zur Trockne eingedampft und wieder in 0,5 ml n-Hexan aufgenommen.

Zur Kontrolle der Wiederfindung wurde immer ein Standard mit aufgearbeitet und bei der Auswertung berücksichtigt.

2.3.2.3 Gaschromatographische Endpunktsbestimmung

2.3.2.3.1 Mit dem Elektroneneinfangdetektor

Zur Analyse wurde ein Kapillargaschromatograph der Firma Hewlett Packard HP 5890 mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) verwendet. Die Einspritzung des Probelösung (1 µl) erfolgte mit Hilfe eines automatischen Probengebers splitlos, d.h. das ganze Probevolumen gelangt auf die Säule.

Die Quantifizierung erfolgte über eine mit Hilfe der Workstation aufgestellten Eichkurve, so daß als Ergebnis gleich die Angabe in µg/ml Probe ausgedruckt wurde. Die Eichkurven für PCB-28 und PCB-108 sind in den Abbildungen 3 und 4 aufgezeichnet.

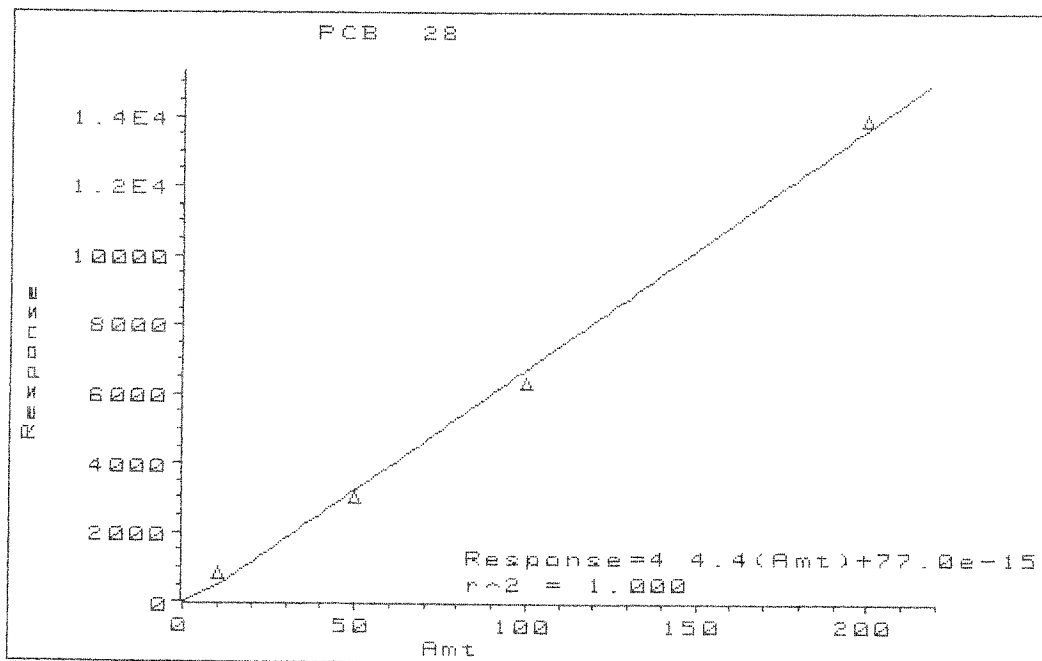


Abbildung 3: Eichkurve für PCB-28

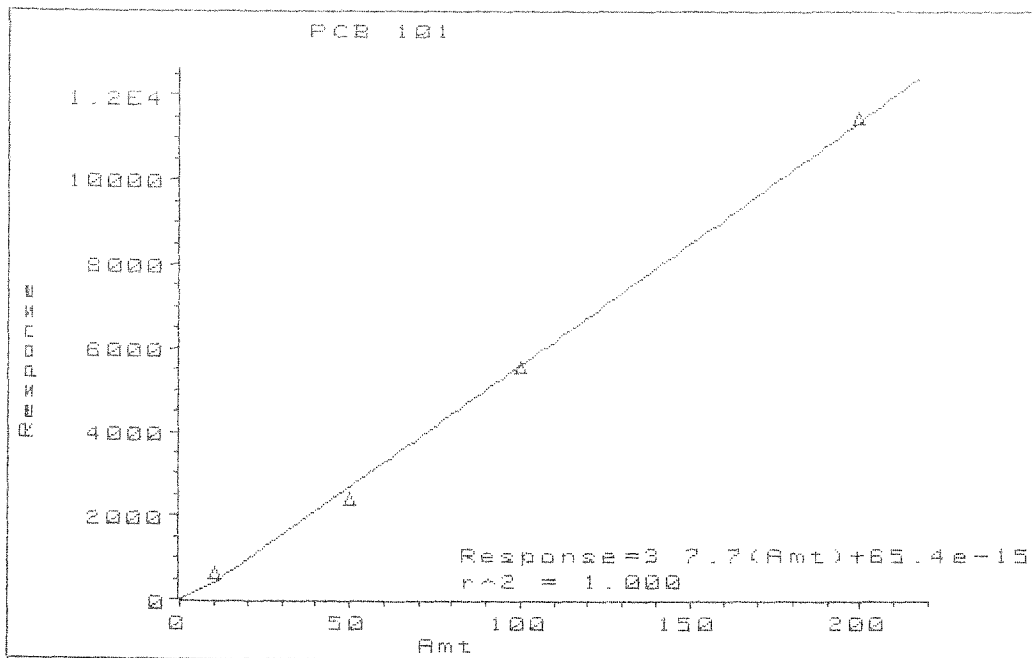


Abbildung 4: Eichkurve für PCB-101

2.3.2.3.2 Überprüfung am Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor

War in den Probenchromatogrammen das typische Muster eines Clophens vorhanden, so wurde auf eine weitere Überprüfung verzichtet. Proben, bei denen dies nicht der Fall war, überprüften wir am GC-MSD.

Bei der Kombination Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MSD) werden die in der Kapillarsäule aufgetrennten Moleküle durch eine beheizte Transferline in ein Massenspektrometer geleitet. Dort werden sie mit Hilfe von Elektronenstrahlen in für jedes Teilchen charakteristische Bruchstücke (Ionen) zerlegt. In einer Hochvakuumkammer werden die Teilchen entsprechend ihrer Masse durch ein Magnetfeld verschieden abgelenkt und so einzeln meßbar.

Für die Gerätekombination Gaschromatographie/Massenspektroskopie gibt es zwei grundlegend verschiedene Arbeitsweisen, nämlich den SCAN- und den SIM-Betrieb.

Zur Überprüfung der Ergebnisse der GC-ECD-Untersuchung wurde ein auf fünf Massen erweiterter SIM durchgeführt. Als Massen wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Molmassen der chlorierten Biphenyle verwendet.

Kongeneres	Gesamtmasse
Trichlorbiphenyl	256
Tetrachlorbiphenyl	290
Pentachlorbiphenyl	324
Hexachlorbiphenyl	358
Heptachlorbiphenyl	392

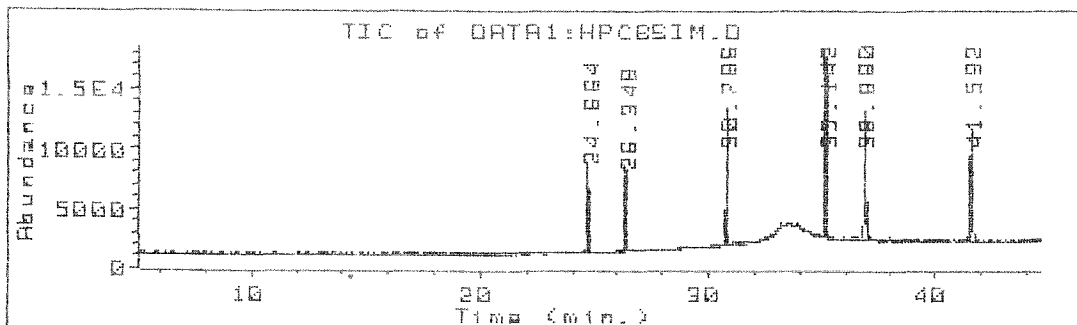
Tabelle 5: Gesamtmassen der zur Auswertung verwendeten Ballschmitter Standards

Diese Massen verwendet man deshalb, da davon auszugehen war, daß sich die Bruchstücke der Teilchen im wesentlichen durch das "Abspalten" von Chloratomen ergeben dürften, was sich durch die Analyse einer Probe im SCAN bestätigte.

Im SIM-Verfahren mit den in Tabelle 5 aufgeführten Massen wurden folgende Proben analysiert:

- ein Ballschmitter-Standard (c = 500 ng/ml) (BS)
- eine Dichtungsmasse in der Turnhalle des Berufsschulzentrums Wiesbaden (P1)
- eine Dichtungsmasse in der Kindertagesstätte Nordenstadt zwischen Eingangstür und Wand (P2).

Aus den Chromatogrammen in den Abbildungen 5 - 8 ist das typische Peakmuster der zugrunde liegenden Clophene A 40 und A 60 zu erkennen.



TIC of DATA1:HPCBSIM.D

Peak#	Ret Time	Type	Width	Area	Start Time	End Time
1	24.664	BV	0.059	282741	24.586	24.772
2	26.348	VB	0.059	273377	26.257	26.478
3	30.786	BV	0.062	449476	30.691	30.883
4	35.142	VV	0.069	687832	35.039	35.274
5	36.880	BV	0.076	536687	36.746	37.028
6	41.592	BV	0.089	600106	41.407	41.750

Abbildung 5: Ballschmüer Standard im SIM-Verfahren

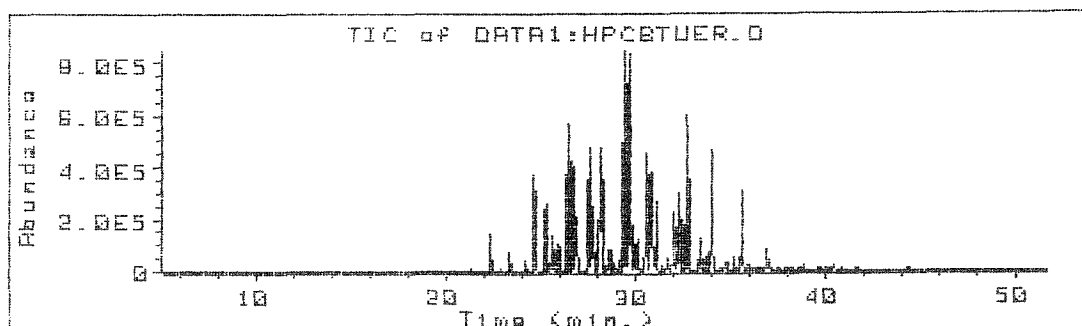


Abbildung 6: Fugendichtmasse an der Türe Kita Nordenstadt (SIM-Verfahren)

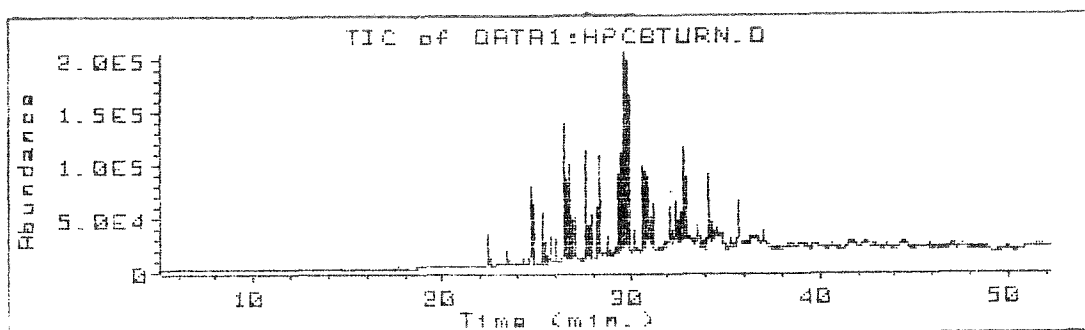


Abbildung 7: Probe Fugendichtmasse

Scan 3200 (41.061 min) of DATA1:HPCBSIM.D

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
256.00	43	324.00	39	358.00	100	392.00	37
290.00	33						

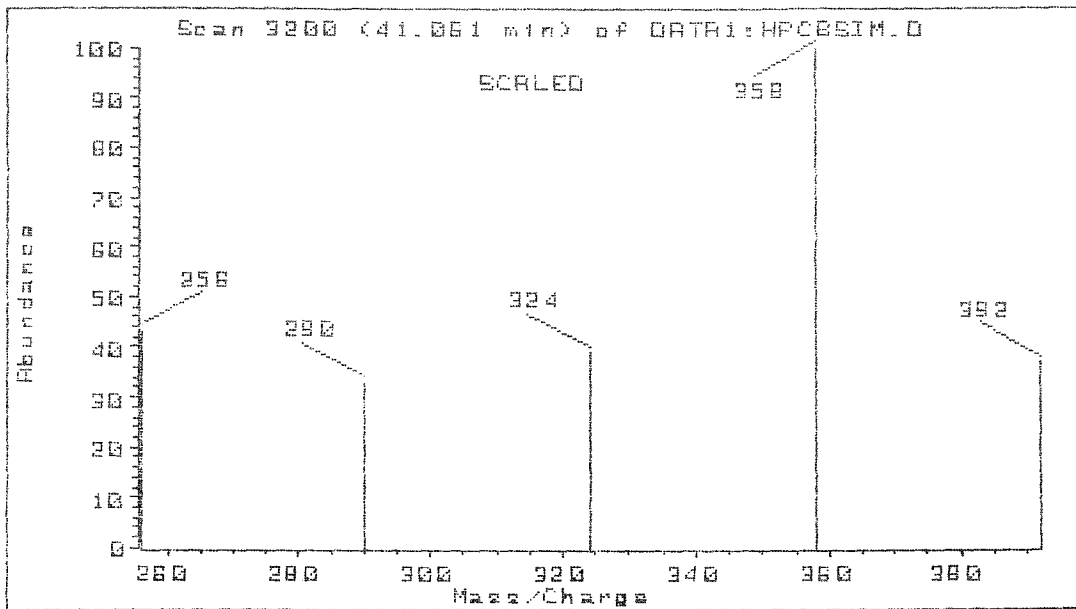


Abbildung 8: Probe Fugendichtmasse -
Massenspektrum von PCB-180

Bei der Auswertung wurden die Verhältnisse der Massenbruchstücke miteinander verglichen und dabei die Masse mit dem höchsten Anteil auf 100 normiert. Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Substanz	Probe	$\frac{m}{z} = 256$	$\frac{m}{z} = 290$	$\frac{m}{z} = 324$	$\frac{m}{z} = 358$	$\frac{m}{z} = 392$
PCB 28	BS	100				
	P1	100				
	P2	100				
PCB 52	BS	5	100			
	P1	6	100			
	P2	5	100			
PCB 101	BS	50	5	100		
	P1	47	5	100		
	P2	44	5	100		
PCB 153	BS	2	81	6	100	
	P1	2	89	8	100	
	P2	0	80	20	100	
PCB 138	BS	2	76	3	100	
	P1	2	78	3	100	
	P2	./.	./.	./.	./.	
PCB 180	BS	2	6	100	15	85
	P1	5	7	100	4	87
	P2	./.	./.	./.	./.	./.

Tabelle 6: Verteilung der Massenbruchstücke des Ballschmierz-Standards und der beiden Proben.

Anmerkung: Bei der Probe P2 handelte es sich um ein Clophen A 40. Hier konnten PCB 138 und PCB 180 nur noch in Spuren detektiert werden.

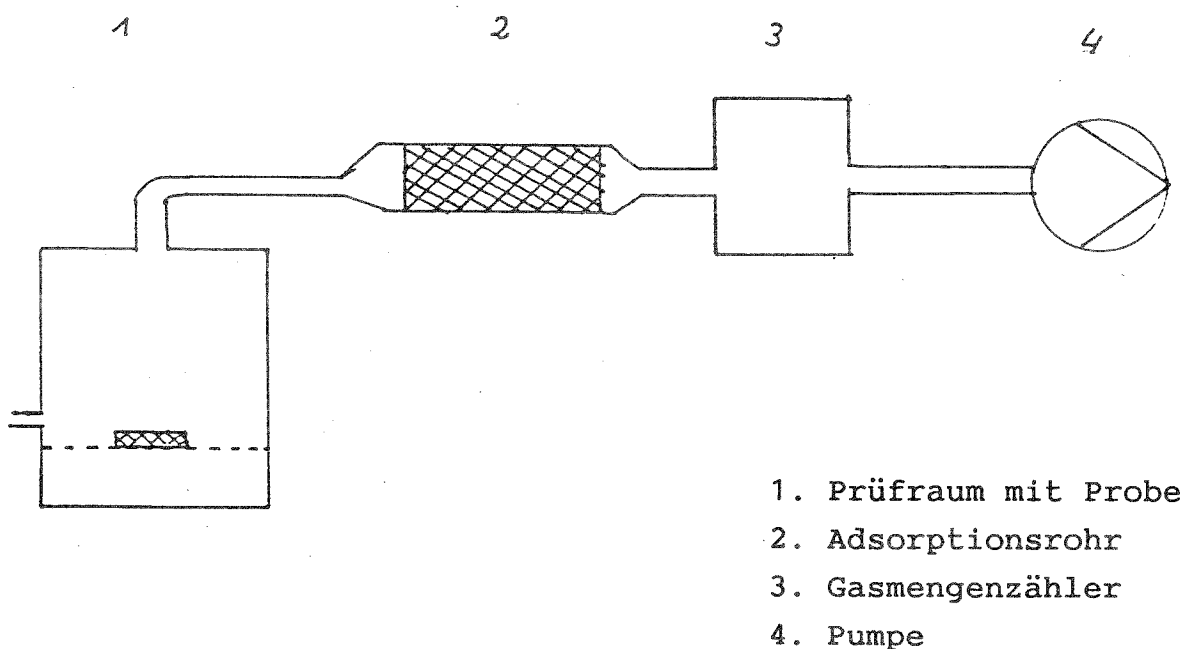
Bei einer Probe wurde noch eine Analyse im SCAN durchgeführt. Die dabei erhaltenen Spektren sind mit der gespeicherten Library verglichen worden. Der Computer errechnet aus den Verhältnissen der Massenbruchstücke und den gespeicherten Idealwerten, mit welcher Wahrscheinlichkeit es sich um das gesuchte Kongenere handelt.

2.3.3 Ausgasungsversuche mit Fugendichtmassen

2.3.3.1 Apparativer Aufbau der Prüfeinrichtung

Das Emissionsverhalten der polychlorierten Biphenyle aus Fugendichtungsmassen sollte in einer Prüfapparatur nach DIN 52368 (Prüfung von Spanplatten, Bestimmung der Formaldehydabgabe durch Gasanalyse) bei verschiedenen Luftwechselraten bestimmt werden.

Als Prüfraum wurde ein Exsikkator mit einem Volumen von 18,5 Liter verwendet, der zwei mit Hähnen verschließbare Lufteinlässe aufwies. Aus diesem wurde die Luft mit Hilfe einer Pumpe durch ein mit Adsorptionsmittel gefülltes Glasrohr und einen auf 0,1 Liter genau ablesbaren Gasmengenzähler gesaugt. Die Prüfungen wurden bei einer Temperatur von 21 ± 1 °C durchgeführt. Da PCB nicht mit Wasser reagieren, haben wir die Luftfeuchtigkeit nicht definiert eingestellt.



2.3.3.2 Wahl des geeigneten Adsorptionsmittels

Die von der Dichtmasse emittierten polychlorierten Biphenyle werden an ein Adsorptionsmittel gebunden. Von diesem müssen sie dann desorbiert, d.h. in ein flüssiges Medium übergeführt werden. Danach folgt die gaschromatographische Analyse.

Ein wichtiges Kriterium für die Wahl des geeigneten Adsorptionsmittels ist die Desorptionsausbeute. Sie gibt an, wieviel Prozent des zu desorbierenden Stoffes sich vom Adsorbens in Lösung bringen lassen. Aus diesem Grund wurde von den für die Messung von Schadstoffen in der Luft gebräuchlichsten Adsorptionsmitteln

- Aktivkohle
- Silicagel
- Florisil (15 % ± 0,5 % MgO, 84 % ± 0,5 % SiO₂, 0,5 bis maximal 1 % Na₂SiO₃)

die Desorptionsausbeute bestimmt.

Bei Aktivkohle und Silicagel haben wir auf käufliche Röhrchen nach NIOSH/OSHA zurückgegriffen.

Auf den Inhalt beider Röhrchentypen wurde ein Standard mit bekannter Konzentration gegeben und mit n-Hexan als Desorptionsmittel im Ultraschallbad 3 - 5 Minuten desorbiert. Als Standard wurden Lösungen der als Weichmacher verwendeten Clophene A 60 und A 50 eingesetzt. Sie hatten Konzentrationen von:

- 100 µg/ml
- 10 µg/ml
- 1 µg/ml
- 0,1 µg/ml.

2.3.3.2.1 Bestimmung der Desorptionsausbeute für das Adsorbens Aktivkohle

Bei Aktivkohleröhrchen wurden Produkte der Firma Günther Karl GmbH verwendet. Die Auswertung erfolgte jeweils über die Summe der Peakflächen.

Standard	Konzentration in µg/ml	Desorptionsausbeute in %
Clophen A 60	100	7,8
	10	7,7
	1	7,7
Clophen A 50	100	5,1
	10	5,1
	1	7,8

Tabelle 7: Desorptionsausbeuten der Clophene A 60 und A 50 von Aktivkohleröhrchen mit 1 ml n-Hexan

Aus der Tabelle 7 ist zu ersehen, daß sich die Desorptionsausbeute zwischen 5 und maximal 8 % bewegt.

Bedingt durch die geringe Ausbeute ist eine hohe Streuung der Analysenwerte zu erwarten. Außerdem verschlechtert sich die Nachweisgrenze der PCB um den Faktor 10 bis 20, so daß Analysen im Spurenbereich nicht mehr möglich sind. Die Verwendung von 2 ml statt 1 ml Desorptionsmittel würde zu keiner entscheidenden Verbesserung der Desorptionsausbeute führen.

2.3.3.2.2 Bestimmung der Desorptionsausbeute für das Adsorbens Silicagel

Nachdem sich Aktivkohlesammelrohre als ungeeignet erwiesen hatten, wurde auf mit Silicagel gefüllte Rohre zurückgegriffen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Konzentration des Standards in $\mu\text{g/ml}$	Desorptionsausbeute in %
10	86,6
1	82,2
0,1	69,0

Tabelle 8: Desorptionsausbeute des Clophen A 50 von Silicagelröhrchen nach NIOSH der Firma Dräger AG Lübeck

Die Bestimmung der Desorptionsausbeute wurde in der selben Art und Weise wie bei Aktivkohleröhrchen durchgeführt, nur daß hier mit 2 ml n-Hexan und 5 min im Ultraschallbad desorbiert wurde.

Aus der Tabelle 8 ist deutlich zu ersehen, daß sich die Desorptionsausbeute bei Silicagelröhrchen um den Faktor 10 bis 15 (je nach Konzentration) gegenüber Aktivkohle erhöht.

Leider nimmt aber die Desorptionsausbeute zwischen 1 $\mu\text{g/ml}$ (82 %) und 0,1 $\mu\text{g/ml}$ (69 %) stark ab. Dies hat zwei Nachteile: Zum einen liegt der erwartete PCB-Gehalt in diesem Bereich oder sogar noch darunter, so daß sich die Ausbeute weiter verringern würde und zum zweiten müßten für die Kalibrierung die Desorptionsausbeuten von Standards zwischen 1 und 0,1 $\mu\text{g/ml}$ ermittelt werden.

2.3.3.2.3 Bestimmung der Desorptionsausbeute für das Adsorbens Florisil

Für die Adsorption von PCB an Florisil wurde sowohl auf die DFG-Methode als auch auf die amerikanische NIOSH-Vorschrift (National Institute for Occupational Safety and Health) zurückgegriffen.

Sowohl die amerikanische NIOSH-Vorschrift als auch eigene Versuche zeigten, daß auf das in der DFG-Methode vorgeschlagene, sehr zeitaufwendige siebenstündige Glühen des Florisils unter Stickstoffstrom verzichtet werden konnte.

Zur Bestimmung der Desorptionsausbeute bei Florisil haben wir Korngrößen von 30 - 60 mesh (0,4 - 0,2 mm) und 60 - 100 mesh (0,2 - 0,13 mm) verwendet. Da Luftvolumina von über 50 Liter durch die Adsorptionsrohre gesaugt werden sollten, mußte eine größere Menge an Adsorbens, als nach der NIOSH-Norm vorgeschlagen, verwendet werden. Deshalb schied auch eine Desorption im Ultraschallbad aus.

Zur Desorption wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt.

1. Nach DFG: hier soll das Florisil dreimal mit 15 ml n-Hexan unter Erwärmen auf dem Wasserbad desorbiert werden.
2. Durchführung einer sechsstündigen Soxhletextraktion mit n-Hexan.

Das Lösemittel mußte in beiden Fällen am Rotationsverdampfer eingeeengt und nach DIN 51627, Teil 1, weiter aufgearbeitet werden. Die Ergebnisse dieser Paralleluntersuchung sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Korngröße in mesh	Desorptionsausbeute nach DFG-Arbeitsvorschrift	Desorptionsausbeute nach Soxhletextraktion
30 - 60	51 %	98 %
60 - 100	51 %	96 %

Tabelle 9: Desorptionsausbeute eines Clophen A 50 (0,1 µg/ml)

Die Probenahme der emittierten PCB erfolgte in einem mit Florisil gefüllten Glasrohr von 13 cm Länge und einem Durchmesser von 2 cm. Das Rohr war mit zwei Glaswollestopfen verschlossen. Um die Pumpe besser auf die geringen Durchsätze von z.B. 18,5 Liter/h regeln zu können, wurde auf das feinere Produkt (60 - 100 mesh) zurückgegriffen.

2.3.3.2.4 Untersuchung des Adsorptionsvermögens von Florisil

Die Adsorption von PCB (Adsorbat) an Florisil (Adsorbens) ist eine heterogene Reaktion. Die Reaktion erfolgt an der Phasengrenze zwischen dem Feststoff (Florisil) und der Gasphase ("gasförmiges PCB"). Damit eine physikalische Bindung der PCB an das Adsorbens stattfinden kann, muß das Adsorbat an einen aktiven Oberflächenplatz diffundieren und wird dort durch Adhäsionskräfte gebunden. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, d.h. auch eine Rückreaktion ist möglich. Diese nennt man Desorption, wobei sich das PCB-Molekül wieder vom Adsorbens löst. Durch diesen Vorgang "wandert" ein Teil der PCB mit dem Luftstrom zum Ende des Adsorptionsrohres.

Wird eine zu große Luftmenge oder eine sehr stoffbelastete Luftprobe gezogen, so kann es zum Durchbrechen des gesuchten Stoffes durch das Adsorptionsrohr kommen, die Adsorptionskraft ist erschöpft und die Messung wird fehlerhaft.

Um festzustellen, ob unter unseren Versuchsbedingungen "PCB-Durchbrüche" möglich sind, wurden zwei Adsorptionsrohre hintereinander geschaltet, auf die Glaswolle des ersten eine definierte Menge Clophen gegeben und Luft durchgesaugt. Anschließend wurden beide Proben desorbiert und der PCB-Gehalt quantifiziert. Dabei zeigte sich, daß bei dem durchgesaugten Luftvolumen der PCB-Gehalt auf dem zweiten Rohr immer unter der Nachweisgrenze lag.

2.3.3.3 Bestimmung der Zeit bis zur Einstellung der Ausgleichskonzentration

Bei der Emission von PCB aus Baumaterialien in geschlossenen Räumen handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen PCB in der Gasphase und PCB im Kunststoff. Aber auch in Räumen mit Luftwechsel stellt sich in der Gasphase allmählich eine Gleichgewichtskonzentration ein, die von der Luftwechselrate abhängt (dynamisches Gleichgewicht). Da sich das Gleichgewicht nicht sofort beim Einlegen der Fugendichtmasse in die Prüfapparatur einstellt, muß der Zeitpunkt des Erreichens der Ausgleichskonzentration bestimmt werden. Dies ist dann der Fall, wenn genau soviel PCB aus der Probe ausdampft wie mit der Luft abgesaugt wird. Die Konzentration wurde in Annäherung an DIN 5566 (Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in einem kleinen Prüfraum) bestimmt, indem jede Stunde ein anderes Adsorptionsrohr eingesetzt wurde. Bleiben die auf den Rohren adsorbierten PCB-Mengen gleich, ist das Gleichgewicht eingestellt.

Für die Bestimmung wurde ein hochbelastetes Dichtungsstück mit einer Oberfläche von $15,2 \text{ cm}^2$ verwendet, die Luftwechselrate n betrug ungefähr 1 h^{-1} .

Zeitintervall	0 - 1 h	1 - 2 h	2 - 3 h	3 - 4 h
c in ng/20 l · h	95	130	150	130

Tabelle 10: Ausgasungsversuch mit $n = 1 \text{ h}^{-1}$.

Die Auswertung erfolgte über die sechs Ballschmitter-Kongenere und anschließendem Multiplizieren mit dem Faktor 5.

Aus Tabelle 10 ist zu ersehen, daß sich die Ausgleichskonzentration bereits nach einer Stunde eingestellt hat. Einschränkend zu diesen Ergebnissen ist jedoch zu bemerken, daß diese nahe der Nachweisgrenze von 60 ng/Probe liegen.

Wir haben deshalb zur Verbesserung der Nachweisgrenzen und zur Erhöhung der Meßgenauigkeit den Versuch mit einem zweistündigen Wechsel des Adsorptionsmittels wiederholt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Auswertung erfolgte wieder über die 6 Ballschmitter Kongenere.

Zeitintervall	0 - 2 h	2 - 4 h	4 - 6 h	6 - 8 h
ng/Probe · 1 h	160	290	265	305

Tabelle 11: Ausgasungsversuch mit 2-stündigem Wechsel des Adsorbens bei $n = 1,25 \text{ h}^{-1}$ und einer Oberfläche von $36,5 \text{ cm}^2$

Die Ausgleichskonzentration ist nach 2 Stunden erreicht, da ab diesem Zeitpunkt nur noch relativ geringe Änderungen der PCB-Konzentration auftreten. Für die Berechnung des Emissionsverhaltens setzen wir den Durchschnitt aus den letzten drei Meßwerten ein. Somit gaben bei dieser Probe $143 \text{ ng} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 36,5 \text{ cm}^{-2}$ aus.

2.4. Ergebnisdarstellung und Diskussion

2.4.1 Gehaltsbestimmungen von polychlorierten Biphenylen in Fugendichtmassen

Die Meßwerte der PCB-Gehaltsbestimmungen sind im Anhang I zusammengestellt.

Ein Vergleich der Chromatogramme (siehe Chromatogramme Abbildung 9 - 13), gemessen am ECD mit den entsprechenden Clophenen und insbesondere die Ergebnisse der Auswertung am GC-MSD, dürften letzte Zweifel ausräumen, daß es sich hier wirklich um den Zusatz von polychlorierten Biphenylen im Bereich von bis zu 20-Gewichtsprozent handelt.

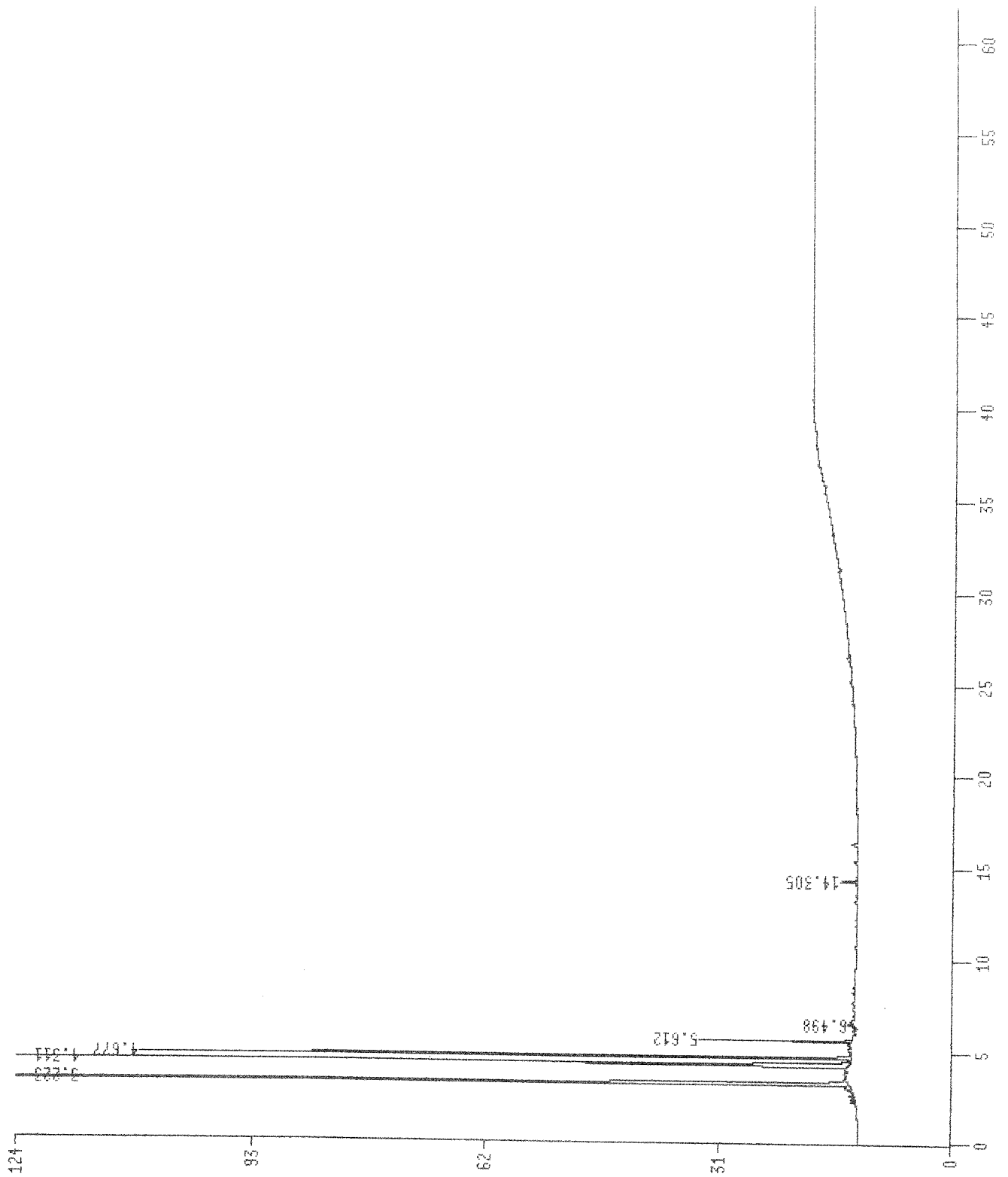


Abbildung 9: Chromatogramm von reinem n-Hexan als Blindwert

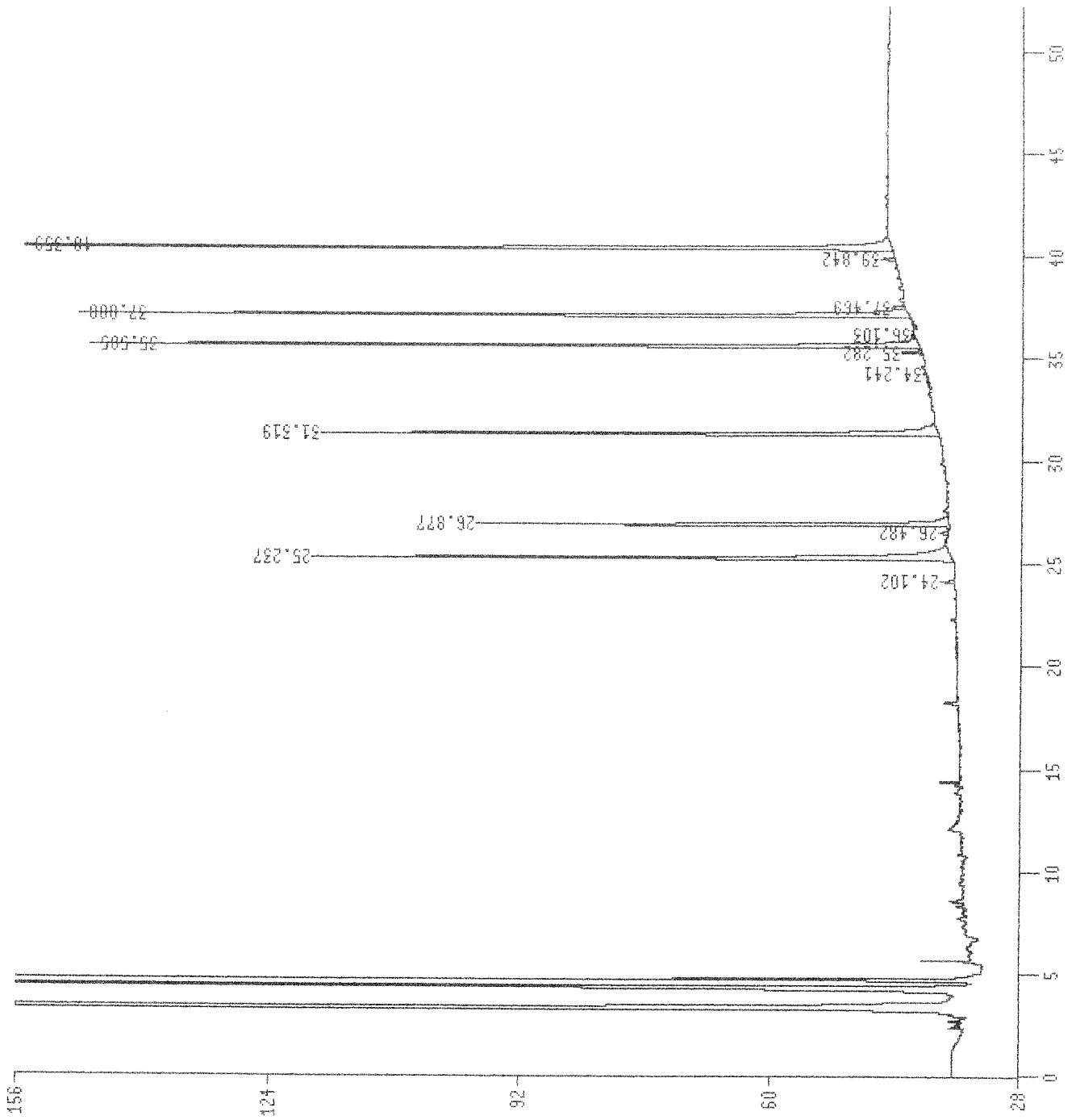


Abbildung 10: Chromatogramm der Ballschmutter-Standards am GC-ECD;
c = 200 ng/ml

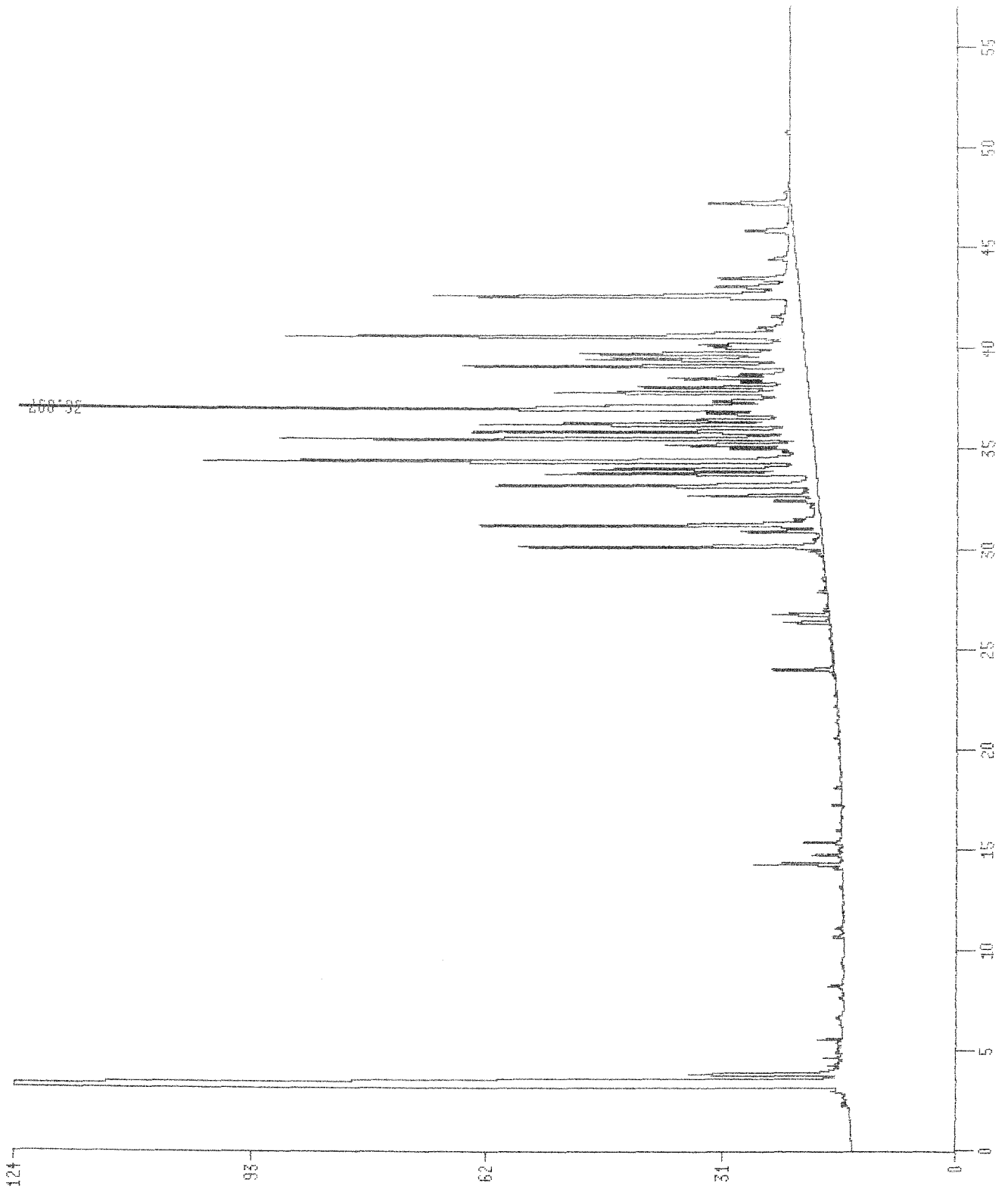


Abbildung 11: Chromatogramm von Clophen A 60;
c = 10 ng/ml

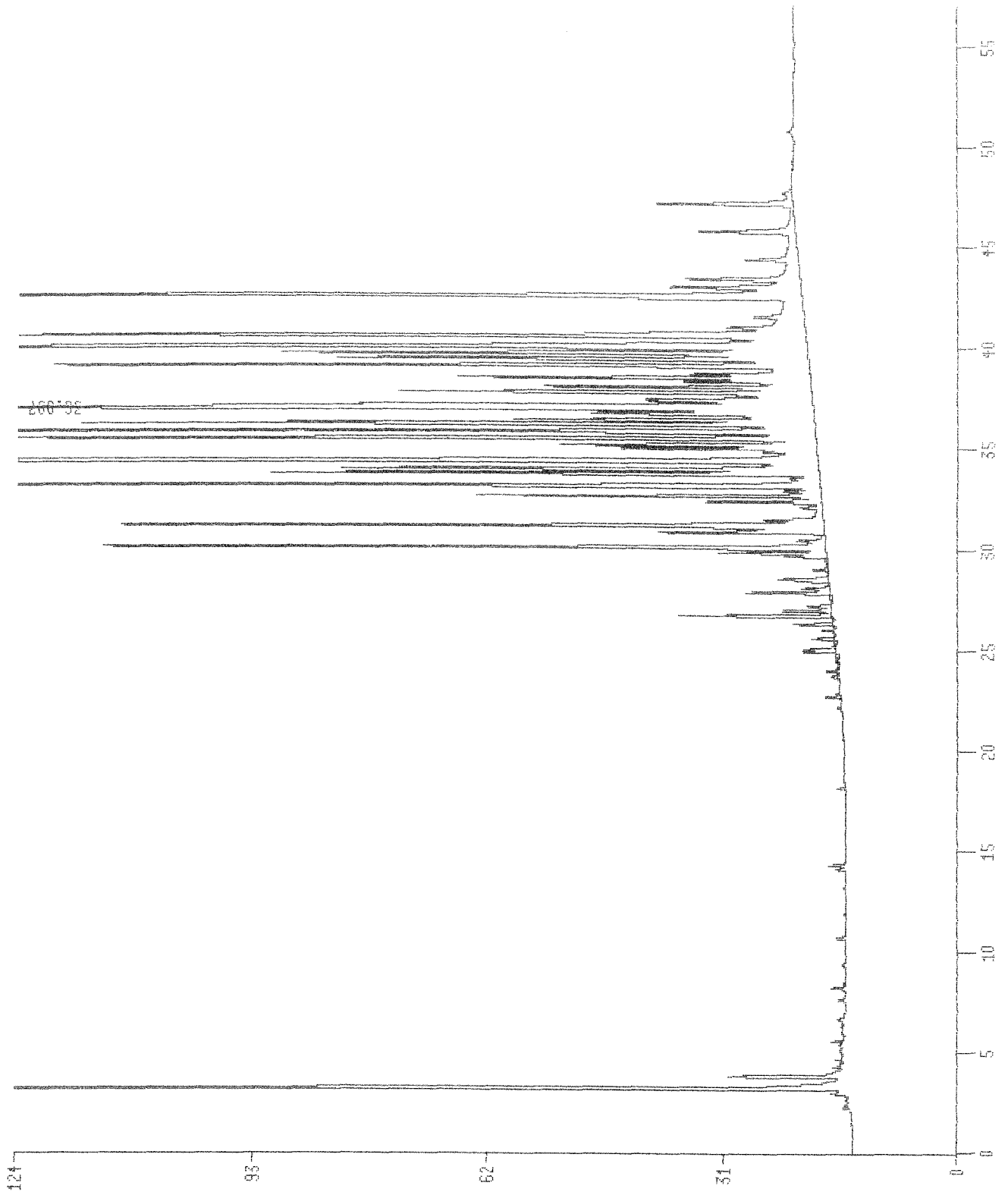


Abbildung 12: Chromatogramm der PCB einer Außenfuge der Kindertagesstätte Nordenstadt mit Clophen A 60 als Weichmacher

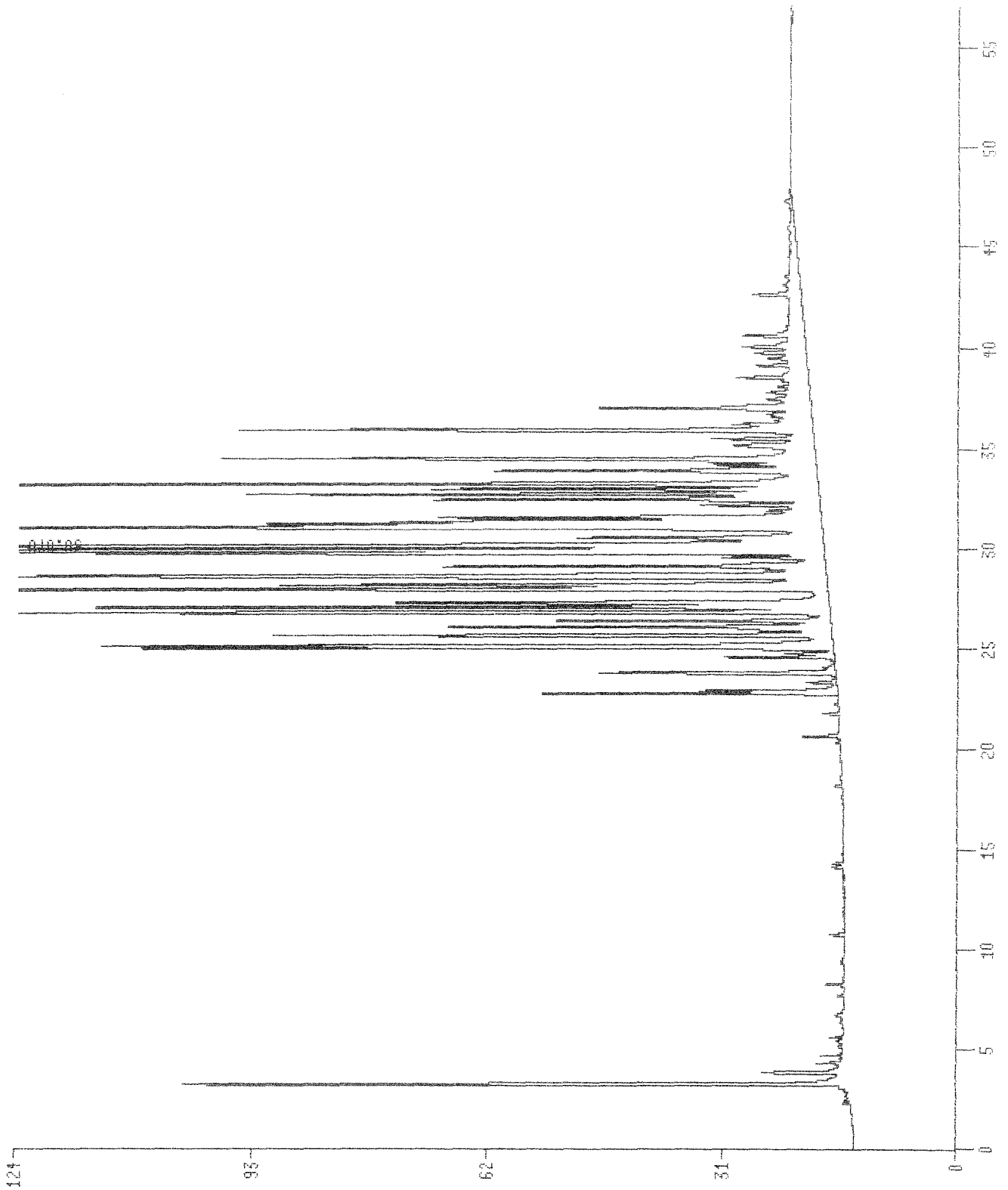


Abbildung 13: Chromatogramm der PCB einer Fugendichtmasse aus der Küche der Gesamtschule Rodenkirchen

Aus der Analyse der Dichtungsmassen wurde deutlich, daß die Clophene A 40, A 50, A 60 oder die entsprechenden Produkte ausländischer Hersteller eingesetzt wurden. Hier dürfte es sich vor allem um den U.S. Produzenten Monsanto handeln, der seine Produkte unter dem Namen Aroclor vertrieb.

Für die Ermittlung der im nachfolgenden beschriebenen Ergebnisse haben wir die für die Quantifizierung des PCB-Gehaltes am besten geeignete Methode, die Auswertung der Peaksumme des entsprechenden Clophens gegen die Peaksumme der Probe, eingesetzt.

Bei den untersuchten Proben dürften im wesentlichen zwei verschiedene Rezepturen verwendet worden sein.

Zum einen eine Rezeptur mit einem PCB-Gehalt von etwa 15 Gewichtsprozent. Dies entspricht ziemlich genau dem Prozentsatz (16 %), den uns die Thiokol GmbH als Richtrezeptur mitgeteilt hat.

Zum anderen eine Rezeptur, die nur etwa 5 Gewichtsprozent PCB enthält.

Von einer Dichtmasse, die in einer Turnhalle im Berufsschulzentrum der Stadt Wiesbaden entnommen wurde, haben wir sowohl die Dichtmasse als auch die anhaftende Farbe untersucht. Die Analyse ergab, daß der PCB-Gehalt der Fugendichtmasse (140 g/kg) und der PCB-Gehalt der Farbe (145 g/kg) sehr gut übereinstimmten.

Die Peakmuster der beiden Proben erwiesen sich ebenfalls als fast identisch. Dieses Ergebnis wurde durch eine zweite Probe - ebenfalls vom Berufsschulzentrum in Wiesbaden - bestätigt. Die Farbe - in beiden Fällen dürfte es sich um Dispersionsfarbe handeln -, die von der Herstellung her sicher PCB-frei war, hat im Laufe der Zeit die PCB der darunterliegenden Dichtungsmasse aufgenommen. Bemerkenswert ist, daß die Kongenere offenbar keine großen Unterschiede im Diffusionsverhalten zeigen.

Es dürfte sich als ziemlich sinnlos erweisen, zu versuchen, einen PCB-Primäremittenten durch einfaches Überstreichen mit Farbe dauerhaft von der Umwelt abzuschotten.

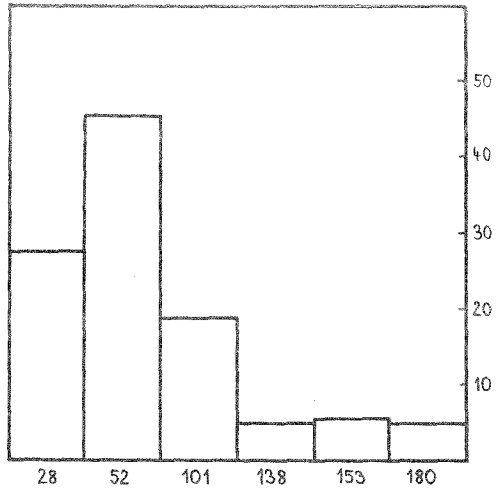
Diese oft diskutierte Sanierungsmöglichkeit, durch Überstreichen mit CKW-beständigen Lacken einen dauerhaften Schutz vor PCB-Emissionen zu erhalten, ist deshalb unbrauchbar. Im Vergleich mit den für Wandanstriche verwendeten Dispersionsfarben haben solche Beschichtungsmaterialien oft einen hohen Anteil an organischen Lösemitteln. Bereits während des Aufstreichens dieser Werkstoffe auf die Fugendichtmassen könnte es zum Herauslösen von PCB aus den Dichtmassen kommen. Diese würden sich dann während des Trocknungsvorganges in die Lackschicht einbauen und so zu einer Kontamination des Überzuges führen.

Bei zwei Proben, die von uns untersucht wurden,

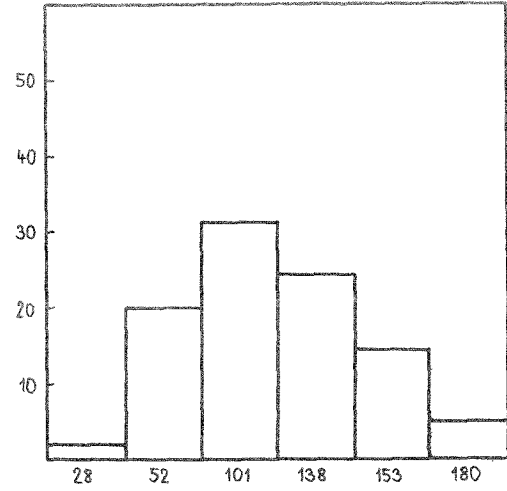
- einer schwarzen Fensterdichtung aus dem Raum 2.117
- einer schwarzen (vermutlich Silicon) Glasdichtung an der Flurtüre 2.115,

fällt der geringe PCB-Gehalt mit 27 mg (schwarze Fensterdichtung) bzw. 188 mg (Glasdichtung, Flurtüre) auf. Beide Proben stammten aus der Gesamtschule in Rodenkirchen. Wegen des im Vergleich zu den anderen Dichtungsmassen geringen PCB-Gehaltes und des nicht ganz eindeutig zuzuordnenden Peakmusters dürfte die Belastung aus einer Sekundärkontamination stammen.

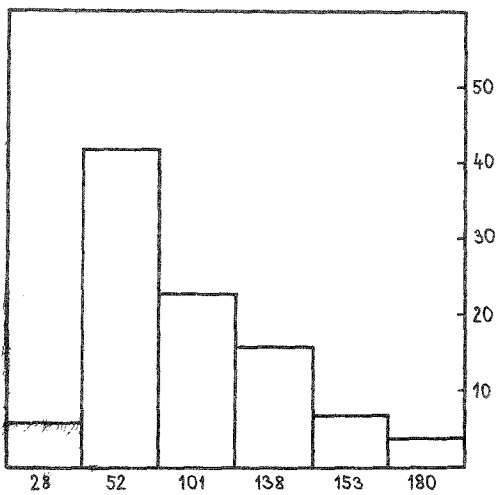
Vergleicht man das Peakmuster mit dem der verwendeten Clophene A 40 und A 50, so deckt es sich relativ gut mit Clophen A 40 (siehe Abbildung 14). Allerdings fällt der erhöhte Anteil an niederchlorierten Biphenylen auf. Die Kontamination der Dichtungen erfolgte nicht im direkten Kontakt, sondern über den Luftpfad.



Clophen A 40

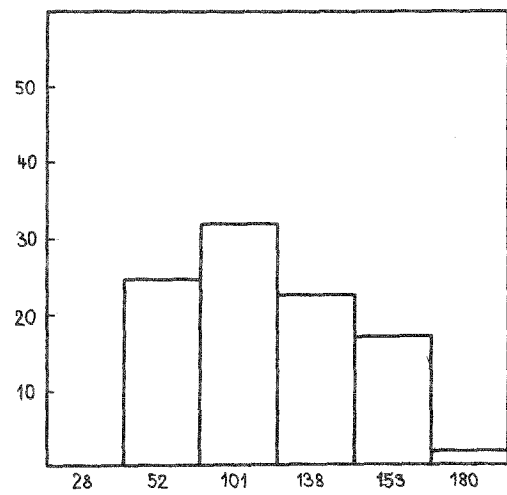


Clophen A 50

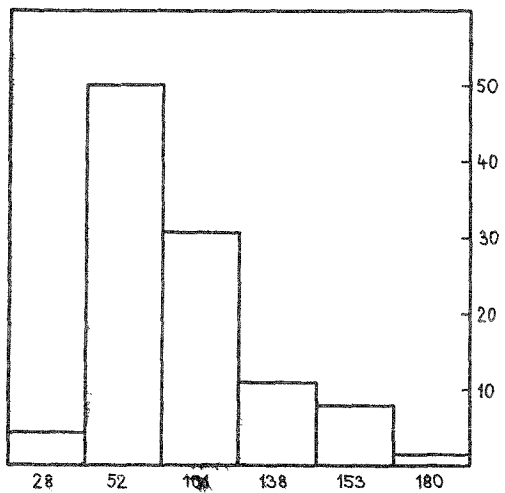


Türdichtung

Relative Verteilung (in %)



Fugendichtmasse



Raumluft n = 3

Abbildung 14: Vergleich der Kongenerenverteilung von Clophen A 40 und A 50, einer Fugendichtmasse als Primärquelle der sekundärkontaminierten Türdichtung und der dazugehörigen Raumluft

Aus den Graphiken der Türdichtung und der Raumluft ist deutlich zu sehen, daß die Verteilung der sechs PCB-Kongeneren des Ballschmitter Standards bei der Raumluft und dem Dichtungsgummi fast exakt übereinstimmt. Dies ist verständlich, da nur PCB, die sich in der Raumluft befinden, von anderen Stoffen oberflächlich adsorbiert werden können. Nicht so leicht zu erklären ist allerdings die starke, zu niederchlorierten PCB hin stattfindende Verschiebung der Kongenerenverteilung. In den Schulräumen wurden von uns nur Dichtmassen gefunden, die mit Clophen vom Typ A 50 weichgemacht worden sind. Dies bestätigen auch die Untersuchungen weiterer Proben, die vom Gesundheitsamt in Köln bei einem anderen Institut in Auftrag gegeben wurden. Das Verteilungsschema der Probe deckt sich überhaupt nicht mehr mit dem der Raumluft.

Eine leichte Erhöhung der Konzentration an niederchlorierten PCB wäre zu erwarten gewesen, da diese einen höheren Dampfdruck haben und so zu einem größeren Prozentsatz in die Raumluft gelangen. Diese Verschiebung des Peakusters wurde auch an Untersuchungsergebnissen deutlich, die uns freundlicherweise von Herrn Dr. Menzel von der Hessischen Landesanstalt für Umwelt zugänglich gemacht wurden. Hierbei handelt es sich um ein Gebäude mit abgehängter Holzdecke, welche vermutlich wegen der Erreichung der geforderten Brandschutzklasse mit PCB behandelt wurde. Hier verwendete man ein Mittel, dem ein Clophen vom Typ A 60 zugesetzt war. Das in den sekundärkontaminierten Wänden gefundene Verteilungsspektrum deckt sich ebenfalls mit dem der Luft, aber keinesfalls mit dem des Primäremittenden (siehe **Abbildung 15**). Das Spektrum in der Luft deckt sich sehr gut mit Clophen A 50, es fand also eine Verschiebung zu polychlorierten Biphenylen hin statt, die um ein Chloratom ärmer sind als jene im Ausgasungsmaterial.

Die Verschiebung des Kongeneren-Musters zu niederchlorierten PCB bewirkt eine Abnahme der Toxizität, da diese gegenüber höherchlorierten PCB als weniger toxisch gelten.

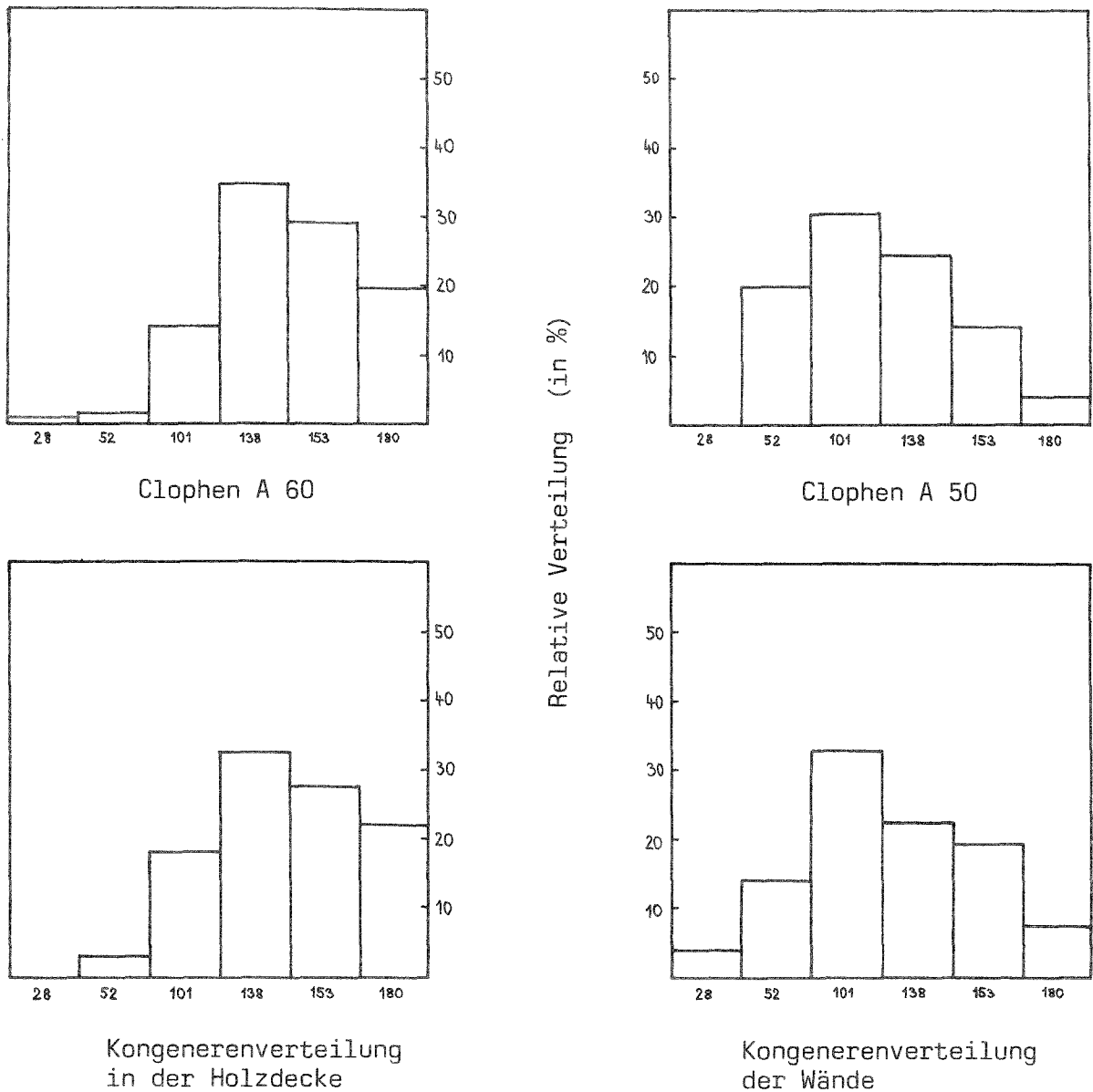


Abbildung 15: Vergleich der Kongenerenverteilung von Clophen A 50 und A 60 mit der Kongenerenverteilung der Primärquelle Holzdecke und der sekundärkontaminierten Wände

Um eine exakte Aussage über die Toxizität zu erhalten, geht man von Toxizitätsäquivalenten, kurz TEF (Toxic Equivalency Factors), aus. Hierbei wird die unterschiedliche Giftigkeit auf einen Stoff bezogen, dem man definitionsgemäß ein TEF von 1 gibt. In diesem Fall wurde die Toxizität auf die bisher giftigste vom Menschen je synthetisierte Substanz, dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin, bezogen. Ein Molekül mit TEF von 0,1 ist "nur noch" 1/10 so giftig.

Bei PCB sind die coplanar gebauten Isomeren,

- 3,3',4,4',5 - Penta CB (PCB-126)
- 3,3',4,4',5,5' - Hexa CB (PCB-169)
- 3,3',4,4' - Tetra CB (PCB-77)

die giftigsten. Sie sind mit der Form eines Dioxinmoleküls relativ gut zur Deckung zu bringen. Ihr TEF liegt zwischen 0,1 und 0,05. Die PCB, die nur einen Substituenten in ortho-Position besitzen (sogenannte monortho-substituierte coplanare PCB), sind die nächste Toxizitätsstufe. Ihr TEF beträgt 0,001. Die restlichen PCB mit einem TEF > 0,00002 brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden (S. Safe 1990).

Wertet man nun die Primäremittenden und Sekundäremittenden mit diesen PCB-Kongeneren aus, so ergibt sich folgendes in Tabelle 12 dargestellte Ergebnis.

Probe	Dimension	2,3,7,8-TCDD TEF
Dehnfuge Raum 3 Z 26 (primärkontaminiert)	ppm	3300
Dehnfuge Raum 3 Z 13 (primärkontaminiert)	ppm	3700
Fugendichtung Tür (primärkontaminiert)	ppm	1200
Fugendichtung Fenster (sekundärkontamin.)	ppm	550

Tabelle 12: Toxizitätsäquivalente von primär- und sekundärkontaminierten Stoffen

Dies zeigt eindeutig, daß sekundärkontaminierte Baumaterialien eine wesentlich niedrigere Toxizität besitzen wie die Primärquelle.

2.4.2 Ergebnisse der Ausgasungsversuche mit Fugendichtmassen

2.4.2.1 Meßwerte

Die Ergebnisse der Ausgasungsversuche sind in den Tabellen 13 und 14 zusammengestellt.

2.4.2.2 Diskussion

2.4.2.2.1 Auswerteverfahren

Vergleicht man die Chromatogramme (Abbildung 16 und 17) der Ausgasungsversuche mit denen der zugrundeliegenden Kunststoffe, so fällt auf, daß sich das Verteilungsmuster der PCB in der Luft zu niederchlorierten PCB hin verschoben hat. Dieses auch schon beim Vergleich von primärkontaminierten mit vermutlich sekundärkontaminierten Kunststoffen aufgefallene Phänomen hat einen Einfluß auf das Auswerteverfahren. Da das Peakmuster der ausgegasteten PCB keiner Clophen-Type mehr entspricht, ist auch das für die Quantifizierung beste Verfahren, die Auswertung gegen die Peaksumme des zugrunde liegenden Clophens, nicht mehr sinnvoll. Deshalb wurde auf das übliche Laborverfahren, die Auswertung über die PCB-Referenzsubstanzen nach DIN 51527, Teil 1, zurückgegriffen.

Parameter	Dimension	Alte Fläche	Frische Schnittfläche	Türdichtung Köln			Fenster Köln	Küchenlager Köln		
				Sekundärquelle				Sekundärquelle	Primärquelle	
Fläche	cm ²	11	11	30,1					104	
Beladung	m ⁻¹	0,06	0,06	0,16			0,34	0,56		
Luftwechselrate	h ⁻¹	1,0	1,1	1,1	1,6	5,2	1	1	3,5	8,1
Stündliche PCB Emission	$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$	41	61	8,6	7,0	1,9	4,2	5,6	3,9	3,5

Tabelle 13: Ergebnisse der Ausgasungsversuche von Materialien aus Köln

Parameter	Dimension	Wiesbaden Türfuge			Turnhalle Wiesbaden				Köln Spielstraße		
		Primärquelle			Primärquelle				Primärquelle		
Fläche	cm ²	42,3			32,6				36		
Beladung	m ⁻¹	0,22			0,18				0,19		
Luftwechselrate	h ⁻¹	1	4,6	5,8	2,1	4,2	5,1	5,8	1,2	2,9	5,2
Stündliche PCB Emission	$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}$	5,9	4,5	3,0	1,8	1,5	1,7	1,2	1,7	1,7	1,1

Tabelle 14: Ergebnisse der Ausgasungsversuche von Materialien aus Wiesbaden und Köln

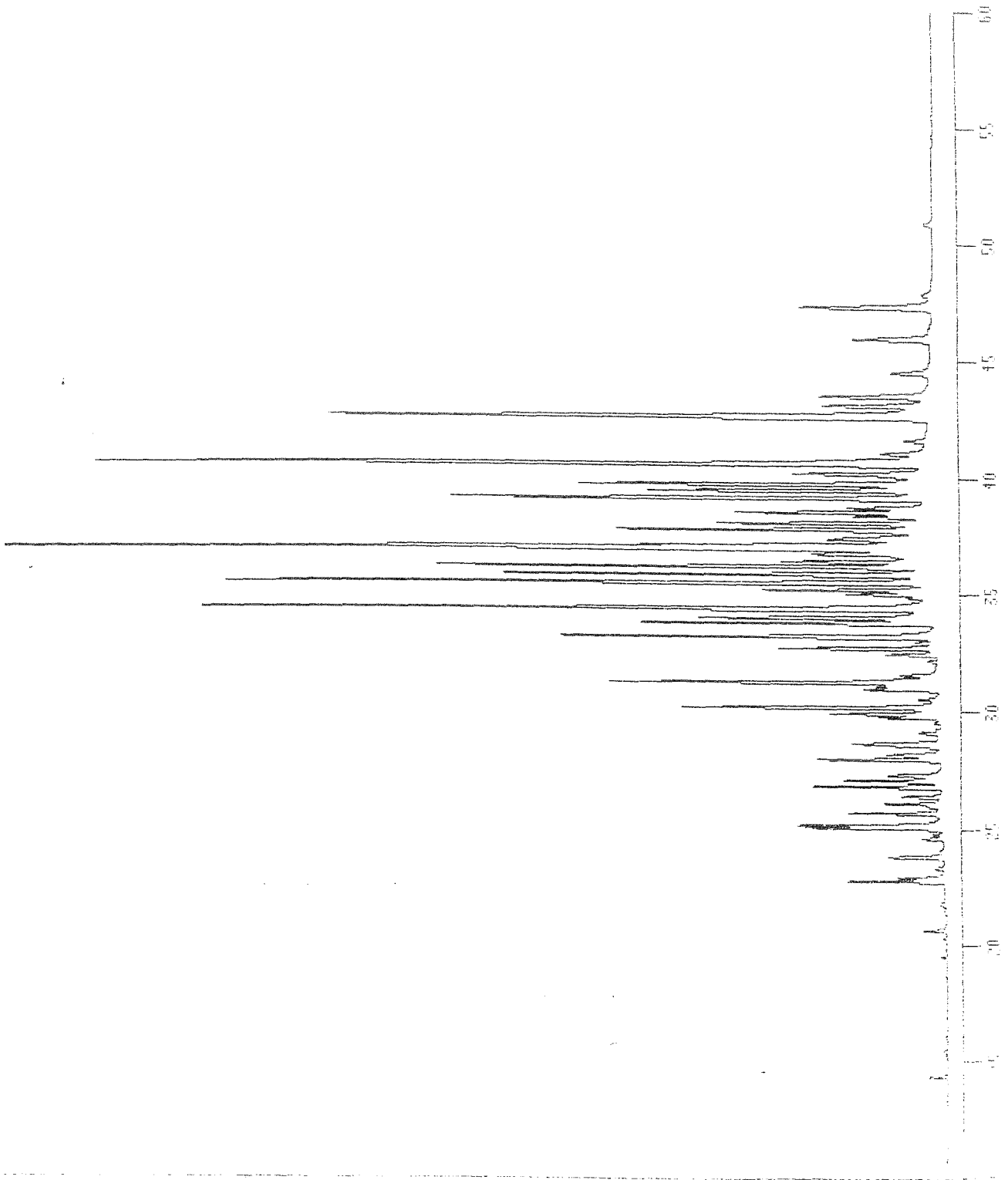


Abbildung 16: Chromatogramm der PCB einer Fugendichtmasse aus der Türe der Kindertagesstätte Nordenstadt

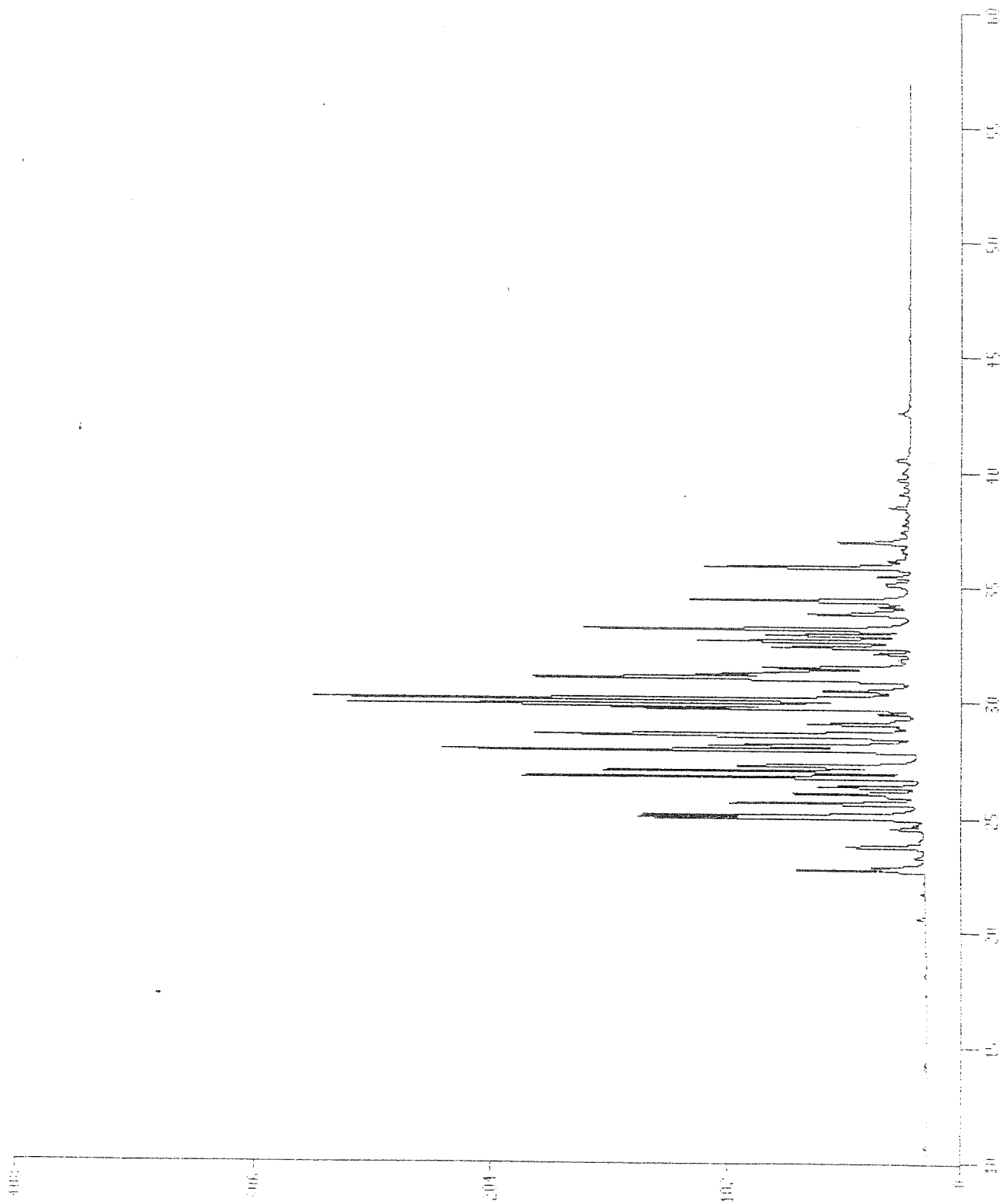


Abbildung 17: Chromatogramm der PCB in der aus der Dichtungsmasse (Kindertagesstätte Nordenstadt) der Abbildung 16 ausgasenden Luft

2.4.2.2.2 Zusammenhänge zwischen Raumlufthbelastung und Luftwechselrate

Vergleicht man Luftwechselrate und PCB-Belastung der Raumlufth, so ist, wie erwartet, die PCB-Konzentration in der Raumlufth umso geringer, je höher die Luftwechselrate ist.

Bei einem statischen Gleichgewicht würde sich in der Luft eine dem Partialdruck jedes einzelnen PCB-Kongeneren entsprechende Raumlufthkonzentration einstellen. Dabei spielen allerdings auch die Wechselwirkungen (z.B. van der Waals'sche Kräfte) zwischen dem Kunststoffgrundmaterial und den PCB-Molekülen eine Rolle.

Der Innenraum eines Gebäudes stellt jedoch kein geschlossenes System dar. Für ein gesundes Raumklima sollte sich die Luft mindestens einmal pro Stunde erneuern, was einer Luftwechselrate von eins entspricht. In diesem Fall liegt dann ein dynamisches Gleichgewicht vor. Durch den Luftaustausch im Raum werden die "gasförmigen" PCB aus dem Raum abgeführt. Im Gleichgewichtszustand verdampfen pro Zeiteinheit ebensoviele PCB wie aus dem Raum durch Lüften abgeführt werden.

Eine Erhöhung der Luftwechselrate führt nicht im gleichen Maße zu einer Erhöhung der Verdampfungsrate, weil sich die "Nachlieferung" von PCB aus den Baustoffen (Diffusions- und Verdampfungsprozesse) nur unbedeutend erhöht.

2.4.2.2.3 Vergleich zwischen frischer und gealterter Schnittfläche

Für diese Untersuchung wurden von einem Fugendichtungsstück zwei gleich große Prüfkörper hergestellt. Die bei der Entnahme aus der Fuge entstandenen seitlichen Schnittflächen deckten wir mit Siliconwachs ab.

Um eine frische Schnittfläche zu erhalten, wurde von einigen der Prüfkörper eine 5 mm dicke Oberschicht entfernt.

Wie zu erwarten war, liegt die Raumlufthbelastung bei einer gealterten Oberfläche niedriger als bei der frisch erzeugten Schnittfläche, das Ergebnis ist in Tabelle 15 zu ersehen.

Probe	Dimension	PCB
frische Schnittfläche	µg/h	61
gealterte Oberfläche	µg/h	41

Tabelle 15: Vergleich der pro Stunde durchschnittlich abgegebenen PCB-Mengen für eine frische Schnittfläche und einer gealterten Oberfläche.

Bei einer gealterten Oberfläche dampfen die PCB-Moleküle bereits seit 20 Jahren aus dem Material aus, wodurch die PCB-Konzentration an der Oberfläche absinkt. Durch Schmutz und Reinigungsmittel tritt außerdem eine gewisse Versiegelung der Oberfläche auf. Die Originaloberfläche der Probe fühlt sich viel härter an als die frisch erzeugte Oberfläche.

Das Ausgasungspotential der frischen Oberfläche dürfte in etwa dem vor etwa 20 Jahren entsprechen. Somit tritt bei diesem Material in den ersten 20 Jahren ein Rückgang der PCB-Ausgasung um etwa ein Drittel ein.

2.4.2.2.4 Zusammenhang zwischen der Konzentration der PCB in primärkontaminierten Proben und in der Raumlufth

Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der PCB in primärkontaminierten Proben und in der Raumlufth konnte mit den vorliegenden Proben nicht festgestellt werden.

Wie die Analysen gezeigt haben, gibt es im wesentlichen nur zwei verschiedene Rahmenrezepturen und zwar mit 5 oder 20 Gewichtsprozent PCB in der Fugendichtmasse.

Außerdem setzte man noch verschiedene chlorierte PCB-Mischungen ein, die mit steigendem Chlorgehalt auch einen sinkenden Dampfdruck haben. Wir vermuten, daß so hohe Gewichtsprozentage wie in den Fugendichtmassen nachgewiesen (5 oder 20 %), stets ausreichen, dicht oberhalb der Oberfläche den Partialdruck der PCB zu erzeugen. Somit werden dann auch im dynamischen Gleichgewicht sich immer die gleichen PCB-Raumluftkonzentrationen einstellen.

Erst bei sehr niedrigen Konzentrationen der PCB in den Materialproben dürfte sich eine Abhängigkeit zwischen PCB-Material- und PCB-Raumluftkonzentration zeigen.

2.4.2.2.5 Ausgasungspotential von sekundärkontaminierten Stoffen

Vergleicht man die in den Tabellen 13 und 14 enthaltenen Ergebnisse der Ausgasungsversuche, so fällt sofort das hohe Ausgasungspotential der Dichtung am Glaseinsatz der Flurtür auf.

Aus der mit 170 mg/kg nur sehr gering belasteten Probe dampfen mehr PCB ab als aus den Proben, denen ca. 200 Gramm PCB pro Kilogramm Dichtmasse zugesetzt wurden.

Die PCB-Moleküle, die zu einer Sekundärkontamination des Materials führen, dringen nicht tief in das Material ein. Sie werden im wesentlichen durch Van der Waals'sche Kräfte an der Oberfläche der Dichtmasse adsorbiert. Vermutlich belegen die meisten Moleküle die Oberfläche des Stoffes nur mit einigen wenigen Molekülschichten und dringen kaum in das Material ein. Von sekundärkontaminierten Wänden ist uns bekannt, daß hier die PCB-Moleküle in etwa 20 Jahren nur 5 mm eindringen.

Diese an der Oberfläche adsorbierten Moleküle können nun sehr leicht von der Oberfläche wieder an die Luft abgegeben werden und somit die hohen PCB-Konzentrationen in der Raumluft verursachen.

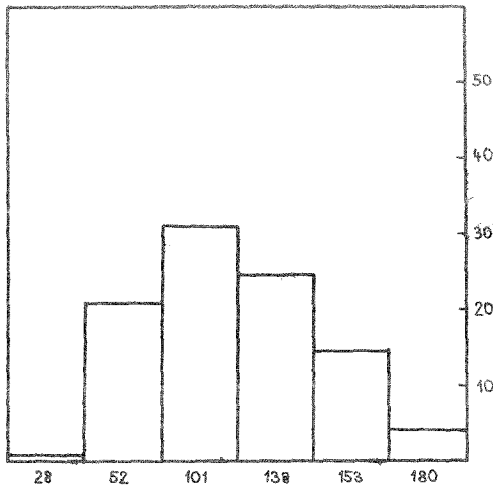
Die gleiche Beobachtung wurde bei den anderen sekundärkontaminierten Dichtungen, z. B. der aus dem Zimmer entnommenen Fensterdichtung, welche mit 25 mg/kg belastet ist, gemacht.

2.4.2.2.6 Verschiebung der Kongeneren-Verteilung zwischen Probe und der Luft

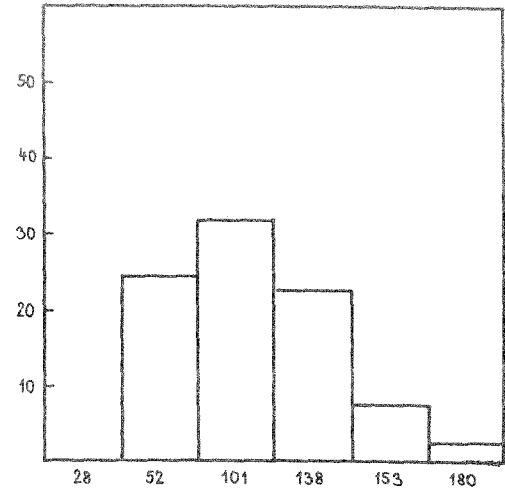
Für die Darstellung der Kongeneren-Verschiebung werden dieselben Graphiken verwendet, die bereits für den Vergleich von primär- und sekundärkontaminierten Stoffen eingesetzt wurden. In der **Abbildung 18** wird eine mit Clophen A 50 weichgemachte Fugenmasse mit der Kongenerenverteilung der Raumluft und dem Clophen A 40 verglichen.

Betrachtet man diese Graphiken, so fällt wiederum auf, daß sich die Kongenerenverteilung zu niederchlorierten PCB hin verschiebt. In der Luft befinden sich immerhin 50 % mehr PCB-52, einem Tetrachlorbiphenyl, als in der Probe. Das Verteilungsmuster in der Luft gleicht hier bereits mehr einem Clophen A 40 als dem ursprünglich in der Probe vorhandenen Clophen A 50.

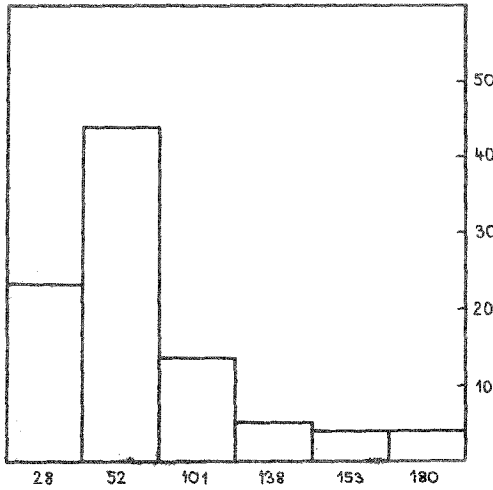
Vergleicht man nun die Kongenerenverteilung der Luft des Modellversuches mit dem der Raumluft vor Ort, so fällt auf, daß die Histogramme der Kongenerenverteilung beider Luftproben relativ gut übereinstimmen.



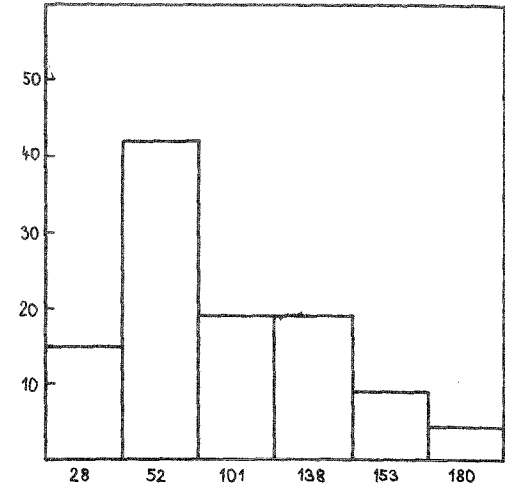
Clophen A 50



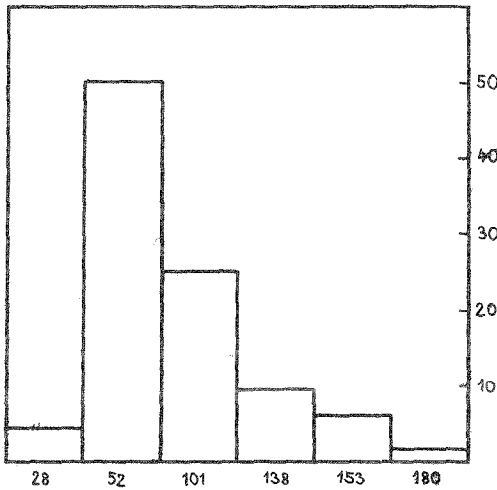
Fugendichtmasse



Clophen A 40



Raumluft vor Ort



Kongenerenverteilung, die in der Luft des Modellversuches erhalten wurde

Abbildung 18: Histogramme der Kongenerenverteilung von Clophen A 50 und A 40 einer Fugendichtmasse und der Raumluft vor Ort und im Modellversuch

3. Diskussion und Schlußfolgerungen

Nach entsprechender extraktiver Probenaufarbeitung können die PCB mit dem ECD oder MSD nachgewiesen werden. Die eingesetzte Trennkapillare erfüllt die Anforderungen, welche man an das chromatographische Auflösungsvermögen stellt.

Bei der quantitativen Auswertung zeigt sich, daß eine Eichung der Peaksumme gegen das verwendete Clophen die besten Analysenwerte liefert. Hat sich die Kongenerenverteilung jedoch durch Diffusions- bzw. Verdampfungsprozesse verschoben, ist nach den vorliegenden Untersuchungen die Eichung gegen vier Standards gemäß des BGA-Vorschlages am geeignetsten.

Durch Vergleichsuntersuchungen stellten wir fest, daß die Probenahme der aus den Fugendichtungsmassen ausgetriebenen, gasförmigen PCB am besten an Florisil erfolgt. Die Desorption am Soxhlet wird dann mit n-Hexan durchgeführt.

Die Analysen der zur Verfügung gestellten Fugendichtmassen zeigten, daß es primär- und sekundärkontaminierte Materialien gibt.

Die primärkontaminierten Fugendichtmassen enthalten, zumindest was das uns zur Verfügung stehende Material anbetrifft, entweder 5- oder 15-Masse-% an PCB. Daß es sich tatsächlich um PCB handelt, haben wir analytisch mit GC-MSD bestätigen können. Werden primärkontaminierte, PCB-haltige Materialien mit Farben überstrichen, dann wandern die PCB in die Anstrichstoffe hinein. Es ist demnach nicht sinnvoll, zur PCB-Sanierung die Primärquellen zu überstreichen.

In unserer Ausgasungsapparatur haben wir das Ausgasungsverhalten einer an der Oberfläche gealterten Fugendichtmasse mit einer frischen Schnittfläche verglichen. Die gealterte Oberfläche besitzt nur ca. 70 % des ursprünglichen Ausgasungspotentials.

Sekundärkontaminierte Baumaterialien enthalten die PCB im mg/kg- ($\hat{=}$ ppm)-Bereich.

Untersuchungen im Auftrag der Stadt Köln (bei anderen Instituten) ergaben, daß eine Vielzahl von Baustoffen mit PCB sekundär belastet sind. Diese Untersuchungsergebnisse siehe Tabelle 16:

Probe	PCB-Gehalt in mg/kg
schwarzer Türlack	310
blauer Metallanstrich	269
Teppichbodenkleber	85
weißer Deckenanstrich	38
Farbe Rigipswand	9,3
Glaswolle	1,7

Tabelle 16: Materialproben aus der Kölner Gesamtschule
in Rodenkirchen

Durch die Sekundärkontamination geben jetzt nicht nur die schmalen Fugen, sondern auch große Flächen wie Wände und Böden PCB an die Raumluft ab.

Die Modellversuche mit unserer Ausgasungsapparatur beweisen, daß die PCB beim Ausgasen eine Kongenerenverschiebung zu niederchlorierten Spezies mit höheren Dampfdrücken erfahren. Dieser Effekt spiegelt sich dann auch in den Analyseergebnissen von sekundärkontaminierten Materialien wieder. Aufgrund des Vorliegens höherer Anteile an niederchlorierten PCB in den Sekundärquellen haben diese auch prinzipiell ein hohes Ausgasungspotential. Hierzu kommt noch die hohe Raumbeladung durch diese Flächen.

Vergleichende Berechnungen der Toxizitätsäquivalente von primär und sekundär belasteten Quellen deuten allerdings darauf hin, daß letztere eine wesentlich geringere Toxizität besitzen.

Kein Zusammenhang konnte zwischen dem PCB-Gehalt primärkontaminierter Fugendichtmassen und der PCB-Prüfraumkonzentration ermittelt werden. Anscheinend besitzen die im Prozentbereich belasteten Materialien ein so hohes Ausgasunspotential, daß die PCB-Luftkonzentration auch im dynamischen Gleichgewicht stets ähnlich ist.

4. Literatur

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Analytische Methoden zur Prüfung
gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe

- Luftanalysen

Verlag Chemie - Weinheim

National Institute for
Occupational Health and Safety

Niosh-Manual of Analytical - Methods

ÖKO-TEST Magazin

Juni 1988

Safe, S.
Polychlorinated Biphenyls (PCBs),
Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), Dibenzo-
furans (PCDFs), and Related Compounds:
Environmental and Mechanistic Considerations
which Support the Development
of Toxic Equivalency Factors (TEFs)

Critical Reviews in Toxicology

21 (1), 51 - 55 (1990)

Anhang I

Probe: Wiesbaden Berufsschulzentrum
kleine Halle

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	5,7
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	11,0
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	4,4
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	1,6
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	0,7
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,8
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	24,2
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	121
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	22,7
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	113,5
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	108,4

Probe: Wiesbaden Berufsschulzentrum
 kleine Halle
 anhaftende Farbe

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimen- sion	PCB- Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	5,1
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	10
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	4,4
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	1,4
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	0,8
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,6
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	22
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	105
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	21
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	126
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	120

Probe: Wiesbaden Berufsschulzentrum
große Halle

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	6,2
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	13,0
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	5,7
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	1,4
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	1,0
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,4
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	27,7
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	138,5
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	26,3
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	157,8
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	140,3

Probe: Wiesbaden Berufsschulzentrum
Farbe und anhaftende Dichtungsmasse von großer Halle

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	6,0
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	13,0
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	5,9
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	1,8
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	1,4
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,4
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	28,5
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	142,5
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	26,7
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	160,2
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	145,3

Probe: Wiesbaden Berufsschulzentrum
Dehnfuge außen

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,2
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	1,7
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	8,5
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	14,6
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	7,8
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	7,6
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	40,4
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	202
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	25
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	150
Als Peak Summe gegen Chlophen A 60		g/kg	155

Probe: Kindertagesstätte Nordenstadt
Dehnungsfuge gelbe Gruppe außen

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimen- sion	PCB- Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,2
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	1,7
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	8,4
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	16,0
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	8,2
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	8,3
Summe der 6 Ballschmitter-Verbin- dungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	42,8
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Ver- fahren (Faktor f = 5)		g/kg	214
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	26,3
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA- Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	157,8
Als Peak Summe gegen Chlophen A 60		g/kg	160

Probe: Kindertagesstätte Nordenstadt
Längsfuge außen an blauer Gruppe

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimen- sion	PCB- Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,3
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	1,9
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	9,1
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	16,7
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	8,8
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	8,6
Summe der 6 Ballschmitter-Verbin- dungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	45,4
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Ver- fahren (Faktor f = 5)		g/kg	228
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	28
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA- Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	168
Als Peak Summe gegen Chlophen A 60		g/kg	171

Probe: Kindertagesstätte Nordenstadt
 Querfuge blaue Gruppe außen

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,3
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	2,1
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	9,1
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	16,0
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	8,0
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	7,9
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	43,4
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	217
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	27,5
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	165
Als Peak Summe gegen Chlophen A 60		g/kg	170

Probe: Kindertagesstätte Nordenstadt
Dichtung Eingangstüre Wand

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	2,8
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	5,5
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	2,4
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	0,6
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	0,4
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,1
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	11,8
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	59,0
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	11,3
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	67,8
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	63,0

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen
 Betonsäule Zimmer 3. Z. 26

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimen- sion	PCB- Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,10
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	7,5
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	9,4
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	6,7
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	4,7
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,8
Summe der 6 Ballschmitter-Verbin- dungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	29,2
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Ver- fahren (Faktor f = 5)		g/kg	146
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	23,7
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA- Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	142,2
Als Peak Summe gegen Chlophen A 50		g/kg	153,3

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen
Dehnfuge zwischen Betonsäule und Fenster im Raum 3. Z. 13

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,14
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	6,7
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	8,0
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	6,3
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	3,6
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,80
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	25,5
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	127,5
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	21,1
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	126,6
Als Peak Summe gegen Chlophen A 50		g/kg	128,3

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen
Küchendehnungsfuge

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	2,8
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	5,1
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	2,3
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	0,7
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	0,3
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,2
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	11,4
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	57
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	10,9
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	65,4
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	65,0

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen
Treppe zu NO3

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	1,2
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	2,5
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	1,1
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	0,2
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	0,1
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	<0,001
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	5,1
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	25,5
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	5,0
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	6,0
Als Peak Summe gegen Chlophen A 40		g/kg	41,6

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen
Fußboden Dehnungsfuge (Spielstraße)

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimension	PCB-Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	g/kg	0,1
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	g/kg	2,0
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	g/kg	2,8
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	g/kg	3,0
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	g/kg	1,2
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	g/kg	0,2
Summe der 6 Ballschmitter-Verbindungen gem. DIN 51527, Teil 1		g/kg	9,3
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Verfahren (Faktor f = 5)		g/kg	46,5
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		g/kg	7,9
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA-Empfehlung (Faktor f = 6)		g/kg	47,4
Als Peak Summe gegen Chlophen A 50		g/kg	58,6

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen
Dichtung Flurtüre gegenüber Z.115

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimen- sion	PCB- Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	mg/kg	2,5
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	mg/kg	16,1
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	mg/kg	7,4
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	mg/kg	5,4
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	mg/kg	2,5
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	mg/kg	0,2
Summe der 6 Ballschmitter-Verbin- dungen gem. DIN 51527, Teil 1		mg/kg	34,1
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Ver- fahren (Faktor f = 5)		mg/kg	171
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		mg/kg	31,4
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA- Empfehlung (Faktor f = 6)		mg/kg	188
Als Peak Summe gegen Chlophen		mg/kg	1)

1) Eine Zuordnung ist nicht möglich, da es sich hier wahrschein-
lich um eine Sekundärkontamination handelt.

Probe: Köln Gesamtschule Rodenkirchen.
Fensterdichtung schwarz Zimmer 2.117

Untersuchung auf PCB

PCB-Einzelkongenere nach Ballschmitter	BS-Nr.	Dimen- sion	PCB- Konzentration
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	mg/kg	0,11
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	mg/kg	2,43
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	mg/kg	1,24
2,2',3,4,4',5-Hexachlorbiphenyl	138	mg/kg	0,56
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	mg/kg	0,50
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	mg/kg	0,01
Summe der 6 Ballschmitter-Verbin- dungen gem. DIN 51527, Teil 1		mg/kg	4,94
Gesamt PCB-Gehalt nach LAGA-Ver- fahren (Faktor f = 5).		mg/kg	24,7
Summe der 4 Ballschmitter-Verbindg. nach BGA-Empfehlung (BS-28; BS-52; BS-101; BS-138)		mg/kg	4,43
Gesamt PCB-Gehalt nach BGA Empfehlung (Faktor f = 6)		mg/kg	26,6
Als Peak Summe gegen Chlophen		mg/kg	1)

1) Eine Zuordnung ist nicht möglich, da es sich hier wahrschein-
lich um eine Sekundärkontamination handelt.