Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 84 (1993)

Heft: 2

Artikel: Polychlorierte Biphenyle (PCB) aus dauerelastischen Dichtungsstoffen in schweizerischer Innenraumluft = Polychlorinated biphenyls (PCB) from elastic sealing compounds in Swiss indoor air

Autor: Mengon, W. / Schlatter, Ch.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982133

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 01.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **84**, 250–262 (1993)
Eingegangen 19. Januar 1993. Angenommen 26. Januar 1993

Polychlorierte Biphenyle (PCB) aus dauerelastischen Dichtungsstoffen in schweizerischer Innenraumluft

Polychlorinated Biphenyls (PCB) from Elastic Sealing Compounds in Swiss Indoor Air

W. Mengon und *Ch. Schlatter*
Institut für Toxikologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule und der Universität Zürich, Schwerzenbach

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) stellen eine Gruppe von 209 Substanzen mit einem Biphenyl-Körper, welcher in unterschiedlichem Ausmasse durch Chlor substituiert ist. Technische PCB sind immer, bedingt durch die Herstellungsmethode, Gemische von einzelnen solchen Kongeneren. Die Toxizität einzelner Kongenere variiert um Grössenordnungen. Koplanare PCB-Kongenere, die in technischen Mischungen bis zu einem Gewichtsanteil von einem Prozent vorkommen können, gelten als hoch toxisch und werden für den überwiegenden Anteil der Gesamttoxizität verantwortlich gemacht (1, 2, 3). PCB sind in reiner Form visköse farblose Flüssigkeiten. Sie wurden seit den dreissiger Jahren industriell produziert und fanden wegen ihrer leichten Herstellung und ihrer technisch hervorragenden Eigenschaften weite Verbreitung. In der Folge wurden PCB in über tausend Anwendungen eingesetzt, so zum Beispiel auch als Hydrauliköl, Dielektrikum, in Farben, als Weichmacher und weiteren. In den sechziger Jahren entdeckte man, dass sich PCB aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit und ihrer Lipophilie in der belebten Umwelt anreichern. Mit fortschreitender Analysentechnik konnte man PCB-Rückstände in immer tieferen Konzentrationen nachweisen. Die Erkenntnis der weltweiten Umweltkontamination durch PCB führte dazu, dass PCB sukzessive ersetzt und schliesslich ganz verboten wurden. Die bedeutendsten Produzenten stellten die Fabrikation von PCB schon vor einigen Jahren ein (Monsanto USA 1977, Bayer BRD 1983). In der Schweiz wurde durch die Giftgesetzgebung schon 1972 die Anwendung von PCB in Publikums- oder gewerblichen Produkten verboten (4). Bis zum 29. Juli 1983 wurde in einzelnen geschlossenen Systemen (Kondensatoren, Transformatoren) die weitere Neuanwendung von PCB geduldet. Ab diesem Datum gelten alle in der Schweiz vorkommenden PCB als Altlasten.

Von 1960 bis ca. 1975 (Schweiz bis spätestens 1972) wurden PCB als Weichmacher in dauerelastischen Dichtungsstoffen auf Polysulfid-Basis in Prozentmengen verwendet. Zur damaligen Zeit entsprach diese Anwendung dem Stand der Technik. Eine Richtrezeptur aus dieser Zeit empfahl die Verwendung von bis zu 17% PCB in Form von Aroclor 1254. In Köln (BRD) wurden in einer Gesamtschule im Innenraum verbaute Dichtungsmaterialien gefunden, deren PCB-Konzentrationen bis zu 33% betrugen (5). In der Schweiz – wie auch anderswo – stellte sich die Frage, ob, wie häufig und in welchem Ausmass aus solchen Dichtungsmaterialien PCB in die Luft von Wohnräumen gelangen. Deshalb wurden Anstrengungen unternommen, die Verbreitung solcher PCB-haltiger Dichtungsmaterialien zu eruieren und deren toxikologische Relevanz in bezug zur Gesamtbelastung der Bevölkerung abzuschätzen.

Eingesetzte Mengen, Anwendung und Verbreitung von PCB-haltigen Dichtungsstoffen auf Polysulfid-Basis in der Schweiz

Nach den uns vorliegenden Kenntnissen wurde das Polysulfid-Grundmaterial aus der BRD importiert (vorwiegend als Thiokol™) und in der Schweiz mit PCB mittleren Chlorierungsgrades zum anwendungsbereiten Produkt verarbeitet. Die Vertreiberin der Thiokol™-Grundmasse in der Schweiz berichtete von vier Dichtungsstoffherstellern, die sie in der Zeit zwischen 1960 und 1972 mit Polysulfiden belieferten. Da prinzipiell auch andere Importwege oder die Verwendung von Polysulfid-Massen anderer Hersteller möglich waren, wurden alle von uns schliesslich eruierten sieben Dichtungsstoffhersteller angeschrieben, von sechsen erhielten wir eine Antwort. Es war ein grosser zeitlicher Aufwand nötig, einige der gewünschten, leider insgesamt recht rudimentären Angaben zu erhalten. Für die Nachforschungen über die Verbreitung und den Einsatz solcher PCB-haltiger Dichtungsmaterialien in der Schweiz sowie das Auffinden möglicher Messobjekte mussten ca. 300 Arbeitsstunden aufgewendet werden. Von den vier mit Thiokol™ belieferten Firmen bestätigten zwei die Anwendung von PCB in ihren Produkten und zwei verneinten dies. Die eine Firma formulierte ihre Dichtungsstoffe schon zu Produktionsbeginn in den frühen siebziger Jahren mit PCB-Ersatzstoffen, während ein pensioniertes ehemaliges Kadermitglied der anderen mit Thiokol™ belieferten Firma schliesslich nach hartnäckigem Nachfragen den Einsatz von PCB in ihren Dichtungsstoffen bestätigte. Es ist somit festzuhalten, dass in den sechziger Jahren in der Schweiz alle Dichtungsmaterialien basierend auf Thiokol™-Kitten PCB in Prozentmengen enthielten. Die zwei weiteren Dichtungshersteller, die uns antworteten, aber kein Thiokol einsetzten, scheinen in der Schweiz keine PCB ausgebracht zu haben.

Die zwei Dichtungsstoffhersteller, mit welchen ein sachliches Gespräch möglich war, gaben für die Jahre 1960 bis 1972 einen PCB-Verbrauch von zusammen ca. 50 t an. Es ist damit zu rechnen, dass die dritte Firma, von der wir keine Angaben erhalten konnten, einen PCB-Verbrauch von ca. 20–50 t hatte. Somit kann man

davon ausgehen, dass insgesamt in der Schweiz ca. 100 t PCB in Form von Aroclor 1254 oder einem ähnlich hoch chlorierten PCB-Typ zur Herstellung von Dichtungsmaterialien verbraucht wurden. Eine genauere Mengenangabe über die Verwendung von PCB in Dichtungsmaterialien ist nicht möglich, da von den jeweiligen Firmen nur noch Schätzwerte zu erhalten waren.

In der Schweiz wurde nie PCB technisch hergestellt. Alles in der Schweiz verbrauchte PCB wurde aus dem Ausland importiert. Leider geht aus den damaligen Jahresstatistiken der Oberzolldirektion nicht hervor, wieviel PCB insgesamt importiert und auch nicht, an wen diese PCB-Mengen geliefert wurden. In den entsprechenden Unterlagen aus jenen Jahren sind PCB in der Rubrik «Aromatische Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe» subsummiert. Das Deutsche Bundesgesundheitsamt schätzt den Gesamtverbrauch an PCB für solche Dichtungsmaterialien in der im Vergleich zur Schweiz ca. 10mal mehr Einwohner zählenden Bundesrepublik auf ca. 20 000 Tonnen (6).

Anwendungsbereiche für PCB-haltige Dichtungsmaterialien waren gemäss Angaben der Herstellerfirmen vorwiegend hoch beanspruchte und den Witterungseinflüssen ausgesetzte Bauten wie Tanklager, Tunnels, Kanäle und Staumauern, aber auch Fassadenabdichtungen in bewohnten Häusern. Eine spezielle Anwendung fand sich damals auch im Unterwasserbereich wie zum Beispiel in Kläranlagen oder Schwimmhallen. Im Kläranlagenbau wurde jedoch ziemlich schnell von diesem Einsatz abgesehen, da mikrobielle Zersetzung des Polysulfid-Materials schon nach drei Jahren einen Ersatz der entsprechenden Dichtungsbahnen erforderlich machte. Dichtungsmaterialien wurden vorwiegend im Wohnungsbau bei der Grosstafelbauweise oder im Komponenten-Fassadenbau verwendet, hingegen weniger im Innenraum, da sie überqualifiziert und entsprechend teurer als andere Produkte waren. Solche Dichtungsbahnen waren in Innenräumen häufig abgedeckt. PCB-haltige Dichtungsmaterialien wurden als Zweikomponenten-Dichtungsmaterialien eingesetzt, indem vor dem Verfugen der Masse auf der Baustelle eine Härterpaste zugemischt wurde. Nach Angaben eines damals tätigen Handwerkers wurde das Material mittels einer Presse in die mit einem Primer vorbehandelten Fugen gespritzt und danach mit den blossen Händen mit Hilfe von Seifenwasser glattgestrichen. Zum Teil sehen die Fugen heute recht alt und schwarz aus, jedoch wurden auch Fugen gefunden, die ihren Dienst noch heute perfekt erfüllen. Das Material ist in den wenigen noch aufspürbaren Bauten heute noch zäh elastisch, meist bläulich eingefärbt, und beim Schnitt mit einem scharfen Messer werden kleine Inhomogenitäten (leichte Körnung) sichtbar. Diese Beobachtungen treffen mindestens auf einen der drei in der Schweiz verkauften Typen zu.

Gestützt auf die Aussagen der angesprochenen Dichtungsstoffhersteller ist anzunehmen, dass

1. ein Teil der in der Schweiz hergestellten PCB-haltigen Dichtungsmaterialien ins Ausland exportiert wurde, und
2. der überwiegende Teil der Inland-Anwendung entweder im Nicht-Wohnbereich oder im Fassadenbau zu finden ist.

Analytische Abklärungen

Methodik

Die Frage war: «Sind die in schweizerischer Innenraumluft vorzufindenden PCB-Konzentrationen von toxikologischer Relevanz?» Entsprechend dieser Fragestellung und der Notwendigkeit einer raschen Übersichtsgewinnung wurde auf sehr aufwendige Analysenmethoden verzichtet. Die Bedingungen, die an eine solche PCB-Analytik gestellt wurden, waren eine akzeptable Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sowie eine genügend tiefe Nachweisgrenze.

Materialien und Geräte

Aluminiumoxid Alumina B-Super I (ICN-Biomedicals)
Silanisierte Glaswolle (Chrompack)
Dichlormethan zur Rückstandsanalyse (Merck)
n-Hexan zur Rückstandsanalyse (Merck)
Isooctan high purity solvent (Burdick & Jackson)
Kieselgel 60 puriss (70–230 mesh ASTM) für Säulenchromatographie (Fluka)
Schwefelsäure 95–97% z.A (Merck)
Standard Aroclor 1254, Aroclor 1260 je 35 µg/ml in Isooctan (Amchro)
Aktivkohlegranulat A-946 (Norit)
Sammelpumpen: Air Personal Sampling Pump SKC 224 PCXR3 (SKC INC.)

Adsorptionsröhrchen:
Pasteurpipetten, gefüllt mit 1,0 g Aluminiumoxid, beidseitig mit Glaswolle verschlossen und mit einer Stahlklammer innen fixiert. Mit 10 ml n-Hexan/Dichlormethan (1/1, v/v) wurden alle Röhrchen vorgängig extrahiert und bei schrittweiser Temperaturerhöhung bis 240 °C getrocknet. Zur Aufbewahrung wurden sie zugeschmolzen.
Aktivkohlepatrone: zylinderförmige Glaspatrone (5 x 2 cm) mit Schlaucholive, die mit Aktivkohlegranulat gefüllt war.

Chromatographiesäule 17 x 0,9 cm, unten zugespitzt, oben mit Vorratsbirne.
Die kurz vor der Verwendung hergestellten Säulen bestanden von oben nach unten aus folgenden Schichten: 2 cm Kieselgel, 2 cm Kieselgel/Schwefelsäure (40% H_2SO_4) und 12 cm Kieselgel. Totalgewicht 5,5 g. Kieselgel rein wurde bei 240 °C aktiviert.

Gaschromatograph: HRGC 5160 Mega Series; Carlo Erba
Trägergas: H_2, 0,8 bar; Aufbereitungsgas: N_2, 1,5 bar
Kapillarsäule: PS086, 40 m x 0,3 mm iD.
Detektor: ECD Control; Mod. 251; Carlo Erba; Bedingungen: 275 °C, ^{63}Ni 10 mCi, Puls width 1 µs, const. curr. mode, Att 2048

Integrator: 3390A; Hewlett Packard
Temperaturprogramm: Injektion bei 100 °C, 1 Minute warten, mit 20 °C/min aufheizen bis 200 °C, danach mit 5 °C/min aufheizen bis 280 °C, 10 Minuten warten, dann zurück zur Ausgangstemperatur.

Durchführung der Analysen

In den zu überprüfenden Innenräumen wurden während 24 Stunden Luftproben gesammelt. Entsprechend den Durchströmwiderständen der einzelnen Probenröhrchen variierten die Sammelvolumen zwischen 100 und 350 l. Pro Messort wurden drei bis vier Luftproben pro Raum, mindestens ein Blindwert und je ein bis zwei Positiv-Kontrollen erhoben. Für die Positiv-Kontrollen wurden Probenröhrchen mit einer genau definierten Menge Aroclor 1254 (4 oder 40 ng gelöst in Isooctan) beladen und durch eine vorgeschaltete Aktivkohlepatrone die zu prüfende Raumluft gesogen. Die Luftproben wurden jeweils auf 1,0–1,3 m Höhe ab Boden gesammelt. Die Räume wurden wie üblich benützt, jedoch die Ventilation auf ein Minimum eingeschränkt.

Alle Proben wurden auf die gleiche Art aufgearbeitet. Das Probenröhrchen wurde mit 10 ml Dichlormethan/n-Hexan (1:1, v:v) in Durchströmrichtung extrahiert, mit einer Extraktionsdauer zwischen einer und zwei Stunden. Der Extrakt wurde am leichten Sauerstoffstrom im 30 °C warmen Wasserbad auf unter einen Milliliter abgedampft; Sauerstoff wurde deswegen verwendet, weil alle mit Sauerstoff durchströmten Armaturen fettfrei sind.

Auf die frisch hergestellte und mit 50 ml n-Hexan vorgereinigte Flüssigchromatographiesäule wurde der Extrakt bei gefluteter Säule aufgetragen, nach einem Vorlauf von 10 ml das Eluat aufgefangen und wie oben angegeben abgedampft. Bei einem Volumen unter einem Milliliter wurde die Lösung in ein unten ausgezogenes Glühröhrchen transferiert und vorsichtig zur Trockene abgeblasen. Sofort nach Eintrocknung wurde das Röhrchen verschlossen und bis zur GC-Analyse bei –20 °C aufbewahrt. Zur Analyse wurde, je nach erwarteter Konzentration, die Probe mit 10 bis 50 µl Isooctan versetzt und 2 µl davon on-column eingespritzt.

Auswertung

Da genaue Kenntnisse über toxische Wirkungen bestimmter Kongenere im Menschen bis dato noch nicht vorliegen und sich die bisherigen toxikologischen Daten vorwiegend auf Gesamt-PCB-Dosen beziehen, werden im folgenden nur die Gesamt-PCB-Gehalte in der Luftprobe diskutiert. Bei der dabei angewandten Quantifizierungsmethode wurden die zehn höchsten ECD-Signale des externen Aroclor 1254 Standards mit den korrespondierenden Signalen in der Luftprobe rechnerisch verglichen (7). Zur Berechnung wurden zwei Methoden verwendet. Bei der ersten Variante wurden die Summen dieser zehn Signale verwendet, bei der zweiten wurde der Mittelwert von den zehn Einzelgehalten jeder Probe errechnet. Die Resultatabweichungen dieser zwei Rechenarten betrugen maximal 20%. In

jedem Raum wurden drei bis vier Proben erhoben; jede Probe wurde zweimal analysiert. Bei jeder Messung wurde der Probenblindwert vom Resultat subtrahiert. Als Eichstandard wurde Aroclor 1254 deswegen gewählt, weil die Hersteller der Dichtungsstoffe angaben, dass hauptsächlich PCB mittleren Chlorierungsgrades eingesetzt wurde. Dies entspricht Aroclor 1254 oder Clophen A50. Vergleiche der Kongeneren-Verteilungsmuster von Luftproben, PCB-haltigen Dichtungsmaterialien und Aroclor 1254 zeigten die zu erwartende grosse Ähnlichkeit, da in der Umwelt kaum ein Abbau stattfindet. Verglichen mit einem Aroclor 1260 Standard wurde eine deutliche Verschiebung der Luftkongenerenmuster gegen niedrig chlorierte Kongenere hin sichtbar. Zu einem ähnlichen Resultat kamen *Wittlinger* et al., die ebenfalls in gemessener Aussenluft beste Musterangleichungen an ein 1:1-Gemisch von 54% und 60% Chlor enthaltende Biphenyle durch Dampfdruckkorrektur der Einzelkongeneren erhielten (8).

Resultate der Raumluft-Analysen

Anfragen bei Anwenderfirmen von Polysulfid-Dichtungsmaterialien über Standorte und Anzahl vorhandener Bauten, bei denen sie seinerzeit eingesetzt worden waren, wurden leider wenig informativ beantwortet. Fehlende Kenntnisse wurden damit begründet, wonach Geschäftsunterlagen nach der allgemein üblichen Praxis nur während zehn Jahren aufbewahrt würden. Diese Situation verunmöglichte, Angaben über die Lokalisation einer grösseren Anzahl entsprechender Gebäude zu erhalten. Die Tatsache, dass bereits 20 Jahre nach Anwendung einer bestimmten Technologie in der Schweiz kaum mehr Auskünfte über damalige Gepflogenheiten zu erhalten sind, ist bedenklich und stellt einem umfassenden Umweltschutz grosse Hindernisse in den Weg.

Nur durch die Mithilfe einer einzigen Firma, die solche Dichtungsstoffe herstellte und auch direkt anwandte, war es überhaupt möglich, einige wenige Bauten zu eruieren, in denen PCB-haltige Dichtungsmaterialien Anwendung fanden. Dank der Erinnerung eines damals ausführenden Handwerkers konnten eine Kantine, ein Pflegeheim, ein Spital und ein Bürohochhaus ausfindig gemacht werden, die mindestens an einer Stelle im Innen- oder Aussenbereich mit PCB-haltigen Dichtungsmaterialien kontaminiert waren. In den ersten drei Objekten konnten Messungen durchgeführt werden. Die Objekte befinden sich in der Innerschweiz, im Raum Zürich und in Winterthur. Die Bauwerke werden im folgenden A, B und C genannt.

In Tabelle 1 sind die Gehalte der drei jeweils in einem Raum analysierten Proben sowie der relevante Gesamt-PCB-Mittelwert angegeben.

Bei der angewandten Analysenmethode wurde ein relativ hoher Blindwert von ca. 5 ng/m^3 in Kauf genommen, bedingt durch die starke Aufkonzentrierung von im Lösungsmittel vorhandenen Rückständen. Nach üblicher Praxis wird das Doppelte des Blindwertes als Nachweisgrenze definiert. Die Wiederfindungsraten der Positiv-Kontrollen zeigen akzeptable Werte zwischen 75% und 82% nahe der Nachweisgrenze und solche zwischen 103% und 107% im höheren Bereich. Die

Tabelle 1. Resultate der PCB-Luftanalysen

Ort	Raumbeschreibung Nutzung	Temp. (°C) Luftfeuchte (% rel.)	PCB-haltige PDD**	^{C}PCB*-Einzelwerte (ng/m^3)	$\bar{c}$
A1	Grosskantine tägliche Benützung	20–22 40	Ja	≤ 2, 11	< 10
A2	kleiner Theorieraum Benützung sporadisch	20–22 40	Ja	≤ 2, ≤ 2, 3	< 10
B1	Wandelgang Aufenthaltsraum	20–25 30	Ja	30, 33, 47	37
B2	Korridor Aufenthaltsort	22 30	Ja	5, 14, 19	13
C1	bewohntes Zimmer tägliche Benützung	24–26 35	Ja	8, 13, 29, 30	20
Aussen	städtische Aussenluft intensive Nutzung	18–26 30	–	2, 4, 8	< 10

* Die gefundenen PCB-Konzentrationen in der Luft sind alle als Aroclor 1254 Äquivalente angegeben.

** Eine vorgängige qualitative Analyse von Dichtungsbahnen in den geprüften Objekten bestätigte die Anwesenheit von PCB-haltigen polysulfidbasierten dauerelastischen Dichtungsmaterialien im Innen- oder Aussenbereich.

angegebenen Gesamt-PCB-Konzentrationen beruhen auf dem Kongenerenvergleich mit technischen PCB-Standards und stellen eine rechnerische Gesamt-PCB-Konzentration der Luft ausgedrückt als Aroclor 1254 dar. Die Resultate sind mit einem analytischen Unsicherheitsfaktor von ca. 2 behaftet. *Eganhouse* et al. geben für die Hochrechnung einer Umwelt-PCB-Probe mittels Aroclor-Methode (Verwendung von drei Hauptsignalen) eine Analysen-Genauigkeit von 60 bis 230% des tatsächlichen Wertes an. Mit einer sehr aufwendigen kongenerenspezifischen Analysenmethode konnten sie Abweichungen von < 1,2% erreichen (9). Bei Auswertung von zehn anstatt drei Analysensignalen erhöht sich die Analysengenauigkeit, jedoch ist dabei Bedingung, dass die Kongenerenverteilungsmuster mit denjenigen der Standards weitgehend übereinstimmen. Mit einem Gesamt-PCB-Wert erhält man keinerlei Aussagen über eventuelle Muster-Verschiebungen zu Gunsten oder zu Ungunsten der analytisch nicht erfassten hoch toxischen PCB-Kongenere oder chlorierte Dibenzofurane.

In verschiedenen Arbeiten werden PCB-Konzentrationen in der Aussenluft genannt, die von 0,05 ng/m^3 (auf freier See) bis zu 30 ng/m^3 (BRD) reichen. Eine Sammlung der Resultate ist in (10) wiedergegeben. In der Innenraumluft wurden 1981 von *Mac Leod* PCB-Konzentrationen in Küchen von bis zu 580 ng/m^3 gemessen (11). In einer Schule in der BRD konnten maximale PCB-Gesamtkonzentrationen in der Luft von bis zu 12 000 ng/m^3 nachgewiesen werden (5). In

weiteren Gebäuden in der BRD konnten PCB-Luftkonzentrationen von bis zu 7000 ng/m^3 gemessen werden. Eine Beurteilung der analytischen Daten wurde nicht gegeben. Aus Gründen der Analysentechnik (Vertrauensbereich der Resultate, verschiedene Berechnungsarten für die Angabe der Gesamt-PCB-Luftkonzentrationen) und fehlender Parameter wie Luftwechsel, Temperatur usw. sind die verschiedenen Werte nicht ohne weiteres direkt miteinander vergleichbar. Die bei unserer Studie in der Schweiz gefundenen PCB-Innenluft-Konzentrationen liegen in einem tiefen Bereich und sind gegenüber Aussenluft-Konzentrationen nur wenig erhöht.

Toxikologische Beurteilung der PCB-Innenluft-Konzentrationen

Von den 209 möglichen Kongeneren kommen in technischen PCB nur ca. deren 120 vor (12). Kenntnis über die Wirkungen am Menschen bekam man durch exponierte Arbeiter und im grösseren Masse durch zwei Unfälle, bei denen mehrere Tausend Menschen grössere Mengen PCB durch verunreinigtes Reisöl aufnahmen (Massenvergiftungen in Japan 1968 und Taiwan 1979) (13). Symptome einer chronischen PCB-Vergiftung sind hauptsächlich Schwächegefühle, Sehschwäche, Taubheit der Extremitäten, Kopfschmerzen und Erbrechen. Dazu kommen meistens auch noch Symptome, die sich auf der Haut manifestieren wie Chlorakne, Hyperpigmentierungen der Haut sowie Haarausfall (12). Von verschiedenen Fachgremien wurden aus Tierversuchen abgeleitete *tägliche Aufnahmedosen über die ganze Lebensspanne, bei denen keine nachteiligen Effekte zu befürchten sind* (engl. acceptable daily intake ADI), diskutiert. So ist in der BRD ein ADI von 1 µg/kg bw/d (bei einer 60 kg schweren Person entspricht dies 60 µg/Person und Tag) und in den USA ein solcher von 150–300 µg/Person und Tag akzeptiert (10). Zum gleichen Ergebnis kamen *Weber* und *Schlatter* 1981 in ihrer Beurteilung der Toxikologie der PCB (14). Trotz einer grossen Datenfülle über die toxischen Wirkungen von PCB und einer Vielzahl durchgeführter Tierexperimente sind die Wirkungsmechanismen im Menschen und auch die Beiträge der einzelnen Kongenere zur Gesamttoxizität noch wenig geklärt (15). Eine Risikoanalyse lässt sich daher beim heutigen Kenntnisstand nur mit erheblichen Einschränkungen durchführen.

1971 betrug in der Schweiz die tägliche Aufnahme von PCB pro Person 5–84 µg und 1983 2–7 µg. Die Tendenz scheint fallend zu sein (16). Die Daten aus 1983 entsprechen Aufnahmemengen von ≤ 0,1 µg/kg bw/d. Mit diesem Wert befinden wir uns um einen Faktor 10 unterhalb des ADI.

Bei der folgenden Risikoabschätzung werden die von uns in schweizerischen Gebäuden gefundenen PCB-Raumluftkonzentrationen von < 50 ng/m^3 zugrundegelegt. Beim Aufenthalt in einem Raum mit PCB von 50 ng/m^3 in der Luft, würde eine 60 kg schwere Person bei normaler Atmung von 20 m^3 Luft pro Tag eine zusätzliche Tagesdosis von 1 µg PCB erhalten. Eine solche Exposition macht nur rund 20–50% der Menge aus, die man täglich über die Nahrung aufnimmt. Es ist somit noch keine wesentliche Annäherung oder gar eine Überschreitung des

ADI-Wertes zu befürchten. Berücksichtigt man die analytische Mess-Ungenauigkeit und die Möglichkeit, dass andere klimatische Verhältnisse oder anders gewählte Probesammelstellen die Resultate mit beeinflussen sowie die aufgrund unserer wenigen Messungen beschränkte Aussagekraft bezüglich aller in der Schweiz möglichen Expositionssituationen, so ist nicht völlig auszuschliessen, dass es möglicherweise noch einige Gebäude mit etwas höheren Belastungen gibt, die aber mit grösster Wahrscheinlichkeit kaum zu täglichen Aufnahmen im Bereich oder oberhalb des ADI führen.

Neuere Resultate weisen darauf hin, dass pränatale Expositionen gegenüber PCB in tiefen Konzentrationen, zurückzuführen auf regelmässigen Konsum von hoch belastetem Fisch, beim Kleinkind zu verschiedenen messbaren Störungen führen können (17, 18). Es wird von zwei Kohorten aus den USA berichtet, bei denen eine schwache Korrelation von erhöhten Fett-PCB-Konzentrationen der Mütter und Entwicklungsstörungen beim vierjährigen Kind, einerseits vermindertes Körpergewicht und andererseits sehr subtile Beobachtungen von Leistungseinbussen gefunden wurden (19). Es wird vermutet, dass eine mögliche Entwicklungsbeeinträchtigung vorwiegend durch pränatale Exposition erfolgt. In den genannten Studien wird auch gezeigt, dass postnatale Expositionen via Muttermilch in viel geringerem Mass Einfluss auf die beobachteten Entwicklungsparameter des Kleinkindes haben, dazu wird ein NOAEL (no-observable-adverse-effect level) von 1 mg PCB/kg Fett der Mutter angegeben (17). In Deutschland wurden mittlere PCB-Konzentrationen in Muttermilch von 1,5 mg/kg Fett gefunden (12). Falls die erwähnten Befunde bestätigt werden, können die gegenwärtigen durchschnittlichen PCB-Konzentrationen, denen Föten ausgesetzt sind, bei entsprechend exponierten Personen bereits im Effektbereich liegen. Somit würde jede weitere Belastung mit PCB (auch über die Atmung) eine weitere, wenn auch nur geringfügige Beeinträchtigung der Entwicklung von Kleinkindern bedeuten. Analysierbarkeit und Signifikanz einzelner Effekte in diesen Studien wurden allerdings angezweifelt, denn teilweise sind deren Schlussfolgerungen widersprüchlich (19, 20). *Lilienthal* et al. (21, 22) fanden ähnliche Befunde bei Ratten. In ihren Experimenten konnten sie Verhaltensstörungen von pränatal exponierten Ratten beobachten; postnatal behandelte Ratten zeigten hingegen keine Veränderungen. Alle Tiere hatten ausser einem erhöhten Lebergewicht bei den Neugeborenen keine PCB-üblichen Intoxikationserscheinungen. Offenbar führen PCB-Belastungen im Mutterleib bei der Nachkommenschaft bereits in sehr geringen Konzentrationen zu Verhaltensstörungen.

Zur Beurteilung der Situation in der Schweiz

Aufgrund der wenigen von uns gefundenen, aber mit grossem Einsatz gesuchten Gebäude mit PCB-Dichtungsmaterialien ist anzunehmen, dass nur noch in einer geringen Anzahl Gebäude PCB-haltige Dichtungsstoffe vorhanden sind. Durch Umbauten und Renovationen wurden offenbar laufend die damals eingebauten Materialien ersetzt. Die während den Probenahmen durchgeführten Besichtigun-

gen zeigten, dass die PCB-haltigen Materialien ohnehin vorwiegend im Fassadenbau eingesetzt wurden und somit nicht in Innenräumen zu finden sind. Vereinzelte Betonfugen in Innenräumen sind oft verkleidet und unzugänglich. Das Risiko einer regelmässigen dermalen oder gar oralen Aufnahme von PCB, zum Beispiel durch spielende Kinder, ist deshalb praktisch auszuschliessen.

Die Anzahl von nur drei untersuchten Objekten ist für eine vollständige quantitative Beurteilung aller allenfalls noch vereinzelt vorhandenen Expositionsmöglichkeiten in der Schweiz nicht genügend. Die Häufigkeit solcher Situationen dürfte jedoch verschwindend klein sein. Die von uns gemessenen sehr niedrigen PCB-Innenluftkonzentrationen in PCB enthaltenden Häusern lassen erkennen, dass beim Aufenthalt in solchen Gebäuden die zusätzliche Belastung durch eine PCB-Aufnahme über die Atmung gemäss ADI-Konzept nicht von toxikologischer Bedeutung ist. Demzufolge sind aus toxikologischen Überlegungen keine Gebäudesanierungen und auch keine weiteren Anstrengungen zum Auffinden noch vorhandener Gebäude mit PCB-haltigen Dichtungsmaterialien angezeigt.

Umgang mit Altlasten

Alle PCB-haltigen Materialien sind bei einer Bausanierung oder beim Abbruch gemäss Stoffverordnung als Sondermüll zu betrachten und entsprechend zu entsorgen (23, 24). Dazu müsste eine Identifikation von Gebäuden mit PCB-haltigen Dichtungsmaterialien vorgenommen werden. Betrachtet man jedoch den überaus grossen Aufwand, um noch heute bestehende bewohnte Bauobjekte mit PCB-haltigen Dichtungsmaterialien ausfindig zu machen sowie die vorzufindenden minimalen PCB-Mengen im Vergleich mit anderen PCB-Altlasten, so ist es vertretbar und zu empfehlen, auf weitere Nachforschungen zu verzichten. Das Risiko, dass vereinzelt mit PCB kontaminierter Bauschutt inadäquat behandelt wird, hat man wohl im Sinne einer Kosten-Nutzen-Rechnung ganz bewusst in Kauf zu nehmen. Dies heisst jedoch keineswegs, dass die Problematik der PCB-Kontamination der Umwelt gelöst wäre und nicht mehr weiter beachtet werden müsste. Es sind in diesem Bereich tatsächlich noch viele Fragen bezüglich Quellen, Anreicherungsstellen und biologischen Effekten offen. Die kaum stichhaltig zu bestreitende Tatsache des Aussterbens des Fischotters in der Schweiz und in weiten Teilen Europas als Folge der allgemeinen PCB-Kontamination zeigt die grosse ökotoxikologische Bedeutung dieser Schadstoffe deutlich.

Dank

Wir danken dem Bundesamt für Gesundheitswesen (Abteilung Gifte, Dr. *H. Reust*) für die finanzielle Unterstützung.

Zusammenfassung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden in den Jahren 1960 bis 1972 in der Schweiz als Weichmacher für dauerelastische Dichtungsstoffe auf Polysulfid-Basis verwendet. Schweizerische Rezepturen empfehlen die Verwendung von bis zu 17% PCB als Aroclor 1254. Es kann damit gerechnet werden, dass in der Schweiz ca. 100 Tonnen PCB für diese Anwendung verbraucht wurden. Der Einsatz bestand vorwiegend im Nicht-Wohnbereich. In bewohnten Häusern wurden solche Dichtungsstoffe meistens im Fassadenbau eingesetzt. In drei Gebäuden, in denen nachweislich PCB-haltige Dichtungsmaterialien Einsatz fanden, wurden Luftmessungen durchgeführt. Die Probenahme erfolgte mit Adsorptionsröhrchen auf Aluminiumoxid-Basis. Der Extrakt dieser Probenröhrchen wurde an Kieselgel aufgereinigt und gaschromatographisch, unter Verwendung einer Kapillarsäule und eines EC-Detektors, bestimmt. Es wurden maximale Gesamt-PCB-Luftkonzentrationen ausgedrückt als Aroclor 1254 von 50 ng/m^3 gefunden. Im Vergleich zur durchschnittlichen täglichen Aufnahme über die Nahrung und den noch akzeptierbaren, nicht zu unerwünschten Effekten führenden Mengen (ADI), ist die zusätzliche Belastung über die Atmung in solchen Räumen nicht von toxikologischer Relevanz.

Résumé

De 1960 à 1972, les diphényles polychlorés (PCB) ont été utilisés en Suisse comme plastifiants pour les matériaux d'étanchéité à élasticité permanente à base de polysulfures. Les prescriptions helvétiques recommandent d'introduire dans ces produits jusqu'à 17% de PCB exprimés en Aroclor 1254. On peut ainsi calculer qu'en Suisse, environ 100 tonnes de PCB ont servi à cet usage. Ce type de composés a été employé principalement pour des bâtiments non-habités. Dans les maisons d'habitation, les joints contenant des PCB ont été le plus souvent utilisés pour les façades. On a procédé à des mesures de la composition de l'air dans trois bâtiments pour lesquels des matériaux d'étanchéité contenant des PCB avaient été utilisés. La collecte d'échantillons a été effectuée au moyen de tubes à adsorption à base d'oxyde d'aluminium. L'extrait de ces tubes a ensuite été purifié sur gel de silice, séparé par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire et déterminé par ECD. Exprimées en quantité d'Aroclor 1254, des concentrations maximales de PCB totaux de 50 ng/m^3 ont été détectées. En comparaison avec l'ingestion journalière moyenne par la nourriture et les quantités considérées comme acceptables (n'entraînant pas d'effets indésirables) (ADI), la charge additionnelle due à l'inhalation de PCB ne représente aucun risque pour la santé.

Summary

Between 1960 and 1972 polychlorinated biphenyls (PCB) were used in Switzerland as plasticizer in polysulphide based permanent elastic sealing compounds. Swiss formulation prescriptions recommended the use of up to 17% Aroclor 1254. During this period the amount of PCB used in Switzerland for this application is estimated to be in the range of 100 tons. Such materials were mostly used in non-inhabited buildings. In dewelling houses they often served as sealing compounds for the facade only. Air measurements were carried out in three buildings where sealing materials containing PCB had been detected. The sampling of PCB in air was conducted with adsorption tubes filled with aluminium oxide. The extract

of the sample tube was purified by liquid chromatography on silica gel and determined by gas chromatography using capillary column and ECD. At indoor sites the maximum detected PCB concentration in air was about 50 ng/m^3, expressed as Aroclor 1254. Compared with daily intake by food consumption and according to the ADI values the additional inhalative PCB intake in such a home does not pose any adverse health hazard.

Literatur

1. *Kannan, N., Tanabe, S.* and *Tatsukawa, R.:* Toxic potential of non-ortho and mono-ortho coplanar PCBs in commercial PCB preparations: «2,3,7,8-T_4 CDD Toxicity equivalence factors approach». Bull. Environ. Contam. Toxicol. **41,** 267–276 (1988).
2. *Kannan, M., Tanabe, S., Wakimoto, T.* and *Tatsukawa, R.:* Coplanar polychlorinated biphenyls in aroclor and kanechlor mixtures. J. Assoc. Off. Anal. Chem. **70,** 451–454 (1987).
3. *Tanabe, S.:* PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. Environ. Pollut. **50,** 5–28 (1988).
4. Verordnung vom 23. Dez. 1971 «Verbotene giftige Stoffe in Publikums- oder gewerblichen Produkten».
5. *Burkhardt, U., Bork, M., Balfanz, E.* und *Leidel, J.:* Innenraumbelastung durch polychlorierte Biphenyle (PCB) in dauerelastischen Dichtungsmassen. Öff. Gesundh.-Wes. **52,** 567–574 (1990).
6. *Lukassowitz, I.:* Polychlorierte Biphenyle in der Innenraumluft; Bericht über ein Fachgespräch zur gesundheitlichen Bewertung und Risikominimierung. Bundesgesundheitsbl. **11,** 497–499 (1990).
7. *Bühler, F.:* Untersuchungen zur Beurteilung von Schadenfällen mit Polychlorierten Biphenylen (PCB): Diss. ETH Nr. 9002 (1990).
8. *Wittling, R.* and *Ballschmiter, K.:* Isomer-specific analysis of polychlorbiphenyls (PCB) in air. Fresenius Z. Anal. Chem. **327,** 51–52 (1987).
9. *Eganhouse, R.P.* and *Gossett, R.W.:* Sources and magnitude of bias associated with determination of polychlorinated biphenyls in environmental samples. Anal. Chem. **63,** 2130–2137 (1991).
10. *Lorenz, H.* und *Neumeier, G.:* Polychlorierte Biphenyle (PCB); Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes (1983). MMV Medizin-Verlag.
11. *Mac Leod, K.E.:* Polychlorinated biphenyls in indoor air. Environ. Sci. Technol. **15,** 926–928 (1981).
12. Polychlorierte Biphenyle: Bestandesaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie; Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln (1988). Verlag VCH.
13. *Masuda, Y., Kuroki, H., Haraguchi, K.* and *Nagayama, J.:* PCB and PCDF congeners in the blood and tissues of Yusho and Yu-Cheng patients. Environ. Health. Perspet. **59,** 53–58 (1985).
14. *Weber, H.* und *Schlatter, Ch.:* Beurteilung der Toxikologie der polychlorierten Biphenyle und deren Verunreinigungen. Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen **43,** 537–540 (1981).

15. *Safe, S.:* Polychlorinated biphenyls (PCB) and polybrominated biphenyls (PBB); Biochemistry, toxicology, and mechanism of action. CRC Critical Reviews in Toxicology **13,** 319–395 (1984).
16. *Corvi, Cl., Majeux, C.* et *Vogel, J.:* Analyse de repas journaliers provenant de cantines et restaurants suisses. Trav. Chim. Aliment. Hyg. **77,** 583–597 (1986).
17. *Tilson, H.A., Jacobson, J.L.* and *Rogan, W.J.:* Polychlorinated biphenyls and developing nervous system; Cross-species comparisons. Neurotoxicol. Teratol. **12,** 239–248 (1990).
18. *Rogan, W.J.* and *Gladen, B.C.:* Neurotoxicology of PCBs and related compounds. Neurotoxicology **13,** 27–36 (1992).
19. *Jacobson, J.L., Jacobson, S.W.* and *Humphrey, H.E.:* Effects of in utero exposure to polychlorinated biphenyls and related contaminants on cognitive functioning in young children. J. Pediatr. **116,** 38–45 (1990).
20. *Gladen, B.C.* and *Rogan, W.J.:* Effects of perinatal polychlorinated biphenyls and dichlorodiphenyl dichloroethene on later development. J. Pediatr. **119,** 58–63 (1991).
21. *Lilienthal, H., Neuf, M., Munoz, C.* and *Winneke, G.:* Behavioral effects of preand postnatal exposure to a mixture of low chlorinated PCBs in rats. Fundam. Appl. Toxicol. **15,** 457–467 (1990).
22. *Lilienthal, H.* and *Winneke, G.:* Sensitive periods for behavioral toxicity of polychlorinated biphenyls: Determination by cross-fostering in rats. Fundam. Appl. Toxicol. **17,** 368–375 (1991).
23. Verordnung vom 9. Juni 1986 über umweltgefährdende Stoffe (StoV).
24. Verordnung vom 12. November 1986 über den Verkehr mit Sonderabfällen (VVS).

W. Mengon
Prof. Dr. Ch. Schlatter
Institut für Toxikologie der
Eidg. Technischen Hochschule und
der Universität Zürich
CH-8603 Schwerzenbach