

# Polychlorierte Biphenyle (PCB)

*Was sind PCB und welche Analysenmethoden kommen zur Anwendung  
Ein Beitrag von Dipl.-Chem. Michael Wachotsch (Dr. Fechter GmbH, Berlin)*

Als polychlorierte Biphenyle (PCB) wird die Gruppe chemischer Verbindungen bezeichnet, in der zwei Benzolringe über eine Einfachverbindung verbunden sind. An den beiden Aromatenringen sind jeweils bis zu fünf Chloratome gebunden. Abhängig von der Anzahl der Chloratome und deren Stellung im Molekül lassen sich somit insgesamt 209 verschiedene Verbindungen (sie werden Kongenere genannt) mit der Formel  $C_{12}H_{10-x}Cl_x$  (mit  $x=1$  bis 10) ableiten. (Hingegen werden Verbindungen mit konstanter Zahl an Atomen im Molekül mit gleicher Summenformel isomere genannt.) Um die Nomenklatur zu vereinfachen, haben Ballschmiter und Zell sie systematisch erfasst, kategorisiert und ihnen einzelne Nummern zwischen 1 und 209 zugeordnet. Nach dieser sich weitgehend durchgesetzten Durchnumerierung werden die unterschiedlichen Kongenere auch als Ballschmiter (- Zell)-Kongenere bezeichnet.

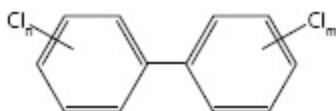


Abb. IV-1: Strukturformel von PCB

PCB sind geruch- und geschmacklos und können auch in hohen Konzentrationen deshalb nicht wahrgenommen werden. PCB fanden aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften (geringe Wärmeleitfähigkeit, hohe Dielektrizitätskonstante, gute Alterungs- und Temperaturbeständigkeit, geringe Entflammbarkeit) eine breite technische Anwendung als Weichmacher (z.B. in Fugendichtungsmassen und Kunststoffen) und Flammenschutzmitteln (z.B. als Beschichtung von Deckenplatten). Fugendichtmassen enthielten in den 60er und 70er Jah-

ren bis zu 25% PCB als Weichmacher. Die hohe Dielektrizitätskonstante ermöglichte weiterhin einen umfassenden Einsatz als Dielektrikum in Kondensatoren und Transformatoren. Das Anwendungsspektrum war sehr vielfältig; auch Durchschreibepapier, Farben, Lacke und Tinten enthielten beträchtliche Anteile an PCB.

Unter Normalbedingungen sind PCB kristallin, in Form ihrer technischen Gemische ölige Flüssigkeiten. Der Dampfdruck der PCB fällt mit steigendem Chlorierungsgrad, der Siedepunkt nimmt mit ihrem Chlorierungsgrad zu. PCB-Gemische sind nicht brennbar, haben hohe Siedepunkte, eine hohe Viskosität sowie eine sehr hohe chemische Beständigkeit.

Ihre schädlichen Eigenschaften für Gesundheit und Umwelt wurden erst später erkannt. PCB reichern sich im Fettgewebe innerhalb der Nahrungskette an und haben aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit (polychlorierten Dibenzo-)Dioxinen (PCDD) und Furanen (PCDF) eine hohe chronische Toxizität. Die bislang weltweit produzierte Menge an PCB wird auf über 1.000.000 t geschätzt. Der Einsatz von PCB in offenen Systemen (z.B. als Fugendichtungsmasse mit der Möglichkeit des Übergangs der PCB in die Raumluft) wurde bereits 1978 gesetzlich untersagt. In diesem Bereich waren für z.B. Klebstoffe, Anstrichmittel, Dichtungsmassen ca. 24.000 t PCB eingesetzt worden. Über den Verbleib dieser Menge liegen keine genaueren Kenntnisse vor. Aufgrund der großen Anwendungsbreite und der fehlenden Kennzeichnung von PCB-haltigen Produkten war und ist hier eine ordnungsgemäße Entsorgung der PCB-Abfälle auf getrennten Wegen kaum möglich.



▷ In den geschlossenen Systemen (wie z.B. Kondensatoren und Hydrauliksystemen) wurden insgesamt 59.000 t PCB eingesetzt, wobei 46.500 t PCB auf die Elektroindustrie und 12.500 t auf Hydraulikflüssigkeiten für den Steinkohle - Bergbau entfielen.

Die Verwendung von PCB wird in Deutschland durch die Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen (PCT) und zur Beschränkung von Vinylchlorid vom 29.7.1989 verboten. PCB werden in der Bundesrepublik Deutschland seit 1983 nicht mehr hergestellt. Geregelt Kondensatoren mit mehr als 1 Liter PCB/PCT-haltiger Flüssigkeit mussten bis spätestens zum 31. Dezember 1993 außer Betrieb genommen werden. Bei den übrigen PCB/PCT-haltigen Erzeugnissen gelten Übergangsfristen. Durch diese Einschränkungen und Verbote ist die PCB-Belastung der Umwelt inzwischen zurückgegangen. Es sind jedoch noch größere Mengen an PCB in geschlossenen Anlagen und Geräten, aber auch in Altlasten vorhanden.

PCB wurden als technische Gemische eingesetzt, sie hatten (den Chlorierungsgrad oder die mittlere Anzahl an Chloratomen pro PCB-Molekül charakterisierende) Bezeichnungen wie Arochlor 1221 bis 1268 oder Clophen A30 bis A60, z.B.:

Name	Chlorgehalt	Mittl. Chlorzahl/ Molekül	Hauptkongener
Clophen A30	41,3 %	3	PCB #28
Clophen A40	48,6 %	4	PCB #52
Clophen A50	54,3 %	5	PCB #101
Clophen A60	59,0 %	6	PCB #153

Analysenverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von PCB in Flüssigkeiten und Feststoffen werden in einer großen Zahl in verschiedenen Verordnungen und DIN-Vorschriften genannt.

In früheren Vorschriften und Veröffentlichungen wurden anhand bereits ermittelter Verteilungsmuster der PCB-Einzelkongenere in der Probe die am besten übereinstimmenden technischen PCB-Gemische als Kalibrierungsgrundlage und -standard für die chemische Analyse verwendet. Da diese technischen Gemische sehr vielfältig sind und in der Zusammensetzung weltweit erheblich schwanken können, ist man auf praktikable Alternativen ausgewichen.

Von den 209 theoretisch möglichen bzw. den ca. 100 in der Umwelt des Menschen vorkommenden PCB-Kongeneren werden heutzutage meistens folgende sechs Einzel-Verbindungen zur Quantifizierung der PCB-Gehalte herangezogen:

Polychloriertes Biphenyl (PCB)	Nr. nach Ballschmieder-Zell
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB #28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB #52
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB #101
2,2',3,4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB #138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB #153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB #180

Diese 6 PCB-Kongenere gelten als Leitkongenere bzw. Indikatoren für die Verteilungsmuster der in der Umwelt vorkommenden PCB. Ihre Auswahl erfolgte einerseits nach dem Vorkommen in den am meisten verwendeten PCB-Produkten sowie andererseits nach ihrer ausreichend zuverlässigen Analysierbarkeit. Diese Auswahl wird allerdings kontrovers diskutiert, zumal besonders die als besonders toxisch geltenden „Co-planaren“ PCB in dieser Auswahl nicht enthalten sind.

Die PCB werden grundsätzlich aus den Proben mit einem geeigneten Lösemittel (z.B.: n-Hexan) flüssig/flüssig oder fest/flüssig extrahiert und säulenchromatographisch (z.B.: an Kieselgel) von störenden Begleitstoffen, Matrix-abhängig, getrennt. Die erhaltenen gereinigten Extrakte werden nach Konzentrierung kapillargaschromatographisch (GC) mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder Massenselektivem Detektor (MSD) gemessen. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt durch vergleichende Messungen von Probenextrakten und Standardsubstanzlösungen bekannten Gehaltes mittels Dreisatzrechnung mit Bezug auf das Volumen oder die Einwaage der Probe.

Die Angabe des PCB – Gesamtgehaltes erfolgt allerdings noch nach unterschiedlichen Vorgaben.

Nach einer Empfehlung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) aus den achtziger/neunziger Jahren in den Merkblättern: „Entsorgung von PCB-haltigen Reststoffen

und Abfällen“ bzw. „Reinigung und Entsorgung von Transformatoren“ errechnet sich aus der Summe der Einzelkonzentrationen der sechs oben genannten „Indikator“-PCB-Kongenere nach DIN 51527-1 (= Bestimmungswert) multipliziert mit dem Faktor 5 näherungsweise der PCB- (gesamt)Gehalt in der Probe.

Offiziell findet man diese Vorgehensweise in einer Bekanntmachung des BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) vom 06.12.1989 - I G II 5 - 134/11 - „Analytische Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) und polychlorierten Terphenylen (PCT) gemäß § 5 der PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung vom 18. Juli 1989“. Unter 2.1 „Anwendung der DIN 51527“ der Bekanntmachung heißt es: „Die quantitative Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB) erfolgt gaschromatographisch mittels Kapillarsäule und Elektronen-Einfang-Detektor nach DIN 51527 Teil1.“ Weiter: „Der PCB-Gesamtgehalt entspricht dem PCB-Bestimmungswert multipliziert mit dem Faktor 5.“

Man nimmt hierbei in Kauf, dass z.B. - da in Gebäuden bei sekundärbelasteten Bereichen eine Verschiebung in Richtung höherchlorierter und damit schwerer flüchtiger Vertreter erfolgt - in diesen Fällen durch Multiplikation mit dem LAGA-Faktor ein etwa zu 20 % erhöhter ermittelter Gesamtgehalt resultiert.

Dieser Angabe des Ergebnisses („Der PCB-Gesamtgehalt entspricht dem PCB-Bestimmungswert d.h. Summe der 6 „Indikator“-PCB-Kongenere multipliziert mit dem Faktor 5.“) schließen sich z. B. an (angegeben werden die Verordnung (die Kurzbezeichnung) / darin zitierte Norm):

- Altölverordnung (AltölV) / DIN EN 12766 –1 und –2,
- Altholzverordnung (AltholzV) / DIN 38414-20,
- PCB/PCT-Abfallverordnung / über Merkblatt: DIN 51527-1 und
- Versatzverordnung (VersatzV), eingeschränkt nur Eluatuntersuchung / DIN EN ISO 6468.

Andere Verordnungen bevorzugen die Angabe der Einzelverbindungskonzentrationen der 6 o.a. Verbindungen und / oder die Angabe ihrer einfachen Summe.

Dieser Vorgabe schließen sich z.B. an:

- Klärschlammverordnung (AbfKlärV) / Anhang 1 der VO als Einzelgehalt der 6 PCB,
- Bundesbodenschutzverordnung (BBodschV) / E DIN ISO 10382 als Summe der 6 PCB und
- Anhang 5 der Deponieverordnung (DepV) für Rekultivierungsschicht / DIN 38414-20 bzw. EN 12766-1 und –2 als Summe der 6 PCB.

Das gilt ebenso für die Technische Regeln für die Verwertung nach LAGA 1. „Mineralische Reststoffe und Abfälle aus dem Baubereich, Altlasten und Schadensfällen“; für die Zuordnungswerte Feststoff für Boden werden lediglich die 6 PCB Kongenere nach DIN 51527-1 zur Summe addiert.

In einigen Verordnungen existieren keine bzw. keine eindeutigen Vorgaben hinsichtlich der Angabe der Ergebnisse. Hierzu gehören z.B.: Versatzverordnung (VersatzV), eingeschränkt nur Feststoffuntersuchung / DIN 38414-20 und Deponieverordnung (DepV) / DIN 38414-20.

Folgende Normen (mit jeweils anschließender charakterisierender Kurzbeschreibung) werden zur Ermittlung von PCB in festen und flüssigen Abfällen nach verschiedenen Vorschriften genannt:

**DIN EN 12766-1**, Ausgabe: 2000-11  
Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten - Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD); Deutsche Fassung EN 12766-1:2000

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Öl; Verordnung: AltöIV und DepV; Extraktionsmittel: Heptan, Hexan, Cyclohexan oder Trimethylpentan; Extraktreinigung: Benzolsulfonsäure, Silicagel; Standard: intern; Messgerät: GC-ECD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit 14 PCB-Kongeneren und Vergleich mit technischen Arochlorgemischen

**DIN EN 12766-2**, Ausgabe: 2001-12  
Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten - Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten

Biphenylen (PCB); Deutsche Fassung EN 12766-2:2001

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Öl; Verordnung: AltöIV und DepV; Besonderheit: Berechnungsverfahren zu DIN EN 12766-1, Verf. A: Kalibration über alle PCB, Ergebnis als Summenintegral, Verf. b: Kalibration über 6 PCB, Ergebnis als Summe der 6 PCB mal Faktor 5

**DIN 38414-20**, Ausgabe: 1996-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20)

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Schlamm und Sediment; Verordnung: BBodschV, DepV, AltholzV und VersatzV; Extraktionsmittel: n-Hexan, kalt; Extraktreinigung: Silicagel oder Florisil; Standard: intern od. extern; Messgerät: GC-ECD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit 6 PCB-Kongeneren und Vergleich mit technischen Gemischen

**DIN 38407-3**, Ausgabe: 1998-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3)

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Wasser; Verordnung: Eluat in VersatzV; Extraktionsmittel: n-Hexan, kalt; Extraktreinigung: Aluminiumoxid, Kieselgel; Standard: intern isotopenmarkiert; Messgerät: GC-ECD oder GC-MSD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit vielen PCB-Kongeneren und Vergleich mit technischen Gemischen, rechnerischer Peakmustervergleich

**DIN ISO 10382**, Ausgabe: 2003-05

Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382:2002)

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Boden; Verordnung: BBodschV; Extraktionsmittel: Aceton, Petrolether kalt; Extraktreinigung: Aluminiumoxid, Kieselgel; Standard: intern; Messgerät: GC-ECD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit 6 PCB-Kongeneren neben anderen Bioziden

**DIN EN ISO 6468**, Ausgabe: 1997-02  
Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole - Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 6468:1996); Deutsche Fassung EN ISO 6468:1996

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Wasser; Verordnung: Eluat in VersatzV; Extraktionsmittel: n-Hexan, Petrolether, Heptan, kalt; Extraktreinigung: Aluminiumoxid, Kieselgel; Standard: extern mit Wiederfindung; Messgerät: GC-ECD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit 6 PCB-Kongeneren neben anderen Bioziden

**DIN 51527-1**, Ausgabe: 1987-05

Prüfung von Mineralölerzeugnissen - Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB) - Teil 1: Flüssigchromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB mittels eines Gaschromatographen mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Öl; Verordnung: Eluat in VersatzV und andere feste Abfälle; Extraktionsmittel: n-Hexan, kalt; Extraktreinigung: Benzolsulfonsäure, Silicagel, Florisil; Standard: intern; Messgerät: GC-ECD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit 6 PCB-Kongeneren und Vergleich mit technischen Gemischen

**VDLUFA VII, PCB 3.3.2**,

Ausgabe: 2000-07  
Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlämmen und Komposten

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Boden; Verordnung: BBodschV; Extraktionsmittel: Aceton, Petrolether kalt; Extraktreinigung: Florisil, Bio-Beads, Celite, Kieselgel; Standard: intern od. extern; Messgerät: GC-ECD; Besonderheit: Kalibrierlösungen mit 6 PCB-Kongeneren

**AbfKlärV, Anhang 1**, Ausgabe: 1992-04  
Bestimmung der polychlorierten Biphenyle (PCB)

**Kurzbeschreibung:**

Matrix: Boden und Klärschlamm; Verordnung: AbfKlärV; Extraktionsmittel: n-Hexan, heiß; Extraktreinigung: TBA, Aluminiumoxid, Kieselgel; Standard: intern und extern; Messgerät: GC-ECD, (zur Absiche- ▷

▷ rung: GC-MSD); Besonderheiten und Vergleichslösungen mit 6 PCB-Kongeneren und Vergleich mit technischen Gemischen.

Aufgrund uneinheitlicher Vorgaben und Vorgehensweisen in unterschiedlichen Regelwerken hinsichtlich der Definition der Höhe von Grenz- und Richtwerten sind Probleme zwischen beispielsweise Auftraggeber, Analysenlabor und Genehmigungsstelle möglicherweise vorprogrammiert. Als Beispiel sei ein Vergleich zwischen einem Ergebnis, das durch Addition der sechs Einzelkonzentrationen der sechs Indikator PCB und anschließender Multiplikation mit dem Faktor 5 erhalten wurde und einem Grenzwert aus einer Verordnung, die lediglich die Addition der sechs Einzelgehalte ohne Multiplikation mit einem Faktor vorsieht, herangezogen. Der dabei fälschlicherweise nicht berücksichtigte Faktor 5 kann unter Umständen zu erheblichen Problemen oder dadurch bedingte finanzielle Mehraufwendungen führen.

Solange keine einheitlichen Vorgaben in den verschiedenen Verordnungen in ähnlichen und teilweise übergreifenden Regulierungsbereichen für Abfalldeklaration,

Wiederverwendbarkeit von Baustoffen und Böden und Altlastenuntersuchungen existieren, haben alle mit der Analyse und der speziellen Problematik der Probe betrauten Personen die Aufgabe, sich diesbezüglich genau mit dem Inhalt der speziellen anzuwendenden Verordnung und der Angabe bzw. der Ermittlung des Analysenergebnisses „PCB-Gesamtgehalt“ auseinander zu setzen. Grenzwerte aus den einzelnen Rechtstexten sind demgemäß immer in Zusammenhang mit den jeweiligen empfohlenen oder vorgeschriebenen Analysemethoden zu sehen.

Beispielsweise ergibt sich die Abgrenzung zu besonders überwachungsbedürftigen Abfällen aus § 41 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) in Verbindung mit der Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnisverordnung AVV). Bei Abfällen, für die in der AVV ein Abfallschlüssel sowohl für nicht überwachungsbedürftige als auch für besonders überwachungsbedürftige Abfälle enthalten ist (sogenannte Spiegeleinträge), ist die Entscheidung anhand der Vollzugshilfe zur Zuordnung von Abfällen zu den Abfallarten eines Spiegeleintrages (in Bran-

denburg: Runderlass 6/8/02 des Ministeriums für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung vom 18. Nov. 2002 bzw. in Berlin: Bekanntmachung der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, -Stadt VIII C3- vom 16. Feb. 2003) vorzunehmen. Als Entscheidungshilfe können hier

- Tabelle 1 – Liste der Spiegeleinträge und
- Tabelle 2 – Ergänzende Zuordnungshinweise der Anlage III, bzw.
- Tabelle 1 – Schwellenwerte für Schadstoffgehalte in der Originalsubstanz bezogen auf Trockenmasse der Anlage V

herangezogen werden. Als Schwellenwert ergibt sich daraus ein PCB-(gesamt)Gehalt von 50 mg/kg. Der nach den Normen DIN ISO 10382 oder DIN 38414-20 aus der Summe der 6 „Indikator“-PCB-Kongeneren multipliziert mit dem Faktor 5 ermittelte Messwert ist Grundlage der Entscheidung, ob ein Abfall (z. B. mit der Abfallbezeichnung „Boden und Steine, die gefährliche Stoffe enthalten“) dem Abfallschlüssel 17 05 03\* (= b.Ü.) oder 17 05 04 (= nicht b.Ü.) zuzuordnen ist. ■