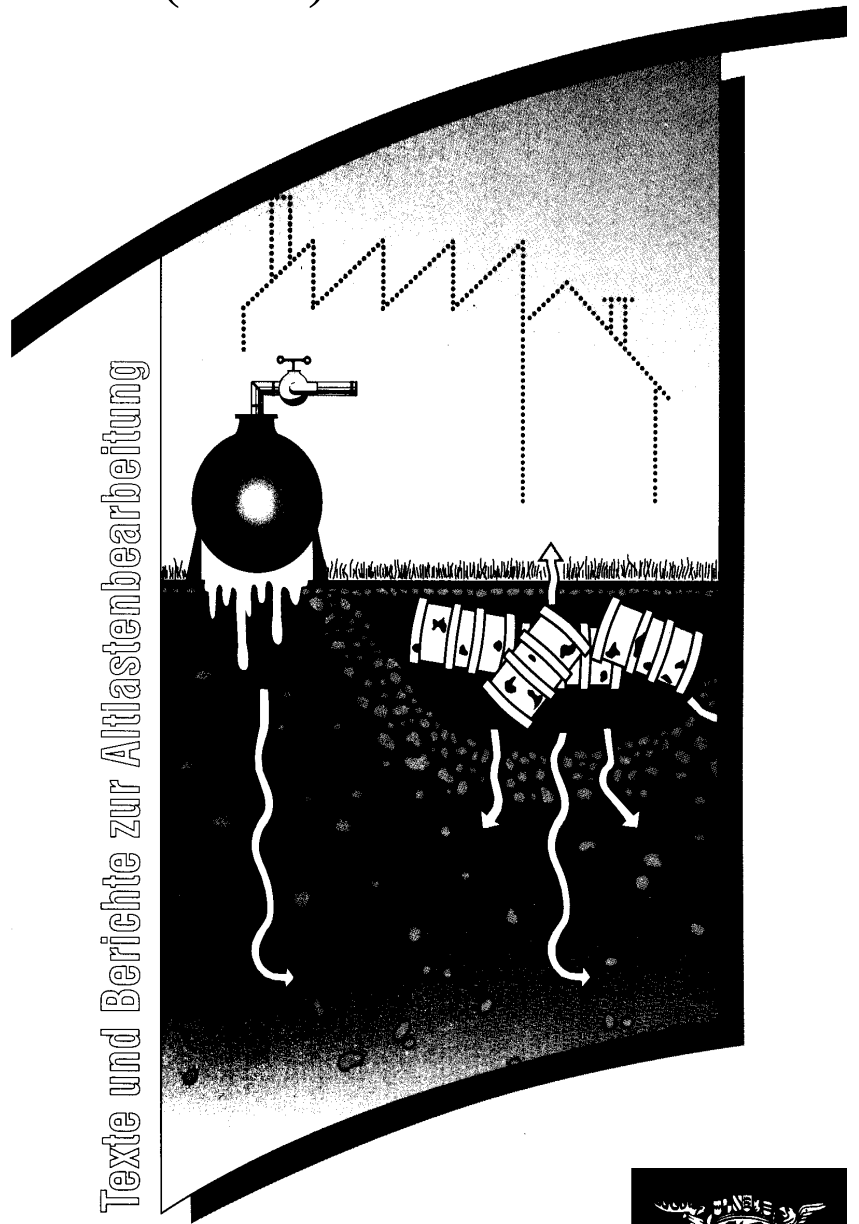


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

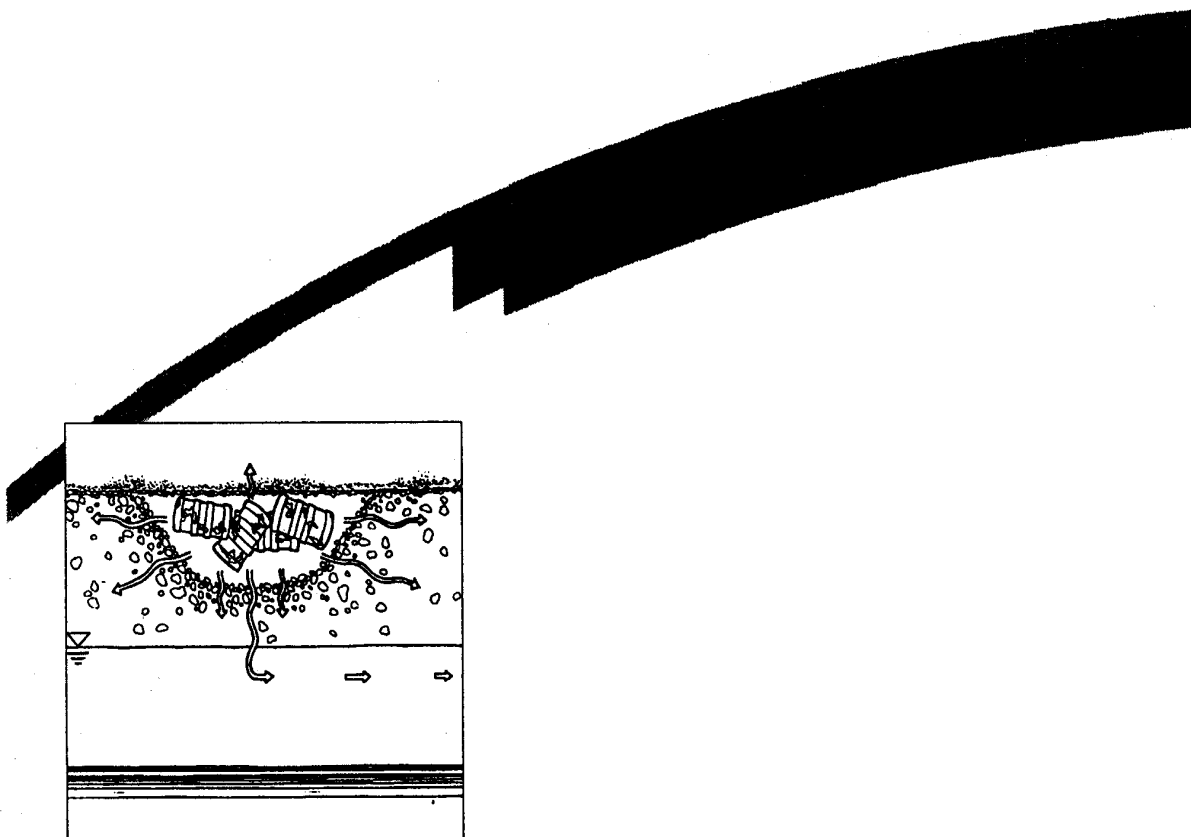


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB)



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 1995



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

Redaktion: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Referat 53 – Altlastenbewertung
Dr. Karl Theo von der Trenck

Verfasser: Dr. Heide Lore Fiedler
Christoph Lau
Sabine Schulz
Claudia Wagner
Prof. Dr. Otto Hutzinger
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie
Universität Bayreuth
95440 Bayreuth

Dr. Karl Theo von der Trenck
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Karlsruhe, Mai 1995

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER PCB	4
2.1 NOMENKLATUR	4
2.2 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER PCB.....	6
2.2.1 Bedeutung physikalisch-chemischer Eigenschaften.....	6
2.2.2 Allgemeine Stoffbeschreibung.....	7
2.3 WASSERLÖSLICHKEIT	9
2.4 DAMPFDRUCK.....	11
2.4.1 Definition	11
2.4.2 Phasendiagramme.....	11
2.4.3 Dampfdruck von Feststoffen und von unterkühlten Flüssigkeiten	12
2.4.4 Bestimmung von Dampfdrücken	13
2.4.5 Experimentelle Verfahren	13
2.4.6 Mathematische Verfahren.....	13
2.4.7 Dampfdrücke ausgewählter Umweltchemikalien.....	13
2.5 ABGELEITETE PARAMETER: FUGAZITÄT UND HENRY-KONSTANTE.....	15
2.5.1 Definition der Henry-Konstante.....	16
2.5.2 Henry-Konstanten von ausgewählten Umweltchemikalien.....	16
2.5.3 Bestimmung der Henrykonstante	17
2.5.4 Fugazität	18
2.6 VERTEILUNGSGLEICHGEWICHT ZWISCHEN EINER POLAREN UND EINER UNPOLAREN FLÜSSIGKEIT	19
2.6.1 Definition	20
2.6.2 Bestimmung von Verteilungskoeffizienten.....	20
2.6.3 Verteilungskoeffizienten von ausgewählten Umweltchemikalien.....	21
2.7 ZUSAMMENSETZUNG DER KOMMERZIELLEN PCB-MISCHUNGEN	22
2.8 VERUNREINIGUNGEN	25
3. ANALYTIK VON PCB IN UMWELTPROBEN	27
3.1 ANALYTIK VON PCB-GEMISCHEN	27
3.1.1 Allgemeines.....	27
3.1.2 Probennahme und Probenvorbereitung.....	27
3.1.3 Extraktion.....	28
3.1.4 Aufreinigung ("Clean-up").....	29
3.1.5 Identifizierung und Quantifizierung.....	30
3.2 ANALYTIK COPLANARER PCB	33
3.2.1 Extraktion und Clean-up der coplanaren PCB.....	37
3.2.2 Identifizierung und Quantifizierung coplanarer PCB.....	37
3.3 QUALITÄTSSICHERUNG BEI DER PCB-ANALYSE	38
3.4 KONGENEREN-MUSTER VON PCB IN UMWELTPROBEN UND TECHNISCHEN PRODUKTEN	38
4. BIOCHEMISCHE UND TOXISCHE EFFEKTE	41
4.1 TOXIKOKINETIK	41
4.1.1 Resorption.....	41
4.1.2 Verteilung.....	41
4.1.3 Biotransformation	42
4.1.4 Ausscheidung	43
4.1.5 Transport durch die Plazenta und Ausscheidung von PCB durch die Muttermilch	44
4.2 TOXIZITÄTSÄQUIVALENZFAKTOREN	44
4.3 AKUTE TOXIZITÄT	51
4.4 TERATOGENITÄT.....	52
4.5 KANZEROGENITÄT	53
4.6 UMWELTTOXIKOLOGISCHE BEURTEILUNG	54

5. PCB-KONZENTRATIONEN IN DER UMWELT	56
5.1 VORKOMMEN VON PCB IN DER LUFT	56
5.2 VORKOMMEN VON PCB IM WASSER UND IM SEDIMENT.....	59
5.3 VORKOMMEN VON PCB IM BODEN	62
5.4 VORKOMMEN VON PCB IN PFLANZEN UND TIEREN.....	64
5.5 TRANSFER DER PCB IN VERSCHIEDENEN MEDIEN.....	66
6. VERHALTEN VON PCB IN DER UMWELT.....	68
6.1 ABIOTISCHER ABBAU VON PCB	68
6.1.1 <i>Hydrolyse</i>	68
6.1.2 <i>Photoabbau</i>	68
6.1.3 <i>Thermische Zersetzung</i>	69
6.2 BIOTISCHER ABBAU VON PCB.....	72
6.2.1 <i>Metabolismus</i>	72
6.2.2 <i>Bioabbau durch Mikroorganismen</i>	74
6.3 BEWERTUNGSKONZEPT FÜR UMWELTCHEMIKALIEN.....	86
6.3.1 <i>Verhalten von PCB in der Gasphase</i>	87
6.3.2 <i>Verhalten von PCB im Wasser</i>	88
6.3.3 <i>Sorptionsprozesse</i>	89
6.3.4 <i>Transportverhalten von PCB in einer lipophilen (ölgigen) Phase</i>	102
6.3.5 <i>Ausgewählte Fallstudien zur PCB-Kontamination nach Unfällen</i>	104
7. LITERATUR	107
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	120
TABELLENVERZEICHNIS.....	122
INDEXVERZEICHNIS.....	124

1. Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind eine aus 209 Einzelkomponenten bestehende Verbindungsklasse von aromatischen organischen Chlorverbindungen.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der PCB (z.B. inert, temperaturstabil, geringe elektrische Leitfähigkeit) und die vergleichsweise einfache und preiswerte Herstellung öffneten dieser Substanzklasse ein breites Anwendungsspektrum. So wurden sie u.a. als Hydraulikflüssigkeiten, Industriefette und -öle, Wärmeaustauscher, Imprägniermittel, Dielektrika in der Elektronikindustrie, Dichtungsmittel, organisches Lösungsmittel, Papierbeschichtungen, Flammschutzmittel für Papier, Gewebe und Holz sowie Weichmacher in Lacken verwendet. PCB wurden demnach in den verschiedensten Industriezweigen eingesetzt, wie Elektronikindustrie, chemische Industrie, Textilindustrie, und finden sich auch heute noch in Laboratorien, Büros und anderen Innenräumen als Kontaminanten.

Durch die ubiquitäre Verbreitung der PCB in praktisch allen Umweltkompartimenten, wurde diese Substanzklasse ein Beispiel für die unkontrollierte Verbreitung von Industriechemikalien (Abbildung 1).

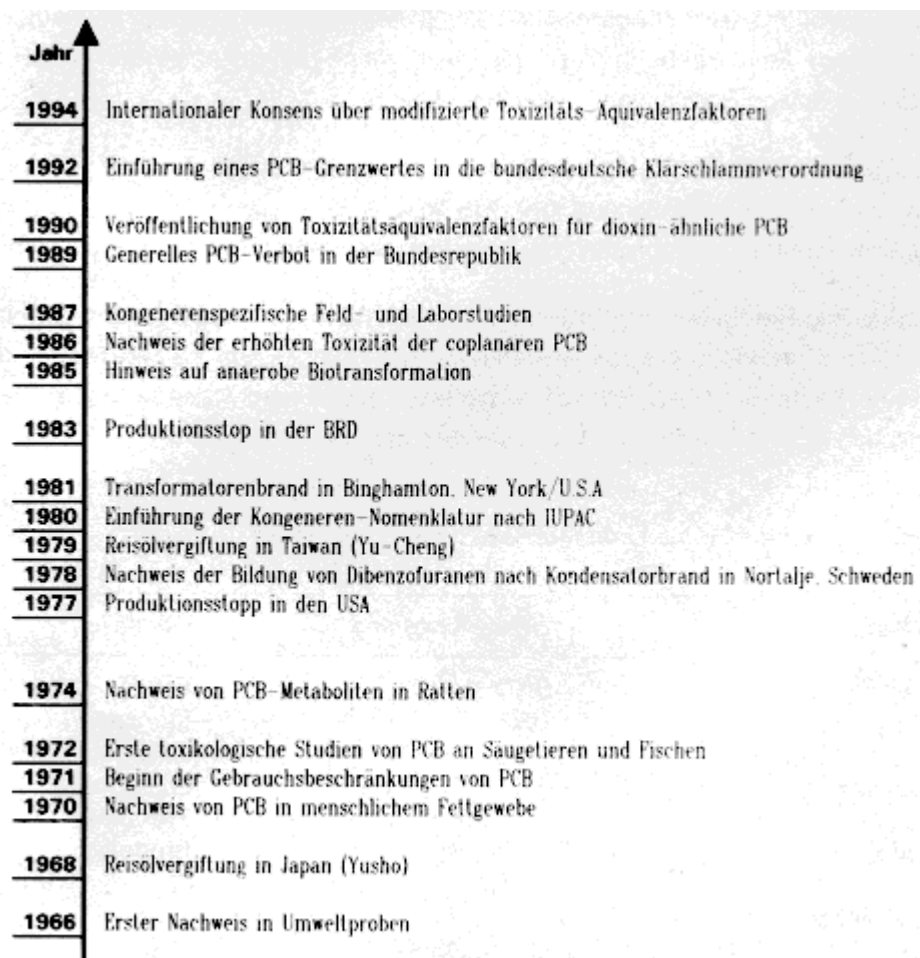


Abb.1: Chronik der PCB als Umweltchemikalie (verändert nach Giger 1992)

Eine große Menge an PCB kam durch unsachgemäße Handhabung in die Umwelt: Unfälle, Lecks bei Transformatoren und Kondensatoren, Entsorgung in nicht abgedichteten Deponien usw.. Die chemischen Eigenschaften jedoch, die zu einer weiten industriellen Verwendung der PCB führten, verursachen in der Umwelt große Probleme: Die stabilen PCB werden schlecht abgebaut und verbleiben lange Zeit im Ökosystem wo sie oftmals nicht eliminiert sondern nur verlagert werden. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften kommt es zu Akkumulation und Biomagnifikation in höheren Ebenen der Nahrungskette. Einige der PCB sind toxisch und möglicherweise karzinogen. PCB werden/wurden industriell durch direkte Chlorierung des Biphenyls synthetisiert. Nachdem die Umweltrelevanz von PCB erkannt worden ist, haben Monsanto und Bayer die Produktion in den Jahren 1977 bzw. 1983 eingestellt. Mit der PCB-, PCT und VC-Verordnung vom 18.07.1989 wurden Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung von PCB, polychlorierten Terphenylen (PCT) und Vinylchlorid (VC) verboten. In der neugefaßten Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) vom 14.10.1993 wurde das Verbot des Inverkehrbringens von PCB-haltigen Zubereitungen bestätigt. Es gilt ein Grenzwert von 50 mg/kg PCB (Anonymus, 1993), der z.B. auch für wieder-aufbereitetes Altöl verbindlich ist.

Seit 1978 ist nur noch die Nutzung in sogenannten geschlossenen Systemen (Hydraulik- und Kühlsysteme) für bestimmte Anwendungsbereiche wie z.B. im Bergbau zulässig. Man schätzt, daß insgesamt in der BRD noch ca. 40000-50000 t PCB in technischen Bauteilen und Geräten installiert sind. Eine Trennung dieser Menge in offene und geschlossene Systeme ist nicht möglich, da PCB-haltige Geräte nicht registriert werden.

Als Quellen von PCB sind somit zwei Bereiche zu nennen:

- a) industrielle Produktion technischer PCB-Mischungen
- b) unerwünschtes Nebenprodukt bei einer Vielzahl von Verbrennungsprozessen.

Die industrielle Produktion von PCB begann 1929. Genaue Angaben zur weltweiten Produktionsmenge sind nicht bekannt, doch wurden insgesamt mindestens 1,5 Mio Tonnen (Ivanov und Sandell, 1992, Rantanen, 1992) weltweit hergestellt. Unter verschiedenen Markennamen wurden die technischen PCB-Gemische in den Handel gebracht (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Handelsnamen kommerzieller PCB-Mischungen

Handelsname	Herstellungsland	Hersteller
Clophen	BRD	Bayer
Aroclor	USA	Monsanto
Kanechlor	Japan	Kanegafuchi
Santotherm	Japan	Mitsubishi
Phenoclor	Frankreich	Prodolec
Pyralene	Frankreich	Prodolec
Sovol	ehem. UdSSR	
Trichlorbenzol	ehem. UdSSR	
Chemiko	ehem. CSFR	
Fenclor/Apirolio	Italien	Caffaro

Recht gut untersucht in ihrer chemischen Zusammensetzung sind die PCB-Mischungen, die in den USA, Japan und Deutschland hergestellt wurden. Von den übrigen Produkten, insbesondere denen aus den Staaten Osteuropas (Rußland, Tschechische Republik) ist weniger bekannt.

Bei allen kommerziellen PCB-Produkten handelt es sich um analytisch schwer trennbare Mischungen verschieden chlorierter Biphenyle. Der Chlorgehalt liegt i.d.R. zwischen 20-60 %. Aus der Namensbezeichnung sind Informationen über die chemische Zusammensetzung abzuleiten: Bei Aroclor (Hersteller: Monsanto) bezeichnen die Ziffern 12 das Biphenylgerüst und die folgenden beiden Ziffern den Chlorgehalt in Prozent. Aroclor 1254 enthält demnach 54 % gebundenes Chlor. Die mittlere Anzahl von Chloratomen pro Molekül beträgt 4,9. Bei Clophen (Hersteller: Bayer AG) gibt die vorletzte Ziffer die mittlere Anzahl von Chloratomen pro Molekül an, d.h. Clophen A30 enthält drei Chloratome pro Molekül entsprechend 41,3 % gebundenem Chlor. Clophen A60 entspricht in etwa dem Aroclor 1260.

In den Proben aus Teningen wurden insgesamt 17 PCB-Kongeneren nachgewiesen (Ketterer et al., 1993) und zwar: die dichlorierten PCB 6 und 8, die trichlorierten PCB 18, 20+33, 28, 31 und 37, die tetrachlorierten PCB 42, 44, 47, 49, 52, 53, 60 und 70 sowie die pentachlorierten PCB 95 und 110. Sechsfach und höherchlorierte PCB wurden nicht gefunden. Die Zusammensetzung der in den Umweltproben in Teningen gefundenen PCB weisen auf das technische Gemisch Clophen A30 als dem Verursacher der Kontamination hin. Beweise auf Clophen A60 als dem Ausgangsgemisch konnten durch die von Ketterer et al. (1993) vorgenommenen Untersuchungen nicht gegeben werden (Clophen A60 enthält 51 % Hexachlorbiphenyle, 28 % Heptachlorbiphenyle und 4 % Octachlorbiphenyle).

2. Physikalisch-Chemische Eigenschaften der PCB

2.1 Nomenklatur

Als polychlorierte Biphenyle werden alle chloresubstituierten Biphenyle bezeichnet. Es sind insgesamt 209 stellungsisomere Einzelverbindungen (= Kongenere) möglich. Das chemische Grundgerüst bilden zwei gegeneinander frei drehbare Phenylringe. Die allgemeine chemische Formel für PCB lautet $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n die Anzahl der Chlortome (1-10) angibt.

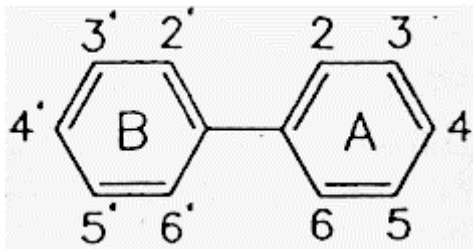


Abb.2: Chemische Struktur sowie Numerierung der Substitutionsstellung der polychlorierten Biphenyle

- ortho** = Abkürzung **o**: Cl-Substituent in Positionen 2, 2', 6, und/oder 6'
meta = Abkürzung **m**: Cl-Substituent in Positionen 3, 3', 5 und/oder 5'
para = Abkürzung **p**: Cl-Substituent in Positionen 4 und/oder 4'

Ballschmiter und Zell (1980) schlugen eine vereinfachte systematische Nomenklatur für die PCB vor, welche nachfolgend von der IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) übernommen wurde (Tabelle 2).

Tabelle 2: Nomenklatur der PCB-Homologe nach IUPAC (verändert nach Ballschmiter und Zell, 1980)

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
	Monochlorbiphenyle		Tetrachlorbiphenyle		Pentachlorbiphenyle		Hexachlorbiphenyle
1	2	52	2,2',5,5'	107	2,3,3',4',5	161	2,3,3',4,4',5,6
2	3	53	2,2',5,6'	108	2,3,3',4,5'	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	54	2,2',6,6'	109	2,3,3',4,6	163	2,3,3',4',5,6
		55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	164	2,3,3',4',5',6
	Dichlorbiphenyle	56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	165	2,3,3',5,5',6
4	2,2'	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	166	2,3,4,4',5,6
5	2,3	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	167	2,3',4,4',5,5'
6	2,3'	59	2,3,3',6	114	2,3,4,4',5	168	2,3',4,4',5',6
7	2,4	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	169	3,3',4,4',5,5'
8	2,4'	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6		
9	2,5	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6		Heptachlorbiphenyle
10	2,6	63	2,3,4',5	118	2,3',4,4',5	170	2,2',3,3',4,4',5
11	3,3'	64	2,3,4',6	119	2,3,4,4',6	171	2,2',3,3',4,4',6
12	3,4	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	173	2,2',3,3',4,5,6
14	3,5	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	68	2,3',4,5'	123	2',3,4,4',5	175	2,2',3,3',4,5',6
		69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	176	2,2',3,3',4,6,6'
	Trichlorbiphenyle	70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	177	2,2',3,3',4',5,6
16	2,2',3	71	2,3,4',6	126	3,3',4,4',5	178	2,2',3,3',5,5',6
17	2,2',4	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	179	2,2',3,3',5,6,6'
18	2,2',5	73	2,3',5',6			180	2,2',3,4,4',5,5'
19	2,2',6	74	2,4,4',5		Hexachlorbiphenyle	181	2,2',3,4,4',5,6
20	2,3,3'	75	2,4,4',6	128	2,2',3,3',4,4'	182	2,2',3,4,4',5,6'
21	2,3,4	76	2',3,4,5	129	2,2',3,3',4,5	183	2,2',3,4,4',5',6
22	2,3,4'	77	3,3',4,4'	130	2,2',3,3',4,5'	184	2,2',3,4,4',6,6'
23	2,3,5	78	3,3',4,5	131	2,2',3,3',4,6	185	2,2',3,4,5,5',6
24	2,3,6	79	3,3',4,5'	132	2,2',3,3',4,6'	186	2,2',3,4,5,6,6'
25	2,3',4	80	3,3',5,5'	133	2,2',3,3',5,5'	187	2,2',3,4',5,5',6
26	2,3',5	81	3,4,4',5	134	2,2',3,3',5,6	188	2,2',3,4',5,6,6'
27	2,3',6			135	2,2',3,3',5,6'	189	2,3,3',4,4',5,5'
28	2,4,4'		Pentachlorbiphenyle	136	2,2',3,3',6,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
29	2,4,5	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	191	2,3,3',4,4',5',6
30	2,4,6	83	2,2',3,3',5	138	2,2,3,4,4',5'	192	2,3,3',4,5,5',6
31	2,4',5	84	2,2',3,3',6	139	2,2',3,4,4',6	193	2,3,3',4',5,5',6
32	2,4',6	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,4',6'		
33	2',3,4	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,5'		Octachlorbiphenyle
34	2',3,5	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
36	3,3',5	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	196	2,2',3,3',4,4',5',6
37	3,4,4'	90	2,2',3,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
39	3,4',5	92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	199	2,2,3,3',4',5,5',6
		93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4,5,6'	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
	Tetrachlorbiphenyle	94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5''6	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
40	2,2',3,3'	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
41	2,2',3,4	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
43	2,2',3,5	98	2,2',3,4,6	153	2,2',4,4',5,5'	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
44	2,2,3,5'	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'		
45	2,2',3,6	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'		Nonachlorbiphe-

46	2,2',3,6'	101	2,2',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
47	2,2',4,4'	102	2,2',4,5,6'	157	2,3,3',4,4',5'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
48	2,2',4,5	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
49	2,2',4,5'	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
50	2,2',4,6	105	2,3,3',4,4'	160	2,3,4',4,5,6		
51	2,2',4,6'	106	2,3,3',4,5			209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

Wie Tabelle 3 zeigt ist die Anzahl der möglichen Isomeren innerhalb eines Chlorierungsgrades sehr unterschiedlich.

Tabelle 3: Nomenklatur, Anzahl der möglichen Isomere, Molgewicht und Chlorgehalt der verschiedenen PCB-Homologe (De Voogt et al., 1990)

Summenformel	Name (-Chlorbiphenyl)	Anzahl der Isomere	Ballschmitter-Nummer	Molgewicht	Chloranteil	Anzahl der bisher identifizierten Isomere
C ₁₂ H ₉ Cl	Mono	3	1-3	188,65	18,79	3
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	Di	12	4-15	233,10	31,77	12
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	Tri	24	16-39	257,54	41,30	23
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	Tetra	42	40-81	291,99	48,65	41
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	Penta	46	82-127	326,43	54,30	39
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	Hexa	42	128-169	360,88	58,93	31
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	Hepta	24	170-193	395,32	62,77	18
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	Octa	12	194-205	429,77	65,98	11
C ₁₂ HCl ₉	Nona	3	206-208	464,21	68,73	3
C ₁₂ Cl ₁₀	Deca	1	209	498,66	71,10	1

PCB-Kongenerere, die in *ortho*-Stellung kein Chloratom besitzen, können eine coplanare Konformation einnehmen. Die Kongenerere mit Chlorsubstituenten in den Positionen 3,4,4',5, 3,3',4,4', 3,3',4,4',5 und 3,3',4,4',5,5', die in *para*- und beiden *meta*-Positionen substituiert sind, besitzen eine ähnliche Konformation wie das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-Cl₄DD).

2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften der PCB

2.2.1 Bedeutung physikalisch-chemischer Eigenschaften

Organische Umweltchemikalien wie die PCB gelangen auf vielfältigen Wegen in die Umwelt. Zum Zeitpunkt ihrer Emission in die Umgebung ist i.d.R. nur ein Umweltkompartiment davon betroffen. Aufgrund von physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften und verschiedene Transfer- und Transportprozesse wird sich die Chemikalie jedoch nachfolgend i.d.R. in unterschiedlichen Konzentrationen in mehreren Umweltkompartimenten (z.B. Wasser, Boden und Luft) verteilen. Beim Transfer von einem Kompartiment in das andere findet ein Übergang statt (z.B. Aufnahme eines Stoffes aus der Luft in eine Pflanze, Ausgasung aus dem Boden, usw.), bei dem sich auch der Aggregatzustand der Verbindung ändern kann. Bedingt durch die Eigenschaften der Substanz und der Kompartimente führen diese Verteilungsvorgänge

dazu, daß z.B. persistente Chemikalien sich bevorzugt in einem Medium anreichern werden (Biomagnifikation, Belastung der Nahrungskette). Dies bedeutet, daß solche Transferprozesse bei der Verteilung von chemischen Verbindungen in der Umwelt eine entscheidende Rolle spielen.

Das Verständnis dieser Prozesse und der sie steuernden Parameter ist für die Beurteilung der Mobilität einer Chemikalie in den verschiedenen Umweltkompartimenten von großer Bedeutung. Auch für die mathematische Modellentwicklung zur Beschreibung von Transfer- und Verteilungsphänomenen in der Umwelt werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften benötigt.

Bei weitem nicht für alle der 209 Einzelverbindungen der PCB sind bisher die chemisch-physikalischen Eigenschaften experimentell ermittelt worden. Mit Hilfe von sog. Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (Quantitative Structure-Activity-Relationships = QSAR) können anhand von Moleküleigenschaften (z.B. Elektronenverteilung, Bindungseigenschaften) die fehlenden experimentellen Daten jedoch häufig berechnet werden. Daneben gibt es auch empirische Berechnungsmethoden, die ausführlich bei Lyman et al. (1982) dargestellt sind

Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Eigenschaften der PCB (sowie anderer Chemikalien) mit einer Auswertung der vorhandenen Literaturdaten beinhaltet ein Handbuch, das von Mackay et al. (1992) zusammengestellt wurde.

2.2.2 Allgemeine Stoffbeschreibung

Einige der allgemeinen Stoffeigenschaften der polychlorierten Biphenyle machten sie zu einer technisch und industriell vielseitig einsetzbaren Chemikalie:

- bei Raumtemperatur flüssig, Dichte 1,182-1,566 kg/l
- geringe Wasserlöslichkeit, aber leicht löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln,
- hoher Flammpunkt 170-380°C,
- nicht explosiv,
- sehr geringe elektrische Leitfähigkeit,
- sehr hohe thermische Leitfähigkeit,
- extrem beständig gegenüber thermischem und chemischem Abbau.

Allgemein nehmen Schmelzpunkt und Lipophilie mit steigendem Chlorierungsgrad zu, Dampfdruck und Wasserlöslichkeit dagegen ab. Bei den PCB spielt allerdings auch die Stellung der Substituenten eine wichtige Rolle: so haben *p*-substituierte PCB generell höhere Schmelzpunkte als *meta*- oder *ortho*-substituierte Kongenere. Alle in Position 4 Chlor-substituierten PCB, also auch bereits das 4-Monochlorbiphenyl und das 4,4'-Dichlorbiphenyl sind Feststoffe (Schmelzpunkte: 77,7 bzw. 149 °C). Öle sind z.B. 3-Monochlorbiphenyl (2-Monochlorbiphenyl hat einen Schmelzpunkt von 34 °C), 2,3-, 2,3'-, 3,4'-Dichlorbiphenyl (Hutzinger et al. 1974).

Tabelle 4 zeigt die Zunahme des Schmelzpunktes mit steigendem Molgewicht.

Tabelle 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Biphenyls und ausgewählter PCB; (Shiu und Mackay, 1986)

IUPAC-Nr.	Anzahl Chloratome	Molgewicht (g/mol)	Schmelzpunkt (K)
0	0	154,2	344
1	1	188,7	307
2	1	188,7	298
3	1	188,7	351
4	2	223,1	334
7	2	223,1	297
8	2	223,1	316
9	2	223,1	298
10	2	223,1	308
15	2	223,1	422
18	3	257,5	317
28	3	257,5	330
29	3	257,5	351
30	3	257,5	336
33	3	257,5	333
37	3	257,5	360
40	4	292,0	394
44	4	292,0	320
47	4	292,0	356
49	4	292,0	337
52	4	292,0	360
61	4	292,0	365
66	4	292,0	397
77	4	292,0	453
86	5	326,4	373
87	5	326,4	387
88	5	326,4	373
101	5	326,4	350
116	5	326,4	397
128	6	360,9	423
129	6	360,9	358
134	6	360,9	373
136	6	360,9	385
153	6	360,9	376
155	6	360,9	387
171	7	395,3	395
185	7	395,3	422
194	8	429,8	432
202	8	429,7	435
206	9	464,2	479
208	9	464,2	456
209	10	498,7	579

2.3 Wasserlöslichkeit

Alle PCB sind lipophil und haben eine geringe **Wasserlöslichkeit** (siehe Tabelle 5). In organischen Lösungsmitteln oder in Öl sind PCB dagegen meist gut löslich. Die lipophilen Eigenschaften nehmen mit steigenden Chlorierungsgrad (zunehmenden Molgewicht) zu (Dunnivant und Elzermann, 1988).

Die experimentell bestimmte Wasserlöslichkeit der verschiedenen Aroclor-Produkte liegt zwischen 0,0027-0,42 ng/l bei 25°C (Luotamo, 1991). Mit der Bestimmung der Wasserlöslichkeiten können auch die Biokonzentrationsfaktoren abgeschätzt werden. Die Bestimmung der Wasserlöslichkeit ist aber mit großen Unsicherheiten behaftet, da die PCB nur sehr gering löslich sind. Doucette und Andren (1988) bestimmten die Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit.

Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich ist die Qualität und Menge der experimentell ermittelten bzw. errechneten Daten sehr unterschiedlich. Bei allen experimentellen Verfahren ergeben sich jedoch prinzipielle Schwierigkeiten für die sogenannten superhydrophoben Verbindungen (z.B. Decachlorbiphenyl), also Verbindungen mit einer extrem niedrigen Wasserlöslichkeit.

Die folgende Tabelle gibt die Verhältnisse von PCB-Löslichkeit in reinem Wasser an.

Tabelle 5: Wasserlöslichkeit S in (mg/l) von PCB bei 25°C

IUPAC-Nr.	S ^a	S ^b	S ^c	S ^d
0	5,94-7,48			
1	4,13-7,8		4,13	5,9
2	1,2-3,5			
3	0,8-1,8		0,9	1,19
4	0,79-1,5	1,207	0,79	1,5
7	1,1-2,0	1,148		1,4
8	0,637-1,88		0,62	1,88
9	0,58-2,09	1,148		1,40
10	1,39	1,207	0,79	1,500
15	0,046-0,104	0,036	0,056	0,080
18	0,135-0,64	0,509	0,640	0,14
26		0,0251		
28	0,085-0,266	0,117	0,260	0,085
29	0,092-0,142			
30	0,226			
33	0,078-0,796			
37	0,0152-0,135			
40	0,026-0,034			0,034
44	0,0170-0,172			0,017
47	0,067-0,115			0,068
49	0,0164			
52	0,006-0,046	0,110	0,027	0,046
54				
61	0,0099-0,0525			
66	0,017-0,06		0,058	
70	0,041		0,041	
77	0,000569-0,175	0,00055	0,00075	0,175
86	0,0098-0,0133			
87	0,0045-0,022	0,005		0,022
88	0,012			
101	0,00424-0,031	0,007	0,004	0,031
116	0,0054-0,0207			
128	0,000132-0,00044	0,0023	0,00044	0,00044
129	0,0005-0,0009	0,0058	0,00085	0,00085
132	0,00086		0,0012	0,0013
134	0,00039-0,00091		0,00091	0,00091
136	0,0006-0,00451			
153	0,0012-0,0095			
155	0,00002-0,00091			
163	0,00531			
171	0,00217-0,00624			
182			0,00047	0,00048
185	0,000402- 0,000475			
194	0,0001-0,0072		0,00072	0,0014
202	0,000088-0,00018			
206	0,000012-0,00011		0,00011	0,00011
208	0,000018			
209	0,000004-0,015			

a Shiu & Mackay, 1986, b Dunnivant & Elzerman, 1988, c Weil et al., 1974, d Erickson, 1986

Falls die wäßrige Lösung, mit organischen Lösungsmitteln versetzt ist, erhöht sich die Löslichkeit beträchtlich (Tabelle 6).

Tabelle 6: Unterschiede der Löslichkeiten von PCB in reinem Wasser (S) und in mit organischen Lösungsmitteln gesättigtem Wasser (S*), ausgedrückt als $\log(S^*/S)$ (Li et al., 1992)

IUPAC-Nr.	PCB	Methanol	Butanol	Octanol	Benzol	Benzylalkohol
3	4-MonoCB	0,74	0,45	-0,10	-0,75	-0,12
30	2,4,6-TriCB	0,89	0,74	-0,26	-0,57	-0,04
61	2,3,4,5-TetraCB	1,02	1,25	-0,28	-0,77	-0,60
155	2,2',4,4',6,6'-HexaCB	1,22	1,76	-0,33	-0,70	0,39

2.4 Dampfdruck

2.4.1 Definition

Der **Dampfdruck** P° ist der Druck der gasförmigen Verbindung im Gleichgewicht mit seiner reinen kondensierten Phase (flüssig oder fest). Am Siedepunkt T_b der Verbindung beträgt der Dampfdruck bei Normalbedingungen genau 1 atm (entspricht 101 300 Pa).

Nach der Gibbs'schen Phasenregel kann die Anzahl der Freiheitsgrade eines Systems ermittelt werden. Die Freiheitsgrade bezeichnen diejenigen Systembedingungen, die frei wählbar sind und nicht durch andere Randbedingungen automatisch vorgegeben sind.

$$\text{Anzahl der Freiheitsgrade} = \text{Anzahl der Verbindungen} - \text{Anzahl der Phasen} + 2 \quad (3.1)$$

Daraus ergibt sich für ein Zweiphasensystem mit einer Verbindung, wie es im einfachsten Fall betrachtet wird, nur ein Freiheitsgrad des Systems ($1-2+2 = 1$). Dies bedeutet, daß z.B. mit der Wahl der Temperatur des Systems der zugehörige Dampfdruck der Verbindung festgelegt wird und umgekehrt.

2.4.2 Phasendiagramme

Die graphische Darstellung des Verlaufs der Dampfdruckkurve wird in der physikalischen Chemie durch substanzspezifische Phasendiagramme dargestellt, bei denen der Aggregatzustand gegen die Temperatur aufgetragen wird. Abbildung 3 zeigt die allgemeine Form eines Phasendiagramms. T_m und T_b bezeichnen den Schmelz- bzw. Siedepunkt der betrachteten Verbindung bei einem Druck von 101300 Pa.

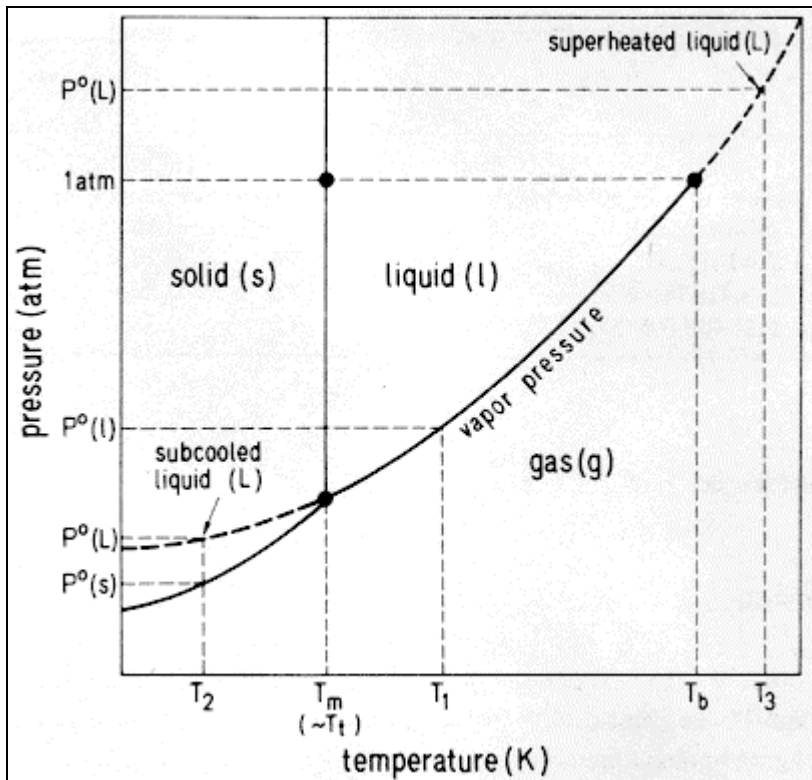


Abb. 3: Vereinfachtes Phasendiagramm einer organischen Verbindung (aus: Schwarzenbach et al., 1992)

2.4.3 Dampfdruck von Feststoffen und von unterkühlten Flüssigkeiten

Wie in Abbildung 3 zu erkennen, gibt es unterhalb des Kristallisationspunktes einer organischen Verbindung zwei theoretisch denkbare Verläufe der Dampfdruckkurve. Der exponentielle Verlauf von P° der Festsubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung. Bei Berücksichtigung des Phasenüberganges flüssig-fest, ergibt sich jedoch eine zusätzliche Erniedrigung des Dampfdruckes infolge der Schmelzenthalpie der Festsubstanz.

Falls eine Substanz jedoch unter den Kristallisationspunkt abgekühlt wird, der flüssige Aggregatzustand aber bestehen bleibt, spricht man von einer unterkühlten Flüssigkeit. Der Dampfdruck dieser Flüssigkeit ist deutlich höher als derjenige des Feststoffes bei derselben Temperatur. Die Berücksichtigung des Dampfdruckes einer unterkühlten Flüssigkeit hat keineswegs nur theoretische Bedeutung. So kann z.B. die Verteilung einer organischen Verbindung zwischen der Umgebungsluft und dem atmosphärischen Aerosol in Abhängigkeit von der Temperatur anhand einer empirischen Beziehung sehr gut vorausgesagt werden. Bei der Verwendung des Dampfdruckes der unterkühlten Flüssigkeit ergeben sich dabei häufig bessere Korrelationen als bei der Verwendung des Dampfdruckes der Festsubstanz (Yamasaki et al., 1982).

2.4.4 Bestimmung von Dampfdrücken

Zur Bestimmung des Dampfdruckes einer Verbindung sind in der Literatur verschiedene experimentelle Methoden, wie auch Näherungsverfahren mit thermodynamischen und empirischen Größen beschrieben. Hier sollen nur die wichtigsten Verfahren kurz erläutert werden. Allgemein sind besonders bei Verbindungen mit Siedepunkten von $T > 400^{\circ}\text{C}$ die experimentellen Daten kritisch zu betrachten, da sowohl zwischen unterschiedlichen Methoden als auch unterschiedlichen Laboratorien erhebliche Differenzen auftreten und Schwankungen in den Angaben um den Faktor 2-10 die Regel sind (Mackay et al., 1982).

Diese meßtechnischen Unsicherheiten werden auch bei den polychlorierten Biphenylen deutlich, wo besonders mit zunehmendem Chlorierungsgrad die Meßergebnisse um mehrere Größenordnungen differieren können.

2.4.5 Experimentelle Verfahren

Das am häufigsten angewandte Verfahren ist das der Gas-Sättigung (Rordorf et al. 1986). Die zu untersuchende Verbindung wird als feinverteilter Feststoff in ein geschlossenes Glasgefäß (z.B. Glasröhre) mit regulierbarer Temperatur eingeführt. Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung mit dem darüberliegenden Gasraum wird ein Inertgasstrom durch den Gasraum geleitet und analysiert. Dieses Verfahren wird bei unterschiedlichen Temperaturen wiederholt.

Daneben wird auch das Effusions-Verfahren des Dampfgleichgewichtes herangezogen (Sonfeld et al., 1983). Die zwei genannten Verfahren sind von der Organization of Economic Cooperation and Development (OECD) als offizielle Testmethoden anerkannt (OECD, 1981a, b).

Insbesondere für schwerflüchtige Verbindungen (PCB, PCDD/PCDF usw.) sind dagegen gaschromatographische Bestimmungsmethoden (Bestimmung der Retentionszeiten bei einer gegebenen Temperatur) den genannten Verfahren vorzuziehen (zu näheren Angaben siehe Mackay et al., 1992).

2.4.6 Mathematische Verfahren

Verschiedene Näherungsverfahren auf der Basis von Stoffeigenschaften (Molekülgeometrie, Siedepunkt) und thermodynamischen Eigenschaften (Verdampfungsenthalpie, Sublimationenthalpie) sind in der Literatur beschrieben (Lyman et al., 1982). Diese Formeln beruhen i.d.R. auf linearen Regressionen anhand empirisch ermittelter Daten.

2.4.7 Dampfdrücke ausgewählter Umweltchemikalien

Die nachfolgende Tabelle 7 gibt einen qualitativen Überblick über die Dampfdruckbereiche von wichtigen organischen Umweltchemikalien. In der wissenschaftlichen Literatur werden die Verbindungen häufig gemäß ihrer Dampfdrücke in drei Klassen eingeteilt:

- Leichtflüchtige Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) sind z.B. kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Aceton, Dichlormethan oder Trichlorethen;

- Verbindungen mit mittlerer Flüchtigkeit (SVOC, semi-volatile organic compounds) sind z.B. polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAK), Chlorbenzole oder Phthalate;
- Schwerflüchtige Verbindungen sind z.B. polychlorierte Biphenyle (PCB) oder auch polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), sie werden je nach Chlorierungsgrad zu den SVOC oder zu den schwerflüchtigen Verbindungen gezählt.

Tabelle 7: Typische Bereiche von Dampfdrücken organischer Umweltchemikalien (verändert nach Schwarzenbach et al., 1992).

Verbindungsklasse	Sättigungsdampfdruck bei 25°C (atm)
Halogenierte C ₁ und C ₂ -Kohlenwasserstoffe	10 ⁻² - 1
Alkylbenzole (Butylbenzol - Benzol)	5 · 10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹
Chlorbenzole (Hexachlorbenzol - Monochlorbenzol)	10 ⁻⁸ - 5 · 10 ⁻²
Phthalatester	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁴
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻³
aliphatische Kohlenwasserstoffe (C ₁₈ -C ₅)	10 ⁻⁷ - 1
PCB	10 ⁻¹² - 10 ⁻⁴

Die nachfolgende Tabelle 8 zeigt die mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Dampfdrücke ausgewählter PCB. Der Dampfdruck steigt innerhalb eines Chlorierungsgrades mit steigender Anzahl der Chloratome in *ortho*-Stellung an (Hawker, 1989). Die besonders toxischen, nicht *ortho*-chlorierten coplanaren PCB, haben daher niedrigere Dampfdrücke als die *ortho*-substituierten Kongenere.

Tabelle 8 macht die generelle Schwierigkeit deutlich, die mit der experimentellen Bestimmung von chemisch-physikalischen Eigenschaften stark lipophiler Substanzen verbunden ist. Je nach verwendeter Methode können die Ergebnisse für ein und dieselbe Substanz um bis zu eine Größenordnung schwanken.

Tabelle 8: Dampfdrücke in (atm) ausgewählter PCB-Kongenere

IUPAC-Kongener Nr.		A Feststoff	A unterkühlte Flüssigkeit	B	C	D
4	2,2'	1,82·10 ⁻⁶	4,1·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁶	4,18·10 ⁻⁶	3,31·10 ⁻⁶
7	2,4	1,79·10 ⁻⁶	9,86·10 ⁻⁷	1,73·10 ⁻⁶	2,09·10 ⁻⁶	
9	2,5	1,94·10 ⁻⁶	1,95·10 ⁻⁶	2,29·10 ⁻⁶		
11	3,3'	3,31·10 ⁻⁷	4,08·10 ⁻⁷	6,38·10 ⁻⁷	9,1·10 ⁻⁷	
12	3,4	7,26·10 ⁻⁹	1,27·10 ⁻⁸	5,25·10 ⁻⁷	7,75·10 ⁻⁷	
15	4,4'	3,24·10 ⁻⁸	5,41·10 ⁻⁷	5,01·10 ⁻⁷	7,4·10 ⁻⁷	
18	2,2',5	7,52·10 ⁻⁷	1,15·10 ⁻⁶	3,5·10 ⁻⁷	8,92·10 ⁻⁷	7,57·10 ⁻⁷
26	2,3',5	3,19·10 ⁻⁷	4,53·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁻⁷	3,48·10 ⁻⁷	4,07·10 ⁻⁷
28	2,4,4'	1,43·10 ⁻⁷	3,0·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁷	2,73·10 ⁻⁷	3,31·10 ⁻⁷
30	2,4,6	6,36·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁶	9,34·10 ⁻⁷	1,09·10 ⁻⁶	
40	2,2',3,3'	1,08·10 ⁻⁸	9,44·10 ⁻⁸	4,5·10 ⁻⁸	1,1·10 ⁻⁷	8,69·10 ⁻⁸
52	2,2',5,5'	1,28·10 ⁻⁷	5,39·10 ⁻⁷	8,9·10 ⁻⁷	1,9·10 ⁻⁷	1,82·10 ⁻⁷
53	2,2',5,6'	6,62·10 ⁻⁸	4,0·10 ⁻⁷	1,1·10 ⁻⁷	3,51·10 ⁻⁷	2,63·10 ⁻⁷
54	2,2',6,6'	2,24·10 ⁻⁸	1,16·10 ⁻⁶	6,5·10 ⁻⁷	5,59·10 ⁻⁷	
77	3,3',4,4'	1,8·10 ⁻¹⁰	5,19·10 ⁻⁹	1,38·10 ⁻⁸	2,09·10 ⁻⁸	
101	2,2',4,5,5'	5,2·10 ⁻⁹	1,71·10 ⁻⁸	1,4·10 ⁻⁸	3,53·10 ⁻⁸	3,54·10 ⁻⁸
104	2,2',4,6,6'	4,28·10 ⁻⁸		1,68·10 ⁻⁷	4,28·10 ⁻⁸	
128	2,2',3,3',4,4'	2,9·10 ⁻¹¹	4,6·10 ⁻¹⁰	0,97·10 ⁻⁹	3,54·10 ⁻⁹	3,62·10 ⁻⁹
153	2,2',4,4',5,5'	3,2·10 ⁻¹⁰	1,9·10 ⁻⁹	2,5·10 ⁻⁹	6,54·10 ⁻⁸	6,91·10 ⁻⁸
155	2,2',4,4',6,6'	4,74·10 ⁻⁹	3,49·10 ⁻⁹	4,37·10 ⁻⁸		

A= Dunnivat und Elzerman (1988); B= Murphy et al. (1987); C= Burkhard et al. (1984);
D= Foreman und Bidleman (1985)

Der unter A angegebene Dampfdruck wurde für Feststoffe und unterkühlte Flüssigkeiten aus den Daten für die Löslichkeit und der Henry-Konstante berechnet. Die genannten Eigenschaften bedingen in ihrer Kombination eine lange Verweilzeit und eine geringere Abbaubarkeit in der Umwelt. Die Dichte der einzelnen PCB-Kongenere variiert zwischen 1,182 und 1,566 kg/l (Hutzinger et al., 1974). Weitere Eigenschaften wie Anzahl der Chloratome, Molekulargewicht, Schmelzpunkt und Fugazität sind in der Tabelle 4 angegeben.

2.5 Abgeleitete Parameter: Fugazität und Henry-Konstante

Die **Fugazität** einer gasförmigen Verbindung beschreibt die Tendenz der Moleküle, einen bestimmten Aggregatzustand (z.B. gasförmig) oder Umweltkompartiment (z.B. Boden) zu verlassen und in einen thermodynamisch und energetisch günstigeren Zustand überzugehen.

In engem Zusammenhang mit der Stoffeigenschaft Dampfdruck ist das Verteilungsgleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase zu sehen. Diese Verteilung kann durch die sog. **Henry-Konstante** K_H beschrieben werden. Die Henry-Konstante wird aus

dem Verhältnis des Sättigungsdampfdrucks mit der Wasserlöslichkeit der Verbindung abgeleitet. Die Henry-Konstante ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung des atmosphärischen Verhaltens organischer Verbindungen. Mit der Größe K_H können z.B. Aussagen darüber gemacht werden, ob eine Substanz bevorzugt mit dem Niederschlag oder durch Partikeldeposition aus der Atmosphäre entfernt werden kann (Schwarzenbach et al. 1992).

2.5.1 Definition der Henry-Konstante

Das Gleichgewichts-Verhältnis zwischen dem Sättigungsdampfdruck P° und der Wasserlöslichkeit C_w bei gegebener Temperatur T wird als Henry-Konstante K_H bezeichnet.

$$K_H = P^\circ/C_w \quad (\text{Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Als dimensionslose Konstante K'_H kann dies auch durch das Verhältnis der Konzentrationen C_a (mol L_a^{-1}) in der Luft und C_w (mol L_w^{-1}) im Wasser ausgedrückt werden.

$$K'_H = C_a/C_w \quad (\text{mol} \cdot \text{L}_a^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}_w^{-1})$$

2.5.2 Henry-Konstanten von ausgewählten Umweltchemikalien

Verteilungskoeffizienten K_H zwischen Wasser und der Gasphase von organischen Umweltchemikalien umspannen einen weiten Bereich. In Tabelle 9 sind für typische Verbindungen diese Bereiche dargestellt.

Tabelle 9: Typische Bereiche der Henry-Konstante von verschiedenen organischen Umweltchemikalien (aus Schwarzenbach et al., 1992).

Verbindungsklasse	Henrykonstante K_H ($\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Halogenierte C_1 und C_2 -Kohlenwasserstoffe	0,5-50
Alkylbenzole (Butylbenzol - Benzol)	1-10
Chlorbenzole (Hexachlorbenzol - Monochlorbenzol)	0,5-10
Phthalatester	0,001-0,002
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	0,005-1
aliphatische Kohlenwasserstoffe (C_{18} - C_5)	10-10000
PCB	0,01-1

Die Henry-Konstante von PCB liegt im Bereich von 0,8 atm L mol^{-1} für 2-Monochlorbiphenyl und 0,018 atm L mol^{-1} für Decachlorbiphenyl und damit ungefähr im Bereich des 2,3,7,8- Cl_4DD .

Die Henry-Konstante ist stark temperaturabhängig; so steigt der Wert von H in einem Temperaturbereich von 14-50°C um das 10fache an. Die Henry-Konstante nimmt innerhalb einer Molekulargewichtsklasse mit steigender Anzahl an Chloratomen in *ortho*-Stellung zu (Dunnivant und Elzerman, 1988).

2.5.3 Bestimmung der Henrykonstante

Da es sich bei der Henrykonstante um die Beschreibung einer Verteilung in zwei verschiedenen Phasen handelt, sollten zu ihrer Bestimmung die Konzentrationen in beiden Medien angegeben werden. Weitaus häufiger wird jedoch nur die Konzentration in einer Phase angegeben und die Konzentration der zweiten Phase über die Massenbilanz ermittelt. Im allgemeinen ist diese Art der Bestimmung genauer, da nicht zwei verschiedene Analysemethoden angewendet werden müssen. Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten ergeben sich hier wiederum mit Verbindungen, die sehr geringe Wasserlöslichkeit und niedrigen Dampfdruck haben.

Aus den Definitionen für die Henry-Konstante und die Fugazität läßt sich ableiten, daß für schwerflüchtige unpolare Verbindungen die Verteilung zwischen der Gas- und der Wasserphase bei weitem nicht die Bedeutung besitzt wie für leichtflüchtige Verbindungen. Unpolare schwerflüchtige Verbindungen (z.B. PCB, PCDD/PCDF) besitzen in Luft und Wasser eine hohe Fugazität, also eine starke Tendenz, diese Kompartimente zu verlassen und z.B. bevorzugt an Boden oder Sediment zu adsorbieren.

Tabelle 10: Berechnete dimensionslose Henry-Konstanten K'_H für 146 PCB-Kongenerer mit zwei bis sechs Chloratomen (Bestimmung mittels Purge-Methode)

IUPAC-Nr.	H	IUPAC-Nr.	H	IUPAC-Nr.	H
5	2,82	67	2,88	119	4,55
6	3,89	68	5,43	120	4,04
8	3,09	69	6,27	121	7,44
10	4,70	70	1,89	122	1,37
13	3,15	71	3,21	123	2,62
14	4,89	72	4,77	124	1,95
16	2,77	73	6,10	125	3,28
17	4,01	74	2,09	126	0,54
19	4,45	75	5,46	127	3,40
20	3,03	76	2,23	129	0,85
21	2,11	78	2,26	130	1,92
22	2,23	79	3,36	131	2,59
23	3,51	80	6,22	132	1,61
24	3,39	81	1,48	133	3,34
25	4,27	82	1,22	134	2,00
27	4,93	83	2,63	135	3,04
29	2,67	84	2,32	136	2,52
31	2,81	85	2,45	137	2,08
32	4,12	86	1,70	138	1,07
33	2,17	87	1,80	139	3,81
34	5,05	88	3,42	140	4,25
35	2,22	89	2,91	141	1,43
36	5,08	90	3,86	142	2,09
37	1,44	91	3,53	143	2,56
38	2,07	92	3,22	144	3,18
39	4,30	93	2,84	145	4,08
41	2,06	94	4,34	146	2,49
42	3,16	95	2,90	147	3,22

43	3,48	96	3,81	148	5,68
44	2,51	97	1,79	149	2,18
45	3,15	98	4,96	150	5,15
46	3,62	99	3,01	151	2,59
47	4,39	100	6,18	152	3,51
48	2,63	102	3,48	154	4,82
49	3,74	103	5,55	156	0,22
50	5,79	105	0,60	157	0,66
51	4,84	106	1,94	158	2,16
55	2,32	107	2,00	159	3,10
56	1,31	108	3,48	160	2,54
57	3,71	109	3,89	161	5,06
58	4,19	110	1,89	162	2,06
59	3,61	111	4,88	163	1,57
60	1,52	112	3,29	164	1,97
61	1,73	113	4,78	165	4,46
62	3,66	114	1,14	166	1,72
63	2,92	115	3,07	167	1,23
64	2,80	116	2,31	168	4,63
65	3,06	117	2,48	169	0,59
66	2,55	118	1,16		

2.5.4 Fugazität

Auch Flüssigkeiten und Feststoffe besitzen bei Umgebungstemperatur einen Dampfdruck (vgl. Tabelle 7). Dieser Dampfdruck kann als Maß für die Tendenz der Verbindung interpretiert werden, aus der kondensierten Phase in die gasförmige Phase überzugehen. Die Fugazität berechnet sich aus dem Produkt des Partialdampfdrucks der Verbindung und dem Fugazitätskoeffizienten f .

$$f = g_{i,l} P^{\circ}(l)$$

bzw.

$$f = g_{i,s} P^{\circ}(s)$$

$g_{s,i}$: Fugazitätskoeffizient der Verbindung i in der Flüssigkeit (l) bzw. der Festsubstanz (s)

wobei der Koeffizient g die nichtidealen Bedingungen aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen berücksichtigt. Falls die betreffende Verbindung i in einer flüssigen Mischung vorliegt, kann durch Berücksichtigung der Molfraktion der Substanz in der Mischung die Fugazität ebenfalls berechnet werden.

$$f = g_i x_i f_{i,\text{liquid}}$$

bzw.

$$f = g_i x_i P^{\circ}_{i,\text{liquid}}$$

Für unpolare organische Verbindungen ist der Fugazitätskoeffizient f ungleich eins.

Die Verwendung der Fugazität als Stoffeigenschaft in einem Umweltkompartiment wird für eine Reihe von Modellen zum Umweltverhalten von organischen Verbindungen verwendet (z.B. Mackay et al. 1992).

Tabelle 11: Fugazität f für ausgewählte Chlorbiphenyle (Shiu und Mackay 1986)

IUPA-Nr.	Fugazität	IUPAC-Nr.	Fugazität
0	0,352	61	0,218
1	0,817	66	0,105
2	1,0	77	0,0294
3	0,301	86	0,182
4	0,442	87	0,132
7	1,0	88	0,182
8	0,666	101	0,311
9	1,0	116	0,105
10	0,801	128	0,0582
15	0,059	129	0,256
18	0,651	134	0,182
28	0,484	136	0,138
29	0,30	153	0,17
30	0,427	155	0,132
33	0,452	171	0,109
37	0,244	185	0,0596
40	0,113	194	0,0474
44	0,606	202	0,0443
47	0,268	206	0,0163
49	0,413	208	0,0276
52	0,244	209	0,0016

2.6 Verteilungsgleichgewicht zwischen einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit

Analog zur Verteilung Wasser/Luft kann auch das Konzentrationsverhältnis einer organischen Verbindung zwischen einer flüssigen polaren und einer flüssigen unpolaren Phase als charakteristische Stoffeigenschaft betrachtet werden. Als polare Phase wird Wasser, als unpolare Phase *n*-Octanol verwendet, um dieses Verteilungsgleichgewicht zu beschreiben. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ist also ein Maß für die Hydrophobizität eines Stoffes.

Ein hoher Octanol-Wasser-Koeffizient einer Chemikalie bedeutet demnach, daß sich der betrachtete Stoff bevorzugt in der lipophileren Phase löst, was in der Umwelt gleichbedeutend ist mit einer Tendenz zur Akkumulation in Böden und Sedimenten, und insbesondere mit einer Biokonzentration in Fischen (Doucette und Andren, 1988b).

2.6.1 Definition

Die Verteilung einer organischen Verbindung zwischen n-Octanol/Wasser wird durch die Konzentration der Substanz in den beiden Phasen bestimmt und ist als dimensionsloser Koeffizient K_{ow} bzw. $\log K_{ow}$ definiert.

$$K_{ow} = C_o/C_w$$

bzw.

$$\log K_{ow} = \log (C_o/C_w)$$

C_o : Konzentration in n-Octanol (mol L^{-1})

C_w : Konzentration in Wasser (mol L^{-1})

2.6.2 Bestimmung von Verteilungskoeffizienten

Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_{ow} ist vor allem für superhydrophobe Verbindungen wie die höherchlorierten PCB meßtechnisch sehr schwierig. Daher wurden in den letzten Jahren zunehmend auch mathematische Methoden verwendet.

2.6.2.1 Experimentelle Verfahren

Das gebräuchlichste Bestimmungsverfahren für K_{ow} -Werte ist die Rührmethode. Dabei wird die betreffende Substanz in einem Zweiphasensystem (Wasser und n-Octanol) solange gemischt, bis ein Gleichgewichtszustand zu erwarten ist. Problematisch erweist sich die exakte Trennung von gelöstem und nicht gelöstem Substanzanteil (z.B. Bildung von Kolloiden oder Mizellen). Die Substanzkonzentration in den beiden Flüssigkeiten kann anschließend direkt analytisch bestimmt werden (z.B. mit einem Gaschromatograph).

Dieses Verfahren ist von der Organization of Economic Cooperation and Development (OECD) als offizielle Testmethode anerkannt (OECD, 1981a).

2.6.2.2 Mathematische Verfahren

Innerhalb der verschiedenen mathematischen Verfahren sind vor allem die sogenannten Struktur-Eigenschaften-Beziehungen (Quantitative Structure-Property Relationships, QSPR) zu nennen. Hierbei werden Eigenschaften der Verbindung auf molekularer Ebene (z.B. Anzahl und Art der Bindungen, Elektronenverteilung, Substituenten, usw.) zur Berechnung des Dampfdruckes verwendet.

2.6.3 Verteilungskoeffizienten von ausgewählten Umweltchemikalien

In Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit in den beiden flüssigen Phasen umfaßt der K_{ow} einen weiten Bereich über ca. neun Größenordnungen (siehe Tabelle 12). Kurzkettige halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Dichlormethan) besitzen eine Wasserlöslichkeit in mg/l Bereich und weisen dementsprechend einen kleinen K_{ow} -Wert auf. Unpolare Verbindungen mit sehr geringer Löslichkeit in Wasser (z.B. 2,3,7,8-Cl₄DD <2 µg/l) haben dagegen sehr hohe K_{ow} -Werte.

Tabelle 12: Typische Bereiche von Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} für organische Umweltchemikalien (Schwarzenbach et al., 1992)

Verbindungsklasse	Verteilungskoeffizient Log K_{ow}
Halogenierte C ₁ und C ₂ -Kohlenwasserstoffe	1-10 ³
Alkylbenzole (Butylbenzol - Benzol)	10 ² - 10 ⁵
Chlorbenzole (Hexachlorbenzol - Monochlorbenzol)	10 ²⁻⁵ · 10 ⁶
Phthalatester	10 ¹ -10 ⁵
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	10 ³ -10 ⁷
aliphatische Kohlenwasserstoffe (C ₁₈ -C ₅)	10 ³ -10 ⁹
PCB	5 · 10 ³ -10 ⁸

Für eine größere Anzahl von PCB mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad wurde der Verteilungskoeffizient auch berechnet (Tabelle 13).

Tabelle 13: Octanol-Wasser-Koeffizient von verschiedenen Kongeneren (Doucette und Andren, 1988b)

IUPAC-Nr.	Kongener	Berechneter log K_{ow}
0	Biphenyl	3,89
1	2-Monochlorbiphenyl	4,38
3	4-Monochlorbiphenyl	4,49
4	2,2'-Dichlorbiphenyl	4,90
8	2,4'-Dichlorbiphenyl	5,14
9	2,5-Dichlorbiphenyl	5,16
10	2,6-Dichlorbiphenyl	4,93
12	3,4-Dichlorbiphenyl	5,29
15	4,4'-Dichlorbiphenyl	5,53
18	2,2',5-Trichlorbiphenyl	5,60
29	2,4,5-Trichlorbiphenyl	5,81
30	2,4,6-Trichlorbiphenyl	5,57
31	2,4',5-Trichlorbiphenyl	5,79
49	2,2',4,5'-Tetrachlorbiphenyl	5,73
61	2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl	5,72
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	6,50
116	2,3,4,5,6-Pentachlorbiphenyl	6,30
128	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorbiphenyl	6,98
136	2,2',3,3',6,6'-Hexachlorbiphenyl	6,81
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	6,90
155	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl	7,55
171	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorbiphenyl	6,68
202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorbiphenyl	7,12
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorbiphenyl	8,16
209	Decachlorbiphenyl	8,20

In vielen Fällen korreliert der K_{ow} mit der aquatischen Toxizität. PCB besitzen einen sehr hohen K_{ow} im Vergleich mit anderen Chemikalien. Der log K_{ow} liegt in einem Bereich von 4,5 für Monochlorbiphenyle bis log $K_{ow} > 8$ für höherchlorierte Biphenyle. Diese Werte zeigen die Neigung der PCB, sich an unpolaren Oberflächen und Lipiden anzureichern. Dies bedeutet, daß besonders an Phasengrenzen, wie z.B. Membranen von Plankton und Bakterien, diese Verbindungen akkumulieren. Damit ist auch der Grundstein für eine Anreicherung in der Nahrungskette gelegt.

2.7 Zusammensetzung der kommerziellen PCB-Mischungen

Die kommerziellen PCB-Produkte sind klare bis leicht gelbliche Mischungen, die bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeit vorliegen. Diese Mischungen werden durch Destillation in Fraktionen mit ähnlichen Siedepunkten aufgetrennt. Obwohl 209 PCB existieren, werden bei der Herstellung von kommerziellen Mischungen einige spezifische Substitutionsreaktionen bevorzugt, so daß nicht alle PCB in den technischen Mischungen enthalten sind. In den verschiedenen Handelsprodukten wurden bisher 132 Kongenere nachgewiesen.

Technische PCB-Mischungen sind, wie bereits erwähnt, unter verschiedenen Handelsnamen in Gebrauch. Die Unterscheidung erfolgt aufgrund ihrer unterschiedlichen technischen Eigenschaften. Verschiedene Autoren haben die Kongenerenzusammensetzung von Aroclor- und Clophen-Typen bestimmt. Die wichtigsten Einzelkomponenten in Clophen A30 sind Di-, Tri- und Tetrachlorbiphenyle (Luotamo, 1991). Pentachlorbiphenyle werden im allgemeinen nur wenige nachgewiesen. In Clophen A50 werden in erster Linie Tetrachlorbiphenyle bis Heptachlorbiphenyle analysiert, während Clophen A60 v.a. Penta- bis Decachlorbiphenyle enthält.

Generell gilt, daß für Aroclor- und Clophen-Mischungen, die einen ähnlichen Chloranteil besitzen, auch ähnliche Zusammensetzungen nachgewiesen (Schulz et al., 1989) wurden. Die Zusammensetzung von Aroclor 1242 entspricht in etwa der von Clophen A30. Aroclor 1254 hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Clophen A50 und Aroclor 1260 wie Clophen A60 (Schulz et al., 1989). Die PCB-Gemische aus der ehemaligen Sowjetunion (Sovol und Trichlorodiphenyl) sind in etwa identisch mit Aroclor 1254 und Aroclor 1242 (Ivanov und Sandell, 1992). Aroclor 1016 ist eine spätere Version von Aroclor 1242, bei der jedoch weniger Tetra- und Pentachlorobiphenyle enthalten sind (Pearson, 1982).

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Zusammensetzung kommerzieller Mischungen.

Tabelle 14: Anteil (in Vol.-%) von Biphenylen unterschiedlichen Chlorierungsgrades in verschiedenen Clophentypen (Ballschmiter und Zell, 1980)

		A30	A40	A50	A60
Monochlorbiphenyle	$C_{12}H_9Cl$	2	<1	-	-
Dichlorbiphenyle	$C_{12}H_8Cl_2$	20	2	1	0,01
Trichlorbiphenyle	$C_{12}H_7Cl_3$	56	23	9	2
Tetrachlorbiphenyle	$C_{12}H_6Cl_4$	20	50	28	3
Pentachlorbiphenyle	$C_{12}H_5Cl_5$	2	19	44	20
Hexachlorbiphenyle	$C_{12}H_4Cl_6$	<1	4	16	43
Heptachlorbiphenyle	$C_{12}H_3Cl_7$	<0,01	1	2	25
Octachlorbiphenyle	$C_{12}H_2Cl_8$		<0,01	1	<1,5
Nonachlorbiphenyle	$C_{12}HCl_9$	-	<0,01	<0,01	<0,1
Decachlorbiphenyl	$C_{12}Cl_{10}$	-	-	-	<0,01

Tabelle 15: Prozentualer Anteil unterschiedlich chlorierten Biphenyle in einigen kommerziellen PCB-Gemischen (Shiu und Mackay, 1986)

Chlorbi-phenyle	Aroclor							Kanechlor		
	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260	KC300	KC400	KC500
C ₁₂ H ₁₀	0,1	11	6	0,1	-	0,1	-	-	-	-
C ₁₂ H ₉ Cl	1	51	26	1	-	0,1	-	-	-	-
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	20	32	29	16	2	0,5	-	17	3	-
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	57	4	24	49	18	1	-	60	33	5
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	21	2	15	25	40	21	-	23	44	27
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	1	0,5	0,5	8	36	48	12	0,6	16	55
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	0,1	-	-	1	4	23	38	-	5	13
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	-	-	-	0,1	-	6	41	-	-	-
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-
C ₁₂ HCl ₉	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-

Tabelle 16: Wichtigste Einzelverbindungen von technischen PCB-Mischungen in Gew.-% (De Voogt et al., 1990);**a: Clophen A30-A60, Aroclor 1221-1260, Kanechlor**

IU-PAC-Nr.	Typ ^a :										
		A30	A40	A50	A60	1221	1242	1254	1260	D103	Kanechlor
		BRD	BRD	BRD	BRD	USA	USA	USA	USA	CSFR	Japan
	Her-										
	kunft:										
	% Chl	42%	48%	54%	64%	21%	41%	53%	60%	48%	ca.45%
	or:										
1						32,1					
2						2,7					
3						19,1					
4						4,8	4,0			2,4	
5+8		6,1				10,2	9,0			7,1	
6						3,1					
18		9,9	3,8				9,4			8,5	3,5
15		9,0				3,6					
17							2,9			5,2	
16							3,2			5,8	
32							2,2				
26		2,1									
31		6,8	2,4				4,5			9,1	5,2
28		9,9	4,0				13,3			13,0	
20							3,6				
21+33		4,6					2,8			7,0	
22							2,6				
52		3,1	7,3	6,8	5,0		4,1			4,4	2,8
75							2,2				
49			4,1				3,3				
44		3,0	6,6	3,3							2,0
42								2,2			2,1

41		3,5						2,0
35							3,6	
39							2,3	
37	3,2						2,5	
61	2,2							
91					5,0	3,2		
121					3,5			
74				2,0				
70					4,8			3,1
80	2,5							
66	2,3	5,7			2,2			2,2
60		3,1						
95			2,3	3,9				3,1
84			2,7					
101		2,3	6,1	4,1		7,0	5,0	3,3
99			2,5			6,1		
97						2,6		
87+90		3,5			3,8			
+116								
110		2,8	9,7	3,6		8,5	3,6	
151				4,7				
149			4,1	9,6		3,6	9,5	3,3
118	2,5	6,7	10,5	1,0		8,1	2,0	2,8
153			3,2	8,6		3,3	8,2	4,6
132			3,1	4,6		2,0	2,8	
138			6,0	11,3		4,2	5,0	4,9
187				3,8				
183				3,1			2,6	
167				4,9				
174			3,4					
185							5,6	
181							2,7	
171							4,3	
180				8,9			7,2	3,9
170				5,2				
193							2,3	
194							2,2	

2.8 Verunreinigungen

Technische PCB-Gemische sind bereits herstellungsbedingt mit **Verunreinigungen** versehen, insbesondere mit polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Naphthalinen (PCN) (de Voogt und Brinkman, 1989). Viele Hersteller bieten "technische" und "gereinigte" Mischungen an. Bereits die Farbe kann einen Hinweis auf den Anteil an Verunreinigungen geben.

PCDF-Gehalte im Bereich von 0,8-2,0 mg/kg wurden in verschiedenen Aroclor-Gemischen (1248-1260) nachgewiesen. In Clophen A60 sind PCDF-Gehalte bis 8,4 mg/kg und in Kanechlor bis 18 mg/kg enthalten. In Tabelle 17 werden Konzentrationen von Verunreinigungen in PCB-Produkten angegeben.

Tabelle 17: Gehalte in (mg/kg) von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Naphthalinen (PCN) in kommerziellen PCB-Gemischen (Ahlborg et al., 1992; ergänzt)

Produkt	PCDF	PCN
Kanechlor 300	8,3	
Kanechlor 400	23,8	
Kanechlor 400 (vor Gebrauch)	33	
Kanechlor 400 (nach Gebrauch)	20-510	
Kanechlor 500	6,1	
Kanechlor 600	1,1	
Aroclor 1016		6,5
Aroclor 1232		175,5
Aroclor 1241	5,9	
Aroclor 1242	4,5	103,4
Aroclor 1248	2,8	67,2
Aroclor 1248 (nach Gebrauch)	12	
Aroclor 1254	5,6	3,5
Aroclor 1260	2,2	2,7
Aroclor 1262		1152,5
Aroclor 1264	16	
Clophen A30	855	871,7
Clophen A40	2235	814,7
Clophen A50	10318	1,8
Clophen A60	48681	

Wenn PCB auf Temperaturen über 100°C erhitzt werden, können vermehrt PCDF entstehen. Aroclor 1248 kann z.B. bei 300°C in Gegenwart von O₂ ca. 1000 mg/kg PCDF, vor allem Di- und Trichlordibenzofurane, produzieren (Luotamo, 1991).

3. Analytik von PCB in Umweltproben

3.1 Analytik von PCB-Gemischen

3.1.1 Allgemeines

Die Quantifizierung von PCB in Umweltproben ist trotz der beachtlichen Fortschritte in der Analysetechnik nach wie vor ein Punkt, der einer kritischen Betrachtung bedarf.

PCB treten in der Umwelt und in kommerziellen Produkten stets als Gemische verschiedener Kongenere auf. In der Analytik stellen sich damit folgende Probleme:

- Abtrennung störender Matrices und Verbindungen
- Auftrennung der einzelnen Kongenere
- Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Kongenere.

Die PCB-Rückstandsbestimmung stellt somit ein Multikomponenten/Multimatrix-Problem dar. Die Durchführung der einzelnen Arbeitsschritte - von der Probenahme bis zur Analyse - muß daher der Fragestellung, der Probenmatrix und dem zu erwartenden Konzentrationsbereich angepaßt sein.

3.1.2 Probennahme und Probenvorbereitung

Die Probennahme stellt den entscheidenden Schritt für eine möglichst fehlerfreie Analyse dar. Nur ein sorgfältiges Vorgehen gewährleistet eine aussagekräftige und repräsentative Probe.

Durch die Verwendung von Glas, Edelstahl oder anderen inerten Materialien wird eine Verfälschung (z.B. durch Kontamination, Adsorption an Gefäßwänden) der Probe vermieden. Alle Geräte und Gefäße sollten vorher sorgfältig mit Lösungsmittel gereinigt und bei $T = 350^{\circ}\text{C}$ ausgeheizt werden. Der Einsatz von Kunststoffen sollte mit Ausnahme von Polytetrafluorethylen (PTFE, Handelsname Teflon) vermieden werden.

Aufgrund der relativen Flüchtigkeit der niederchlorierten PCB darf die Probe während des Transports und der Lagerung nicht erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Vor allem bei Feststoffproben sind sonst Substanzverluste durch Ausgasung möglich. Es empfiehlt sich daher, die Proben bis zur Extraktion gekühlt zu lagern. Unbehandelte Proben sollten nach Möglichkeit nicht länger als sieben Tage aufbewahrt werden.

Auch die Trocknung zur Entfernung der Restfeuchtigkeit darf nur bei mäßigen Temperaturen ($< 40^{\circ}\text{C}$) erfolgen. Alternativ bietet sich hier als schonendes Verfahren die Gefriertrocknung an.

3.1.3 Extraktion

Ziel einer Extraktion ist die möglichst quantitative Abtrennung der zu analysierenden Verbindung von der Probenmatrix und die Überführung in ein Medium das zur Analyse oder zur weiteren Reinigung geeignet ist. Das Extraktionsmittel muß dazu mit der gesamten Probe in Kontakt kommen.

Vor dem eigentlichen Extraktionsschritt kann eine Verseifung durchgeführt werden, um die chemische Zerstörung von störenden Matrixkomponenten zu erreichen.

Liegen die PCB in Wasser vor, kann entweder eine flüssig/flüssig- oder eine Festphasenextraktion durchgeführt werden.

Bei der flüssig/flüssig-Extraktion wird die wäßrige Probe mit einem unpolaren, nicht mit Wasser mischbarem Lösungsmittel versetzt. In diesem Zweiphasen-System reichern sich die PCB in der Phase niedrigerer Polarität, also dem Lösungsmittel, an. Häufig verwendet werden Hexan, Dichlormethan oder Mischungen der beiden Lösungsmittel. Die Lösungsmittelphase wird von der Wasserphase abgetrennt und zur weiteren Analyse verwendet. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieses Schrittes wird die Wasserphase verworfen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer bis auf ein Restvolumen vorsichtig abgezogen. Der Extrakt kann dann auf eine Reinigungssäule (siehe folgender Abschnitt) aufgegeben oder direkt analysiert werden.

Wäßrige Proben, die auf ihren PCB-Gehalt untersucht werden sollen, können mit einer Festphasenextraktion in einem Schritt schnell und effektiv extrahiert und aufgereinigt werden. Dazu wird die (vorher filtrierte) Probe mit Unterdruck über eine Kartusche geleitet, die wenige Gramm eines Adsorbentmaterial für unpolare Verbindungen enthält (z.B. modifiziertes Florisil, Silica, C-18 Phasen). Anschließend können die PCB mit einem Lösungsmittel selektiv vom Adsorbent entfernt werden. Diese Methode hat gegenüber der konventionellen flüssig/flüssig-Extraktion den Vorteil eines sehr geringen Lösungsmittelverbrauchs (i.d.R. wenige Milliliter); zudem können mit einer Festphasen-Extraktionsapparatur auch mehrere Proben gleichzeitig behandelt werden. Bei Routineanalysen bedeutet dies einen enormen Zeitgewinn gegenüber der konventionellen Methode.

Bei Feststoffen als Matrix (z.B. Boden) erfolgt meistens eine Behandlung der Proben in einer Soxhlet-Apparatur. Das Probengut wird dabei in einem Glaskolben mit Lösungsmittel versetzt und erhitzt. Das siedende Lösungsmittel wird über einen Durchflußkühler destilliert und wieder in das Probengefäß zurückgeführt, wo die PCB angereichert werden. Die Zeitdauer für diese Extraktionsmethode liegt im Bereich einiger Stunden. Nach Beendigung der Extraktion wird das Lösungsmittel abgezogen und am Rotationsverdampfer auf ein Restvolumen eingengt.

Als neue Methode bietet sich bei Feststoffproben wie Boden, Klärschlamm oder Aschen auch eine Extraktion mit überkritischen Verbindungen, vor allem mit CO₂, an (SFE, supercritical fluid extraction). Bei definiertem Druck und Temperatur (kritischer Punkt im Phasendiagramm des CO₂) liegt das CO₂ als sog. superkritische Flüssigkeit mit einer extrem niedrigen Viskosität und sehr guten Lösungseigenschaften für unpolare organische Verbindungen vor.

Durch die Zugabe eines sog. Modifiers (z.B. Aceton, Methanol) kann die Extraktionseffizienz noch erhöht werden (Chester et al. 1994). Der Extrakt wird anschließend in ein geeignetes Lösungsmittel überführt und kann dann entweder direkt analysiert oder weiteren Reinigungsschritten unterzogen werden.

Da die Probeneinwaage bei den zur Zeit auf dem Markt befindlichen Extraktionsapparaturen auf maximal wenige Gramm beschränkt ist, eignet sich die SFE nicht zur Analyse von Proben mit sehr geringen PCB-Gehalten, bei denen mit entsprechend höheren Probenmengen gearbeitet werden muß.

3.1.4 Aufreinigung ("Clean-up")

Die Reinigung der PCB-Extrakte von störenden Komponenten, welche mitextrahiert wurden (Coextraktanten), kann über verschiedene chromatographische Methoden geschehen.

- Adsorptionschromatographie
- Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)
- Dünnschichtchromatographie
- Gelpermeationschromatographie
- chemische Aufreinigung durch Behandlung mit Säure und/oder Base

Am häufigsten wird die Adsorptionschromatographie verwendet. Diese Methode basiert auf unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften von Stoffen aufgrund differierender Polarität, ihrer Löslichkeit sowie der Verteilung zwischen einer flüssigen und einer festen Phase. Als Adsorbens (feste Phase) am häufigsten verwendet werden: Florisil, Silicagel und Aluminiumoxid; für spezielle Anwendungen auch Aktivkohle, Aktivkohle auf Polyurethanschaum, Pyrolysekohle auf Kieselgel. Auch Kombinationen verschiedener Adsorbentien kommen zur Anwendung.

Als Eluenten (flüssige Phase) dienen Laufmittel geringer Elutropie wie z.B. Pentan, Hexan, Cyclohexan oder Dichlormethan; bei der Verwendung von Aktivkohlesäulen auch Benzol und Toluol. Ebenso wie bei den Adsorbentien kann durch die Ausnutzung der unterschiedlichen Polaritäten der Laufmittel eine selektive Elution der PCB von der Chromatographiesäule erreicht werden.

Mit der Adsorptionschromatographie können z.B. die folgenden Verbindungen und Stoffklassen, die eine gaschromatographische Analyse stören könnten, von der PCB-Fraktion abgetrennt werden:

- C₈-C₁₈ Chlorparaffine
- Verbindungen der 4,4'- und 2,2'-DDT-Gruppe
- polychlorierte Naphtaline und polychlorierte Terphenyle
- polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane
- Chlordan-Verbindungen und polychlorierte Camphene (Toxaphen)
- Cyclodien-Pestizide (Dieldrin, Endrin, Mirex etc.)
- Phthalsäureester
- elementarer Schwefel und Sulfide

Für detaillierte Beschreibungen der Aufreinigungsmethoden sei auf die Fachliteratur verwiesen (Erickson 1986, Safe et al. 1987).

3.1.5 Identifizierung und Quantifizierung.

Neben chromatographischen Methoden (Gas bzw. Flüssigkeitschromatographie) stehen auch spektroskopische Verfahren (Infrarot- bzw. Kernresonanzspektroskopie) zur Verfügung. Für den Nachweis der biologisch aktiven PCB können auch immunchemische Methoden, die auf einer selektiven Antigen-Antikörper-Reaktion basieren, verwendet werden.

Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung komplexer PCB-Gemische in Umweltproben ist die Kapillar-Gaschromatographie die Methode der Wahl. Sie verbindet hohe Selektivität und Empfindlichkeit, um auch im Konzentrationsbereich von ng/kg noch zuverlässige Ergebnisse liefern zu können.

Bei der gaschromatographischen Trennung sind die Kapillarsäulen wegen ihrer hohen Auflösung und der besseren Temperaturbeständigkeit i.d.R. den gepackten Säulen vorzuziehen. Die folgende Abbildung 4 zeigt eindrucksvoll die höhere Leistungsfähigkeit der Kapillartrennsäulen.

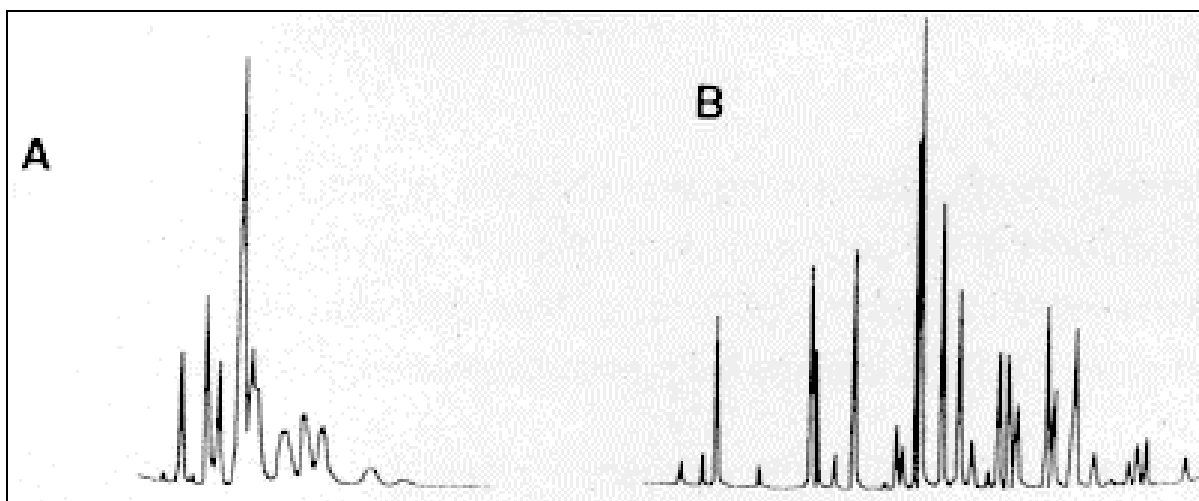


Abb. 4: Gaschromatographische Trennung des selben technischen PCB-Gemisches mit einer gepackten Säule (A) und einer Kapillarsäule (B) (aus: Giger 1992)

Tabelle 18 listet die am häufigsten verwendeten Phasen für Kapillartrennsäulen sowie deren Hersteller auf. Es werden bevorzugt unpolare bis mittelpolare Trennphasen verwendet. Diese Phasen zeigen eine streng korrelierte Strukturabhängigkeit der Trennabfolge der PCB unabhängig vom Chlorierungsgrad.

Tabelle 18: Gebräuchliche Kapillarsäulen und deren Hersteller

Handelsname der Säule	Hersteller
RT _x 5	Restek
DB5	J & W
SPB-5	Supelco
OV-5	Ohio Valley
HP-5, Ultra-Z	Hewlett Packard
RSL-200	Alltech
CP SIL 8 CB	Chrompack
BP5	SGE
007-2	Quadrex

Charakterisiert werden diese Säulen anhand des jeweiligen Adsorbentmaterials: Die am häufigsten verwendeten Säulen sind:

- a) gebundenes nicht polares Methyl-Silicon (z.B. DB-1, BP-1, CP-SIL 5, usw.)
- b) 5 % Phenyl-Methyl-Silicon (z.B. DB-5, BP-5, CP-SIL 8, SE-54, usw.)
- c) 50 % Phenyl-Methyl-Silicon (z.B. DB-17, HP-17, RSL-400, usw.)

Weiterhin werden in der Literatur noch folgende Säulen wiederholt genannt:

Apiezon L, SE-30, SE-52, OV 17, OV 1701.

Zur Identifizierung und Quantifizierung sind ebenfalls unterschiedliche Systeme getestet worden. Bewährt hat sich hierbei die gaschromatographische Analyse mit anschließender Detektion durch einen Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder Massenspektrometer (MS). Die Nachweisgrenze beim ECD ist dabei häufig besser als bei massenselektiven Detektoren.

Die Zuordnung der einzelnen PCB-Kongeneren in einem Chromatogramm erfolgt bei der GC/ECD-Analyse über den Vergleich der Retentionszeiten und den Vergleich mit dem Elutionsmuster bekannten PCB-Gemische (z.B. Clophen A40, A50). Die Quantifizierung entweder über eine externe PCB-Standardmischung (Vergleich der Intensitäten) oder mit internen Standards geschehen (Berechnung von Response-Faktoren). Allerdings müssen die internen Standards gewisse Anforderungen erfüllen, damit eine zuverlässige Quantifizierung gewährleistet ist. Der interne Standard soll sich chromatographisch ähnlich wie die zu bestimmenden Substanzen verhalten, aber eindeutig identifizierbar sein (keine Coelution) und es muß sichergestellt werden, daß er in der Originalprobe nicht als Kontamination vorhanden ist. Polybromierte Biphenyle und polychlorierte Naphthaline können in vielen Fällen verwendet werden.

Eine elegante Methode zur Quantifizierung ist die Verwendung von isotoopenmarkierten PCB-Kongeneren, die sich chemisch und chromatographisch völlig gleich wie die nichtmarkierten Kongeneren verhalten. Alle oder einige der ¹²C-Atome im Molekül sind dabei durch das Kohlenstoff-Isotop ¹³C ersetzt. Der einzige Unterschied ist also die Molekülmasse, so daß in jedem Fall nur ein massenselektiver Detektor zur Anwendung kommen kann. Zur sicheren Bestimmung des gesamten PCB-Gehaltes sind mehrere, am besten für jeden Chlorierungsgrad ein isotoopenmarkiertes Kongener, einzusetzen. Zusätzlich wird auch bei der GC/MS die

Übereinstimmung der Retentionszeiten zwischen internem Standard und zu bestimmender Verbindung als Kriterium zur Identifizierung herangezogen.

Die Quantifizierung einzelner Kongenere sowie die Bestimmung der tatsächlichen PCB-Gesamtkonzentration eines technischen Gemisches anhand der Einzelkonzentrationen wäre sehr aufwendig, so daß einfache Methoden entwickelt wurden.

In vielen Fällen bleibt die ursprüngliche Zusammensetzung des technischen PCB-Gemisches auch in Umweltproben erhalten. In solchen Fällen kann ein zeitsparendes Routineverfahren zur Untersuchungen von PCB-Rückständen angewendet werden. Hierbei orientiert man sich an oben genannten sechs ausgewählten PCB-Kongeneren (IUPAC-Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180), die als Leitsubstanzen dienen. Bei technischen Gemischen (z.B. Clophene A30, A40, A50, A60) machen diese sechs Kongenere ca. 20 % des Gesamt-PCB-Gehaltes aus. Nach einer Vorschrift der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA, 1986) ermittelt man den PCB-Gesamtgehalt, indem man die Summe dieser sechs Kongeneren mit dem Faktor fünf multipliziert. Diese Art der Bestimmung des PCB-Gesamtgehaltes wird auch bei der Grenzwertüberwachung nach der Altölverordnung (AltÖIV vom 27.10.1987) angewandt.

In der nachfolgenden Tabelle 19 sind die Indikatorsubstanzen für die Quantifizierung der verschiedenen PCB-Gemische aufgeführt und ihr jeweiliger Anteil am gesamten Chlorgehalt des technischen Gemisch.

Tabelle 19: Indikatorkomponenten zur Quantifizierung der PCB

Komponente	IUPAC-Nr.	Chlorgehalt	techn. Gemisch
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	9 %	Clophen A30
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	8 %	Clophen A40
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	8 %	Clophen A50
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	138	12 %	Clophen A60
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	9 %	Clophen A60
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	8 %	Clophen A60

Detaillierte Untersuchungen zur Elutionsreihenfolge und zur potentiellen Koelution von PCB-Kongenere wurden von Duinker et al. (1988) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß auch die für die Bestimmung des PCB-Gesamtgehaltes herangezogenen Kongenere nicht als Einzelsubstanzen gaschromatographisch identifizierbar sind, sondern einige andere Kongenere überlagern. Nur das PCB 180 eluiert ohne Interferenzen als Einzelkomponente (Tabelle 20). Da die koeludierenden PCB aber in den technischen Gemischen gegenüber den Indikatorkomponenten in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden sind, wird die Quantifizierung i.d.R. nicht verfälscht.

Tabelle 20: PCB-Komponenten und deren Koeluenten bei der Analyse auf einer SE-54 Kapillarsäule

Indikatorkomponente	IUPAC	koeluiierende Kongenere
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28	50, 31
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52	73
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101	90
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	138	163, 160, 164, 186, 158
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153	132, 105
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180	--

Falls die zu analysierende PCB-haltige Probe in ihrer Zusammensetzung keinem technischen Gemisch ähnelt, ist eine kongenerenspezifische, aufwendigere Analytik erforderlich: Duinker et al. (1988) schlagen hierfür eine mehrdimensionale GC (zwei nacheinander geschaltete Kapillartrennsäulen mit unterschiedlicher Belegung) und anschließende massenselektive Detektion vor. Für die selektive Bestimmung der sog. coplanaren PCB-Kongenere wurden spezielle Aufreinigungstechniken entwickelt (siehe Abschnitt 3.3).

3.2 Analytik coplanarer PCB

20 der 209 PCB-Kongenere können eine coplanare Konfiguration einnehmen; diesen PCB fehlt das Chloratom in *ortho*-Position (Tabelle 21). Die toxischsten innerhalb dieser Gruppe sind PCB mit Chloratomen in *para*-Stellung (4,4') und mindestens zwei *meta*-Positionen (3,3',5,5') am Biphenylring. Diese Kongenere sind in ihrer Stereochemie dem 2,3,7,8-Cl₄DD ähnlich und zeigen deshalb ähnliche biochemische und toxische Reaktionen wie das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin.

Tabelle 21: Substitutionsmuster der nicht-*ortho*-substituierten Kongenere

IUPAC-Nr.	Substitution	CAS-Nr.	IUPAC-Nr.	Substitution	CAS-Nr.
2	3	2051-61-8	38	3,4,5	53555-66-1
3	4	2051-62-9	39	3,4',5	38444-88-1
11	3,3'	2050-67-1	77	3,3',4,4'	32598-13-3
12	3,4	2974-92-7	78	3,3',4,5	70362-49-1
13	3,4'	2974-90-5	79	3,3',4,5'	41464-48-6
14	3,5	34883-41-5	80	3,3',5,5'	33284-52-5
15	4,4'	2050-68-2	81	3,4,4',5	70362-50-4
35	3,3',4	37680-69-6	126	3,3',4,4',5	57465-28-8
36	3,3',5	38444-87-0	127	3,3',4,5,5'	39635-33-1
37	3,4,4'	38444-90-5	169	3,3',4,4',5,5'	32774-16-6

CAS = Nummer des Chemical Abstract Service. Die Nummer charakterisiert jede chemische Verbindung eindeutig.

In kommerziellen Gemischen sind sowohl PCB-Kongenere vorhanden, die ihre toxische Wirkung ähnlich wie die Dioxine ausüben als auch solche, die nach einem bisher nicht bekannten Wirkungsmechanismus agieren. Das am stärksten toxische dioxin-ähnliche Kongener ist das 3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB 126). Tabelle 23 zeigt die Konzentrationen einzelner coplanarer Kongenere in technischen PCB-Gemischen. Dazu ist es interessant, das Vorkommen dieser Kongenere mit dem in Umweltproben zu vergleichen (Tabelle 22).

Tabelle 22: Vorkommen coplanarer, *mono-ortho*- und *di-ortho*-substituierter PCB in der Umwelt

IUPAC - Nr.	Wasser	Sedimente	aquatische Ökosysteme	terrestr Ökosysteme	Mensch Fett	Mensch Milch
37	-	+	+	-	-	-
77	-	-	+	-	+	-
81	-	-	+	-	-	-
105	-	+	+ / ++	-	+	++
114	-	-	+	-	-	-
118	+	++	++	++	++	++
123	-	-	-	-	-	-
126	-	-	+	-	-	-
128	+	+	+	-	+	+
137	-	+	+	-	-	+
138	++	++	++	++	++	++
153	+	++	++	++	++	++
156	++	+	+	-	+	++
157	-	+	+	-	-	-
158	++	+	+	-	-	+
159	-	-	+	-	+	-
166	-	-	-	-	-	-
167	-	+	+	++	+	-
168	-	-	-	-	-	-
169	-	-	+	-	-	-
170	-	+	++	-	++	++
180	-	++	++	+	++	++
189	-	+	+	-	+	+
190	-	-	-	-	-	-
191	-	+	+	-	-	+
194	-	+	+	-	-	+
205	-	+	+	-	-	+

- : wurde nicht identifiziert +: Identifikation erfolgt

++ : das Kongener ist zu mehr als 2 % in der Gesamt-PCB-Konzentration der Probe enthalten

Tabelle 23: Konzentrationen planarer und *mono-ortho* substituierter PCB-Kongenerere in verschiedenen kommerziellen Gemischen ($\mu\text{g/g}$)

Kongener:	Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260	Clophen A30	Clophen A40	Clophen A50	Clophen A60	Kane chlor 300	Kane chlor 400	Kane chlor 500	Kane chlor 600
coplanar											
77 D	5000	<100	<100	3900	6600	-	-	nd	nd	nd	nd
K	5260	645	270	nd	nd	nd	nd	4290	8040	1690	969
81 D	<100	<100	<100	100	-	-	-	nd	nd	nd	nd
126 D	<100	<100	<100	-	-	800	4600	nd	nd	nd	nd
K	19	40	5	nd	nd	nd	nd	18	68	28	5
169 D	<100	800	500	-	-	1000	200	nd	nd	nd	nd
K	<0,08	0,6	<0,08	nd	nd	nd	nd	-	0,4	0,6	-
mono-ortho											
105	3300	2,10	800	4900	1,10	2,104	1200	5500	2,10	2,10	4500
114	-	-	-	600	1,300	-	-	nd	nd	nd	nd
118	2,10	8,10	1,10	4200	2,10	1,10	2,10	7700	3,10	6,10	7900
123	-	9300	-	5500	5600	9300	-	nd	nd	nd	nd
156	1300	2,10	1,10	600	2300	1,10	1,10	640	1200	9900	5000
157	-	200	700	-	-	310	240	nd	nd	nd	nd
167	-	500	1500	-	-	500	4500	nd	nd	nd	nd
189	-	-	3500	-	-	-	4000	nd	nd	nd	nd

D: Werte für PCBs Nr. 77, 126, 169 entnommen aus Duinker et al. (1989)

K: Werte für PCBs Nr. 77, 126, 169 entnommen aus Kannan et al. (1988)

In diesem Zusammenhang ist auch zu sehen, daß im Vergleich zu polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen, welche unerwünschte Nebenprodukte einiger Prozesse sind, technische PCB-Gemische in großen Mengen industriell produziert und vertrieben worden sind. Somit ist es nicht weiter erstaunlich, daß PCB in höheren Konzentrationen in der Umwelt vorliegen. Zugleich muß von einer höheren Persistenz einiger PCB ausgegangen werden. Inwiefern hierbei eine größere Gefährdung von PCB-Kontaminationen im Vergleich zu z.B. PCDD/PCDF ausgeht, ist schwer zu beurteilen. Ansätze, auch für PCB das Konzept der Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren zu entwickeln (vergleichbar den Dioxinen/Furanen), sind vorhanden (Safe 1990; Ahlborg et al., 1992).

Solche Überlegungen rechtfertigen die Forderung nach einer Analytik, bei der die besonders toxischen Komponenten in den kommerziellen Gemischen getrennt analysiert werden können.

Für die Analyse coplanarer PCB ist es notwendig, zusätzlich eine Reinigung der Probenextrakte über eine Aktivkohle-Säule vorzunehmen. Diese Säulen haben die Eigenschaft, die PCB-Kongenerere nicht nach der Polarität sondern nach der Struktur (Stellung der Chloratome) aufzutrennen. Die Retentionszeiten der nicht-*ortho*-substituierten PCB variieren jedoch mit der jeweiligen Charge der Aktivkohle (für spezielle Fragestellungen und Details, siehe Schulz et al., 1989).

Die oben beschriebenen üblichen Methoden der PCB-Analyse in Umweltproben erlauben aber keine Abtrennung der nicht-*ortho*-substituierten Kongenerere, da bestimmte *ortho*-substituierte Kongenerere, koeluiieren. So koeluiieren z.B. PCB 77 (coplanar) mit PCB 110 wie auch PCB

126 (coplanar) mit PCB 129 und 178 auf einer 5 % Phenyl-Methyl-Silicon Phase. Dies führt zu einer Überschätzung der Konzentrationen von PCB 77 und PCB 126. Da die Konzentrationen der störenden PCB-Kongenere i.d.R. um einige Größenordnungen höher liegen als die Konzentrationen der zu untersuchenden coplanaren Kongenere, verstärkt sich das Problem der Koelution und der Überschätzung der Konzentration.

Weiterhin stellen die realen Konzentrationen der coplanaren PCB-Kongenere in Umweltproben die analytische Chemie vor die Schwierigkeit, genügend Probenmenge zu erhalten, um die Nachweisgrenze des Detektors zu überschreiten. Geht man z.B. von den Konzentrationen der coplanaren PCB in technischen Gemischen und von gemessenen Gesamtkonzentrationen der PCB in Meereswasser aus, so errechnet sich ein Wert von ca. 0,001 pg/l coplanarer PCB in Seewasser. Dies würde für eine sichere Bestimmung einen Probenumfang von 100 000 l erfordern, um die Nachweisgrenze zu überschreiten. In anderen Medien können sich ähnliche Probleme stellen (Tabelle 24). Allerdings ist im Falle hochkontaminierter Proben (z.B. sind bei 1000 ng/g Gesamt-PCB 5-50 g Probe zur Detektion der coplanaren PCB erforderlich) nicht mit derartigen Problemen zu rechnen.

Im großen und ganzen folgt die Analytik der coplanaren PCB demselben Ablauf wie der anderer, in höheren Konzentrationen auftretenden PCB-Kongenere:

Extraktion -> Clean-up -> Identifikation -> Quantifizierung.

Um die oben beschriebenen Schwierigkeiten zu überwinden, sind jedoch bestimmte zusätzliche Maßnahmen notwendig.

Tabelle 24: Schätzungen der erforderlichen Probenmengen zur Bestimmung coplanarer PCB in Umweltproben

Probentyp	Konzentration (ng/l oder ng/kg) Gesamt-PCB	Konzentration (ng/l oder ng/kg) Coplanare PCB	Minimale Probenmenge (l oder kg)	Ideale Probenmenge für die GC-Analyse (l oder kg)
Meerwasser	10^{-1}	10^{-6}	10^5	$5 \cdot 10^6$
Hafenwasser	10^2	10^{-3}	10^2	$5 \cdot 10^3$
Sediment (offenes Meer)	$10^3 - 10^4$	$10^{-2} - 10^{-1}$	1 - 10	$50 - 5 \cdot 10^2$
Ästuarsediment	$10^6 - 10^7$	10 - 10^2	$10^{-2} - 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1} - 5$
Fisch, niedriger Fettgehalt	$10^4 - 10^6$	$10^{-1} - 10$	$10^{-2} - 1$	$5 \cdot 10^{-1} - 50$
Fisch, hoher Fettgehalt	$10^6 - 5 \cdot 10^8$	$10^{-5} - 10^3$	$2 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$

3.2.1 Extraktion und Clean-up der coplanaren PCB

Wichtig für die Abtrennung der coplanaren Kongenere ist der Einsatz einer Methode, die eine Unterscheidung der Kongenere nach strukturellen Charakteristika erlaubt und die nicht nach Kriterien der Polarität und/oder Löslichkeit arbeitet.

Im Extraktionsschritt kann demzufolge noch keine Unterscheidung der PCB erfolgen.

Die Abtrennung der coplanaren PCB von nicht-coplanaren PCB wird hauptsächlich während des Clean-up-Prozesses erreicht. Gerade der Einsatz verschiedener Formen von Aktivkohle als Säulenmaterial in der Flüssigkeitschromatographie zeigt hierbei gute Ergebnisse. Aufgrund der Graphitstruktur der Aktivkohle werden die coplanaren PCB selektiv adsorbiert. Elutionsmittel sind u.a.: Benzol, Toluol-Cyclohexan, Toluol, Benzol-Ethylacetat und Hexan. Neueste Entwicklungen verwenden eine 2-(1-Pyrenyl)ethyldimethylsilylierte Silica-Säule für die Trennung coplanarer PCB und *mono-ortho*-Kongenere aus technischen Gemischen. Für Details sei auf die Publikationen von de Voogt et al. (1990) und Creaser et al. (1992) verwiesen.

3.2.2 Identifizierung und Quantifizierung coplanarer PCB

Obwohl der gaschromatographischen Analyse ein Fraktionierungsschritt bei der Aufreinigung der Proben vorausgeht, in dem die *ortho*-substituierten Kongenere von den nicht-*ortho*-substituierten getrennt von einer Säule eluiert werden, gelingt hierbei oft keine vollständige Fraktionierung. Die störenden Koeluenten liegen oft in so hohen Konzentrationen vor, daß sie auch bei der GC-Analyse noch zu bedenklichen Überschätzungen der Konzentrationen der coplanaren PCB führen können.

Diese Probleme der Auflösung bei der Gaschromatographie können auf zwei Wegen gelöst werden. So erlaubt die GC/MS-Kopplung die Detektion von Kongeneren mit unterschiedlicher Anzahl an Chloratomen. Allerdings hat diese Methode ihre Grenzen, wenn ein Kongener in relativ niedrigen Konzentrationen vorliegt, da hierbei Interferenzen einzelner Molekülbruchstücke auftreten können. Zum anderen kann im Falle gleicher Anzahl der Chlorsubstituenten keine Unterscheidung erfolgen.

Die besten Ergebnisse zeigt bisher der Einsatz der multidimensionalen Gaschromatographie. Hierbei werden Säulen (meistens zwei) mit unterschiedlicher Polarität in Serie geschaltet (Duinker und Bouchertall, 1989; Schulz et al., 1989). Die Anwendung einer kristallinen Kapillarsäule als zweite Säule hat gute Erfolge gezeigt (auch SE-54 und OV-210). Große Nachteile dieser Methode ist der enorme technische und zeitliche Aufwand und die Verwendung der Standard-Additions-Methode zur Quantifizierung der einzelnen PCB.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Bereitstellung der einzelnen Kongenere als Standards. Einzelverbindungen und Gemische sind käuflich erhältlich, zum Teil sind jedoch hohe Kosten anzusetzen, um bestimmte PCB in Reinform zu erhalten.

Für die Lösung dieser Punkte sind zwischenzeitlich ausgearbeitete Methoden vorhanden. Allerdings bedeuten diese Verfahren in der Regel einen hohen Kosten- und Zeitaufwand, so daß

in Abwägung der Fragestellung von Fall zu Fall unterschiedliche Methoden eingesetzt werden sollten.

3.3 Qualitätssicherung bei der PCB-Analyse

Interessant für die analytische Qualitätssicherung sind Ringversuche, bei denen identische Proben mit bekannten Gehalten von verschiedenen Analysenlabors untersucht werden. Z.B. hat die kalifornische Gesundheitsbehörde (Californian Department of Health Services) 153 offiziell anerkannte Labors überprüft, indem sie Bodenproben, die vorher mit einer bestimmten Menge an PCB versetzt worden waren, analysieren ließ. Die Ergebnisse weisen auf weitverbreitete und systematische Fehler hin.

Vor allem im mittleren und hohem Konzentrationsbereich (1-100 µg/g) waren die gemessenen PCB-Gehalte der Laboratorien nicht normalverteilt, sondern wiesen zwei oder drei Spitzen auf. Kimbrough et al. (1992) führen diese Unstimmigkeiten auf Überlappungen verschiedener Analysenfehler zurück: a) der Linearitätsbereich der Responsefaktoren wird nicht eingehalten, b) die Detektordrift wird nicht überprüft, c) Extraktion und Clean-up sind mit Fehlern behaftet.

Ohne Zweifel belegen derartige Ergebnisse die Notwendigkeit der Überprüfung des analytischen Prozesses für PCB bei den meisten Labors. Gerade in Hinblick auf Grenz-/Richtwerte können relative Abweichungen der einzelnen Labors untereinander von bis zu 130 % nicht toleriert werden.

Für den Vollzug der Klärschlammverordnung (AbfKlärV vom 15.04.1992) werden auf Bundesländerebene von den zuständigen obersten Landesbehörden Ringversuche zur Bestimmung von PCB in Klärschlamm durchgeführt. Nur Laboratorien, die dabei innerhalb der vorgegebenen Fehlergrenzen bleiben, dürfen zukünftig mit einer PCB-Analyse beauftragt werden.

3.4 Kongeneren-Muster von PCB in Umweltproben und technischen Produkten

Neben diesen Problempunkten der Analystechnik wird derzeit noch die Frage der Tauglichkeit der PCB-Muster der technischen Gemische zur Quantifizierung von Gesamtkonzentrationen in Proben kontrovers diskutiert. Der wesentliche Grund für diese Vorgehensweise liegt in dem enormen Zeit- und Kostenaufwand, der mit der Analyse aller in einer kontaminierten Probe auftauchenden Kongenere verbunden wäre.

Draper et al. (1991) identifizierten anhand von 12 PCB-Kongeneren, die als Leitsubstanzen dienten, die PCB-Gehalte in verschiedenen Aroclor-Gemischen (1016, 1254, 1260, 1268). Es wurden jeweils die am häufigsten auftretenden Kongenere zur Identifizierung und Quantifizierung verwendet. Die Analytik erfolgte mit GC/ECD (DB-5 Trennsäule). Die Quantifizierung wurde mit folgenden drei Schritten ermittelt:

1. Bestimmung der Konzentration der Leitsubstanzen
2. Bestimmung des prozentualen Anteils im jeweiligen Aroclor-Gemisch

- Bestimmung des mittleren PCB-Gesamtgehaltes des jeweiligen Aroclor-Gemisch durch Multiplikation der Konzentration der Leitsubstanzen mit Verhältnisfaktoren (Leitsubstanzen zu anderen PCB-Kongeneren)

Damit erfolgte die Quantifizierung unter den Annahmen:

- Kommerzielle PCB-Gemische derselben Art, aber verschiedener Hersteller unterscheiden sich nicht signifikant in ihrer Zusammensetzung (vgl. Tabelle 25).
- Die einzelnen Kongenere unterliegen in der Umwelt keiner selektiven Transformation über abiotischen/biotischen Abbau, Akkumulation, Verteilungen, Photolyse, etc., so daß sich das PCB-Muster im Industrieprodukt und in der Probe gleichen.

Die Autoren gehen davon aus, daß PCB in Deponien in hohen Konzentrationen vorliegen (z.B. Transformatorenöle) und daß hier kaum ein Abbau zu erwarten ist. Bezogen auf Organismen können noch weitere Faktoren wie verschiedene metabolische Reaktionen auftreten. Bei Muschelproben entlang der kalifornischen Küste (Draper et al., 1991) wurde für Aroclor 1254 eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den PCB-Gehalten in der industriellen Mischung und in den Umweltproben ermittelt. Trotz dieser Ergebnisse ist die Gültigkeit der Annahme 2) anzuzweifeln.

Ähnliche Annahmen und die darauf basierende Vorgehensweise sind aber durchaus gängig bei der Bestimmung der PCB-Gesamtkonzentration.

Tabelle 25: Relative Häufigkeit ausgewählter PCB-Kongenere im Vergleich zu PCB 28 und 31 in Aroclor 1242 verschiedener Hersteller (Capel et al., 1985)

IUPAC-Nr.	A	B	C	D	E
8	0,37	0,35	0,36	0,37	0,39
18	0,66	0,65	0,65	0,64	0,69
16, 32	0,33	0,32	0,35	0,32	0,33
28, 31	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
33	0,42	0,42	0,43	0,42	0,41
22	0,25	0,24	0,26	0,25	0,24
52	0,22	0,22	0,23	0,23	0,21
49	0,18	0,18	0,19	0,20	0,18
47, 48	0,18	0,17	0,18	0,18	0,17
44	0,92	0,22	0,24	0,24	0,21
37, 42	0,20	0,21	0,21	0,22	0,19
41, 64	0,23	0,25	0,26	0,27	0,23
40	0,07	0,06	0,07	0,06	0,05
74	0,12	0,13	0,13	0,14	0,11
70	0,23	0,24	0,24	0,27	0,20
66	0,33	0,28	0,28	0,31	0,23
56, 60	0,18	0,18	0,19	0,20	0,15
79, 101	0,12	0,06	0,06	0,07	0,05
99	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05

A: U.S. EPA Large Lakes Laboratory, Grosse Ile, MI B: Nanogen

C: Food and Drug Administration, Minneapolis, MN D: Applied Science

E: U.S. EPA, Pesticides and Industrial Chemicals Repository, Research Triangle Park, NC

Es existieren weitere mathematische Modelle zur Quantifizierung der Gesamt-PCB-Konzentration. Diese beruhen allesamt auf der Annahme, daß die Verhältnisse der einzelnen Peaks zueinander sich in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten nicht ändern.

In offensichtlichem Widerspruch zu diesen Annahmen und Ergebnissen stehen die statistischen Erhebungen von Schwartz et al. (1987). PCB-Muster in Aroclorstandards wurden mit den Mustern PCB kontaminierter Proben von Fischen und Tauben verglichen. Hierzu wurden in 19 Proben jeweils 105 Kongenere analysiert. Mittels der Hauptkomponentenanalyse, als statistisches Verfahren, konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Vergleichbarkeit nicht gegeben war, und damit eine Quantifizierung von Umweltproben (der Rückschluß auf die Gesamtkonzentration; die charakteristischen Kongenere konnten quantifiziert werden) auf diese Weise nicht möglich war.

NMR-Spektren von Fettgewebeproben von Frauen und Männern, welche am Arbeitsplatz PCB-exponiert waren, weisen darauf hin, daß stereospezifische Oxidationen der PCB-Kongenere stattfinden (Tretjak et al., 1991). Derartige Ergebnisse untermauern die These, daß signifikante Unterschiede der PCB-Muster in Abhängigkeit vom Transformationsprozeß zu erwarten sind. Darauf weisen auch spezifische mikrobielle Abbaumuster hin. Um eindeutige Aussagen machen zu können, sind hierzu noch weitere Untersuchungen notwendig.

Konsequenz dieser Ergebnisse ist die Umstellung der Analytik auf andere Methoden zur Quantifizierung. Ein Ansatz wäre hier die Auswahl der Kongenere, die vor allem in Hinsicht auf die Toxizität bedeutend sind. Dies betrifft vor allem die coplanaren PCB.

Bisher ist es jedoch schwierig, diese PCB völlig abzutrennen und/oder korrekt zu identifizieren und zu quantifizieren. In den letzten Jahren sind hier verstärkt Anstrengungen zur Quantifizierung von coplanaren und *mono-ortho* substituierten PCB unternommen worden (Duebelbeis et al., 1989; Asplund et al., 1990; Kuehl et al., 1991; Vetter et al., 1991; Harrad et al., 1992; Lazar et al., 1992).

4. Biochemische und toxische Effekte

4.1 Toxikokinetik

4.1.1 Resorption

Einige Studien mit Nagetieren und Affen zeigten, daß PCB im Gastrointestinaltrakt resorbiert werden. Die Resorptionsrate der einzelnen Kongeneren variiert dabei zwischen 66-96 %. Der Anteil der Resorption nimmt mit steigenden Chlorgehalt ab. Bei Meerschweinchen wurde eine Hautabsorptionsrate von 33-56 % während 16tägiger Exposition nachgewiesen (Ahlborg et al., 1992).

4.1.2 Verteilung

Die Verteilung von PCB im Körper hängt von deren Struktur und den physikochemischen Eigenschaften ab. In den meisten untersuchten Tierarten werden PCB bevorzugt in Leber und Muskeln aufgenommen. Die höher chlorierten Kongenere gelangen anschließend bevorzugt in Haut und Gewebe mit hohem Lipidgehalt. In Ratten wurde nach einer einwöchigen Exposition mit 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl 81 % des Stoffes im Körper wiedergefunden. Die Verteilung im Körper sah folgendermaßen aus: 64 % im Fettgewebe, 11 % in der Haut, 5 % in den Muskeln, 1 % in der Leber und in der Lunge, im Blut und im Gehirn wurden nur 0,1-0,3 % nachgewiesen (Ahlborg et al., 1992).

Um die Verteilung von einzelnen PCB-Kongeneren im Körper vergleichbar zu machen, kann die Verteilung von PCB zwischen Leber und Fettgewebe herangezogen werden. Tabelle 26 gibt Verteilungsraten an, die jedoch lediglich einen groben Anhaltspunkt geben sollen. Ferner ist zu beachten, daß die jeweiligen Ergebnisse mit unterschiedlichen Bestimmungsmethoden und zu verschiedenen Zeitpunkten erzielt wurden.

Tabelle 26: Verhältnis von PCB-Konzentrationen in der Leber und im Fettgewebe (Ahlborg et al., 1992)

IUPAC-NR.	Kongener	Verhältnis Leber/Fettgewebe	Tage nach Verabreichung	Spezies
31	2,4',5	0,4	5	Ratte
77	3,3',4,4'	0,15	5	Maus
100	2,2',4,4',6	0,06	8	Ratte
136	2,2',3,3',6,6'	0,8	1	Ratte
	2,2',3,3',6,6'	0,04	28	Maus
153	2,2',4,4',5,5'	0,06	4	Ratte
	2,2',4,4',5,5'	0,02	28	Maus
155	2,2',4,4',6,6'	0,06	28	Maus
169	3,3',4,4',5,5'	0,19	28	Maus

4.1.3 Biotransformation

PCB werden in der Leber durch Cytochrom P450-abhängige Monooxygenasen metabolisiert (Übersicht siehe Abbildung 5). Hydroxylierte Produkte sind die wichtigsten PCB-Metabolite. Die Hydroxylierung findet bevorzugt in der *para*- oder *meta*-Position statt, wenn diese keine anderen Substituenten tragen. Einige hydroxylierte Metabolite werden an Transthyretin gebunden, was dazu führt, daß der Transport von Vitamin A und Thyroxin gestört wird. Die nicht-hydroxylierten Kongenere gehen keine Bindung ein (Ahlborg et al., 1992).

Neben Hydroxylierung und anschließender Konjugation der Metaboliten wurden auch schwefelhaltige Metabolite gefunden. Diese Methylsulfone akkumulieren bei Ratten selektiv in den Klarazellen der Lunge; bei Mäusen im Lungengewebe. Methylsulfonyl-Metabolite wurden auch in Leber, Fettgewebe und Föten von Tieren, aber auch in Muttermilch und anderen Umweltproben nachgewiesen. Die Metabolisierungsgeschwindigkeit wie auch das Muster der entstehenden Metabolite variieren innerhalb der Spezies. Die Kinetik aus *in vitro* Experimenten stimmt gut überein mit denen aus *in vivo* Versuchen mit Ratten, Hunden und Affen (Ahlborg et al., 1992).

Abbauwege über die Bildung hochreaktiver Arenoxid-Zwischenstufen werden ebenfalls diskutiert. Es erfolgt entweder spontane oder enzymatische Umwandlung in "harmlosere" Produkte, wie Phenole, Diole, Thiole oder Glutathion-Derivate, die ausgeschieden werden. Alternativ können jedoch auch potentiell toxische Adukte als Folge einer kovalenten Bindung zwischen Substrat und Makromolekül entstehen.

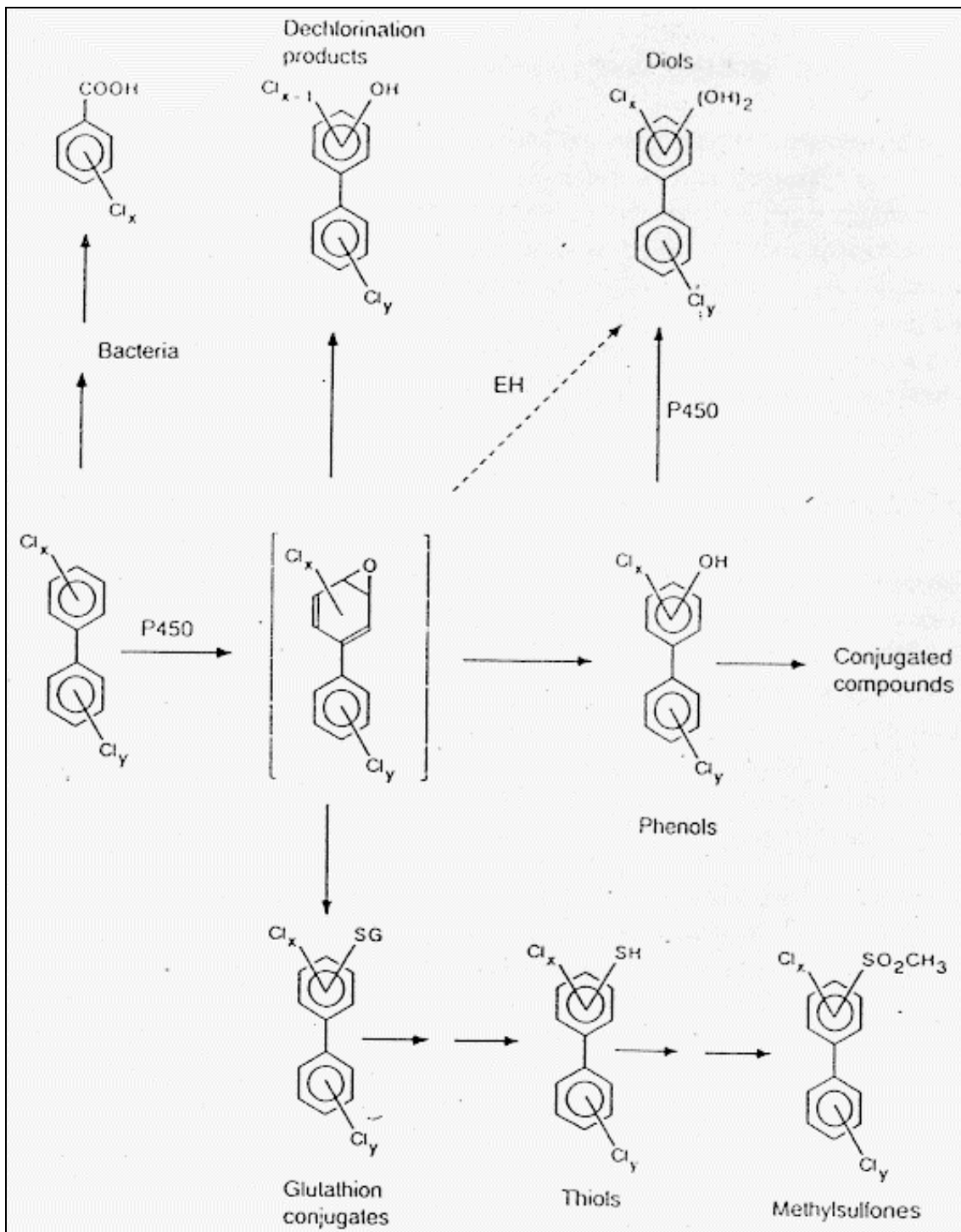


Abb. 5: Metabolische Reaktionswege von PCB (Ahlborg et al., 1992)

4.1.4 Ausscheidung

Die **Ausscheidung** hängt von der Polarität des jeweiligen Metaboliten ab, die ihrerseits eine Funktion des Chlorierungsgrades und eventuell eingeführter polarer Gruppen ist.

4.1.5 Transport durch die Plazenta und Ausscheidung von PCB durch die Muttermilch

Einige Experimente mit Nagetieren und Affen zeigten, daß PCB durch die Plazenta gelangen können. Für den Säugling ist die Aufnahme von PCB durch die Muttermilch jedoch gefährlicher als der Übergang durch die Plazenta. Bei Ratten wurde nachgewiesen, daß 2,7 % der Anfangskonzentration von 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 153) durch die Plazenta gelangen kann, wohingegen 39,2 % durch das Stillen übertragen wurde. Ähnliche Werte wurden auch in anderen Studien festgestellt. Bei Mäusen werden einige PCB wie z.B. 2,2',4,4',5,5'-, 2,2',3,4,4',5- und 2,2',3,3',4,4',5,5'-Chlorbiphenyl (PCB 153, 137 bzw. 194) zu einem höheren Anteil über die Muttermilch abgegeben als andere Kongenere (Ahlborg et al., 1992).

4.2 Toxizitätsäquivalenzfaktoren

Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) wurden erstmal für polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) entwickelt, um das mögliche Risiko von Gemischen dieser Substanzen abschätzen zu können. Für PCB, die nach demselben Mechanismus wie die PCDD/PCDF toxisch wirken, kann diese Methode ebenfalls angewendet werden (siehe Tabelle 27) (Ahlborg et al. 1994). Durch Multiplikation der TEF mit der Konzentration des betreffenden Kongeners und Addition aller Produkte läßt sich das Gesamt-Toxizitätsäquivalent (Gesamt-TEQ) bestimmen. Dieser TEQ entspricht in seiner toxischen Wirkung dann der Äquivalenzkonzentration derselben Menge an 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-Cl₄DD).

3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB 126) ist das am stärksten toxische PCB und erhält daher einen TEF von 0,1. Zum Vergleich: dem 2,3,7,8-Cl₄DD als diejenige Verbindung, die die höchste toxische Wirkung (maximale Ah-Rezeptor Antwort) aufweist, wurde ein TEF von 1 zugewiesen.

Tabelle 27: TEF für dioxin-ähnliche PCB (Ah-Rezeptor Antwort) (Ahlborg et al. 1994)

Substitutions-Typ	Kongener	IUPAC-Nr.	TEF
Non- <i>ortho</i> -substituiert:	3,3',4,4'-TetraCB	77	0,0005
	3,3',4,4',5-PentaCB	126	0,1
	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	0,01
Mono- <i>ortho</i> -substituiert:	2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0,001
	2,3,4,4',5-PentaCB	114	0,0005
	2,3',4,4',5-PentaCB	118	0,0001
	2',3,4,4',5-PentaCB	123	0,0001
	2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0,0005
	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0,0005
	2,3'4,4',5,5'-HexaCB	167	0,00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0,0001
	2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	170	0,0001
Di- <i>ortho</i> -substituiert:	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	180	0,00001

TEF-Werte für PCB werden bisher noch von keiner Behörde verwendet; auch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sieht aufgrund der vorliegenden, unzureichenden Erkenntnisse keine Grundlage, die PCB-bedingten Anteile in die Dioxin-Äquivalente einzurechnen (BGA/UBA, 1993).

Um eine Beziehung zwischen der Struktur von individuellen Kongeneren und deren toxikologischem Potential herzustellen, verglich Safe (1990) verschiedene Studien. Die meisten angeführten Studien sind *in-vitro* bzw. kurze *in-vivo* Studien.

Für die beiden großen Klassen, die an einen Ah-Rezeptor gebunden werden können, besteht ein Zusammenhang zwischen Struktur-Bindungs- und Struktur-Aktivitäts-Beziehungen. Das toxische und biochemische Potential von coplanaren PCB werden in Tabelle 28 zusammengefaßt. Man kann erkennen, daß innerhalb dieser Komponentengruppe auch starke Schwankungen in der Toxizität auftreten können. Die Ergebnisse hängen natürlich stark von den einzelnen Tierspecies ab.

Tabelle 28: Vergleich des toxischen und biochemischen Potentials von coplanaren PCB und 2,3,7,8-Cl₄DD (Safe, 1990)

Toxische Antwort	Testorganismus	ED ₅₀ /EC ₅₀ -Werte			
		3,3',4,4'-TetraCB PCB 77	3,3',4,4',5-PentaCB PCB 126	3,3',4,4',5,5'-HexaCB PCB 153	2,3,7,8-Cl ₄ DD
Subchronische Toxizitäten					
Gewichtsverlust	Ratte (µmol/kg)	>500	3,3	15	0,05
Thymus-Atrophie	Ratte (µmol/kg)	>500	0,95	8,9	0,09
Bursa-Entwicklung	Hühnerembryo (µg/kg)	50	4	300	
Thymus-Entwicklung	Mausfötus (M)	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Immuntoxizität	Maus (µmol/kg)				0,0024
Teratogenität	Maus (µmol/kg)			0,055-0,110	0,11
AHH-Induktion	Ratte (µmol/kg)	500	0,50	1,10	0,004
AHH-Induktion	H-4-II-Zellen (M)	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$
AHH-Induktion	Hühner Hepatocyten	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	-	$2,0 \cdot 10^{-11}$
Rezeptorbindung	Cytosol, Ratte (M)	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	Unlöslich	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Diese Daten zeigen, daß 3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (Nr. 126) das toxischste coplanare PCB ist. Aus diesem Grund ist ein TEF-Wert von 0,1 angebracht. Man kann in der Tabelle 21 erkennen, daß 3,3',4,4'-Tetra-(Nr. 77) und 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (Nr. 169) weniger toxisch sind als das 3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl. *In vivo*-Studien bei Ratten haben ergeben, daß 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl 30mal weniger toxisch wirkt, als das 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl. Diese relativ geringe Toxizität basiert wahrscheinlich auf den relativ schnellen Metabolismus der Komponente, welcher z.B. in einer männlichen Maus beobachtet wurde. Trotzdem wurde dieses Kongener bisher relativ häufig in Umweltproben nachgewiesen, so daß ein schneller Abbau in der Natur wahrscheinlich nicht stattfindet.

Abbildung 6 zeigt die Strukturen von mehreren PCB-Kongeneren, die in sechs verschiedene Gruppen unterteilt werden:

- Gruppe 1: coplanare PCB,
- Gruppe 2: *mono-ortho*-coplanare PCB,
- Gruppe 3: *mono-ortho*-coplanare PCB ohne Chlorsubstituenten in *para*-Stellung,
- Gruppe 4: *di-ortho*-substituierte PCB,
- Gruppe 5: *tri-ortho* substituierte PCB
- Gruppe 6: *tetra-ortho* PCB.

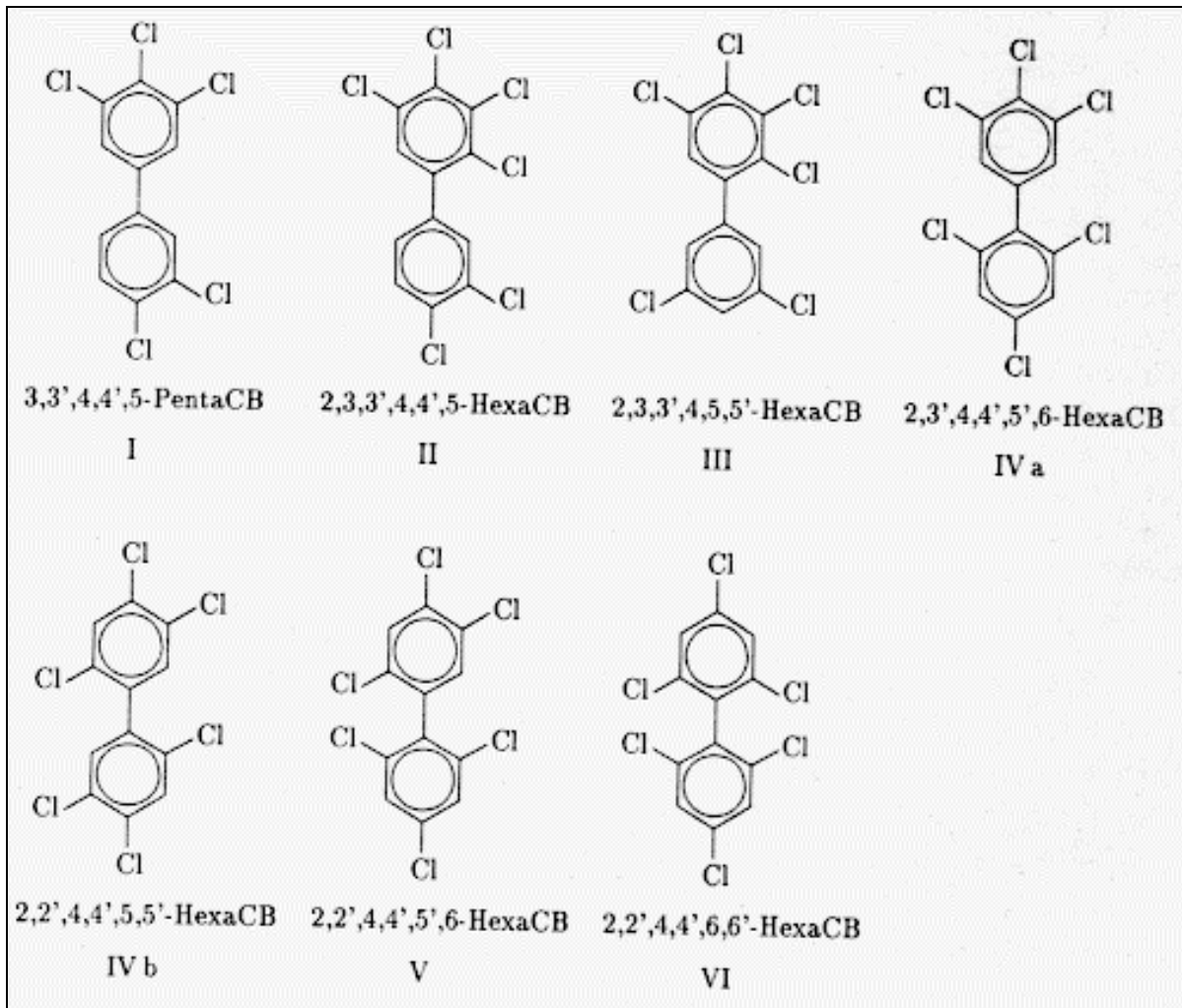


Abb.6: Klassifizierung von PCB-Kongeneren in sechs verschiedene Strukturgruppen (Safe, 1990)

Studien zeigten, daß PCB der Gruppen 1-4 aktiv sind. Di-*ortho*-substituierte PCB sind wichtige Komponenten von kommerziellen Produkten und in der Umwelt häufig nachgewiesen. Aus diesem Grund sollten verstärkt Toxizitätsuntersuchungen mit diesen Komponenten durchgeführt werden (Safe, 1990).

Für Kanechlor 400, eine kommerzielle PCB-Mischung aus Japan, wurden TEQ für die toxischen Inhaltsstoffe PCDD, PCDF und PCB berechnet. PCDD konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 29: Konzentrationen und toxische Äquivalente in Kanechlor 400 in (mg/kg) (verändert nach Safe, 1990)

Kongener	IUPAC-Nr.	TEF	Konzentration	TEQ
Cl ₄ DD-Cl ₈ DD		1-0,001	n.n.	0
2,3,7,8-Cl ₄ DF		0,1	1,7	0,17
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF		0,1	0,23	0,023
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF		0,5	0,68	0,34
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF		0,1	0,37	0,037
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF		0,1	0,033	0,0033
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF		0,1	0,16	0,016
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF		0,1	0,006	0,0006
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF		0,01	0,130	0,00130
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF		0,01	0,038	0,00038
Cl ₈ DF		0,001	0,2	0,0002
Gesamt				0,5952
3,3',4,4'-TetraCB	77	0,0005	8 500	4,25
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0,001	17 000	17
2,3',4,4',5-PentaCB	118	0,001	28 000	28
3,3',4,4',5-PentaCB	126	0,1	89	8,9
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0,0005	1 200	0,6
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	0,01	0,57	0,0057
Gesamt				58,7557

Die Toxizität von individuellen PCB abzuschätzen bereitet einige Schwierigkeiten: 1) Individuelle PCB müssen synthetisiert werden und von Nebenprodukten gereinigt werden, 2) es besteht ein erheblicher Unterschied zwischen *in vivo*- und *in vitro*-Toxizität 3) Bei Verabreichung von geringen Dosen wirken die wenigsten PCB toxisch. Toxische Effekte treten bei Verabreichung von hohen Dosen auf und bei chronischer Verabreichung geringer Dosen (Safe, 1990).

PCB wirken, abhängig von der Zahl und der Stellung der Chloratome, induzierend auf die fremdstoffmetabolisierenden Enzymsysteme der Leber. Dies führt zu einem Anstieg der leberspezifischen Serumenzyme. Daneben kann sich eine Porphyrie der Leber ausbilden.

Toxische Effekte von PCB resultieren aus deren Vorhandensein in verschiedenen Organen, z.B. in der Leber. In der Leber können sie verschiedene Enzyme induzieren. Die Induktion von Enzymen dient eigentlich zur Enttoxifizierung der Stoffe, in einigen Fällen können jedoch noch toxischere Stoffe gebildet werden. Die Monooxygenase Cytochrom P-450 katalysiert die Umwandlung vieler Stoffe in cytotoxische, mutagene und/oder karzinogene Metabolite. Die Cytochrom P450-Induzierer werden traditionell in zwei Gruppen aufgeteilt: Typische Vertreter dieser beiden Gruppen sind Phenobarbital (PB) und 3-Methylcholanthren (MC). PCB-Kongenerere können PB-, MC- oder gemischte Induzierer sein. Wenn eine Komponente MC-Induzierer ist muß sie an den Ah-Rezeptor gebunden werden; man bezeichnet solche PCB als "dioxin-ähnlich", da sie sich genauso verhalten wie das 2,3,7,8-Cl₄DD. Die wichtigsten MC-ähnlichen Induzierer sind: Non-*ortho*-Kongenerere wie 3,4,4',5-(Nr. 81), 3,3',4,4'-(Nr. 77), 3,3',4,4',5-(Nr. 126) und 3,3',4,4',5,5'-(Nr. 169) Chlorbiphenyl. Das Kongener 3,4,4',5-

CB ist auch ein PB-ähnlicher Induzierer. Alle *mono*- und einige *di-ortho* PCB-Kongenere sind Induzierer des gemischten Typs. Die restlichen *di-ortho*-Kongenere, wie z.B. 2,2',4,4',5,5'-Chlorbiphenyl sind PB-ähnliche Induzierer. Die planare bzw. coplanare Form von PCB begünstigt die Bindung (Safe, 1990).

Systematische Studien, die die Enzyminduktion und Rezeptorbindungsaffinität von toxischen PCB-Kongeneren untersuchten, wurden durchgeführt. Biochemisch am aktivsten und demnach wahrscheinlich besonders toxisch sind alle PCB-Kongenere, die in beiden para-Positionen substituiert sind und in beiden meta-Positionen. Planare bzw. coplanare PCB sind seitlich substituierte PCB, die keine Chlorsubstitution in *ortho*-Stellung besitzt, die die freie Rotation um die zentrale Phenyl-Phenyl-Bindung einschränken würde. Die Einführung von einem oder zwei Chloratomen an diese zentrale Bindung setzt die biochemische Aktivität von planaren Verbindungen herab, eliminiert diese jedoch nicht (de Voogt et al., 1990).

PCB, wie auch polychlorierte Dioxine, Furane und Naphthaline sind aufgrund ihrer Bindung an den Ah-Rezeptor biologisch extrem aktiv. Die Bindungsaffinität hängt von Struktureigenschaften ab, die die Stereospezifität des Rezeptors beschreibt. Der Rezeptor reguliert die Synthese von verschiedenen Enzymen. Struktur-Aktivitäts-Beziehungen, die die Bindung von PCB an den Ah-Rezeptor beschreiben, können verwendet werden um die induzierende Aktivität und die Toxizität von bestimmten PCB-Komponenten vorherzusagen. Mit Hilfe von bekannten Toxizitäten und der Struktur-Aktivitätsbeziehung können auch Vorhersagen über die Toxizität von unbekanntem Einzelkomponenten versucht werden (de Voogt et al. 1990).

Für verschiedene halogenierte Aromaten wurde die Struktur-Rezeptor-Bindungsbeziehung erforscht. Die Bindung an den Ah-Rezeptor wird durch eine passende sterische und elektronische Umgebung erleichtert. Die Bindung ist stark stereoselektiv (Kopponen et al., 1992).

Eine Anzahl von PCB können an den Ah-Rezeptor gebunden werden und in der gleichen Art und Weise wie PCDD und PCDF reagieren. Die meisten PCB-Kongenere, die in der Umwelt nachgewiesen wurden, reagieren nach anderen, bisher unbekanntem Mechanismen. Das toxikologische Risiko von coplanaren, dioxin-ähnlichen PCB, die mit PCDF verunreinigt waren, wurde analysiert. Hierbei stellte sich heraus, daß dioxin-ähnliche PCB in biologischen Proben toxikologisch wirksamer sind, als PCDD und PCDF (Ahlborg, 1992). Außerdem zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß dioxin-ähnliche und dioxin-unähnliche PCB als Tumorpromotoren in Nagetierenleber wirken. Bei PCB-Mischungen, die mit PCDF verunreinigt sind, können durch die Furane verursachte Effekte durch die PCB antagonisiert werden. Da im Menschen sich möglicherweise beide Stoffe durch die Nahrungskette akkumulieren, ist es von besonderer Bedeutung das Risiko dieser kombinierten Exposition zu bestimmen. Auf diesem Gebiet besteht noch erheblicher Forschungsbedarf (Ahlborg, 1992).

Im menschlichen Gewebe und in der Umwelt wurden größere Mengen an coplanaren Chlorbiphenylen gefunden als an Dioxinen und Furanen. Schon aus diesem Grund sind PCB ein höheres toxikologisches Risiko als Dioxine und Furane (Kopponen et al., 1992).

Typische biochemische Wirkungsweisen aufgrund von PCB sind Induktion von verschiedenen Enzymen, Regulierung von Hormonrezeptorbindungsaktivitäten, Regelung der Thyroid-Hormone, Veränderung der Enzyme, die den Vitamin A Gehalt steuern oder Steroidhormone

metabolisieren (Safe, 1990). Störungen des Immunsystems sowie Veränderungen der Milz und des Thymus konnten bei Rhesusaffen und bei Menschen beobachtet werden.

Typische Symptome einer PCB-Exposition sind Gewichtsverlust, Thymusatrophie, Hautkrankheiten, Leberschäden, toxische Wirkungen auf die Lymphdrüsen, teratogene Effekte, toxische Wirkung auf die Reproduktion, endokrine Dysfunktion und Immuntoxizität (Safe, 1990).

Das Induktionspotential von Kanechlor 400 und Aroclor 1248 ist vergleichbar, ebenso wie dasjenige von Aroclor 1254 und Kanechlor 500. Das Induktionspotential hängt immer vom prozentualen Anteil an coplanaren PCB ab (Kannan et al., 1988).

Am aktivsten sind PCB, die an beiden *para*- und an zwei *meta*-Positionen Substituenten haben, wie in Abbildung 7 aufgeführt.

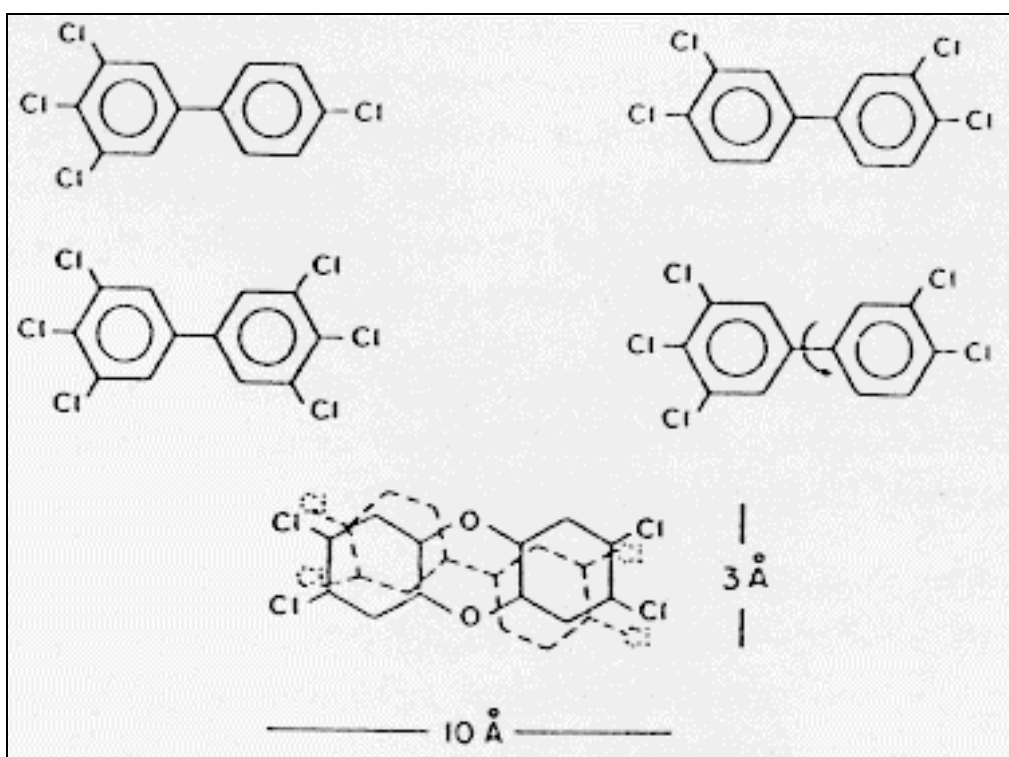


Abb. 7: Strukturen von coplanaren, an beiden *para*- und an mindestens zwei *meta*-Positionen substituierten PCB (Safe, 1990)

Die Kongenere 3,4,4',5-Tetra-, 3,3',4,4'-Tetra-, 3,3',4,4',5-Penta- und 3,3',4,4,5,5'-Hexachlorbiphenyl können in ihrer coplanaren Form nahezu mit 2,3,7,8-Cl₄DD zur Deckung gebracht werden und sind besonders aktiv.

Die in Abbildung 8 dargestellten *mono-ortho*-coplanaren Analoga haben eine niedrigere Bindungsaffinität an den Ah-Rezeptor.

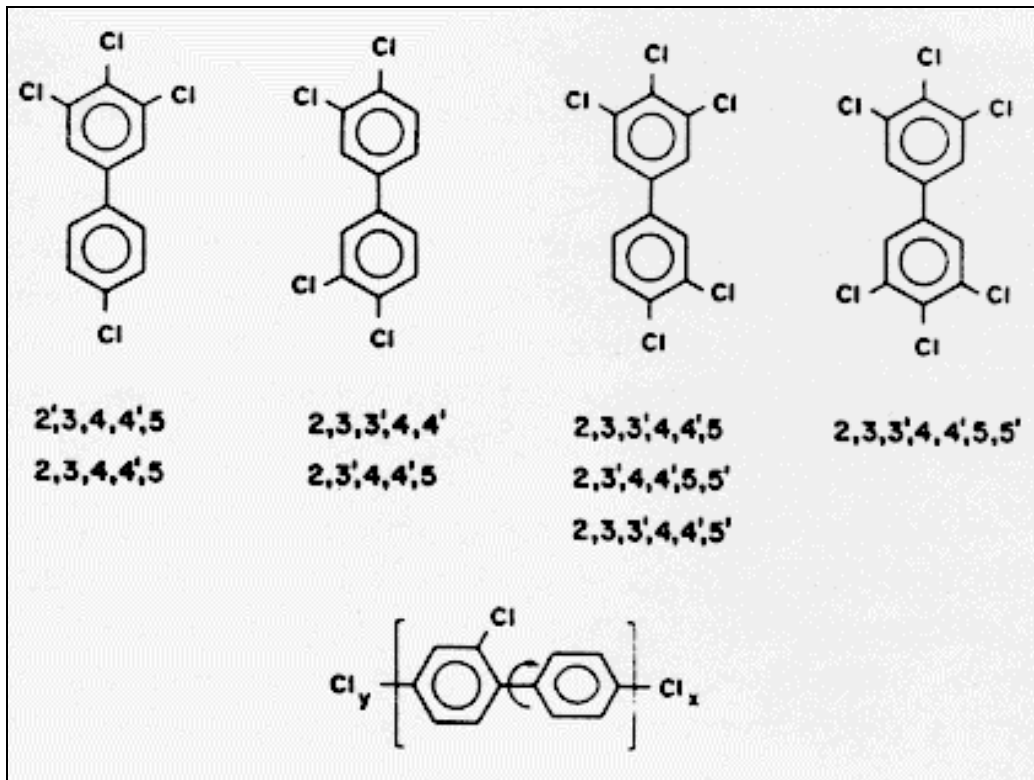


Abb. 8: Struktur von *mono-ortho* coplanaren PCB-Kongeneren (Safe, 1990)

Höher chlorierte PCB-Mischungen haben bevorzugt Phenobarbital-ähnliche Aktivität, während die niedrig chlorierten Mischungen eher eine dem 3-Methylcholanthren vergleichbare Aktivität haben.

PCB wurden in fast allen Umweltkompartimenten nachgewiesen und meist ist ihr Gehalt höher als der von Dioxinen und Furanen. In terrestrischen und marinen Säugetieren wurden laut einer Untersuchung von Tanabe et al. (1989) höhere Konzentrationen von PCB gefunden als von Dioxinen und Furanen. Die Konzentrationen von coplanaren PCB nahmen in der Rangfolge *di-ortho* > *monoortho* > *non-ortho*-Kongeneren ab. Die Zusammensetzung ändert sich in marinen und terrestrischen Säugetieren nicht, während die Konzentration von Dioxinen und Furanen in terrestrischen Säugetieren geringer ist (Tanabe et al, 1989).

4.3 Akute Toxizität

Die akute Toxizität von PCB ist sehr niedrig. Die LD₅₀-Werte von kommerziellen PCB für Ratten, Hasen und Mäuse liegt zwischen 0,4 und 11 g/kg nach oraler Aufnahme (Luotamo, 1991).

Erste toxische Erscheinungsformen treten eine bis drei Wochen nach der ersten Aufnahme auf. Die Toxizität hängt von Art, Geschlecht und Alter der verschiedenen Tiere ab. LD₅₀-Werte nehmen mit dem Alter zu. Viele toxischen Symptome der PCB gleichen den Symptomen von PCDF und PCDD. Eines der ersten Merkmale nach Verabreichung einer relativ hohen Dosis ist starker Gewichtsverlust. Bei technischen PCB-Mischungen tritt der Tod nach einer oralen Verabreichung innerhalb von drei Tagen ein. Bei intravenöser Aufnahme ist diese Zeit noch kürzer.

Die kurze Zeit bis die Versuchstiere nach der Verabreichung von PCB-Mischungen sterben, steht im Gegensatz zu der Verabreichung von 2,3,7,8-Cl₄DD. Der Tod tritt dabei erst nach Wochen ein. Auch bei der Verabreichung von 3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl an Ratten starben die Tiere erst nach einigen Wochen. Wahrscheinlich ist der Mechanismus der akuten Toxizität abhängig von den in der Mischung enthaltenen dioxin-ähnlichen und dioxin-unähnlichen Kongeneren (Ahlborg et al., 1992).

4.4 Teratogenität

Embryotoxische Wirkungen wurden bei verschiedenen Tierarten gefunden. PCB können aufgrund ihrer Lipidlöslichkeit die Plazenta passieren. Neben Verzögerungen in der Entwicklung wurde eine verringerte Zahl an Nachkommen beobachtet, beispielsweise von Olsson et al. (1990) bei Versuchen zur Reproduktionstoxizität von PCB gegenüber Nerzen. Dabei wurden Nerzweibchen etwa dreieinhalb Monate lang mit verschiedenen PCB-Fractionen von Clophen A50 gefüttert (tägliche Dosis: 2 mg). Den stärksten Effekt zeigten - sowohl isoliert als auch im Gemisch mit anderen Fraktionen - non- und *mono-ortho*-coplanare Kongenere. Bei Rhesusaffen trat eine erhöhte Anzahl von Aborten und Totgeburten auf. Die unterschiedlichen Untersuchungen gaben ein einheitliches Bild hinsichtlich einer möglichen teratogenen Wirkung.

Tabelle 30: LD₅₀-Werte (g/kg) für Einzelkomponenten und kommerzielle Mischungen (Ahlborg et al., 1992)

Kongenere und Mischungen	IUPAC-Nr.	Säugetier	Verabreichungsform	LD ₅₀ -Wert
2,3,3',4,4'-	105	Ratte	oral	<0,012
2,3,3',4,4'-		Ratte	subcutan	<0,025
3,3',4,4',5'-	126	Ratte	subcutan	0,0005-0,005
2,2',4,4',5,5'-	153	Ratte	subcutan	<0,1
2,4-	7	Maus	oral	8
2,4',5-	31	Maus	oral	3,1
2,2',5,5'-	52	Maus	oral	1,8
2,2',4,5,5'-	101	Maus	oral	4,5
2,2',3,4',5',6-	149	Maus	oral	5,8
2,2',4,4',5,5'-	153	Maus	oral	1,0
2,2',3,4,4',5',6-	183	Maus	oral	2,0
3,3',4,4'-	77	Meerschweinchen	oral	<0,001
2,2',4,4',5,5'-	126	Meerschweinchen	oral	>0,010
3,3',4,4',5,5'-	169	Meerschweinchen	oral	0,0005
2,3,3',4,4',5,5'-	189	Meerschweinchen	oral	>0,003
Aroclor 1221		Ratte	oral	4
Aroclor 1232		Ratte	oral	4
Aroclor 1242		Ratte	oral	4-9
Aroclor 1248		Ratte	oral	11
Aroclor 1254		Ratte	oral	1-2
Aroclor 1260		Ratte	oral	10
Aroclor 1262		Ratte	oral	11
Aroclor 1268		Ratte	oral	11
Kanechlor 300		Ratte	oral	1
Aroclor 1221		Hase	dermal	2-3
Aroclor 1232		Hase	dermal	1-2
Aroclor 1242		Hase	dermal	0,8-1,3
Aroclor 1248		Hase	dermal	0,8-1,3
Aroclor 1260		Hase	dermal	1,3-2,0
Aroclor 1262		Hase	dermal	1,3-3,2
Aroclor 1268		Hase	dermal	2,5

4.5 Kanzerogenität

Untersuchungen über eine mögliche kanzerogene Wirkung *in vitro* erbrachten keine konkreten Nachweise. Im Gegensatz dazu fand man in mehreren Langzeitstudien an Ratten und Mäusen nach Aroclor 1260-Gabe eine erhöhte Anzahl von Lebertumoren (promovierende Wirkung). Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß einzelne Kongenere an die DNS binden und als gentoxisch anzusehen sind. Epidemiologische Untersuchungen an Personen mit PCB-Exposition am Arbeitsplatz haben keinen Nachweis für eine kanzerogene Wirkung beim Menschen erbracht (Safe, 1994). Weitere Untersuchungen zur Kanzerogenität von PCB-Kongeneren sind deshalb unbedingt erforderlich.

Hepatozelluläre Karzinome wurden bei Mäusen nach weniger als einem Jahr nach Exposition gegenüber von Kanechlor 500 und Aroclor 1254 entdeckt. Bei Ratten wurden in Langzeitstudien dieselben Effekte entdeckt. Eine vollkommen klare karzinogene Antwort geben jedoch nur die Mischungen Aroclor 1260 und Clophen A60.

Besonders in der Leber wurden Promotor-Effekte nachgewiesen, wahrscheinlich treten PCB als Promotoren auch in der Lunge und Haut auf (Ahlborg et al., 1992). Der Mechanismus der Promotor-Aktivität ist noch nicht gänzlich geklärt. Wahrscheinlich sind es inhibitorische Effekte auf die interzelluläre Kommunikation. Vielleicht sind es jedoch auch bisher unbekannte Mechanismen.

Dioxine wurden in Kanechlor 400 nicht nachgewiesen. Jedoch führen 99% der PCB zu der dioxin-ähnlichen Aktivität in diesem Gemisch. Weniger als 1% kommt von den Furanen. In Yusho-Öl ist das Verhältnis anders: In diesem Öl wurden PCDF und PCDD nachgewiesen. Die dioxin-ähnliche Aktivität kommt jedoch in erster Linie von den Dibenzofuranen und weniger von den PCB. Auf jeden Fall kann mit Hilfe der TEQ-Werte die dioxin-ähnliche Aktivität in Gemischen von PCB, Furanen und Dioxinen bestimmt werden und man kann erkennen, daß PCB oft ein höheres toxisches Potential besitzen als die Furane und Dioxine. Die zukünftigen Forschungsvorhaben sollten sich aus diesem Grund intensiver mit dem Risiko ausgehend von PCB und anderen halogenierten Verbindungen beschäftigen, als mit Dioxinen und Furanen (Safe, 1990).

4.6 Umwelttoxikologische Beurteilung

Basierend auf chronischen Fütterungsstudien an Ratten und Mäusen (z.B. Kimbrough et al., 1975, Norback und Weltman, 1985) klassifiziert die amerikanische Umweltbehörde (EPA) die PCB als kanzerogen im Tierversuch. Die lineare Extrapolation des in diesen Studien beobachteten Krebsrisikos auf niedrige, umweltrelevante Dosen ergibt eine praktisch sichere lebenslang aufgenommene Dosis von $130 \text{ pg/kg} \cdot \text{d}$ bei einem Krebsrisiko von 1 in 1 Million [virtually safe dose, VSD (10^{-6}) = $130 \text{ pg/kg} \cdot \text{d}$]. Ließe man diese Dosis allein über das Trinkwasser zu, ergäbe sich daraus eine hinnehmbare PCB-Konzentration von $4,5 \text{ ng/l}$ im Trinkwasser bei einem Körpergewicht von 70 kg und einem täglichen Trinkwasserverbrauch von 2 l (von der Trenck und Fuhrmann, 1990).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Studie zur Reproduktionstoxikologie mit Rhesusaffen, auf die Lorenz und Neumeier (1983) hinweisen, nach der $16,4 \text{ mg Aroclor 1248/kg}$ Milchfett in der Milch der Affenmütter zu Todesfällen mit typischen Symptomen einer PCB-Vergiftung unter den gesäugten Jungen geführt hat. PCB-Konzentrationen im Fett in der Größenordnung von 10 mg/kg sind von Meeressäugtieren durch die hohen Biokonzentrations- bzw. Biomagnifikationsfaktoren in aquatischen Nahrungsketten (bis zu 10^5 vom Wasser zum Beutefisch und noch einmal 10^2 vom Beutefisch zum Fettgewebe des Meeressäugers) durchaus zu erreichen. Unterstellt man bei Meeressäugern die gleiche Empfindlichkeit gegenüber PCB wie bei Rhesusaffen, so müßten sich im aquatischen Lebensraum schon Wasserkonzentrationen um 2 ng PCB/l reproduktionstoxisch bemerkbar machen. Diese Vermutung wird durch entsprechende Untersuchungen von Olson et al. (1990) an Nerzen bestätigt.

Damit ergibt sich über zwei unterschiedliche Ableitungswege (kanzerogene Wirkung und direkte Aufnahme durch den Menschen mit dem Trinkwasser bzw. reproduktionstoxische Wirkung und Biomagnifikation in Meeressäugetieren), daß PCB-Konzentrationen im Wasser, die 1 ng/l überschreiten, Anlaß zur Besorgnis geben (v. d. Trenck und Fuhrmann, 1990).

Das Gesundheitsrisiko durch Exposition in PCB-belasteten Innenräumen wird vom Bundesgesundheitsamt folgendermaßen beurteilt (Roßkamp, 1992):

Raumluftkonzentrationen bis 300 ng PCB/m³ werden als unbedenklich angesehen. Bei Konzentrationen zwischen 300 und 3000 ng PCB/m³ sollte die Quelle der Raumluftverunreinigung aufgespürt und nach Möglichkeit beseitigt werden. Obwohl auch 3000 bis 10000 ng PCB/m³ noch kein konkretes gesundheitliches Risiko darstellen, sollten bei solchen Konzentrationen unverzüglich Kontrollanalysen durchgeführt und die PCB-Quellen saniert werden.

5. PCB-Konzentrationen in der Umwelt

PCB-Konzentrationen in der Umwelt werden bestimmt von den Einträgen in die jeweiligen Kompartimente Luft, Boden, Wasser, Biota und vom Verhalten der PCB, welches von den physikochemischen Eigenschaften der Stoffe und den jeweiligen Umweltbedingungen abhängt. Die Emissionen und Immissionen der PCB sind hauptsächlich dadurch bedingt, daß (im Gegensatz zu Dioxinen) auch industrielle Produktion stattfindet. Dadurch ergeben sich im Vergleich zu Dioxinen durchweg höhere Konzentrationen in der Umwelt.

5.1 Vorkommen von PCB in der Luft

Die Emissionen der PCB in die Gasphase haben in den letzten Jahren durch das Verbot der Verwendung dieser Substanzen in offenen Systemen (PCB-, PCT-, VC-Verordnung) abgenommen. Durch die Verwendung der noch im Gebrauch vorhandenen PCB in geschlossenen Systemen kann davon ausgegangen werden, daß hierdurch keine großen Belastungen der Umwelt mehr stattfinden. Bis heute bestehende Emmissionsquellen sind bestimmte industrielle Anlagen, der Kraftfahrzeugverkehr, aber auch Ausgasung aus mit PCB kontaminierten Seen und Fließgewässern.

Die Konzentrationen in der Luft bewegen sich im pg/m^3 bis ng/m^3 -Bereich, wobei in industriefernen Gegenden die geringeren Konzentrationen verzeichnet werden (Tabelle 31). Die Tabelle 31 zeigt zugleich aber, daß eine globale Verteilung der PCB stattgefunden hat, so daß auch in Polargegenden meßbare Konzentrationen in der Luft vorliegen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten wirken die Meere in polaren Breiten in höherem Maße als PCB-Senke, während in tropischen und subtropischen Regionen auch ein Eintrag in die Atmosphäre aus den Meeren stattfinden kann (Iwata et al., 1993).

Wie bereits in Abschnitt 2.5 angesprochen, ist die Henry-Konstante K_H der einzelnen PCB-Kongeneren auch ein Maß dafür, inwieweit die Entfernung der PCB aus der Atmosphäre über die Partikeldeposition oder über das Niederschlagswasser geschieht. Niedrigchlorierte Kongeneren (Mono- und Dichlorbiphenyle) mit Werten für K_H im Bereich von ca. 0-1 liegen zu einem beträchtlichen Teil in der Gasphase vor und werden aufgrund ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit nicht mit dem Regenwasser aus der Atmosphäre entfernt. Dagegen werden höherchlorierte PCB, die in der Luft praktisch vollständig an Partikel gebunden vorliegen, durch das "Einfangen" des Aerosols durch die Regentropfen sehr effektiv aus der Atmosphäre entfernt. Dies führt zu einer relativen Anreicherung der niedrigchlorierten PCB in der Atmosphäre (Duinker und Bouchertall 1989).

Die Hintergrundkonzentrationen in der Luft in Nordamerika blieben über die Jahre hinweg relativ konstant im Bereich von ca. $1 \text{ ng}/\text{m}^3$. Ihren physikochemischen Eigenschaften entsprechend dominieren in der Gasphase die flüchtigeren Tri- und Tetrachlorbiphenyle.

Tabelle 31: Gesamtkonzentrationen an PCB in der Luft (ng/m³) (Baker und Eisenreich, 1990)

Ort/Jahr	Mittelwert	Bereich
Große Seen, USA/Kanada		
Oberer See		
1978	1,5	0,9-3,5
1979	0,9	0,4-1,4
1980	1,0	0,1-0,6
1981	0,3	0,1-0,6
1983	3,2	1,5-5,2
1986	1,2	0,9-2,0
Lake Michigan (1977)	1,0	0,5-1,5
Arizona, USA (1974)		0,02-0,41
Kansas, USA (1974)		0,03
Nordwest-Territorien, Kanada (1974)		0,002-0,07
Chesapeake Bay, USA (1973)		1,0-2,0
Bloomington, USA (1987-1988)	2,7-4,4	0,4-20
Grand Banks (1973)		0,05-0,16
Georges Banks (1973)		0,58-1,6
Bermuda (1973)		0,15-0,5
Bermuda (1973)		0,19-0,66
Bermuda (1974)		0,08-0,48
Nord-Atlantik		0,01
Nord-Atlantik (1977-1979)		0,69
Arktis (1986-1987)		0,017
Enewetak Atoll, Südsee (1979)		0,05

Im Rahmen eines Meßprogramms in Nordrhein-Westfalen "Chloraromaten - Herkunft und Transfer" (1991) wurden unter anderem die Emissions- und Immissionswerte an verschiedenen Modellstandorten untersucht. Hierbei wurden die sechs Ballschmitter-Kongenere der Schadstoffhöchstmengenverordnung (Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln), sowie die drei coplanaren PCB-Kongenere mit den Ballschmitter-Nummern 77, 126 und 169, die vom toxikologischen Standpunkt besonders relevant sind, untersucht. Die Addition dieser Kongenere ergibt eine Konzentration, welche mit "Summe PCB" benannt wurde.

Die an einer Müllverbrennungsanlage (MVA) gemessenen Werte erstreckten sich über einen Bereich von 126 bis 769 ng/m³ Summe PCB, während die Emissionsproben an einem Spanplattenwerk Summenwerte zwischen 120 und 1580 ng/m³ aufwiesen. Die entsprechenden Immissionswerte zeigt Tabelle 32. Die Werte variieren an den einzelnen Standorten nur geringfügig.

Tabelle 32: PCB-Immissionsmessungen in Nordrhein-Westfalen, Summe-PCB in (ng/m³) (NRW-Meßprogramm, 1991)

Standort	April/Mai	Juni/Juli	Aug./Sept.	Mittelwert
A1	1,4	0,8	1,1	1,1
A2.3	1,2	1,0	1,8	1,3
A2.4	0,4	0,8	0,9	0,7
A4.1	1,3	1,1	1,4	1,2
A4.2	0,9	1,2	1,6	1,2
A4.3	1,2	1,1	1,4	1,2
A7	1,2	1,1	1,4	1,2

Modellstandorte:

A1: Hof im ländlichen Raum am rechten Niederrhein, ca.10 km vom nächsten Siedlungsschwerpunkt entfernt.

Dieser Standort gibt die allgemeine Hintergrundbelastung an.

A2.3: Meßpunkt auf einer Viehweide ca. 50 m von einer Autobahn

A2.4: Meßpunkt ca. 130 m von der Autobahn

A4.1: Hof 1,35 km von einer Müllverbrennungsanlage (MVA)

A4.2: Hof 2,7 km von einer MVA

A4.3: Hof 1,9 km von einer MVA

A7: Meßpunkt ca. 5 m von einer Autobahn

Auch im Bundesland Hessen wurden an sieben Standorten mit verschiedener Immissionssituation die atmosphärische Belastung mit PCB gemessen (HLfU, 1993). Während Hanau und Frankfurt-Griesheim industriell geprägte Standorte sind, können die Meßstationen Biebesheim und Crumstadt als ländlich mit Industrieinfluß charakterisiert werden. Die Station Frankfurt-Mitte ist ein typischer Innenstadtbereich, die Station Kirberg diente als emissionsferner Vergleichsstandort. Die Ergebnisse in Tabelle 33 zeigen, daß zwischen den beiden ländlich geprägten Standorten und dem Vergleichsstandort keine großen Unterschiede vorhanden sind, die Meßstationen der Industriegebiete jedoch sowohl in den Jahresmittelwerten als auch im Konzentrationsbereich deutlich höher liegen. Am Innenstadtstandort Frankfurt-Mitte waren die PCB-Konzentrationen dagegen um ca. einen Faktor 10 höher als an den Industriestandorten bzw. um bis zum 20fachen höher als an den ländlichen oder emissionsfernen Meßpunkten.

Tabelle 33: PCB-Konzentrationen (d Tri- Nonachlorbiphenyle in ng/m³) in Schwebstaubproben aus Hessen; n=21 Messungen im Jahr 1990;

Standort	Mittel	Minimum	Maximum
Biebesheim	0,661	0,300	1,860
Crumstadt	0,431	0,120	0,760
Frankfurt-Griesheim	1,075	0,270	2,470
Frankfurt-Mitte	9,550	1,350	24,290
Hanau	1,020	0,200	2,100
Kirberg	0,624	0,140	1,270

Im Meßjahr 1991 wurden in Hessen an den genannten Standorten auch einige coplanare PCB untersucht. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 34 zusammengefaßt.

Tabelle 34: Mittelwerte der Konzentration (in pg/m^3) einiger coplanarer PCB in Hessen aus n=16 Messungen im Jahr 1991

Standort	PCB 77	PCB 126	PCB 169
Crumstadt	< 0,3	< 0,2	< 0,3
Frankfurt-Griesheim	0,5	< 0,2	< 0,8
Hanau	0,5	0,2	< 0,3
Kirberg	< 0,3	< 0,2	< 0,3
Kassel	0,6	< 0,2	< 0,3

Bei Anwendung der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF, siehe Tabelle 27) ergibt sich für die coplanaren PCB ein Beitrag von maximal $0,02 \text{ pg I-TEQ}/\text{m}^3$. Zum Vergleich: die Jahresmittelwerte der atmosphärischen Dioxinkonzentrationen an diesen Standort beträgt zwischen $0,08$ und $0,18 \text{ pg I-TEQ}/\text{m}^3$ (HLfU 1991). Durch die coplanaren PCB kann das gesamte Toxizitätsäquivalent (Dioxine und PCB) also um ca. 10-25 % erhöht werden.

5.2 Vorkommen von PCB im Wasser und im Sediment

Messungen der Konzentrationen des Regenwassers an verschiedenen Stationen in Kanada zeigen für die Jahre 1981-1986 Werte von nicht detektierbar bis $220 \text{ ng}/\text{l}$. Nach dem Jahre 1986 sinken die Werte bis in Bereiche, die analytisch nicht mehr zu erfassen sind. Über das Jahr betrachtet steigen die Konzentrationen im Winter und Frühjahr an, während sie im Sommer und Herbst abnehmen (Brun et al., 1991).

Konzentrationen in Oberflächengewässern werden von Emissionen in der Umgebung der Gewässer beeinflusst. Mittlere Konzentrationen in den Meeren bewegten sich in einer Meßkampagne 1989/1990 zwischen $8,3$ und $27 \text{ pg}/\text{l}$ (Iwata et al., 1993).

Die Verschmutzung des Flusses Jizera in der ehemaligen Tschechoslowakei - der Fluß versorgt als Hauptquelle die Hauptstadt der tschechischen Republik Prag mit Trinkwasser - erfolgt durch eine Autofabrik, durch eine Mülldeponie und durch diverse andere Quellen (Nondek und Frolikova, 1991). Die Konzentrationen umfassen einen Bereich von $2,5$ - $26 \text{ ng}/\text{l}$.

Die Konzentrationen in Hafengebieten können demgegenüber noch um das Hundertfache höhere Werte zeigen (Tabelle 35, Mudroch et al., 1989).

Abbildung 9 zeigt das Muster der Kongenere im Lake Michigan. Die Gesamtkonzentrationen liegen hier im ng/l -Bereich.

Tabelle 35: Konzentrationen der PCB (ng/l) im Wasser zweier verschiedener Häfen in Kanada (Mudroch et al., 1989)

	TriCB	TetraCB	PentaCB	HexaCB	HeptaCB	OctaCB	GesamtPCB
Wheatly							
Station 1	36,2	148,5	91,0	13,0	2,3	0,1	291,0
Station 2	13,9	35,9	27,3	7,4	1,8	0,1	86,3
Hamilton							
Station 1	39,1	68,8	69,7	24,4	10,3	2,4	213,7
Station 2	26,3	33,3	18,8	5,0	1,6	1,0	86,0

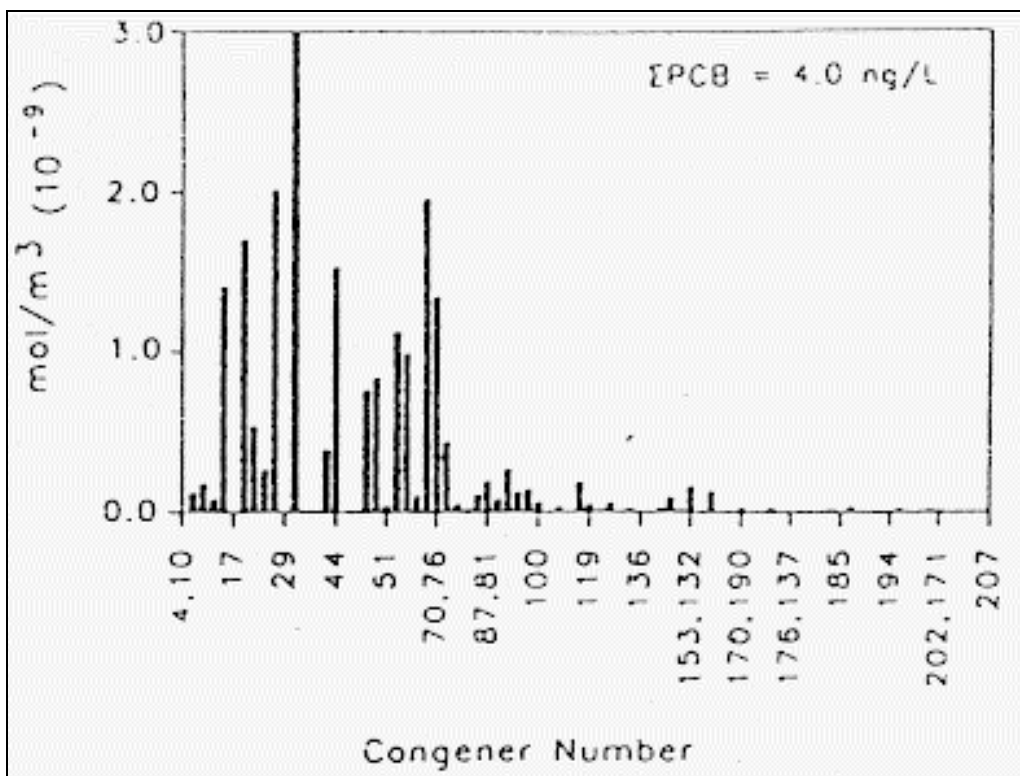


Abb. 9: Kongeneren-Verteilung in Wasserproben aus dem Lake Michigan (Achman et al., 1993)

Die Sedimente als Anreicherungskompartiment weisen gegenüber dem überliegenden Wasserkörper entsprechend hohe Konzentrationen an PCB auf. Bei einer Abnahme der Konzentrationen im Wasser ist jedoch eine Rücklösung aus dem Sediment möglich.

Im Rahmen mehrerer Überwachungsprogramme zum Zustand der Nordsee werden Daten nach dem gemeinsamen Bund/Länder-Meßprogramm der BRD, sowie international nach dem "Joint Monitoring Programme" (JMP) der Kommissionen von Oslo und Paris (OSPARCOM) und dem "Monitoring Master Plan" (MMP) der "North Sea Task Force" (NSTF) erhoben. Hierbei werden chlorierte Kohlenwasserstoffe, unter anderem auch PCB, regelmäßig im Wasser, Sediment und in Organismen überwacht. Da es sich gezeigt hat, daß die Bestimmung von PCB-Gesamtkonzentrationen zu fragwürdigen Ergebnissen führt, ist man zur Analyse einzelner Kongenere übergegangen, wobei die Auswahl der Kongenere nach folgenden Kriterien erfolgt:

- Vorkommen in den Proben in meßbaren Konzentrationen
- Abdeckung eines möglichst weiten physiko-chemischen Spektrums
- Analytik ohne störende Begleitsubstanzen.

Die PCB-Verteilungen im Sediment zeigen hohe Werte vor der Elbmündung, die nach Norden und Nordwesten hin deutlich abnehmen. Die Werte erstrecken sich von nicht nachweisbar-500 ng/g TOC für PCB 138, 153 und 180.

Im Rahmen der Gewässerüberwachung der Bundesschiffahrtslinien wurden von der Bundesanstalt für Gewässerkunde unter anderem auch im deutschen Abschnitt der Saar Sedimente und Schwebstoff auf das Vorkommen von PCB beprobt (Breitung 1994).

Im Einzugsgebiet der Saar liegen insbesondere Standorte der Schwerindustrie (Eisen/Stahl) und des Kohlebergbaus, wo im Untertageabbau PCB als Hydraulikflüssigkeit eingesetzt wurde (vgl. Anwendungsbereiche von PCB in Kapitel 1). Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch Ugilec 141 (ein Isomerengemisch tetrachlorierter 2-Methyl-Diphenylmethane), das als Ersatzstoff für PCB im Bergbau verwendet wurde, analysiert.

Entlang dieser Fließstrecke sind einige Einleiter, die als Quellen von PCB in Frage kommen; dies sind z.B. Schwerindustrie bei Flußkilometer 71,7 oder Grubenabwässer bei Saar-km 79,9-80,5. Dies spiegelt sich in den unterschiedlichen Belastungen für PCB und Ugilec 141 wider: Relativ die höchsten PCB-Gehalte wurden im Sediment auf Höhe der Einleitungen aus der Schwerindustrie nachgewiesen, während die Belastung mit Ugilec erst bei den Einleitungen von Grubenabwässern deutlich ansteigt. Abbildung 10 zeigt den Konzentrationsverlauf mit der Fließstrecke. Dabei markiert Saarbrücken den Flußkilometer 85, Hostenbach (flußabwärts von Saarbrücken), entspricht Saar-km 71,7. Die PCB wurden als Summe Mono-Decachlorbiphenyl bestimmt.

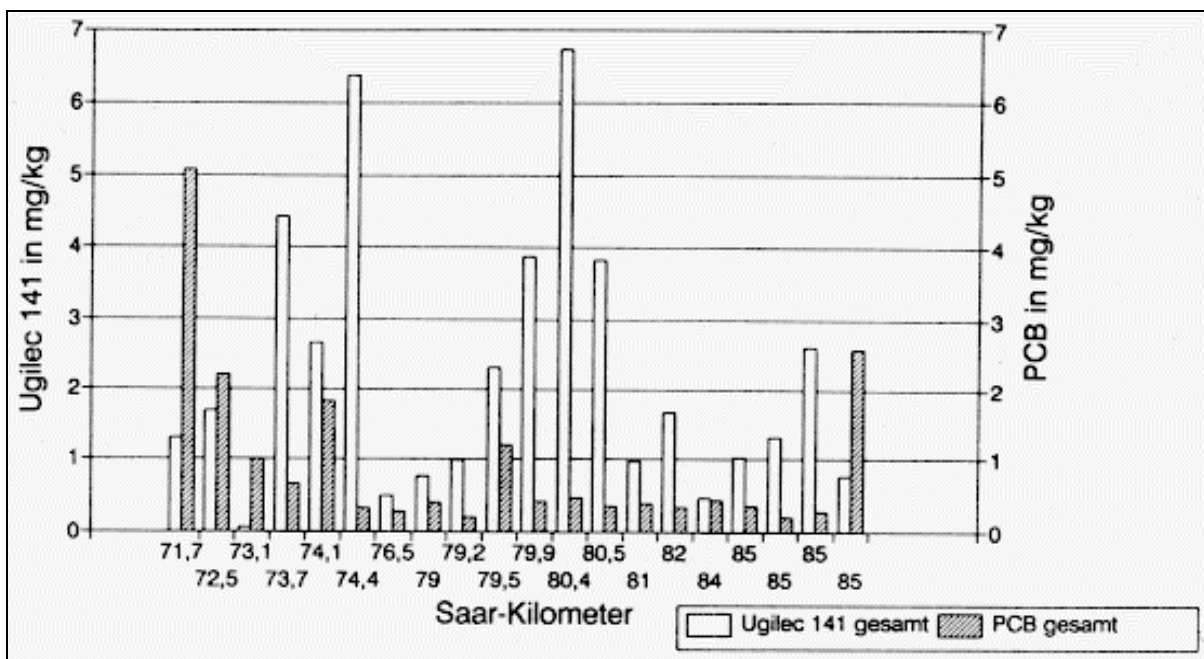


Abb. 10: Konzentrationen von PCB und Ugilec 141 (in mg/kg Trockenmasse) in Sohlsedimenten der Saar, Längsprofil von Saar-km 71,7-85,0 (Breitung 1994)

Eine Differenzierung war auch nach der Sedimenttiefe möglich, wobei sich zeigt, daß Ugilec 141 nur in den oberern Sedimentschichten nachzuweisen war (entsprechend dem Einsatz erst seit den 80er Jahren), PCB waren dagegen auch in Sedimenten bis 120 cm Tiefe vorhanden, in den oberen Schichten jedoch in deutlich geringeren Konzentrationen als in tieferen (entsprechend dem Anwendungsverbot seit Anfang der 80er Jahre).

5.3 Vorkommen von PCB im Boden

Der Boden ist eine bevorzugte Senke für lipophile Umweltchemikalien. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der organischen Substanz können unpolare organische Verbindungen (PCB, PAK, PCDD/PCDF, etc.) sehr gut sorbiert werden. Die Wechselwirkungen mit der organischen Bodensubstanz sind so hoch, daß die Mobilität solcher Verbindungen im Boden sehr stark eingeschränkt ist. Der Boden ist daher häufig ein "Gedächtnis" für Kontaminationen, die bereits längere Zeit zurückliegen können oder für schleichende Belastungen durch diffuse Einträge, die über einen längeren Zeitraum stattgefunden haben.

Der Eintrag von PCB in den Boden erfolgt, abgesehen von Unfällen, über die Atmosphäre (trockene und nasse Deposition) und über das Aufbringen von Baggerschlamm und Müllkompost. Entsprechend der Entfernung zu möglichen Emittenten variieren die Konzentrationen. Eine weiträumige Untersuchung in Großbritannien ermittelte Werte im Konzentrationsbereich von 1,7-1199 µg/kg TS Boden, wobei der Median bei 6,5 µg/kg TS liegt (Creaser et al., 1989).

Ähnliche Werte wurden auch von anderen Autoren bestimmt (Jones, 1989, Stenhouse und Badsha, 1990). Stenhouse und Badsha (1990) weisen darauf hin, daß ihre Messungen Werte ergeben, welche bereits für ländliche Gegenden als niedrig gelten, obwohl das Untersuchungsgebiet in Windrichtung eines Industriegebietes liegt. Sie führen dies auf die Eigenschaften der Böden in dieser Region zurück, welche aufgrund ihres hohen Sandanteils und niedrigen C_{org} -Gehaltes eine hohe Durchlässigkeit aufweisen. Die Substanzen gelangen dementsprechend schnell in das Grundwasser.

Die Messungen in Nordrhein-Westfalen an verschiedenen Modellstandorten weisen PCB-Gesamtgehalte von ca. 20 µg/kg TS für den ländlichen Raum auf, was früheren Ergebnissen entspricht. Hierbei werden hauptsächlich höher chlorierte Kongenere nachgewiesen. Höhere Werte zeigen die Proben aus dem Rheinvorland (A3) und vor allem der Fahrbahnrand der Autobahn (A2/1), der mit ca. 800 µg/kg TS die höchsten Konzentrationen enthält. Derartige Verunreinigungen sind wahrscheinlich durch die PCB-Gehalte im Schmieröl der Kraftfahrzeuge verursacht. Die Probe A4/1 wurde an einer Grünlandfläche in Hauptwindrichtung einer Müllverbrennungsanlage genommen. Die Konzentrationen weisen auf einen gewissen Einfluß der Anlage hin (siehe Abbildung 11).

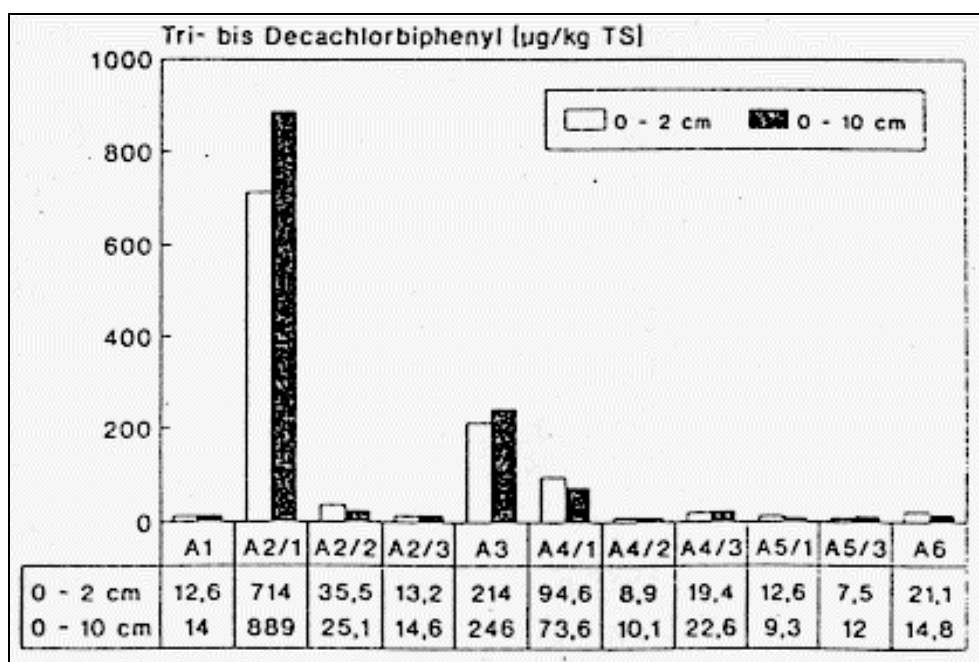


Abb. 11: PCB-Gehalte in Bodenproben der Modellstandorte in Nordrhein-Westfalen (NRW-Meßprogramm, 1991)

Im Freistaat Bayern wurden im Rahmen der Bodenzustandserfassung 1987-1991 auch die PCB-Gehalte in Böden unterschiedlicher Nutzung und unterschiedlicher Immissionseinschätzung erfaßt (GLA 1993). Die PCB-Gesamtgehalte (Summe aller PCB) wurden mit der LAGA-Vorschrift ermittelt (Summe der Konzentrationen der PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 mit dem Faktor fünf multipliziert). Die Gehalte in ländlichen Gebieten sind in Tabelle 36, diejenigen aus Verdichtungsräumen in Tabelle 37 zusammengefaßt.

Tabelle 36: Summe aller PCB (in $\mu\text{g}/\text{kg TS}$) in ländlich geprägten Böden Bayerns (GLA 1993)

Nutzungsart	Mittelwert	Minimum	Maximum
Acker	45	n.n.	390
Grünland	18	n.n.	229
Forst, Auflagehorizont	199	n.n.	833
Forst, Oberboden	36	n.n.	298
Sonstige (Ödland, Magerstandorte)	51	1	149

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle 37: Summe aller PCB (in $\mu\text{g}/\text{kg TS}$) in Böden Bayerns aus Verdichtungsräumen (GLA 1993)

Nutzungsart	Mittelwert	Minimum	Maximum
Acker	55	n.n.	419
Grünland	11	n.n.	61
Forst, Auflagehorizont	156	n.n.	953
Forst, Oberboden	36	n.n.	275
Grünflächen (Park, Rasen)	147	n.n.	1305
Sonstige (Ödland, Magerstandorte)	220	n.n.	637

n.n.: nicht nachweisbar

Die Gehalte im Auflagehorizont der Forststandorte ist deutlich höher als die der anderweitig genutzten Böden. Vergleichbare Ergebnisse ergeben sich häufig auch bei anderen organischen Schadstoffen wie Dioxine, Lindan oder Chlorphenole. Dies hat zwei Ursachen: zum einen ist der Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Auflage (Nadel- und Laubstreu) wesentlich höher als im Oberboden von Böden; zum anderen ist die spezifische Dichte dieser Auflage deutlich geringer als die von mineralischen Bodenhorizonten (ca. 0,2 g/cm³ gegenüber ca. 1,8 g/cm³). Dies führt dazu, daß für dieselbe Probenmenge in Forststandorten eine um bis zu 15mal größere Fläche beprobt werden muß als bei vergleichbaren Acker- oder Grünlandstandorten. Da der Eintrag der PCB über die Atmosphäre flächenhaft erfolgt, sind folglich in den Auflagehorizonten höhere Konzentrationen zu erwarten (GLA 1993).

5.4 Vorkommen von PCB in Pflanzen und Tieren

Die Möglichkeit der Anreicherung von Substanzen in Pflanzen oder Tieren läßt sich bei in wäßrigen Medien lebenden Organismen über die Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten in der Regel gut abschätzen. Generell gilt, daß mit zunehmenden Verteilungskoeffizienten eine erhöhte Bioakkumulation zu erwarten ist. Bei terrestrischen Organismen ist die Trophieebene im Nahrungsnetz für die Größe der Biomagnifikation entscheidend.

Die einzelnen PCB-Kongeneren unterscheiden sich in ihrem Anreicherungsverhalten entsprechend ihren physiko-chemischen Eigenschaften. Niedriger chlorierte Verbindungen zeigen eine tendenzielle Konzentrationsabnahme in der Nahrungskette, während die höher chlorierten Kongeneren sich verstärkt anreichern. Diese Schlußfolgerungen lassen die Untersuchungen des "Joint Monitoring Programme" zur Anreicherung der PCB-Kongeneren Nr. 28, 52, 101, 138, 180 in der Leber von Flundern, Schollen und Klieschen zu (UBA, 1991). Die Werte liegen hierbei in einem Bereich von 50 µg/kg Frischgewicht Leber für die Kongeneren Nr. 138 und 180. Sie zeigen über den Zeitraum 1986 bis 1989 keine wesentlichen Änderungen.

Wichtig für die Exposition des Menschen gegenüber Schadstoffen ist der Gehalt in Lebensmitteln. Die Ergebnisse des NRW-Meßprogrammes (1991) zeigen meßbare Konzentrationen der in der Schadstoffhöchstmengenverordnung angegebenen Kongeneren. Diese Werte liegen jedoch deutlich unter den vorgeschriebenen Höchstmengen (Angaben der Schadstoffhöchstmengenverordnung: für PCB Nr. 28, 52, 101, 180: je 40 µg/kg; PCB Nr. 138, 153: je 50 µg/kg).

Die Analyse der kanadischen Gesundheitsbehörde in verschiedenen Lebensmitteln, im menschlichen Fettgewebe, wie auch in Humanmilchproben ergeben in allen Proben meßbare Konzentrationen der nicht-*ortho*-substituierten Kongeneren Nr. 77, 126 und 169 (Mes und Weber, 1989). Um die Gefährdungspotentiale dieser Kongeneren vergleichen, werden die entsprechenden Toxizitätsäquivalente angegeben (siehe Tabelle 40).

Tabelle 38: Beitrag der individuellen coplanaren PCB-Kongeneren zur Induktion der Enzyme AHH und EROD und Summe aller coplanaren PCB in Lebensmittel-, Humanfett- und Muttermilchproben in TEQ (pg/g) (Mes und Weber, 1989)

Matrix	IUPAC-Nr.	TEQ der coplanaren AHH	TEQ der coplanaren EROD	Gesamt-TEQ AHH	Gesamt-TEQ EROD
Rind	77	0,002	0,002	0,303	0,752
	126	0,301	0,75		
	169				
Butter	77	0,012	0,013	3,631	9,059
	126	3,612	9		
	169	0,007	0,046		
Dosenfisch	77	0,016	0,017	0,919	2,267
	126	0,903	2,25		
	169				
Käse	77	0,014	0,015	0,918	2,273
	126	0,903	2,25		
	169	0,001	0,008		
Eier	77	0,074	0,076	0,304	0,706
	126	0,301	0,75		
	169	0,001	0,008		
Süßwasser- fisch	77	0,074	0,076	2,482	6,076
	126	2,408	6		
	169				
Humanfett	77	0,006	0,006	5,729	14,279
	126	5,719	14,25		
	169	0,004	0,023		
Muttermilch	77			0,602	1,5
	126	0,602	1,5		
	169				
Geflügel	77	0,004	0,004	0,004	0,004
	126				
	169				

In diesen Werten bestätigt sich die hohe toxische Aktivität des PCB-Isomers 126 (3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl). Im Vergleich der Proben untereinander ergeben die Proben des menschlichen Fettgewebes die höchsten TEQ, da hier auch die höchsten Konzentrationen gemessen wurden. Die höheren Werte des Fettgewebes gegenüber den Werten von Humanmilch bestätigen sich in anderen Untersuchungen (Safe, 1994).

Tabelle 39 zeigt eine Analyse von Einzelsubstanzen in Aroclor 1260 und von Muttermilch von Frauen, die diesen Substanzen exponiert waren.

Tabelle 39: Konzentrationen in (ng/g) von coplanaren PCB in der Muttermilch und im Fettgewebe (Safe, 1994)

Ort/Matrix	PCB-Kongener 3,3',4,4'- (IUPAC-Nr. 77)	PCB-Kongener 3,3',4,4',5- (IUPAC-Nr. 126)	PCB-Kongener 3,3',4,4',5,5'- (IUPAC-Nr. 169)
New York / Muttermilch	0,16-0,49	n.d.	n.d.
Ontario / Fettgewebe	n.d.	0,124-0,303	0,113-0,198
Quebec / Muttermilch	0,008	0,081	0,032
Japan / Fettgewebe	0,094-0,86	0,12-0,73	0,036-0,20

Basierend auf den TEF aus Tabelle 27 können die Konzentrationen der toxisch wirksamen PCB mit denen der PCDD/PCDF in Umweltproben verglichen werden. Es wird deutlich, daß der durch die PCB verursachte TEQ gegenüber den Dioxinen nicht zu vernachlässigen ist (Tabelle 40).

Tabelle 40: Vergleich der PCB und PCDD/PCDF-Konzentrationen in Umweltproben (pg/g Fett), jeweils ausgedrückt als TEQ (Ahlborg et al. 1994)

TEQ-Anteil	Muttermilch	Kuhmilch	Lachs
non-ortho PCB	10,3	2,4	67,7
mono-ortho PCB	10,1	0,4	46,8
di-ortho PCB	0,6	0,04	8,3
Summe aller PCB	21,0	2,8	122,8
Summe aller PCDD/PCDF	20,6	5,6	56,0

Eine aktuelle Übersicht gemessener PCB-Konzentrationen in Säugetieren wurden von Kamrin und Ringer (1994) erstellt. Die Analysen des Fettgewebes von Seehunden, Eisbären, Ottern und einigen Walarten weisen auf allgemein abnehmende PCB-Gehalte in den vergangenen Jahren hin. Ein eindeutiger Trend ist allerdings noch nicht sichtbar. Generell sind Säugetiere aus der Ostsee am höchsten, diejenigen aus der Arktis am niedrigsten mit PCB belastet.

5.5 Transfer der PCB in verschiedenen Medien

Aus den obigen Daten zu Konzentrationen der PCB in verschiedenen Medien lassen sich Überlegungen anstellen, inwiefern ein Transfer der Substanzen zwischen den einzelnen Kompartimenten stattfindet. Dazu ist es notwendig die Konzentrationsverläufe über einen längeren Zeitraum zu betrachten und in Beziehung zueinander zu setzen. Wichtig sind derartige Überlegungen auch hinsichtlich der Festlegung von Grenzwerten, da niedrige Grenzwerte in einem Kompartiment erst dann sinnvoll sind, wenn von den dort vorhandenen PCB eine Gefährdung ausgeht.

Das Bundesland Nordrhein-Westfalen hat hierzu die Medien Boden - Gras - Milch untersucht. Bei dem höher kontaminierten Standort A3 zeigt sich diese Belastung beispielhaft für das PCB 153 auch in den Gras- und Milchproben (siehe Abbildung 12).

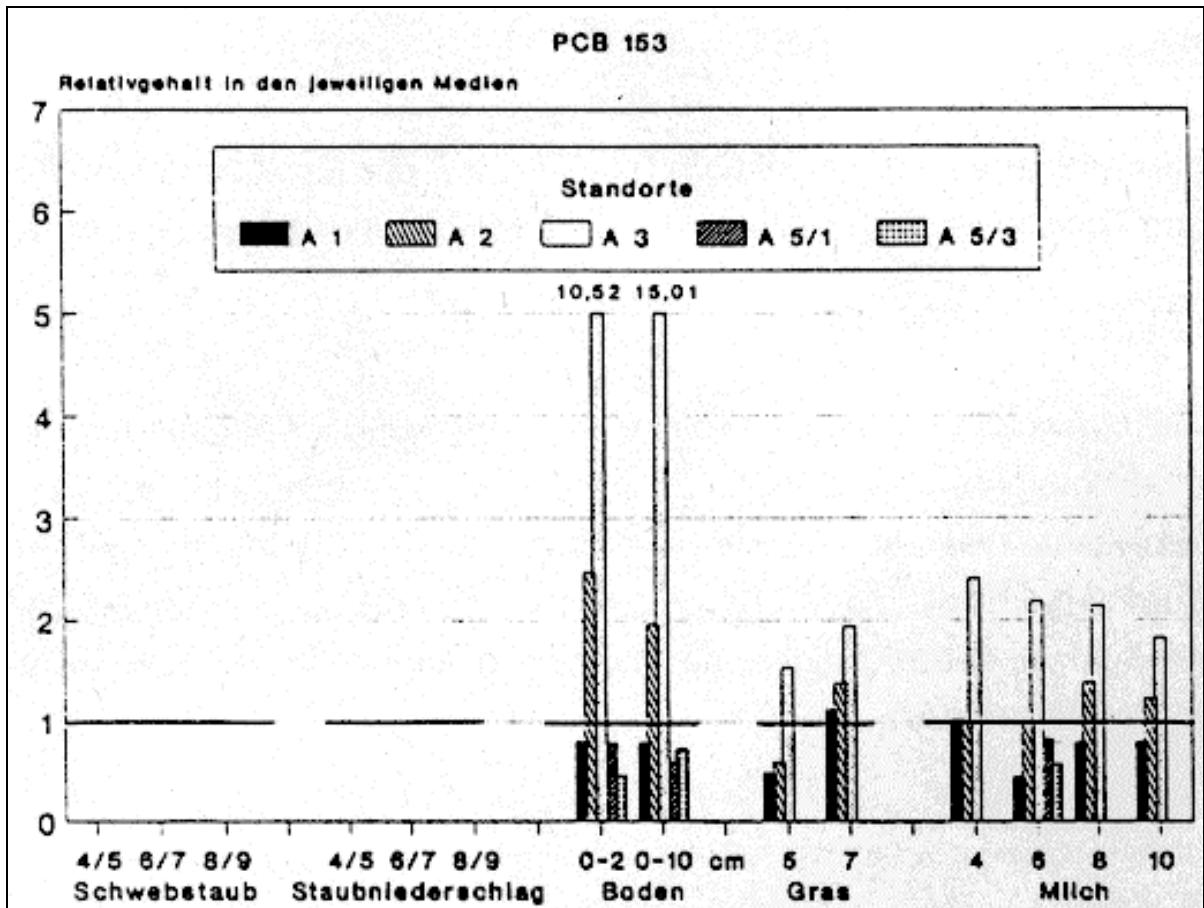


Abb. 12: Transferbetrachtung von PCB an den Modellstandorten in Nordrhein-Westfalen (NRW-Meßprogramm, 1991)

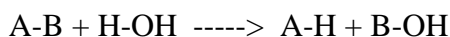
6. Verhalten von PCB in der Umwelt

6.1 Abiotischer Abbau von PCB

Obwohl PCB chemisch sehr stabile Verbindungen sind, können durch Hydrolyse, Photoabbau, Luftoxidation und thermische Zersetzung Abbaureaktionen einsetzen (Roach, 1986). In der Umwelt sind direkte Untersuchungen zum Ausmaß und der Kinetik dieser Reaktionen nur sehr schwer durchzuführen, die Ergebnisse stammen daher hauptsächlich aus Experimenten unter kontrollierten Laborbedingungen.

6.1.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse ist eine chemische Reaktion, bei der unter der Einwirkung von Wasser eine kovalente Bindung im Molekül gespalten wird. Allgemein formuliert lautet die Hydrolyse-Reaktion:



Unter "normalen" Umweltbedingungen erfolgt keine Entfernung eines Chloratoms vom chlorierten Biphenyl. Decachlorbiphenyl wird z.B. nur in heißem, alkalischen Medium zu Octachlor-4,4'-biphenylol hydrolysiert. Hierbei sind die *para*-substituierten Chloratome am anfälligsten gegen einen Ersatz durch Hydroxid- oder Alkoxygruppen. Aufgrund der im Labor zur Hydrolyse benötigten extremen Reaktionsbedingungen, hat dieser Prozeß im Hinblick auf den Ab- oder Umbau von PCB keine Umweltrelevanz.

6.1.2 Photoabbau

Im nicht sichtbaren Wellenlängenbereich unter 260 nm (Bereich der UV-Strahlung) können die Kohlenstoff-Chlorbindungen gespalten werden. Durch die Energie des UV-Licht kann das aromatische System (XXPi-Elektronensystem) des Biphenylmoleküls angeregt werden, so daß nucleophile und/oder radikalgesteuerte Reaktionen möglich sind. Die Photoreaktivität eines Chlorbiphenyls wird hauptsächlich durch die Zahl und die Stellung der Chloratome bestimmt. Werden Photolyseversuche in organischen Lösungsmitteln durchgeführt, so dechlorieren höher chlorierte PCB-Kongenere leichter als niederchlorierte. Untersuchungen zum Einfluß der Stellung der Chloratome im PCB-Molekül ergaben, daß die Leichtigkeit der photolytischen Dechlorierung in der Reihenfolge *ortho* - *meta* - *para* abnimmt (Roach, 1986). Hauptreaktionen des Photoabbaus in der gelösten Phase sind reduktive Dechlorierung und die Bildung substituierter Hydroxyderivate. Durch Isomerisierungs- und Kondensationsreaktionen können chlorierte Terphenyle, Tetraphenyle und Dibenzofurane entstehen. In alkoholischen Lösungsmitteln geht die Dechlorierung schneller vonstatten als in aliphatischen Lösungsmitteln. Zudem finden sich bei hydroxylichen organischen Lösungsmitteln auch polare, sauerstoffhaltige Photoabbauprodukte. Abbildung 13 zeigt die prinzipiellen Wege des Photoabbaus von 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyls.

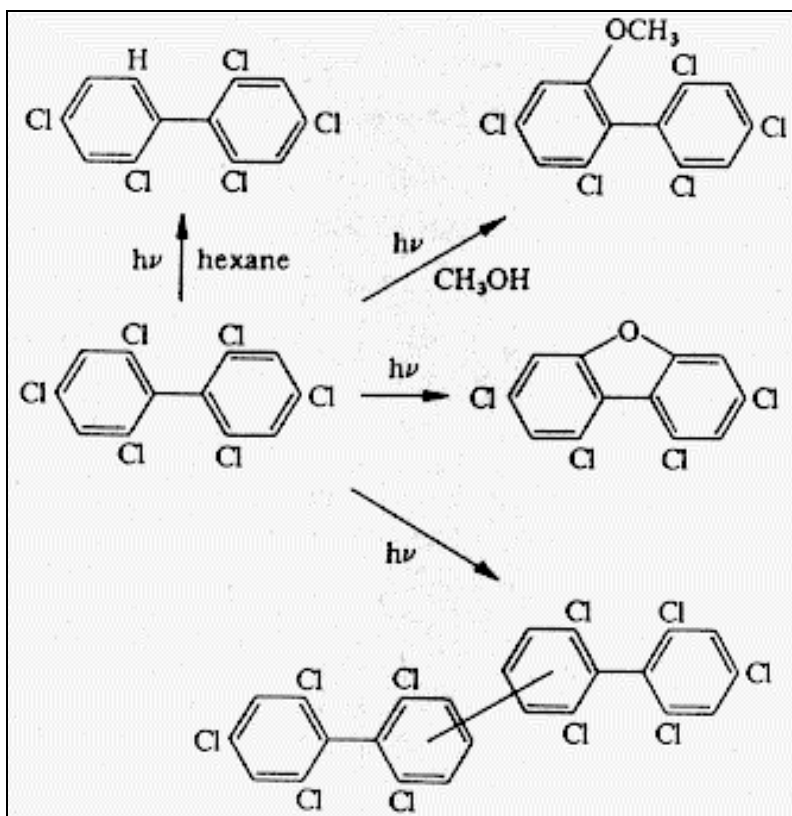


Abb. 13: Photoabbau des 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyls (Pearson, 1982))

Die Halbwertszeiten der PCB bei der Photolyse sind abhängig vom Chlorgehalt. Während Monochlorbiphenyle Halbwertszeiten von 14-34 Stunden haben, weisen Pentachlorbiphenyle Halbwertszeiten von ca. 67 Tagen auf (Dilling et al., 1983).

PCB in der Gasphase werden je nach Anwesenheit anderer Stoffe ebenfalls unterschiedlich schnell abgebaut.

Die Bestrahlung wässriger PCB-Suspensionen liefert vorrangig hydroxylierte Substitutionsprodukte, orthosubstituierte PCB-Kongenere liefern in geringen Mengen sogar chlorierte Dibenzofurane (Crosby und Moilanen, 1973).

Da in der Troposphäre UV-Licht unterhalb von 290 nm nicht vorhanden ist, spielt die direkte Photolyse nur eine sehr untergeordnete Rolle. Zudem sind die Ergebnisse aus Laboruntersuchungen nur schwer auf die sehr komplexen Umweltverhältnisse übertragbar.

6.1.3. Thermische Zersetzung

Vor allem bei niedrigen Verbrennungstemperaturen können aus PCB polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), und zu geringerem Ausmaß auch polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine PCDD und polychlorierte Biphenylene gebildet werden (Vuceta et al., 1983). Durch Verbrennungsexperimente mit ausgewählten PCB-Kongeneren konnte bewiesen werden, daß die PCDF intramolekular über vier verschiedene Reaktionswege aus PCB entstehen. Die Sauerstoffbrücke in ortho-Stellung zur C-C-Bindung der beiden Phenylringe des PCDF-Moleküls wird in Gegenwart von Sauerstoff unter Abspaltung von Chlor, Chlorwasserstoff oder Wasserstoff ge-

bildet. Dabei wird gleichzeitig ein Chloratom in der 2,2' und der 3,3'-Stellung vertauscht (Buser und Rappe, 1979). Die in Abbildung 14 dargestellten vier möglichen Reaktionswege der Bildung von PCDF bei der Verbrennung von PCB zeigen, daß die Tetrachlordibenzofurane, zu denen das besonders toxische 2,3,7,8-Cl₄DF zählt, hauptsächlich aus Hexa-, Penta- und Tetrachlorbiphenylen entstehen (Neidhard, 1983). EWs muß berücksichtigt werden, daß auch PCB-Gemische mit eher geringerem Chlorgehalt (wie z.B. Clophen A30) noch ca. 20 Vol.% Tetrachlorbiphenyl enthalten. Als Zwischenprodukte der Bildung von PCDF treten Biphenylole auf. Abbildung 15 zeigt die PCDF-Bildung bei der Verbrennung von 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl.

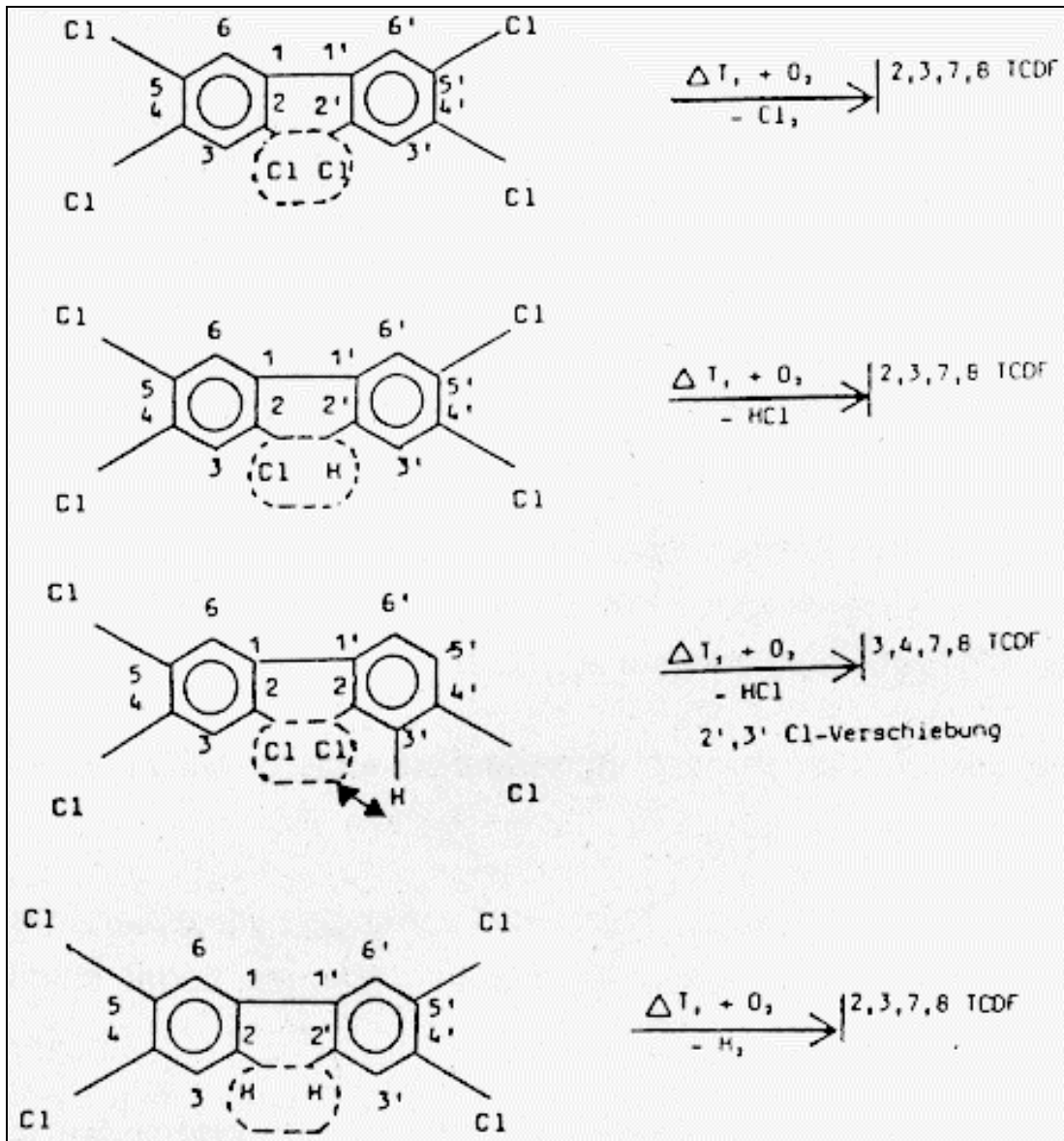


Abb. 14: Reaktionswege der PCDF-Bildung aus PCB (Neidhard, 1983)

Es ist zu bedenken, daß aus Aroclor 1254 bereits bei 550 °C und 50 Sekunden Verbrennungsdauer 3-25 % PCDF (bezogen auf das eingesetzte PCB-Edukt) entstehen. Aus Clophen A50 können bis zu 20 mg 2,3,7,8-Cl₄DD/kg PCB entstehen, aus Clophen A30 bis zu 0,15 mg 2,3,7,8-Cl₄DD/kg PCB.

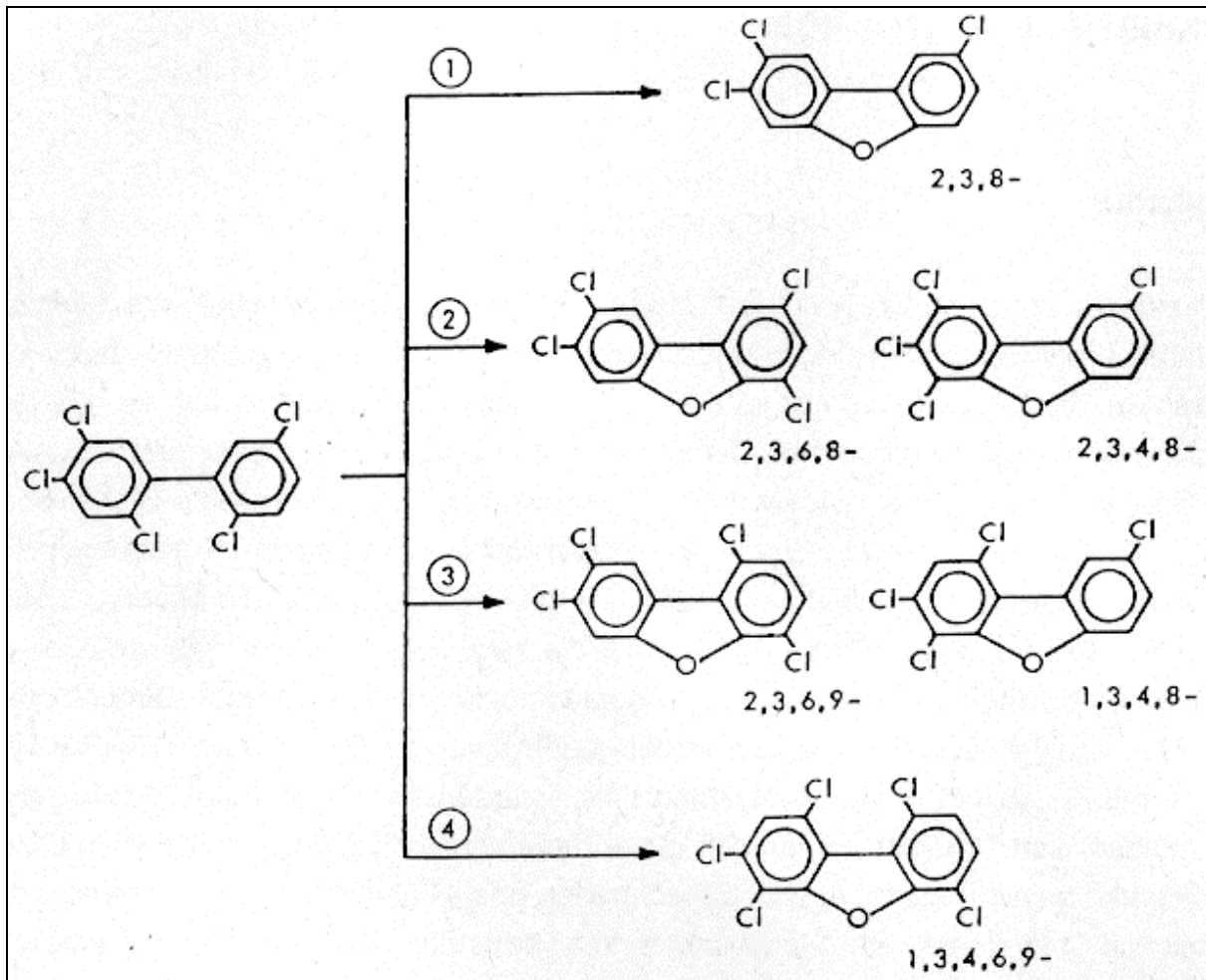


Abb. 15: PCDF-Bildung bei der Verbrennung von 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl

Folgende Tendenzen sind nach Neidhard (1983) bei der Verbrennung von PCB zu erkennen:

- maximale Bildung von PCDF und PCDD aus PCB bei 600-800 °C;
- aus Clophen A50 werden bei der Verbrennung größere Mengen an Penta- und Tetra-CDF freigesetzt als aus dem niedriger chlorierten Clophen A30;
- die besonders toxischen 2,3,7,8-Cl₄DF und 2,3,7,8-Cl₄DD bilden sich bei der Verbrennung aller technischen PCB, jedoch in unterschiedlichen Mengen.

PCB-haltige Abfälle müssen nach dem heutigen Stand der Kenntnis bei Temperaturen von mindestens 1200 °C verbrannt werden, damit die Zerstörung der PCB garantiert ist und keine PCDD/PCDF entstehen können. Die thermische Entsorgung ist nur in ausgewählten Sonderabfall-Verbrennungsanlagen zulässig. Jedoch reichen die z.Zt. in der Bundesrepublik Deutschland vorhandenen Verbrennungskapazitäten nicht aus, um eine sichere Entsorgung der PCB zu gewährleisten. Die Beseitigung von PCB auf chemischem Weg ist als Alternative zur Verbrennung nicht denkbar. Eingesetzt werden könnte sie jedoch zur Dekontamination von Transformator- und Kondensatorgehäusen, da deren Beseitigung durch Endlagerung in unterirdischen Deponien technisch zwar machbar, aber ökonomisch unsinnig ist.

Aus Gründen des präventiven Gesundheitsschutzes müssen die Feuerwehren über den Standort PCB-haltiger Anlagen (z.B. alte Transformatorstationen) unterrichtet sein.

6.2 Biotischer Abbau von PCB

6.2.1 Metabolismus

PCB besitzen keine funktionellen Gruppen und müssen als sehr lipophile Moleküle erst hydroxyliert werden, damit sie etwas polarer und somit ausscheidefähig werden. Die Halbwertszeit von PCB-Kongeneren im Organismus wird von der Geschwindigkeit der Transformation zu hydroxylierten Metaboliten durch das mikrosomale Cytochrom-P-450-Enzymsystem bestimmt. Die Abbaurate von PCBs wird durch deren Chlorgehalt, der Position der Chloratome am Biphenylring und dem Vorhandensein spezieller Isoenzyme des Cytochrom-P-450-Systems im jeweiligen Organismus bestimmt (Sipes und Schnellmann, 1987). So gibt es Isoenzyme, die bevorzugt nicht coplanare PCB-Moleküle abbauen. Dies sind Enzyme, die auch Phenobarbital (PB) metabolisieren. Andere Isoenzyme metabolisieren vor allem coplanare Vertreter, und auch Betanaphthoflavon (BNF). Man bezeichnet diese Isoenzyme deswegen auch als PB-B-Typ und BNF-B-Typ. Dichlorbiphenyle mit nur einem ortho-substituierten Chlor werden von beiden Isoenzymen etwa gleich schnell metabolisiert. Im allgemeinen nimmt der Bioabbau von PCB bei steigendem Chlorgehalt im Molekül und bei verringerter Anzahl benachbarter, unsubstituierter Kohlenstoffatome ab. Die Anwesenheit von Chloratomen am aromatischen Kern vermindert deren chemische Reaktivität auch elektrophilem Sauerstoff gegenüber, der vor der Ringspaltung eingeführt werden muß, beträchtlich. Die PCB werden wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines reaktiven Arenoxids hydroxyliert, welches kovalent an Makromoleküle des umgebenden Gewebes gebunden werden kann oder mit Glutathion konjugiert und ausgeschieden wird. Verbindungen der hydroxylierten Abbauprodukte mit Glucuronsäure sind weniger bedeutende Ausscheidungsprodukte. Prinzipiell ist jedoch die Metabolisierungsrate und damit die Ausscheiderate von PCB sehr gering, was zur Folge hat, daß die metabolismusresistenten Kongenere bioakkumulieren. Im Tierversuch üben vor allem die PCB-Komponenten, die nicht abgebaut werden, toxische Wirkungen aus. Das praktisch nicht abbaubare 2,2',4,4',5,5'-HCB fördert die Tumorentwicklung in Ratten, während 2,2',3,3',6,6'-HCB abgebaut wird und nicht als Promotor der Krebsentwicklung fungiert. In Abhängigkeit vom Chlorgehalt des Biphenylmoleküls variiert die Zahl und Art der hydroxylierten Metaboliten. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen die Metabolite und möglichen Abbauwege von 4,4'-dichlorbiphenyl im Menschen und 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl in der Ratte.

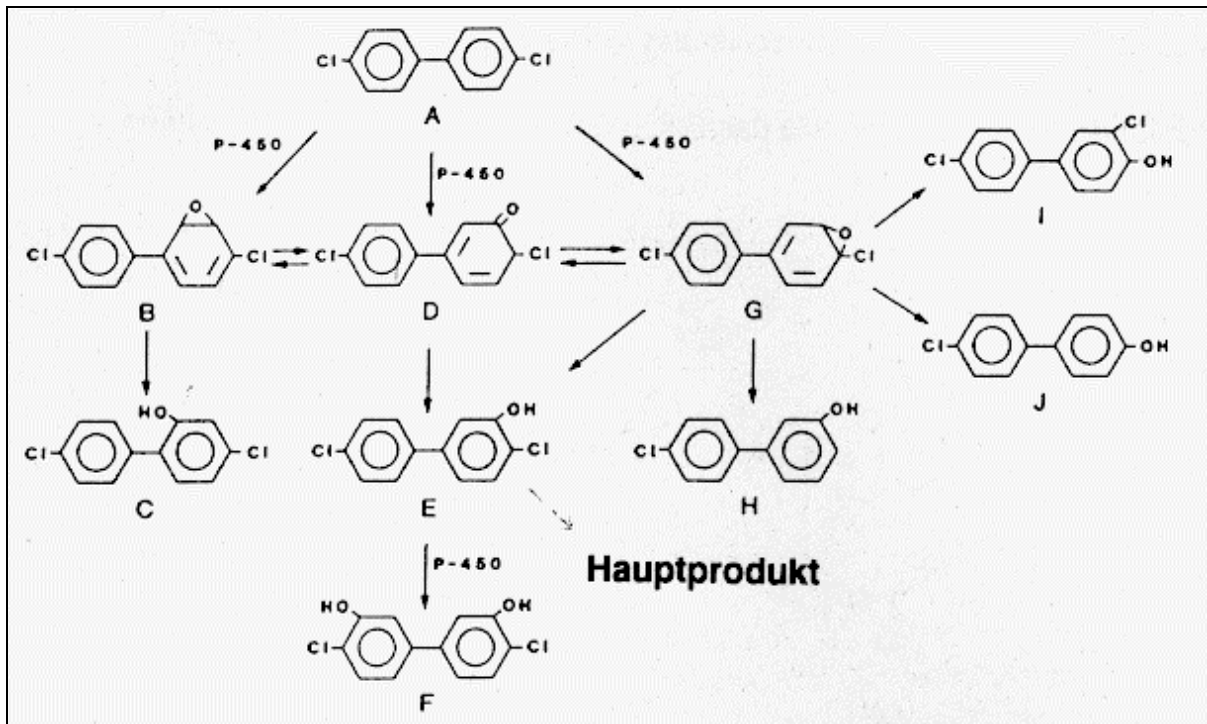


Abb. 16: Metabolismus von 4,4'-DCB im Menschen (Sipes und Schnellmann, 1987)

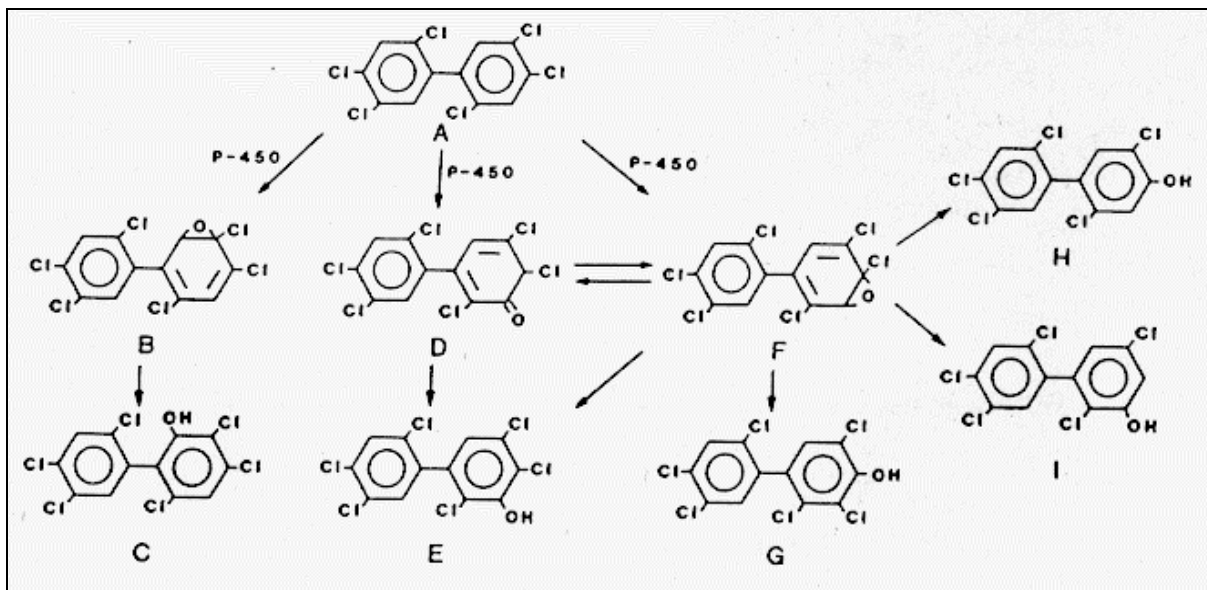


Abb. 17: Metabolismus von 2,2',4,4',5,5'-HCB in der Ratte (Sipes und Schnellmann, 1987)

Wie zu sehen ist, können neben den Molekülhydroxylierungen auch NIH-Verschiebung¹ oder Chlorverlust auftreten. Die NIH-Verschiebungen weisen auf Arenoxid-Zwischenprodukte hin. Die detaillierten Mechanismen der PCB-Hydroxylierung sind jedoch noch nicht bekannt.

Abbildung 18 zeigt die PCB-Isomeren, die das P-450-Enzymsystem induzieren können.

¹NIH-Verschiebung: Name geht zurück auf eine im **National Institute of Health** zuerst beobachtete Umlagerung von Substituenten an Aromaten bei enzymatischen Hydroxylierungen (als Zwischenstufen werden Arenoxide angenommen)

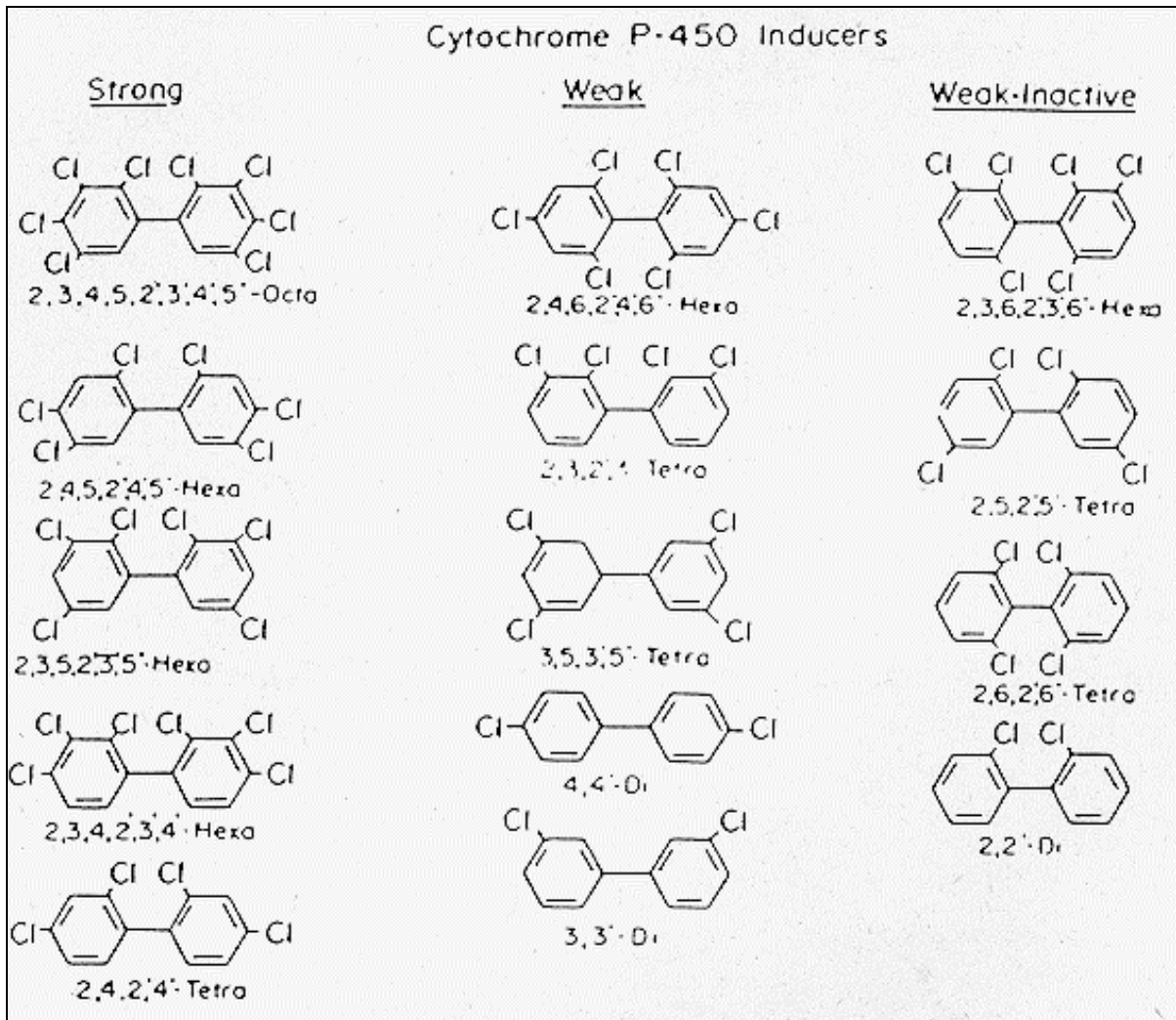


Abb. 18: PCB-Isomere, die Cytochrom P-450-Enzyme induzieren können

6.2.2 Bioabbau durch Mikroorganismen

Man unterscheidet drei verschiedene Bedingungen, unter denen mikrobieller Abbau stattfinden kann:

- aerobe Atmung unter Anwesenheit von Sauerstoff, der mit Mono- oder Dioxygenasen reagiert und im Endprodukt H₂O eingegliedert wird;
- anaerobe Atmung unter Abwesenheit von Sauerstoff; als Elektronenakzeptoren fungieren anorganische Verbindungen wie Nitrat, Sulfat und Kohlendioxid;
- Gärung unter Abwesenheit von Sauerstoff; als Elektronenakzeptor fungiert die abzubauen organische Substanz selbst; die nur leicht reduzierten Gärungsprodukte werden durch aerobe Prozesse weiter abgebaut.

6.2.2.1 Aerober Abbau

Allgemein können Bakterien chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe nicht oder nur sehr schwer als Substrat verwenden. Für den Abbau von polychlorierten Biphenylen sind bisher keine substratspezifischen Enzyme bekannt. Es wird daher vermutet, daß der mikrobielle Ab-

bau von den Enzymen des Biphenylkatabolismus abhängt (Kohler et al. 1992). Bakterien, die auf nichtchloriertem Biphenyl wachsen, können auch an polychlorierten Biphenylen chemische Umwandlungen bewirken, die parallel zum eigentlichen Stoffwechsel des Biphenyls ablaufen. Dieser Mechanismus, bei dem eine Verbindung abgebaut wird, ohne daß sie als Energielieferant für die Zelle dient, wird auch als Kometabolismus bezeichnet. Der Kometabolismus beim Abbau der PCB beruht auf der geringen Spezifität der das Biphenyl oxidierenden Enzyme (Kohler et al. 1992).

Einige Mikroorganismen sind jedoch in der Lage, niederchlorierte PCB als alleinige C-Quelle verwenden. So können *Acinetobacter sp. P6*, *Achromobacter sp. Stamm B 218* und *Bacillus brevis Stamm B 257* auf 4-Chlorbiphenyl als alleiniger C-Quelle wachsen. Bakterien, die 4-Chlorbiphenyl als alleinige C-Quelle nutzen können, sind strikt aerobe, bewegliche und gramnegative Bakterien. Als Hauptabbauprodukt resultiert 4-Chlorbenzoesäure. Vorausgegangen ist dabei eine Hydroxylierung an den Positionen 2 und 3 des Biphenyls mit nachfolgender *meta*-Spaltung und sukzessiver Oxidation des nicht chlosubstituierten Ringes. Allgemein ist die Bildung chlorierter Benzoesäuren der Hauptabbauweg für PCB (Rochkind et al., 1986). Diese reichern sich in Reinkulturen an. In Mischkulturen werden Benzoesäuren von geeigneten Bakterien weiter abgebaut. Nähere Informationen zum weiteren Abbau von Benzoesäuren finden sich in der Literatur (Rochkind et al., 1986).

Weitere potentiell PCB-abbauende Mikroorganismen sind vor allem Vertreter der Arten *Acetobacter*, *Alcaligenes* und *Pseudomonas*.

Folgende allgemeine Feststellungen zum Abbau von PCB durch Mikroorganismen können getroffen werden (Rochkind et al., 1986):

- mit zunehmender Chlosubstitution im Biphenyl verringert sich der Abbau der PCB;
- zwei Chloratome in ortho-Position an einem oder beiden Ringen hemmen den Abbau beträchtlich (Ausnahme: 2,4,6-Trichlorbiphenyl, welches von *Acinetobacter* sehr schnell abgebaut wird);
- sind beide Ringe mit Chloratomen substituiert, so wird der Ring mit der geringeren Anzahl an Chloratomen hydroxyliert;
- Biphenyle mit einem gänzlich unsubstituierten Ring werden schneller metabolisiert als Biphenyle mit derselben Anzahl von Chloratomen an beiden Ringen; 3,4-DiCB wird also schneller abgebaut als 3',4-DiCB;
- PCB, die ein substituiertes C-Atom besitzen, das von zwei unsubstituierten C-Atomen umgeben ist, werden biologisch rasch abgebaut;
- höher chlorierte Kongenere, die eine 2,3,4-Trichlorphenylgruppe enthalten, sind resistent gegen biologische Abbaumechanismen;
- der Ringbruch erfolgt bevorzugt an einem unsubstituierten Ring (Furukawa et al., 1978);
- PCB mit Chloratomen an den Positionen 2 und 3, wie beispielsweise 2,2',3,3'-TriCB, 2,2',3,5'-TriCB und 2,2',3',4,5-PentaCB werden schneller abgebaut als andere Tetra- und Pentachlorbiphenyle.

Tabelle 41 zeigt die Hauptabbauprodukte einiger chlorierter Biphenyle.

Tabelle 41: Mikrobielle Abbauprodukte von PCB (Rochkind et al., 1986)

Substrate	Produkte
Substituenten an einem Ring:	
2-Chlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure
3-Chlorbiphenyl	3-Chlorbenzoesäure
4-Chlorbiphenyl	4-Chlorbenzoesäure
2,3-Dichlorbiphenyl	2,3-Dichlorbenzoesäure
2,4-Dichlorbiphenyl	2,4-Dichlorbenzoesäure
2,5-Dichlorbiphenyl	2,5-Dichlorbenzoesäure
2,6-Dichlorbiphenyl	2,5-Dichlordihydroxybiphenyl; 2,6-Dichlordihydroxybiphenyl
3,4-Dichlorbiphenyl	3,4-Dichlorbenzoesäure
3,5-Dichlorbiphenyl	3,5-Dichlorbenzoesäure
2,3,4-Trichlorbiphenyl	2,3,4-Trichlorbenzoesäure
2,3,6-Trichlorbiphenyl	2,3,6-Trichlordihydroxybiphenyl; 2,3,6-Dichlortrihydroxybiphenyl
2,4,5-Trichlorbiphenyl	2,4,5-Trichlorbenzoesäure
2,4,6-Trichlorbiphenyl	2,4,6-Trichlorbenzoesäure; 2,4,6-Trichlordihydroxybiphenyl; 2,4,6-Trichlortrihydroxybiphenyl
2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl	2,3,4,5-Tetrachlorbenzoesäure
2,3,5,6-Tetrachlorbiphenyl	Nichts
2,3,4,5,6-Pentachlorbiphenyl	Nichts
Substituenten an beiden Ringen:	
2,2'-Dichlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure
2,4'-Dichlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure
3,3'-Dichlorbiphenyl	3-Chlorbenzoesäure
4,4'-Dichlorbiphenyl	4-Chlorbenzoesäure
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure; 2,4-Dichlorbenzoesäure
2,5,2'-Trichlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure; 2,5-Dichlorbenzoesäure
2,5,3'-Trichlorbiphenyl	3-Chlorbenzoesäure; 2,5-Dichlorbenzoesäure
2,5,4'-Trichlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure; 2,5-Dichlorbenzoesäure
3,4,2'-Trichlorbiphenyl	2-Chlorbenzoesäure
2,3,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	2,3-Dichlorbenzoesäure, nicht genau identifizierte Dichlorkomponente
2,4,2',4'-Tetrachlorbiphenyl	2,4-Dichlorbenzoesäure
2,4,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	Dichlorbenzoesäure
2,4,3',4'-Tetrachlorbiphenyl	Dichlorbenzoesäure
2,5,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	2,5,2',5'-Tetrachlordihydroxybiphenyl
2,5,3',4'-Tetrachlorbiphenyl	Dichlorbenzoesäure
2,6,2',6'-Tetrachlorbiphenyl	Nichts
3,4,3',4'-Tetrachlorbiphenyl	3,4-Dichlorbenzoesäure
2,4,5,2',3'-Pentachlorbiphenyl	2,4,5-Trichlorbenzoesäure, nicht genau identifizierte Trichlorkomponente
2,4,5,2',5'-Pentachlorbiphenyl	2,4,5,2',3'-Tetrachlordihydroxybenzoesäure

Die Position der Chloratome beeinflusst durch stereochemische Effekte die Affinität zwischen dem abbauenden Enzym und dem PCB-Molekül. Biphenyl fördert das Wachstum PCB-abbauender Bakterien (Brunner et al., 1985). Durch Zugabe von Biphenyl zum Substrat kann der Abbau von einigen PCB gesteigert werden, d.h. es können cometabolische Prozesse beim Abbau höherchlorierter PCB beteiligt sein (Boxter et al., 1975). Der Abbau höherchlorierter Gemische kann auch durch Zugabe niederchlorierter Gemische zum Substrat gefördert werden, z.B. durch Zugabe von Aroclor 1221 zu Aroclor 1254 (Lin, 1980). Die geringe Löslichkeit der PCB im Wasser ist ein Haupthindernis für deren Abbau. Durch die Zugabe von Natriumligninsulfonat wird der Abbau von PCB-Gemischen stark gefördert, weil diese Verbindung Emulsionen von PCB im Wasser stabilisiert (Lin, 1980) und dadurch die Fläche der PCB-Wasser-Grenzschicht vergrößert und damit auch die Kontaktfläche zwischen Bakterium und PCB-Substrat. Ligninsulfonat wird dabei selbst nicht abgebaut. Abbildung 19 zeigt vergleichend den Hauptabbauweg für das Biphenylgrundgerüst und das p,p'-Dichlorbiphenyl durch Bakterien.

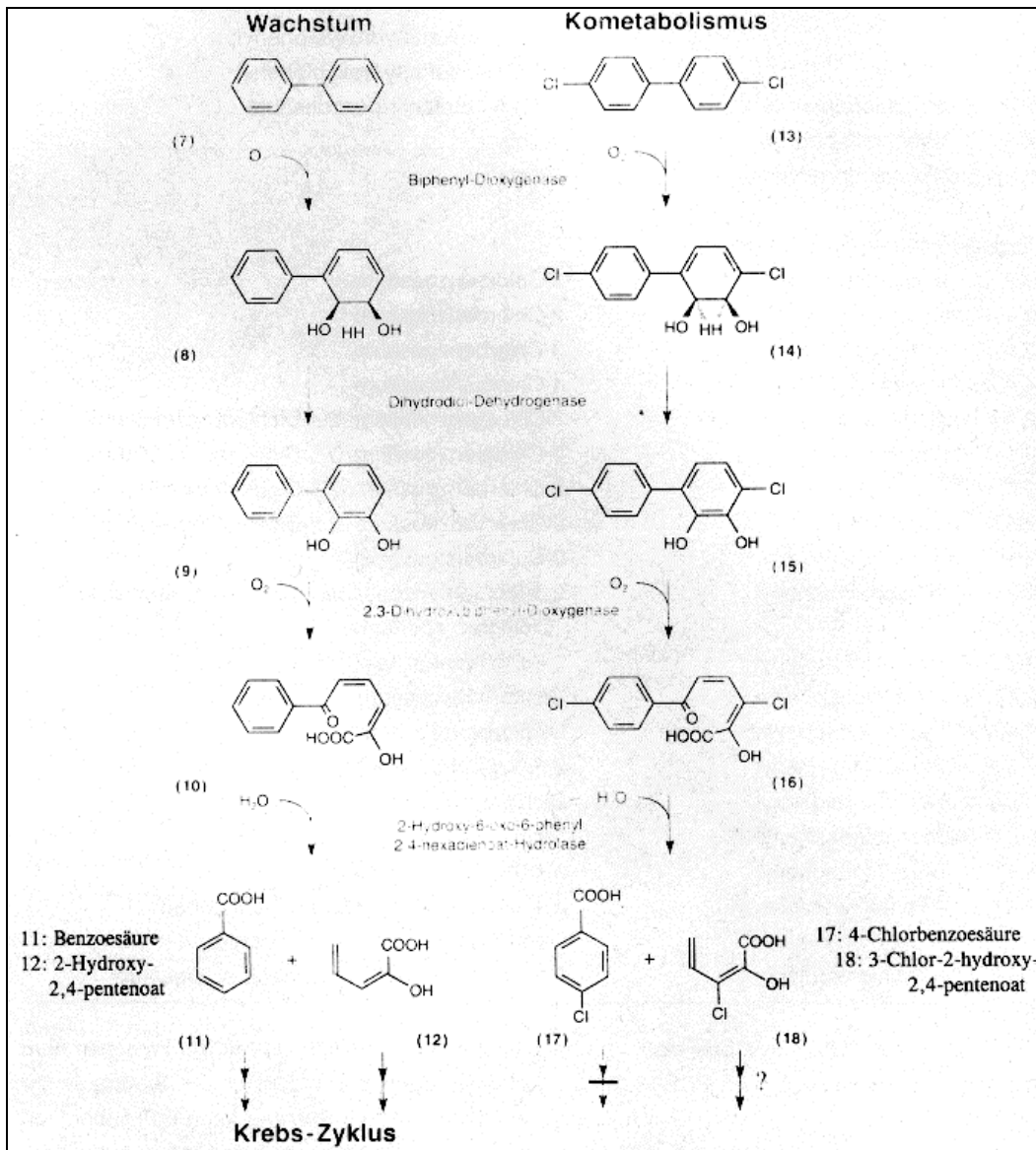


Abb. 19: Metabolischer Abbauweg bei Wachstum von Mikroorganismen auf Biphenyl und kometabolische Transformationssequenz von 4,4'-Dichlorbiphenyl (Kohler et al., 1992)

PCB mit Chloratomen in den Positionen 2 und 4' werden nur bis zur Stufe V abgebaut, da diese Verbindungen sehr stabil sind. PCB mit Chloratomen in den Positionen 2 und 3 werden zu Chlorbenzoesäuren und einer Vielzahl oftmals nicht zu identifizierenden Produkten metabolisiert. Pentachlorbiphenyle werden nur zu ihren entsprechenden Dihydroxyverbindungen abgebaut (Furukawa et al., 1983). Eine weitere Metabolisierung findet nicht statt. In anoxischen Medien werden PCB selbst von *Acinetobacter* nicht abgebaut, die unter aeroben Bedingungen sogar Kanechlor 400 fast vollständig abbauen (Brunner et al., 1985). In Mülldeponien, die meist anoxische Verhältnisse aufweisen, müssen also erst aerobe Bedingungen geschaffen werden, um einen einigermaßen zügigen Abbau von PCB zu gewährleisten. Es wird über den Abbau von Aroclor 1242 in einem montmorillonithaltigen Boden berichtet (Brunner et al., 1985). Durch Zugabe von Stroh und Klärschlamm (stickstoffhaltig) konnte der Abbau von PCB nur leicht von 2% auf 3% im Vergleich zum unbehandelten Boden erhöht werden. Aus ihren Versuchen schlossen sie weiter, daß Böden normalerweise keine zum PCB-Abbau befähigte Mikroflora besitzt. Gibt man dem Boden zum PCB-Abbau besonders befähigte Mikroorganismen wie *Acinetobacter sp. P6* zu, und regt diese durch Zugabe von Biphenyl zum Substrat zum Abbau von PCBs an, so steigt die oben erwähnte Abbaurate von 2-3% auf durchschnittlich ca. 50% bei den Komponenten des Aroclor 1242 an. Der entscheidende Faktor bei dieser Untersuchung war die Zugabe des Biphenyls zum Substrat. Es wird dem Mikroorganismus also eine nichtchlorierte, analoge Verbindung der abzubauenen Substanz angeboten, die er als C-Quelle und damit als Energiequelle nutzen kann. Durch diesen Konkurrenzvorteil anderen Mikroorganismen gegenüber, die kein Biphenyl verwerten können, kann er seine Eigenschaft, chlorierte Analoge der C-Quelle zu metabolisieren, voll ausüben. Diese Erscheinung wird auch als Kometabolismus bezeichnet. Eine Möglichkeit, PCB auch in festem Substrat abzubauen, bietet der Rottepilz *Phanerochaete chrysosporium*, der aufgrund seines unspezifischen und nichtselektiven Enzymsystems eine Vielzahl von Organohalogenverbindungen angreift (Bumpus und Aust, 1987). Weitere Vorteile dieses Pilzes sind, daß er keiner speziellen Vorbehandlung auf angepaßten Nährböden bedarf und daß er viele Xenobiotika bis zum Kohlendioxid mineralisiert. Vorbedingung sind jedoch aerobe Verhältnisse. Aus den bisherigen Studien zum Abbau von PCB in verschiedenen Matrices lassen sich leider noch keine allgemein gültigen Folgerungen zur Abbaukinetik ziehen. Der Erfolg mikrobieller Sanierungsmethoden muß so immer noch durch analytische Quantifizierung der PCB-Rückstände kontrolliert werden.

In einer systematischen Screening-Studie zum Abbau einzelner PCB-Kongenere wurden zwei Bakterienstämme isoliert, die ein außergewöhnliches PCB-Abbauvermögen aufweisen und sogar 2,2',3,3',5,5'-HCB metabolisieren. Es handelt sich um *Alcaligenes eutrophus H850* und *Pseudomonas putida LB400* (Bedard et al., 1986). Diese Eigenschaft ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein von speziellen Enzymsystemen wie 3,4-Dioxygenasen, Monooxygenasen und Dehalogenasen zurückzuführen, oder auf eine Dioxygenase, die an chlorierten C-Atomen angreifen kann. In Zukunft kann sich für den biologischen Abbau von PCB noch ein weiterer Weg eröffnen. Bei Kenntnis der genetischen Strukturen von Bakterienkulturen kann durch gezielten Eingriff in das Erbgut die Abbaufähigkeit dieser Kulturen für bestimmte Substanzen erhöht werden, was für Aroclor 1260 auch schon gelungen ist (Kopecky, 1983).

6.2.2.2 Anaerober Abbau

Für das Verhalten von PCB spielt der reduktive Abbau eine wichtige Rolle. Messungen der PCB-Muster in anaeroben Sedimenten zeigten eine veränderte Kongeneren-Verteilung gegenüber der Ausgangsmischung (Brown et al., 1984). Während die *meta*- und *para*-chlor-substituierten PCB reduziert wurden, häufen sich die niedrig chlorierten *ortho*-substituierten Biphenyle an. Nachfolgende Laborexperimente von Quensen et al. (1988) bestätigten die Annahme, daß der hier dominierende Mechanismus die reduktive Dechlorierung der PCB ist. Diese Beobachtungen wurden noch in weiteren Labortests nachvollzogen (Abbildung 20).

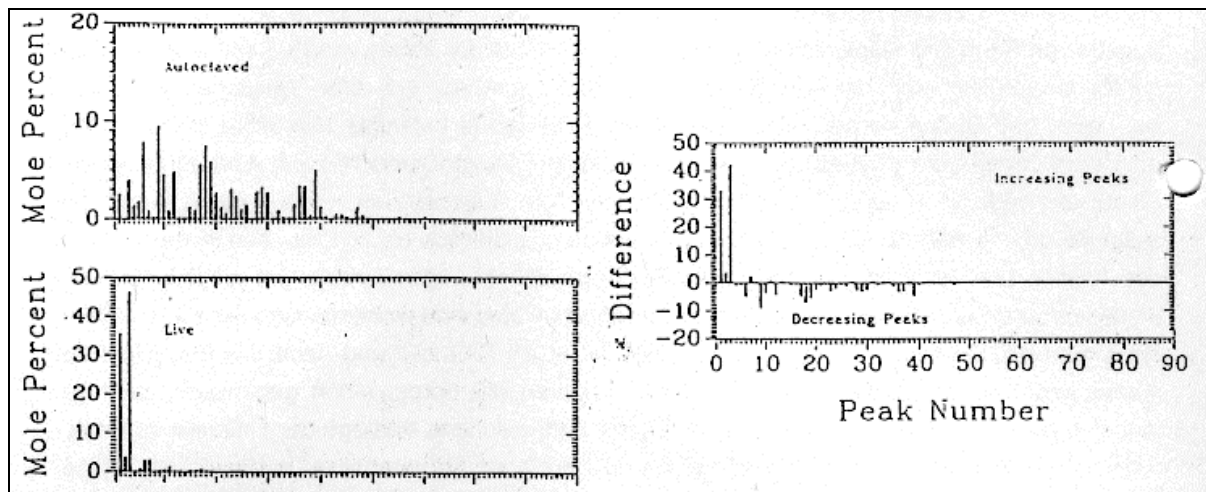


Abb. 20: Transformation von Aroclor 1242 durch Mikroorganismen eines Sediments. Ansteigende Peaknummer bedeutet ansteigenden Chlorierungsgrad.

Chen et al. (1988) weisen jedoch darauf hin, daß *in situ* (im nicht beimpften Sediment) kein Abbau beobachtet wurde und ein signifikanter Abbau nur in Sedimenten erfolgte, die mit bestimmten Kulturen im Labor beimpft wurden.

Im allgemeinen ist die Anzahl der Elektronenakzeptoren der den reduktiven Abbau im anaeroben Milieu limitierende Faktor. Sind Mikroorganismen in der Lage, PCB als terminalen Elektronenakzeptor zu benutzen, besitzen sie einen selektiven Vorteil gegenüber anderen Arten und setzen sich im jeweiligen Milieu durch. Quensen et al. (1988) zeigen in Laborexperimenten, daß die Abbauraten in starkem Maße von der jeweiligen Dosierung an PCB abhängen. Bei einer Konzentration von 700 mg/kg Sediment wird bei Aroclor 1242 eine deutliche Dechlorierung nachgewiesen, während bei 14 mg/kg Sediment keinerlei Abbau beobachtet wird. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist der Einsatz von PCB als Elektronenakzeptor von den jeweiligen Bakterienspezialisten. In diesem Falle stehen sie jedoch mit anderen Bakteriengruppen im Wettstreit um Kohlenstoffquellen. Sind die PCB-Gehalte niedrig, kann sich keine PCB-abbauende Population entwickeln. Unter Umweltbedingungen zeigen sich ähnliche Beobachtungen. Allerdings muß davon ausgegangen werden, daß eventuell ein Transport der entsprechenden Mikroorganismenarten von hoch kontaminierten zu weniger kontaminierten Orten stattfinden kann (Brown et al., 1990).

Eine weitere Erklärung dafür, daß PCB unter anaeroben Bedingungen abgebaut werden können, liegt darin, daß die Abspaltung der PCB zufälligerweise beim Transport von Elektronen

vom Substrat über das mikrobielle Transportsystem zum Akzeptor geschieht. Die Organismen würden in diesem Falle keinen energetischen Gewinn aus dieser Reaktion ziehen (sog. Cometabolismus).

In der Literatur bestehen Hinweise darauf, daß im anaeroben Milieu durch Mikroorganismen katalysierte reduktive Dechlorierungsprozesse stattfinden können (Brown et al., 1987). Durch Chlorabspaltung von Hexa- oder Pentachlorbiphenylen können niedriger chlorierte PCB entstehen, die dann von bereits genannten Bakterien relativ schnell abgebaut werden können. Der Prozeß der reduktiven Dechlorierung dient damit indirekt der Entgiftung höherchlorierter PCB.

Es gibt jedoch auch Bakterien, deren Wachstum durch PCB gehemmt wird. Die Atmungsrate und die Proteinsynthese werden zwar nicht beeinflusst, jedoch werden die Adeninaufnahme und -inkorporation in die DNS und RNS verringert. Die für PCB sensitiven Bakterien sind meist amylolytischer und proteolytischer Natur. Pilze und Hefen dagegen sind PCB gegenüber nur sehr wenig empfindlich.

Der Abbau von PCB durch Mikroorganismen wird neben den Eigenschaften des PCB-Moleküls und der Zahl der Mikroorganismen zusätzlich von Umwelteigenschaften beeinflusst, die teilweise indirekt Einfluß auf die Zusammensetzung der Bakterienpopulationen nehmen. Im einzelnen sind zu nennen (Furukawa, 1986):

Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Wassergehalt, Durchmischungsverhältnisse, Wasserlöslichkeit, Emulsionsbildung, Adsorptionsprozesse, Substratkonzentration, Nährstoffnachlieferung, kompetitive Hemmung durch andere Substrate und Bildung toxischer Metabolite.

Manche Mikroorganismen benötigen eine sogenannte Adaptionphase, um das Substrat verwerten zu können. Der Grund hierfür liegt in der benötigten Zeit zur Synthese der erforderlichen Abbauenzyme, die befähigt sind, PCB derart abzubauen, daß die entstehenden Metabolite in die üblichen metabolischen Abbauewege eingeschleust werden können. Manche Verbindungen werden nur von Mischkulturen abgebaut. Im allgemeinen können Laborergebnisse nicht auf so komplexe geochemische Verhältnisse, wie sie in Mülldeponien auftreten, übertragen werden. Das liegt daran, daß Mischkulturen, wie sie in der Natur auftreten, vielfältigen interspezifischen Wechselwirkungen und metabolischen Hemmungen unterliegen.

Tabelle 42 zeigt die Einflüsse chemischer, physikalischer und biologischer Faktoren und ihre Konsequenzen für den Bioabbau.

Tabelle 42: Einfluß chemischer, physikalischer und biologischer Faktoren auf den Abbau von Xenobiotika (Richards und Shieh, 1986; Pancorbo und Varney, 1986)

Eigenschaften	Wirkung
Molekulargewicht/Größe	Begrenztes aktives Umpflanzen
Polymerisationsfähigkeit	Bedarf von extrazellulären Metabolismen
Aromatisierung	Sauerstoff-verbrauchende Enzyme
Halogenierung	Mangel an dehalogenierenden Enzymen
Löslichkeit	Konkurrierende Teilung
Toxizität	Zerstörung von Zellen und Enzym-Inhibition
Xenobiotische Herkunft	Entwicklung neuer Abbauwege

Physikalische Faktoren und biologische Abbaumöglichkeiten von wichtigen organischen Schadstoffen	
Eigenschaften	Wirkung
Gelöster Sauerstoff	Sauerstoff-sensible und Sauerstoff-verbrauchende Enzyme
Temperatur	Mesophiles Temperaturoptimum
pH-Wert	Enges pH-Optimum
Gelöster Kohlenstoff	Konzentrationsabhängiges Wachstum, komplexe organ. Materie/Schadstoff
Partikel/Oberflächen	Mangel an Substraten
Licht	Photometabolismus
Nährstoffe und Spurenelemente	Eingeschränktes Wachstum und Enzymsynthese

Faktoren, die den biologischen Abbau von organischen Industriechemikalien im wäßrigen Milieu beeinflussen	
Eigenschaften	Wirkung
Löslichkeit der organischen Chemikalie (K_{ow} -Verteilungskoeffizient)	Beeinflußt Verfügbarkeit der abzubauenen Chemikalie
Temperatur	Beeinflußt mikrobiische Wachstumsrate, Kinetik von enzymatischen Reaktionen und Löslichkeit der abzubauenen Chemikalie
Konzentration des gelösten Sauerstoffs	Selektiert mikrobiische Population in Bezug auf die Abbaufähigkeit der Chemikalie (z. B. wird nur aerob, nur anaerob, aerob und anaerob oder überhaupt nicht abgebaut; beeinflusst enzymatischen Abbau vieler organischer Chemikalien)
Konzentration der in Suspension befindlichen Materie	Anteil organischer Substanzen aus der organischen Phase - trotz einer möglichen Stimulierung des Bioabbaus inhibiert die Adsorption i.A. den Bioabbau dadurch, daß die verfügbare Konzentration an der Chemikalie verringert wird
Gelöster organischer Kohlenstoff	Huminsäuren und andere organische Anteile erhöhen die Löslichkeit und Verfügbarkeit organischer Substanzen und erhöhen dadurch den Bioabbau
Geographische Lage und Jahreszeit	Einfluß auf abbauende Mikroorganismen

Faktoren, die den Bioabbau organischer Chemikalien im Boden beeinflussen

Eigenschaften	Wirkung
Sorption Phys.-chem. Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, Dampfdruck, Ladung, Polarität)	Inhibiert den Bioabbau im Allgemeinen Einfluß auf Sorption und Verfügbarkeit und somit den Bioabbau
Konzentration der Substanz	Ansteigende Anfangskonzentration, keine toxischen Wirkungen, verstärken den Bioabbau
Temperatur	Steigende Temperaturen können Bioabbau beschleunigen oder verlangsamen, je nach Auswirkungen auf Wachstum der Mikroorganismen und Enzymkinetik
Druck des Sauerstoffs	Bioabbau kann unter aeroben und/oder anaeroben Bedingungen erfolgen
pH-Wert des Bodens	Steigender pH kann Bioabbau beschleunigen oder verlangsamen durch Einfluß auf Sorption und Enzymkinetik
Bodenfeuchte	Optimaler Wert variiert
Organische Bestandteile im Boden	Allgemein erhöht ein hoher organischer Anteil in mineralischen Böden den Bioabbau durch größere Anzahl vorhandener mikrobieller Populationen
Art des Bodens	Erhöhter Bioabbau in mineralischen Böden gegenüber organischen
Zusatzstoffe im Boden (Dung, Klärschlamm Dünger, organ. Chemikalien)	verstärken oder verlangsamen den Bioabbau
Pflanzen	Verstärkung des Bioabbaus

Laborversuche mit Bodensäulen haben gezeigt, daß Di- und Trichlorbiphenyle bevorzugt an verrotteten Bestandsabfällen angereichert waren. Das 3-Schicht-Tonmineral Illit vermag weniger PCB zu binden als Huminsäuren. Die vergleichsweise feste Bindung der PCB an die organische Substanz des Bodens, zusammen mit der geringen Wasserlöslichkeit, führt dazu, daß sie hauptsächlich in den oberen Schichten gefunden werden. Im Sandboden sind die Verluste durch Abbau und Verlagerung höher als im Lehmboden (BGA, 1983).

Die Abhängigkeit des PCB-Abbaus von den Bodeneigenschaften zeigen, daß in leichtem Sandboden (94% Sand, 1% Schluff, 5% Ton, 0,1% organische Substanz) die besten Abbauraten erzielt wurden: Komponenten mit geringem Chlorgehalt waren vollständig abgebaut; Komponenten mit dem höchsten Chlorgehalt waren auf 82% reduziert. (Im Falle des Verschwindens der niedrigchlorierten Komponenten können Evaporation bzw. Codestillation nicht ausgeschlossen werden; Metaboliten wurden nicht nachgewiesen). In Böden mit relativ hohem Anteil an organischer Substanz (51% Sand, 30% Schluff, 10,8% organische Substanz) war auch nach 12 Monaten noch das Ausgangsmuster des applizierten Aroclor 1254 noch vollständig erhalten (BGA, 1983).

In den USA hat man in Flußsedimenten PCB, v.a. Aroclor 1248, 1254 und 1260, und in Fischen mehr als 5 ppm PCB gefunden. Laborversuche zum Abbau des mit PCB kontaminierten Sediments mit Hilfe von Bodenorganismen ergaben, daß in Gegenwart von Böden ver-

schiedener Herkunft - bis auf eine Ausnahme - 65 bis 90% des Aroclor 1248 innerhalb der ersten 14 Tage abgebaut werden. Dagegen vermochten nur vier der acht Böden Aroclor 1254 in geringerem Maße abzubauen, während Aroclor 1260 überhaupt nicht abgebaut wurde (Hankin und Sawhney, 1984).

Tabelle 43: Mikrobieller Abbau von PCB in Gegenwart von Böden

Bodenart, Herkunft Bodentyp	Aroclor % Abbau 1248	Aroclor % Abbau 1254	Aroclor % Abbau 1260
Feinsandiger Lehm; Tabakfeld Typic Dystrochrept	93	41	0
Stark wasserbeeinflusster Lehm; Mollic Haplaquept	88	0	0
Feinsandiger Lehm; Maisfeld Typic Dystrochrept	98	0	0
Lehmiger Sand; Kiefernwald Typic Udipsamment	57	0	0
Lehmiger Sand; Kiefernwald Oberboden	85	44	0
Schluffiger Lehm; Hartholzwald Lithic Dystrochrept	93	41	0
Schluffiger Lehm; Hartholzwald Oberboden	92	0	0
Feinsandiger Lehm; Apfelplantage Typic Dystrochrept	95	42	0
und PCB-Sediment, sterilisiert	0	0	0

Bodentyp: Nomenklatur nach 7th Approximation

6.2.2.3 Weitere Faktoren, die den anaeroben Abbaus von PCB beeinflussen

Wichtigste Voraussetzung für den Abbau ist die Bioverfügbarkeit der Chemikalien. Im Falle der Adsorption sind die abzubauenen Chemikalien den Mikroorganismen nicht mehr zugänglich. Unterschiede in der Matrix von Sedimenten spielen hierbei eine weniger wichtige Rolle für die Bioverfügbarkeit.

Die zahlreichen Dechlorierungsmuster für PCB, welche in Sedimenten und anderen Orten nachgewiesen wurden, weisen auf die komplexen Vorgänge des Abbaus hin. Es wird davon ausgegangen, daß verschiedene mikrobiologische Populationen für spezifische Dechlorierungen verantwortlich sind (Abbildung 21). So sind bestimmte Populationen eines Sediments eher in der Lage *para*-chlor-substituierte PCB abzubauen als die Populationen eines Vergleichssediments (Quensen III et al., 1990). Chloratome aus *meta*-Positionen werden von sporenbildenden anaeroben Mikroorganismen abgespalten, während *para*-Dechlorierung von weniger gegen Hitze und Ethanol resistenten Arten aktiviert wird (Ye et al., 1992). Eine Isolierung der PCB-dechlorierenden Mikroorganismen ist bisher noch nicht gelungen.

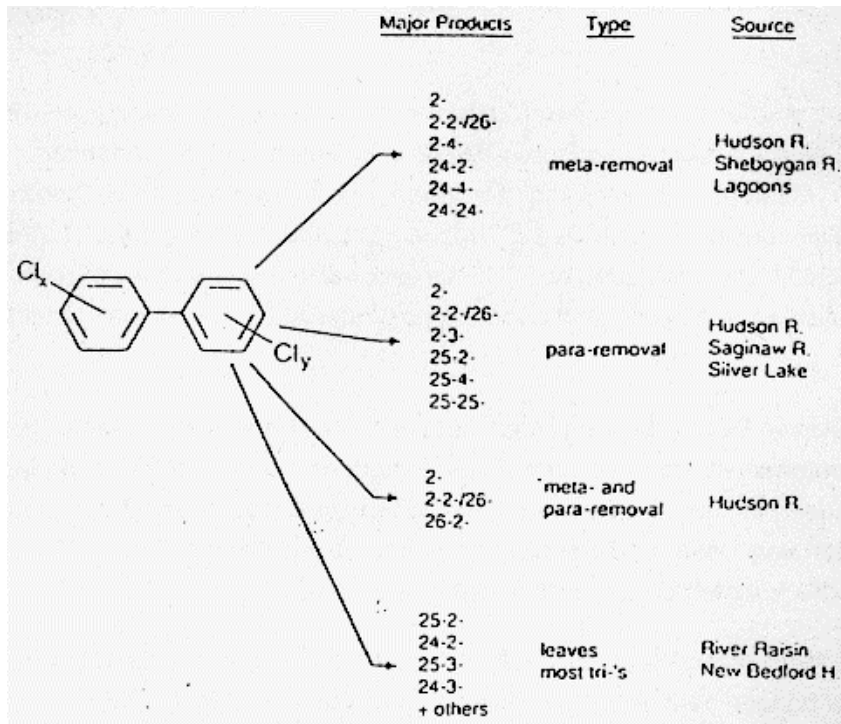


Abb. 21: Verschiedene Muster für die Dehalogenierung von PCB in Abhängigkeit vom Inokulum (Quensen III et al., 1990)

Diese verschiedenen Bakterienpopulationen haben wiederum spezielle Ansprüche an ihre jeweilige Umgebung, die damit den Abbau von PCB indirekt beeinflussen. Generell werden fast ausschließlich Chloratome in *meta*- und/oder *para*-Stellung abgespalten.

Bei Aroclor 1221 werden hauptsächlich Kongenere mit zwei oder drei Chloratomen abgebaut. Der Abbau verhält sich umgekehrt proportional zum Octanol/Wasser-Koeffizienten (Chen et al., 1988). Mit steigendem Chlorierungsgrad nimmt also die Rate und das Ausmaß des reduktiven Abbaus ab. Dies zeigt sich vor allem für Aroclor 1260.

Das weitere Verhalten der *ortho*-substituierten PCB unter anaeroben Verhältnissen über lange Zeiträume gesehen, ist unklar. Möglich ist eine weitere Abspaltung von Chloratomen aber auch das endgültige Abbrechen dieses Prozesses auf dieser Ebene.

Eine vollständige Mineralisierung wurde für 2-, 3-, und 4-Monochlorbiphenyle gemessen, wobei die CO₂-Produktion für 2-Monochlorbiphenyl mit 8 % am höchsten war. 4-Monochlorbiphenyl zeigt die höchste Persistenz innerhalb der einfach chlorierten Verbindungen (Chen et al., 1988).

Bisher ist die reduktive Dechlorierung von PCB nur unter methanogenen Bedingungen im Sediment beobachtet worden. Bei Anwesenheit von Sulfat ist dieses vermutlich der terminale Endelektronenakzeptor, so daß hier eine anaerobe Dehalogenierung nur unter speziellen Bedingungen stattfinden kann. Auch höhere Konzentrationen an Schwermetallen und Mineralölen sind vermutlich ein Grund für die Hemmung eines reduktiven Abbaus, weil diese zusätzlich toxisch wirken.

Sind Sedimente bereits über einen längeren Zeitraum mit bestimmtem technischen PCB-Gemischen kontaminiert, sind die Mikroorganismen bereits auf diese Gemische adaptiert. Dies zeigt sich daran, daß in derartigen Sedimenten der Abbau des jeweiligen PCB-Gemisches (z.B. Aroclor 1242) schneller vonstatten geht, als bei Zugabe eines anderen Aroclors (z.B. Aroclor 1260) (Quensen III et al., 1990). Die Benutzung der PCB als terminalen Endelektronenakzeptor bedeutet für diese Mikroorganismen in Abwesenheit anderer geeigneter Akzeptoren einen Selektionsvorteil (Brown et al., 1987).

Der Prozeß der reduktiven Dechlorierung verläuft langsam. Im Labor wurden Halbwertszeiten von Wochen bis Monaten ermittelt, während unter Feldbedingungen sich Zeiträume von Monaten bis einigen Jahren ergaben. In Laborexperimenten, bei denen zusätzlich Substrat zugegeben wurde, wurde eine Reduktion von Hexa- und Pentachlorbiphenylen um bis zu 80 % und für Tetrachlorbiphenyle um bis zu 70 % innerhalb von 22 Wochen gemessen.

Die Effekte verschiedener organischer Substrate auf die Rate und das Ausmaß des PCB-Abbaus im anaeroben Milieu hängen vom jeweiligen Substrat ab (Nies und Vogel, 1990). Allgemein verläuft bei Zugabe von Substrat die Dechlorierung beschleunigt ab. Die PCB-Muster sind in etwa unabhängig vom jeweiligen Substrat, während das Ausmaß und die Rate im Zusammenhang mit dem jeweiligen Substrat stehen. In natürlicher Umgebung stammen die organischen Substanzen hauptsächlich vom Abbau des Detritus.

Der Prozeß der reduktiven Chlorabspaltung erfordert einen Elektronendonator, wobei Elektronen vom Substrat (= Elektronendonator) über das System "Mikroorganismus" zum PCB transportiert werden. Das Substrat stellt also hierbei den Elektronendonator dar, während die PCB als terminale Endelektronenakzeptoren fungieren. Die Effektivität der Substrate bei der Induktion der reduktiven Dechlorierung variiert. Für dieses Phänomen sind drei mögliche Erklärungen anzuführen:

- Die Anreicherung eines gewissen Substrats kann nur von bestimmten Organismen, welche PCB abbauen, genutzt werden, während die Anwesenheit eines anderen Substrats von denselben Mikroorganismen nicht registriert wird.
- Die Unterschiede stehen im Zusammenhang mit den thermodynamischen Verhältnissen des Elektronendonator-PCB-Redoxpaares.
- Die Dechlorierung ist als ein Detoxifikationsprozeß zu verstehen.

Generell betrachtet bedeutet die anaerobe Dehalogenierung also eine wichtige Reaktion zur Detoxifizierung, da besonders die Kongenere mit toxischem Potential abgebaut werden. Zudem ist dieser Prozeß die einzig bekannte Art des Bioabbaus bezüglich des Abbaus von hoch chlorierten PCB. Interessante Ansätze in Bezug auf die Sanierung von PCB-Schadensfällen ergeben sich hierbei bei der Kombination von anaerobem mit aerobem Abbau. Untersuchungen mit kontaminiertem Sediment zeigten, daß unter anaeroben Bedingungen wie erwartet, die Konzentrationen an Tri-, Tetra-, Penta-, und Hexachlorbiphenylen abnehmen, während die Mono- und Dichlorbiphenylkonzentrationen ansteigen. Unter den darauffolgenden aeroben Bedingungen werden auch diese Kongenere abgebaut. Nach dieser Behandlung werden noch 43 % von ursprünglich 300 mg PCB/kg Boden gemessen. Diese *in situ* Mineralisierung kann noch durch Zugabe von Substrat (z.B. Methanol) im anaeroben Milieu und Wasserstoffperoxid und Methanol im aeroben Milieu vervollständigt werden.

6.3 Bewertungskonzept für Umweltchemikalien

In die Bewertung chemischer Bodenbelastungen gehen eine Vielzahl von Faktoren ein, welche in Abbildung 22 in ihrem Wirkungsgefüge dargestellt sind.

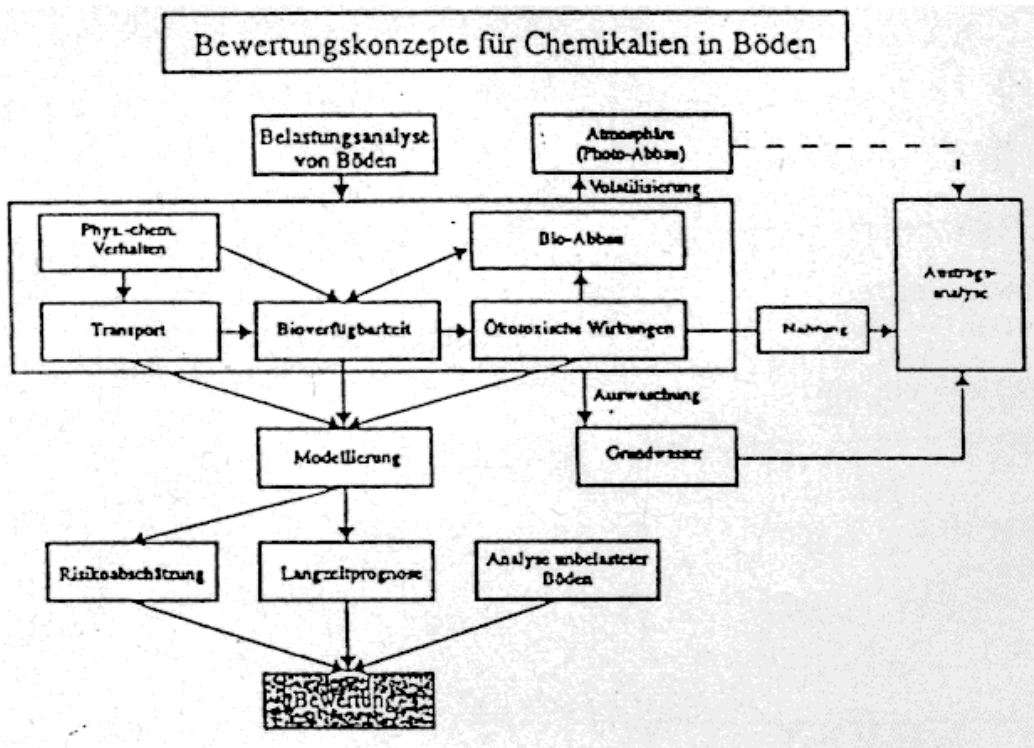


Abb. 22: Bewertungskonzepte für Chemikalien in Böden (Kettrup, 1992)

Bei der Beschreibung des Transportverhaltens der PCB im Grundwasser sowohl in der gesättigten als auch in der ungesättigten Zone muß im besonderen zwischen verschiedenen Phasen unterschieden werden. PCB treten als nicht mit Wasser mischbare, technische Gemische auf.

Allgemein können organische Flüssigkeiten, unterschieden werden in:

1. Nicht-wasserlösliche Phasen mit geringerer Dichte als Wasser,
2. Nicht-wasserlösliche Phase mit höherer Dichte,
3. Mischbare Phasen mit geringerer Dichte,
4. Mischbare Phasen mit höherer Dichte.

PCB werden im allgemeinen der zweiten Kategorie zugeordnet. Allerdings können PCB auch in Mineralölen auftreten, so daß dann die Beschreibung des Verhaltens unter der Kategorie 1 erfolgen muß.

Gelangen nun PCB als nicht-wasserlösliche Phase mit höherer Dichte in das Kompartiment Boden, so erfolgt zur umfassenden Beschreibung eine weitere Aufteilung der Transportphänomene:

Transport in:

- Ungesättigter Zone: Nicht-mischbare Phase, Wasserphase, Gasphase.

- Gesättigter Zone: Nicht-mischbare Phase, Wasserphase.

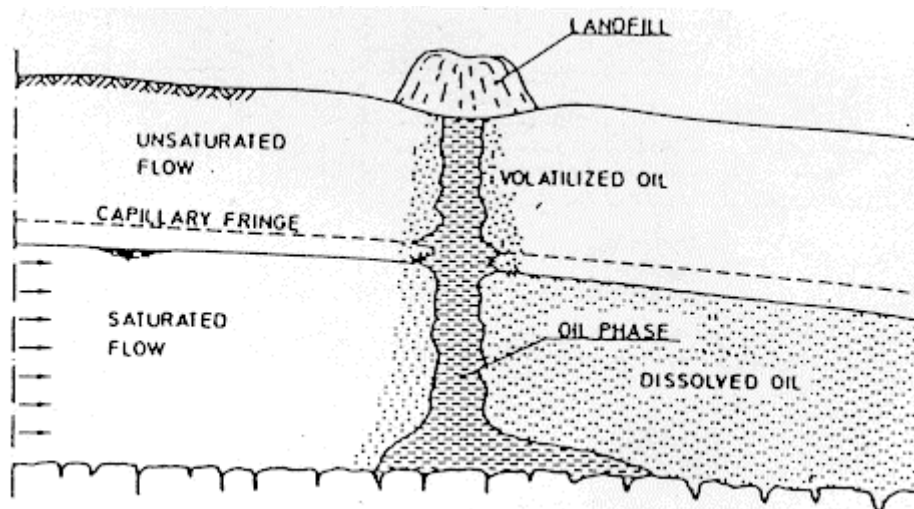


Abb. 23: Verhalten einer nicht mischbaren Flüssigkeit mit hoher Dichte im Boden

Je nach Vorkommen der PCB treten völlig unterschiedliche Transportcharakteristika auf. Somit ergibt sich das Problem eines typischen Mehrphasentransports.

Das Leaching von PCB von Bodensäulen durch perkolierendes Wasser ist, wie Laborexperimente zeigen, minimal. Scharpenseel et al. (1978) stellen einen maximalen Anteil von 0,73% (30,3% zweifach- und 69,7% dreifach-chlorierte Kongenere) des gesamten PCB fest, welcher bei 1700 mm Gesamtniederschlag vom Bodenmaterial desorbiert wird. Im Falle des Aroclor 1016 werden nur die niedrig chlorierten PCB wieder remobilisiert (Tucker et al. 1975). Bei Verwendung zweier Böden mit demselben C_{org} -Gehalt (1%), aber verschiedenen Tongehalten (5,5% bzw. 9,6%) verringert sich der Anteil des Aroclor 1016, der im Eluat gemessen wird, beim höheren Tongehalt (Tucker et al., 1975). In Gegenwart von organischer Substanz im Säulenmaterial finden sich die PCB bevorzugt an dieser adsorbiert (Scharpenseel et al., 1978). Bei Versuchen mit halbtechnischen Langsamsandfiltern, bestehend aus einem Kiesvorfilter mit darauffolgendem Sandfilter, wurden 99% eines PCB-Gemisches (Clophen A30) im Filter zurückgehalten. PCB mit höheren Chlorgehalten werden im Kies herausgefiltert, der Sand sorbiert PCB mit mittleren Chlorgehalten, während sich im Sandfilterablauf hauptsächlich Di- und Trichlorbiphenyle finden. Wie korrespondierende Laborversuche zeigen, ist das Rückhaltevermögen für Di- und Trichlorbiphenyle an reinem Kies und Sand sehr gering (0,001 %). Wesentlich für die Adsorption der halbtechnischen Langsamsandfilter ist hier der biologische Bewuchs auf den Filtern und damit die Anwesenheit von organischer Substanz (Zullei, 1976). Sequentielles Leaching führt dazu, daß die Menge der mobilisierten PCB abnimmt (Farquhar et al., 1979).

6.3.1 Verhalten von PCB in der Gasphase

Die Möglichkeit des Transportes in der Gasphase der Bodenluft ist vor allem für die niedrigchlorierten PCB-Kongenere mit relativ hohem Dampfdruck relevant. Bei Unfällen ist dann

mit einem signifikanten Übergang dieser PCB aus der Ölphase in die Gasphase zu rechnen. Bei Langzeitkontaminationen ist der Prozeß der Ausgasung bereits abgeschlossen. Die Konzentration der flüchtigeren Komponenten hat abgenommen und es verbleiben nur die Kongenere, die aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften geringe Neigung zeigen, in die Gasphase überzugehen, in der flüssigen Phase.

6.3.2 Verhalten von PCB im Wasser

Das Transportverhalten von PCB, die im gelöstem Zustand vorliegen, wird über folgende Prozesse, die auch allgemein für den Schadstofftransport von lipophilen Umweltchemikalien im wäßrigen Medium relevant sind, beschrieben (Tabelle 44 und Abbildungen 24 und 25):

Tabelle 44: Transportprozesse und mathematische Beschreibung

Prozeß	Mathematische Beschreibung
Advektion/Konvektion:	Darcy-Gleichung
Hydrodynamische Dispersion:	Dispersionskoeffizient D
Adsorption/Desorption:	Adsorptionskoeffizient K_d (im Falle des Gleichgewichtes)
Chemische und biochemische Transformationsprozesse	Abbauraten und Geschwindigkeitskonstanten
Evaporation/Transport in der Gasphase	Henry-Konstante H
Bioturbation (z.B. durch Regenwurmröhren)	--

<u>Transformationsprozesse</u>	<u>Transportprozesse</u>
Photolyse	Drift (D)
Sorption/Desorption	Einwaschung (E)
Chemische Transformation und Akkumulation	Volatilisierung (V)
Biotische Transformation und Akkumulation	Oberflächenabfluß (OA) (Erosion)
	Ausblasung (W) (Erosion)
	Auswaschung (A)
	Konvektion
	Advektion
	Diffusion
	Dispersion

Abb.24: Prozesse, die das Transportverhalten von Chemikalien im Boden bestimmen (Beese, 1992)

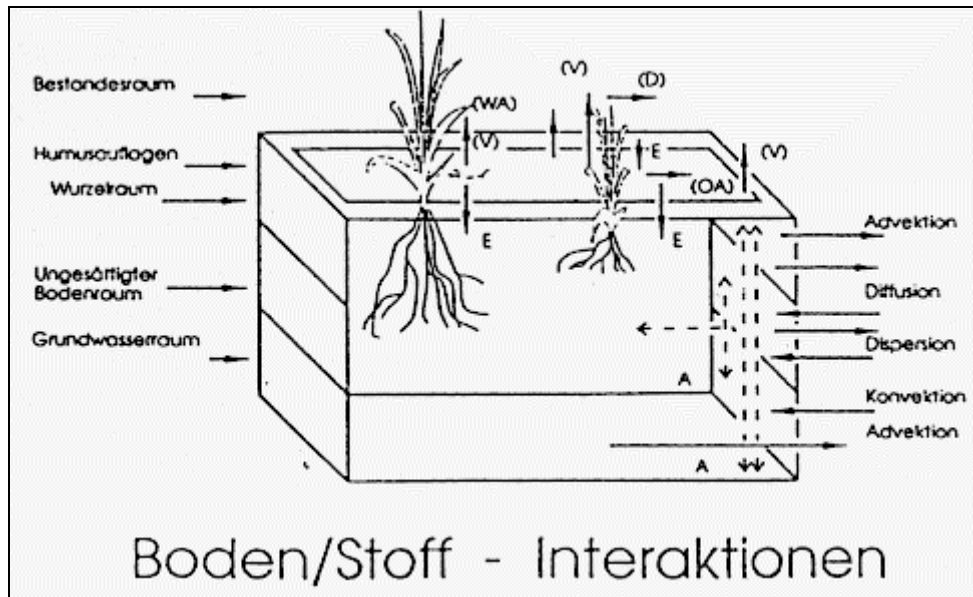


Abb.25: Wechselwirkungen zwischen Boden und chemischer Verbindung (Bailey, 1990)

6.3.3 Sorptionsprozesse

Wechselwirkungen zwischen einer festen Phase und einer chemischen Verbindungen werden allgemein als Sorption bezeichnet. Von Adsorption spricht man bei einer zweidimensionalen Matrixoberfläche, während Absorption die Prozesse an einer dreidimensionalen Matrix beschreibt. Bei allen diesen Vorgängen kann die Chemikalie entweder gasförmig, gelöst oder mit Partikeln assoziiert vorliegen. Die einfachste allgemeine mathematische Formulierung lautet:

$$C_S = K * C_W$$

C_S : sorbierte Konzentration

K : Proportionalitätsfaktor (Freundlich-Konstante)

C_W : Gleichgewichtskonzentration der Chemikalie in Lösung

Der Proportionalitätsfaktor K kann bei gegebener Konzentration der Lösung in das Verhältnis der sorbierten (C_S) zur gelösten (C_W) Substanzkonzentration (im thermodynamischen Gleichgewicht) umgewandelt werden.

$$K_d = C_S/C_W$$

K_d kann daher auch als Verteilungsgleichgewicht einer Substanz zwischen einer festen und einer flüssigen Phase interpretiert werden.

Durch die Sorption an die Matrix findet ein gegenüber der Abstandsgeschwindigkeit der flüssigen Phase verzögerter Transport der Substanz statt. Dieses Phänomen wird als Retardation bezeichnet und kann mathematisch aus K_d abgeleitet werden, wenn zusätzlich das Gesamtvolumen der flüssigen und der festen Phase mit berücksichtigt wird (siehe auch Abschnitt 6.3.3.5). Eine ausführliche Darstellung des Sorptionskonzepts, einschließlich der beschriebenen Modifikationen, findet sich z.B. bei Schwarzenbach et al. (1992).

Die experimentelle Bestimmung der Sorptionsverhältnisse mit Hilfe von Bodensäulen erfordert im Gegensatz zur Batchmethode mehr Aufwand und mehr Erfahrung; gegenüber den oben erwähnten Einschränkungen des Retardierungskonzeptes liefert diese Methode jedoch aussagefähigere Ergebnisse. Die Durchführung dieser Versuche erfolgt mit Hilfe von Säulen, die mit einer bestimmten Menge an Bodenmaterial gefüllt werden (ca. 30 cm). Die gelösten Substanzen werden mit dem Lösungsmittel (meist Wasser) mit einer definierten Fließrate auf eine Säule aufgegeben. Im Eluat werden die Konzentrationen der Substanzen kontinuierlich gemessen, bis diese konstant bleiben. Zur Desorptionsmessung wird reines Wasser aufgegeben und wiederum die Konzentrationen im Eluat bestimmt. Die Werte werden graphisch gegen die Zeit bzw. die durchflossenen Porenvolumina aufgetragen. Diese Graphen ergeben die Durchbruchkurven, auch BTC-Kurven (Break-Through-Curves) genannt.

Es besteht die Möglichkeit, daß die Bodensäulen in Verbindung mit HPLC angewendet werden (Goss und Schramm, 1991). Hierbei wird die normale HPLC-Säule durch eine mit Boden gefüllte Edelstahlsäule ersetzt. Durch die Pumpe wird ein konstanter Durchfluß Q gewährleistet. Stahlfritten in den Säulenköpfen sorgen dafür, daß die mobile Phase gleichmäßig auf den Säulenanfang auftrifft und kein Konzentrationsgradient senkrecht zur Säule entsteht.

Die unter Punkt 3) beschriebenen Nicht-Gleichgewichtszustände äußern sich bei Bodensäulenversuchen dadurch, daß die Durchbruchkurven asymmetrisch verlaufen: der erste Durchbruch der Chemikalie erscheint früher, die Zeit bis zum völligen Durchbruch verlängert sich, ebenso verzögert sich die Desorption. Diese Verbreiterung der Kurve wird als "Tailing" bezeichnet (Abbildung 26).

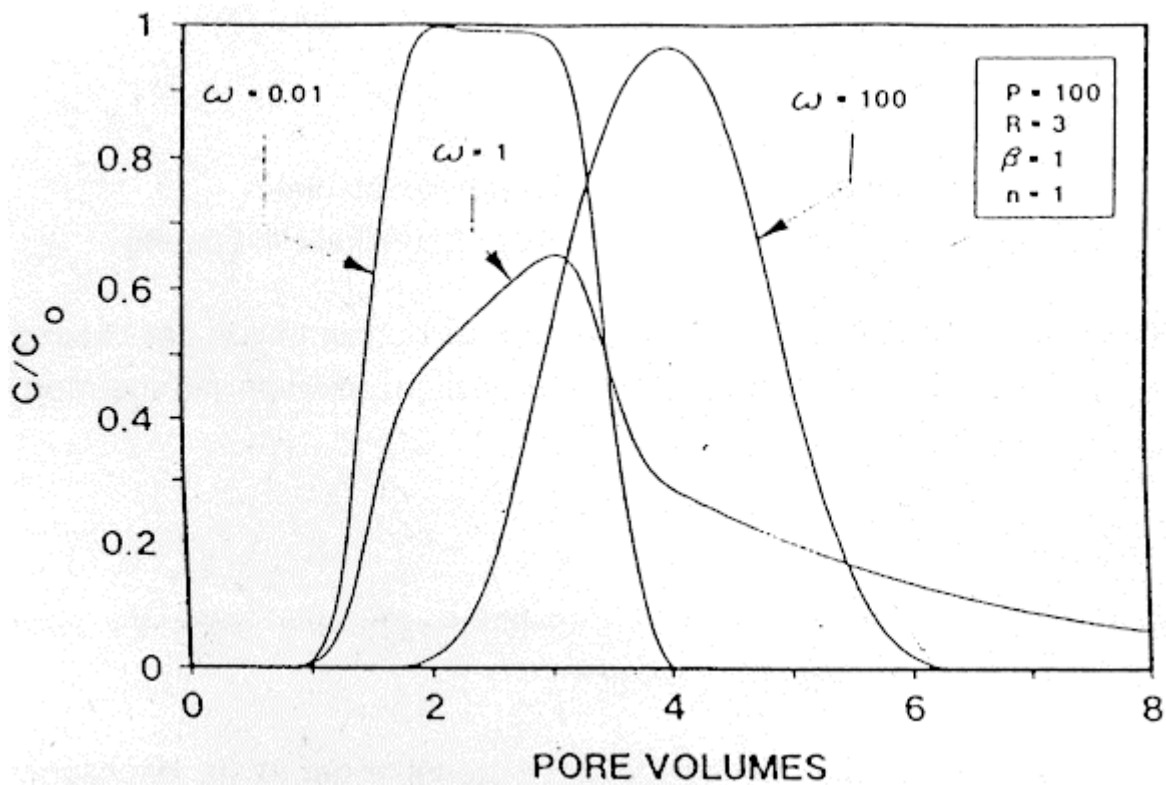


Abb. 26: Durchbruchkurven im Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtszustand (Brusseau und Rao, 1989)

$\overline{\omega}$: dimensionsloser Massentransferkoeffizient für ein physikalisches Massentransfermodell
($\overline{\omega} = k L/v$)

k: Sorptionsrate (s^{-1})

L: Länge der Säule (cm)

v: Porenwassergeschwindigkeit (cm/s)

Mit kleiner werdendem Wert $\overline{\omega}$ verstärkt sich der Ungleichgewichtszustand.

6.3.3.1 Einschränkungen der idealen Bedingungen des Sorptionskonzeptes

Eine ganze Reihe von Umweltfaktoren führen dazu, daß die vereinfachten Modellvorstellungen über Sorptionsprozesse die tatsächlichen Verhältnisse nicht exakt beschreiben können. Für eine differenzierte Betrachtung sind daher von Fall zu Fall Einschränkungen des idealen Sorptionskonzeptes erforderlich. Während einige der nachfolgend aufgeführten Effekte mathematisch und chemisch relativ präzise erfaßt werden können (z.B. nichtlineares Verhalten, Hysterese), sind andere Einflüsse (z.B. Kolloide, Co-Solventien) bisher nur sehr wenig untersucht. Im einzelnen müssen betrachtet werden:

- Nichtlineare Adsorption,
- Adsorptions-/Desorptionshysterese,
- Kinetisch kontrollierte Adsorption/Desorption,
- Einfluß von Kolloiden und Cosolventien,
- Zusätzliche Effekte (Inhomogenität, Anisotropie, Wassergehalt, etc.)

6.3.3.2 Nichtlineare Adsorption

Die nichtlineare Adsorption wird durch die Einführung eines Exponenten n, der die Nichtlinearität der Sorption berücksichtigt, in die allgemeine Sorptions-Beziehung beschrieben. Somit ergibt sich die modifizierte Gleichung:

$$C_S = K * C^n$$

- n: Exponent zur Beschreibung der Nichtlinearität
- n<1: bei zunehmender Substanzkonzentration tritt eine Verknappung der Sorptionsstellen bis zur Sättigung der Matrix ein;
- n=1: linearer Fall; die Affinität der Chemikalie zur Matrix ist unabhängig von der Substanzkonzentration (keine Sättigungskonzentration vorhanden);
- n>1: Sorption der Chemikalie an die Matrix führt durch Veränderung der Oberfläche zu einer verstärkten Sorption, z.B. durch die Bildung von sog. "coatings" bei oberflächenaktiven Substanzen wie Detergentien.

Abbildung 27 stellt die drei Fälle dar, die sich für den Exponent n ergeben können.

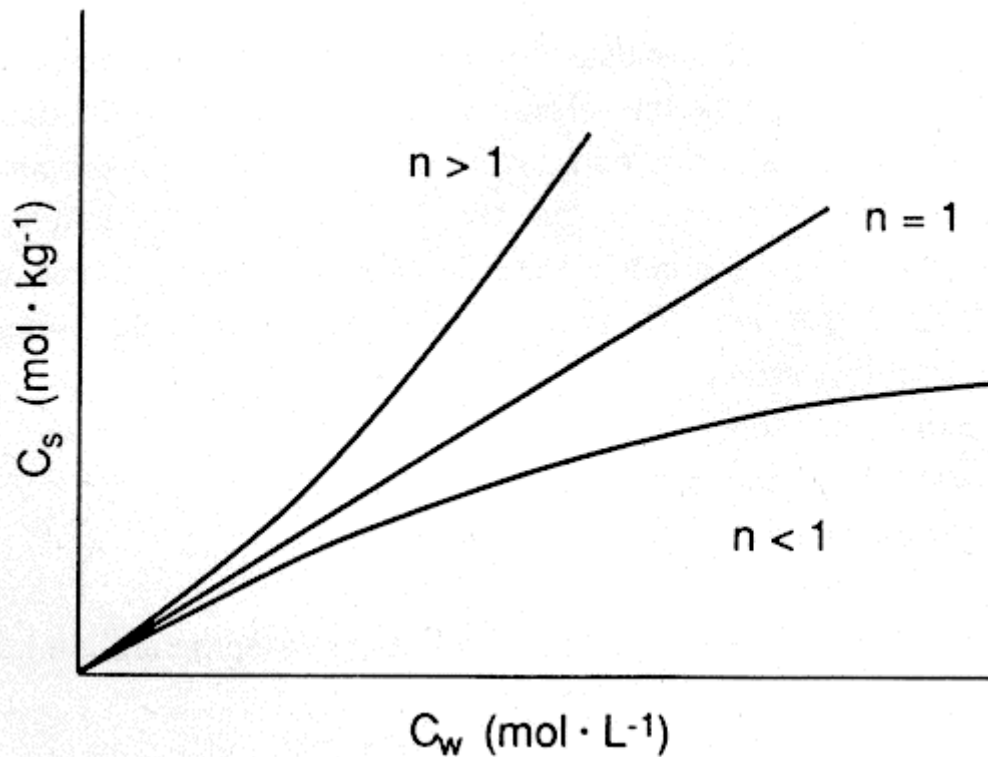


Abb. 27: Sorptions-Isothermen in Abhängigkeit von der Nichtlinearität bzw. Linearität des Sorptionsprozesses (Schwarzenbach et al. 1992)

Nichtlineare Adsorption tritt unter zwei Bedingungen auf:

1. Die Konzentrationen der gelösten Komponenten sind so hoch, daß die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr konstant bleiben und sich verändern. Solange die Aktivitätskoeffizienten konstant sind, bleiben die Verteilungsmechanismen unabhängig von der Konzentration; dies bedeutet, daß auch die Sorptionskonstanten in diesem Falle konstant bleiben. Verändern sich jedoch die Aktivitätskoeffizienten, werden auch die Sorptionskonstanten verändert.

Bis zu Konzentrationen unter $0,056 \text{ mol/l}$ für sind Lösungen halogenierten Kohlenwasserstoffen genügend verdünnt, um keine Änderung der Aktivitätskoeffizienten hervorzurufen (Munz und Roberts, 1986). Aufgrund derartiger Konzentrationsbereiche ist für die dispergierte PCB-Fahne nicht von nichtlinearen Bedingungen auszugehen. Wichtig wird dieser Aspekt bei der Betrachtung von Kontaminationen im g/l -Bereich, wie also z.B. bei Leckagen von Transformatoren.

2. Sobald weitere Mechanismen als die hydrophobe Bindung auftreten, kann ebenfalls eine Nichtlinearität von Adsorptionsphänomenen auftreten.

Weitere Sorptionsmechanismen außer der hydrophoben Bindung sind vor allem für ionische und stark polare Substanzen relevant. Diese Reaktionen an spezifischen Stellen des Adsorbers sind gegenüber Einflüssen, die die Oberfläche des Adsorbers betreffen, sehr empfindlich. Lipophile Stoffe, wie die PCB sind hiervon jedoch nicht betroffen.

6.3.3.3 Adsorptions-/Desorptionshysterese

Hysterese bei der Sorption ist das Auftreten sich nicht entsprechender Ad-/Desorptions-Isothermen (Abbildung 28).

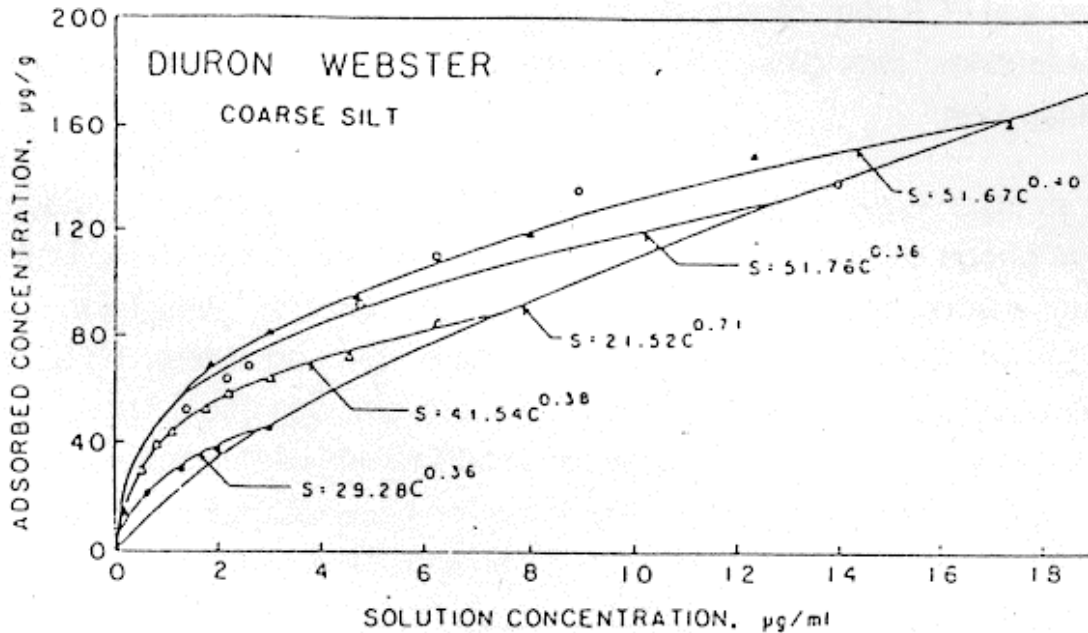


Abb. 28: Beispiel für Hysterese-Effekte bei der Sorption. Adsorption-Desorptions-Isotherme für die Sorption von Diuron (Rao et al., 1984)

Echte Hysterese ("true hysteresis") findet in folgenden Fällen statt:

- Nach der Adsorption treten chemische und biologische Reaktionen auf, die die Desorption verzögern oder verhindern (so z.B. eine Inkorporation der Chemikalien in Mikroorganismen).
- Unterschiedliche Bindungsstärken führen ebenfalls zu Hysterese. Beobachtungen bezüglich der Ad-/Desorption von Hexachlorbiphenyl an Sediment, werden durch die unterschiedliche Bindung der Substanz an organische und anorganische Bestandteile des Sediments erklärt (Horzempa und DiToro, 1983).
- Vorgänge physikalischer Art, wie das Einschließen einer Chemikalie (Siebeffekt) in die poröse organische Matrix oder in die innere Struktur der Mineralpartikel, etc., führen zu irreversiblen Bindungen.

Für Hystereseerscheinungen sind zum Teil aber auch methodische Fehler verantwortlich, die derartige Effekte vortäuschen können (apparent hysteresis). Die Miteinbeziehung der Hysterese in Modelle ist hinsichtlich der Bedeutung dieses Prozesses im Vergleich zu Ungleichgewichtszuständen nicht zu empfehlen. Berechnungen zeigen, daß die Resultate in den meisten Fällen von Hystereseeffekten nicht verändert werden (van Genuchten et al., 1977).

6.3.3.4 Kinetisch kontrollierte Adsorption/Desorption

Die Frage der Kinetik sowie der Reversibilität bei Sorptionsprozessen hydrophober organischer Stoffe wie den PCB wird zur Zeit stark diskutiert. Wie Sklarew und Girvin (1987) ausführen, wurden oft schnelle Gleichgewichtseinstellungen bei der Ermittlung der Adsorption in Batchversuchen von PCB gemessen (3-24 Stunden). Dasselbe Verhalten findet sich auch bei der Desorption. Allerdings kann diese unvollständig sein, was zu den unter Punkt 2) erläuterten Hystereseeffekten führt.

Unter Einsatz diverser experimenteller Ansätze konnte allerdings gezeigt werden, daß für verschiedene hydrophobe organische Chemikalien sowohl die Ad-, als auch die Desorption in zwei Phasen getrennt werden muß: Eine anfängliche schnelle Sorption, gefolgt von einer langsamen Komponente der Ad-/Desorption (Karickhoff 1984; Karickhoff und Morris, 1985) (Abbildung 29). Das wahre thermodynamische Gleichgewicht ist erst erreicht, wenn beide Sorptionsprozesse abgelaufen sind. Je nach K_{ow} -Wert der Substanz umfaßt die Kinetik für den schnellen Teil wenige Minuten bis einige Stunden, während der langsame Teil einen Zeitraum von Wochen bis Monate umschließt. Unter diesen Gesichtspunkten ist es wahrscheinlich, daß die unter Punkt 2) erläuterte Irreversibilität des Sorptionsprozesses lediglich aufgrund des zu kurz bemessenen Zeitrahmens entstanden ist.

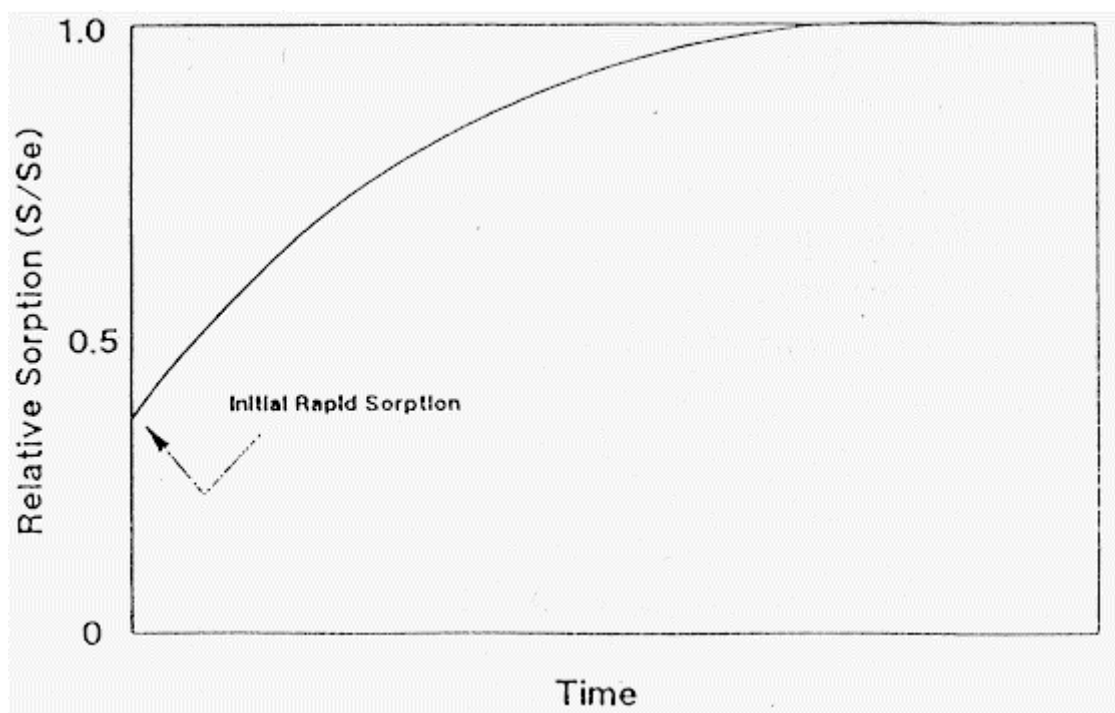


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf der Adsorption (Brusseau und Rao, 1989)

Brusseau und Rao (1989) beschreiben für hydrophobe Substanzen zwei wesentliche Prozesse, die für die kinetisch kontrollierte Sorption in Frage kommen:

- Das sogenannte physikalische Nicht-Gleichgewicht ("physical nonequilibrium") beruht darauf, daß gelöste Substanzen, die in der "immobilen" Region des Bodens festliegen (z.B. in "dead-end Poren", Wasser innerhalb der Aggregate, adsorbiertes Wasser), am Transport der "mobilen" Region lediglich über Diffusion teilnehmen. Diese

Substanzen gehen damit der Sorption für einen gewissen Zeitraum verloren. Die Kinetik der Adsorption wird somit über die Diffusionskinetik reguliert.

- Das zweite Modell bezieht sich auf die Möglichkeit des Transports der Stoffe in das Sorbens, woraus sich andere Massentransfer-Widerstände ergeben als im ersten Fall. In Abhängigkeit vom Sorbens wird zwischen Diffusion in Mineralpartikel und Diffusion in organische Substanz (IOMD, Intra Organic Matter Diffusion) unterschieden, wobei letztere angesichts der höheren Affinität von hydrophoben Chemikalien gegenüber der organischen Substanz als die hauptsächliche Reaktion zu sehen ist.

Die praktische Bedeutung der kinetisch kontrollierten Adsorption/Desorption hinsichtlich von Mülldeponien beruht hauptsächlich auf zwei Vorgängen: Zum einen impliziert ein Nicht-Gleichgewicht einen früheren Durchbruch der Stoffe ins Grundwasser bzw. ein schnelleres Vordringen der Umweltchemikalien im Grundwasser. Zum anderen nimmt die Zeit bis zur kompletten Desorption der Substanzen zu, was gerade bei Sanierungen eine große Rolle spielen dürfte. Bei Grundwasserverschmutzungen muß davon ausgegangen werden, daß Kontaminationsquellen über einen längeren Zeitraum bestehen als unter Gleichgewichtsbedingungen angenommen wird. Diese Phänomene werden im Labormaßstab durch asymmetrische Durchbruchkurven wiedergegeben. Die Ausprägung des Nicht-Gleichgewichtes nimmt bei langanhaltendem Austritt von PCB jedoch ab (Valocchi, 1985). Folglich kann bei Langzeit-Kontaminationen, wie sie Deponien jeglicher Art darstellen, von kinetisch kontrollierten Sorptionsprozessen abgesehen werden (Verwendung des konventionellen Advektions-Dispersions-Modells). Kurzzeit-Ereignisse, wie Unfälle mit Chemikalien oder leckende Deponien, erfordern jedoch, daß die Möglichkeit des Nicht-Gleichgewichtszustandes mit in die Berechnungen einbezogen werden.

Säulenversuche mit Bodenmaterial mit geringem C_{org} -Gehalt (unter 0,1 %), ergaben bei fünf verschiedenen Materialien eines Grundwasserleiters für fünf repräsentative organische Substanzen ein ähnliches Verhalten bezüglich der Einstellung des Nicht-Gleichgewichtes. Offensichtlich ist der Einfluß des Sorbensmaterials gering (Brusseau und Reid, 1991).

Sandboden mit C_{org} -Gehalten um 0,2 % bestimmt die Adsorptionskinetik zweier Herbizide über IOMD; nach der Reduzierung des C_{org} -Gehaltes durch Wasserstoffperoxid kann kein Nicht-Gleichgewichtszustand über die Durchbruchkurven festgestellt werden (Nkedi-Kizza et al., 1989).

Moleküle mit komplexen Strukturen, wie z.B. einige Pestizide, werden in der Diffusion in die bzw. aus den organischen Komplexen behindert, was in kleineren Adsorptionsraten resultiert (Brusseau und Rao, 1991).

Die Säulenversuche zeigen in vielen Fällen Ungleichgewichte bezüglich des Sorptionsverhaltens verschiedener organischer Schadstoffe. Inwiefern die verschiedenen Prozesse, die zu Ungleichgewichten führen, auch bei PCB eine Rolle spielen, muß mit dem jeweiligen Bodenmaterial ermittelt werden.

6.3.3.5 Einfluß von Kolloiden und Cosolventien

Unter Kolloiden sind Partikel mit einem Durchmesser unter 10 µm zu verstehen. Kolloide in der Bodenlösung, als auch im Grundwasser können einen wesentlichen Einfluß auf das Transportverhalten von Substanzen ausüben (McCarthy und Zachara, 1989). Sie beinhalten eine Vielzahl verschiedener organischer und anorganischer Komponenten; das Spektrum reicht hierbei von Makromolekülen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC, Dissolved Organic Carbon) über "Biokolloide" (Mikroorganismen), mineralische Fällungsprodukte (z.B. Eisen- und Aluminiumoxide bzw. -hydroxide), Verwitterungsprodukte bis zu Gesteins- und Mineralfragmenten. Bei Bildung einer kolloidalen Suspension im Porenwasser fungieren diese Kolloide als dritte Phase bezüglich der Sorption, neben den Phasen Lösungsmittel und immobile feste Sorbentien. Bleiben nun die Kolloide in Suspension, d.h. sie werden mit dem Transportmedium advektiv weiter befördert, werden auch die an diesen Kolloiden sorbierten Stoffe mittransportiert, die Transportrate der Substanz erhöht sich. Dieser Vorgang ist unter anderem davon abhängig, ob das durchströmte Medium eine Filterwirkung gegenüber den Kolloiden ausübt. Im Falle des DOC wird davon nicht ausgegangen.

Allgemein wird Kolloidtransport in folgenden Fällen relevant bei:

- starker Affinität der Schadstoffe gegenüber den Kolloiden,
- hohem DOC-Gehalt,
- Aquiferen mit hoher Porosität, Rissen, Klüften, d.h. hohen Fließraten des Transportmediums,
- hydrochemischen Bedingungen, welche die Produktion und Mobilität der Kolloide fördert.

Zur Beschreibung dieses Zustandes wird ein sogenanntes Drei-Phasen-Modell eingeführt, welches einen modifizierten Verteilungskoeffizienten (K_{app}) benutzt:

$$K_d = C_S / C_{aq}$$

$$K_{app} = C_S / (C_{aq} + C_{DOC}[DOC])$$

$$K_{app} = K_d / (1 + K_{DOC}[DOC])$$

$$R = 1 + (\rho K_{app} / \theta)$$

$$R = 1 + (\rho / \theta) (K_d / (1 + K_{DOC}[DOC]))$$

K_d : Gleichgewichts-Adsorptionskoeffizient Bodenmatrix/Wasser

C_S : Sorbierte Menge pro Adsorbereinheit

C_{aq} : Konzentration der Substanz im Wasser

C_{DOC} : Konzentration der Substanz an DOC

K_{DOC} : Adsorptionskoeffizient DOC/Wasser (Gleichgewichtszustand)

R : Retardationsfaktor

ρ : Lagerungsdichte

θ : Wassergehalt (volumetrisch)

Der modifizierte Retardationsfaktor wird in die Advektions-Dispersions-Gleichung eingesetzt. Weiterhin werden Ungleichgewichtszustände angenommen, welche über Adsorptionsraten erster Ordnung mit einbezogen werden (Dunnivant et al., 1992).

Neben den Kolloiden kann die Anwesenheit von Cosolventien im Transportmedium für die Adsorption von Bedeutung sein. Ab einem bestimmten Volumenanteil bestimmen sie das Transportverhalten von Chemikalien wesentlich mit.

Mehrfach wurde gezeigt, daß die Löslichkeit von Substanzen bei Anwesenheit bestimmter Cosolventien ansteigt. Fu und Luthy (1986a) konnten dies für organische Stoffe mit verschiedenen physiko-chemischen Eigenschaften in Aceton/Wasser- oder Methanol/Wasser-Gemischen nachweisen. Die Löslichkeit steigt im allgemeinen mit der Zunahme des Volumenanteils f_c des Cosolvens (Fu und Luthy, 1986a; Morris et al., 1988). Mit diesen Ergebnissen korrespondiert die Abnahme der Adsorptionskoeffizienten mit steigendem Volumengehalt f_c (Abbildung 30) Die Tendenz der gelösten Komponente am Bodenmaterial zu sorbieren, nimmt also in gleicher Weise ab (Fu und Luthy, 1986b; Nkedi-Kizza et al., 1985; Nkedi-Kizza et al., 1987; Walters und Guiseppi-Elle, 1988; Wood et al., 1990).

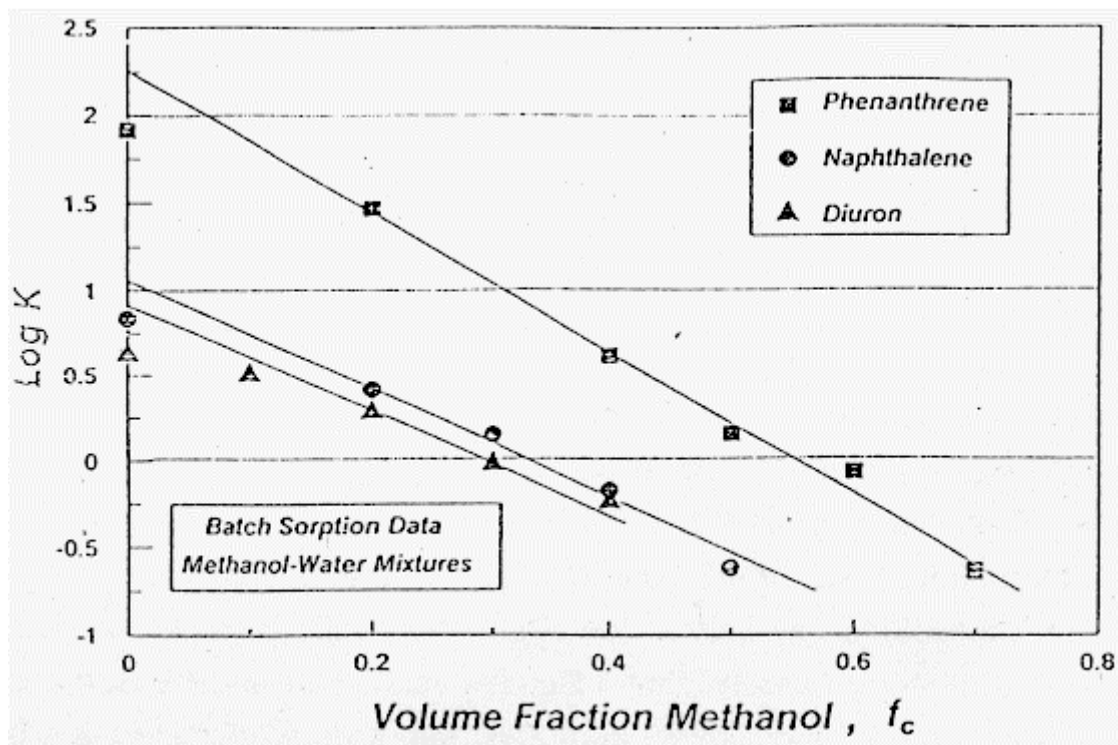


Abb.30: Logarithmisch-lineare Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante K_d und der Volumenfraktion f_c an Methanol für die Sorption von Naphthalin, Phenanthren und Diuron (Wood et al., 1990).

Die Beziehung wird über folgende Gleichung beschrieben (Rao et al., 1985):

$$\log K_{p,m} = \log K_{p,w} - \alpha \sigma f_c$$

$K_{p,m}$, $K_{p,w}$: Gleichgewichtskonstanten für das Co-Solvensgemisch bzw. für Wasser
 f_c : Volumenanteil des Cosolvens
 $\alpha \sigma$: empirische Konstanten

Allerdings ergibt sich aus einer erhöhten Löslichkeit nicht unbedingt direkt proportional eine verminderte Adsorption. Möglicherweise treten hier entgegenwirkende Prozesse auf. So bewirken die Solvens-Sorbens-Interaktionen ein Aufquellen der organischen Matrix und damit eine Erhöhung der Affinität des Sorbens gegenüber dem Sorbat (Fu und Luthy, 1986b). Dieser Effekt zeigt auch Auswirkungen auf die Sorptionskinetik (siehe unten). Eventuell unterliegt die Adsorption von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin im Vergleich zu weniger hydrophoben Stoffen in geringerem Maße den Wechselwirkungen Co-Solvens-Sorbens (Walters und Guiseppi-Elle, 1988). Dies dürfte auf das Verhalten von PCB mit ähnlichen physikochemischen Eigenschaften zum Teil übertragbar sein. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von f_c und vom Material des Adsorbens ist zu vernachlässigen (Nkedi-Kizza et al., 1985).

Zur weiteren Beschreibung der Effekte von Cosolventien werden diese in zwei Gruppen unterteilt:

- CMOS - Completely Miscible Organic Solvents
- PMOS - Partially Miscible Organic Solvents.

Der Einfluß von Co-Solventien, die völlig mischbar sind, läßt sich durch die oben bereits erwähnte logarithmisch-lineare Beziehung beschreiben. Abweichungen von diesem Verhalten hängen von den jeweiligen Solventien ab. Dagegen beeinflussen unpolare PMOS (z.B. Toluol, *p*-Xylol) mit niedrigen Wasserlöslichkeiten die Sorption nicht signifikant. Im Gegensatz dazu wird die Adsorption hydrophober Stoffe durch polare PMOS mit genügend hoher Wasserlöslichkeit vermindert. In Gegenwart von CMOS wird die Löslichkeit von PMOS erhöht, was wiederum eine erhöhte Löslichkeit der hydrophoben Substanzen und eine darauf folgende Abnahme der Sorption nach sich zieht (Rao et al., 1990).

Wird auch die Affinität von hydrophoben Substanzen zum Adsorbens in Mischungen verschiedener Lösungsmittel stark herabgesetzt, so ist demgegenüber eine Erhöhung der Adsorptionskinetik zu verzeichnen (Nkedi-Kizza et al., 1987; Walters und Guiseppi-Elie, 1988; Nkedi-Kizza et al., 1989; Wood et al., 1990; Brusseau et al., 1991). Eine mögliche Erklärung dafür sind die bereits erwähnten Interaktionen zwischen den Sorbentien (z.B. organisches Material) und den Co-Solventien (z.B. Methanol, Aceton, etc.). Durch das Aufquellen des Sorbens kann es zur beschleunigten Adsorption der Chemikalien kommen, während gleichzeitig die erhöhte Löslichkeit der Substanzen im Gemisch das Erreichen der Adsorptionskapazität des normalen Zustandes (reines Wasser) verhindert.

Brusseau et al. (1991) stellen eine Beziehung zwischen den Desorptionsraten und dem Volumenanteil f_c her, deren Gültigkeit durch empirische Überprüfung verifiziert wurde:

$$\log k_{2,m} = \log k_{2,w} + \phi f_c$$

$k_{2,m}$, $k_{2,w}$: Desorptionskonstanten für Co-Solvensgemische und Wasser

ϕ : Empirischer Faktor $\phi = -\alpha \alpha r$

Die Steigung der Funktion nimmt mit zunehmender Hydrophobizität der Sorbate zu. Es wurde auch versucht, die Komponenten der obigen Gleichung mit Hilfe bereits bekannter, empirisch bestimmter Beziehungen herzuleiten. Ein Vergleich der berechneten Werte mit den ex-

perimentell ermittelten Werten zeigt, daß dies möglich ist (Brusseau et al., 1991). Dieser Aspekt ist auch in Hinsicht auf das Verhalten von PCB in Gegenwart von Cosolventien wichtig. Da hierüber kaum Untersuchungen vorliegen, kann die Berechnung der Sorptionsraten über diesen Weg geschehen.

Die Praxisrelevanz dieser Phänomene liegt auf der Hand: Gerade in Fällen starker Verunreinigung, wie bei Unfällen mit Chemikalien oder in und im Umfeld von Deponien, muß mit der Anwesenheit von Cosolventien gerechnet werden. Im Deponiekörper treten üblicherweise komplexe Mischungen hydrophober Chemikalien und Co-Solventien auf. Hierbei ist primär der Volumenanteil der Co-Solventien zu bestimmen. Aus Laborergebnissen bzw. mit Hilfe von Berechnungen kann dann auf das veränderte Adsorptionsverhalten geschlossen werden. Bisher sind die Untersuchungen bezüglich dieser Problematik noch in den Anfängen, wobei dieses Forschungsfeld allerdings in den letzten Jahren stark intensiviert wurde.

Säulenversuche mit Bodenmaterial aus dem Grundwasserbereich mit OC-Gehalt unter 0,1 % und mit variierenden DOC-Gehalten (0 mg/l, 20,4 mg/l) zeigen für 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 153) und 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 155) eine signifikante Erhöhung der Mobilität bei steigendem DOC-Gehalt (Abbildung 31). Da die Makromoleküle des DOC in einem Größenbereich unter 0,01 µm liegen, ist die Siebwirkung des Grundwasserleiters zu vernachlässigen. Diese tritt bei Kolloiden ungefähr ab einer Größe von 0,1 µm auf (Dunnivant et al., 1992). Bei Erhöhung des Huminstoffgehalts ist zum Teil keine gesteigerte Mobilität von 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 52) in C₁₈-Säulen/Kartuschen zu verzeichnen (Kulovaara et al., 1992). Die Eigenschaften der Huminstoffe, O/C-Verhältnis und Polarität sind hierbei in Betracht zu ziehen. Mit zunehmender Polarität der organischen Substanz nimmt die Adsorptionskapazität gegenüber organischen Molekülen ab (Kile et al., 1989, Rutherford et al., 1992).

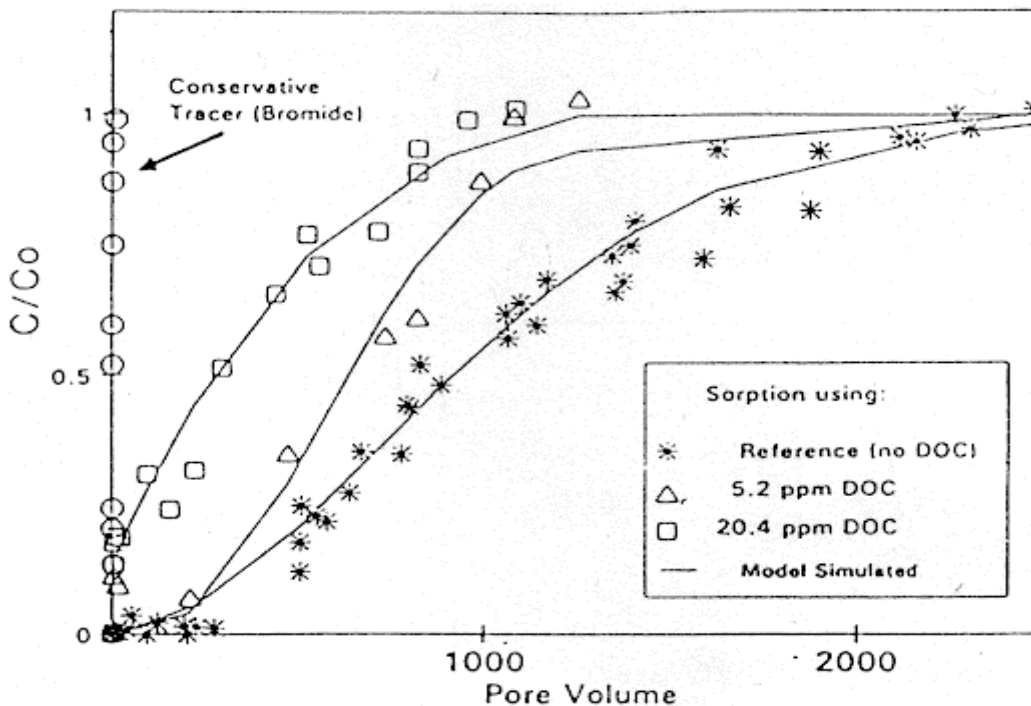


Abb.31: Durchbruchskurven für 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 153) bei unterschiedlichen DOC-Gehalten (Dunnivant et al., 1992)

Tabelle 45: Experimentell ermittelte K_{app} -Werte und berechnete Retardationsfaktoren R für 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 153) in Abhängigkeit von der DOC-Konzentration

DOC (mg/l)	K_{app} (cm ³ /g)	R (-)
0,0	245	1018
5,2	148	625
10,2	110	456
20,4	73	293

Chin et al. (1990) zeigen Unterschiede der Sorptionsminderung in Anwesenheit von Huminstoffen und anderen natürlichen Makromolekülen bei Substanzen verschiedener Hydrophobizität auf. Mäßig hydrophobe Stoffe reagieren in ihrem Sorptionsverhalten wenig auf erhöhte Konzentrationen von Polymeren, während stark hydrophobe Substanzen bereits durch geringe Konzentrationen an organischen Polymeren eine Abnahme der Adsorption zeigen.

Die Frage des Einflusses von Cosolventien auf das Transportverhalten von lipophilen Substanzen wurde auch in Säulenversuchen näher untersucht. Es zeigt sich in mehreren Versuchen, daß die Asymmetrie der Durchbruchkurven mit steigendem Volumenanteil f_c an Cosolvens nachläßt (Abbildung 32). Nkedi-Kizza et al. (1987) zeigen, daß ab einem f_c -Gehalt von 0,5 für Methanol/Wasser-Gemische die BTC-Kurven ebenso symmetrisch verlaufen wie die des nicht-adsorbierenden Tracers. Mit zunehmenden f_c -Gehalt nehmen die Retardationsfaktoren ab (Nkedi-Kizza et al., 1987; Nkedi-Kizza et al., 1989; Wood et al., 1990; Brusseau et al., 1991).

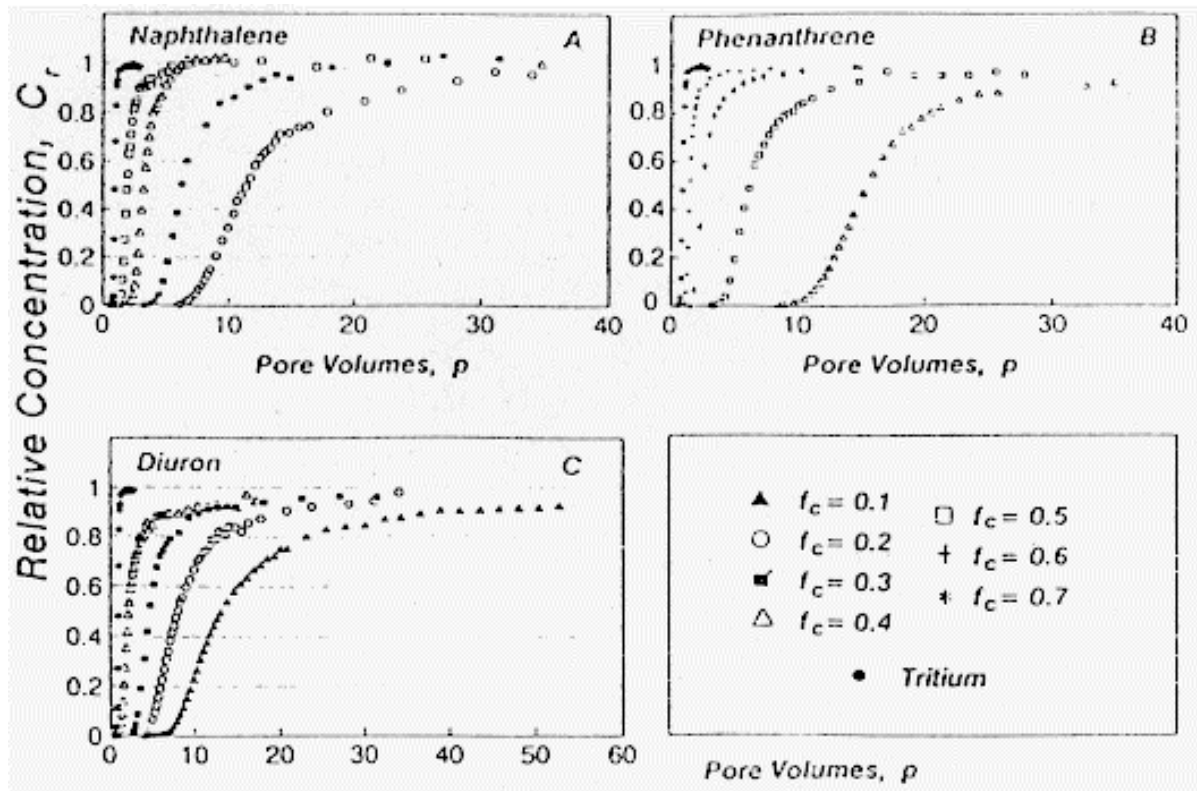


Abb.32: Durchbruchkurven für Wasser (³H₂O), Naphthalin, Phenanthren und 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Diuron) bei Verwendung von verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen (Wood et al., 1990)

Wood et al. (1990) gehen auf die Effekte der Cosolventien auf die Sorbenseigenschaften und die hydrodynamischen Parameter der Säulen ein. Bei Langzeitversuchen, die über mehrere Monate andauerten, wurden kontinuierlich variierende Anteile von Methanol über eine Säule geschickt. Es zeigte sich, daß sich nach diesem Zeitraum weder die hydrodynamischen Parameter noch die Adsorptionseigenschaften verändert hatten. Bei Kurzzeitversuchen ergab sich jedoch ein Einfluß in der Art, daß bei Konditionierung der Säule mit geringeren Anteilen an Cosolvent der erste Durchbruch schneller erfolgte. Interpretationen dieses Verhaltens bedürfen noch nähergehender Untersuchungen.

6.3.3.6 Zusätzliche Effekte

Wichtig für die vollständige Beurteilung des Transportverhaltens der PCB sind weiterhin folgende Aspekte, die an dieser Stelle kurz angesprochen werden sollen:

Bei experimentellen Untersuchungen wird in der Regel mit homogenem Adsorbermaterial gearbeitet. Zur Übertragung der Ergebnisse ins Freiland sollte die Frage geklärt sein, inwiefern von einer homogenen Verteilung der Bodenbestandteile ausgegangen werden kann. Dabei ist vor allem die Verteilung der organischen Matrix zu klären.

Untersuchungen zeigen, daß der Feuchtegehalt des Bodens die Adsorptionskapazität beeinflusst (Rutherford und Chiou, 1992). Die Sorptionseffizienz der organischen Substanz kann durch die Erhöhung des Wassergehaltes bis zur vollständigen Sättigung um bis zu 42% reduziert werden. Diese Änderung der Sorption wird durch die Änderung der Polarität der organischen Substanz hervorgerufen. Verglichen mit der völligen Unterdrückung der Adsorption an mineralischen Komponenten bei Wassersättigung ist dieser Mechanismus vor allem bei Böden mit geringem Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) zu vernachlässigen. Letzterer Effekt ist auf die starke Konkurrenz zwischen Wassermolekülen und Sorbat zurückzuführen, da das Wasser sich sofort an die polaren mineralischen Bodenteilchen anlagert.

Die Untersuchung verschiedener Korngrößen auf ihre Gehalte an PCB zeigt, daß sich PCB hauptsächlich an Partikel der Fraktion $< 20\mu\text{m}$ anlagern. Ebenso nehmen die Verteilungskoeffizienten mit abnehmender Teilchengröße stark zu. Es bestimmen also vor allem die kolloidalen Bestandteile der Böden die adsorptiven Wechselwirkungen: Tonminerale, kristalline und amorphe Oxide und Hydroxide sowie die organische Substanz des Bodens (Franzius et al., 1992).

Bei der Untersuchung einer Reihe von Tonen als Deponiebaustoffe (C_{org} -Gehalte von 0-0,86 %) wurde keine Abhängigkeit der Sorption hydrophober Schadstoffe vom Gehalt an organischem Material gefunden. In Bereichen mit hohen C_{org} -Gehalten liegen die Tonminerale eventuell maskiert vor, d.h. daß organische Überzüge (sog. "coatings") die eigentlichen Adsorptionseigenschaften der Tonminerale überdecken. Bei Unterschreitung von C_{org} -Gehalten von 1-2 % und gleichzeitig hohem Tongehalt wird die Sorption hauptsächlich von nicht maskierten Tonoberflächen bestimmt (Franzius et al., 1992).

Die Remobilisierung sorbierter nicht ionischer Substanzen ist weiterhin von folgenden Faktoren unabhängig: pH-Wert, Salinität (erst bei Salzgehalten wie in Meerwasser wird eine sorptionssteigernde Wirkung, jedoch keine Remobilisierung festgestellt) und Temperatur (die Effekte sind im Bereich zwischen 5-40°C nur mäßig ausgeprägt) (Franzius et al., 1992).

Bei der Betrachtung der Eigenschaften des Sorbats treten in Hinblick auf die PCB folgende Parameter in den Vordergrund, welche für das Sorptionsverhalten eine bestimmende Rolle spielen:

- Flüchtigkeit,
- Wasserlöslichkeit
- K_{ow} -Wert - es bestehen jeweils empirisch ermittelte Beziehungen zwischen Wasserlöslichkeiten, K_{ow} - und K_{oc} -Werten.

Bei Erhöhung der Fließgeschwindigkeiten des perkolierenden Wassers muß mit einer erheblich schnelleren Elution gerechnet werden als mit Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ermittelt wird (Franzius et al., 1992).

Bei nicht ionischen und anionischen Tensiden kann eine Remobilisierung oberhalb der kritischen Micellenkonzentrationen (CMC, Critical Micellar Concentration, Sandermann, 1983) auftreten. Die CMC liegt bei den üblichen Haushaltswaschmitteln etwa im Bereich von 100 mg/l bis 1 g/l und erst bei der Bildung von Micellen können Tenside ihre solubilisierende Wirkung entfalten. Kationische Tenside sind unterhalb der CMC stark an die Ionenaustauscher des Bodens gebunden und erhöhen dadurch sogar die Sorptionskapazität der Bodenpartikel gegenüber unpolaren Stoffen. Oberhalb der CMC kommt es wieder zur Remobilisierung (Franzius et al., 1992).

6.3.4 Transportverhalten von PCB in einer lipophilen (öligen) Phase

Wie bereits erläutert, werden Ölphasen anhand ihrer unterschiedlichen Dichten im Vergleich zu Wasser eingeteilt. Flüssigkeiten mit höherer Dichte sinken, haben sie erst einmal die Grundwasseroberfläche erreicht, auf den Grund des Grundwasserkörpers, wo sie sich entsprechend der Schwerkraft und aufgrund der nachdrängenden Ölmassen zur Seite ausbreiten.

Zusammenfassend sind für PCB in öligen Phasen folgende Abhängigkeiten in Betracht zu ziehen (Fiedler et al., 1989):

- Nur niederchlorierte PCB-Gemische sind in öliger Phase mobil, höherchlorierte Gemische weisen zu hohe Viskositätskoeffizienten auf;
- Kluftsysteme und makroporige Kanalsysteme erhöhen die Transportrate;
- Mischungsprozesse zwischen Öl- und Wasserphase, welche durch Detergentien verstärkt werden, sind von der Geschwindigkeit des Sicker- und Grundwassers abhängig. Bei Auftreten von turbulenten Fluß kann von relevanten Mischungen ausgegangen werden;
- PCB werden aufgrund ihrer schlechten benetzenden Eigenschaften in den Grobporen angereichert. Wasser in Poren kann nur dann verdrängt werden, wenn die Kapillarkräfte des Wassers durch das nachströmende PCB-Gemisch überwunden werden. Unter den Bedingungen geringer Porosität und geringer Permeabilität ist also nicht mit einem Transport des PCB-Gemisches zu rechnen. Findet eine Mobilisierung statt, so ist sie im Zusammenhang mit den im Wasser gelösten Komponenten zu betrachten. Dabei sind vor allem hinsichtlich der höher chlorierten PCB-Kongenere, welche gerin-

- ge Wasserlöslichkeiten aufweisen, Cosolubilisierungs- und Cosolvatisierungsprozesse entscheidend (Bildung von Micellen bzw. Wirkung von Lösungsvermittlern);
- da bereits geringe Dichteunterschiede den Transport von Flüssigkeiten signifikant beeinflussen, wird das Verhalten von PCB-Gemischen als nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten mit höherer Dichte gekennzeichnet. Die Bewegung im ungesättigten und gesättigten Bereich ist von der vertikalen Komponente geprägt (v.a. Schwerkraft), während der laterale Transport nicht ins Gewicht fällt. Im Grundwasserkörper sinkt die PCB-Phase bis auf die Grundwassersohle, wo sie sich entsprechend dem Schwerkraftpotential ausbreitet (Schwille, 1988). Dabei ist es auch möglich, daß diese Bewegung entgegen der Fließrichtung des Grundwassers erfolgt. Bei chlorierten Kohlenwasserstoffen mit hoher Dichte kann die geringe Löslichkeit der Substanzen zu hohen Verweilzeiten an der Grundwassersohle führen.
 - Ein Teil der öligen PCB-Phase wird in den Poren zurückgehalten. Dieser Anteil unterliegt in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit, von der Anwesenheit von Cosolventien und von der Möglichkeit des Kolloidtransportes einem weiteren Transport (siehe Transport in gelöster Phase).
 - Da das Ausbreitungsverhalten stark von der Permeabilität eines Grundwasserleiters abhängt, ist bei heterogenen Grundwasserleitern mit unterschiedlichen Schadstofffahnen in den verschiedenen Schichten zu rechnen.

Zur weiteren Beschreibung des Verhaltens eines PCB-Gemisches können verschiedene Laborexperimente, Feldstudien und Modellierungsmöglichkeiten herangezogen werden. Die folgenden Ausführungen geben einen Überblick über die in den letzten Jahren erfolgten Untersuchungen. Sie sind als Ergänzung zur vorhergehenden Studie (Fiedler et al., 1989) zu sehen.

Villaume (1985) beschreibt mehrere Fallstudien, unter anderem auch das Vorkommen von PCB-Kontaminationen. Die Anzahl der Modelle, die die Mobilität von Kohlenwasserstoffen mit hoher Dichte im Grundwasser beschreiben, ist bisher limitiert. Es sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Corapcioglu und Baehr (1985), Osborne und Sykes (1986), Kueper et al. (1989) und Dorgarten (1990) sowie Corapcioglu und Hossain (1990) verwiesen.

Wie bereits erläutert, handelt es sich im Falle eines PCB-Gemisches um ein Mehrphasen-Problem. Da die Wasserphase eine weitaus höhere Mobilität aufweist als die Ölphase, stellen die gelösten Anteile der PCB das Hauptproblem hinsichtlich der Wasserverschmutzung dar. Somit sollte eine Modellierung nicht nur vom Fluß der einzelnen Phasen ausgehen, sondern es sollte auch der jeweilige Transport berücksichtigt werden. Ansätze und Weiterentwicklungen hierzu mit einer gleichzeitigen Auflösung der Fluß- und Transportgleichungen zeigen Abriola und Pinder (1985). Einen davon unterschiedlichen Ansatz präsentieren Corapcioglu und Baehr (1987), indem sie die Ölphase als Flüssigkeit mit mehreren Komponenten betrachten. Es werden sowohl Phasenübergänge als auch Prozesse des Bioabbaus mit einbezogen.

Osborne und Sykes (1986) beziehen Effekte der Viskosität, der Heterogenität und der Anisotropie der Matrix mit ein und überprüfen ihre Ergebnisse an einer Mülldeponie. Dieses Modell beinhaltet aber keinen Transport der gelösten Komponenten. Dorgarten (1989) geht in seinem Modell sowohl auf den Fluß der verschiedenen Phasen, als auch auf den Transport der Substanzen in den verschiedenen Phasen ein. Der Transport wird hierbei mit der konventionellen Advektions/Dispersiongleichung beschrieben, wobei gleichzeitig die Prozesse Lösung,

Adsorption, Ausgasung und Bioabbau miteingehen. Ebenso beziehen die Flußgleichungen sowohl die Möglichkeit des gesättigten als auch des ungesättigten Zustands mit ein. Somit stellt dieses Modell einen der umfassendsten Ansätze zur Beschreibung des Problems dar. Es soll an dieser Stelle nicht detailliert auf die Modelle eingegangen werden, jedoch sind nachfolgend die wichtigsten Punkte zusammengefaßt:

Die Löslichkeit chlorierter organischer Lösungsmittel geht bei bei Säulenversuchen bis nahe der Sättigungsgrenze. Im Freiland werden dagegen Konzentrationen weit unter den maximalen Löslichkeiten gefunden. Offensichtlich besteht ein bedeutender Unterschied darin, daß in einem Fall das Wasser die Ölphase passieren muß, während im Grundwasserkörper Möglichkeiten bestehen diese zu umfließen. Es ergeben sich nach Anderson et al., (1992) drei Erklärungsmöglichkeiten:

- Die Tendenz der meisten Flüssigkeiten mit hoher Dichte auf der Grundwassersohle einen oder mehrere flache "Hügel" auszubilden, welche eine geringe Oberfläche zum Austausch mit dem vorbeifließendem Grundwasser bieten;
- die gelösten Substanzanteile unterliegen der Dispersion;
- eine mögliche Verdünnung wenig ausgeprägter Schadstoffahnen während des Pumpversuches in Brunnen.

Interessant sind diese Aspekte auch für die Löslichkeit der PCB. Im Falle von Punkt a) ist davon auszugehen, daß von PCB, welche durchwegs geringe Löslichkeiten aufweisen, keine relevanten Kontaminationen ausgehen können. Messungen bei Unfällen widersprechen jedoch zum Teil dieser Annahme.

6.3.5 Ausgewählte Fallstudien zur PCB-Kontamination nach Unfällen

Infolge von Unfällen kam es immer wieder zu Austritten von PCB. Zum Teil wurden hierbei Untersuchungen hinsichtlich des Transportverhaltens der PCB nach dem Unfall durchgeführt.

So gelangten bei einer Transformatorenfabrik in Saskatchewan/Kanada 6800-21000 l Askarel (technische Mischung von Chlorbenzolen und PCB) beim Bruch einer unterirdischen Pipeline in die Umgebung (Roberts et al., 1982; Schwartz et al., 1982). Die Messungen wurden vorgenommen, bevor die Sanierungsmaßnahmen durchgeführt wurden. An vielen Stellen zeigten die Oberflächenproben hohe Konzentrationen an PCB. Allerdings konnte eine Abnahme der Konzentrationen an niedrigchlorierten PCB festgestellt werden. Dieses Phänomen kann einem bevorzugtem Abbau, der höheren Flüchtigkeit oder einem unterschiedlichen Transportverhalten dieser Kongenere zugeordnet werden. Das weitere Eindringen des Askarel als ölige Phase in den Boden wurde durch eine Tonschicht verhindert, da die Kapillarkräfte der wassergesättigten Poren von den Öltröpfchen nicht überwunden werden konnten. Der Anteil der PCB, der sich jedoch im Wasser löste, wanderte langsam in tiefere Schichten. Diese Studie zeigt deutlich, daß das Transportverhalten von PCB in drei Phasen untersucht werden muß: 1) als gelöste Phase, 2) als an Partikeln sorbierte Phase, 3) als reine PCB-Phase bzw. oder als PCB/organisches Lösungsmittelgemisch.

Ein Schadensfall im Umfeld des Geländes eines Kondensatorenherstellers wurde ebenfalls auf das Transportverhalten der PCB hin untersucht (Ketterer et al., 1993). Es handelte sich hier-

bei um die PCB-Gemische Clophen A30 und A40 (niedriger Chlorierungsgrad). Der Untergrund besteht aus einem gut durchlässigen Aquifer ($k_f = 10^{-3}$ - 10^{-4} m/s) mit Ton- und C_{org} -Anteilen unter 1,5 %. Bei den Bohrungen handelt es sich um drei 60-mm-Rammkernbohrungen in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone. Insgesamt wurden 29 PCB-Kongenerere untersucht. Die PCB-Gesamtgehalte wurden nach LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) ermittelt. Hierbei werden die Konzentrationen der PCB-Kongenerere 28, 52, 101, 138, 153, 180 ermittelt und mit dem Faktor fünf multipliziert.

Die Messungen ergaben einen Konzentrationsbereich von $< 0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz bis $5,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ für einzelne PCB bei den Bodenproben. Bei den Grundwasserproben ist das Kongener PCB 18 mit $0,6$ - $0,17 \mu\text{g}/\text{l}$ am höchsten vertreten.

Die Ermittlung der Gesamtkonzentration an PCB nach LAGA zeigt eine Tendenz zur Unterschätzung der PCB-Gehalte.

Wie Abbildung 33 zeigt, erfolgt ein Transport einzelner PCB-Kongenerere im Aquifer, wobei die Transportstrecke in offensichtlichem Zusammenhang mit der Löslichkeit der Substanzen steht. Die Konzentrationen der Kongenerere im Grundwasser liegen jedoch weit unter den maximalen Löslichkeiten.

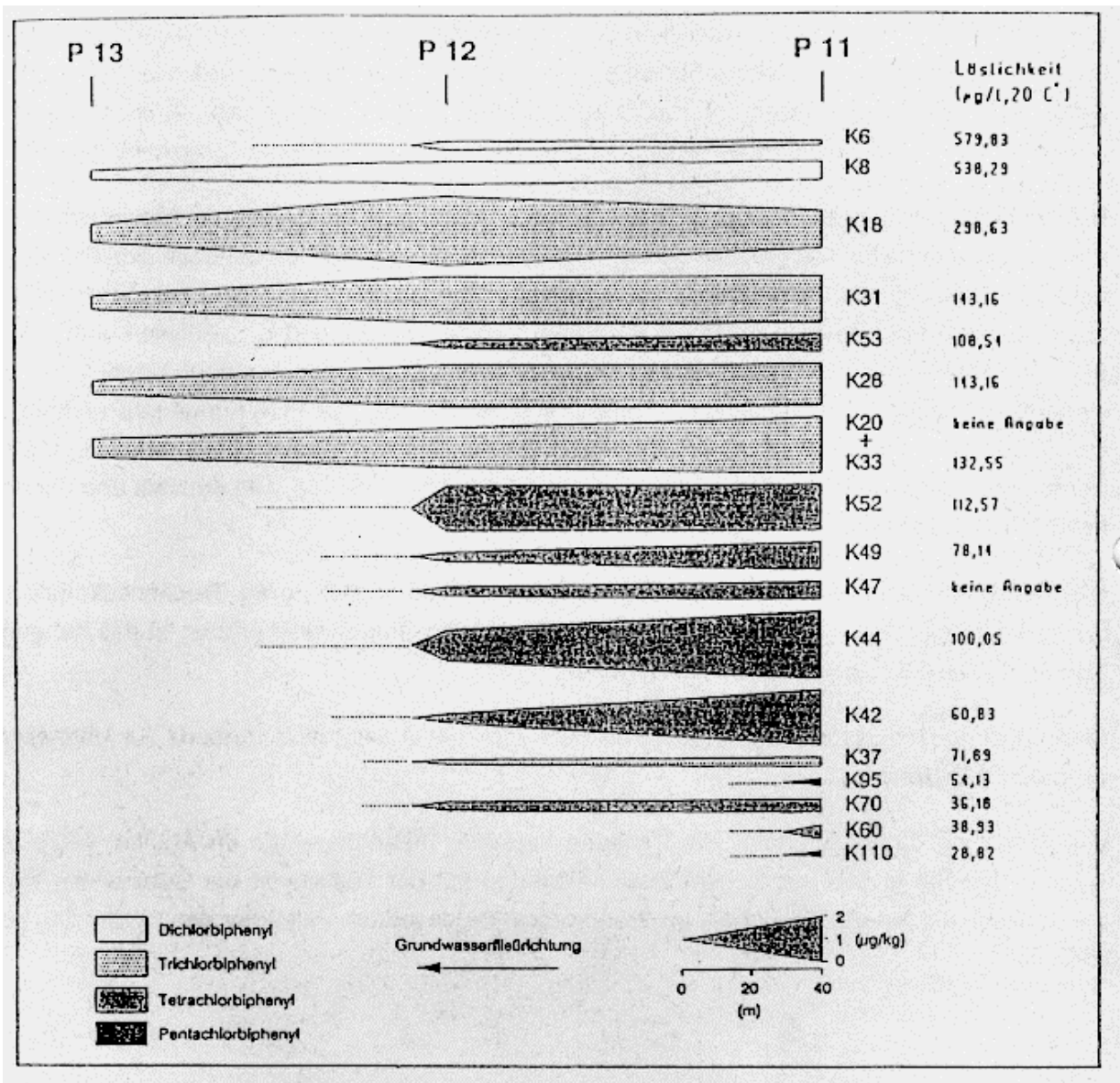


Abb.33: Laterale Entwicklung der PCB-Kongenerenprofile ($\mu\text{g}/\text{kg}$) innerhalb des kontaminierten, oberen Grundwasserleiters.

Die Balkendicke entspricht den Konzentrationen der PCB im Aquifer (Ketterer et al., 1992). Den einzelnen Kongeneren sind ihre jeweiligen Löslichkeiten gegenübergestellt.

Nach Abbildung 33 wird die Schadstofffahne mit Hilfe der Ballschmierz-Kongeneren nur teilweise erfaßt.

7. Literatur

- Abramowitz R. und Yalkowsky S.H. (1990):
Estimation of Aqueous Solubility and Melting Point of PCB Congeners. *Chemosphere* **21**, 1221-1229
- Abriola L.M. und Pinder G.F. (1985):
A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contamination by Organic Compounds, 1. Equation Development. *Water Resour. Res.* **21**, 11-18
- Achman D.R., Hornbuckle K.C. und Eisenreich S.J. (1993):
Volatilization of Polychlorinated Biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 75-86
- Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Feeley M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D., Safe S.H., Schlatter C., Waern F. Younes M., und E. Yrjänheikki (1994):
Toxic Equivalency Factors for Dioxin-like PCBs. *Chemosphere* **28**, 1049-1068
- Ahlborg U.G. (1992):
Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) - Can the Combined Toxicity Be Assessed? *Dioxin'92, Organohalogen Compounds* **10**, 1-2
- Ahlborg U.G., Hanberg A. und Kenne K. (1992):
Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCB). Institute of Environmental Medicine (Karolinska Institutet Stockholm), Schweden, Nord **26**
- Alder A.C., Häggblom M.M., Oppenheimer S.R. und Young L.Y. (1993):
Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Anaerobic Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 530-538
- Anderson M.R., Johnson R.L. und Pankow J.F. (1992): Dissolution of Dense Chlorinated Solvents into Ground Water:
1. Dissolution from a Well-Defined Residual Source. *Ground Water* **30**, 250-256
- Anonymus (1989):
Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid vom 18.07.1989. *BGBI. I*, 1482
- Anonymus (1993):
Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) vom 14.10.1993. *BgBl. I*, 1720-1733
- Asplund L., Grafstrom A.K., Haglund P., Jansson B., Järnberg U., Mace D., Strandell M. und Wit de C. (1990):
Analysis of Non-*ortho* Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Naphthalenes in Swedish Dioxin Survey Samples. *Chemosphere* **20**, 1481-1488
- Baccini P. (1989):
The Landfill - Reactor and Final Storage. Springer Verlag, Belin
- Bailey G.W. (1990):
Epilogue: A Closing Perspective. *In: H.H. Cheng (ed.), Pesticides in the Soil Environment, SSSA Book Series, No. 2, Madison, WI, U.S.A.*

- Baker J.E. und Eisenreich S.J. (1990):
Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls Across the Air-water Interface of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 342-352
- Ballschmiter K. und Zell M. (1980):
Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography. *Frese-
nius Z. Anal. Chem.* **302**, 20-31
- Beck H., Droß A. und Mathar W. (1989):
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl in Human Fat and Milk Samples. *Chemosphere* **19**, 1805-1810
- Beckerath K. v. (1987):
Behandlung von Sickerwässern; in: *Deponie - Ablagerung von Abfällen 2* (Hrsg. K. J. Thomé-
Kozmienski), S. 635-653. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH: Berlin
- Beese F. (1992):
Umweltbelastungen und Standort. in: *Boden, Wasser und Luft - Umweltvorsorge in der AGF, Vortragsveranstaltung am 26.11.1992*, Hrsg.: Arbeitsgemeinschaften der Großforschungseinrichtungen (AGF), Bonn
- BGA/UBA - Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt (1993):
Erste BGA/UBA-Auswertung des Internationalen Dioxin-Symposiums und der Fachöffentlichen Anhörung vom 09.-13.11.1992, Berlin (Entwurf)
- Breitung, V. (1994):
Belastung des Saar mit Ugleic 141 und PCB. *Vom Wasser* **79**, 39-47
- Brown J.F. Jr. und Wagner R.E. (1990):
PCB Movement, Dechlorination, and Detoxication in the Acushnet Estuary. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**, 1215-1233
- Brown J.F. Jr., Wagner R.E., Bedard D.L., Brennan M.J., Carnahan J.C. und May R.J. (1984):
J. Northeast. Environ. Sci. **3**, 167-179
- Brown J.F. Jr., Wagner R.E., Feng H., Bedard D.L., Brennan M.J., Carnahan J.C. und May R.J. (1987):
Environmental Dechlorination of PCBs. *Environ. Toxicol. Chem.* **6**, 579-593
- Brown, J.F. Jr., Wagner R.E., Feng H., Bedard D.L., Brenan M.J. und Carnahan J.C. (1987):
Polychlorinated Biphenyl Dechlorination in Aquatic Sediments. *Science* **236**, 709-712
- Brun G.L., Howell G.D., Neill H.J. (1991):
Spatial and Temporal Patterns of Organic Contaminants in Wet Precipitation in Atlantic Canada. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1249-1261
- Brusseau M. L. (1991):
Cooperative Sorption of Organic Chemicals in Systems Composed of Low Organic Carbon Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1747-1752
- Brusseau M.L. und Rao P.S.C. (1991):
Influence of Sorbate Structure on Nonequilibrium Sorption of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1501-1506
- Brusseau M.L. und Rao P.S.C. (1989):
Sorption Nonideality During Organic Contaminant Transport in Porous Media. *Critical Reviews in Environmental Control* **19**, 33-99

- Brusseau M.L. und Reid M.E. (1991):
Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals by Low Organic-carbon Aquifer Materials. *Chemosphere* **22**, 341-350
- Brusseau M.L., Wood A.L. und Rao P.S.C. (1991):
Influence of Organic Cosolvents on the Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 903-910
- Burkhard L.P. (1984):
Ph.D. Dissertation, University of Wisconsin, Madison, WI (zitiert in Dunnivant und Elzerman, 1988)
- Capel P.D., Rapaport R.A., Eisenreich S.J. und Looney B.B. (1985):
PCBQ: Computerized Quantification of Total PCB and Congeners in Environmental Samples. *Chemosphere* **14**, 439-450
- Chen M., Hong C.S., Bush B. und Rhee G-Y. (1988):
Anaerobic biodegradation of Polychlorinated Biphenyls by Bacteria from Hudson River Sediments. *Ecotox. Environ. Safety* **16**, 95-105
- Chester, T.L., Pinkston, J.D. und D.E. Raynie (1994):
Supercritical Fluid Chromatography and Extraction. *Anal. Chem.* **66**, 106R-130R
- Chin Y-P., Weber Jr. W.J. (1989):
Estimating the effects of dispersed Organic Polymers on the Sorption of Contaminants by Natural Solids. 1. A Predictive Thermodynamic Humic Substance-Organic Solute Interaction Model. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 978-984
- Chin Y-P., Weber Jr. W.J. und Eadie B.J. (1990):
Estimating the Effects of Dispersed Organic Polymers on the Sorption of Contaminants by Natural Solids. 2. Sorption in the Presence of Humic and Other Natural Macromolecules. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 837-842
- Coates J.T. und Elzermann A.W. (1986):
Desorption Kinetics for Selected PCB Congeners from River Sediments. *J. Contam. Hydrol.* **1**, 191-210
- Corapcioglu M.Y. und Baehr A. (1985):
Immiscible Contaminant Transport in Soils and Groundwater with an Emphasis on Petroleum Hydrocarbons: System of Differential Equations vs. Single Cell Model. *Water Sci. Technol.* **17**, 23-37
- Corapcioglu M.Y. und Baehr A. (1987):
A Compositional Multiphase Model for Groundwater Contamination by Petroleum Products, I. Theoretical Considerations. *Water Resources Res.* **23**, 201-243
- Corapcioglu M.Y. und Hossain M .A. (1990):
Ground-water Contamination by High-Density Immiscible Hydrocarbon Slugs in Gravity-Driven Gravel Aquifers. *Ground Water* **28**, 403-412
- Creaser C.S., Fernandes A.R., Harrad S.J. und Hurst T. (1989):
Background Levels of Polychlorinated Biphenyls in British Soils - II. *Chemosphere* **19**, 1457-1466
- Creaser C.S., Krokos F. und Startin J.R. (1992):
Analytical Methods for the Determination of Non-ortho Substituted Chlorobiphenyls: A Review. *Chemosphere* **25**, 1981-2008

- Crosby, D.G. und K.W. Moilanen (1973):
Photodecomposition of Chlorinated Biphenyls and Dibenzofurans. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **10**, 372
- De Voogt P. und Brinkman U.A.T. (1989):
Production, Properties and Usage. In: R.D. Kimbrough und A.A. Jensen (Hrsg.): *Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products*. Elsevier Science Publishers
- De Voogt P., Wells D.E., Reutergardh L. und Brinkman U.A.Th. (1990):
Biological Activity, Determination and Occurrence of Planar, *Mono-* and *Di-Ortho* PCBs. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **40**, 1-46
- Dilling, W.L. (1983):
Organic Photochemistry XVIII. Tropospheric Phototransformation Rates of 2-, 3-, 4-Chlorobiphenyls. American Chemical Society, National Meeting, Washington D.C, 1983, 343-346
- Di Toro D. M. und Horzempa L. M. (1982):
Reversible and Resistant Components of PCB Adsorption - Desorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 594-602
- Dorgarten H.W. (1990):
Simulations of the Distribution of Hydrophobic Organic Compounds in Soil and Groundwater. *GWF, Gas - Wasserfach: Wasser/Abwasser* **131**, 16-21
- Doucette W.J. und Andren A.W. (1988a):
Aqueous Solubility of Selected Biphenyl, Furan and Dioxin Congeners. *Chemosphere* **17**, 243-252
- Doucette W.J. und Andren A.W. (1988b):
Estimation of Octanol/Water Partition Coefficients: Evaluation of Six Methods for Highly Hydrophobic Aromatic Hydrocarbons. *Chemosphere* **17**, 345-359
- Draper W.M., Wijekoon D. und Stephens R.D. (1991):
Speciation and Quantitation of Aroclors in Hazardous Wastes Based on PCB Congener Data. *Chemosphere* **22**, 147-163
- Duebelbeis D.O., Kapila S., Clevenger T., Yanders A.F. und Manahan S.E. (1989):
A Two-Dimensional Reaction Gas Chromatography System for Isomer-Specific Determination of Polychlorinated Biphenyls. *Chemosphere* **18**, 101-108
- Duinker J.C., Schulz D.E. und Petrick G. (1988):
Selection of Chlorinated Biphenyl Congeners for Analysis in Environmental Samples. *Mar. Pollut. Bull.* **19**, 19
- Duinker J.C. und Bouchertall F. (1989):
On the Distribution of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Congeners between Vapor Phase, Aerosols, and Rain. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 57-62
- Dunnivant F.M. und Elzerman A.W. (1988):
Aqueous Solubility and Henry's Law Constant Data for PCB Congeners for Evaluation of Quantitative Structure-Property Relationships (QSPRs). *Chemosphere* **17**, 525-541
- Dunnivant F.M., Coates J.T. und Elzerman A.W. (1988):
Experimentally Determined Henry's Law Constants for 17 Polychlorobiphenyl Congeners. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 448-453

- Dunnivant F.M., Jardine P.M., Taylor D.L. und McCarthy J.F. 1992:
Cotransport of Cadmium and Hexachlorobiphenyl by Dissolved Organic Carbon through Columns Containing Aquifer Material. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 360-368
- Erickson, M.D. (1986):
Analytical Chemistry of PCBs. Ann Arbor Science. London, Großbritannien
- Farquhar G.J., Constable T.W., VanNorman A. und Mooji H. (1979):
PCB Interactions with Soil. *J. Environ. Sci. Health* **14**, 547-557
- Fiedler H., Kari F.G. und Hutzinger O. (1989a):
Stoffverhalten von PCBs unter spezieller Berücksichtigung der Deponie Teningen. Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth
- Fiedler H., Kari F.G. und Hutzinger O. (1989b):
Hydrogeologie. Grundlagen, Gleichungen, Mechanismen. Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, im Auftrag der LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe, unveröffentlicht
- Foreman W.T. und Bidleman T.F. (1985):
Vapor Pressure Estimates of Individual Polychlorinated Biphenyls and Commercial Fluids Using Gas Chromatography Retention Data. *J. Chromatogr.* **330**, 203-216
- Franzius V., Stegmann R., Wolf K. und Brandt E. (Hrsg) 1992:
Handbuch der Altlastensanierung. R. v. Decker's Verlag, G. Schenck, Heidelberg
- Fu J-K. und Luthy R.G. (1986a):
Aromatic Compound Solubility in Solvent/Water Mixtures. *J. Environ. Eng.* **112**, 328-345
- Fu J-K. und Luthy R.G. (1986b):
Effect of Organic Solvent on Sorption of Aromatic Solutes on Soil, *J. Environ. Eng.* **112**, 346-366
- Gaßner G. (1992):
Adsorptionsverhalten von drei anionischen Azo-Farbstoffen an verschiedenen Boden/Sediment-Bestandteilen. Diplomarbeit, Universität Bayreuth
- Geotechnisches Institut GmbH (1987):
Bericht über die Erkundung der hydrogeologischen Verhältnisse und über die Einschätzung des Gefährdungspotentiales der Altmülldeponie Teningen, Gemeinde Teningen
- Gibson D.T. (1980):
Microbial Metabolism. In: O. Hutzinger (Hrsg.): *The Handbook of Environmental Chemistry 2 Part A - Reactions and Processes*. Springer Verlag, Berlin, S. 161-192
- Giger, W. (1992):
Polychlorierte Biphenyle: 25 Jahre "klassische" Umweltchemikalien. *GAIA* **1**, 50-53
- GLA (1993):
Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns. GLA-Fachbericht Nr. 9. Bayerisches Geologisches Landesamt, München
- Goss K.-U. (1988):
Entwicklung einer Methode zur Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten gasförmiger und gelöster Substanzen im Boden. Diplomarbeit, Universität Bayreuth

- Goss K.-U. und Schramm K.-W. (1991):
Determination of Effective Diffusion Coefficients for Gaseous and Dissolved Organic Substances in Soil Material Using a "Stopped Elution" Method with HPLC und GC. *J. Soil Sci.* **42**, 47-58
- Harrad S.J., Stewart A.S., Boumphrey R., Duarte-Davidson R. und Jones K.C. (1992):
A Method for the Determination of PCB Congeners 77, 126 and 169 in Biotic and Abiotic Matrices. *Chemosphere* **24**, 1147-1154
- Hawker D. (1989):
Vapor Pressures and Henry's Law Constants of Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1250-1253
- HLfU (1993):
Immissionsbelastung der Atmosphäre durch polychlorierte Biphenyle (PCB) und andere Chloraromaten - Messergebnisse aus Hessen. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden. Schriftenreihe Arbeits- und Umweltschutz Heft Nr. 151
- HLfU (1991):
Dioxine und Furane in der hessischen Umwelt - Messergebnisse aus Hessen. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden. Schriftenreihe Arbeits- und Umweltschutz Heft Nr. 126
- Horzempa L.M. und DiToro D.M. (1983):
The Extent of Reversibility of Polychlorinated Biphenyl Adsorption. *Water Res.* **17**, 851
- Hutzinger O., Safe S. und Zitko V. (1974):
The Chemistry of PCB's. CRC-Press, Cleveland, OH, U.S.A.
- Ivanov V. und Sandell E. (1992):
Characterization of Polychlorinated Biphenyl Isomers in Sovol and Trichlorodiphenyl Formulations by High-Resolution Gas Chromatography with Electron Capture Detection and High-Resolution Gas Chromatography - Mass Spectrometry Techniques. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2012-2017
- Iwata H., Tanabe S., Sakai N. und Tatsukawa R. (1993):
Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of the Ocean on Their Global Transport and Fate. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1080-1098
- Jones K.C. (1989):
Polychlorinated Biphenyls in Welsh Soils. *Chemosphere* **18**, 1665-1672
- Kamrin, M.A. und Ringer, R.K. (1994): PCB Residues in Mammals:
A Review. *Toxicol. Environ. Chem.* **41**, 63-84
- Kannan N., Tanabe S. und Tatsukawa R. (1988):
Toxic Potential of Non-ortho und Mono-ortho Coplanar PCBs in Commercial PCB Preparations: "2,3,7,8-T₄CDD Toxicity Equivalence Factors Approach". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **41**, 267-276
- Karickhoff S.W. (1984):
Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. *J. Hydraulic Eng.* **10**, 707-735
- Karickhoff S.W. und Morris K.R. (1985):
Sorption Dynamics of Hydrophobic Pollutants in Sediment Suspensions. *Environ. Toxicol. Chem.* **4**, 462-479

- Ketterer S., Michel J. und Holzwarth W. (1993):
Verhalten von polychlorierten Biphenylen (PCB) in der wasserungesättigten und wassergesättigten Bodenzone eines kontaminierten Standorts. *Ecoinforma* **2**, 237-249
- Kettrup A. (1992):
Standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen. in: Boden, Wasser und Luft - Umweltvorsorge in der AGF, Vortragsveranstaltung am 26.11.1992, Hrsg.: Arbeitsgemeinschaften der Großforschungseinrichtungen (AGF), Bonn
- Kile, D.E., Chiou C.T. und Brinton T.I. (1989):
Interactions of Organic Contaminants with Fulvic and Humics Acids from the Suwannee River and Other Humic Substances in Aqueous Systems, with Interferences to the Structures of Humic Molecules. In: Averett, R.C., Leenheer, J.A., McKnight D.M. und Thorn K.A. (Hrsg.): Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures. U.S. Geological Survey Open-File Report 87-557, 41-57
- Kimbrough D.E., Chin R. und Wakakuwa J. (1992):
Industry-wide Performance in a Pilot Performance Evaluation Sample Program for Hazardous Materials Laboratories. 2. Precision and Accuracy of Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2101-2104
- Kimbrough R.D., Squire R.A., Linder R.E., Strandberg J.D., Montali R.J. und Burse V.W. (1975):
Induction of Liver Tumors in Sherman Strain Female Rats by Polychlorinated Biphenyl Aroclor 1260. *J. Natl. Cancer Inst.* **55**, 1453-1459
- Kobus H.E. und Kinzelbach W. (Hrsg.) (1989):
Contaminant Transport in Groundwater. Proceedings of the International Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart/Germany, 4-6 April 1989. A.A. Balkema, Rotterdam, Niederlande
- Kohler, H.-P.E., Kohler-Staub, D und A.C. Alder (1992):
Mikrobielle Umwandlungen polychlorierte Biphenyle (PCB). *GAIA* **1**, 153-165
- Kopponen P., Mannila E. und Kärenlampi S. (1992):
Induction of Aryl Hydrocarbon Hydroxylase AHH by Two Previously Uncharacterized Pentachlorinated Biphenyls in a Mouse and a Rat Hepatoma Cell Line. *Chemosphere* **24**, 201-210
- Kuehl D.W., Butterworth B.C., Libal J. und Marquis P. (1991):
An Isotope Dilution High Resolution Gas Chromatographic-High Resolution Mass Spectrometric Method for the Determination of Coplanar Polychlorinated Biphenyls: Application to Fish and Marine Mammals. *Chemosphere* **22**, 849-858
- Kueper B.H., Abbott W. und Farquhar G. (1989):
Experimental Observations of Multiphase Flow in Heterogeneous Porous Media. *J. Contam. Hydrol.* **5**, 83-95
- Kulovaara M., Kronberg L. und Holmbom B. (1992):
Studies on the Partition Behaviour of Three Organic Hydrophobic Pollutants in Natural Humic Water. *Chemosphere* **24**, 919-925
- Lazar R., Edwards R.C., Metcalfe C.D., Metcalfe T., Gobas F.A.P.C. und Haffner G.D. (1992):
A Simple Novel Method for the Quantitative Analysis of Coplanar (non-ortho Substituted) Polychlorinated Biphenyls in Environmental Samples. *Chemosphere* **25**, 493-504
- Li A., Doucette J. und Andren A.W. (1992):
Solubility of Polychlorinated Biphenyls in Binary Water/Organic Solvent Systems. *Chemosphere* **24**, 1347-1360

- Lorenz H. und Neumeier G. (1983):
Polychlorierte Biphenyle (PCB). BGA-Schriften **4/83**, Medizin Verlag, München
- Luotamo M. (1991):
Assessment of Exposure to Polychlorinated Biphenyls. Academic Dissertation, University of Helsinki
- Lymann, W.J., Reehl, W.F. und Rosenblatt, D.H. (1982):
Handbook of Physical-Chemical Property Estimation Methods. McGraw Hill, New York, U.S.A.
- Mackay D.M., Roberts P.V. und Cherry J.A. (1985):
Transport of Organic Contaminants in Groundwater. Environ. Sci. Technol. **19**, 384-392
- Mackay D., Shiu W.Y. und Ma K.C. (1992):
Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume I+II. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, FL, U.S.A.
- McCarthy J.F. und Zachara J.M. (1989):
Subsurface Transport of Contaminants. Environ. Sci. Technol. **23**, 496-502
- Mes J. und Weber D. (1989):
Non-ortho-chlorine Substituted Coplanar Polychlorinated Biphenyl Congeners in Canadian Adipose Tissue, Breast Milk and Fatty Foods. Chemosphere **19**, 1357-1365
- Mill T. und Mabey W. (1988):
Hydrolysis of organic chemicals. In O. Hutzinger (Hrsg.): The Handbook of Environmental Chemistry **2** Part D - Reactions and Processes. Springer Verlag, Berlin, 71-111
- Mohn W.W. und Tiedje J.M. (1992):
Microbial Reductive Dehalogenation. Microbiological Reviews **56**, 482-507
- Morris K.R., Abramowitz R., Pinal R., Davis P. und Yalkowski S.H. (1988):
Solubility of Aromatic Pollutants in Mixed Solvents. Chemosphere **17**, 285-298
- Mudroch A., Onuska F.I. und Kalas L. (1989):
Distribution of Polychlorinated Biphenyls in Water Sediment and Biota of Two Harbours. Chemosphere **18**, 2141-2154
- Munz C. und Roberts P.V. (1986):
Effects of Solute Concentrations and Cosolvents on the Aqueous Activity Coefficient of Halogenated Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. **20**, 830
- Murphy T.J., Mullin M.D., Meyer J.A. (1987):
Equilibration of Polychlorinated Biphenyls and Toxaphene with Air and Water. Environ. Sci. Technol. **21**, 155-162
- Neidhard, H. (1983):
Brandverhalten polychlorierter Biphenyle. In: Lorenz, H und G. Neumaier (1983): Polychlorierte Biphenyle. BGA-Schriften 4/83, 74-81
- Nielsen D.M. (Hrsg.) (1991):
Practical Handbook of Ground-water Monitoring. Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Nies L. und Vogel T.M. (1990):
Effects of Organic Substrates on Dechlorination of Aroclor 1242 in Anaerobic Sediments. Appl. Environ. Microbiol. **56**, 2612-2617

- Nkedi-Kizza P, Brusseau M.L., Rao P.S.C. und Hornsby A.G. (1989):
Nonequilibrium Sorption during Displacement of Hydrophobic Organic Chemicals and ⁴⁵Ca through Soil Columns with Aqueous and Mixed Solvents. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 814-820
- Nkedi-Kizza P., Rao P.S.C. und Hornsby A.G. (1985):
Influence of Organic Cosolvents on Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals by Soils. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 975-979
- Nkedi-Kizza P., Rao P.S.C. und Hornsby A.G. (1987):
Influence of Organic Cosolvents on Leaching of Hydrophobic Organic Chemicals through Soils. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1107-1111
- Nondek L. und Frolikova N. (1991):
Polychlorinated Biphenyls in the Hydrosphere of Czechoslovakia. *Chemosphere* **23**, 269-280
- Norback D.H. und Weltman R.H. (1985):
Polychlorinated Biphenyl Induction of Hepatocellular Carcinoma in the Sprague-Dawley Rat. *Environ. Health Perspect.* **60**, 97-105
- NRW-Meßprogramm (1991):
Chloraromaten - Herkunft und Transfer. Abschlußbericht. Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- OECD (1981 a):
OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Sections 104-105. Organization of Economic Cooperation and Development, Paris
- OECD (1981 b):
OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Section 107. Organization of Economic Cooperation and Development, Paris
- Olsson M., Bergman A., Jensen S. und Kihlström J.E. (1990):
Effects of Various Fractions of PCB on Mink Reproduction. Preliminary Results from Experimental Studies within the Swedish Seal Project. In: O. Hutzinger und H. Fiedler (Hrsg.): *Organohalogen Compounds 1*, Ecoinforma Press, Bayreuth, 393-396
- Osborne M. und Sykes J. (1986):
Numerical Modelling of Immiscible Organic Transport at the Hyde Park. *Water Resour. Res.* **22**, 25-33
- Pearson C.R. (1982):
Halogenated Aromatics. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. O. Hutzinger (Hrsg.), Volume 3 Part B Anthropogenic Compounds, Springer Verlag, Berlin, S. 89-116
- Poller T. (1991):
Untersuchungen zur Gasbildung aus Hausmüll unter Berücksichtigung des Gehalts von abfallbürtigen LCKW/FCKW. *Müll und Abfall* **1/1991**, 20-25
- Potter, D.W. und J. Pawliszyn (1994):
Rapid Determination of Polyaromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Water Using Solid-Phase Microextraction and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 298-305
- Quensen J.F., Boyd S.A. und Tiedje J.M. (1990):
Dechlorination of Four Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixtures (Aroclors) by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **56**, 2360-2369
- Quensen J.F.III, Tiedje J.M. und Boyd S.A. (1988):
Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Anaerobic Microorganism from Sediments. *Science* **242**, 752-754

- Rantanen J. (1992):
Industrial and Environmental Emergencies; Lessons Learned. *Organohalogen Compounds* **10**, 291-294
- Rao P.S.C., Berkheiser V.E. und Ou L.T. (1984):
Estimation of Parameters for Modeling the Behavior of Selected Pesticides and *ortho*-Phosphate. EPA Report 600/3-84-019
- Rao P.S.C., Hornsby A.G., Kilcrease D.P. und Nkedi-Kizza P. (1985):
Sorption and Transport of Hydrophobic Organic Chemicals in Aqueous and Mixed Solvent Systems: Model Development and Preliminary Evaluation. *J. Environ. Qual.* **14**, 376
- Rao P.S.C., Lee L.S. und Pinal R. (1990):
Cosolvency and Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 647-654
- Roach, J.A.G. (1986):
Nonmetabolic Alteration of PCBs. In: Waid, J.S. (Hrsg.): *PCBs and the Environment*, Bd. 1-3. CRC-Press, Boca Raton, FL, U.S.A.
- Roberts J.R., Cherry J.A. und Schwartz F.W. (1982):
A Case Study of a Chemical Spill: Polychlorinated Biphenyls (PCB's). 1. History, Distribution, and Surface Location. *Water Resour. Res.* **18**, 525-534
- Rordorf, B.F., Sarna, L.P. und G.R.B. Webster (1986):
Vapor Pressure Determination for Several Polychlorodioxins by Two Gas Saturation Methods. *Chemosphere* **15**, 1603-1609
- Roßkamp E. (1992):
Polychlorierte Biphenyle in der Innenraumluft - Sachstand. *Bundesgesundhbl.* **9/92**, 434
- Rutherford D.W. und Chiou C.T. (1992):
Effect of Water Saturation in Soil Organic Matter on the Partition of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 965-970
- Rutherford D. W., Chiou G. T. und Kile D. E. (1992):
Influence of Soil Organic Matter Composition on the Partition of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 336-340
- Sabljić A. und Güsten H. (1989):
Predicting Henry's Law Constants for Polychlorinated Biphenyls. *Chemosphere* **19**, 1503-1511
- Safe S. (1987): Polychlorinated Biphenyls (PCBs):
Mammalian and Environmental Toxicology in Environmental Toxin Series 1 (Safe S. und O. Hutzinger, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, S. 1-15
- Safe S. (1990): Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Dibenzo-*p*-Dioxins (PCDDs), Dibenzofurans (PCDFs), and Related Compounds:
Environmental and Mechanistic Considerations which Support the Development of Toxic Equivalency Factors (TEFs). *CRC Crit. Rev. Toxicol.* **21**, 51-88
- Safe S. (1994): Polychlorinated Biphenyls (PCBs):
Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses and Implications for Risk Assessment. *CRC Crit. Rev. Toxicol.* **24**, 871-99
- Safe S., Safe L. und Mullin M. (1987): Polychlorinated Biphenyls :
Environmental Occurrence and Analysis. In: Environmental Toxin Series **1**, 1-15 (Safe S. und O. Hutzinger, Hrsg.) Springer-Verlag

- Sandermann H. (1983):
Membranbiochemie - eine Einführung, Springer-Verlag, Berlin
- Scharpenseel H.W., Theng B.K.G. und Stephan S. (1978):
Polychlorinated Biphenyls (14C) in Soils: Adsorption, Infiltration, Translocation and Decomposition. In: Proc. 3rd Intl. Symp. on Environment, Biogeochemistry and Geomicrobiology. **2**, 619-637
- Schrap S. M. und Opperhuizen A. (1992):
On the Contradictions between Experimental Sorption Data and the Sorption Partitioning Model. Chemosphere **24**, 1259-1282
- Schulz D.E., Petrick G. und Duinker J.C. (1989):
Complete Characterization of Polychlorinated Biphenyl Congeners in Commercial Aroclor and Clophen Mixtures by Multidimensional Gas Chromatography-Electron Capture Detection. Environ. Sci. Technol. **23**, 852-859
- Schwartz F.W., Cherry J.A. und Roberts J.R. (1982):
A Case Study of a Chemical Spill: Polychlorinated Biphenyls (PCB's). 2. Hydrogeological Conditions and Contaminant Migration. Water Res. Research **18**, 535-545
- Schwartz T.R., Stalling D.L. und Rice C.L. (1987):
Are Polychlorinated Biphenyl Residues Adequately Described by Aroclor Mixture Equivalents? Isomer-specific Principal Components Analysis of Such Residues in Fish and Turtles. Environ. Sci. Technol. **21**, 72-76
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. und Imboden, D.M. (1992):
Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons New York
- Schwille F. (1988):
Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media. Lewis Publishers, Chelsea, MI, U.S.A.
- Shiu W.Y. und Mackay, D. (1986):
A Critical Review of Aqueous Solubilities, Vapor Pressures, Henry's Law Constants, and Octanol-Water Partition Coefficients of the Polychlorinated Biphenyls. J. Phys. Chem. Ref. Data **15**, 911-929
- Sipes, J.G. und R.G. Schellmann (1987):
Biotransformation of PCBs: Metabolic Pathways and Mechanisms. In: Hutzinger, O. und S. Safe (Hrsg.): Polychlorinated Biphenyls. Environmental Toxin Series Bd. 1, Springer Verlag, Berlin, 133-145
- Sklarew D.S. und Girvin D.C. (1987):
Attenuation of Polychlorinated Biphenyls in Soils. Reviews of Environ. Contam. Toxicol. **98**, 1-41
- Sokol R.C., Bush B., Wood L.W. und Jahan-Parwar B. (1992):
Production of Aqueous PCB Solutions for Environmental Toxicology. Chemosphere **24**, 483-495
- Stenhouse I.A. und Badsha K.S. (1990):
PCB, PCDD and PCDF Concentrations in Soils from the Kirk Sandall/Edenthorpe/Barnby Dun Area. Chemosphere **21**, 563-573
- Tanabe S., Kannan N., Ono M. und Tatsukawa R. (1989):
Toxic Threat to Marine Mammals: Increasing Toxic Potential of Non-ortho and Mono-ortho Coplanar PCBs from Land to Ocean. Chemosphere **18**, 485-490

- Thurman E. M. (1985):
Organic Geochemistry of Natural Waters. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers,
Dordrecht, Niederlande
- Tinsley, I. J. (1979):
Chemical Concepts in Pollutant Behaviour. John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- Tretjak Z., Sebenik A. und Jan J. (1991):
¹H-NMR Identification of Some Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Partially Oxidized
PCB Congeners in Human Adipose Tissue. Chemosphere **23**, 383-390
- Tucker E.S., Litschgi W.J. und Mees W.M. (1975):
Migration of Polychlorinated Biphenyls in Soil Induced by Percolating Water. Bull. Environ.
Contam. Toxicol. **13**, 86-93
- Turney G.L. und Goerlitz D.F. (1990):
Organic Contamination of Ground Water at Gas Works Park, Seattle, Washington. Ground
Water Monit. Rev. **10**, 187-198
- Umweltbundesamt (1992):
Daten zur Umwelt 1990/91. Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin
- Valocchi A.J. (1985):
Validity of the Local Equilibrium Assumption for Modeling Sorbing Solute Transport through
Homogeneous Soils: Water Resour. Res. **21**, 808
- Van Genuchten, M.Th., Wierenga P.J. und O'Conner G.A. (1977):
Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media: Experimental Evaluation with 2,4,5-T. Soil
Sci. Soc. Am. J. **41**, 278
- v.d. Trenck K.T. und Fuhrmann P. (1990):
Environmental Cleanup Objectives for PCBs. In: O. Hutzinger und H. Fiedler (Hrsg.): Orga-
nohalogen Compounds 3, Ecoinforma Press, Bayreuth, 429-434
- Vetter W., Luckas B. und Haubold W. (1991):
A Simple Method for Synthesis Isolation of Single Congeners Shown by the Example of PCB
132, a Possible Interference of PCB 153 and PCB 105. Chemosphere **23**, 193-198
- Villaume J.F. (1985):
Investigation at Sites Contaminated with Dense, Nonaqueous Phase Liquids (NAPLs). Ground
Water Monit. Rev. **5**, 60-74
- Vogel T.M., Criddle C.S. und McCarty P.L. (1987):
Transformations of Halogenated Aliphatic Compounds. Environ. Sci. Technol. **21**, 722-736
- Vuceta et al. (1983):
State-of-the-Art Review. PCDDs and PCDFs in Utility PCB Fluid. Final Report CS-3308,
Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, U.S.A.
- Walters R.W. und Guiseppi-Elle (1988):
Sorption of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin to Soils from Water/Methanol Mixtures. En-
viron. Sci. Technol. **22**, 819-825
- Wood A.L., Bouchard D.C., Brusseau M.L. und Rao P.S.C. (1990):
Cosolvent Effects on Sorption and Mobility of Organic Contaminants in Soils, Chemosphere
21, 575-587

Yamasaki, H., Kuwata, K. und H. Miyamoto (1982):

Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
Environ. Sci. Technol. **16**, 189-194

Ye D., Quensen III J.F., Tiedje J.M. und Boyd S.A. (1992):

Anaerobic Dechlorination of Polychlorobiphenyls (Aroclor 1242) by Pasteurized and Ethanol-Treated Microorganisms from Sediments. Appl. Environ. Microbiol. **58**, 1110-1114

Zullei N. (1976):

Verhalten niedrig chlorierter Biphenyle bei der Grundwasseranreicherung. Vom Wasser **47**, 331

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Chronik der PCB als Umweltchemikalie	1
Abb. 2: Chemische Struktur sowie Numerierung der Substitutionsstellung der polychlorierten Biphenyle.....	4
Abb. 3: Vereinfachtes Phasendiagramm einer organischen Verbindung	12
Abb. 4: Gaschromatographische Trennung des selben technischen PCB-Gemisches mit einer gepackten Säule (A) und einer Kapillarsäule (B).....	30
Abb. 5: Metabolische Reaktionswege von PCB.....	43
Abb. 6: Klassifizierung von PCB-Kongeneren in sechs verschiedene Strukturgruppen	47
Abb. 7: Strukturen von coplanaren, an beiden <i>para</i> - und an mindestens zwei <i>meta</i> -Positionen substituierten PCB	50
Abb. 8: Struktur von <i>mono-ortho</i> coplanaren PCB-Kongeneren.....	51
Abb. 9: Kongeneren-Verteilung in Wasserproben aus dem Lake Michigan.....	60
Abb. 10: Konzentrationen von PCB und Ugilec 141 (in mg/kg Trockenmasse) in Sohlsedimenten der Saar, Längsprofil von Saar-km 71,7-85,0	61
Abb. 11: PCB-Gehalte in Bodenproben der Modellstandorte in Nordrhein-Westfalen	63
Abb. 12: Transferbetrachtung von PCB an den Modellstandorten in Nordrhein-Westfalen ...	67
Abb. 13: Photoabbau des 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyls	69
Abb. 14: Reaktionswege der PCDF-Bildung aus PCB	70
Abb. 15: PCDF-Bildung bei der Verbrennung von 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	71
Abb. 16: Metabolismus von 4,4'-DCB im Menschen	73
Abb. 17: Metabolismus von 2,2',4,4',5,5'-HCB in der Ratte	73
Abb. 18: PCB-Isomere, die Cytochrom P-450-Enzyme induzieren können	74
Abb. 19: Metabolischer Abbauweg bei Wachstum von Mikroorganismen auf Biphenyl und kometabolische Transformationssequenz von 4,4'-Dichlorbiphenyl.....	77
Abb. 20: Transformation von Aroclor 1242 durch Mikroorganismen eines Sediments. Ansteigende Peaknummer bedeutet ansteigenden Chlorierungsgrad.....	79
Abb. 21: Verschiedene Muster für die Dehalogenierung von PCB in Abhängigkeit vom Inokulum	84
Abb. 22: Bewertungskonzepte für Chemikalien in Böden	86
Abb. 23: Verhalten einer nicht mischbaren Flüssigkeit mit hoher Dichte im Boden.....	87
Abb. 24: Prozesse, die das Transportverhalten von Chemikalien im Boden bestimmen	88
Abb. 25: Wechselwirkungen zwischen Boden und chemischer Verbindung	89
Abb. 26: Durchbruchskurven im Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtszustand	90
Abb. 27: Sorptions-Isothermen in Abhängigkeit von der Nichtlinearität bzw. Linearität des Sorptionsprozesses	92
Abb. 28: Beispiel für Hysterese-Effekte bei der Sorption. Adsorption-Desorptions-Isotherme für die Sorption von Diuron	93
Abb. 29: Zeitlicher Verlauf der Adsorption	94
Abb. 30: Logarithmisch-lineare Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante K_D und der Volumenfraktion f_C an Methanol für die Sorption von Naphthalin, Phenanthren und Diuron	97
Abb. 31: Durchbruchskurven für 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 153) bei unterschiedlichen DOC-Gehalten	99

Abb. 32: Durchbruchskurven für Wasser (H ₂ O), Naphthalin, Phenanthren und 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Diuron) bei Verwendung von verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen	100
Abb. 33: Laterale Entwicklung der PCB-Kongenerengehalte (µg/kg) innerhalb des kontaminierten, oberen Grundwasserleiters.	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Handelsnamen kommerzieller PCB-Mischungen.....	2
Tabelle 2: Nomenklatur der PCB-Homologe nach IUPAC	5
Tabelle 3: Nomenklatur, Anzahl der möglichen Isomere, Molgewicht und Chlorgehalt der verschiedenen PCB-Homologe	6
Tabelle 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Biphenyls und ausgewählter PCB	8
Tabelle 5: Wasserlöslichkeit S in (mg/l) von PCB bei 25°C.....	10
Tabelle 6: Unterschiede der Löslichkeiten von PCB in reinem Wasser (S) und in mit organischen Lösungsmitteln gesättigtem Wasser (S), ausgedrückt als log(S/S) ..	11
Tabelle 7: Typische Bereiche von Dampfdrücken organischer Umweltchemikalien	14
Tabelle 8: Dampfdrücke in (atm) ausgewählter PCB-Kongenerere	15
Tabelle 9: Typische Bereiche der Henry-Konstante von verschiedenen organischen Umweltchemikalien	16
Tabelle 10: Berechnete dimensionslose Henry-Konstanten K'_H für 146 PCB-Kongenerere mit zwei bis sechs Chloratomen	17
Tabelle 11: Fugazität f für ausgewählte Chlorbiphenyle	19
Tabelle 12: Typische Bereiche von Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} für organische Umweltchemikalien	21
Tabelle 13: Octanol-Wasser-Koeffizient von verschiedenen Kongeneren	22
Tabelle 14: Anteil (in Vol.-%) von Biphenylen unterschiedlichen Chlorierungsgrades in verschiedenen Clophentypen	23
Tabelle 15: Prozentualer Anteil unterschiedlich chlorierten Biphenyle in einigen kommerziellen PCB-Gemischen	24
Tabelle 16: Wichtigste Einzelverbindungen von technischen PCB-Mischungen in Gew.-% ..	24
Tabelle 17: Gehalte in (mg/kg) von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Naphthalinen (PCN) in kommerziellen PCB-Gemischen	26
Tabelle 18: Gebräuchliche Kapillarsäulen und deren Hersteller	31
Tabelle 19: Indikatorkomponenten zur Quantifizierung der PCB.....	32
Tabelle 20: PCB-Komponenten und deren Koeluenten bei der Analyse auf einer SE-54 Kapillarsäule	33
Tabelle 21: Substitutionsmuster der nicht- <i>ortho</i> -substituierten Kongenerere	33
Tabelle 22: Vorkommen coplanarer, <i>mono-ortho</i> - und <i>di-ortho</i> -substituierter PCB in der Umwelt	34
Tabelle 23: Konzentrationen planarer und <i>mono-ortho</i> substituierter PCB-Kongenerere in verschiedenen kommerziellen Gemischen ($\mu\text{g/g}$).....	35
Tabelle 24: Schätzungen der erforderlichen Probenmengen zur Bestimmung coplanarer PCB in Umweltproben	36
Tabelle 25: Relative Häufigkeit ausgewählter PCB-Kongenerere im Vergleich zu PCB 28 und 31 in Aroclor 1242 verschiedener Hersteller	39
Tabelle 26: Verhältnis von PCB-Konzentrationen in der Leber und im Fettgewebe	41
Tabelle 27: TEF für dioxin-ähnliche PCB (Ah-Rezeptor Antwort)	45
Tabelle 28: Vergleich des toxischen und biochemischen Potentials von coplanaren PCB und 2,3,7,8-Cl ₄ DD	46
Tabelle 29: Konzentrationen und toxische Äquivalente in Kanechlor 400 in (mg/kg)	48
Tabelle 30: LD ₅₀ -Werte (g/kg) für Einzelkomponenten und kommerzielle Mischungen	53

Tabelle 31: Gesamtkonzentrationen an PCB in der Luft (ng/m ³)	57
Tabelle 32: PCB-Immissionsmessungen in Nordrhein-Westfalen, Summe-PCB in (ng/m) ...	58
Tabelle 33: PCB-Konzentrationen (d Tri- Nonachlorbiphenyle in ng/m) in Schwebstaubproben aus Hessen; n=21 Messungen im Jahr 1990	58
Tabelle 34: Mittelwerte der Konzentration (in pg/m) einiger coplanarer PCB in Hessen aus n=16 Messungen im Jahr 1991	59
Tabelle 35: Konzentrationen der PCB (ng/l) im Wasser zweier verschiedener Häfen in Kanada	59
Tabelle 36: Summe aller PCB (in µg/kg TS) in ländlich geprägten Böden Bayerns.....	63
Tabelle 37: Summe aller PCB (in µg/kg TS) in Böden Bayerns aus Verdichtungsräumen	63
Tabelle 38: Beitrag der individuellen coplanaren PCB-Kongeneren zur Induktion der Enzyme AHH und EROD und Summe aller coplanaren PCB in Lebensmittel-, Humanfett- und Muttermilchproben in TEQ (pg/g)	65
Tabelle 39: Konzentrationen in (ng/g) von coplanaren PCB in der Muttermilch und im Fettgewebe	66
Tabelle 40: Vergleich der PCB und PCDD/PCDF-Konzentrationen in Umweltproben (pg/g Fett), jeweils ausgedrückt als TEQ	66
Tabelle 41: Mikrobielle Abbauprodukte von PCB	76
Tabelle 42: Einfluß chemischer, physikalischer und biologischer Faktoren auf den Abbau von Xenobiotika	81
Tabelle 43: Mikrobieller Abbau von PCB in Gegenwart von Böden.....	83
Tabelle 44: Transportprozesse und mathematische Beschreibung	88
Tabelle 45: Experimentell ermittelte K _{app} -Werte und berechnete Retardationsfaktoren R für 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (IUPAC-Nr. 153) in Abhängigkeit von der DOC- Konzentration	100

Indexverzeichnis

A		P	
Adsorption		Phasendiagramme	11
Allgemeines	94	polychlorierte Biphenyle (PCB)	
aerobe Atmung	74	Abbau von Xenobiotika	81
anaerobe Atmung	74	abiotischer Abbau	68
B		Adsorptions-/Desorptionshysterese.....	93
Bewertungskonzept für Chemikalien in		aerober Abbau	74
Böden.....	86	akute Toxizität	51
Bewertungskonzept für		allgemeine Stoffbeschreibung.....	7
Umweltchemikalien.....	86	anaerober Abbau	79, 83
D		Analytik coplanarer PCB	33
Dampfdruck		Anteil chlorierte Biphenyle	24
Bestimmung.....	13	Anteil von Biphenylen	23
Definition.....	11	Aufreinigung (Clean-up).....	29
polychlorierte Biphenyle (PCB)	15	Ausscheidung	43
Dampfdruck von Feststoffen und von		Bewertungskonzept für Chemikalien in	
unterkühlten Flüssigkeiten.....	12	Böden	86
Dampfdrücke ausgewählter		Bewertungskonzept für	
Umweltchemikalien.....	13	Umweltchemikalien	86
Dampfdrücke organischer		Bioabbau durch Mikroorganismen.....	74
Umweltchemikalien.....	14	Biotransformation	42
Desorption		Chlorgehalt.....	5, 6
Allgemeines	94	Chronik	1
Durchbruchskurven	90, 100	Dampfdruck	15
F		Dehalogenierung	83
Fugazität	15, 18	Einzelverbindungen	24
G		Extraktion.....	28
Gärung	74	Extraktion und Clean-up der coplanaren	
H		PCB	37
Henry-Konstante		Fallstudien zur Kontamination nach	
Allgemeines	15, 16	Unfällen.....	104
ausgewählte Umweltchemikalien	16	Fugazität.....	19
Bestimmung	17	gaschromatographische Trennung	30
organische Umweltchemikalien.....	16	Gehalte in Böden Bayerns aus	
K		Verdichtungsräumen	63
Kapillarsäulen.....	31	Gehalte in Bodenproben der	
L		Modellstandorte in Nordrhein-	
Literatur		Westfalen	62
polychlorierte Biphenyle (PCB)	107	Gehalte in ländlich geprägten Böden	
N		Bayerns.....	63
nicht mischbare Flüssigkeit im Boden....	87	Gehalte von polychlorierten	
nichtlineare Adsorption	91	Dibenzofuranen (PCDF) und	
O		polychlorierten Naphthalinen (PCN)	
Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten		26
für organische Umweltchemikalien	21	Gesamtkonzentrationen in der Luft.....	57
		Handelsnamen.....	2

Häufigkeit ausgewählter Kongenere...	39	Retardationsfaktoren	100
Hauptabbauprodukte.....	76	Sorption, zusätzliche Effekte.....	101
Henry-Konstante.....	17	Sorption, Kolloide und Cosolventien..	96
Hydrolyse.....	68	Strukturen.....	50
Identifizierung und Quantifizierung ...	30	Summe in Lebensmittel-, Humanfett-	
Identifizierung und Quantifizierung		und Muttermilchproben	65
coplanarer PCB.....	37	Teratogenität	52
Immissionsmessungen in Nordrhein-		thermische Zersetzung	69
Westfalen.....	58	toxisches und biochemisches Potential	
Indikatorkomponenten.....	32	46
Kanzerogenität.....	53	Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) ...	44
Klassifizierung.....	46	Transfer in verschiedenen Medien.....	66
Komponenten und deren Koeluenten .	33	Transferbetrachtung an den	
Kongeneren-Muster in Umweltproben		Modellstandorten in Nordrhein-	
und technischen Produkten.....	38	Westfalen	66
Konzentrationen im Wasser.....	59	Transport durch die Plazenta und	
Konzentrationen in der Leber und im		Ausscheidung durch die Muttermilch	
Fettgewebe.....	41	44
Konzentrationen in der Muttermilch und		Transportverhalten in einer lipophilen	
im Fettgewebe.....	66	(öiligen) Phase.....	102
Konzentrationen in der Umwelt	56	Überblick.....	1
Konzentrationen in Gemischen	35	umwelttoxikologische Beurteilung	54
Konzentrationen in Schwebstaubproben		Verhalten im Wasser.....	88
.....	58	Verhalten in der Gasphase	87
Konzentrationen in Sohlsedimenten...	61	Verteilung im Körper	41
Konzentrationen in Umweltproben	66	Verteilung in Wasserproben.....	60
Konzentrationen und toxische		Verunreinigungen.....	25
Äquivalente.....	48	Vorkommen in der Umwelt	34
LD50-Werte.....	53	Vorkommen im Boden.....	62
Literatur	107	Vorkommen im Wasser und im	
metabolische Reaktionswege.....	42	Sediment	59
metabolischer Abbauweg.....	77	Vorkommen in der Luft	56
Metabolismus	72	Vorkommen in Pflanzen und Tieren...	64
Metabolismus im Menschen.....	72	Wasserlöslichkeit	9
Metabolismus in der Ratte.....	73	Zusammensetzung.....	22
mikrobielle Abbauprodukte.....	76	polycyclische aromatische	
mikrobieller Abbau.....	83	Kohlenwasserstoffe (PAK)	
Mittelwerte der Konzentration.....	59	Sorption.....	97
mögliche Isomere.....	5, 6	S	
Molgewicht.....	5, 6	Sorption	
Nomenklatur	4	Kolloide und Cosolventien	96
Octanol-Wasser-Koeffizient.....	22	polycyclische aromatische	
PCDF-Bildung bei der Verbrennung ..	70	Kohlenwasserstoffe (PAK)	97
Photoabbau	68	Sorptions-Isothermen	91
physikalisch-chemische Eigenschaften.	8	Sorptionsprozesse	89
Probennahme und Probenvorbereitung		T	
.....	27	Transportvorgänge	
Qualitätssicherung bei der Analyse	38	bestimmende Prozesse	88
Reaktionswege der PCDF-Bildung.....	70	mathematische Beschreibung der	
Resorption im Körper	41	Prozesse.....	88

V

Verteilungskoeffizient

Allgemeines	19
ausgewählte Umweltchemikalien	21
Bestimmung	20
Definition.....	20