Da sich die Bevölkerung in Mitteleuropa zu etwa 90 % der Zeit in Innenräumen aufhält, geht von der Exposition mit flüchtigen, aber auch mit weniger flüchtigen Innenraumschadstoffen ein Gesundheitsrisiko aus.

Unter mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen versteht man Substanzen, die eine geringere Flüchtigkeit aufweisen als z. B. Lösemittel bzw. die VOC (volatile organic compounds). Diese oft auch als SVOC bzw. POC (semivolatile / particulate organic compounds) bezeichneten Substanzen zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht nur in primären Quellen enthalten sind, sondern sich im Lauf der Zeit aus den ursprünglichen Quellen verflüchtigen und sich auf vormals nicht belasteten, offen liegenden Oberflächen in Innenräumen niederschlagen und anreichern und damit neue Belastungen, so genannte Sekundärkontaminationen, verursachen. Diese bleiben auch dann erhalten, wenn die eigentlichen Quellen - z. B. im Rahmen einer Sanierung - entfernt werden.
Bei der Ermittlung von Belastungen mit mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen in Innenräumen ist daher zu beachten, dass auch weitere Gegenstände im Raum untersucht und ggf. gereinigt oder entfernt werden müssen.
Folgende mittel- und schwerflüchtige Schadstoffe sind im Innenraum von besonderer Bedeutung: PAK, Biozide, organische Weichmacher, organische Additive, schwerflüchtige Lösemittel und Lösevermittler.
Am Beispiel von ausgewählten Schadstoffgruppen wird gezeigt, welche dieser Stoffe (Biozide, PAK, PCB, polychlorierte Naphthaline) an welchen Stellen in Innenräumen unterschiedlicher Gebäudetypen häufig anzutreffen sind bzw. in welchen Größenordnungen die Belastungen mit diesen Substanzen liegen können und wie ihre Verteilungsmuster (PAK, PCB, polychlorierte Naphthaline) aussehen.

Für die Analytik schadstoffbelasteter Oberflächen werden am Beispiel der häufig auftretenden Schadstoffe Pyrethrum, Chlorpyrifos-ethyl, Piperonylbutoxid und ausgewählter PAK für unterschiedliche Oberflächenarten geeignete Beprobungsmethoden (Wisch- und Materialproben) ermittelt.
Es werden durch die Aufzeichnung von Abklingkurven für die genannten Schadstoffe deren Halbwertzeiten auf Oberflächen unter Innenraumbedingungen abgeschätzt. Hierdurch wird gezeigt, dass auch noch längere Zeit nach dem Einbringen von Schadstoffen in Innenräume mit erhöhten Belastungen gerechnet werden muss, wenn die Quellen nicht entfernt oder adäquat gereinigt werden.

Speziell im Fall des allgemein als kurzlebig geltenden Pyrethrums wird gezeigt, dass nach dem Einbringen dieses Biozides die Kontamination des Innenraums erheblich länger andauert als bisher angenommen.

In der Reihe „Umweltwissenschaften“ des Bremer Umweltinstituts erscheinen in loser Folge wissenschaftliche Beiträge aus den Forschungsarbeiten des Instituts. Ziel dieser Veröffentlichungen ist es, der interessierten Fachwelt neue, kritische Informationen zur Auswirkung von bedenklichen Substanzen im privaten Bereich und am Arbeitsplatz zur Verfügung zu stellen. Die einzelnen Veröffentlichungen bieten dabei einen qualifizierten und detaillierten Einblick in die jeweiligen Themenbereiche.

BREMER UMWELTINSTITUT
Reihe Umweltwissenschaften
Band 3

Reihe Umweltwissenschaften
Vorkommen und Verteilung von mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen in Innenräumen

3

Gerd Freudenthal

Vorkommen und Verteilung von mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen in Innenräumen

3

Institut für Physikalische Chemie und Umweltchemie
Leiter: Prof. Dr. Wolfram Thiemann
Universität Bremen

Vorkommen und Verteilung mittel- und schwerflüchtiger Schadstoffe in Innenräumen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Fachbereich 2 (Biologie und Chemie)
der Universität Bremen

vorgelegt von
Gerd Freudenthal

Bremen
2004

Gutachter:	Prof. Dr. W. Thiemann
	Prof. Dr. W. Schröer
Prüfer:	Prof. Dr. D. Beyersmann
	Dr. habil. U. Meierhenrich

Reihe Umweltwissenschaften

Gerd Freudenthal

Vorkommen und Verteilung mittel- und schwerflüchtiger Schadstoffe in Innenräumen

Bremer Umweltinstitut

Bremen 2004

Freudenthal, Gerd:
Vorkommen und Verteilung mittel- und schwerflüchtiger Schadstoffe in Innenräumen
Herausgeber: Bremer Umweltinstitut
Reihe Umweltwissenschaften Band 3
Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2004
ISBN 3-9803930-6-2

Copyright Verlag Bremer Umweltinstitut 2004
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt.

ISBN 3-9803930-6-2

Bremer Umweltinstitut, Fahrenheitstraße 1, 28359 Bremen
Telefon 0421 / 76665 – Telefax 0421 / 71404 – email: mail@bremer-umweltinstitut.de

Danksagungen

Die folgende Arbeit wurde am Bremer Umweltinstitut in der Zeit vom März 1997 bis Dezember 2003 angefertigt.

Im besonderen möchte ich mich bei allen Kolleginnen vom Bremer Umweltinstitut für das gute Arbeitsklima und die menschliche und labortechnische Unterstützung bedanken. Beides hat zur Erstellung der Arbeit beigetragen und die Durchführung der praktischen Arbeiten ermöglicht.

Besonders hervorheben möchte ich die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, speziell auch die Einführung in die MS-Technik, die vielen guten Ratschläge und thematischen sowie organisatorischen Anregungen zum praktischen Teil der Arbeit. Hierfür möchte ich mich explizit bei Herrn Dr. Norbert Weis und bei Frau Ulrike Siemers bedanken.

Des weiteren möchte ich mich für die Teilnahme an den AGÖF-Kongressen 1998 und 2001 in Nürnberg und die Möglichkeit, über einen Teil der Arbeit auf dem Kongress von 2001 zu referieren, bedanken. Durch die Teilnahme an diesen Veranstaltungen konnte ich mich fachlich auch mit WissenschaftlerInnen anderer Institute austauschen.

Herrn Prof. Dr. Wolfram Thiemann vom Institut für Physikalische Chemie und Umweltchemie von der Universität Bremen danke ich herzlich für die Annahme und Durchführung der Dissertation.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meiner Familie und meiner Ehefrau Susanne für seelisch motivierende und finanzielle Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 11

2 Fragestellung 13

3 Vorkommen und Verteilung verschiedener mittel- und schwerflüchtiger Schadstoffe 14
3.1 Theoretische Überlegungen zur Schadstoffverteilung 14
3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 18
3.2.1 Allgemeines zu PCB 18
3.2.1.1 Verwendung und Vorkommen 19
3.2.1.2 Struktur und Nomenklatur 20
3.2.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften 21
3.2.1.4 Herstellung 21
3.2.1.5 Toxikologische Eigenschaften 21
3.2.1.6 Grenz- und Richtwerte für PCB 23
3.2.1.7 Verteilung in Innenräumen, Kongenerenprofile, Quellenzuordnung 24
3.2.1.7.1 PCB in Luft 24
3.2.1.7.2 PCB in Materialien 24
3.2.1.7.3 PCB in/auf Oberflächen 24
3.2.2 Analytik der PCB 27
3.2.3 Substanzprofile von PCB-Gemischen 25
3.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 28
3.3.1 Allgemeines zu PAK 28
3.3.1.1 Verwendung und Vorkommen 28
3.3.1.2 Struktur und Nomenklatur 31
3.3.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften 33
3.3.1.4 Herstellung 34
3.3.1.5 Toxikologische Eigenschaften 34
3.3.1.6 Grenz- und Richtwerte 35
3.3.1.7 Verteilung in Innenräumen, Kongenerenprofile, Quellenzuordnung 36
3.3.1.7.1 PAK in Luft 36
3.3.1.7.2 PAK in Materialien 36
3.3.1.7.3 PAK in /auf Oberflächen 37

3.3.1.7.4 PAK in Staub 37
Substanzprofile von PAK-Gemischen 37
3.4 Polychlorierte Naphthaline (PCN) 42
3.4.1 Allgemeines 42
3.4.1.1 Verwendung und Vorkommen 42
3.4.1.2 Struktur und Nomenklatur 43
3.4.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften 43
3.4.1.4 Herstellung 44
3.4.1.5 Toxikologische Eigenschaften 45
3.4.1.6 Grenz- und Richtwerte 45
3.4.1.7 Verteilungsmuster 46
3.5 Weichmacher 47
3.5.1 Allgemeines 47
3.5.1.1 Verwendung und Vorkommen 48
3.5.1.2 Struktur und Nomenklatur der wichtigsten Weichmachergruppen 51
3.5.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften 51
3.5.1.4 Herstellung: Phthalate und Phosphate 51
3.5.1.5 Toxikologische Eigenschaften: Phthalate und Phosphate 52
3.5.1.6 Grenz- und Richtwerte: Phthalate und Phosphate 52
3.6 Vertreter typischer Schädlingsbekämpfungsmittel (SBM): Organophosphorpestizide, Pyrethrum, Piperonylbutoxid, Pyrethroide, DDT 53
3.6.1 Allgemeines 53
3.6.1.1 Verwendung und Vorkommen 54
3.6.1.2 Struktur und Nomenklatur 56
3.6.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften 58
3.6.1.4 Herstellung 59
3.6.1.5 Toxikologische Eigenschaften 60
3.6.1.6 Grenz- und Richtwerte 61
3.6.1.7 Verteilung in Innenräumen 62
3.6.1.7.1 SBM in Materialien 62
3.6.1.7.2 SBM in Hausstaub 62
3.6.1.7.3 SBM in Oberflächenproben 63

4 Untersuchungen zur Ermittlung der Höhe und des Langzeitverhaltens von Oberflächenbelastungen mit mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen 64
4.1 Allgemeines zur Oberflächenbeaufschlagung und -beprobung 64
4.2 Vergleich der Oberflächenbeprobung mit Luft-, Material- und Staubbeprobung 66
4.3 Anwendungsgebiete der oberflächenbezogenen Probenahme 66
4.3.1 Wirkstoffidentifizierung nach einer Schädlingsbekämpfung 66
4.3.2 Substanzanalyse bei Brandschadensuntersuchungen 66
4.3.3 Überprüfung von Sekundärkontaminationen 67
4.3.4 Sanierungskontrolle 67
4.3.5 Bestimmung von oberflächenbezogenen Staubbelastungen 67
4.4 Untersuchungen zur Beprobung und Analyse beaufschlagter Oberflächen 68
4.4.1 Material und Methoden zu den Untersuchungen 68
4.4.1.1 Untersuchte Modellsubstanzen 69
4.4.1.2 Untersuchte Oberflächenarten 69
4.4.1.3 Methoden 70
4.4.1.3.1 Versuchsaufbau für die „definierte“ Besprühung der Testoberflächen 70
4.4.1.3.2 Versuchsaufbau für die „definierte“ Beaufschlagung der Testoberflächen mit Ruß 71
4.4.1.3.3 Durchführung von Wischproben auf glatten Oberflächen 71
4.4.1.3.4 Oberflächenbeprobung von permeablen und porösen Materialien 72
4.4.2.1 Ermittlung der geeignetsten Wischmediums bei glatten Flächen 74
4.4.2.2 Vergleich Heißextraktion gegen Kaltextraktion 75
4.4.3 Vergleich von Wischproben und flächenbezogenen Materialproben für unterschiedliche Oberflächenarten und Schadstoffe 75
4.4.4 Aufnahme von Abklingkurven der untersuchten Schadstoffe 76
4.4.4.1 Analyse der Beaufschlagungen nach Ablauf bestimmter Zeiträume 76
4.4.4.2 Abschätzung von Halbwertzeiten aus den zeitlichen Abnahmen 77
4.4.4.3 Versuche zur zeitlichen Konzentrationsabnahme von Pyrethrum 78

5 Ergebnisse und Diskussion 79
5.1 Vorkommen und Verteilung ausgewählter Schadstoffe in Innenräumen 79
5.1.1 PCB 79
5.1.1.1 PCB in Privathaushalten 79

5.1.1.2 PCB in Schulgebäuden in Fertigteilbauweise 82
5.1.2 PAK 93
5.1.2.1 Hintergrundbelastungen 93
5.1.2.2 PAK in Räumen mit Steinkohlenteer-Parkettklebern 95
5.1.2.3 PAK in Carbolineum-behandelten Hölzern 99
5.1.2.4 PAK-Belastungen in Innenräumen nach Bränden 100
5.1.3 PCN 103
5.1.4 Phthalate 106
5.1.5 Schädlingsbekämpfungsmittel (SBM) 107
5.1.6 Summarische, dem TVOC aus der Analytik von leichtflüchtigen organischen Verbindungen analoge Messgröße 110
5.1.7 Belastungssituation für Innenräume (Fallbeispiele) zwischen 1995 und 2002 mit Bewertung und Diskussion 111
5.2 Ergebnisse zu den Untersuchungen zu Oberflächenbelastungen 115
5.2.1 Ermittlung eines geeigneten Probenahmemediums für Wischproben 115
5.2.2 Untersuchung der Kontamination der schadstoffbelasteten Oberflächen 117
5.2.3 Zeitliche Abnahme der Oberflächenkonzentrationen (Langzeitversuche) 120
5.2.3.1 Insektenspray 120
5.2.3.2 Ruß 124
5.2.3.3 Pyrethrum 127
5.2.4. Diskussion der Ergebnisse der Oberflächenuntersuchungen 128

6 Zusammenfassung und Ausblick 134

7 Experimenteller Teil 137
7.1 Geräte und Materialien 137
7.2 Analytik 142
7.2.1 Extraktion der Proben, Aufarbeitung und Analyse 142
7.2.2 Validierung des Verfahrensschritts Wischprobenahme 142
7.2.3 Nachweisgrenzen 146
7.2.4 Wiederfindungen 147
7.2.5 Präzision 147

8 Literaturverzeichnis 148

9 Anhang 154
9.1 Abkürzungsverzeichnis 154
Allgemeine Abkürzungen 154
Substanzbezeichnungen 155
9.2 Stoffdatentabellen 156
9.3 Ausgewählte Massenspektren 159
9.4 Ausgewählte Chromatogramme 164

1 Einleitung

Durch die Anwendung der verschiedenartigsten organischen Chemikalien selbst und von entsprechenden technischen Produkten im Haushalt sind Innenräume von Häusern und Wohnungen in den meisten Fällen mit mehr oder weniger hohen Schadstoffkonzentrationen belastet. Dies kann bei den betroffenen Bewohnern (Wohnräume) bzw. Raumnutzern (z.B. Geschäfts-, Schul- und Behördenräume) zu Gesundheitsbeeinträchtigungen führen, deren wahre Ursache in vielen Fällen nicht erkannt wird. Das Aufspüren und die möglichst vollkommene Beseitigung von Innenraumschadstoffen ist daher ein wichtiges Aufgabengebiet der analytischen Chemie, zumal die Bandbreite der Innenraumschadstoffe infolge der regelmäßigen Einführung neuer Substanzen u.a. als Ersatz für inzwischen „verbotene“ Wirkstoffe einem ständigen Wechsel unterliegt. Jedoch sind auch viele „Altlasten“, die durch die frühere Anwendung heute nicht mehr im Handel befindlicher Wirkstoffe in Wohn- und Nutzräume gelangten, bis heute nicht „abgeklungen“ und dürfen daher bei der Auswahl der zu analysierenden Substanzgruppen nicht vernachlässigt werden.

Der Gesamtbereich der Innenraumschadstoffe lässt sich zunächst grob in drei große Gruppen einteilen, nämlich die leichtflüchtigen organischen Substanzen, die mittel- und schwerflüchtigen organischen Substanzen und die nichtflüchtigen, anorganischen Stoffe.

Zur ersten Gruppe gehören vor allem die organischen Lösemittel. Sie erzeugen direkt nach der Verarbeitung entsprechender Produkte typischerweise eine Belastungsspitze in der Raumluft, die danach meist rasch abklingt. Sie verursachen in der Regel keine dauerhaft erhöhten Kontaminationen im Innenraum.

Die anorganischen, nichtflüchtigen Stoffe aus der dritten Gruppe haben keinen messbaren Dampfdruck und emittieren daher auch keine Dämpfe in die Innenraumluft. Sie können allerdings durch Abtrag infolge unsachgemäßer Verwendung oder nutzungsbedingten Abrieb als Stäube in die Innenraumluft gelangen. Vertreter dieser Gruppe sind vor allem anorganische Faserstoffe, darunter Asbest und asbesthaltige Erzeugnisse sowie anorganische Dämmwollen (künstliche Mineralfasern).

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die zweite Gruppe der mittel- und schwerflüchtigen Substanzen, im folgenden als SVOC/POC (engl.: „semivolative/particulate organic compounds“) bezeichnet. Hierunter fallen typischerweise alle organischen Innenraumschadstoffe mit Siedepunkten ab etwa 350 °C, wobei der Übergang zu den Lösemitteln infolge der verstärkten Anwendung „niedrig emittierender“, also ebenfalls recht schwerflüchtiger neuer Lösemittel allerdings nicht scharf abgegrenzt ist.

Typische Vertreter dieser großen Stoffgruppe sind praktisch alle früher und heute gängigen organischen bioziden Wirkstoffe, d.h. Holzschutzmittel-, Schädlingsbekämpfungsmittel- und Konservierungsmittelwirkstoffe sowie viele der sogenannten Additive, worunter Kunststoff-Weichmacher, Antioxidantien, organische Flammschutzmittel und auch viele Hilfsstoffe aus der Textilindustrie fallen. Diese Substanzen emittieren ähnlich den Lösemitteln Dämpfe und gelangen somit in die Raumluft. Der entscheidende Unterschied zu den Lösemitteln ist dabei, dass sich die Substanzen aus der Dampfphase wieder auf Staubpartikeln und an der Oberfläche von Materialien abscheiden können. Auf diese Weise können sich die Stoffe von einer ursprünglich vorhandenen, örtlich begrenzten Schadstoffquelle allmählich im gesamten Innenraum weiter „ausbreiten“ und bleibende Belastungen an bzw. auf weiteren, ehemals unbelasteten Materialien erzeugen.

Daher sind Belastungen mit SVOC/POC auch nach dem Entfernen der primären Quelle nicht durch alleiniges Lüften dauerhaft auf Null reduzierbar. Vielmehr müssen alle im Raum „aufgebauten“ Kontaminationsbelastungen aufgespürt und ebenfalls beseitigt werden, da die entsprechenden Materialoberflächen sonst als sekundäre Quellen im Raum verbleiben und ihrerseits über lange Zeiträume weiter Schadstoffe emittieren.

Ein Sonderfall der Oberflächenbelastung mit SVOC/POC ist die Direktbeaufschlagung von Oberflächen. Hier baut sich die Kontamination nicht infolge Ablagerung oder Abscheidung von SVOC/POC über lange Zeiträume hinweg auf, sondern die Oberflächen werden in kurzer Zeit und aus geringer Entfernung mit vergleichsweise sehr hohen Substanzkonzentrationen belegt. Dieser Fall liegt sowohl bei der Durchführung von Schädlingsbekämpfungen mittels Einsprühen oder Vernebeln als auch bei Bränden in Innenräumen vor. Die Substanz-konzentrationen nach der Direktbeaufschlagung sind meist ausreichend für eine eindeutige Substanzidentifizierung z.B. mittels GC-MS, wodurch auch „unbekannte“ Schadstoffe oder Kombinationen mehrerer Schadstoffe nach Schädlingsbekämpfungen bestimmt werden können. Der genauen Bestimmung mittel- und schwerflüchtiger Schadstoffe in Innenräumen, d.h. der Identifizierung und Quantifizierung relevanter Substanzen auch an verschiedenen Matrices bzw. belasteten Objekten kommt aus gebäudehygienischen und gesundheitlichen Aspekten eine hohe Bedeutung zu, jedoch besteht noch Bedarf an der Entwicklung effektiver und einheitlicher Probenahmekonzepte.

2 Fragestellung

Es soll zunächst eine sinnvolle Auswahl an derzeit gängigen mittel- und schwerflüchtigen Innenraumschadstoffen getroffen werden und für diese Stoffklassen aufgezeigt werden, an welchen Stellen im Innenraum sich diese Substanzen finden und mit welchen Methoden sie quantitativ analysiert werden können.

Dies betrifft die vier Innenraumkompartimente (schadstoffhaltiges) Material, Innenraumluft, frei liegende Oberflächen und Staub.

Dann stellt sich die Frage, wie gefundene Belastungen mit diesen Substanzen zu klassifizieren sind, z. B., ob eine Hintergrundbelastung, eine Kontamination durch in der Raumluft vorhandene Schadstoffe oder eine Behandlung bzw. Primärbelastung mit Schadstoffen vorliegt.

Zur speziellen Problematik der Schadstoffkontamination von Materialoberflächen in Innenräumen werden dabei sowohl zur Analytik von Belastungen verschiedenartiger Oberflächen als auch zum Langzeitverhalten von Oberflächenbelastungen unter möglichst praxisnahen Bedingungen Untersuchungen durchgeführt.

Es wird abschließend die derzeitige Situation der Schadstoffe in Innenräumen insgesamt beschrieben. Aus der Untersuchung vieler gleichartiger Proben (z. B. Raumluftproben aus Haushalten) können für die Beurteilung der Belastungssituation mit bestimmten Schadstoffen z. B. die 90-Perzentil-Werte dieser Schadstoffe ermittelt werden. Für die Bewertung der Belastungen in Innenräumen wird dabei auch die Einführung einer summarischen Messgröße analog zu den bei der Beurteilung der Belastungen mit leichtflüchtigen Verbindungen angewandten TVOC-Werten („total volatile organic compounds“), die für eine Gesamtbetrachtung geeignet sind, erörtert.

3 Vorkommen und Verteilung verschiedener mittel- und schwerflüchtiger Schadstoffe

3.1 Theoretische Überlegungen zur Schadstoffverteilung

Materialien, die mit SVOC/POC-Schadstoffen behandelt wurden – z.B. ein mit einem Holzschutzmittel imprägnierter Balken – führen zunächst infolge Emission der enthaltenen Substanzen zu einer Belastung der Raumluft.

Dabei kann prinzipiell zwischen zwei Wegen der Luftverunreinigung unterschieden werden, und zwar zum einen durch Substanzen, die als Gase bzw. Dämpfe in der Luft selbst vorliegen und zum anderen durch Stoffe, die für sich betrachtet nur eine geringe bis mittlere Flüchtigkeit aufweisen, sich dann jedoch z. T. auf Schwebstaubpartikeln niederschlagen und auf diese Weise über längere Zeiträume in der Luft gehalten werden.

Durch die Verarbeitung z. B. von Farben, Lacken und Klebern oder das Einbringen lackierter Produkte in den Raum gelangen relativ hohe Mengen an Lösemitteln in die Luft, die beim Trocknen (bzw. Nachtrocknen im Fall der bereits lackierten Gegenstände) durch Verdunstung an die Luft abgegeben werden. Je leichter ein Lösemittel verdunstet, desto höher ist dabei die zunächst auftretende Spitzenbelastung, die danach jedoch rasch wieder abklingt. Im Falle schwerer flüchtiger Lösemittel entsteht eine nur geringe Belastungsspitze mit einem länger andauernden Abklingen des Schadstoffgehalts in der Luft, da die entsprechende Substanz ja über einen längeren Zeitraum emittiert wird. Für alle als „klassische“ Lösemittel verwendeten Stoffe kann aber gesagt werden, dass sie in der Luft in Dampfform vorliegen und sich langfristig weder in Schwebstaub noch auf Flächen in relevanten Mengen niederschlagen, sondern, dass sie sich durch häufiges Lüften weitgehend entfernen lassen.

Bei Substanzen mit Siedetemperaturen von etwa 350 °C oder mehr, die auch bei Raumtemperatur noch geringfügig flüchtig sind, muss dagegen davon ausgegangen werden, dass diese Stoffe zwar in die Dampfphase übergehen, sich jedoch an anderen Feststoffen wie Schwebstaubpartikeln oder Materialoberflächen wieder abscheiden. Je nach Siedetemperatur können sie dann nebeneinander in der Gasphase und an Staub gebunden bzw. überwiegend an Staub gebunden vorliegen.

Diese Stoffe unterscheiden sich von den leichter flüchtigen lösemittelartigen Substanzen dadurch, dass sie durch Lüften allein nicht zu entfernen sind, sondern durch die Kondensation auf Materialien Sekundärkontaminationen verursachen, so dass letztendlich neben der eigentlichen (primären) Belastungsquelle weitere (sekundäre) Quellen im Raum vorhanden sein können.

Zu dieser Substanzgruppe gehören z. B. höhere Alkane, die in Heizkörperlacken enthalten sind. Sie werden in der Heizperiode verstärkt freigesetzt und können sich dann vermischt mit Schwebstaub als schwarze Flecken auf Tapeten, vor allem an kühleren Außenwänden niederschlagen.
Wichtige Schadstoffgruppen, die zu den mittel- und schwerflüchtigen Substanzen gehören, sind die bei Verbrennungsprozessen entstehenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und die lange Zeit als Kondensatordielektrikum, als Weichmacher und Flammschutz in Dichtmassen und Lacken verwendeten polychlorierten Biphenyle (PCB) sowie - von wenigen Ausnahmen abgesehen - alle organischen Holzschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, die in Innenräumen eingesetzt wurden und noch werden.
Im Gegensatz zu den Lösemitteln und lösemittelartigen Stoffen sind die mittel- und schwerflüchtigen Substanzen meist als problematischer zu betrachten, da sie infolge ihrer geringen Flüchtigkeit über längere Zeiträume an die Raumluft abgegeben werden und sich fast konstante Gehalte einstellen können. Damit ist bei diesen Stoffen die Gefahr chronischer Gesundheitsschäden besonders groß. Darüber hinaus sind durch die Entstehung von Sekundärquellen weitere Möglichkeiten zum Kontakt mit den entsprechenden Stoffen gegeben, z. B. durch Berührung der kontaminierten Oberflächen.

Während im Fall der „klassischen“ lösemittelartigen Substanzen zur Ermittlung von Raumluftbelastungen Luftuntersuchungen ausreichen, können zur Untersuchung partikelgebundener Substanzen darüber hinaus auch flächenbezogene Analysen, d. h. Wischproben oder flächenbezogene Materialanalysen durchgeführt werden. Für eine erste Übersichtsanalyse zur Auffindung schwerflüchtiger Schadstoffe in einem Innenraum eignen sich auch Hausstaubproben.

Werden Raumluftuntersuchungen auf diese Stoffe durchgeführt, genügt es im Gegensatz zu Lösemitteluntersuchungen nicht, die Luft an ein geeignetes Material zu adsorbieren und nach Extraktionzu analysieren, sondern es müssen oftmals die Schwebstaubanteile der Luft ebenfalls analysiert werden. Für derartige Raumluftuntersuchungen werden daher kombinierte Probenahmesysteme verwendet, in denen dem Adsorptionsmedium feinporige Filterplatten vorgeschaltet sind, die den Schwebstaub aufnehmen und dann bei Bedarf auch getrennt vom Adsorbens untersucht werden können.

Beide Systeme befinden sich meist in einem gemeinsamen Behältnis (Glas- oder Metallzylinder) und können nach der Probenahme getrennt oder - wie es üblicherweise durchgeführt wird - gemeinsam analysiert werden [ASTM, 1989; VDI, 1997].
Dieses System ist damit auch eine Weiterentwicklung des in der VDI-Richtlinie 3875 Bl. 1 [VDI, 1991] vorgeschlagenen Filtersystems zur alleinigen Erfassung der Schwebstaubbelastung in der Raumluft.

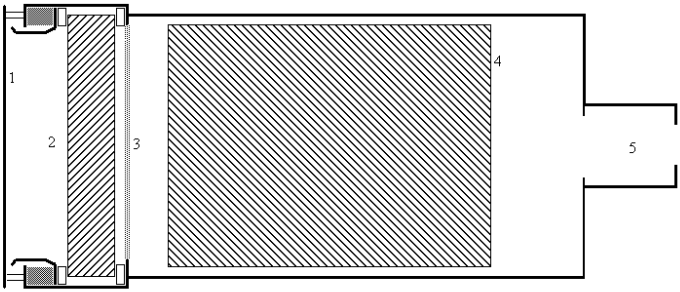


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Probenahmesystems für Raumluft

Theoretisch ist es denkbar, für eine SVOC/POC-Substanz aus ihren physikalischen Kenndaten wie z.B. Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie die Sättigungskonzentration in Raumluft für verschiedene Umgebungstemperaturen zu berechnen. Damit könnte vorhergesagt werden, ob diese Substanz im individuellen Fall ausschließlich in der Gasphase vorliegt oder auch Kontaminationen auf offenen Materialoberflächen verursacht.
In der Praxis ist dies allerdings nicht möglich, da hierbei physikalische Wechselwirkungen der Substanz (Adsorptions- bzw. Lösungseffekte) mit der Schwebstaubmatrix bzw. dem Material offen liegender Oberflächen auftreten, die kaum berücksichtigt werden können.
Auch eine Substanz, die unter bestimmten Bedingungen noch vollkommen flüchtig sein müsste, ist stets zu einem wechselnden Anteil an Schwebstaub bzw. an anderen Materialien gebunden. Dies gilt im besonderen bei der Adsorption von Substanzen an Ruß bzw. den Einschluss von Substanzen in bituminösen Matrices.

Aus diesem Grund werden Belastungen der Raumluft mit SVOC/POC-Substanzen üblicherweise als Gesamtgehalt aus Schwebstaub- und Gasbelastung bestimmt (s.o.).

Die weiter unten erwähnten PAK und PCB sind ein gutes Beispiel für eine Gruppe von Substanzen, die infolge eines gemeinsamen Bildungsprozesses (sog. Kongenerenbildung) immer als Gemische entstehen und demzufolge auch stets gemeinsam nachgewiesen werden.

Im Falle der PAK ist ein solches Kongenerengemisch der überwiegende Anteil des Steinkohlenteers bzw. es tritt als Bestandteil der bei unvollständigen Verbrennungen entstehenden Reaktionsprodukte auf.

Solche Kongenerengemische lassen sich zwar in Fraktionen mit unterschiedlichem Siedebereich auftrennen; jedoch sind auch diese Fraktionen wiederum Gemische, so dass die Einzelsubstanzen so gut wie nie in reiner Form gefunden werden.

Je nach untersuchtem Kompartiment und ursprünglich eingesetztem bzw. entstandenem Kongenerengemisch können sich dabei unterschiedliche Verteilungsmuster der einzelnen Komponenten ergeben, die für die entsprechenden Fraktionen z. T. charakteristisch sind und daher Rückschlüsse auf die Art und Herkunft der Schadstoffquelle zulassen.

3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

3.2.1 Allgemeines zu PCB

Polychlorierte Biphenyle (PCB) galten für eine lange Zeit als harmloses, für viele technische Zwecke eingesetztes Universalprodukt mit fast nur positiven Werkstoffeigenschaften; sie sind dann allerdings seit Ende der 70er Jahre ähnlich wie das weltweit in großen Mengen eingesetzte Insektenbekämpfungsmittel DDT als gefährliches Umweltgift in die Schlagzeilen geraten.

Ein Beispiel ist der Chemieunfall von 1968 in Japan, wo PCB-kontaminiertes Reisöl in Umlauf gelangte und eine Massenvergiftung auslöste, die z. T. auch Missbildungen bei neugeborenen Kindern zur Folge hatte. Bekannt ist auch das ubiquitäre Auftreten von PCB im Fettanteil von Muttermilch beim Menschen und auch bei Säugetieren, hier speziell bei Tieren, die am Ende der Nahrungskette stehen wie z.B. Bären und Robben [LILLELUND et al, 1987].

Es handelt sich bei PCB um mittelflüchtige bis sehr schwerflüchtige und chemisch sehr stabile Verbindungen, die sich vom aromatischen Kohlenwasserstoff Biphenyl ableiten, wobei dessen Wasserstoffatome in unterschiedlichem Maß durch Chlor substituiert sind. Wie auch die später beschrieben, in ihren Eigenschaften ähnlichen polychlorierten Naphthaline (PCN) und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) liegen PCB nie als Einzelstoffe, sondern aufgrund des Herstellungsverfahrens stets als Gemische wechselnder Zusammensetzung vor.

PCB haben für den Menschen im Gegensatz zu vielen anderen Schadstoffen nur eine geringe akute Toxizität, dafür ist bekannt, dass diese Stoffe einer starken Akkumulation in Organismen unterliegen und einige PCB eine den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und -furanen (PCDF) vergleichbare Toxizität aufweisen. Ebenso entstehen bei der Verbrennung PCB-haltiger Abfälle bzw. bei Bränden in z.B. Transformatoren oder Hydraulikanlagen PCDDs und PCDFs als Pyrolyseprodukte.

Außerdem enthalten die technisch hergestellten PCB-Gemische stets PCDD und PCDF als Verunreinigung, besonders bis Mitte der 70er Jahre. Später wurde bei der einzigen deutschen Produktionsfirma, der Fa. Bayer das Herstellungsverfahren modifiziert, um die Dioxin- und Furan-Verunreinigungen weitest möglich zu minimieren [PCB: BEGRENZTER NUTZEN – UNBEGRENZTER SCHADEN 1999]. Ferner können sie auch polychlorierte Naphthaline enthalten, wenn das als Ausgangssubstanz eingesetzte Biphenyl naphthalinhaltig war.

3.2.1.1 Verwendung und Vorkommen

Die PCB stellen eine wichtige Gruppe der Innenraumschadstoffe dar, wobei in erster Linie drei hauptsächliche Quellen zu nennen sind. Als eine wichtige Quelle sind - vor allem bei öffentlichen Gebäuden mit Beton-Fertigelementen - dauerelastische Fugendichtmassen auf Polythiol-Basis zu nennen, die als Flammschutz bzw. Weichmacher PCB bis zu ca. 40 % enthalten können. Weiterhin waren in den 60er und 70er Jahren flammhemmend ausgerüstete Lacke für hölzerne Akustik-Deckenplatten PCB-haltig.

Neuerdings wurde auch der sog. Buntsteinputz als wichtige PCB-Quelle in Gebäuden aufgefunden. Dieses aus kleinen Kieselsteinen und einem aus - oftmals mit PCB weichgemachten - Bindemittel auf Kunststoffbasis bestehende Baumaterial war ursprünglich als Außenver-kleidung für Gebäude vorgesehen, wurde jedoch aufgrund seiner hohen mechanischen Strapazierfähigkeit auch in Innenräumen, z.B. in Schulgebäuden, eingesetzt [WEIS et al., 2003].

Die dritte wesentliche Quelle für PCB sind ältere elektrische Bauteile, wobei PCB vor allem als Dielektrikum in Kondensatoren und als nicht brennbare Kühlflüssigkeit für Großtransformatoren verwendet wurden [PCB: BEGRENZTER NUTZEN – UNBEGRENZTER SCHADEN 1999].

Aus undichten Kleinkondensatoren in Leuchtstofflampen-Vorschaltgeräten ausgetretenes Öl rückte die PCB erstmals als „Innenraumschadstoff" in das öffentliche Interesse, bevor erkannt wurde, dass eine noch höhere potenzielle Belastung von Dichtmassen und Akustikplatten ausging. Neuere Kondensatoren enthalten z.T. als Ersatzstoff Gemische mit der Bezeichnung „Ugilec", die in ihren Eigenschaften allerdings den PCB ähneln. Die „Ugilec"-Fraktionen sind Gemische von etwa 50 verschieden chlorierten Diphenylmethanen, weshalb im Brandfall auch hier mit einer Neubildung von PCDD und PCDF in vergleichbarem Maß zu rechnen ist. Das In-Verkehrbringen von „Ugilec"-Produkten wurde im Herbst 1993 durch die Neufassung der Chemikalienverbotsverordnung ebenfalls untersagt, allerdings ist immer noch von der Existenz großer Mengen „Ugilec"-haltiger Kondensatoren auszugehen.

Weitere gewerbliche Verwendung in großem Maßstab fanden PCB auch als nicht brennbare Hydraulikflüssigkeit, als Bohr- und Schneidöl in der Metallverarbeitung und in kleineren Mengen für Spezialzwecke wie z. B. als Immersionsöl für die Lichtmikroskopie. Auch als chemisch inerte und auswaschungsfeste „Matrix" für „ältere" Pestizidzubereitungen, besonders für DDT, wurden PCB verwendet [KOCH ET AL[b], 1991].

Für alle Fälle von Belastungen mit PCB gilt wie oben erwähnt: Es werden niemals „nur“ Einzelstoffe, sondern immer Gemische mit wechselnder Zusammensetzung gefunden. Das hat seinen Grund darin, dass die technisch verwendeten PCB selbst nur in Form von Stoffgemischen hergestellt wurden.
Die PCB-Reinsubstanzen sind schwierig zu synthetisieren und damit kostspielig (ULLMANN- oder GOMBERG-Kupplung entsprechend chlorierter Phenylreste) und werden nur für analytische Zwecke hergestellt, treten aber nicht als Umweltchemikalien auf [ROEMPP, 1995].

3.2.1.2 Struktur und Nomenklatur

Das „Grundgerüst“ der PCB ist das Biphenyl, wobei die beiden Benzolringe um die zentrale Einfachbindung drehbar sind, weshalb es im Gegensatz zu substituierten Naphthalinen (s. Abschnitt 3.4) keine Isomerie gibt, solange beide Benzolringe jeweils nur eine definierte Substitution aufweisen.
Die Nomenklatur der PCB nach den Genfer Nomenklaturregeln setzt sich aus den Substitutionen an den Benzolringen - wobei der höher substituierte Ring zuerst genannt wird - und dem Namen Biphenyl, wobei die verbundenen Kohlenstoffatome die Positionen 1 bzw. 1´ tragen, zusammen.

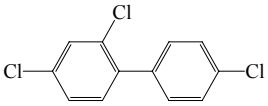


Abb: 2: Nomenklaturbeispiel 2,4,4´-Trichlorphenyl

Am höher substituierten Ring tragen die Positionen 2 und 4 Chloratome. Am zweiten Ring ist die Position 4 besetzt, wobei die Positionen an diesem Ring (hier als 4´) indiziert werden.
Zur Vereinfachung der PCB-Nomenklatur für die Analytik der insgesamt 209 möglichen unterschiedlich chlorierten Isomeren wurde von BALLSCHMITER et al. eine Nomenklatur eingeführt, in der sich der Substanzname lediglich aus dem Kürzel „PCB“ und einer laufenden Nummer zusammensetzt. Hierbei sind die Isomeren je nach Chlorierungsgrad gruppiert und innerhalb jeder Gruppe nach ansteigenden Positionsnummern geordnet [BALLSCHMITER et al, 1980]. Das oben gezeigte 2,4,4´-Trichlorbiphenyl hat den Ballschmiter-Namen *PCB 28*. Das unsubstituierte Biphenyl wird mitunter auch als Anfangsglied der PCB-Reihe mit der Bezeichnung *PCB 0* aufgeführt; das perchlorierte Biphenyl hat den Namen *PCB 209*.

Neben der Einfachheit hat diese Nomenklatur auch den Vorteil, dass die besonders toxischen koplanaren PCB-Kongeneren (z.B. PCB 77, PCB 126) schnell über ihre Nummer zugeordnet werden können anstelle über ihre wesentlich längeren - und verwechselbaren - IUPAC-Namen. Die Nomenklatur der PCB nach Ballschmiter wird heute in der Analytik der PCB ausschließlich angewendet.

3.2.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften

Je nach ihrem mittlerem Chlorierungsgrad sind die Gemische ölige, wasserunlösliche Flüssigkeiten oder wachsartige halbfeste Massen mit deutlich höherer Dichte als Wasser. Sie sind nicht entzündlich, hervorragende elektrische Isolatoren und haben eine hohe Dielektritätskonstante,

PCB sind sehr beständig gegenüber biotischen und abiotischen Abbauprozessen bei normalen und auch erhöhten Umgebungstemperaturen. Erst bei sehr hohen Temperaturen setzen in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf Oxidations- und Hydrolyseprozesse ein, wobei - besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von basischen Materialien - Chloratome durch Sauerstoffbrücken ersetzt werden und sich unter weiteren Ringschlußreaktionen PCDD und PCDF bilden können. Erst eine Verbrennung bei sehr hoher Temperatur (> 1200 °C) im Sauerstoffüberschuß [ROEMPP,1995] und mit großen Mengen basischer Zuschläge zur irreversiblen HCl-Bindung wandelt PCB völlig in Wasser und Kohlendioxid um und verhindert damit gleichzeitig die Neubildung von PCDD und PCDF.

3.2.1.4 Herstellung

Die technisch verwendeten PCB-Fraktionen mit unterschiedlichem mittlerem Chlorierungsgrad wurden durch Erhitzen von Biphenyl und Chlor in Gegenwart von Eisenspänen oder Eisenchlorid in großen Druckkesseln und nachfolgende destillative Trennung bzw. je nach Biphenyl-Chlor-Verhältnis und Reaktionstemperatur/-Dauer großtechnisch hergestellt [HUTZINGER ET AL, 1974]. Wie auch bei der Herstellung der polychlorierten Naphthaline (s. dort) handelt es sich bei diesem Reaktionstyp um eine elektrophile Substitution an Aromaten.

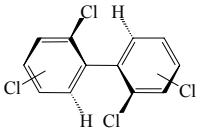
3.2.1.5 Toxikologische Eigenschaften

Allgemein wirken technisch hergestellte PCB als chronisches Gift und können neben unspezifischen Gesundheitsbeeinträchtigungen Missbildungen und Krebs bei Säugetieren verursachen [KOSS 1994]. Sie lagern sich vor allem in fetthaltigen Matrices ab und reichern sich daher auch in Nervenzellen an. Außerdem enthalten technische PCB-Gemische in

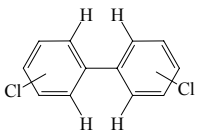
geringen Mengen Dioxine und Furane als Verunreinigung aus der Fabrikation [BRUNE et al, 1996]; ferner werden aus PCB im Brandfall bzw. bei der Verfeuerung PCB-haltiger Materialien in Müllverbrennungsanlagen PCDD und PCDF neu gebildet und belasten die über die Atmosphäre Menschen und Umwelt. Im Schnitt nehmen mit zunehmender mittlerer Chlorierung Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit und akute Toxizität ab; dafür steigen in gleicher Richtung die chronische Toxizität und auch das Ausmaß der kumulativen Wirkung an.

PCB gehören zu den „klassischen" kumulativ wirksamen Verbindungen, die sich infolge ihrer guten Fettlöslichkeit und ihrer hohen Stabilität in jedem „Konsumenten"-Organismus innerhalb einer Nahrungskette anreichern und zum Schluss z.B. vom Menschen als Endglied der Kette aufgenommen und weiter gespeichert werden. Ausgeschieden werden dann bevorzugt die niedriger chlorierten Kongeneren, u. a. in der Muttermilch [AIR QUALITY MONOGRAPHS 3[a], 1995].

Die sogenannten koplanaren PCB-Verbindungen sind in toxikologischer Hinsicht gesondert zu betrachten. Es handelt sich hierbei um PCB-Kongenere, die an den Positionen 2, 2´, 6 und 6´ nicht substituiert sind. In diesem Fall überwiegt die maximale Überlappung der p-Orbitale der beiden Benzolringe die sterische Hinderung durch die Atome an den 2- und 6-Positionen. Damit erreichen diese Kongeneren eine nahezu ebene Molekülgeometrie und ähneln in ihren molekularen Abmessungen PCDD-Molekülen. Sie reagieren analog zu letzteren mit der m-RNA des betroffenen Organismus und weisen damit eine den PCDD/PCDF vergleichbare und gegenüber den nicht koplanaren PCB-Kongeneren um bis zu mehreren Zehnerpotenzen erhöhte Toxizität auf. Zum Vergleich mit der Gefährlichkeit von PCDD-haltigem Material werden auch für PCB die Toxizitäten als Äquivalent der 2,3,7,8-TCDD-Toxizität angegeben.



PCB-Molekül mit Chloratomen an der 2- und/oder 2´-Position. Die beiden Ringe sind propeller-artig verdreht.



PCB-Molekül ohne Substitution an der 2- und/oder 2´-Position. Die beiden Ringe sind (nahezu) koplanar.

Abb. 3: Molekülkonformation „normaler" und koplanarer PCB-Moleküle

In Abbildung 3 ist der Einfluss der Substituenten an den 2- und 2´-Positionen auf die Molekülgeometrie der PCB veranschaulicht.

3.2.1.6 Grenz- und Richtwerte für PCB

Wie bei vielen anderen - z. B. als Pestizid verwendeten - Innenraumschadstoffen existieren für PCB in Innenräumen kaum gesetzlich verankerte Grenzwerte. Als „Interventionswert“ für PCB-Belastungen in Innenräumen wurde nach einer Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes von 1992 ursprünglich ein Wert in Höhe von 10.000 ng/m³ vorgeschlagen. 1993 wurde im Bundesgesundheitsblatt unter Berücksichtigung von täglichen Aufenthaltsdauern, Atemraten, und TDI-Werten dieser Wert auf 3.000 ng/m³ abgesenkt und als „Obergrenze“ für unbedenkliche Belastungen 300 ng/m³ vorgeschlagen. In der niedersächsischen PCB-Richtlinie von 1996 wurde unter Zugrundelegung eines Acht-Stunden-Tages ein „Interventionswert“ von 9.000 ng/m³ vorgeschlagen. Dieser Wert wird heute nicht mehr akzeptiert.

Vom Verwaltungsgericht Wiesbaden wurde dagegen schon 1992 als Interventionswert 1000 ng/m³ bzw. 100 ng/m³ als Sanierungszielwert festgesetzt. Letzterer sollte in reiner Innenraumluft bzw. nach Durchführung von Sanierungsmaßnahmen in belasteten Gebäuden erreicht werden. Auch vom Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe Freiburg [FoBiG, 1996] wurde der Sanierungsleitwert für Raumluft auf 100 ng/m³ festgesetzt; in einer neueren Publikation dieses Instituts wurde 20 ng/m³ als toxikologisch begründeter Richtwert (Vorsorgeniveau) für Räume mit täglichen Aufenthaltsdauern unter 7 Stunden bzw. 10 ng/m³ für Räume mit Aufenthaltsdauern über 7 Stunden pro Tag vorgeschlagen. Als toxikologisch nicht begründeter Richtwert („einfach erreichbare“ Minimalbelastung) wurde 100 ng/m³ genannt [Kalberlah et al, 2002]. Als Langzeit-Außenluft-Vorsorgewert wurde 14 ng/m³ genannt [Zwiener[a], 1997]. Das Bioakkumulationskonzept des Instituts für Toxikologie der Universität Kiel sieht einen Toleranzwert von 7 ng/m³ für PCB in Innenräumen vor [Kruse 1999].

Gesetzlich vorgeschriebene PCB-Grenzwerte sind für Lebensmittel in der Höchstmengenverordnung, für Wasser in der Trinkwasserverordnung und für Raumluft am Arbeitsplatz festgelegt. Die MAK-Werte für PCB sind mit 1.100.000 ng/m³ für 42 % bzw. 700.000 ng/m³ für 54 % mittleren Chlorgehalt beschrieben [MAK-Liste, 2002].

3.2.1.7 Verteilung in Innenräumen, Kongenerenprofile, Quellenzuordnung

3.2.1.7.1 PCB in Luft

Da die PCB einen sehr weiten Siede- bzw. Dampfdruckbereich umfassen, verteilen sich in Raumluft gefundene PCB-Belastungen in zwei Kompartimente, und zwar die Gasphase und den allgegenwärtigen Schwebstaub in der Luft. PCB mit Siedepunkten bis etwa 350 °C finden sich zum Teil als Dampf in der Gasphase der Luft, wogegen höhermolekulare PCB (Siedepunkt ab etwa 400 °C) vorwiegend an die Partikel des Schwebstaubs gebunden sind. Hierbei können allerdings sowohl die schwerflüchtigen PCB als auch die Staubmatrix selbst die leichter flüchtigen Kongeneren in gelöster oder adsorbierter Form an der Oberfläche der Staubpartikel „festhalten". Daher werden bei der Raumluftanalytik stets beide Kompartimente nebeneinander - meist durch gemeinsame Extraktion von Filtern und Adsorbens - untersucht und ausgewertet.

3.2.1.7.2 PCB in Materialien

Hierbei handelt es sich um die oben erwähnten, im Prozentbereich PCB enthaltenden technischen Erzeugnisse bzw. mit PCB-haltigen Produkten in Kontakt stehende und daher kontaminierte Materialien; siehe nächster Abschnitt.

3.2.1.7.3 PCB in/auf Oberflächen

Oberflächen in Innenräumen können beispielsweise durch kontaminierten Staub belastet sein. Dieser Staub kann als solcher analysiert werden, liefert jedoch, wie es im allgemeinen für Hausstaubuntersuchungen zutrifft, aufgrund der inhomogenen Matrix keine exakt quantifizierten, d.h. reproduzierbaren Gehalte.

Oberflächenbelastungen zeigen auch durch PCB-belastete Raumluft bzw. durch den Kontakt mit PCB-Produkten kontaminierte Materialien, in die PCB durch Migration eingedrungen sind.Beispiele hierfür sind direkt an Fugendichtmassen angrenzende Putzschichten oder jahrelang PCB-haltiger Raumluft ausgesetzte freiliegende Oberflächen von Einrichtungsgegenständen, Tapeten, Fußbodenbelägen, Baumaterialien und weiteren, im betreffenden Raum „lagernden" Objekten wie Büchern u.a..

3.2.2 Analytik der PCB

Aufgrund der Tatsache, dass die PCB immer als komplexe Kongenerengemische auftreten, aber sowohl einige wichtige Leitkomponenten als auch - zumindest näherungsweise - die PCB-Summenbelastung bestimmt werden sollen, wurde zur Analytik der PCB [DFG 1988; VDI 1997] ein Verfahren eingeführt, bei dem die sechs Kongeneren PCB 28, 52, 101, 153, 138 und 180 quantitativ bestimmt werden und das Fünffache der Summe der Gehalte an diesen Kongeneren näherungsweise als PCB-Gesamtsumme betrachtet wird (Summe PCB nach LAGA). Diese Berechnungsgrundlage wird auch bei der PCB-Bestimmung in Abfällen zur sachgerechten Entsorgung angewandt.

Alternativ wurde speziell für die Raumluftanalytik vorgeschlagen, nur die Summe der vier Kongeneren 28, 52, 101 und 138 zu berücksichtigen und mit dem Faktor sechs zu multiplizieren, um zu berücksichtigen, dass in der Raumluft vorwiegend die leichter flüchtigen PCB die Belastung ausmachen; dabei wird allerdings nicht die höhere chronische Toxizität der weiteren sechs- und siebenfach chlorierten PCB berücksichtigt [Lukasowitz 1990].

Sollen darüber hinaus die Gehalte an koplanaren PCB (s.o.) bestimmt werden, so sind diese zusätzlich als Einzelsubstanzen gegen weitere externe Standards zu quantifizieren.

Als interne Standards für die gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse von PCB werden optimalerweise ^{13}C-isotopenmarkierte PCBs eingesetzt, z.B. ^{13}C-PCB 153 ($^{13}C_{12}H_4Cl_6$). Diese weisen die gleiche Retentionszeit wie ihre nicht isotopenmarkierten Pendants auf und können durch andere nicht markierte PCB in ihrem Retentionszeitbereich nicht überlagert werden.

3.2.3 Substanzprofile von PCB-Gemischen

Je nach verwendeter Fraktion aus der technischen PCB-Herstellung weisen die verschiedenen Produkte auf PCB-Basis bzw. PCB-belastete Kompartimente auch unterschiedliche und meist charakteristische Substanzprofile auf. In der vorliegenden Arbeit werden hierbei vereinfachend die auf die 6 üblichen Kongeneren nach LAGA (s.o.) reduzierten Substanzprofile erörtert. Die Handelsnamen (z.B. Clophen in Deutschland, Aroclor in den USA oder Kanechlor in Japan) beziehen sich meist auf den mittleren Chlorierungsgrad bzw. den mittleren Chlorgehalt der jeweiligen Fraktion in Massenprozent. So enthält Clophen A30 im Mittel dreifach chlorierte, Clophen A50 fünffach chlorierte und Clophen A60 durchschnittlich sechsfach chlorierte Biphenyle. Die Aroclor-Gemische sind nach ihrem mittleren Chlorgehalt in Massenprozent beziffert, z. B. Aroclor 1216 mit 16 % bzw. 1260 mit 60 % Chlor.

So ist z.B. im Dielektrikum von PCB-haltigen Kleinkondensatoren, die für den Anschluss von Leuchtstofflampen und Wechselstrommotoren verwendet werden, vorwiegend ein Kongenerengemisch ähnlich dem „Clophen A30“ zu finden. Von den sechs Leitkongeneren nach LAGA sind hier fast ausschließlich PCB 28, PCB 52 und wenig PCB 101 enthalten. Eine ähnliche Verteilung, allerdings infolge leichterer Verdunstung der flüchtigeren Kongeneren noch mehr zum leicht flüchtigen PCB 28 verlagert, wird in solcher Raumluft gefunden, die alleine oder überwiegend durch leckgeschlagene Kondensatoren belastet ist.
Demgegenüber sind im Substanzprofil einer typischen Dichtmasse (meist mit Clophen A50 bzw. entsprechendem Gemisch als Weichmacher) alle sechs Kongeneren mit den PCB 101 und 153 als Maxima vorhanden. Einen noch höheren durchschnittlichen Chlorierungsgrad weisen die Flammschutz-Zusätze in den Lacken für Deckenplatten und die Weichmacher in belasteten Bunststeinputzen auf; sie bestehen im wesentlichen aus Clophen A60 oder vergleichbaren Handelsprodukten. Die Substanzprofile von Kongenerengemischen lassen sich in Form von Balkendiagrammen anschaulich darstellen und vergleichen [ZWIENER 1997], daher werden auch in der vorliegenden Arbeit Substanzprofile in dieser Form abgebildet. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen die starken Unterschiede in der Zusammensetzung der Gemische Clophen A30, A50 und A60:

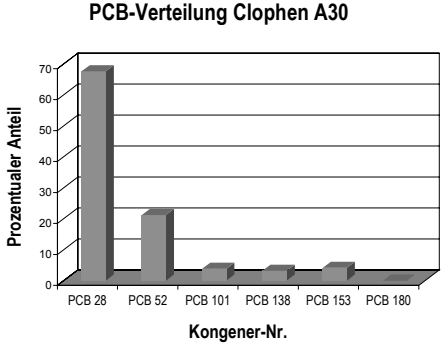


Abb. 4a: Kongenerenprofil von Clophen A30

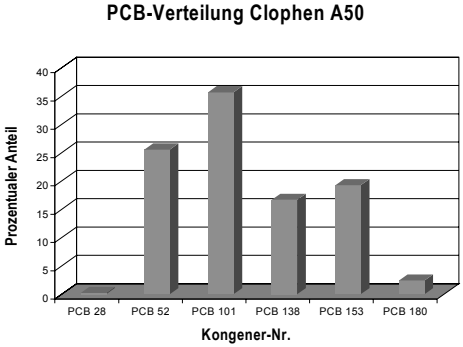


Abb. 4b: Kongenerenprofil von Clophen A50

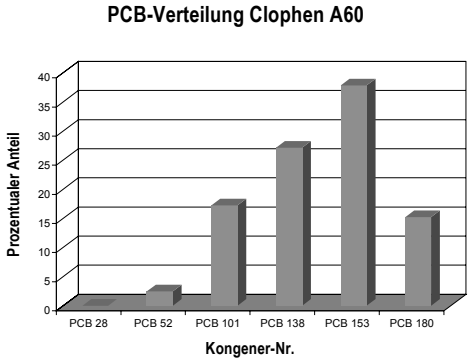


Abb. 4c: Kongenerenprofil von Clophen A60

Passt das PCB-Profil einer Raumluft-, Staub- oder flächenbezogenen Probe nicht auf das Profil eines der kommerziell eingesetzten Kongenerengemische, so ist davon auszugehen, dass hier Belastungen mit mindestens zwei Gemischen, d.h. aus mindestens zwei Quellen vorliegen. Generell betrachtet, verzerren sich die Profile von belasteter Raumluft gegenüber den Profilen der Quellen in Richtung der leichtflüchtige Verbindungen (s.o.), wohingegen für Materialkontaminationen eine Verschiebung in Richtung der schwerflüchtigen Kongeneren infolge bevorzugter Emission der leichtflüchtige Verbindungen aus dem Material beobachtet wurde [PCB-BELASTUNGEN IN GEBÄUDEN 1995].

3.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

3.3.1 Allgemeines zu PAK

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen immer dann, wenn organisches Material im Sauerstoffunterschuss auf hohe Temperaturen (min. 400 - ca. 1500 °C) erhitzt wird. D. h. sowohl bei Verkohlung als auch bei der Verbrennung organischer Substanzen werden PAK gebildet [SCHMELTZ ET AL, 1976].

Es handelt sich bei PAK um mittelflüchtige bis sehr schwerflüchtige und chemisch sehr stabile Verbindungen, die strukturell aus kondensierten Benzolringen - z.T. auch Cyclopentadienringen - bestehen und somit im Prinzip verschieden großen, peripher mit Wasserstoff abgesättigten „Ausschnitten“ aus dem Graphitgitter entsprechen.

PAK weisen ähnlich wie die strukturähnlichen PCB kaum eine akute Toxizität [ZANDER 1980] auf, dafür ist schon lange bekannt, dass einige dieser Stoffe ein starkes cancerogenes Potential haben und viele PAK zumindest „begründet krebsverdächtig“ sind. Für die krebserregende Wirkung sind dabei nicht die PAK selbst, sondern durch enzymatische Oxidation im Organismus gebildete Metabolite (Epoxy-Diole) verantwortlich.

Über ein berufsbedingtes erhöhtes Krebsrisiko bei Schornsteinfegern, Ofen- und Hüttenarbeitern wurde schon vor etwa 200 Jahren berichtet. Die Cancerogenität der PAK als Ursache für die Krebserkrankungen wurde 1921 angenommen und in den 30er Jahren für die Einzelsubstanzen Dibenzo[a,h]anthracen und Benzo[a]pyren belegt [LEE et al. 1981]. Ebenso ist seit 1964 das stark erhöhte Lungenkrebsrisiko im Zusammenhang mit dem Rauchen bekannt, wobei die im Tabakrauch enthaltenen PAK eine wesentliche Rolle spielen.

Beim Grillen, Räuchern oder scharfen Braten von Lebensmitteln werden aus im Räuchergut und im Brennmaterial enthaltenen steroiden und terpenoiden Substanzen auch PAK gebildet [LIJINSKY 1991], die dann über den Magen-Darm-Trakt zusammen mit enthaltenen Fetten (gute Lipidlöslichkeit der PAK) in den Körper gelangen.

3.3.1.1 Verwendung und Vorkommen

Die PAK stellen ebenso eine wichtige Gruppe der Innenraumschadstoffe dar, wo in erster Linie drei hauptsächliche Vorkommen zu nennen sind.

Eine Quelle ist dabei Bauholz, das mit einem Holzschutzanstrich aus teerölhaltigen Produkten - den sog. Carbolineen - angestrichen oder imprägniert wurde. Steinkohlenteeröle wurden bis in die 70er Jahre hinein als billiges Imprägniermittel für Holz, vor allem für den Außenbereich, angewendet, aber auch tragende Holzkonstruktionen für Wohnhäuser waren häufig

mit entsprechenden Holzschutzmitteln versehen. Inzwischen ist die Anwendung von Carbolineum stark eingeschränkt: Carbolineen mit bis zu 50 mg/kg Benzo[a]pyren-Gehalt dürfen nur noch zur Imprägnierung von Leitungsmasten und Bahnschwellen verwendet werden. Die Anwendung von Carbolineum-behandelten Hölzern in Innenräumen und an für die Öffentlichkeit zugänglichen Orten – z.B. Parks, Spielplätze etc - ist generell untersagt [CHEMVV, 2002].

Eine zweite Quelle, die im Gegensatz zu Carbolineum-imprägnierten Hölzern im Innenbereich heute noch häufig anzutreffen ist, stellen Parkettkleber auf Steinkohlenteer-Basis dar. Diese bestehen aus der schwerflüchtigen Fraktion des Steinkohlenteers und enthalten vorwiegend die höher kondensierten, cancerogenen PAK. Bei einwandfreiem Zustand des Parkettbodens und sachgerechter Versiegelung der Oberfläche der Parkettstäbe und der Verlegefugen geben die Kleber praktisch keine schwer flüchtigen PAK an die Raumluft ab. Weist das Parkett aber infolge langjähriger Nutzung Risse auf oder verbreitern sich die Fugen, können die leichter flüchtigen PAK vermehrt ausgasen und die schwerer flüchtigen in Form von Abrieb, feinem Staub oder gröberen Brocken aus dem Parkett austreten. Eine große Gefahr speziell für spielende Kinder stellt dann der auf dem Parkett liegende oder im Raum aufgewirbelte, kontaminierte Staub dar.

Die dritte, wichtige Quelle für PAK in Innenräumen sind Verbrennungsprozesse als solche. Durch Rauchen, Verbrennen von Heizmaterial im offenen Kamin oder Zimmer- bzw. Hausbrände werden PAK gebildet, die sich an Staub oder Ruß anlagern und an kühlen Stellen des Raums wieder abgeschieden werden. Auch beim Braten von Lebensmitteln (s.o.) können PAK entstehen, die sich dann im Lebensmittel anreichern und anteilig auch mit dem Bratdunst in die Innenraumluft abgegeben werden.

Damit unterscheiden sich Verbrennungsprozesse prinzipiell von anderen Schadstoffquellen: Im Gegensatz zu letzteren sind die Schadstoffe nicht bereits in der Quelle „vorhanden“, sondern entstehen erst durch Pyrolyse und Dehydrierung organischer Materialien. Speziell bei Wohnungsbränden können hohe Mengen an PAK neu gebildet werden und hohe Raumluft- und Flächenbelastungen bewirken, die nur durch Sanierungsmaßnahmen wirksam reduziert werden können.

Als Quelle niedriger, jedoch lang andauernder PAK-Belastungen muss unter Umständen auch die Außenluft in Betracht gezogen werden, da PAK infolge der auf der ganzen Welt ablaufenden Verbrennungsprozesse in der Atmosphäre ubiquitär sind [SIMONEIT ET AL, 1990]. Liegt eine Wohnung z. B. in unmittelbarer Nähe einer stark befahrenen Verkehrsader, wird die Außenluft vor allem durch Dieselmotorenabgase erheblich belastet. Damit erfolgt auch

ein Eintrag in die Innenraumluft der betreffenden Wohnung. Industrielle Anlagen (Kohle- bzw. Ölkraftwerke, Müllverbrennungsanlagen, Glas- und Keramikfabriken, Metallverhüttungsbetriebe und alle weiteren „Brennereien“) können über ihre Rauchgase PAK in die Außenluft emittieren [KOCH et al[c]. 1991]. Auch in der Nähe von Flughäfen mit ihren Einflugschneisen wird die Luft durch unvollständige Kerosinverbrennung in den Flugzeugturbinen mit PAK belastet [LAHMANN ET AL, 1979].

Für alle Fälle von Belastungen mit PAK gilt: Es werden niemals „nur“ Einzelstoffe, sondern immer Gemische mit wechselnder Zusammensetzung gefunden. Das hat seinen Grund darin, dass die PAK auch nur in Form von Stoffgemischen hergestellt werden bzw. entstehen. Reine PAK-Einzelsubstanzen sind schwierig zu synthetisieren und werden nur für analytische Zwecke hergestellt bzw. präparativ-chromatographisch isoliert; sie treten einzeln nicht als Umweltchemikalien auf.

3.3.1.2 Struktur und Nomenklatur

Wie in der Einleitung erwähnt, bestehen PAK aus kondensierten aromatischen Ringen ohne weitere Substituenten an den äußeren Kohlenstoffatomen. Für eine systematische und einfache Nomenklatur werden die PAK-Moleküle als ein „bekanntes“ aromatisches, mit einem Trivialnamen benanntes Grundgerüst mit ankondensierten weiteren aromatischen Ringen betrachtet.

Hierbei gelten folgende Nomenklaturregeln [BADGER et al, 1956]:

1. Die Lage der Position 1 am Grundgerüst muss definiert sein.
2. Periphere Bindungen, an die weitere Ringe kondensiert sind, tragen Kleinbuchstaben. Die Bindung, die der Position 1 im Uhrzeigersinn bei korrekter Orientierung direkt folgt, ist die Bindung „a“, weiter folgende Bindungspositionen sind „b“, „c“ usw.
3. Ist ein Benzolring an der Position x an das Grundgerüst annelliert, trägt das resultierende Molekül den Namen „Benzo[x]Grundgerüst“, z.B. Benzo[a]pyren.
4. Hat der annellierte Ring mit dem Grundgerüst mehrere aufeinanderfolgende Positionen gemeinsam, so gehen die betreffenden Positionen nacheinander in die Bezeichnung ein: „Benzo[xyz]Grundgerüst“, z.B. Benzo[ghi]perylen. Sind mehrere Ringe an unterschiedlichen Stellen des Grundgerüsts annelliert, werden die Positionsgruppen durch Kommata getrennt, z.B.: Dibenzo[a,h]anthracen, Benzo[ghi,pqr]perylen.

Da alle als Schadstoffe prinzipiell in Frage kommenden PAK mit ca. 500 Verbindungen für die Analyse zu viele Einzelparameter enthalten, werden i.d.R. nur ausgewählte Substanzen analysiert.

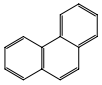
Üblicherweise sind dies sechzehn PAK [EPA 1982], die in bedeutendem Anteil vorkommen bzw., von denen sieben Verbindungen für die toxikologische Bewertung wichtig sind. Die Summen- und Konstitutionsformeln dieser 16 Verbindungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Naphthalin

$C_{10}H_8$

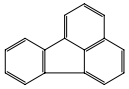
Acenaphthen

$C_{12}H_{10}$



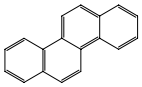
Phenanthren

$C_{14}H_{10}$



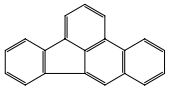
Fluoranthen

$C_{16}H_{10}$



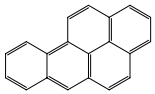
Chrysen

$C_{18}H_{12}$



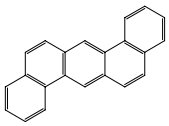
Benzo[b]fluoranthen

$C_{20}H_{12}$



Benzo[a]pyren

$C_{20}H_{12}$

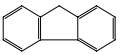


Dibenz[a,h]anthracen

$C_{22}H_{14}$

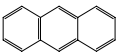
Acenaphthylen

$C_{12}H_8$



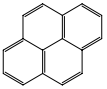
Fluoren

$C_{13}H_{10}$



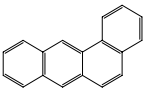
Anthracen

C14H10



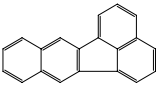
Pyren

$C_{16}H_{10}$



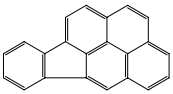
Benz[a]anthracen

$C_{18}H_{12}$



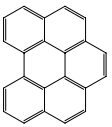
Benzo[k]fluoranthen

$C_{20}H_{12}$



Indeno[1,2,3-cd]pyren

$C_{22}H_{12}$



Benzo[ghi]perylen

$C_{22}H_{12}$

Abb. 5: Strukturformeln der 16 PAK nach EPA

3.3.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften

PAK sind schwer wasserlösliche Verbindungen, daher werden sie in der Umwelt in anderen Kompartimenten als Wasser stark angereichert. Als Vertreter der reinen Kohlenwasserstoffe verhalten sie sich sehr reaktionsträge, nehmen aber aufgrund ihres aromatischen Charakters und der damit verbundenen über das gesamte Molekül verteilten hohen Elektronendichte eine Sonderstellung in ihrer Reaktivität ein.

Im Gegensatz zu den aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen sind PAK relativ leicht substituierbar, oxidationsempfindlicher und reagieren als schwache Basen; z.B. sind die komplizierter gebauten PAK mit fünf und mehr kondensierten Ringen und ihre Homologen in starken Säuren als monohydrierte Kationen löslich. Wie alle Aromaten zeigen auch die PAK eine Photoreaktivität [READMAN et al, 1984], wobei vor allem ihr oxidativer Abbau beschleunigt wird. Weiterhin zeigen sie im Gegensatz zu den linearen Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur eine ausgeprägte Sublimationsneigung, die auch für den Entwurf eines Analyseverfahrens zunutze gemacht wurde [VDI, 1991]. Nach dieser Methode sollten PAK aus dem Untersuchungsmaterial „heraussublimiert“ und an einem Kühlfinger wieder abgeschieden werden. Die resublimierten PAK werden dann von der Oberfläche des Kühlfingers extrahiert und analysiert.

Bei Raumtemperatur sind allerdings die Dampfdrücke der PAK-Vertreter mit vier und mehr kondensierten Ringen extrem niedrig und liegen weit unterhalb der Dampfdrücke der meisten anderen mittel- und schwerflüchtigen Innenraumschadstoffe. Zudem zeigen die PAK eine starke Tendenz zur Charge-Transfer-Komplexbildung, wodurch sie auch eine starke Geoakkumulation zeigen, d.h. gut von anorganischem Material, wie es in der Natur den mineralischen Teil des Erdreichs ausmacht, adsorbiert werden [KOCH et al[c], 1991; WOOD ET AL, 1990; MAGEE et al, 1991].

In der Folge reichern sie sich in der Natur überall dort an, wo PAK in Umgebungsluft emittiert werden bzw. Wasser kontaminieren und dann in Kontakt mit dem Boden geraten. Diese Eigenschaft teilen die PAK mit den strukturverwandten PCN (siehe dort) und z.T. auch mit den PCB.

3.3.1.4 Herstellung

Die technisch verwendeten PAK-haltigen Stoffgemische werden durch fraktionierte Destillation (und ggf. nachfolgende Raffination der Fraktionen) des Steinkohlenteers gewonnen. Steinkohlenteer selbst ist das rohe Destillationsprodukt aus Steinkohle bei ca. 1.000 °C, wobei alle unter diesen Bedingungen (unter Normaldruck) flüchtigen Bestandteile aufgefangen werden.

Roher Teer ist eine viskos flüssige bis halbfeste, schwarze Masse von charakteristischem Geruch, der zu einem großen Teil durch Benzol, Naphthalin, Pyridin und andere relativ flüchtige Bestandteile verursacht wird. Er enthält ca. 50.000 verschiedene Substanzen, von denen etwa 500 den PAK zugeordnet werden können. Die weiteren Substanzen sind zum Großteil Heterocyclen (z.B. Pyridin), PAK-analoge Verbindungen mit einkondensierten Heterocyclen (z.B. Benzonaphthothiophene) und PAK mit aliphatischen Seitenketten.

Der Steinkohlenteer wird ähnlich rohem Erdöl einer fraktionierten Destillation unterzogen, wobei Fraktionen im Bereich von „Benzin“ (enthält Benzol, Pyridin, Toluol usw.) über verschieden flüchtige Teeröle bis hin zum Steinkohlenteerpech (enthält die schwerer flüchtigen PAK mit 4 und mehr kondensierten Benzolringen, polycyclische Heterocyclen und PAK-Derivate) anfallen.

3.3.1.5 Toxikologische Eigenschaften

Die Substanzen Benzo[a]pyren, Benz[a]anthracen und Dibenz[a,h]anthracen gelten als beim Menschen nachweislich krebserregende Stoffe [KINGSBURY ET AL, 1979; MCCANN et al., 1975]. Chrysen, alle Benzofluoranthene und Indeno-[1,2,3-cd]pyren wurden als Stoffe mit im Tierversuch erwiesenem krebserzeugendem Potential eingestuft. Bei einigen weiteren PAK, so z. B. auch beim häufig anzutreffenden Fluoranthen, werden tumorpromovierende Eigenschaften vermutet [WHO, 1983].

PAK werden leicht über die Haut aufgenommen und dann im Körper u.a. zu den eigentlich krebserzeugenden Substanzen metabolisiert und in Form weiterer Folgemetabolite wieder ausgeschieden [HARWOOD 1988]. Auch hautreizende und allergieauslösende Wirkung wurden beschrieben.

Langandauernde hohe Belastungen speziell mit den flüchtigen PAK können analog Lösemittelbelastungen zu unspezifischen Symptomen wie Müdigkeit, Kopfschmerzen, Nachlassen der Konzentrationsfähigkeit und Magen- und Darmbeschwerden führen.

3.3.1.6 Grenz- und Richtwerte

Für PAK-Belastungen in Innenräumen existieren keine gesetzlich verankerte Grenzwerte. Für das In-Verkehrbringen von Bauholz ist in der Teerölverordnung, jetzt Teil der Chemikalienverbotsverordnung [CHEMVV, 2002] festgesetzt, dass der Massengehalt an Benzo[a]pyren 50 mg/kg für gewerblich verwendete Hölzer (z.B. Leitungsmasten und Bahnschwellen) nicht übersteigen darf.

Für die Verwendung in von Menschen genutzten Innenräumen sowie für die Herstellung von Spielzeug, Spielplatz-Geräten, Nahrungsmittelverpackungen und Garten- und Parkmöbeln ist die Anwendung von BaP-haltigen Hölzern generell verboten.

Für bereits „verbaute“ PAK-haltige Hölzer in Innenräumen gibt es jedoch keinen Grenzwert. Für die Bewertung des PAK-Gehaltes von Teerklebern gibt es allerdings Richtwerte. Da die PAK schwierig zu bewerten sind, wurde als Leitparameter für die Bewertung von Belastungen mit PAK der Einzelstoff Benzo[a]pyren (im folgen kurz als BaP bezeichnet) festgelegt.

Verschiedene Arbeitsgruppen haben für die PAK-Gesamtbelastung und die BaP-Einzelstoffbelastung von Innenraummatrices Richt- bzw. Leitwerte erarbeitet; diese sind jedoch gesetzlich nicht vorgeschrieben und somit nicht verbindlich.

Für die Bewertung von Parketten mit schwarzen Klebern wurden als Richtwert für die Belastung von Hausstaub 1 mg BaP/kg und für die Belastung der Parkettkleber 10 mg BaP/kg vorgeschlagen. Höhere Hausstaubbelastungen als 10 mg BaP/kg Hausstaub gelten als „Interventionswert“ für die Sanierung schwarzer Parkettkleber [Projektgruppe Schadstoffe der Fachkommission Bautechnik, 2000].

Der Verband der Sachversicherer sieht als Sanierungsleitwert für PAK-Oberflächenbelastungen bei der Sanierung von Brandschäden 100 µg/m² für die Summe der PAK nach EPA vor. [VDS 1994].

3.3.1.7 Verteilung in Innenräumen, Kongenerenprofile, Quellenzuordnung

3.3.1.7.1 PAK in Luft

Da die PAK - ähnlich den PCB - Substanzen in einem großen Dampfdruckbereich umfassen, verteilen sich in Raumluft gefundene PAK-Belastungen in die Gasphase und den Schwebstaub in der Luft. PAK mit Siedepunkten bis ca. 340 °C (Naphthalin bis Anthracen) finden sich zum größten Teil als Dampf in der Gasphase der Luft, wogegen höhermolekulare und höher siedende PAK (Siedepunkt ab ca. 480 °C, dies sind die Benzofluoranthene, -pyrene und höhere) fast ausschließlich an die Partikel des Schwebstaubs gebunden sind. PAK mit einem Siedepunkt zwischen etwa 400 und 480 °C lagern sich bei nicht zu hohen Umgebungstemperaturen ebenfalls an den Schwebstaub; bei etwa 30 °C Lufttemperatur erfolgt quantitative Abscheidung jedoch erst ab Siedepunkten von ca. 480 °C.

Die Substanzen Fluoranthen und Pyren (Siedepunkte ca. 390 °C) liegen bei „gewöhnlichen" Temperaturen sowohl in Dampfform als auch staubgebunden (je nach Umgebungstemperatur in wechselndem Anteil) vor [VDI, 1991].

Die Gas/Staub-Verteilungsverhältnisse sind hierbei keine konstanten Größen, sondern sie hängen in hohem Maß von der Umgebungstemperatur und der Zusammensetzung des Staubs ab. Wie auch bei der Bestimmung von PCB in Raumluft werden die PAK auf ein kombiniertes Probenahmesystem „gezogen" und fast stets als Raumluft-Gesamtbelastung, nur selten als Schwebstaubtaubbelastung allein bestimmt.

Die bis jetzt als krebserzeugend eingestuften PAK gehören alle zur Gruppe der staubgebundenen Substanzen. Aus Schwebstaubpartikeln zusammengeballte größere Cluster können sich als Staubschicht auf Oberflächen abscheiden, was zu einer Belastung des Hausstaubs bzw. den betreffenden Oberflächen selbst führt (siehe auch folgender Punkt).

3.3.1.7.2 PAK in Materialien

Mit Teerölen behandeltes offenliegendes Bauholz ist heute in Innenräumen eher selten anzutreffen; fast stets in Altbauten, die älter als ca. 30 - 40 Jahre sind. Hingegen sind sie im Privatbereich hingegen noch relativ häufig im Freien zu finden; hierunter fallen mit Carbolineumhaltigen Imprägnierungen, z.B. mit „Xylamon" behandelte Holzzäune und -Pfähle, aus alten Bahnschwellen angefertigte Kinderspielgeräte oder druckimprägnierte Palisaden für den Gartenbedarf.

In Innenräumen sind dagegen Steinkohlenteer-Parkettkleber noch häufig vorhanden. In neueren Baumaterialien etwa seit 1980 sind PAK i. d. R. nicht mehr anzutreffen. Bei der

Brandsanierung ist dagegen zu berücksichtigen, dass sowohl Luft als auch Materialien durch die Neubildung von PAK während des Brandes sehr hohe Belastungen aufweisen können.

3.3.1.7.3 PAK in/auf Oberflächen

Oberflächenbelastungen durch PAK werden meist durch den auf der Oberfläche abgeschiedenen Staub getragen und sind bei Nichtraucherhaushalten in der Regel gering; bei Raucherwohnungen etwas erhöht. Ungleich höhere Flächenbelastungen entstehen bei Raumbränden, wobei die PAK aus organischer Substanz neu gebildet und gemeinsam mit Ruß, öligem Kondensat aus dem Rauchgas, z.B. geschmolzenen Kunststoffen und in geringerem Umfang auch durch das Löschwasser auf Oberflächen überführt werden.

3.3.1.7.4 PAK in Staub

Belastungen von Hausstaub mit PAK können sowohl über belasteten Schwebstaub in der Raumluft (belastete Außenluft bzw. Tabakrauch) als auch durch „Abrieb“ belasteter Materialien, z. B. aus Parkettklebern in Verbindung mit schadhaftem Parkett, entstehen. Belasteter Hausstaub kann Menschen durch Inhalation von Schwebstaub gefährden; speziell bei kleinen Kindern besteht außerdem die Gefahr, belasteten „liegenden“ Hausstaub durch Einatmen oder Ablecken aufzunehmen. Poröse bzw. adsorptionsfähige Flächen können durch belasteten Staub eine Oberflächenkontamination aufweisen, die durch einfaches Abwischen der Oberfläche allein nicht zu entfernen ist.

Substanzprofile von PAK-Gemischen

Betrachtet man das Verteilungsmuster der 16 üblicherweise [EPA, 1982] bestimmten PAK im Chomatogramm, so lassen sich je nach Quelle deutliche Profilunterschiede feststellen.

Generell gilt für die PAK-Substanzprofile, dass sie im Gegensatz zu den PCB und PCN (s. dort) keine meist „fließenden“ Profile sind, sondern mehrere Maxima und starke Einbrüche aufweisen. Der Grund dafür liegt darin, dass die PAK stets neu entstehen und die Bildungsverhältnisse, also die Substanzprofile, von den Bildungsbedingungen abhängen. Hier wird nicht (wie bei PCB und PCN) ein „vorgegebenes“ Grundmolekül in verschiedenem Maß substituiert.

Generell gilt für die PAK-Verteilungsmuster, dass der Anteil höher annellierter PAK-Moleküle mit steigender Bildungstemperatur zunimmt. Bei Temperaturen bis zu 1.000 °C, wie z.B. bei einem Wohnungsbrand, entstehen überwiegend die luftgetragenen PAK mit 3 bis 4 Ringen, wohingegen bei mehr als 1.000 °C (in Verbrennungskraftmaschinen, aber auch bei

Reifenbränden) hauptsächlich 5- bis 7-kernige PAK-Moleküle gebildet werden. [ZWIENER[b], 1997]

Carbolineen, also Teeröle, enthalten hauptsächlich die leichter flüchtigen PAK mit Phenanthren, Fluoranthen und Pyren als Hauptkomponenten, die 90 % oder mehr des Gesamtgehalts ausmachen. Demgegenüber enthalten Teerkleber und Brandruß die höhermolekularen PAK (m/z = 228 und höher) in Anteilen, die in der Summe denen für Fluoranthen und Pyren vergleichbar sind. Ein für neuere Carbolineen-Formulierungen (z.B. Bahnöl, Postöl) typisches Profil ist in Abb. 6 gezeigt. Es handelt sich hierbei um in einem engen Siedebereich raffinierte mittelflüchtige Steinkohlenteer-Fraktionen, die fast BaP-frei sind.

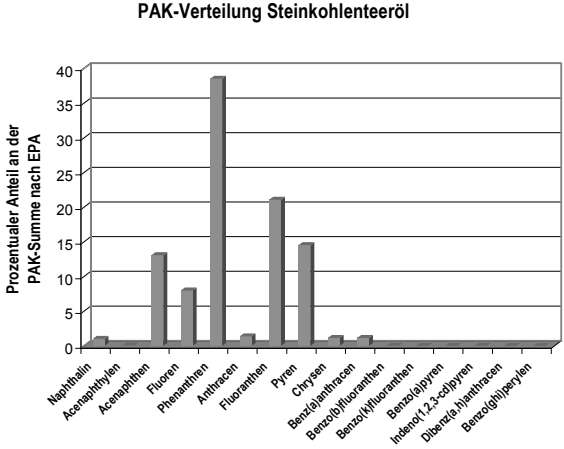


Abb. 6: Substanzprofil einer Steinkohlenteerölfraktion (BaP-frei)

Steinkohlenteer-Kleber und Ruß sind PAK-Quellen mit einem Substanzprofil, das gegenüber den Carbolineen in Richtung der „schwereren“ PAK mit Massen ab m/z = 228 verschoben ist. Dies hat seinen Grund darin, dass Steinkohlenteerkleber eine gegenüber Carbolineum höher siedende Fraktion des Steinkohlenteers ist bzw. dass beim Rußbildungsprozess bevorzugt höher siedende PAK entstehen, die dann an der großen Oberfläche der Kohlenstoffpartikel adsorbiert werden. Profile für Steinkohlenteer und Ruß sind in Abb. 7 gezeigt.

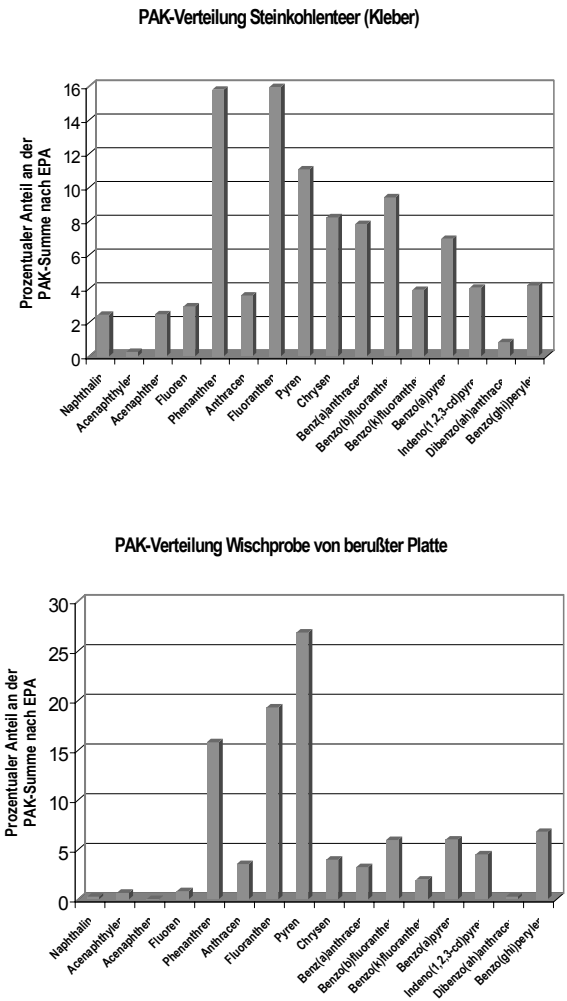


Abb. 7: Substanzprofile von Steinkohlenteer und Ruß

Die hier gezeigten Profile wurden aus am Bremer Umweltinstitut gewonnen Messergebnissen erstellt, wobei die Rußproben im Rahmen der in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungen erzeugt und entnommen wurden.

Teerkleber und Brandruß können dabei anhand des Verhältnisses Acenaphthen/Acenaphthylen unterschieden werden. Der ursprünglich durch „Verkokung“ unter Sauerstoffausschluß gebildete Teerkleber enthält fast nur Acenaphthen, wogegen in den extrahierbaren Anteilen von Ruß fast ausschließlich das unter Verbrennungsbedingungen stabilere (wasserstoffärmere) Acenaphthylen gefunden wird. Darüber hinaus enthält Ruß weniger Naphthalin als Teerkleber.

Teer und Ruß untereinander unterscheiden sich auch im Verhältnis der isomeren $C_{20}H_{12}$-Aromaten Benzo[e]pyren (BeP) und Benzo[a]pyren (BaP). Je höher die Bildungstemperatur des Probenmaterials (Ruß ca. 1.500 °C, Teer bis ca. 1.000 °C), desto höher ist der Anteil an BaP, das sich bevorzugt bei hohen Temperaturen bildet. Ausnahmen sind die bereits um 300 °C in deutlichem Maß stattfindenden Bildungen von BaP und dem ebenfalls als nachweislich cancerogen eingestuften 3-Methylcholanthren aus terpenoiden bzw. steroiden Vorläufersubstanzen beim Rauchen, Räuchern und Grillen. Hierbei werden durch Dehydrierung und Aromatisierung eines vorgegebenen Kohlenstoffgerüsts PAK erzeugt. Es liegt im Unterschied zu „echten Verbrennungsvorgängen“ keine „de novo“-Synthese vor, sondern eine Reaktionsfolge, die die von der Molekülstruktur dem BaP verwandten Vorläufersubstanzen in BaP überführt [ROEMPP,1995]. BeP (keine EPA-Substanz, erscheint im Chromatogramm etwas früher als BaP) ist bei niedrigeren Temperaturen stabiler und entsteht demzufolge vorwiegend in diesem Fall. Da sich BaP und BeP nicht ineinander umlagern können, bleibt das bei der PAK-Neubildung unter den entsprechenden Randbedingungen auftretende Verhältnis BaP / BeP nach der Abkühlung des Materials erhalten. Ruß enthält meist mehr BaP als BeP; bei Teer liegt das Verhältnis großteils umgekehrt. In Abb. 8 sind Ausschnitte von GC-MS-Chromatogrammen für die PAK mit der Molmasse 252 dargestellt.

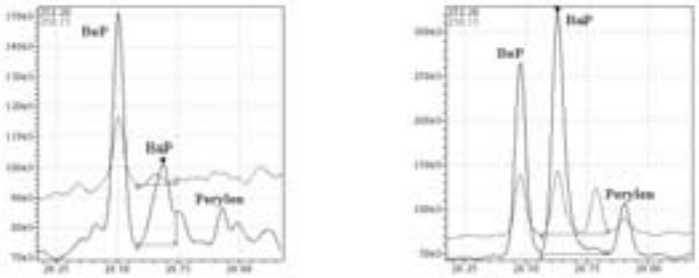


Abb. 8: BeP/BaP-Verhältnis in Steinkohlenteer und Ruß (Teilchromatogramme)

Dieser Befund folgt der CLARschen Regel, wonach bei isomeren polycycyclischen Aromaten derjenige Aromat energetisch begünstigt und damit bei niedriger Temperatur stabiler ist, bei dem eine der möglichen mesomeren Grenzstrukturen die meisten aromatischen 6π-Systeme aufweist [CLAR, 1964]. In den Abb. 9a und 9b wird dies am Beispiel von mesomeren Grenzstrukturen der beiden Aromaten BeP und BaP verdeutlicht:

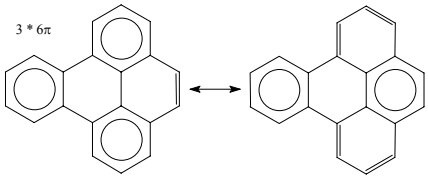


Abb. 9a: Mesomere Grenzstrukturen von BeP

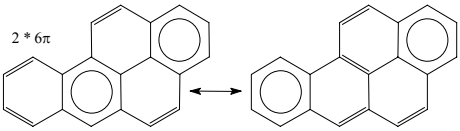


Abb. 9b: Mesomere Grenzstrukturen von BaP

Das dritte rein benzoide $C_{20}H_{12}$-Isomer Perylen stellt kein Unterscheidungskriterium für die Substanzprofile dar, da Perylen im Vergleich zu den Benzopyrenen noch wesentlich oxidationsempfindlicher ist und leicht zu chinoiden Verbindungen weiterreagiert. Im PAK-Substanzprofil von Teer und Ruß kann es als Peak geringer Intensität und deutlich „später“ als BaP auftauchen.

3.4 Polychlorierte Naphthaline (PCN)

3.4.1 Allgemeines

Die PCN stellen historisch gesehen die erste Gruppe chlorierter, aromatischer Kohlenwasserstoffe dar, die industriell produziert wurden. Sie wurden erstmalig als Holzschutz- und Imprägnierungsmittel in den USA hergestellt, die bedeutendste Produktion wurde aber in Deutschland während des 1. Weltkriegs aufgenommen [PLUSCHKE 1996].

Hier diente das Produkt zuerst zur Imprägnierung von Gasmaskenfiltern („Perna“ von Perchlornaphthalin), dann vorwiegend als Flammschutzimprägnierung für Holz und Bauten (Bayer-Handelsname „Nibren“-Wachs von „nicht brennbar“) oder für die Herstellung gummiartiger, ölfester Arbeitskleidung. Die PCN wurden stets als Gemische (Fraktionen mit unterschiedlichem mittlerem Chlorgehalt), aber nie als Einzelsubstanzen hergestellt.

3.4.1.1 Verwendung und Vorkommen

Das wichtigste Einsatzgebiet der PCN, vor allem der niedrig chlorierten Kongeneren (Mono- und Dichlornaphthaline) war allerdings die Verwendung als Holzschutzmittel [PLUSCHKE 1996], wobei die PCN als Vorläufer des PCP angesehen werden können.

Häufig wurden in Museen und Kirchen wertvolle Holzgegenstände in den 40er/50er Jahren mit PCN-haltigen Mitteln gegen Insektenbefall geschützt. In den 50er Jahren nahm die Produktion stark zu (Herstellung von „Xylamon“-Holzschutzanstrichen) und ist heute nach Bekanntwerden der toxischen Eigenschaften, die qualitativ mit denen der PCB vergleichbar sind (und ihrer schlechten Umweltverträglichkeit bzw. der Bildung von PCDD und PCDF bei ihrer Verbrennung) rückläufig. In der ehemaligen DDR war der Einsatz PCN-haltiger Holzschutzmittel – wie auch solcher mit DDT als Wirkkomponente – bis Ende 1989 im Hausbau üblich.

Im Gegensatz zu den in ihren Eigenschaften nahe verwandten Polychlorierten Biphenylen (PCB), deren Produktion und Einsatz seit Ende der 70er Jahre drastisch reduziert wurde, werden die PCN auch heute noch in geringen Mengen im Elektrotechnikbereich und als Additive verwendet [KOCH et al[a], 1991].

Als Innenraumschadstoffe treten PCN mitunter als „Altlast“ in Spanplatten auf, die zwar als solche nicht mit Holzschutzmitteln behandelt wurden, jedoch z.T. aus PCN-haltigen älteren Hölzern recycelt sind. Derartige Spanplatten sind sofort an ihrem charakteristischen, intensiven Geruch zu erkennen.

Generell gilt für Holz und holzhaltige Erzeugnisse, die trotz heller Farbe - also offensichtlich ohne eine Behandlung mit Steinkohlenteerprodukten - einen starken Geruch nach Naphthalin

aufweisen, dass hier sehr wahrscheinlich eine Behandlung oder eine starke Kontamination der betreffenden Hölzer mit PCN vorliegt.

3.4.1.2 Struktur und Nomenklatur

Es gibt insgesamt 75 verschiedene Chlorderivate des Naphthalins, die formal durch Substitution der Wasserstoffatome durch Chloratome in beliebiger Anzahl entstehen. Sie werden entsprechend der Nummerierung der acht Protonen im Naphthalin benannt.

Als Beispiele sind im folgenden die Strukturen ausgewählter PCN aus einem Referenzstandard (PCN-Mischlösung der Fa. Ehrenstorfer, Augsburg) für die Gaschromatographie aufgeführt:

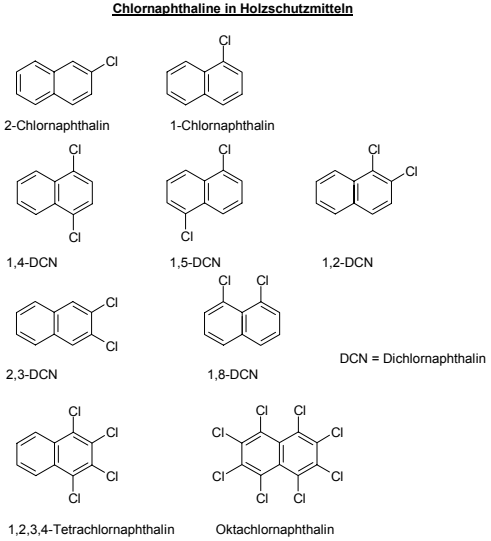


Abb. 10: Chlornaphthaline aus Standardgemisch

3.4.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften

Gemische von Mono- und Dichlornaphthalinen sind bei Zimmertemperatur ölige, stark naphthalinartig riechende Flüssigkeiten. PCN-Gemische mit größeren Anteilen höher chlorierter PCN sind wachsartige Feststoffe (daher der Handelsname „Halowax“ des US-amerikanischen Herstellers Kopper).

Sie sind nur sehr geringfügig wasserlöslich, wobei die Wasserlöslichkeit mit steigendem Chlorierungsgrad noch weiter abnimmt: Der Verteilungskoeffizient 1-Octanol/Wasser nimmt zwischen Monochlornaphthalinen und Heptachlornaphthalinen um zwei Zehnerpotenzen zu [KOCH et al[a], 1991].

PCN sind biologisch schwer abbaubar und weisen eine für chlorierte organische Verbindungen typische Bioakkumulation auf, die mit steigendem Chlorierungsgrad zunimmt. Die niedrig chlorierten PCN werden durch partielle Hydrolyse der Chloratome im Organismus metabolisiert, höher chlorierte PCN werden zunehmend unverändert ausgeschieden, reichern sich aber auch stärker im Fettgewebe als die niedriger chlorierten Kongeneren an. Mikrobiell bedingte Abbaureaktionen und chemische Zersetzungen wie z. B. Abspaltung von Salzsäuregas sind nicht bekannt.

Die Mono- und Dichlornaphthaline sind relativ flüchtig und zeichnen sich durch einen intensiven, Naphthalin-ähnlichen Geruch mit einer geringen Geruchsschwelle (einige µg/m³) aus, wodurch sie ungeachtet ihrer gesundheitlichen Bedenklichkeit belästigend wirken [AIR QUALITY MONOGRAPHS 3[b], 1995].

Die Dampfdrucke der „Halowaxe“ liegen bei 20 °C zwischen 0,133 hPa für „Halowax 1031“ und 0,00013 hPa für „Halowax 1014“.

Das im Holzschutz häufig eingesetzte „Halowax 1000“ hat einen Dampfdruck von 0,05 hPa bei Raumtemperatur [KOCH et al[a], 1991].

3.4.1.4 Herstellung

PCN werden (wie entsprechend auch PCB) durch direkte Chlorierung von Naphthalin mit Chlorgas in Gegenwart von Eisen, Eisen(III)chlorid oder auch Antimon(V)chlorid hergestellt [PLUSCHKE 1996]. Dieser Reaktionsweg beruht auf elektrophiler Substitution von aromatischen Systemen, wodurch sich, wie weiter unten beschrieben, charakteristische Häufigkeitsverteilungen von isomeren PCN ergeben.

Eine durch PCl_5 und Iod katalysierte Chlorierung des Naphthalins ergibt größere Anteile der besonders toxischen (s.u.) penta- und hexachlorierten Naphthaline [KOCH et al[a], 1991]; daher wurde dieses Verfahren zur PCN-Produktion eingestellt. Das erhaltene Rohprodukt wird dann durch Destillation in Fraktionen mit unterschiedlichen mittleren Chlorgehalten und jeweils engeren Siedebereichen aufgetrennt. Wie schon in der Einleitung beschrieben, werden im Holzschutz bevorzugt die Fraktionen mit Mono- und Dichlornaphthalinen eingesetzt. Besonders in der DDR waren chlornaphthalinhaltige Holzschutzmittel auch noch in den späten 80er Jahren für die Anwendung in Innenräumen zugelassen, die neben den Mono- und

Dichlornaphthalinen auch in hohen Konzentrationen Tri- und Tetrachlornaphthaline enthielten [PLUSCHKE 1996]. Gemische hochchlorierter (vor allem Penta- und Hexachlor-) Naphthaline finden heutzutage aufgrund ihrer toxikologischen Bedenklichkeit keine Verwendung mehr, können aber in Althölzern nachweisbar sein, die mit nicht raffinierten PCN-Gemischen als Holzschutzmittel oder gezielt mit entsprechend hochchlorierten PCN-Fraktionen als Flammschutz behandelt waren.

3.4.1.5 Toxikologische Eigenschaften

Schon früh wurde erkannt, dass PCN-Gemische, die 3- und mehrfach chlorierte PCN enthalten, bei Hautkontakt Chlorakne („Perna-Krankheit“) hervorrufen können [PLUSCHKE 1996]. Bei langer Einwirkungszeit von PCN in konzentrierter Form auf die Haut können allerdings auch niedriger chlorierte PCN Chlorakne bzw. starken Juckreiz und Ekzeme auslösen. Zu beachten ist auch die leberschädigende Wirkung der PCN, die sich als schlecht metabolisierbare und gut lipidlösliche halogenierte organische Verbindungen in der Leber bzw. in Fettzellen anreichern. Aufgrund dioxinähnlicher struktureller Parameter zeigen PCN - wie auch die koplanaren (s. dort) PCB-Kongeneren - prinzipiell ähnliche Wirkungen wie chlorierte Dioxine und Furane. Die relativ höchste Toxizität im Tierversuch besitzen die Hexachlornaphthaline [PLUSCHKE 1996], die daher aus kommerziellen PCN-Gemischen durch entsprechende Fraktionierung entfernt bzw. durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen anteilsmäßig minimiert wurden. Wie für die PCDD/PCDF und PCB wurden auch für einige PCN Toxizitätsäquivalente berechnet [PLUSCHKE 1996].

3.4.1.6 Grenz- und Richtwerte

In den USA wurden folgende Empfehlungen für PCN-Grenzwerte in Trinkwasser ausgegeben [KOCH et al[a]. 1991]:

3,9 µg/L für Trichlornaphthaline
1,5 µg/L für Tetrachlornaphthaline
0,39 µg/L für Pentachlornaphthaline
0,15 µg/L für Hexachlornaphthaline
0,08 µg/L für Octachlornaphthalin

Diese Reihenfolge spiegelt deutlich die Toxizitätszunahme mit steigendem Chlorierungsgrad wider. Grenz- oder Richtwerte für die Belastung von Raumluft mit PCN wurden noch nicht aufgestellt.

3.4.1.7 Verteilungsmuster

Wie auch bei den technischen PCB-Gemischen können für die verschiedenen PCN-Fraktionen unterschiedliche Gehalte der Summenparameter für die Chlorierungsgrade angegeben werden, wie im folgenden für die „Halowax"-Gemische („Kopper´s Halowax") gezeigt wird [KOCH et al[a], 1991]:

Tab. 1: Zusammensetzung einiger technischer PCN-Fraktionen in %

Cl-Atome	Cl-Geh. in %	Halowax 1031	Halowax 1000	Halowax 1001	Halowax 1013	Halowax 1014	Halowax 1061
1	22	95	60	-	-	-	-
2	36	5	40	10	-	-	-
3	46	-	-	40	10	-	-
4	53	-	-	40	50	20	-
5	59	-	-	10	40	40	-
6	63	-	-	-	-	40	-
7	67	-	-	-	-	-	10
8	70	-	-	-	-	-	90

Innerhalb eines Chlorierungsgrads liegen die einzelnen Isomeren ebenfalls in charakteristischen Verteilungen vor, die sich durch Reaktivitätsunterschiede der unsubstituierten C-Atome sowie die „dirigierende Wirkung" bereits substituierter Positionen im Naphthalingerüst ergeben.

So dominiert z. B. im „Halowax 1000" von den beiden Monochlornaphthalinen das 1-Chlornaphthalin (bildet sich bevorzugt bei aromatischer elektrophiler Substitution am Naphthalin), während bei den zweifach chlorierten PCN das 1,4-Dichlornaphthalin am stärksten vertreten ist.

Somit weist jedes PCN-Handelsgemisch eine typische Verteilung aller Isomeren auf, sodass z. B. vom Chromatogramm einer PCN-haltigen Probe auf das Vorhandensein bzw. sogar das Mischungsverhältnis mehrerer PCN-Produkte geschlossen werden kann.

3.5 Weichmacher

3.5.1 Allgemeines

Viele wichtige und häufig angewendete Kunststoffe erhalten ihre erwünschten physikalischen Eigenschaften erst dadurch, dass sie in der Herstellungsphase mit geeigneten Hilfssubstanzen versetzt werden, durch die sie die ihrem Verwendungszweck entsprechenden Materialeigenschaften erlangen.

Die wichtigste Anwendung ist hierbei die Plastifizierung oder „Weichmachung" von Kunststoffen, die im reinen Zustand für ihre Anwendung zu hart und/oder zu spröde sind.

Der trotz seiner in ökologischer Sicht kritisierten Eigenschaften noch immer in vielen Bereichen eingesetzte „Universal"-Kunststoff Polyvinylchlorid (PVC) beispielsweise ist als reines Produkt eine sehr harte, horn- bis beinahe glasartige und schwer formbare Masse und wäre in dieser Form nicht für seine tatsächlichen Anwendungen brauchbar. Erst durch die Beimischung von „Weichmachern" kann das PVC gezielt plastisch und dehnbar gemacht werden, sodass es sich zur Herstellung von Folien, weichen Kabelummantelungen, Kunstleder, „weichen" Bodenplatten o. ä. eignet.

Die Anwendung von Weichmachern ist schon länger bekannt als die Herstellung und Verwendung von Kunststoffen auf petrochemischer Basis: Der am längsten bekannte, in größeren Mengen verwendete Weichmacher ist der Campher, der bereits 1870 als Weichmacher für Nitrocellulose patentiert wurde und die Verwendung der Nitrocellulose als „Kunststoff Celluloid" ermöglichte.

Bei der Weichmachung wird zwischen äußerer und innerer Weichmachung unterschieden. Bei der überwiegend angewandten äußeren Weichmachung diffundieren die Weichmachermoleküle ohne Ausbildung chemischer Bindungen zwischen die bereits gebildeten Polymerketten des Kunststoffs und vergrößern damit den Abstand zwischen den Ketten, wodurch die Weichheit des Kunststoff zunimmt und die Glastemperatur (= Versprödungstemperatur) des Kunststoffs erniedrigt wird.

Die seltener angewandte innere Weichmachung beruht auf einer Aufweitung des Kettenabstands durch Copolymerisation der Grundmonomeren mit weiteren Monomeren, die sterisch anspruchsvolle Seitengruppen tragen und damit die Ketten auseinander drängen.

Weichmachersubstanzen sollten möglichst farb- und geruchlos, schwerflüchtig, chemisch nicht aggressiv, kälte-, wasser-, und alterungsbeständig sein. Weitere geforderte Eigenschaften sind schwere Entflammbarkeit, gute Mischbarkeit mit dem weichzumachenden Kunststoff, eine geringe Tendenz zur Migration in benachbarte Medien und vor allen Dingen

gesundheitliche Unbedenklichkeit, vor allem dort, wo die Kunststoffe als Verpackungsmaterial und Gebrauchsgegenstände für Lebensmittel und medizinische Zwecke eingesetzt werden.

Für lange Zeit galten die industriell am häufigsten eingesetzten Weichmacher aus der unten ausführlich beschriebenen Gruppe der Phthalsäureester als weitgehend unschädlich für den Menschen. Seitdem jedoch aufgrund tierexperimenteller Befunde die neurotoxische und potenziell krebserzeugende Wirkung des wirtschaftlich wichtigsten PVC-Weichmachers Phthalsäurediisooctylester (Bis(2-ethylhexyl)phthalat, „DEHP“) bekannt wurde, sind auch andere Weichmacher untersucht worden, wobei in vielen Fällen ähnliche toxikologische Eigenschaften festgestellt wurden.
In weichgemachten Kunststoffen kann der Massenanteil der zugesetzten Weichmacher bis zu 50 % ausmachen und damit eine sehr starke Quelle für die Freisetzung der Weichmacher in die Umgebung darstellen. Damit sind die Weichmacher ungeachtet der ansonsten zu beachtenden ökologischen Gefahren der Kunststoffherstellung als umwelt- und toxikologisch relevante Chemikalien zu betrachten.

3.5.1.1 Verwendung und Vorkommen

Es gibt aufgrund der vielen geforderten Eigenschaften von Weichmachern und der Vielzahl der in ihren grundlegenden Eigenschaften verschiedenen Kunststoffe keinen „typischen“ Weichmacher; vielmehr werden entweder zur Anwendung als Einzelsubstanz oder - vorwiegend - in Kombination untereinander sehr viele unterschiedliche chemische Substanzen eingesetzt, deren Mischung auf die unterschiedlichen Kunststoffe „maßgeschneidert“ ist, aber letztlich jeweils nur eine entsprechende Kompromisslösung darstellt (KITTEL, H. 1976).
Die Palette der Weichmacher kann dabei in folgende Gruppen eingeteilt werden [ROEMPP, 1995]:

a) Phthalsäureester

Die Ester der Phthalsäure (Benzol-1,2-dicarbonsäure) mit Alkoholen bzw. isomeren Alkoholgemischen der Kettenlänge C_6 bis C_{13} - den sog. „Weichmacheralkoholen“ - bilden anteilsmäßig die wichtigste Gruppe der Weichmacher. Sie werden vorwiegend als Weichmacher für PVC eingesetzt, das zu Folien, Kunstleder und Kabelummantelungen verarbeitet wird.
Der wichtigste Weichmacher dieser Gruppe war bis vor kurzem das Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), das z.Zt. aufgrund seiner länger vermuteten und kürzlich belegten [CALEPA, 1999]

toxikologischen Eigenschaften durch Gemische isomerer Diisononyl- (DINP) und Diisodecylphthalate (DIDP) mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt wird.
Phthalate niedriger Alkohole (C_1 bis C_4) werden in Lacken, Klebern und als Weichmacher für Cellulosederivate eingesetzt. Diethylphthalat (DEP) wurde auch als Vergällungsmittel für Parfumalkohol, Industriesprit und als Insektenvertreibungsmittel verwendet.
Dibutylphthalat (DBP) und Benzyl-n-butylphthalat (BBP) waren die ersten, in den 40er Jahren für PVC entwickelten Phthalat-Weichmacher.

b) Phosphorsäureester

Diese Verbindungen gehören der gleichen Stoffklasse an wie die heute noch sehr häufig zur Insektenbekämpfung verwendeten Organophosphorpestizide, zeigen allerdings keine cholinesterasehemmende Wirkung. Sie werden hauptsächlich für Cellulosederivate und PVC- und Nitrolacke verwendet und zeichnen sich zusätzlich zu ihrer Weichmacherwirkung durch einen guten Flammschutz aus. Trikresylphosphat (TCrP) als Isomerengemisch wurde in den 30er Jahren als erster industriell hergestellter Weichmacher und als temperaturfester Zusatz zu Schmierflüssigkeiten angewendet, gilt heute jedoch – z.B. führte 1960 der Genuss von mit TCrP-haltigem Flugmotorenöl verlängertem Speiseöl in Marokko zu einer Massenvergiftung mit dieser Substanz - als toxisch für den Menschen [UNIVERSITÄT GRAZ, 2000, DGAUM, 2001]. In der Schweiz ist der Handel mit TCrP-haltigen Farben, Lacken und Haushaltsprodukten seit Ende März 1972 verboten [VERORDNUNG ÜBER VERBOTENE, GIFTIGE STOFFE, 1998]
Der wichtigste Vertreter ist heute das Triphenylphosphat (TPP) für schwer entflammbare Cellulose- und Weich-PVC-Gegenstände. Daneben kommen Tri-n-butylphosphat (TBP), Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) und Tris(2-ethylhexyl)-phosphat (TEHP) zur Anwendung.

c) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren

Hierbei handelt es sich um Ester von meist gesättigten linearen α,ω-Dicarbonsäuren mit einwertigen, aliphatische Alkoholen mit 4 – 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Sie ähneln in ihren Anwendungszwecken und Stoffeigenschaften den Phthalaten, weisen aber gegenüber diesen durch das Fehlen des aromatischen Rings keine Photoreaktivität und eine geringere Toxizität auf. Sie sind in der Herstellung teurer als Phthalate, verdrängen diese jedoch zunehmend. Wichtige Vertreter dieses Typs sind Di-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), Di(n-/isobutyl)succinat (DBS), Di(n-/isobutyl)glutarat (DBG) und Di(n-/isobutyl)adipat (DBA) und das gemischt aliphatisch-aromatische Benzylethylsuccinat (BES).

d) Aliphatische Hydroxycarbonsäureester

Vertreter dieser Gruppe sind die Trialkylester der Citronensäure, deren OH-Gruppe mit einer weiteren Alkylcarboxylgruppe verestert ist. Sie wurden aufgrund einer lange angenommenen sehr geringen Toxizität als Weichmacher für Lebensmittelverpackungen bzw. Gefäße für medizinische Zwecke verwendet, allerdings ist auch für das meist verwendete Tributyl-O-acetylcitrat (TBAC) inzwischen ein gewisses zelltoxisches Potential bekannt geworden.

e) Polymerweichmacher

Hierbei handelt es sich um niedermolekulare Polyester der Phthalsäure mit zweiwertigen Alkoholen. Sie weisen im Vergleich zu den „einfachen" Phthalaten vernachlässigbar geringe Dampfdrücke und stark erniedrigte Migrationstendenzen auf, was sie speziell für Anwendungen für Lebensmittelverpackungen geeignet macht; allerdings sind ihre Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften teilweise ungünstiger als die der Phthalate.

f) Amide

Amide werden vereinzelt als Weichmacher für stark polare Polymere, z. B. verschiedene Cellulosederivate angewendet. Zu den Amidweichmachern gehören niedermolekulare Polyamide und N-alkylierte Derivate von Carbonsäuremonoamiden (z. B. N-Butylbenzolsulfonamid, „Plastomoll BMB").

g) Chlorparaffine

Chlorparaffine sind Gemische verschiedener Alkane, die je nach Herstellungsbedingungen unterschiedlich hoch chloriert sind. Sie werden nicht als reine Substanzen, sondern (ähnlich auch PCB) als technische Gemische eingesetzt und finden Anwendung in dauerelastischen Dichtmassen und Synthesekautschuken.

Sie sind in der Herstellung sehr preiswert und besitzen aufgrund des Halogengehalts eine gute Flammschutzwirkung, allerdings sind sie biologisch schwer abbaubar, zudem entstehen im Brandfall wie bei allen Organohalogenverbindungen PCDD / PCDF.

h) Polychlorierte Biphenyle (PCB)

PCB (s. Abschnitt 3.2) wurden über eine lange Zeit als Weichmacher für dauerelatische Fugendichtmassen eingesetzt. Dabei wurden fast ausschließlich Dichtmassen auf Polysulfidkautschukbasis („Thiokol"-Dichtmassen) kommerziell verwendet, denen als Weichmacher und Flammschutzmittel bis zu 30 % PCB zugesetzt waren. Heute werden diese Dichtmassen

nicht mehr hergestellt und eingesetzt, jedoch waren sie in Gebäuden in Betonelement-Bauweise aus den 60er / 70er Jahren, die noch nicht im Rahmen einer PCB-Entfernung saniert wurden, oft in großen Mengen als Fugendichtung und zur Abdichtung der Fenster verbaut.
Ihrer vorteilhaften, flammhemmenden Wirkung steht ihre vergleichsweise sehr hohe chronische Lebertoxizität gegenüber, zudem können sie auch nerven- und hautschädigend wirken.

3.5.1.2 Struktur und Nomenklatur der wichtigsten Gruppen Phthalate und Phosphate

Hierbei handelt es sich um Ester der 1,2-Benzoldicarbonsäure (Phthalsäure) und der Orthophosphorsäure, wobei die Säuren stets vollständig verestert sind. Die alkoholische Komponente kann dabei mittelkettig-aliphatisch (Weichmacheralkohole, s.o.), kurzkettig oder aromatisch sein.
Beispiele: Di-n-Butylphthalat, Benzylbutylphthalat, Triphenylphosphat. Wurden Gemische isomerer Alkohole verestert, heißen die Weichmacher allgemein z.B. Diiso-alkylphthalat oder -phosphat.

3.5.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften der Phthalate und Phosphate

Die Phthalat- und Phosphatweichmacher sind ölige, kaum mit Wasser mischbare, hoch siedende Flüssigkeiten, die sich in ihrer Flüchtigkeit an die schwerer flüchtigen Lösemittel „anschließen“. Die höher molekularen Vertreter dieser Gruppe sind bereits teilweise staubgebunden und damit in ihrer Flüchtigkeit mit den Substanzen aus der Gruppe der organischen Holzschutzmittel vergleichbar.
Sie hydrolysieren wie alle Ester im alkalischen Medium – in Innenräumen z.B. in Gegenwart von feuchtem Kalk oder Estrich – zu Phthalsäure- bzw. Phosphorsäuresalzen und der freien Alkoholkomponente. Ein verstärktes Auftreten typischer Weichmacheralkohole in Innenräumen ist daher ein Indiz nicht nur für Weichmacher, sondern auch für Feuchteschäden oder eine vormals unsachgemäße Verarbeitung von Baustoffen, Farben oder Klebern. Ansonsten sind sie gegen Lichteinwirkung und Oxidation beständig.

3.5.1.4 Herstellung von Phthalaten und Phosphaten

Die Phthalate werden industriell durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit den entsprechenden alkoholischen Komponenten in Gegenwart von Schwefelsäure hergestellt. Ähnlich ist das Produktionsprinzip bei den Phosphaten, wo die Alkohole mit P_2O_5, Polyphosporsäuren

oder $POCl_3$ umgesetzt werden. Auch durch Oxidation von Organophosphonaten und -phosphiten sind Phosphate zugänglich.

3.5.1.5 Toxikologische Eigenschaften von Phthalaten und Phosphaten

Die Weichmacher Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) und Trikresylphosphat (TCrP) gelten als cancerogen-verdächtig. TCrP wurde daher inzwischen als Kosmetik-Zusatzstoff verboten, während das immer noch häufig in Weich-PVC in großen Mengen anzutreffende DEHP allmählich durch die in ihren Werkstoffeigenschaften sehr ähnlichen Isomerengemische des Diisononylphthalats (DINP) bzw. Diisododecylphthalats (DIDP) ersetzt wird.

3.5.1.6 Grenz- und Richtwerte von Phthalaten

Gesetzlich vorgeschriebe Grenz- oder Richtwerte für Phthalate in Raumluft existieren nicht. Als Orientierungswert für Raumluftbelastungen mit Phthalaten wurden 2,8 µg/m³ für DBP und 0,7 µg/m³ für DEHP im Rahmen eines 1991 vom Berliner Senat geförderten Messprojektes angegeben. Letzterer Wert ist allerdings aufgrund des Cancerogenitätsverdachts des DEHP kritisch zu betrachten. Für die Summe der Phthalate DEHP und DBP wurde unter dem Aspekt oraler Phthalataufnahme von Kindern durch Staubessen in diesem Projekt ein toxikologisch begründeter Grenzwert von 250 mg/kg im Hausstaub abgeleitet.

Als gesundheitlicher Vorsorgewert für die Raumluftkonzentration von DEHP wurde 1999 ein Referenzwert von 10 ng/m³ genannt. Dieser Wert wurde aus einer kritischen, toxikologisch begründeten Studie der California Environmental Protection Agency abgeleitet [CALEPA, 1999].

3.6 Vertreter typischer Schädlingsbekämpfungsmittel (SBM): Organophosphorpestizide, Pyrethrum, Piperonylbutoxid, Pyrethroide, DDT

3.6.1 Allgemeines

Organophosphorpestizide ist eine Sammelbezeichnung für alle als Pestizide eingesetzten Ester und Amide der Ortho- und Diphosphorsäure, einiger Alkyl- und Arylphosphonsäuren bzw. analoger Thiosäuren. Sie wirken grundsätzlich als Cholinesterase-Hemmstoffe; weisen jedoch je nach Substanz völlig unterschiedliche akute (Wirbeltier-)Toxizitäten auf [ROEMPP, 1995, DGAUM, 2001].

Allen gemeinsam ist neben dem Wirkprinzip ihre – verglichen mit Organochlorpestiziden, PCB und PAK raschere Abbaubarkeit, die auf der Hydrolyse der Estergruppen und Ersatz der (Thiogruppen)-Schwefelatome durch Sauerstoff sowie Oxidation etwaig vorhandener Sulfidbrücken zu Sulfonen beruht.

Allerdings sind auch etliche Organophosphorpestizid-Wirkstoffe halogenhaltig, so dass auch bei Annahme eines relativ weitgehenden und schnellen Abbaus davon auszugehen ist, dass persistente und akkumulativ wirkende Abbauprodukte entstehen. Zudem werden in Innenräumen ausgebrachte Organophosporpestizid-Wirkstoffe deutlich langsamer als in der Landwirtschaft eingesetzte abgebaut, da hier die Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit sehr viel geringer ist und die beschleunigte katalytische Zersetzung durch den Ackerboden und die Metabolisierung durch die Pflanzen und Mikkroorganismen fehlen.

Ein hochwirksames, natürliches Insektizid ist das *Pyrethrum*, das aus dem Extrakt der Blüten bestimmter Chrysanthemum-Arten gewonnen wird. Es ist ein Gemisch von sechs Estern der Chrysanthemumsäure und Pyrethrinsäure mit den drei Alkoholen Cinerolon, Jasmolon und Pyrethrolon und der strukturelle „Stammvater“ der synthetischen Pyrethroide. Im Gegensatz zu letzteren gilt Pyrethrum als sehr kurzlebig [z.B. BRIAN, 1998, INSTRUCTIONS FOR USE, 2002], weshalb es für den Einsatz als Schädlingsbekämpfungsmittelwirkstoff in der Land- und Forstwirtschaft keine Verwendung finden konnte. Bei der Schädlingsbekämpfung in Innenräumen wird es hingegen häufig eingesetzt. Pyrethrum ist halogenfrei und hat daher keine umwelttoxischen, bioakkumulierenden Abbauprodukte, jedoch wirkt es auch bei Warmblütern ähnlich den Pyrethroiden neurotoxisch. Aufgrund seiner raschen Entgiftung in Insektenkörpern wird Pyrethrum selbst meist zusammen mit dem Wirkungsverstärker *Piperonylbutoxid* (in folgenden kurz: PBO) eingesetzt.

Die strukturell vom Pyrethrum ausgehenden synthetischen *Pyrethroide* wurden in der Mehrzahl in den 70er Jahren als Nachfolger für die klassischen Insektizidwirkstoffe DDT und

Lindan entwickelt. Hierbei sollte die Langlebigkeit der Organochlorpestizide sowohl mit einer geringen akuten Warmblütertoxizität als auch mit der extrem starken insektiziden Wirkung des Naturpyrethrums kombiniert werden. Das erste synthetische Pyrethroid war das bereits in den 50er Jahren entwickelte Allethrin. Dieser Wirkstoff war wie auch Pyrethrum halogenfrei, aber auch noch relativ kurz wirksam. Die Einführung halogenierter Gruppen in die pyrethroide Grundstruktur (2-Vinyl-1-Cyclopropancarbonsäureester) führte dann zum noch heute häufig verwendeten pyrethroiden Wirkstoff Permethrin, der seit den frühen 80er Jahren das DDT als Textilausrüstung und das Lindan als Holzschutzmittelwirkstoff ersetzte.
DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) war - historisch gesehen - nach dem Lindan das zweite, großindustriell hergestellte und weltweit in Landwirtschaft, Schädlings- und Seuchenbekämpfung eingesetzte Organochlorpestizid. Es wurde nach dem 2. Weltkrieg in Deutschland als Entlausungsmittel und in den Tropen zur Bekämpfung der Malariamücke eingesetzt; in der Landwirtschaft wurde es - vor allem in der Dritten Welt – in extremen Mengen als Spritzmittel, meist von Flugzeugen aus - eingesetzt. Nachdem in den 60er Jahren bekannt wurde, dass sich DDT innerhalb der Nahrungskette anreichert und infolge seiner sehr schweren Abbaubarkeit auch lange Zeit nach der Anwendung die Böden belastet, wurde seine Anwendung bereits Anfang der 70er Jahre in den westlichen Staaten verboten. In der Sowjetunion, den Ostblockstaaten und der Dritten Welt wurde es allerdings auch noch später bis weit in die 90er Jahre hinein verwendet und ist seit dieser Zeit auf der gesamten Erdoberfläche nachweisbar.
DDT wurde im häuslichen Bereich in den 50er Jahren zur Schädlingsbekämpfung und – in der ehemaligen DDR - als Holzschutzmittel bis Ende der 80er Jahre eingesetzt.

3.6.1.1 Verwendung und Vorkommen

Organophosphorpestizide werden seit ihrer kommerziellen Einführung in den späten 40er Jahren hauptsächlich im Ackerbau und in Obst- und Baumwollplantagen als Insekten- und Milbenbekämpfungsmittel, einige Wirkstoffe (z.B. Demeton, Metasystox) daneben auch als Rattengift eingesetzt. Als Folge davon sind sie häufig noch in behandeltem Obst und Gemüse und auch in Baumwollprodukten nachweisbar.
Einige ihrer Vertreter mit geringerer akuter Toxizität kommen in Innenräumen als Schädlingsbekämpfungsmittel für die Anwendung durch Privatverbraucher zum Einsatz. Hier sind vor allem die (halogenhaltigen) Wirkstoffe Dichlorvos und Chlorpyrifos-ethyl zu nennen. Sehr oft enthalten die Schädlingsbekämpfungsmittel entweder allein oder in Mischung mit Organophosphorpestiziden Pyrethrum und PBO, häufig auch synthetische Pyrethroide.

Letztere werden allerdings zunehmend wieder durch Pyrethrum verdrängt. Die bei der Bekämpfung beaufschlagten Materialien sind damit die wichtigste Quelle von Organophosphorpestizid-, Pyrethrum- und PBO-Belastungen in Innenräumen. Ein Auftreten von PBO weist auch dann noch auf lang zurückliegende Schädlingsbekämpfungen hin, wenn im entsprechenden Mittel ursprünglich enthaltene kurzlebigere Wirkstoffe inzwischen zersetzt sind.

Quellen für „alte“ (min. ca. 30 Jahre) Organophosphorpestizid-Wirkstoffe wie z.B. mit Parathion behandelte Bauhölzer sind heute aufgrund der Zersetzbarkeit dieser Wirkstoffe sehr selten anzutreffen. Häufiger, allerdings in vergleichsweise geringen Konzentrationen, sind Organophosphorpestizide auch in Kleidung und Heimtextilien enthalten. Hierbei handelt es sich nicht um eine insektizide „Ausrüstung“ dieser Gegenstände, sondern um Rückstände aus der Gewinnung von Naturfasern, aus der Kontamination von Fertigungsmaschinen und durch die nachfolgende unzureichende Reinigung der Textilien.

Quellen für synthetische Pyrethroide sind vor allem mit Insektenschutz ausgerüstete Heimtextilien, vor allem Teppichböden mit Schurwollflor. Nahezu jeder neuere Wollteppich enthält Permethrin im mg/kg-Bereich [DILCHERT, 1995]. Auch professionelle Schädlingsbekämpfer verwenden Pyrethroide, teilweise auch Pyrethrum in Verbindung mit Synergisten. Auch einige Holzschutzmittel für den Heimwerkerbedarf enthalten Pyrethroide als PCP-Ersatzstoff; vor allem Permethrin, aber auch das stärker toxische Deltamethrin.

Rohes Holz wird direkt nach dem Einschlag häufig mit Cypermethrin gegen Insektenbefall geschützt; ebenso rohe Schafwolle bzw. die Schafe selbst; daher findet sich Cypermethrin in Innenräumen mitunter in Holz und Wolltextilien.

Als Quellen für DDT sind heute im Privatbereich vor allem Rückstände aus lange zurückliegenden Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen, Orientteppiche und mit DDT behandelte Hölzer zu nennen.

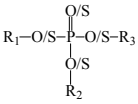
3.6.1.2 Struktur und Nomenklatur

Organophosprpestizide

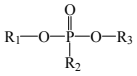
Wie eingangs erwähnt, sind die Organophosphorpestizide Ester bzw. Ester-Amide verschiedener Phosphor-Sauerstoff- bzw. gemischter Phosphor-Sauerstoff- und -Thiosäuren. Dabei kann die alkoholische Komponente vom Typ der halogenierten Aliphaten, Aromaten, halogenierter Aromaten, Alkane, Thioether, funktionalisierter Aromaten oder komplexer Strukturen mit mehreren funktionellen Gruppen sein.

Die Organophosphorpestizide weisen zum größten Teil relativ komplizierte Molekülstrukturen auf und sind daher nach IUPAC nur „umständlich“ zu benennen. Sie haben (je nach Land und Hersteller) deshalb Trivialnamen, die meist auf „-phos“, „-fos“ oder „-vos“ enden und Hinweise auf die Struktur oder charakteristische Molekülgruppen geben. Eine genaue und eindeutige Identifizierung bzw. Zuordnung ist am raschesten über ihre CAS-Nummern möglich.

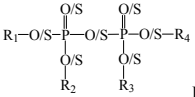
Die Organophosphorpestizide lassen sich in folgende Strukturtypen einteilen:



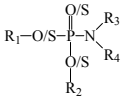
Orthophosphat/-thiophosphat
mit wechselnder S-Substitution



Phosphonat



Diphosphat/-thiophosphat
mit wechselnder S-Substitution



Orthoamidophosphat/-thiophosphat
mit wechselnder S-Substitution

R = beliebiger organischer Rest, z.B. Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Thiaalkylgruppen, aromatische Substituenten, halogenierte aliphatische/aromatische Substituenten..

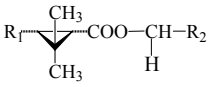
Abb. 11: Strukturtypen der Organophosphorpestizide

Pyrethrum / Pyrethroide

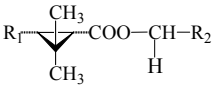
Von der Grundstruktur des Pyrethrums abgeleitet wurden zunächst halogenfreie Pyrethroide mit strukturell „vereinfachter“ Alkoholkomponente, dann aber als wichtigere Gruppe die halogenhaltigen „Langzeitpyrethoide“. Diese wie auch die weiter entwickelten Strukturtypen

sind im Gegensatz zu Pyrethrum nicht stereochemisch rein, sondern Isomerengemische der cis- und trans-Verbindungen und ihrer optischen Antipoden.

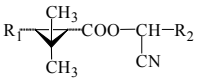
Weitere strukturelle Modifizierung führte zu den α-Cyanopyrethroiden mit gesteigerter Wirksamkeit gegen Insekten, aber auch erhöhter Warmblütertoxizität. Bei einigen Vertretern dieser Gruppe wurde sogar auf den Cyclopropanring verzichtet, sodass es schließlich insgesamt vier Strukturtypen von Pyrethroiden gibt:



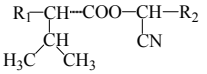
R_1 halogenfrei Bsp.: Pyrethrum, Allethrin



R_1 halogenhaltig Bsp.: Permethrin



Mit α-CN-Gruppe Bsp.: Cypermethrin



Ohne Cyclopropan-Ring Bsp.: Fenvalerat

R = organischer Rest, meist substituierte Aromaten über Methylenbrücke; bei Pyrethrum, Allethrin und ähnlichen Verbindungen olefinische Reste und komplizierte ungesättigte Cyclen.

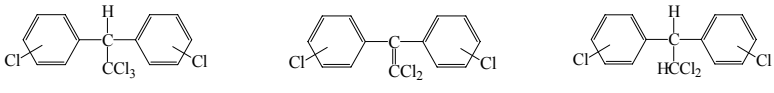
Abb. 12: Strukturtypen der Pyrethroide

Aufgrund ihrer relativ komplizierten Strukturformeln werden die Pyrethroide üblicherweise nicht nach IUPAC benannt, sondern wie auch die Organophosphorpestizide mit Trivialnamen. Diese orientieren sich an den oben gezeigten Strukturtypen: Pyrethroide mit Cyclopropan-Ring haben meist Bezeichnungen, die in Anlehnung an das Pyrethrin mit dem Suffix -thrin enden. Bei Vorhandensein der α-Cyano-Gruppe enthalten die Namen zusätzlich die Silbe -cy; fluorhaltige Derivate auch die Silbe -flu. Die Namen der Pyrethroide ohne Cyclopropan-Ring enden auf -at. Ausnahme: Deltamethrin (ohne „cy“) enthält auch die α-Cyano-Gruppe!

DDT

DDT ist im allgemeinen ein technisches Gemisch aus ca. 70 % 4,4´-Dichlordiphenyl-trichlorethan (korrekt 1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan) als Hauptkomponente, ca. 20 % 2,4´-Dichlordiphenyltrichlormethan und weiteren Nebenprodukten [ROEMPP, 1995].

In DDT-Belastungen aus länger zurückliegenden Behandlungen werden außerdem die primären Hauptabbauprodukte 4,4´- und 2,4´-DDE (Dichlordiphenyldichlorethen) sowie 4,4´- und 2,4´- DDD (Dichlordiphenyldichlorethan) nachgewiesen.



DDT (4,4´, 2,4´) DDE (4,4´, 2,4´) DDD (4,4´, 2,4´)

Abb. 13: DDT und seine wichtigsten primären Abbauprodukte

DDT und seine Abbauprodukte (s. Abb. 13) werden üblicherweise mit der entsprechenden Abkürzung und der Substitution der beiden an den Benzolringen gebundenen Chloratome bezeichnet.

3.6.1.3 Physikalisch-chemische und ökologische Eigenschaften

Die *Organophosphorpestizide* weisen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine große Bandbreite auf. Es handelt sich je nach Substanz um niedrig schmelzende Feststoffe oder ölige Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu den fast vollkommen hydrophoben Organochlorpestiziden mäßig bis gut in Wasser oder Alkoholen löslich sind. Im alkalischen Milieu werden sie als Ester mehr oder weniger rasch zersetzt. Sie weisen wesentlich niedrigere Dampfdrücke als hochsiedende polare Lösemittel auf und sind damit als „mittel- bis schwerflüchtig“ zu charakterisieren. Viele Organophosphorpestizide sind unter Normaldruck nicht unzersetzt destillierbar. Einige Substanzen sind jedoch flüchtig genug, um bei der Ausbringung in Innenräumen hohe und langandauernde Belastungen der Innenraumluft herbeizuführen. Ein Beispiel hierfür ist das auch heute noch immer in Form von „Mottenstrips“ erhältliche Dichlorvos.
Etliche Organochlorpestizide wirken fischtoxisch und sind als wassergefährdend bzw. stark wassergefährdend eingestuft. Ihre halogenierten Vertreter sind wie andere Organohalogenverbindungen als persistente Umweltschadstoffe anzusehen.

PBO ist eine nur geringfügig wasserlösliche, ölige Flüssigkeit, die abiotisch nur schwer abgebaut wird. Es gilt ebenfalls als wassergefährdend und fischtoxisch. *Pyrethrum*, eine pulvrige, nicht wasserlösliche und durch Sauerstoff und Lichteinwirkung vergleichsweise leicht abbaubare Substanz, ist auch für Bienen gefährlich; es wird jedoch in der Umwelt durch Einwirkung von Feuchtigkeit und UV-Licht rasch zersetzt.

Die technischen *Pyrethroide* sind wachsartige Massen oder ölige Flüssigkeiten. Sie sind in organischen Lösemitteln und Fettgewebe gut und in Wasser schwer löslich. Als Ester werden sie durch Alkalien zersetzt; ihre Hydrolysebeständigkeit ist wesentlich größer als die der Organophosphorpestizide. Sie sind unter Innenraumbedingungen stabil, jedoch werden sie im Körper rasch metabolisiert. Alle Pyrethroide sind hochtoxisch für Fische und Bienen und gelten als stark wassergefährdend.

DDT ist ein kristalliner oder wachsartiger, praktisch nicht in Wasser löslicher Feststoff mit einem sehr niedrigen Dampfdruck. Es löst sich gut in organischen Lösemitteln und Fetten und ist schwer abbaubar, allerdings wurde seine Abbaubarkeit in natürlicher Umgebung bislang unterschätzt. Durch natürliches UV-Licht wird es unter Bildung von CO_2 und HCl zersetzt, weshalb seine weltweite Konzentration in der Umwelt trotz andauernder Produktion und Verwendung in den Entwicklungsländern nicht merklich zunimmt [ROEMPP, 1995].

3.6.1.4 Herstellung

Organophosphorpestizide, Pyrethroide und PBO werden durch Synthese aus großindustriell hergestellten Vorprodukten hergestellt. Hierbei ist der Syntheseweg im Gegensatz zu den „kongeneren“ Verbindungen PCB und PCN für jede einzelne Substanz charakteristisch; dadurch ist die Herstellung hier kostspieliger als die der PCB und PCN. Allerdings sind die benötigten Mengen und damit auch die Produktion kleiner dimensioniert als bei letzteren.

Pyrethrum wird nicht synthetisch hergestellt, sondern auch heutzutage aus den Blüten spezieller Chrysanthemenarten mit verschiedenen binären Lösemittelgemischen aus polaren und unpolaren Komponenten extrahiert und getrocknet. (Handelsnamen: „Dalmatinisches“ oder „Persisches Insektenpulver“, [ROEMPP, 1995])

Technisches *DDT* wird durch Kondensation von Trichloracetaldehyd mit Chlorbenzol in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure dargestellt, dabei entstehen bei über 90 % Gesamtausbeute neben dem 4,4´-Isomeren als Begleitprodukte stets das (nur wenig insektizide) 2,4´- sowie untergeordnet auch das 2,2´- Isomere [ROEMPP, 1995].

3.6.1.5 Toxikologische Eigenschaften

Die wichtigste Eigenschaft aller *Organophosphorpestizide* in toxikologischer Hinsicht besteht in ihrer Wirksamkeit als Cholinesterase-Hemmstoffe, indem sie in Konkurrenz zum Acetylcholin an den entsprechenden Rezeptoren der Organismen „andocken"; dann infolge höherer Hydrolysebeständigkeit dort stärker gebunden bleiben und damit die Reizleitung durch das Acetylcholin abschwächen bzw. völlig unterbinden.

Diese Wirkung ist bei allen Wirkstoffen für Insekten stark ausgeprägt, allerdings in sehr unterschiedlichem Maß für Warmblüter, was sich auch in den breit gestreuten Säugetier- und Humantoxizitäten zeigt. „Klassische" Wirkstoffe wie z.B. das in den 50er Jahren auch für spektakuläre Giftmorde verwendete Parathion („E 605") weisen sehr hohe akute Toxizitäten auf und wirken im Vergiftungsfall ähnlich wie strukturverwandte chemische Kampfstoffe („Nervengas", z.B: Sarin) rasch tödlich. Sie sind im Lauf der Zeit durch Substanzen mit vergleichbarer Pestizid-Wirkung, aber wesentlich geringerer akuter Toxizität für den Menschen ersetzt worden; allerdings ist hierbei wenig über chronische Effekte und die Eigenschaften der Abbauprodukte bekannt geworden.

Kumulative Wirkung weisen die Organophosphorpestizide in der Regel nicht auf, allerdings kann dies auf Abbauprodukte ihrer halogenhaltigen Vertreter zutreffen. Zu dieser Gruppe gehören speziell die in Innenräumen häufig verwendeten Substanzen Dichlorvos und Chlorpyriphos.

Pyrethrum selbst ist wie auch die strukturanalogen und –ähnlichen *Pyrethroide* ein Nervengift. Es wirkt bei Kontakt rasch lähmend, dann tödlich auf Insekten. In seiner Wirkung auf Warmblüter wird Pyrethrum - bei korrekter Anwendung - als „relativ harmlos" beschrieben; jedoch sind Gesundheitsschäden beim Menschen als Folge von Pyrethrum-Einsätzen in mehreren Fällen bekannt geworden. Seine Wirkungsdauer bzw. „Haltbarkeit" in den Formulierungen wird durch die Beimischung des selbst nur gering toxischen Piperonylbutoxids stark erhöht. Die synthetischen Pyrethroide wirken prinzipiell ähnlich, sind aber auch für Warmblüter deutlich toxischer als Pyrethrum. Bei den halogenhaltigen Pyrethroiden ist außerdem wieder die akkumulierende Wirkung der Metabolite zu beachten. Die orale Humantoxizität der reinen Pyrethroide ist zwar gering, wird jedoch durch anwesende Fette stark erhöht. Auch die Inhalationstoxizität und die Toxizität bei direktem Eintritt in die Blutbahn sind hoch [JÄGER-MISCHKE et al, 1988].

Bezüglich der schädigenden Wirkung auf den Menschen werden die synthetischen Pyrethoide in Typ I (ohne α-Cyano-Gruppe) und Typ II (mit α-Cyano-Gruppe) unterschieden. Die I-Pyrethroide wirken ähnlich dem DDT (Muskelzittern), die II-Pyrethroide sind dagegen eher

mit Lindan (unkontrollierte Bewegung der Gliedmaßenenden und übermäßiger Speichelfluss) zu vergleichen [JÄGER-MISCHKE et al, 1988, APPEL et al, 1993].

DDT weist beim Menschen eine geringe akute orale Toxizität auf. Jedoch reichert sich DDT wie alle Organonalogenverbindungen im Körper an und stellt damit potenziell eine große Gefährdung dar. Bei Mäusen löst es bei langer Expositionszeit Lebertumore aus.

Das im technischen DDT zu etwa 20 % enthaltene 2,4´-Isomer weist kaum insektizide Wirkung auf; die DDE-Isomeren sind gänzlich unwirksam. Die zunehmende Resistenz vieler Insektenstämme gegenüber DDT beruht darauf, dass diese Insekten DDT schnell zu DDE „entgiften" können [ROEMPP, 1995].

Bei technischen DDT-haltigen Formulierungen muss beachtet werden, dass diese meist auch als Lösungsvermittler PCB enthalten, deren toxikologische Eigenschaften hier zusätzlich - möglicherweise in Wirkungspotenzierung zusammen mit DDT - zu berücksichtigen ist.

3.6.1.6 Grenz- und Richtwerte

Verbindliche Grenzwerte für Pestizide sind derzeit lediglich für Nahrungsmittel in der Höchstmengenverordnung festgelegt. Für die Bewertung von Innenraumbelastungen gibt es hingegen keine verbindlichen Grenzwerte. Für die Gesamtaufnahme ausgewählter Wirkstoffe wurden bereits ab Beginn der 70er Jahre von der WHO ADI-Werte („acceptable daily intake") vorgeschlagen, die in den 90er Jahren großteils vom BgVV als DTA-Werte („duldbare tägliche Aufnahme") ohne Änderung übernommen wurden [WICHMANN et al, 1997]:

Tab. 2: Unbedenklichkeitswerte für ausgewählte Pestizidwirkstoffe

Wirkstoff	ADI (mg/kg Körpergewicht; Jahr)	DTA (mg/kg Körpergewicht; Jahr)
Chlorpyrifos	0,01 (1982)	0,01 (1992)
Dichlorvos	0,004 (1993)	0,004 (1992)
Piperonylbutoxid	0,2 (1995)	0,03 (1991)
Pyrethrum	0,04 (1972)	0,04 (1993)
Permethrin	0,05 (1987)	0,05 (1991)
Cypermethrin	0,05 (1981)	0,05 (1989)
Cyfluthrin	0,02 (1987)	0,02 (1993)
Deltamethrin	0,01 (1982)	0,01 (1993)

Diese Werte wurden nicht speziell für die Beurteilung bei Innenraumexpositionen entwickelt, sondern können nur eine grobe Orientierung für Langzeitabschätzungen geben. Zudem sind unter Berücksichtigung von mittleren Körpergewichten, Atemraten und täglichen Aufenthaltsdauern für verschiedene Altersgruppen weitaus niedrigere Werte aufgestellt worden. Auffällig ist hier, dass z.B. für das relativ hoch toxische Deltamethrin innerhalb von elf Jahren kein neuer Wert aufgestellt wurde.
Außerdem werden hierbei besonders empfindliche Personengruppen wie Allergiker und MCS-Patienten einerseits und eine mögliche Wirkungsverstärkung bei gleichzeitiger Exposition gegen mehrere Innenraumschadstoffe andererseits nicht berücksichtigt.
Andere Autoren geben z.B. für Pyrethroide im Blut Bewertungsschemen bezogen auf Pyrethroid-charakteristische Metabolite an: dabei wird aber die unterschiedliche Toxizität der einzelnen Pyrethroid-Wirkstoffe nicht erfasst.

3.6.1.7 Verteilung in Innenräumen

Bei einer typische Schädlingsbekämpfung wird der Wirkstoff im Gegensatz zu den „Schutzmittel“wirkstoffen nicht allmählich aus einer Quelle abgegeben, sondern in kurzer Zeit und in hohen Konzentrationen auf die befallenen Materialien (gerichtet) oder im ganzen Raum (ungerichtet) ausgebracht. Dadurch ergibt sich hier eine durchaus typische, von den Belastungen durch Holzschutzmittelwirkstoffe abweichende Belastungssituation für den betreffenden Raum (siehe auch Kapitel 4).

3.6.1.7.1 SBM in Materialien

Bei porösen Materialien, besonders bei Textilien und Polstern, diffundieren die Wirksubstanzen von der Materialoberfläche in das Innere des Materials, wodurch das entsprechende Material nicht ohne weiteres (bei Polstern z.B. durch Reinigen mit Polsterschaum) dekontaminiert werden kann.

3.6.1.7.2 SBM in Hausstaub

Je nach dem, ob der Wirkstoff gezielt an den befallenen Stellen im Raum ausgebracht oder eher „vernebelt“ wurde, finden sich SBM in wechselnden, aber deutlich erhöhten Konzentrationen im Hausstaub.

3.6.1.7.3 SBM in Oberflächenproben

SBM-Wirksubstanzen werden in Innenräumen unabhängig von ihren Eigenschaften und weitgehend auch ihrer Einsatzzeit naturgemäß vorwiegend an der Oberfläche von Materialien gefunden. Relativ flüchtige Wirkstoffe wie das weiter oben erwähnte Dichlorvos können unmittelbar nach der Ausbringung auch erhebliche Belastungen der Raumluft verursachen und über diesen Weg wieder zusätzlich Oberflächen und Staub belasten [WEIS et al, 1998].

Bei einer gerichteten Pestizid-Ausbringung gegen Parasiten und Vorratsschädlinge werden im Regelfall der Fußboden im Bereich von Fußleisten und Zimmerecken, Schlafkörbe und -Decken für Haustiere und senkrechte Flächen bis zu einem Meter Höhe stark beaufschlagt, die übrigen Flächen in geringerem Maß.

Wurde das Mittel hingegen mittels eines „Foggers“ vernebelt und gleichmäßig im Raum verteilt, so finden sich an allen offen zugänglichen Stellen meist vergleichbare Oberflächenbelastungen.

4 Untersuchungen zur Ermittlung der Höhe und des Langzeitverhaltens von Oberflächenbelastungen mit mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen

4.1 Allgemeines zur Oberflächenbeaufschlagung und -beprobung

Aus Schadstoffquellen in Innenräumen emittierende mittel- und schwerflüchtige Substanzen können nicht nur die Raumluft belasten, sondern sich zusätzlich wieder auf im Raum vorhandene, offenliegende Materialoberflächen niederschlagen, die dann ihrerseits als Schadstoffquellen wirken. Hierbei ist der Belastungsaufbau auf der Oberfläche ein langsamer Prozess, wobei sich relativ niedrige Flächenbelastungen einstellen. Durch den Kontakt der beladenen Flächen mit der Raumluft wird diese je nach Beladungsverhältnis jedoch weiter belastet, selbst wenn die eigentliche Schadstoffquelle vorher entfernt wurde. Die Oberflächenbelastungen, die auf dem Wege von einer Primärquelle über die Raumluft entstehen, liegen typischerweise im Bereich einiger 100 – 1.000 µg/m².

Sonderfälle des Stoffeintrags auf Oberflächen sind z.B. Brandfälle und gezielte Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen nach Parasitenbefall. Hier werden Materialoberflächen nicht durch vorher evtl. im Raum vorhandene Quellen kontaminiert, sondern direkt mit den Stoffen beaufschlagt, die sich während des Feuers in der Raumluft bilden bzw. vom Schädlingsbekämpfer auf die Oberflächen gesprüht werden. Dadurch ergeben sich für die beaufschlagten Materialien ungleich höhere Flächenbelastungen als im Falle einer Kontamination durch die oben genannten Primärquellen. Eine nach Durchführung einer Schädlingsbekämpfung durch Vernebelung eines Permethrinpräparates gemessene Flächenbelastung lag bei 600.000 µg/m² [STOLZ et al, 1994].

Die Untersuchung von Oberflächen auf Schadstoffbelastungen hat neben der Material- und Luftbeprobung eine erhebliche Bedeutung, da sie neben der Identifizierung der verwendeten Wirkstoffe auch Aussagen über den Erfolg von Sanierungsmaßnahmen bzw. Rückschlüsse auf nicht bestimmte Quellen ermöglicht. Selbst, wenn im Zuge früherer Sanierungsmaßnahmen die Primärquellen entfernt wurden, kann ein großer Teil der vorher in der Primärquelle vorhandenen Schadstoffe in Form von Oberflächenkontaminationen immer noch in dem entsprechendem Raum vorhanden sein. Zudem stehen die Raumnutzer mit den belasteten Oberflächen in direkterem Kontakt als bei bloßem Vorhandensein einer verdeckten Primärquelle wie z. B. einem belasteten Dachbalken oder einem unter dem Parkett befindlichen Kleber.

Im Gegensatz zur Beprobung von Materialien und der Raumluft, für die bereits viele unterschiedliche Probenahmeverfahren beschrieben wurden, existieren für die Hausstaub-

probenahme nur bedingt und für die Wischprobenahme gar keine einheitlichen bzw. genormten Verfahren.

Aus Studien verschiedener Arbeitsgruppen ergibt sich für die Hausstaubprobe - unabhängig davon, ob material- oder flächenbezogen - das Problem, dass hier keine exakten Aussagen über Schadstoffbelastungen möglich sind, da der Hausstaub eine besonders inhomogene Matrix von stark wechselnder Zusammensetzung ist, in der sich die zu untersuchenden mittel- und schwerflüchtigen Substanzen ungleichmäßig verteilen bzw. adsorbiert werden [VDI, 1999].

Hausstaubproben eignen sich für qualitative oder halbquantitative Übersichtsuntersuchungen - sog. Screenings, wobei der Hauptzweck hierbei eine ungefähre Abschätzung der Belastungssituation und nicht die exakte Quantifizierung von Schadstoffen zur Ermittlung der Quellen ist. Staubuntersuchungen sind relativ einfach durchführbar, ergeben jedoch je nach angewandter Probenahme- und Aufarbeitungsmethode abweichende Konzentrationen.

Demgegenüber sind mit Oberflächenproben genauere Aussagen über die Flächenbelastung möglich, da hierbei auch bei Vorhandensein schmieriger Beläge oder bei Vorliegen poröser bzw. permeabler Materialien alle löslichen Bestandteile von der Oberfläche entfernt werden.

Sollen glatte und massive Materialien beprobt werden, ist die Wischprobe die vorrangige Art der Probenahme an der Oberfläche. Demgegenüber sind bei der Untersuchung rauer bzw. poröser Materialien zusätzlich flächenbezogene Materialbeprobungen notwendig.

4.2 Vergleich von Oberflächenbeprobung mit Luft-, Material- und Staubbeprobung

Den Oberflächenuntersuchungen auf Kontaminationen mit Schadstoffen kommt neben der Material- und Luftbeprobung eine steigende Bedeutung zu, da sie im Gegensatz zu ersteren auch Aussagen über den Erfolg von Sanierungsmaßnahmen bzw. Rückschlüsse auf nicht bestimmte Quellen ermöglichen. Auch zur Substanzidentifizierung kann die Oberflächenprobe geeignet sein.

Im Gegensatz zur Beprobung von Materialien und der Raumluft, für die bereits viele unterschiedliche Probenahmeverfahren beschrieben wurden, existieren für Hausstaub- und Wischprobenahme keine einheitlichen bzw. genormten oder gesetzlich festgelegten Verfahren.

Für die Aussagekraft der Analysenergebnisse von Hausstaubproben gelten die im vorigen Abschnitt beschriebenen Einschränkungen.

Demgegenüber sind mit Wischproben, wobei nicht nur der lockere Staub, sondern auch lösliche Bestandteile von einer Oberfläche entfernt werden, wesentlich genauere Aussagen über die Flächenbelastung möglich. Mit Ausnahme von PAK und verwandten Verbindungen bei der Untersuchung in Brandfällen wurden nur wenige Studien über Wischproben, die auch lediglich bestimmte Verbindungen, Elemente oder den Staubgehalt selbst betreffen, veröffentlicht [FARFEL et al., 1994, SINGHVI et al., 1996].

4.3 Anwendungsgebiete der oberflächenbezogenen Probenahme

4.3.1 Wirkstoffidentifizierung nach einer Schädlingsbekämpfung

Infolge von Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen können hohe Flächenbelastungen durch direkte Beaufschlagung von Oberflächen im betreffenden Raum auftreten. Daher können mittels Wischproben im Fall des Einsatzes unbekannter Wirkstoffe diese Substanzen mit GC-MS identifiziert werden, da in der Wischprobe diese Substanzen meist in genügend hohen Konzentrationen für Messungen mit GC-MS im Full-Scan-Modus vorliegen.

4.3.2 Substanzanalyse bei Brandschadensuntersuchungen

Die bei Raumbränden nach dem Abkühlen auf Oberflächen abgeschiedenen „Kondensate“ sind besonders zähe, ölige und meist stark rußhaltige Beaufschlagungen. Aufgrund der schwierig zu beprobenden Konsistenz dieser Abscheidungen und der sehr ausgeprägten Adsorptionswirkung des Rußes empfiehlt sich gerade hier die Wischprobenahme mit Lösemittel-befeuchtetem Tuch. Im Fall von Brandschadensuntersuchungen ist in mehreren

Artikeln [VDS E.V., Leitlinie zur Brandschadensanierung, 1994; TUVE, 1996] die Oberflächenuntersuchung mittels Wischproben als Probenahmemethode angegeben.

4.3.3 Überprüfung von Sekundärkontaminationen

Sind im Raum Primärquellen vorhanden, stellt sich die Frage, inwiefern und wie stark weitere im Raum vorhandene Materialien über die Raumluft kontaminiert wurden, und ob ggf. Sanierungs-bedarf besteht. Sollen aus einem Raum charakteristische Schadstoffquellen entfernt werden, muss stets auch bedacht werden, dass nicht nur die Primärquelle die Ursache für Belastungen sein kann. Daher ist es wichtig, Materialoberflächen auf Schadstoffgehalte zu überprüfen und je nach Materialart zu dekontaminieren oder ganz zu entfernen.

4.3.4 Sanierungskontrolle

Neben der reinen Bestimmung von Schadstoffbelastungen von Oberflächen können Wischproben auch dazu verwendet werden, um zu überprüfen, ob Sanierung- und/oder Dekontaminationsmaßnahmen ordnungsgemäß durchgeführt wurden.
Wurde nicht sorgfältig genug dekontaminiert bzw. wurde bei der Primärquellenentfernung ein belastetes Bauteil übersehen, das weiterhin die Raumluft kontaminiert, so ist dies am besten über die Analytik von Wisch- bzw. flächenbezogenen Materialproben festzustellen.

4.3.5 Bestimmung von oberflächenbezogenen Staubbelastungen

Die Wischprobe eignet sich nicht nur zur (instrumentell-chemischen) Bestimmung ausgewählter Schadstoffe, sondern auch zur Bestimmung von Ablagerungen selbst [LIOY et al, 1993]. Hiermit können (neben der Bestimmung des Schwebstaubgehalts in der Raumluft) Qualitätsbestimmungen der Raumluft bezüglich Partikelfreiheit vorgenommen werden. Anwendungsgebiete sind z. B. Untersuchungen von Wohnungen in der Nähe stark stauberzeugender Industrieanlagen oder von „Reinräumen“ in Produktion und medizinischen Einrichtungen.

4.4 Untersuchungen zur Beprobung und Analyse beaufschlagter Oberflächen

Da die Effizienz einer Wischprobe in hohem Maße von der Art und der Reproduzierbarkeit der Randbedingungen abhängt, ist es sehr wichtig, das Probenahmeverfahren für Wischproben zu optimieren.

Gesetzlich vorgeschriebene oder standardisierte Probenahmemethoden für Wisch- bzw. flächenbezogene Materialproben liegen zur Zeit noch nicht vor; daher erschien es notwendig, ein standardisierbares Probenahmeverfahren zu entwickeln.

Zu diesem Zweck sollen Untersuchungen durchgeführt werden, durch die alle Stadien, die eine Wisch- oder Oberflächenprobe durchläuft, überprüft und optimiert werden. Diese Versuche sollen der Ermittlung der in der folgenden Tabelle beschrieben Parameter dienen:

Tab. 3: Versuche zur Oberflächenbeaufschlagung und -Probenahme

Ermittlung des geeignetsten Wischmediums	Eignung der Wischprobe / Oberflächenprobe	Langzeitverhalten von Oberflächen-beaufschlagungen
I. Test des „Blindwerts“ verschiedener vorgereinigter Wischmedien anhand verschiedener Parameter	**I.** Test verschiedener Oberflächen und Parameter mit dem unter I. ermittelten „optimalen“ Tuch	**I.** Beaufschlagung weiterer Testflächen, wobei Probenahme und Analyse erst nach jeweils definierten Zeiträumen erfolgen
II. Test verschiedener Wischmedien durch Probenahme von Glasplatten	**II.** Test der Reproduzierbarkeit durch Beprobung jeweils mehrerer gleichartiger Flächen	**II.** Abschätzung von Halbwertzeiten aus den ermittelten Abklingkurven
III. evtl. Vergleich der beiden „besten“ Medien anhand eines weiteren Parameters	**III.** Bei rauen Oberflächen gleichzeitig Analyse flächenbezogener Materialproben	

4.4.1 Material und Methoden zu den Untersuchungen

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen sollen einen möglichst an reale Fälle angelehnten Modellcharakter aufweisen. Daher sollen die Beaufschlagungen der Testflächen nicht mit Standardlösungen (Dotierung) erfolgen, sondern durch Aufsprühen eines handelsüblichen Präparates auf die Flächen bzw. Berußung der Flächen.

4.4.1.1 Untersuchte Modellsubstanzen

Als Beispiele für mittel- und schwerflüchtige Substanzen wurden die folgenden, für Schädlingsbekämpfungen und Brände typischen Stoffe ausgewählt:

Chlorpyrifos (O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)thiophosphat [*2921-88-2*]),
Piperonylbutoxid (5-(2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy)methyl-6-propyl-1,3-benzodioxol [*51-03-6*]),
Naturpyrethrum (natürliches Gemisch von Cinerin I [*25402-06-6*], Jasmolin I [*4466-14-2*], Pyrethrin [*121-21-1*], Cinerin II [*121-20-0*], Jasmolin II [*1172-63-0*] und Pyrethrin II [*121-29-9*])
(Modell einer Schädlingsbekämpfungsmaßnahme)
16 PAK n. EPA (Modell einer Oberflächenkontamination durch Zimmerbrand oder Rauchen)

Für die modellhafte Schädlingsbekämpfung wurden Substanzen ausgewählt, die in modernen Schädlingsbekämpfungsmittel-Formulierungen zum Einsatz kommen, wobei Chlorpyrifos und vor allem Pyrethrum auch aufgrund ihrer viel propagierten „Kurzlebigkeit" [z.B. BRIAN, 1998, INSTRUCTIONS FOR USE, 2002] in Innenräumen ausgewählt wurden. Pyrethrum wurde in einer eigenen, kürzeren Messserie zum Abklingverhalten untersucht.
Als Quelle für Chlorpyrifos, Piperonylbutoxid und Pyrethrum werden handelsübliche Insektensprays verwendet; die PAK werden im Flammenruß einer Kerze „de novo" synthetisiert.

4.4.1.2 Untersuchte Oberflächenarten

Je nach Beschaffenheit der Oberfläche ist eine unterschiedliche Effizienz der Wischprobe zu erwarten, wobei zu unterscheiden ist, a) ob ein Eindringen der beaufschlagten Stoffe in die Tiefe des Materials mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, b) ob ein Eindringen der Testsubstanzen möglich ist oder, c) ob die Substanzen mit Sicherheit in das Material eindringen werden.
Um die Abhängigkeit der „Ausbeute" der Substanzen für Wischproben von der Oberflächenbeschaffenheit zu ermitteln, wurden die drei folgenden Modellmaterialien, die unterschiedliches Eindringverhalten erwarten lassen, ausgewählt:

Glasplatten (glatte, harte Oberfläche, Material massiv, → kein Eindringen von Schadstoffen zu erwarten)
beschichtete Spanplatten (glatte Oberfläche, poröses Material → Eindringen möglich)
unbeschichtete Spanplatten (raue Oberfläche, poröses Material, → Eindringen sicher)

Die zu beprobenden Oberflächen-Materialien werden zunächst gründlich mit leicht wasserfeuchten Tüchern gereinigt und dann in Anlehnung an die Arbeiten zur Teppichbeprobung von MEIERHENRICH (1997) Quadrate mit 20 cm Kantenlänge - die eigentlichen Testoberflächen - zersägt. Die einzelnen Testflächen werden unmittelbar vor der Versuchsdurchführung nochmals mit Aceton-befeuchteten, gereinigten Baumwolltüchern vorsichtig abgewischt, um Staubablagerungen zu entfernen.

4.4.1.3 Methoden

4.4.1.3.1 Versuchsaufbau für die „definierte“ Besprühung der Testoberflächen

Die Apparatur besteht aus zwei Stativen, wobei an einem die Sprühdose und am anderen die Testoberfläche angebracht wird. Als Sprühdosenhalter wird ein Laboratoriumsstativ mit Doppelmuffe und großer Halteklammer verwendet. Hierbei lässt sich die Sprührichtung durch Neigen der Dose einstellen. Der Probenhalter besteht aus einem staffeleiartigen Holzgestell, auf dem in einem quadratischen Leistenrahmen mit 20 cm ± ca. 3 mm innerer Kantenlänge die Testoberfläche liegt. Zwischen Rahmen und Testoberfläche wird als Schutz gegen Kontaminationen des Gestells Alufolie gelegt. Beide Stative werden in der Weise ausgerichtet, dass der Sprühkegel der Dose die Testoberfläche möglichst großflächig erfasst, aber nichts an den Rändern der Testoberfläche vorbeigesprüht wird. Jede Fläche wird dann bei gleichbleibendem Aufbau für eine definierte Zeit besprüht.

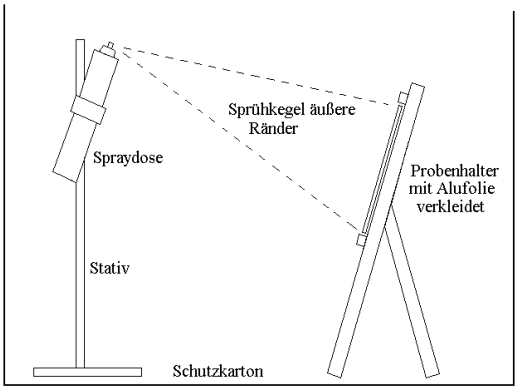


Abb. 14: Apparatur zum Einsprühen von Testplatten bei fester Sprühgeometrie

Die Sprühzeit wird dabei mittels Stoppuhr bestimmt. Nach jedem Sprühgang wird die Schutzfolie vorsichtig entfernt und gegen eine neue Folie ausgetauscht.

4.4.1.3.2 Versuchsaufbau für die „definierte" Beaufschlagung der Testoberflächen mit Ruß

Für die Beaufschlagung der Testoberflächen mit Ruß werden die Flächen über der Flamme einer großen, in Drogerien oder Baumärkten erhältlichen Paraffin-Gartenkerze langsam und gleichmäßig (bahnenweise) hin- und her bewegt, bis eine deckende Schwärzung erreicht ist. Die Glasplatten werden so lange eingerußt, bis sie gerade vollkommen undurchsichtig für die Flamme erscheinen. Zur Kontrolle der Schwärzung von undurchsichtigen Platten wird eine berußte Musterfläche desselben Materials gegenüber der Probenoberfläche betrachtet und die Probenoberfläche bei unzureichender Schwärzung weiter berußt.

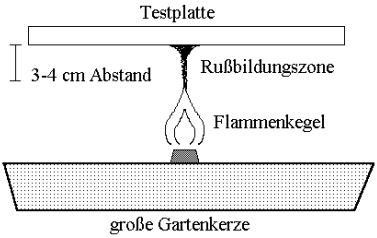


Abb. 15: Einrußen der Testplatten über Kerzenflamme

4.4.1.3.3 Durchführung von Wischproben auf glatten Oberflächen

Die mit Toluol und Aceton erschöpfend ausgekochten („vorextrahierten") Tücher werden getrocknet und im trockenen Zustand bis zur Benutzung in Schraubgläsern gelagert. Unmittelbar vor der Probenahme müssen die Tücher mit einem Lösemittel befeuchtet werden, damit eine möglichst vollständige Aufnahme der zu analysierenden Substanzen durch das Tuch gewährleistet wird.

Das Tuch soll nur leicht durchfeuchtet werden, so dass es zwar nicht mehr trocken ist, aber auch nicht tropfnass. Bei der Auswahl des Lösemittels zur Befeuchtung ist zu beachten, dass das Lösemittel die betreffenden Substanzen gut und schnell löst; gleichzeitig das Material der zu beprobenden Oberfläche jedoch nicht angreift.

Mit dem befeuchteten Tuch wird dann ein rechteckiger Ausschnitt der zu beprobenden Oberfläche - bzw. im Modellversuch eine Testplatte definierter Oberfläche komplett - bahnenweise und die Bahnen an den Rändern überlappend - abgewischt. Durch diese Vorgehensweise beim Abwischen soll sichergestellt werden, dass keine Streifen der auf die Platte aufgebrachten Matrix auf der Oberfläche verbleiben. Dann wird das Tuch einmal gefaltet und quer zur ersten Wischrichtung nochmals bahnenweise gewischt. Dies wird anschließend in der ursprünglichen Wischrichtung nochmals wiederholt. Dieses Vorgehen gilt im folgenden als „ein Wischgang".

Bei glatten Oberflächen mit sichtbaren Belägen kann während des Wischgangs überprüft werden, ob der Belag vollständig abgelöst wird. Nach der Probenahme wird das Tuch noch einmal gefaltet, so dass alle belegten Flächen innen liegen, und dann in ausreichend Alufolie verpackt und gekennzeichnet.

4.4.1.3.4 Oberflächenbeprobung von permeablen und porösen Materialien

Für die Versuchsreihe werden die Oberflächen sowohl gewischt als auch „in die Tiefe" beprobt. Hierfür werden die Obeflächen wie im vorigen Abschnitt beschrieben gewischt und anschließend aus den Materialien stochastisch über die Fläche verteilte Bohrkerne von 2 mm Tiefe und 25 mm Durchmesser entnommen. Bei einem ersten Versuch werden die Bohrlöcher bis 5 mm Tiefe nochmals beprobt, um festzustellen, ob und inwieweit die Substanzen noch tiefer in das Material eingedrungen sind. Bei der Materialbeprobung wird am Beispiel der Modellversuche folgendermaßen verfahren:

Aus der zu beprobenden Platte – bzw. aus einem definierten Oberflächenausschnitt – werden mittels eines sog. Forstnerbohrers (einem Zentrumbohrer ähnliche Planfräse mit einstellbarer Arbeitstiefe und Spanauffanggefäß, Ausführung als Adapter zum Anbringen an einer Handbohrmaschine, siehe Abb. 16) Bohrkerne in Form von Spänen entnommen.

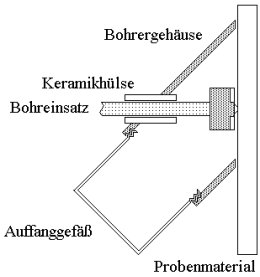


Abb. 16: Aufbau des zur Beprobung verwendeten Werkzeugs

Für eine „repräsentative“ Beprobung“ werden die Bohrkerne dabei möglichst zufällig verteilt und über die gesamte Testoberfläche verstreut entnommen.

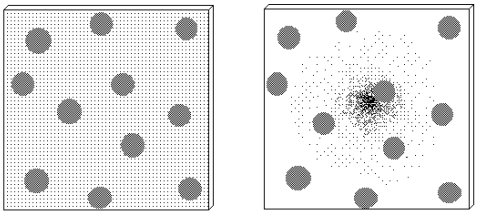


Abb. 17: Entnahme von Bohrkernen zur Beprobung poröser Materialien

Bei der eher punktuellen Beaufschlagung mit zum Plattenrand hin stetig abnehmenden Gehalten, wie sie bei der Besprühung der Platten (Abbildung rechts) erzeugt wird, wird als mittlere Gesamtbelastung der Quotient aus aufgebrachter Substanzmenge und Flächeninhalt der Platte definiert. Kann die Platte mittels Wischprobe vollständig beprobt werden, ist bei der Analyse die entsprechende Flächenbelastung zu bestimmen.

Durch die möglichst zufällig gewählte Verteilung der Bohrkernpositionen auf (porösen) Testplatten soll – auch bei nicht gleichmäßiger Beaufschlagung der Platten – ein der tatsächlichen mittleren Belastung nahe kommendes Analysenergebnis erzielt werden. Bei gleichmäßiger Beaufschlagung (Abbildung links) ergibt sich natürlich unabhängig von der Anordnung der Bohrkerne der gemittelte Gehalt.

Wie bei der Untersuchung der für die Beaufschlagung undurchlässigen, glatten Oberflächen mittels Wischproben wurden auch bei der Probenahme und Analyse der Bohrkerne pro Versuch drei Platten beaufschlagt und beprobt, um Schwankungen ausreichend kompensieren zu können. Die Bohrspäne werden danach gut vermischt und gewogen und anschließend in Alufolie verpackt. Aliquote der Bohrspan-Gesamtmenge pro Beprobung werden dann auf die betreffenden Substanzen analysiert.

4.4.2 Ermittlung des geeignetsten Wischmediums bei glatten Flächen

Hier sollte durch wiederholtes Wischen beaufschlagter Testflächen aus Glas ermittelt werden, welches Wischmedium für die Probenahme besonders geeignet ist. Dazu werden mehrere Glasplatten mit einem Insektenspray unter definierten Bedingungen besprüht und mit verschiedenen Medien abgewischt.

Für die modellhafte Beprobung wurden häufig im Haushalt bzw. in Laboratorien eingesetzte Wischmedien geprüft. Hierbei wurden folgende vier Medien untersucht:

Kimwipes® (Labor-Wischtücher; wenig saugfähig, nicht fusselnd),

Papiertücher (Haushalts-Wischtücher; sehr saugfähig, empfindlich gegen raue Oberflächen),

PU-Schäume (Labor-Adsorbens; gutes Adsorptionsvermögen, aber schwierige Desorption)

Baumwolltücher (im Haushalt z.B. zur Fensterreinigung; nicht fusselnd, strapazierfähig, aber möglicherweise durch Rückstände aus dem Anbau und der Weiterverarbeitung der Baumwolle pestizidbelastet (s. Abschnitt 3.6.1.1. Sie können mehrfach verwendet werden).

Die beladenen Medien werden nach Extraktion und Aufarbeitung mittels GC-MS auf die Prüfsubstanzen analysiert und die erhaltenen Werte miteinander verglichen.

Vorextraktion der Wisch-Medien und Blindwertbestimmung

Zunächst werden die zu prüfenden Probenahmemedien erschöpfend (jeweils vier Tage lang) mit Toluol und Aceton [BREMER UMWELTINSTITUT, 2002] vorextrahiert, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Dann werden sie getrocknet und in einem sauberen Schraubgefäß zwischengelagert.

Die Medien werden dann nach Zusatz von Diazinon als internem Standard 5 Stunden lang mit Aceton p.a. extrahiert und die Extrakte über eine Mini-Kieselgelsäule nach DFG S 19 aufgereinigt. Die aufgereinigten Extrakte werden mittels GC-MS quantitativ analysiert.

Prüfen der Reproduzierbarkeit des Sprühvorgangs und Vergleich der Medien

Nach mehrmaligem Betätigen des Sprühkopfs zur Spülung werden neun Glasplatten in der Sprühapparatur je eine Sekunde lang mit dem Insektenspray eingesprüht. Von den beaufschlagten Platten werden dann jeweils drei mit je einem Baumwolltuch, einem Papiertuch und einem PU-Schaum bahnenweise abgewischt. Nach dem Abwischen werden zur Kontrolle der Vollständigkeit der Probenahme die bereits gewischten Platten nochmals abgewischt. Die beladenen Medien werden wie oben beschrieben extrahiert und aufgearbeitet.

Gütekontrollversuch für die Vollständigkeit der Extraktion

Um sicherzustellen, dass selbst bei hohen Belastungen der Wischmedien die Substanzen durch eine Extraktion quantitativ in die Extraktionslösung übergehen, werden die bereits extrahierten Probenahmemedien wiederholt einer Extraktion unterzogen und die Extrakte wie beschrieben aufgearbeitet.

Ursachenermittlung der Minderbefunde bei der Probenahme mit PU-Schaum

Bei der Extraktion mit PU-Schaum wurde gegenüber den Medien Baumwoll- und Papiertuch eine deutlich geringere Ausbeute an gewischter Substanzmenge festgestellt. Deshalb wurden die bereits extrahierten PU-Schäume nochmals extrahiert, um eine eventuelle verzögerte Substanzabgabe aus den Schäumen zu ermitteln.

Vergleich Heißextraktion gegen Kaltextraktion

Mit je drei beladenen Baumwolltüchern wurde einmal eine Heiß- und eine Kaltextraktion (12 Stunden Schütteln in Aceton, nach DFG S 19) durchgeführt, um zu vergleichen, welches Extraktionsverfahren die höheren Ausbeuten liefert bzw., ob während der Heißextraktion Substanzen eventuell zersetzt werden.

4.4.3 Vergleich von Wischproben und flächenbezogenen Materialproben für unterschiedliche Oberflächenarten und Schadstoffe

Mit diesen Untersuchungen sollte ermittelt werden, auf welche Weise sich auch Oberflächen mit unterschiedlicher Beschaffenheit reproduzierbar und mit einer möglichst quantitativen Wiederfindungsrate beproben lassen.

Aus den daraus erhaltenen Belastungen können dann ggf. auch Rückschlüsse gezogen werden, ob bzw. wie ein entsprechendes Material im Zuge einer Sanierung zu dekontaminieren wäre.

Hierzu wurden Testplatten aus Glas, aus beschichteten und unbeschichteten Spanplatten wie unter 4.4.1.3.1 und 4.4.1.3.2 beschrieben mit Insektenspray und Ruß beaufschlagt. Um die dabei zwangsläufig zu erwartenden Schwankungen in der Aufbringmenge weitestmöglich zu minimieren, wurde jede Probenahme dreifach durchgeführt und nach der Analyse aus den dreifachen Ergebnissen pro Versuch der Mittelwert gebildet.

Alle Platten wurden je einmal mit Aceton-befeuchteten Baumwolltüchern gewischt und von jedem Wischgang eine Analyse durchgeführt. Darüber hinaus wurden aus den beschichteten

und unbeschichteten Spanplatten einen Tag nach dem Wischgang pro Platte 10 über die Platte verteilte Bohrproben mit dem oben beschriebenen Forstnerbohrer von je 2,5 cm Durchmesser und 2 mm Tiefe bzw. zusätzlich aus den vorher ausgebohrten Löchern von 5 mm Tiefe (lt. Literatur ist diese Tiefe für eine quantitative Beprobung ausreichend, wenn die Prüfstücke nicht druckimprägniert wurden) entnommen, um den Anteil der tiefer eingedrungenen Substanzmengen zu bestimmen [BRINGEZU et al., 1993].

4.4.4 Aufnahme von Abklingkurven der untersuchten Schadstoffe

4.4.4.1 Analyse der Beaufschlagungen nach bestimmten Zeitintervallen (Langzeitverhalten)

Um zu ermitteln, in welchem Maß die Substanzgehalte abnehmen, wenn die Oberflächen mit Schadstoffen beaufschlagt und danach in diesem Zustand belassen wurden - z. B. es wurde nach einer Schädlingsbekämpfungsmaßnahme gegen akuten Parasitenbefall „nur“ einige Stunden lang gelüftet - wurden Messreihen über längere Zeiträume zur Erstellung von Konzentrations-Abklingkurven durchgeführt. Ziel dieser Messungen war auch, die „Halbwertzeiten“ der geprüften Substanzen unter Innenraumbedingungen experimentell zu bestimmen.

Für diese Messungen wurden mehrere Sätze à 18 Platten (je drei für drei Oberflächenarten; mit Insektenspray eingesprüht bzw. berußt) kontaminiert und nach der Kontamination bis zur Messung gelagert. Hierzu wurden die Platten mit der beaufschlagten Seite nach oben weisend in ein hierfür angefertigtes, nach vorn offenes regalähnliches Gestell eingelegt, das sich in einem gleichmäßig temperierten Raum ohne direkte Sonneneinstrahlung befand.

Es wurden Plattensätze für folgende Zeitpunkte beaufschlagt: 0 Wochen (entspricht einer Probenahme gleich nach der Beaufschlagung), 1, 2, 3 Wochen und 1, 3, 6, 9, 12 und 15 Monate nach der Beaufschlagung. Für den Anfang der Reihe wurden engere Zeiträume gewählt, da naturgemäß dann die stärksten Substanzabnahmen (Modell einer exponentiellen Abklingfunktion) zu erwarten waren.

Die Glasplatten und die beschichteten Spanplatten wurden hierbei mittels Wischproben beprobt, die unbeschichteten Spanplatten durch Entnahme von 5 mm tiefen Bohrkernen (entsprach der bei den unter 4.4.3 beschriebenen Versuchen genannten maximalen Bohrtiefe).

4.4.4.2 Abschätzung von Halbwertzeiten aus den zeitlichen Abnahmen

Unter der Annahme, dass die Konzentration der Substanz, mit der eine Oberfläche beaufschlagt wurde, exponentiell mit der Zeit abnimmt (Konzentrationsabnahme durch Zersetzung oder Verdunstung nach Reaktionskinetik erster Ordnung), lassen sich aus den Abklingkurven-Wertpaaren die ungefähren Halbwertzeiten (HWZ) der betreffenden Substanzen angeben. Hierzu wird aus den Wertpaaren mittels exponentieller Regression die einem exponentiellen Abklingen zugrunde liegende Funktion ermittelt.

$$c = e^{-kt} * c_0$$

Aus dieser Funktion berechnet sich die HWZ zu der Zeit, bei der c gerade den halben Wert der Konzentration zur Zeit t = 0 annimmt:

$$HWZ = (\ln 2)/k$$

Die ermittelten Werte für die HWZ gelten strenggenommen nur für Abklingkurven, die dem Modell der Exponentialfunktion genau entsprechen; näherungsweise lassen sich mit experimentell ermittelten HWZ jedoch Aussagen über das Abklingverhalten einer Substanz und damit über die zu erwartende Langzeitbelastung einer Oberfläche mit dieser Substanz treffen.

4.4.4.3 Versuche zur zeitlichen Konzentrationsabnahme von Pyrethrum

In der Literatur wird Pyrethrum allgemein als sehr rasch zersetzlich beschrieben [z.B. BRIAN, 1998]. In Anwendungsanweisungen für pyrethrumhaltige SBM-Formulierungen wird fast immer die Behauptung aufgestellt, dass sich Pyrethrum innerhalb weniger Stunden bei einfachem Lüften nach der Anwendung vollständig entfernen lässt. Jedoch lassen Beprobungen und Analysen verschiedener mit Pyrethrum beaufschlagter Objekte (s. Abschnitt 5.1.5) selbst etwa ein Jahr nach der Anwendung darauf schließen, dass Pyrethrum - zumindest unter Innenraumbedingungen – doch erheblich stabiler ist als allgemein angenommen [WEIS et al., 2002].

Um eine ungefähre Abschätzung über die Abbaurate dieses Wirkstoffs unter Innenraumbedingungen empirisch zu ermitteln, wurden zehn Glasplatten mit einem Pyrethrum-haltigen Insektenspray wie dort beschrieben beaufschlagt. Ein Satz à 5 Platten wird sofort nach der Beaufschlagung analysiert, die restlichen Platten vier Wochen später. Die Ergebnisse werden gemittelt und daraus die Abschätzung vorgenommen.

Aufgrund der oben genannten Beobachtung wurden weitere Abklingkurven für Pyrethrum zu mehreren Zeitpunkten unter verschiedenen Umgebungsbedingungen aufgenommen, und zwar zu den Zeitpunkten 0, 1, 2, 6, 13, 20 und 58 Tage nach der Beaufschlagung von Glasplatten mit Insektenspray.

Ein Satz Platten mit je drei Platten pro Zeitpunkt wurde nach der Beaufschlagung wie bei den anderen Proben beschrieben eingelagert; ein gleichartiger Satz wurde - geschützt vor Regen und direkter Sonnenbestrahlung – in freier Luft im Frühjahr ausgelegt.

Aus den Ergebnissen wurden auch hier wieder die ungefähren Halbwertzeiten des Pyrethrums zu den dort angegebenen Bedingungen ermittelt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Vorkommen und Verteilung ausgewählter Schadstoffe in Innenräumen

Die im folgenden aufgeführten Konzentrationsbereiche für ausgewählte Schadstoffe und untersuchte Kompartimente wurden aus Kollektiven gleichartiger Proben ermittelt, die im Bremer Umweltinstitut GmbH im Zeitraum zwischen 1996 und 2002 auf diese Schadstoffe analysiert wurden. Da es sich bei den Untersuchungen um Auftragsanalysen auf ausgewählte Parameter bei Verdacht auf entsprechende Belastungen handelt und nicht um eine auf die Ermittlung von Hintergrundbelastungen abzielende Studie, müssen die 90-Perzentilwerte aufgrund des gehäuften Auftretens stark belasteter Proben für den jeweils betrachteten Parameter als „ hoch“ betrachtet werden.

Bei den Gehaltsangaben für die Hausstaubproben ist (s. Abschnitt 4.1) zu beachten, dass die hier ermittelten Gehalte in Hausstaubproben nicht repräsentativ sind und nur als abgeschätzte Übersichtswerte angesehen werden sollten.

Die in den folgenden Abschnitten gezeigten gemittelten Substanzprofile gleichartiger Proben sind nicht abhängig von der absoluten Belastungshöhe der Proben, sondern verdeutlichen die Zuordnung zu unterschiedlichen Quellen.

5.1.1 PCB

Neben den gaschromatographischen Analysen der Materialproben wurde auch die Tauglichkeit der sog. Beilsteinprobe als Vorprobe auf deutliche und hohe PCB-Belastungen stichprobenartig getestet. Hierbei zeigte sich, dass diese Vorprobe nur bei sehr hoch belasteten Proben zu einer bleibenden Grünfärbung der entleuchteten Gasflamme führte. Jedoch versagte der Test bereits bei mittleren Belastungen in PCB-haltigen Dichtmassen zwischen etwa 1.000 und 10.000 mg/kg und wurde daher als nur sehr bedingt geeignet betrachtet.

5.1.1.1 PCB in Privathaushalten

Erhöhte PCB-Belastungen sind in Privathaushalten, wenn die Gebäude in „konventioneller“ Bauart errichtet wurden, nur selten anzutreffen. Sie können entweder auf schadhafte Kondensatoren aus älteren Haushaltsgeräten (Waschmaschinen), Leuchtstoffröhren-Vorschaltgeräten oder auf länger zurückliegende Schädlingsbekämpfungen mit DDT als Wirkkomponente zurückgehen. Im letzteren Fall waren die PCB offenbar als typischer „Lösungsvermittler“ bzw. „fixierende Matrix“ der ursprünglichen Wirkstoffformulierung beigemischt.

In allen diesen Fällen sind die gefundenen PCB-Belastungen in Privathaushalten deutlich, aber meist noch vergleichsweise niedrig verglichen mit denen in öffentlichen Gebäuden (s.u.) Untersuchungen verschiedener Objekte in Innenräumen, in denen mit DDT-haltigen und PCB-fixierten Formulierungen Schädlingsbekämpfungen durchgeführt wurden, sind für verschiedene Untersuchungsmatrices in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tab. 4: PCB-Belastungen in privat genutzten Innenräumen, keine Fertigteilbauweise

Σ PCB nach LAGA	*Anzahl*	**Minimal-wert**	**90-Perzentil**	**Maximal-wert**
Materialproben (mg/kg)	*59*	n.n.	51	750
Hausstaub (mg/kg)	*24*	n.n.	31	42
Wischproben (µg/m²)	*33*	n.n.	19	14000

Die ermittelten, in Abb. 18a gezeigten Substanzprofile der Proben sind untereinander ähnlich, daher kann ein gemitteltes Profil erstellt werden, das in diesem Falle dem hochchlorierten Clophen A60 - von dem vergleichend eine Standardlösung gemessen wurde - oder vergleichbaren Gemischen ähnelt. Ein Hinweis auf einen beschädigten Kondensator (zusätzlich wäre in diesem Fall das Kongener PCB 28 deutlich vertreten) findet sich in keinem der Profile der Einzelproben.

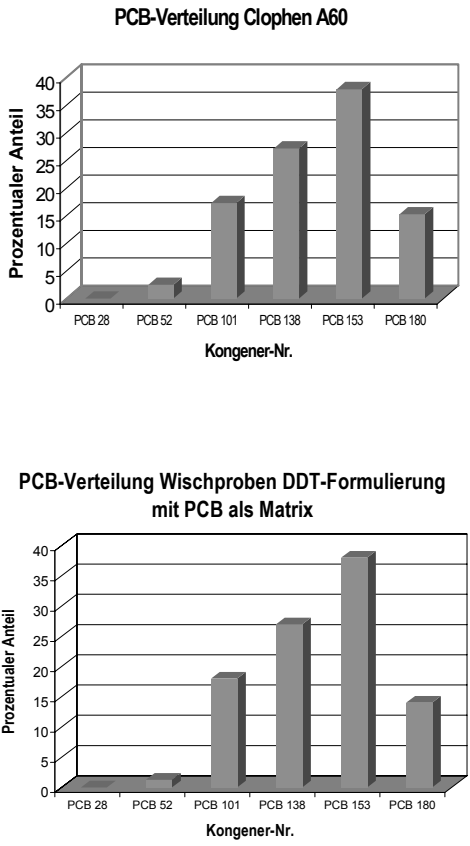


Abb. 18: Kongenerenprofil von Clophen A60 und gemitteltes Kongenerenprofil der Wischproben

Wird bei zukünftigen Untersuchungen in entsprechenden Gebäuden eine PCB-Belastung mit entsprechendem Profil ermittelt, ist in Betracht zu ziehen, dass mit großer Sicherheit in diesen Innenräumen zu früheren Zeiten eine Schädlingsbekämpfung mit einem DDT-haltigen Mittel durchgeführt worden ist.

5.1.1.2 PCB in öffentlichen Gebäuden in Fertigteilbauweise

In öffentlichen, nicht PCB-sanierten Gebäuden aus den 60er und 70er Jahren dagegen werden PCB auch als hohe Belastungen häufiger ermittelt. Hierbei haben Kondensatoren als Belastungsquelle heute einen untergeordneten Anteil, nachdem diese in der 1. „PCB-Sanierungswelle“ Ende der 80er/Anfang der 90er Jahre als vermeintliche Hauptschadstoffquelle durch PCB-freie Kondensatoren ersetzt worden sind. Hingegen sind immer noch sehr häufig PCB-haltige Fugendichtmassen, Putze und flammgeschützte Akustikplatten zu finden, die die Raumluft belasten und auch andere, in den Räumen vorhandene Materialien wieder kontaminieren.

Gelegentlich wird auch der von Weis et al. 2003 erstmals beschriebe Buntsteinputz als PCB-Quelle gefunden [WEIS et al., 2003], der zu extrem hohen Raumluftbelastungen führen kann. Hierbei unterscheiden sich anhand ihrer abweichenden Profile sowohl die Raumluft- als auch die Kontaminationsanalysen grundlegend von den durch Kondensatoren verursachten PCB-Einträgen in den Innenraum.

Im Tab. 4b werden die Ergebnisse der PCB-Untersuchung verschiedener Proben aus stark mit PCB belasteten Schulgebäuden aufgeführt:

Tab. 5: PCB-Gehalte verschiedener Baumaterialien bzw. div. Proben aus öffentlichen Gebäuden

Σ PCB nach LAGA	*Anzahl*	**Minimal-wert**	**90-Perzentil**	**Maximal-wert**
Dichtmassen (mg/kg)	*112*	n.n.	4.200	170.000
Akustikplatten (mg/kg)	*89*	9	66.000	130.000
Buntsteinputz (mg/kg)	*25*	46	38.000	52.000
sonst. Materialproben	*43*	n.n.	1.100	2.200
Raumluftproben (ng/m³)	*375*	66	7.100	39.000
Wischproben (µg/m²)	*67*	98	7.400	28.000

Auffällig ist hier der besonders hohe 90-Perzentilwert bei den belasteten Akustikplatten (schalldämmende Deckenplatten) und Buntsteinputzen. Aufgrund der großen Fläche dieser Platten (entspricht der Grundfläche des betreffenden Raums!) bzw. der mit Buntsteinputz verkleideten Wände (verglichen mit der kleineren offenliegenden Fläche von evtl. vorhandenen und belasteten Fugendichtmassen) verursachen in Räumen mit stark PCB-belasteten Akustikplatten oder Buntsteinputzen die in den Platten bzw, Putzen enthaltenen

Kongenerengemische (entspricht Clophen A60) den größten Anteil der Belastung der Raumluft. Dennoch ergaben sich für die durch Akustikplatten bzw. Buntsteinputz belastete Raumluft in verschiedenen Fällen für die Raumluft PCB-Profile, die mehr dem typischen Profil des Clophen A50 bzw. den Profilen von Dichtmassen, die mit Clophen A50 belastet sind, ähneln. Dies wird in den Abb. 19 und 20 verdeutlicht.

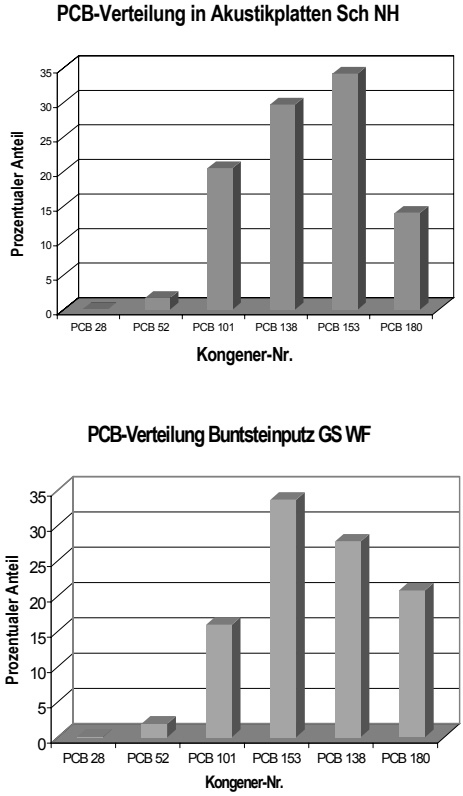


Abb. 19: Kongenerenprofile von Akustikplatten und Buntsteinputzen, ähnlich Clophen A60

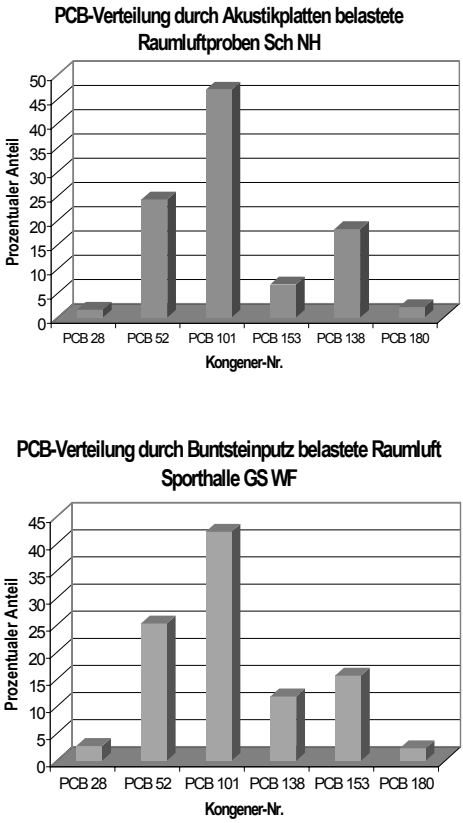


Abb. 20: Kongenerenprofile von durch Akustikplatten und Buntsteinputze belasteter Raumluft, ähnlich Clophen A50 bzw. Dichtmassen

Die gemittelten Profile aus Abb. 19 und 20 wurden aus Untersuchungen belasteter Räume des Objekts „Sch NH“ bzw. von verschiedenen Räumen und der Sporthalle des Objekts „GS WF“ gewonnen. Das gemittelte PCB-Profil belasteter Buntsteinputze ähnelt dem Akustikplattenprofil, die durch die gleichen Buntsteinputze belastete Raumluft weist hingegen wie auch bei den Akustikplatten ein Clophen A50-analoges Profil auf.

Möglicherweise war die Luft in den genannten Objekten zusätzlich durch nicht entdeckte Dichtmassen oder andere verborgene Clophen A50-haltige Quellen belastet.
Hingegen weisen die Dichtmassenprofile meist einen charakteristischen „Einbruch“ beim PCB 138 auf. Dieses Profil – etwas verzerrt auch wieder für die durch Dichtmassen dieses Typs allein belasteten Raumluftproben – entspricht, wie in den folgenden Abbildungen verdeutlicht, in etwa dem Profil des Clophen A50. In den folgenden Abb. 21 und 22 dargestellt sind gemittelte PCB-Profile, die aus Messungen im Objekt „Sch NH“ ermittelt wurden.

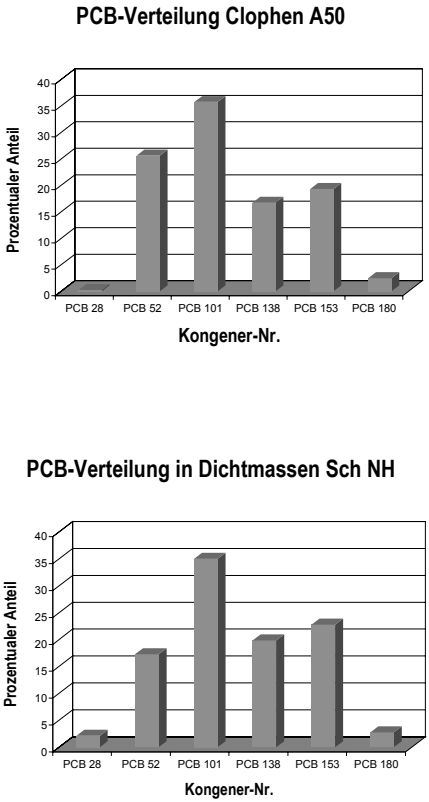


Abb. 21: Kongenerenprofil von Clophen A50 und gemitteltes Profil von Dichtmassen/Raumluft

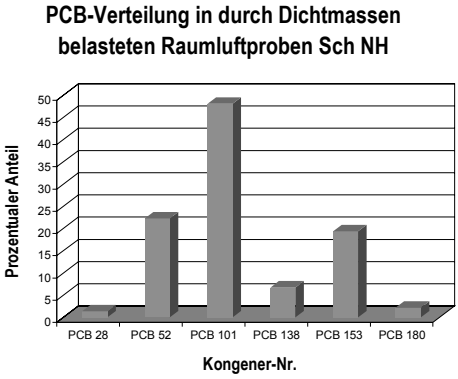
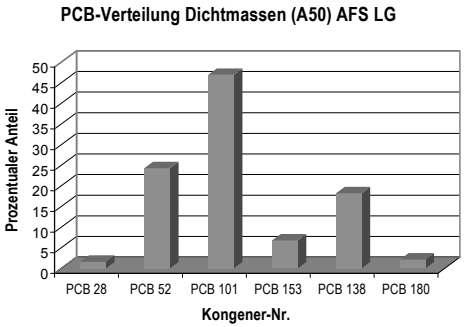


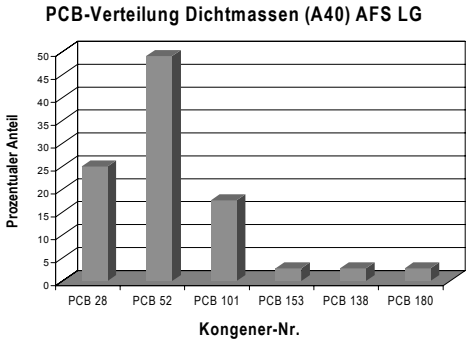
Abb. 22: Gemitteltes Profil von Dichtmassen/Raumluft (Fortsetzung)

Untersuchungen in einem anderen Objekt (Bezeichnung AFS-LG) mit Dichtmassen als PCB-Quelle zeigten dagegen ein Profil, das auf einen hauptsächlichen Einsatz von Clophen A40 oder ähnlicher Produkte in diesem Dichtmassentyp hinwies.

Diese Profile sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Entsprechende Profile weisen auch die dazu gehörenden Raumluftproben auf, obwohl in diesen Räumen außerdem Dichtmassen mit einem dem Clophen A50 entsprechenden Profil gefunden wurden.

D.h. auch hier dominiert in der Raumluft das Profil des leichter flüchtigen Kongenerengemischs (hier A40) über dasjenige des schwerer flüchtigen Gemischs (hier A50).





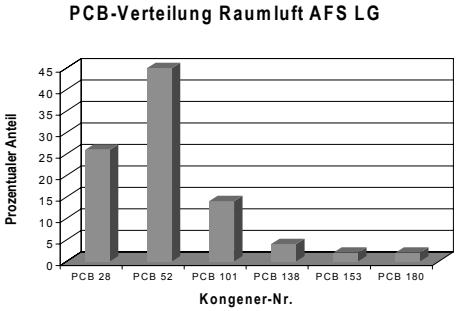


Abb. 23: Kongenerenprofil zweier verschiedener Dichtmassen und von durch beide Dichtmassen belasteter Raumluft

Auch hier ist wieder die Verschiebung des Profils in Richtung PCB 28 gegenüber den Profilen für Clophen A40 und die Dichtmassen bei den Raumluftproben erkennbar.

Das gemittelte PCB-Profil der Wischproben und sekundär kontaminierten Materialproben - meist von Kunststoffoberflächen, lackierten Holzoberflächen und Buchumschlägen - in den untersuchten Objekten ähnelt dagegen den Profilen der jeweiligen Belastungsquellen deutlicher, hängt aber von der Art der beprobten Materialien ab. In den folgenden Abbildungen sind die Wischprobenprofile unterschiedlicher beprobter Materialien aus dem Objekt GS WF aufgeführt.

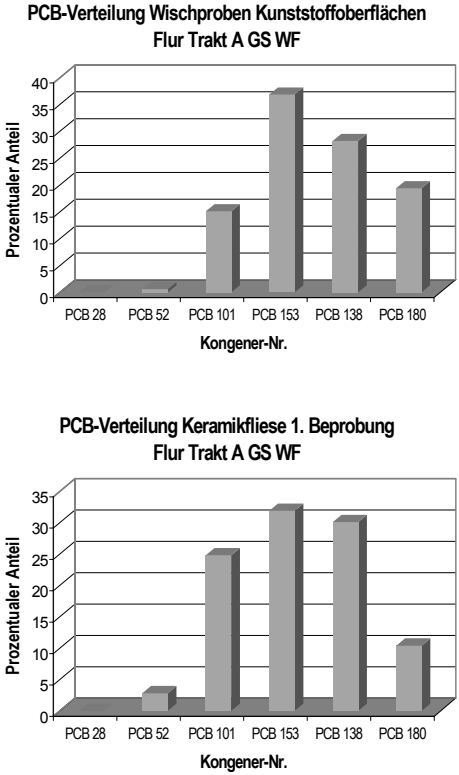
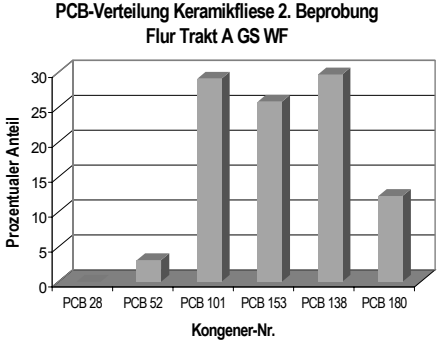


Abb. 24: Kongenerenprofil von Wischproben, Quellen sind Buntsteinputze



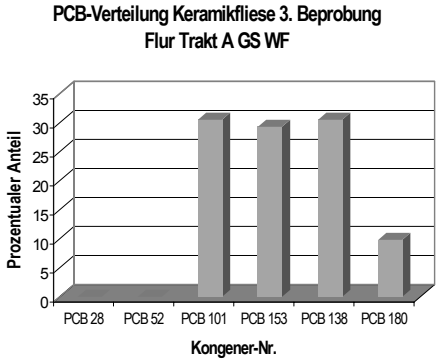
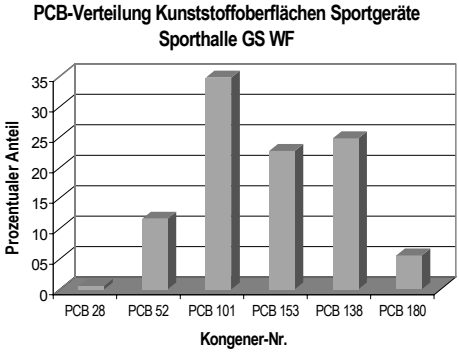


Abb. 25: Kongenerenprofil von Wischproben, Quellen sind Buntsteinputze (Fortsetzung)

Hier zeigt sich, dass bei den Kunststoffoberflächen das Profil des Buntsteinputzes (Abb. 19) bei der Beprobung der Kunststoffoberflächen nahezu unverändert auftritt. Bei der Beprobung der glatten und undurchlässigen Fliesen ist das Profil in Richtung der leichter flüchtigen Kongeneren verschoben und nimmt mit jeder weiteren Beprobung mehr Ähnlichkeit mit dem durch Buntsteinputz verursachten Raumluftprofil (Abb. 20) an. Dies zeigt, dass die schwerer flüchtigen Kongeneren vom Kunststoff besser aufgenommen werden als von der mineralischen Fliese.

Ein anderes Beispiel sind diverse, aus der durch PCB-haltigen Buntsteinputz belasteten Sporthalle des Objekts GS WF stammende, kontaminierte Gegenstände, deren Profile in den folgenden Abbildungen dargestellt sind:



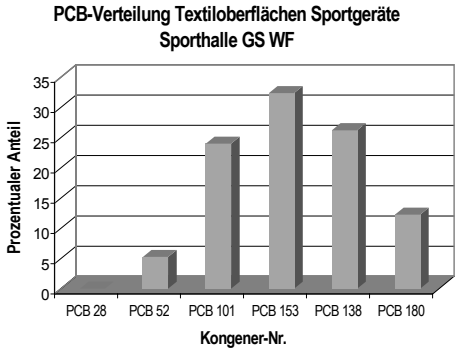


Abb. 26: Kongenerenprofil von Wischproben und Materialproben, Quellen sind Buntsteinputze

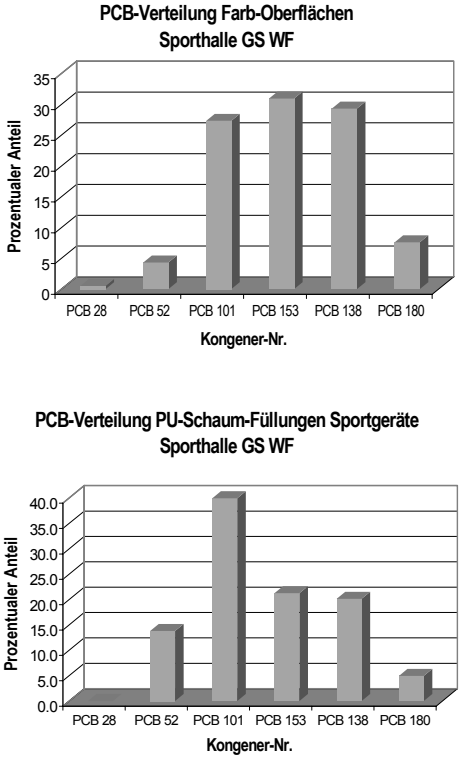


Abb. 27: Kongenerenprofil von Wischproben und Materialproben, Quellen sind Buntsteinputze (Fortsetzung)

Hier zeigt sich**,** dass nicht nur die Art des Materials, sondern auch die Nähe zur Quelle das Kongenerenprofil beeinflussen kann. Die Farboberflächen (3 Proben) von der Wand der Sporthalle zeigen hier noch das dem Buntsteinputz ähnlichste Profil.

Bei den Kunststoffoberflächen und den – kunststoffbeschichteten – textilen Oberflächen der beprobten Sportgeräte (11 Proben) vom Boden der Halle ist es schon deutlicher in Richtung der leichter flüchtigen Komponenten verzerrt und weist bei den PU-Schaum-Füllungen der

Turnmatten und Bälle (3 Proben) bereits ein Profil auf, das dem Raumluftprofil von durch Buntsteinputzen belasteten Proben deutlicher ähnelt als dem des Buntsteinputzes selbst.
Mit zunehmendem Abstand zur Quelle verlagert sich das Profil in Richtung der flüchtigeren Kongeneren; darüber hinaus durchdringen diese die Oberflächen der Sportgeräte ebenfalls leichter als die schwerer flüchtigen Kongeneren, so dass von den Außenhäuten zur Füllung der Sportgeräte auch eine Verschiebung in Richtung der leichter flüchtigen Verbindungen erkennbar ist.
Damit verhält sich die PU-Füllung in den beprobten Sportgeräten ähnlich wie der PU-Schaum im in Abb. 1 gezeigten Probenahmesystem, wobei die Hüllen der Sportgeräte die Funktion des Filters übernehmen. Im Fall von Bällen erfolgte im Gegensatz zum Probenahmesystem allerdings keine gerichtete („aktive“) Beladung mit PCB - es wurde keine belastete Luft in einer Richtung hineingepumpt oder hindurchgesogen -, sondern die beprobten Bälle verhielten sich eher wie Passivsammler, wobei die PCB aus der Raumluft in das Material hinein diffundierten. Bei den Turnmatten kann das andauernde Zusammendrücken und Entlasten des Füllmaterials allerdings einen Pump-Effekt bewirken, was einer aktiven Probennahme - allerdings mit einem geringeren Durchsatz an belasteter Raumluft pro Zeit - entspricht.

5.1.2 PAK

5.1.2.1 Hintergrundbelastungen

Belastungen der Innenraumluft, speziell mit den gesundheitlich bedenklichen schwerflüchtigen PAK, werden meist durch den Eintrag belasteter Außenluft in Ballungszentren, das Rauchen bzw. durch Kamine und andere offene Feuerstellen verursacht. Ist im Innenraum keine Quelle für PAK bzw. keine Kontamination vorhanden, stammen die in dieser Innenraumluft eventuell nachgewiesenen PAK aus der damit infolge Luftaustausch im Gleichgewicht stehenden Außenluft. Im allgemeinen sind die in Außenluft, Innenraumluft und auch in Hausstaubproben bestimmten PAK-Konzentrationen niedrig und liegen (ausgenommen Brandfälle) in folgenden Bereichen:

Tab. 6: PAK-„Hintergrundbelastungen" für Luft und Hausstaub

Σ PAK nach EPA / BaP	*Anzahl*	**Minimalwert**		**90-Perzentil**		**Maximalwt.**	
		BaP	**Σ PAK**	**BaP**	**Σ PAK**	**BaP**	**Σ PAK**
Außenluftproben (ng/m³)	*53*	n.n.	2,6	n.n.	140	0,4	270
Raumluftproben (ng/m³)	*91*	n.n.	11	n.n.	150	0,5	300
Staubproben (mg/kg)	*78*	n.n.	n.n.	0,8	21	4,8	85

Auffällig ist im gemittelten Profil der Außenluftproben und hintergrundbelasteter Innenraumluftproben (siehe folgende Abbildung), dass fast ausschließlich die leichter flüchtigen ersten acht Parameter der sog. „EPA-Summe" vertreten sind. Die Anteile an den (hier meist nicht nachgewiesenen) schwerflüchtigen PAK beruhen wahrscheinlich auf Einträgen durch Kraftfahrzeugverkehr (von außen) bzw. durch Tabakrauch oder aus Kerzenabbrand (von innen).

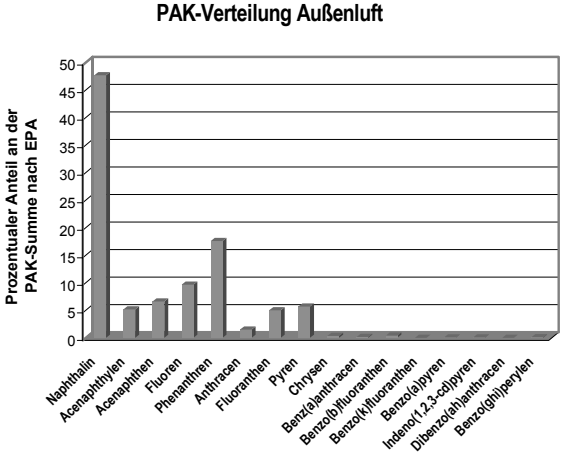


Abb. 28: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in Außenluft

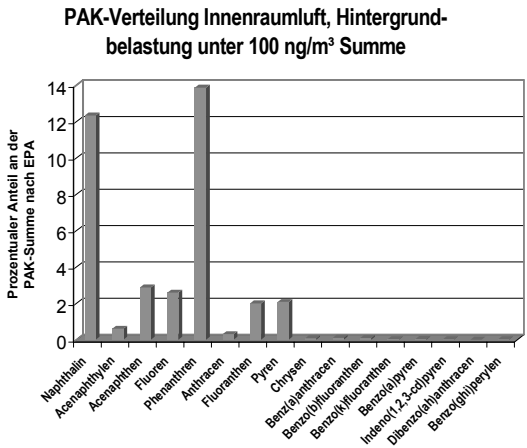


Abb. 29: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in hintergrundbelasteter Innenraumluft

Das PAK-Profil in den wenig belasteten Hausstaubproben (siehe folgende Abbildung) zeigt mit dem der weitgehend unbelasteten Luft keinerlei Ähnlichkeit. Hier sind auch die schwerer flüchtigen PAK in höherem Maß vertreten; das Profil insgesamt erinnert eher an das Profil eines Steinkohlenteerklebers, wobei verglichen mit dem im zweistelligen Prozentbereich belasteten Kleber die Absolutbelastung mit PAK bei den Staubproben viel geringer ist. Dieser Unterschied in den Verteilungen kann damit begründet werden, dass die PAK mit bis zu vier Ringen vorwiegend gasförmig, die höheren PAK degegen überwiegend partikelgebunden vorliegen und sich damit an den Partikeln des Hausstaubs abscheiden. Falls die PAK nicht beim Lüften mit der Außenluft eingetragen werden, sind die Quellen für dieses Profil in diesem Fall wahrscheinlich Verbrennungsprozesse z.B. aus dem Rauchen oder durch Kerzenabbrand.

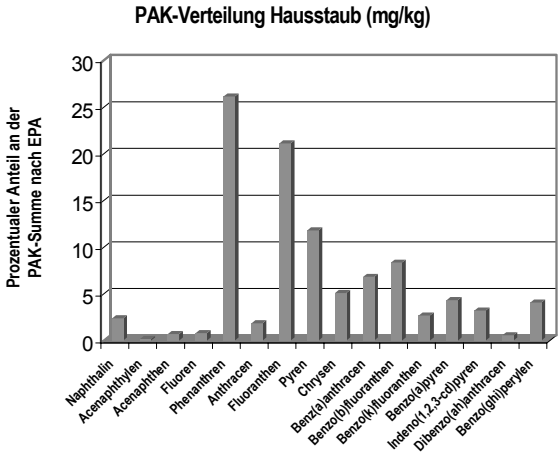


Abb. 30: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in wenig belastetem Hausstaub

5.1.2.2 PAK in Räumen mit Steinkohlenteer-Parkettklebern

Eine Belastung der Raumluft durch die auch heute in älteren Wohnungen noch recht häufig anzutreffenden Steinkohlenteer-Parkettkleber entsteht nur geringfügig oder gar nicht, sofern das Parkett an der Oberfläche in einwandfreiem Zustand ist. Eine - bedenkliche - Belastung

der Raumluft durch den Kleber erfolgt erst dann, wenn die Oberfläche des Parketts beschädigt ist und PAK-haltiger Staub durch Risse und verbreiterte Fugen austreten kann.

Tab. 7: PAK-Belastungen in Räumen mit Teerklebern

Σ PAK nach EPA / BaP	*Anzahl*	**Minimalwert**		**90-Perzentil**		**Maximalwert**	
		BaP	**Σ PAK**	**BaP**	**Σ PAK**	**BaP**	**Σ PAK**
Raumluftproben (ng/m³)	*75*	n.n.	54	n.n.	370	n.n.	1.300
Kleberproben (mg/kg)	*70*	0,9	18	7.800	68.000	9.900	84.000
Staubproben (mg/kg)	*42*	n.n.	0	14	100	46	300
Wischproben (µg/m²)	*15*	n.n.	0,4	0,7	12	3,4	48

Die Wisch- und Staubproben wurden von Parkett-Teilen mit intakter Versiegelung entnommen.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass trotz der fast stets sehr stark PAK-haltigen Kleber, kritischer BaP-Konzentrationen in den Staubproben (90-Perzentil bei 14 mg/kg), und der (schwächer belasteten) Wischproben kein BaP in die Raumluft übergetreten war. Die - wenn auch in der Summe meist deutlichen - Belastungen der Raumluft setzten sich überwiegend aus den leichter flüchtigen PAK bis einschließlich Pyren zusammen.
Hieraus folgt, dass bei Gegenwart von Teer-Parkettklebern die schwer flüchtigen PAK und damit auch das BaP nicht (bzw. kaum) die Raumluft, sondern nur den Fußbodenbereich selbst belasten.
Dennoch bedeutet dies nicht, dass in den betroffenen Räumen keine Gefährdung für die Nutzer besteht, da ja der Hausstaub bzw. damit auch der Boden selbst mehr belastet sind und z.B. am Boden spielende Kleinkinder mit den belasteten Kompartimenten in direkten Kontakt geraten (s. auch Abschnitt 3.2).

Die gemittelten Substanzprofile von untersuchten typgleichen Innenräumen aus dem Objekt „Eck BHV“ mit Parkettklebern als Quelle (Parkettkleber, Hausstäube, Innenraumluft- und Wischproben) sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

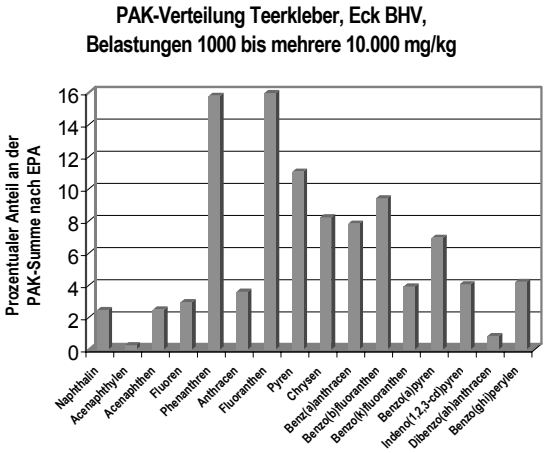


Abb. 31: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in Teerklebern

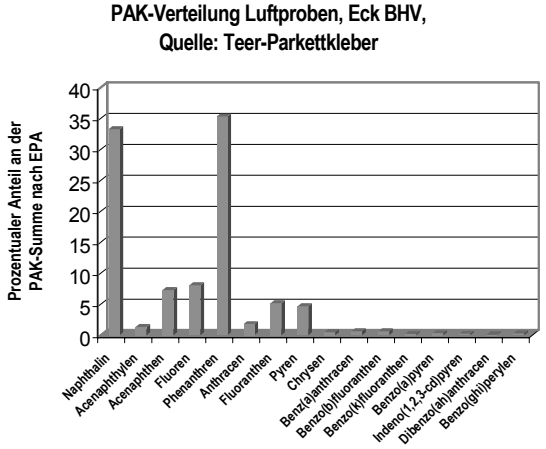


Abb. 32: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in durch Teerkleber belasteten Raumluftproben

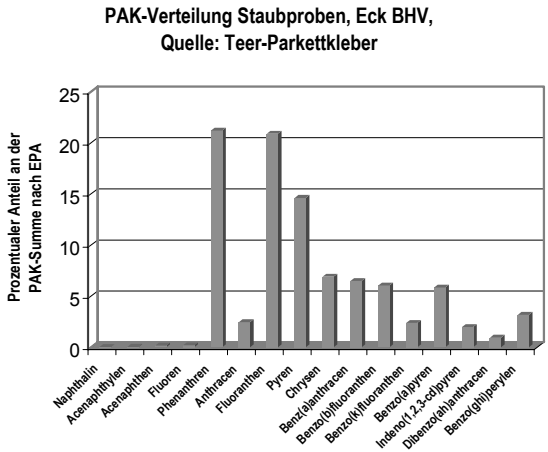


Abb. 33: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in durch Teerkleber belasteten Räumen entnommenen Staubproben

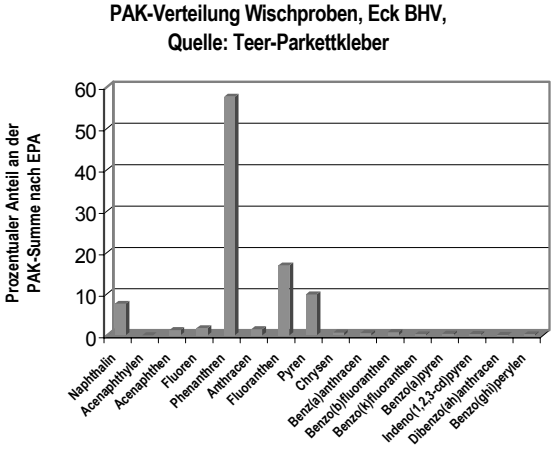


Abb. 34: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in durch Teerkleber belasteten Räumen entnommenen Wischproben

Die gemittelten Substanzprofile der Staubproben entsprechen im Großen und Ganzen denen der Kleberproben. Hiervon abweichend ähnelt das Substanzprofil der Raumluft-untersuchungen jedoch eher demjenigen von Außenluft. Es zeigt fast nur die acht leichter flüchtigen PAK mit erhöhtem Phenanthren-Anteil gegenüber Außenluft. Auffällig ist der hohe Naphthalin-Anteil in der Raumluft, obwohl der Teerkleber im Mittel fast kein Naphthalin enthielt. Möglicherweise gibt es in den Räumen weitere Quellen für Naphthalin, oder es wurde in überdurchschnittlichen Anteilen mit der Außenluft eingetragen.
In den Wischproben wurden fast nur Phenanthren, Fluoranthen und Anthracen gefunden. Dies deutet darauf hin, dass die Quelle, die die PAK-Belastungen in den Wischproben verursachte, in diesem Fall wahrscheinlich nicht der Teerkleber selbst war, sondern möglicherweise von Carbolineum-Rückständen (Profilgrafik Abb. 35 im folgenden Abschnitt) herrührt. Auch das Profil der Raumluft läßt kaum erkennen, dass belasteter Teerkleber als Quelle in den Räumen vorhanden war. Insgesamt betrachtet lässt sich hier feststellen, dass zumindest die acht schwerer flüchtigen PAK nur in der unmittelbaren Umgebung der Quelle wiedergefunden wurden und fast nicht in die Raumluft übertreten.

5.1.2.3 PAK in Carbolineum-behandelten Hölzern

Innenraumbelastungen durch Carbolineen sind eher selten und entstehen meist durch (mindestens 40 – 50 Jahre) altes Bauholz, das seinerzeit mit Carbolineum gestrichen wurde.
Auch die nicht sachgerechte Verwendung alter Bahnschwellen oder anderer für den Außen-bereich bestimmter Konstruktionshölzer im Innenraum können zu Belastungen durch Carbolineum führen.
Die folgende Abbildung zeigt das Profil eines mit Carbolineum imprägnierten Bauholzes.

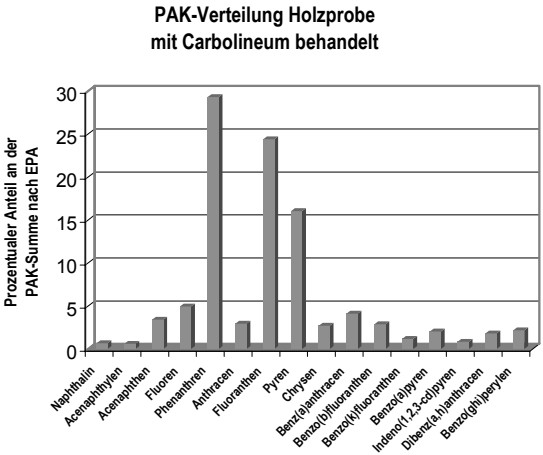


Abb. 35: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in Carbolineum-behandeltem Holz, 14.000 mg/kg Summenbelastung nach EPA

Das abgebildete Profil stammt aus einer mit Carbolineum behandelten Holzprobe mit offen liegender Oberfläche, die aus einem Wohnraum entnommen wurde. Mit ca. 14.000 mg/kg Summenbelastung bzw. 290 mg/kg BaP ist diese sehr hoch belastet. Diese und vergleichbare Proben können zu erhöhten Belastungen von Raumluft und Oberflächen führen. Ihr Profil unterscheidet sich stark von dem des Steinkohlenteers: Die Hauptparameter sind hier Phenanthren, Fluoranthen und Pyren; die Anteile anderen Parameter sind eher untergeordnet. Neuere, zur weitgehenden BaP-Abtrennung in engeren Temperaturbereichen destillierte Teeröle weisen ein sehr ähnliches Profil auf, mit dem Unterschied, dass Chrysen und Benz[a]anthracen sehr stark reduziert und die letzten sechs Einzelsubstanzen nicht mehr nachweisbar sind.

5.1.2.4 PAK-Belastungen in Innenräumen nach Bränden

Darüber hinaus entstehen PAK-Belastungen in Innenräumen stets als unmittelbare Folge von Bränden. Hierbei treten vor allem hohe Belastungen in Form von Oberflächen-kontaminationen und Raumluftbelastungen auf. Die bei unterschiedlichen Brandfällen bestimmten PAK-Belastungen liegen in folgenden Bereichen:

Tab. 8: PAK-Belastungen nach Raumbränden, verschiedene Fälle

Σ PAK nach EPA / BaP	*Anzahl*	**Minimalwert**		**90-Perzentil**		**Maximalwert**	
		BaP	**Σ PAK**	**BaP**	**Σ PAK**	**BaP**	**Σ PAK**
Raumluftproben (ng/m³)	*55*	n.n.	32	1,4	4.200	2	13.000
Wischproben (µg/m²)	*35*	n.n.	0,4	180	2.800	340	4.100

Innenraumluft und Oberflächen wiesen nach der Analyse in verschiedenen Fällen von Raumbränden hohe Belastungen mit PAK auf. Die Maximalbelastung der Raumluftproben war ungefähr um den Faktor 10 höher als bei den Proben mit den Teerkleberbelastungen; die der Wischproben sogar um den Faktor 100.

Dabei fällt auf, dass der Anteil von BaP an der PAK-Summe nach EPA bei den Wischproben um einen Faktor von mehr als 10 höher liegt als bei den Raumluftproben; dies spiegelt - wie auch bei den anderen Proben - die sehr niedrige Flüchtigkeit von BaP im Vergleich zu den PAK-Hauptkomponenten im Summenprofil wider. In den Abb. 36 und 37 sind die PAK-Profile von Wischproben und Raumluftproben in Brandobjekten dargestellt.

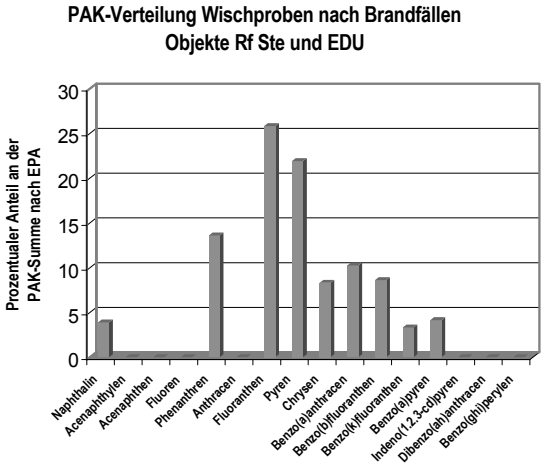


Abb. 36: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in Wischproben nach Brandfällen

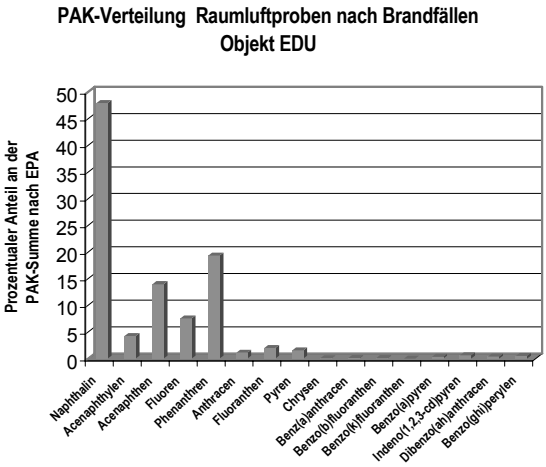


Abb. 37: Substanzprofil der 16 PAK nach EPA in Raumluftproben nach Brandfällen

Das Profil der Wischproben zeigt als Hauptkomponenten Fluoranthen und Pyren und in erhöhtem Maß auch die schwerer flüchtigen Parameter, wobei die „letzten“ drei PAK fast nicht mehr nachweisbar waren. Es ähnelt (erwartungsgemäß!) dem Profil von Ruß (s. Abb. 5 in Abschnitt 3.2) mit Ausnahme der fehlenden letzten PAK, deren völlige Abwesenheit im Wischproben-Profil hier nicht erklärt werden kann. Möglicherweise führten die – von Fall zu Fall stets abweichenden Brandbedingungen – in diesem Fall zu einer nur geringfügigen Bildung dieser PAK.

Bei der Betrachtung der Profile fällt zudem auf, dass auch hier die Raumluft nur unwesentlich bzw. bei den meisten untersuchten Proben nicht mit BaP und den anderen schwerer flüchtigen PAK belastet ist. Auffallend ist lediglich ein deutlicher erhöhter Anteil von Acenaphthylen im Profil der Raumluft gegenüber denjenigen Raumluftproben aus der Untersuchung der Räume mit den Teerklebern, wo wesentlich weniger Acenaphthylen festgestellt wurde. Hier zeigt sich, dass ein erhöhter Anteil von Acenaphthylen im PAK-Profil als Brandrückstandsindikator dienen könnte.

5.1.3 PCN

Die Feststellung von PCN bei Untersuchungen von verschiedenen Innenraumkompartimenten deuten darauf hin, dass in privat genutzten und öffentlichen Arbeitsräumen immer ältere Bauhölzer bzw. aus solchen hergestellte Spanplatten die Quelle waren. Ebenfalls belastet waren auch in direktem Kontakt mit den Hölzern stehende Beschichtungs- und Konstruktionsmaterialien sowie auch die Raumluft.

Einige der PCN-Belastungen wurden hierbei zunächst bei der Auswertung verschiedener Thermodesorptionsanalysen der Raumluft auf VOC aufgespürt, da die leichtflüchtigen, im Holzschutz verwendeten PCN bezüglich ihrer mit n-Pentadecan bzw. n-Hexadecan vergleichbaren Flüchtigkeit noch mit der Thermodesorptionsmethode zumindestens qualitativ nachgewiesen werden konnten. Infolge der sehr geringen Geruchsschwelle und des charakteristischen Geruchs der Monochlornaphthaline nach Naphthalin („Mottenkugeln“) können PCN-Belastungen mitunter bereits am Geruch der Raumluft erkannt werden. Die Belastungen von Material und Raumluft waren z.T. relativ hoch und lagen in folgenden Bereichen:

Tab. 9: PCN-Belastungen in ausgewählten Innenräumen mit Verdacht auf PCN-Belastung

Σ ausgewählte PCN	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Materialproben (mg/kg)	*43*	n.n.	150	1.400
Raumluft (ng/m³)	*27*	n.n.	630	4.300

Dabei wurden die höchsten PCN-Materialbelastungen in Teilen hölzerner Dachkonstruktionen bestimmt. Sie lagen im Bereich von etwa 200 mg/kg an aufwärts bis zum o.g. Maximalwert.

Noch sehr viel höher können die PCN-Belastungen in hölzernen Objekten aus Museen oder kulturell wertvollen Gebäuden liegen, die in den 40er und 50er Jahren mit PCN-haltigen Holzschutzmitteln behandelt wurden; so wurde z.B: für einen Sarkophag eine Belastung von 11.000 mg/kg und für eine hölzerne Altarfigur sogar ein Gehalt in Höhe von 42.000 mg/kg bestimmt.

Die Substanzprofile der untersuchten Materialproben mit Ausnahme der belasteten Spanplatten waren einander sehr ähnlich, wobei deren gemitteltes Substanzprofil ziemlich genau demjenigen des im Holzschutz verwendeten „Halowax 1000“ (s. Abschnitt 3.4.1.7) entsprach.

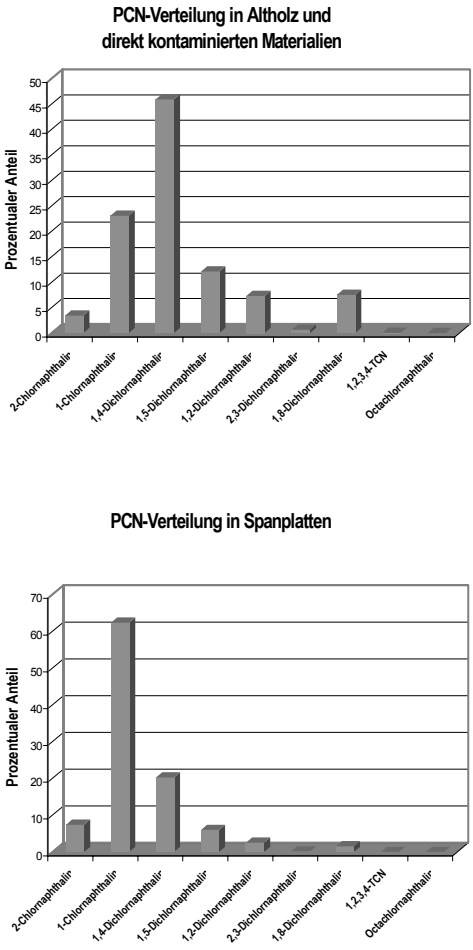


Abb. 38: Substanzprofile ausgewählter PCN in diversen Materialproben und belasteten Spanplatten

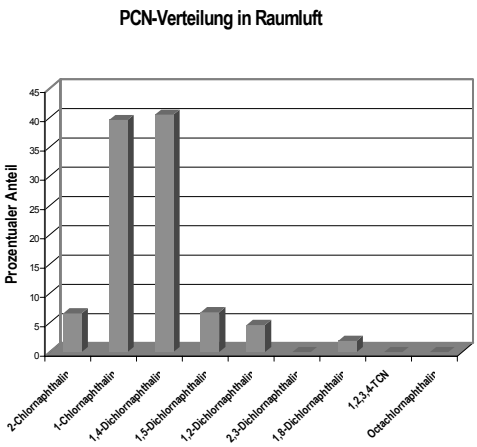


Abb. 39: Substanzprofile ausgewählter PCN in verschiedenen belasteten Raumluftproben

Zu einem Teil der Materialproben wurden auch Raumluftproben aus den entsprechenden Innenräumen entnommen. Das gemittelte Profil dieser Luftproben zeigte auch hier wieder die bereits bei den PCB-Untersuchungen festgestellte Verschiebung in Richtung der leichter flüchtigen Parameter (gegenüber den Altholz- und Materialproben). Auffällig ist hier - und im Gegensatz zu den PAK-Proben aus der Serie der Innenräume mit Teerkleberbelastungen - , dass die Raumluft mit z.T. mehreren 1.000 ng/m³ sehr hohe PCN-Belastungen aufwies, obwohl die PCN-Quellen unter mehrschichtigen Bodenaufbauten lagen und keine offenen Oberflächen zeigten. Dies lässt sich mit der hohen Flüchtigkeit der Mono- und Dichlornaphthaline erklären, die ähnlich den ersten vier der PAK nach EPA in der „Grauzone“ zwischen den Flüchtigkeiten von VOC (typ. Kp. < 200 °C bei Normaldruck) und SVOC/POC (typ. Kp. > 350 °C bei Normaldruck) anzusiedeln ist. Das Profil der belasteten Spanplatten enthält hingegen deutlich mehr Mono- als Dichlornaphthaline, was auf die Behandlung mit einer PCN-Fraktion hindeutet, die noch mehr Monochlornaphthaline als „Halowax 1000“ enthielt.

5.1.4 Phthalate

Aufgrund der vielfältigen Verwendung weichgemachter Kunststoffe und Beschichtungen sind Phthalate heutzutage in Innenräumen nahezu überall anzutreffen. Neben den Kunststoffen und Beschichtungen selbst ist auch die Raumluft belastet, letztere vor allem mit den leichter flüchtigen Phthalaten Diethyl-, Diisobutyl- und Di-n-Butylphthalat.

Tab. 10: Phthalat-Belastungen in Innenräumen

Σ Phthalate	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Materialproben (mg/kg)	*33*	1,8	81.000	160.000
Raumluft (µg/m³)	*42*	n.n.	4,5	25

DEHP	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Materialproben (mg/kg)	**33**	**n.n.**	**1.100**	**110.000**
Raumluft (µg/m³)	**42**	**n.n.**	**0,3**	**1,2**

Die hohen 90-Perzentil- und Maximalwerte für DEHP und die Summe der Phthalate in Materialien ergaben sich daraus, dass in der Probenauswahl für die Materialproben einige der untersuchten Proben aus Weich-PVC mit hohem DEHP-Anteil bestanden.

Sehr häufig ist Weich-PVC in Innenräumen heute noch in Form von Kabelummantelungen, glatten und weichen Fußbodenbelägen („weiche Fliesen“), Abdeck- und Sperrfolien und Einrichtungsgegenständen wie z.B. aufblasbaren Sitzbällen, Kunststoffkleiderschränken o.ä. zu finden. Der Phthalat-Anteil an Weich-PVC kann dabei bei 30 bis 50 % (s. Abschnitt 3.5.1) betragen.

Deutliche Werte für die Phthalat-Summe, aber ohne DEHP, wurden auch in Asphaltestrichproben (mehrere 1.000 mg/kg), Wandfarbe (mehrere 100 mg/kg) beschichtetem Papier (ca. 100 mg/kg) und Heizkörperlacken (um 50 mg/kg) festgestellt.

5.1.5 Schädlingsbekämpfungsmittel (SBM)

Bei der Betrachtung von Belastungen mit Schädlingsbekämpfungsmitteln muss zunächst unterschieden werden, ob die SBM durch „Vernebelung“ oder gezielt auf die befallenen Stellen ausgebracht worden sind.

Im ersten Fall wären alle im betroffenen Innenraum freiliegenden Oberflächen in gleichem Maße mit sehr hohen SBM-Belastungen beaufschlagt worden, wohingegen bei der gezielten Ausbringung der Wirkstoffe Spitzenwerte für die Oberflächenbelastung an den direkt besprühten Objekten und geringfügig in deren unmittelbarer Umgebung aufgebaut worden wären; im weiteren Umfeld jedoch sehr viel geringere Kontaminationen.

Üblicherweise sind im Privatbereich nach einer gezielten Schädlingsbekämpfung der Boden, die unteren Kanten und Ecken des Zimmers, also der Bodenbelag, die Fußleisten und der angrenzende Bereich von Bodenbelag und Wänden bzw. Heizkörpern am stärksten belastet.

Am Boden eines Raumes wurden z.B. 53.000 µg/m² Chlorpyrifos, 13.000 µg/m² PBO und 8.000 µg/m² Pyrethrum bestimmt. In einer Höhe von ca. einem Meter über dem Boden wurden in der Wandoberfläche Belastung von 690 µg/m² bzw. 280 bzw. 250 µg/m³, also etwa um einen Faktor zwischen 40 und 80 geringer, festgestellt [Auftrag Nr. G 2121, Bremer Umweltinstitut GmbH].

In einem anderen Fall betrug die Flächenbelastung mit DDT an einer Wand in 1,2 Metern Höhe 200 µg/m² und in der Decke 9,2 µg/m² [Auftrag Nr. G 2416, Bremer Umweltinstitut GmbH].

Die gelegentlich von Verbrauchern selbst durchgeführten Bekämpfungen mittels Vernebelungspräparaten können (s. auch. Kapitel 3.6) zu Flächenbelastungen von z.B. 600.000 µg/m² führen. Dieser Wert liegt noch einmal um das Zehnfache höher als im oben gezeigten Beispiel für eine gezielte Maßnahme; zudem können diese extremen Flächenbelastungen an jeder beliebigen Fläche im Raum, also auch an der Decke und auf hohen Regalen und Schränken auftreten.

Bei der Untersuchung von Räumen, in denen gezielte Schädlingsbekämpfungen durchgeführt wurden bzw. wo ein Verdacht auf frühere Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen vorlag, analysierte Proben zeigten Belastungen mit typischen SBM-Vertretern in folgenden Bereichen:

Tab. 11: SBM-Belastungen in Innenräumen

Σ Pyrethrum	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Staubproben (mg/kg)	*31*	n.n.	82	530
Wischproben (µg/m²)	*27*	n.n.	1.100	9.300

Chlorpyrifos-ethyl	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Staubproben (mg/kg)	*51*	n.n.	6	2.200
Wischproben (µg/m²)	*32*	n.n.	9.300	53.000

PBO	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Staubproben (mg/kg)	*62*	n.n.	870	8.500
Wischproben (µg/m²)	*42*	n.n.	16.000	77.000

Σ DDT, DDD, DDE	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Materialproben (mg/kg)	*75*	n.n.	130	26.000
Staubproben (mg/kg)	*34*	n.n.	8.500	38.000
Wischproben (µg/m²)	*42*	0,5	9,1	9.200

Permethrin	*Anzahl*	**Minimalwert**	**90-Perzentil**	**Maximalwert**
Materialproben (mg/kg)	*42*	n.n.	150	930
Staubproben (mg/kg)	*26*	n.n.	7	140

Der in der Tabelle 11 genannte Maximalwert für DDT in Staub stammte aus einer Altstaubprobe, die im März 1998 aus dem Brandenburger Dom entnommen und an das Bremer Umweltinstitut gesandt wurde.

Raumluftproben wurden in diesen Fällen nur selten untersucht. Sehr auffällig ist hierbei, dass auch für das als extrem kurzlebig angesehene Pyrethrum sehr hohe Belastungen festgesellt wurden, obwohl die Messungen nicht unmittelbar nach der Durchführung der Maßnahmen, sondern mehrere Monate bzw. in zwei Fällen sogar ca. ein Jahr später [WEIS et al., 2002] erfolgt waren. (s. a. Kapitel 4).In allen Fällen, wo Pyrethrum als Wirkstoff eingesetzt wurde,

fanden sich daneben hohe Belastungen mit dem Synergisten PBO. Dies verdeutlicht, dass Pyrethrum fast stets zusammen mit PBO zur Verstärkung seiner Wirkung eingesetzt wird.
Möglicherweise ist auch die in den Untersuchungen (s. a. Abschnitt 5.2.3) und in verschiedenen Fallbeispielen [WEIS et al, 2002] festgestellte Langlebigkeit des Pyrethrum eine direkte Folge der PBO-Beimengung, d.h. möglicherweise verzögert PBO nicht nur die Entgiftung des Pyrethrum im Zielorganismus, sondern erhöht seine Persistenz auch in abiotischer Umgebung!
Bei den Untersuchungen auf DDT wurde deutlich, dass DDT, obwohl dessen Verwendung in der Bundesrepublik Deutschland inzwischen seit über 30 Jahren verboten ist, in Innenräumen auch heute nicht selten anzutreffen ist. Bei den untersuchten Fällen wurden z.T. sehr hohe Belastungen mit DDT, vor allem im Hausstaub und in flächenbezogen untersuchten Materialproben, festgestellt. In privat genutzten Innenräumen wurde DDT als Folge früherer Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen bestimmt, in einigen öffentlichen Gebäuden als Wirkstoff von Holzschutzmitteln.
Die gefundenen Belastungen für Permethrin in Materialproben weisen deutlich geringere Maximalwerte auf als für Pyrethrum, PBO, Chlorpyrifos und DDT. Hier wurden wahrscheinlich geringer konzentrierte permethrinhaltige Lösungen für den privaten Gebrauch angewendet, in einem Fall war eine Holzprobe auch gegen Hausbock behandelt.
Der 90-Perzentilwert für die Staubbelastung mit Permethrin ist mit 7 mg/kg noch sehr viel niedriger und nicht zwingend auf eine SBM-Maßnahme zurückzuführen. Er ist wahrscheinlich eher durch mit Permethrin ausgerüstete Wollteppiche zu begründen.

5.1.6 Summarische, dem TVOC aus der Analytik von leichtflüchtigen organischen Verbindungen analoge Messgröße

Theoretisch können – entsprechend des Summenparameters für leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC, „volatile organic compounds“) – auch für mittel- und schwerflüchtige Schadstoffe in Innenräumen Summenkonzentrationen aufgestellt werden, jedoch wirft dies zwei entscheidende Probleme auf:

Zum einen sind die bei der Pestizidanalytik im Regelfall bestimmten Absolutmengen an Substanz um Größenordnungen geringer als bei der VOC-Analytik, so dass eine einfache Messung mittels z. B. GC-FID oder GC-MS im Fullscan-Modus keine verwertbaren Ergebnisse liefert.

Wollte man eine Probe auf alle theoretisch möglichen Pestizidwirkstoffe überprüfen, so wären hierfür - je Probe! - im Größenordnungsbereich hunderte von substanzgruppenspezifischen Messungen erforderlich, um alle theoretisch mögliche Substanzen identifizieren und auch sicher quantifizieren zu können.

Zum anderen weisen die mittel- und schwerflüchtigen Innenraumschadstoffe stark unterschiedliche Toxizitäten auf und wirken in einer viel unterschiedlicheren Weise auf den Menschen ein als die (von wenigen Ausnahmen abgesehen) untereinander ähnlich wirksamen VOC-Substanzen. Speziell die chronischen und allergieauslösenden Effekte sind für die mittel- und schwerflüchtigen (SVOC/POC) Innenraumschadstoffe von Substanz zu Substanz völlig unterschiedlich. Zudem ist bei vielen Stoffen das chronische Gefährdungspotential noch nicht hinreichend bekannt; gleiches gilt für die Exposition der Innenraumnutzer gegenüber Gemischen mehrerer SVOC/POC-Substanzen.

Daher wird hier von der Einführung einer Größe zur Bestimmung der Summenbelastung mit Substanzen aus der SVOC/POC-Gruppe abgesehen.

5.1.7 Belastungssituation für Innenräume (Fallbeispiele) zwischen 1995 und 2002 mit Bewertung und Diskussion

Allgemein kann aus den gewonnenen Ergebnissen - für die hier ausgewählten Substanzen - abgeleitet werden, dass sich jeder belasteten Probe auch eine Quelle der entsprechenden Substanz zuordnen lässt. Bestimmte Schadstoffgruppen sind überall anzutreffen, andere sind eher für bestimmte Innenraumtypen oder „Randbedingungen“ typisch. In der folgenden Tabelle werden den ausgewählten Substanzen/Substanzgruppen ungefähre Belastungsgrößen (Maximalwerte) aus verschiedenen Innenräumen/Gebäudetypen sowie Quellen gegenübergestellt:

Tab. 12: Gebäudetypen, Situationen und Belastungen

Substanz / -Gruppe	Gebäudetyp	Quelle / besondere Vorgänge	Größenordnung der Belastungshöhe
DDT, PCB	privates Gebäude, Alter min. ca 30 Jahre, Massivbauweise	Schädlingsbekämpfung in Bodennähe vor min. 30 Jahren	DDT: x*1.000 µg/m² x*1.000 mg/kg PCB: x*1.000 µg/m² x*100 mg/kg
PAK	frühere Wohnungen für britische/US-Armeeangehörige (60er Jahre), heute Mietwohnungen	Steinkohlenteerkleber	Quelle: x*10.000 mg/kg Staub: x*100 mg/kg Raumluft: x*1.000 ng/m³ Wischpr.: x*10 µg/m²
PCB	öffentl. Gebäude, Bj. 60er und 70er Jahre, Beton-Fertigteilbauweise	Akustikplatten, Dichtmassen, Putze	Quelle: x*100.000 mg/kg Wischpr.:x*10.000 µg/m² Raumluft:x*10.000 ng/m³ sekundär kontaminierte Materialoberflächen: x*1.000 µg/m²
PCN	Gebäude mit Holzkonstruktion, Alter min. ca. 30 – 40 Jahre	Balkenwerk, Dielen Spanplatten mit PCN-haltigen Altholzenteilen	Quelle: x*1.000 mg/kg Raumluft: x*1.000 ng/m³ Spanpl.: x*100 mg/kg
PCN	Museen, Kirchen Teile ca. 40 Jahre alt, in den neuen Bundesländern bis 1989	in den 50er Jahren „geschützte“ Holzteile	Quelle: x*10.000 mg/kg Raumluft wurde in diesen Fällen nicht beprobt und untersucht.
Phthalate	diverse Gebäude	Kunststoffe, Lacke, Beschichtungen	Quelle: x*100.000 mg/kg Raumluft: x*1.000 ng/m³

x*: Größenordnung mehrere (z.B. 100, 1.000 usw. mg/kg od ng/m³)

Tab. 12: Gebäudetypen, Situationen und Belastungen (Fortsetzung)

Substanz / -Gruppe	Gebäudetyp	Quelle / besondere Vorgänge	Größenordnung der Belastungshöhe
PAK	diverse Gebäude	nach Brandfall	Flächen: x*1.000 µg/m² Ruß (flächenbezogen) x*1.000 µg/m² Raumluft: x*1.000 ng/m³
PAK	diverse Gebäude	ohne Brandfall	Staub: x*10 mg/kg Raumluft: x*100 ng/m³
Pyrethrum PBO Chlorpyrifos -ethyl Pyrethroide	diverse Gebäude; in den betroffenen Räumen vorwiegend Böden, Fußleisten, Wände (Gehalte mit steigender Raumhöhe abnehmend)	nach „neuer“ Schädlingsbekämpfungsmaßnahme, gerichtete Ausbringung	Staub: x*1.000 mg/kg Wischproben und flächenbezogen ausgewertete Materialproben: x*10.000 µg/m²
Pyrethrum, PBO, Organophosphorpestizide Pyrethroide	alle Gebäude; in den betroffenen Räumen alle frei liegenden Oberflächen	dito, nach Vernebelung	Wischproben und flächenbezogen ausgewertete Materialproben: x*100.000 µg/m²

Dabei ist zu beachten, dass in dieser Tabelle nur auf die ausgewählten untersuchten Substanzgruppen eingegangen wird. Die leider immer noch anzutreffenden Belastungen von Hölzern in Innenräumen mit PCP (Anwendung bis ca. 1978) und Lindan (bis ca. 1985) sind hier nicht berücksichtigt!

Zur Bewertung von Innenraumbelastungen gibt es verschiedene Vorgehensweisen. Zum einen kann – so vorhanden – mit derzeit gültigen Richt- und Grenzwerten argumentiert werden, zum anderen mit einem „Minimierungsgebot“ oder anders gesagt, dass für einen bestimmten Schadstoff dessen Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens als Grenze zwischen den beiden Bereichen „unbelastet“ und „belastet“ festgesetzt werden sollte.

Eine andere, von der Bewertung leichtflüchtiger organischer Substanzen übernommene Herangehensweise [KRAUSE et al, 1991] basiert auf möglichst umfangreichen Sammlungen gleichartiger Analysenergebnisse (für ein bestimmtes Kompartiment und einen bestimmten Schadstoff) und statistischer Auswertung, wobei z.B: ein bestimmter Perzentilwert – üblicherweise 90-, 95- oder 98-Perzentilwert – als Grenze für „Auffälligkeitswerte“ festgelegt wird.

Hierbei wird für eine repräsentative Teilmenge (die untersuchten Innenräume) aus der Gesamtmenge (alle Innenräume z.B. einer Stadt, eines Landes) die Belastungssituation

betrachtet und anhand dieser tatsächlich aufgetretenen Belastungen der Perzentilwert berechnet. Voraussetzung für die Erstellung der Ergebnissammlungen ist u.a., dass die Proben das gleiche Probenahme- und Analysenverfahren durchlaufen, damit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sichergestellt werden kann.
Dieses je nach Umfang der Auswahl der untersuchten Substanzen sehr aufwändige und zeitintensive Verfahren gibt Hinweise darauf, nach welchen Schadstoffen bei unklarer Verdachtlage zunächst gesucht werden soll bzw. mit welchen Belastungen zu rechnen ist, oder welche Belastungen als Hintergrundbelastungen gelten.
Vergleichsweise wird für die Bewertung von Schadstoffbelastungen in unbelasteten Althölzern der 90 Perzentil-Wert als Grenze zwischen den Belastungsniveaus „naturbelassen" (nicht belastet/hintergrundbelastet) und „kontaminiert" (keine Primärquelle, aber belastet) angesetzt [THURMANN, 1999].
Es wird hier allerdings nicht mit dem wirklichen Gefährdungspotenzial einer Substanz bzw. mit möglichen chronischen Effekten oder Wirkungsverstärkungen in Kombination mit anderen Substanzen argumentiert, daher kann auch nicht „mit Sicherheit" gesagt werden, ob ein Wert, der selbst weit unterhalb des Perzentilwertes liegt, auch tatsächlich bedeutet, dass von der betreffenden Substanz für die Innenraumnutzer keinerlei Gefährdung mehr ausgeht!

Für eine umfassendere und damit genauere Erfassung der Belastungssituation sollte die Auswahl der untersuchten Wirkstoffe zukünftig erweitert werden, wofür in einigen Fällen auch die Entwicklung neuer, für die Routine einsetzbarer Analysenverfahren erforderlich ist.
Ein Beispiel hierfür ist die Substanzgruppe der *Cyclohexyldiazeniumdioxid-Komplexsalze* („HDO"-Salze), die aufgrund ihrer Zersetzlichkeit mit gängigen Methoden nicht oder nur sehr schwer erfassbar sind. Die HDO-Salze werden als „neue" Holzschutzmittelwirkstoffe unter dem Handelsnamen „Xyligen" heute in großem Umfang eingesetzt. Da diese bzw. ihr Anion der Stoffgruppe der N-Nitrosamine angehören, sind diese Verbindungen als potentiell cancerogen zu betrachten, jedoch sind bislang - mit Ausnahme von Reizerscheinungen bei Werktätigen in der HDO-Produktion - kaum fundierte toxikologische Daten für die HDO-Salze, geschweige denn Informationen über chronische Effekte bekannt.
Als weiteres Beispiel für routinemäßig zu analysierende Substanzen können *Organozinnverbindungen*, dabei besonders die *Mono- und Dialkyl- bzw. –arylzinnverbindungen* genannt werden, die als Stabilisatoren sehr häufig in Kunststoffprodukten, Druckfarben, Farbanstrichen und Textilien vorkommen. Hier besteht eine mögliche Gefährdung in der Aufnahme der Organozinnverbindungen über die Haut (durch Berührung bzw. Handhabung

der entprechenden Materialien) bzw. durch die Aufnahme belasteter Staubpartikel über die Atmung. Kleinkinder sind potenziell gefährdet durch die Aufnahme der Stoffe über den Magen/Darmtrakt durch Ablecken der Gegenstände.

Weiterhin wären hier die bislang spärlich untersuchten, aber in Innenräumen möglicherweise häufig und in größeren Mengen anzutreffenden *Chlorparaffine* (s. a. Abschnitt 3.5.1) zu nennen, für die ebenso eine routinemäßig anzuwendende Rückstandsanalytik zu entwickeln ist. Ein in jüngerer Zeit entwickeltes, jedoch kompliziertes Verfahren zur ungefähren Bestimmung von Chlorparaffinen über die ihnen zugrunde liegenden Alkane mittels Reaktionsgaschromatographie ist in der Literatur beschrieben [KOH et al., 2002]. Auch die Substanzen der „*Ugilec*"-Familie (s. a. Abschnitt 3.2.1.1) sowie viele *Flammschutzmittel-wirkstoffe* sollten – betrachtet als wichtige mittel- und schwerflüchtige Innenraumschadstoffe und als schwer abbaubare Organohalogenverbindungen - unter dem Aspekt der Aufnahme in die Routineanalytik erwähnt werden.

5.2 Ergebnisse aus den Versuchen zu Oberflächenbelastungen

5.2.1 Ermittlung eines geeigneten Probenahmemediums für Wischproben

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Eignungstest verschiedener Wischmedien sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 13: Ergebnisse der Ermittlung des geeigneten Mediums

Probe	Chlorpyrifos [µg/m²]			PBO [µg/m²]	
	Erster Wischgang	Zweiter Wischgang	Nach-Extraktion	Erster Wischgang	Zweiter Wischgang
Papierwischtuch 1	34.000	45	-	4.800	19
Papierwischtuch 2	26.000	63	-	3.500	23
Papierwischtuch 3	33.000	59	-	4.600	160
PU-Schaum 1	19.000	23	10	2.400	24
PU-Schaum 2	20.000	13	15	2.600	39
PU-Schaum 3	25.000	22	6	3.200	71
PU-Schaum 4	29.000	-	-	2.600	-
Baumwolltuch 1*	38.000	12	-	4.900	29
Baumwolltuch 2*	33.000	12	-	4.200	27
Baumwolltuch 3*	35.000	-	-	3.100	-
Baumwolltuch 4*	34.000	-	-	3.000	-
Heißextraktion Baumwollt.	39.000	-	-	4.200	-
Kaltextraktion Baumwollt.	40.000	-	-	3.700	-

- : nicht nachgewiesen
PBO Piperonylbutoxid
Mehrfachbestimmungen: 3-fach für Papier
4-fach für Baumwolltücher
4-fach für PU-Schäume
Kaltextraktion und Heißextraktion: Hier wurde geprüft, ob die Substanzen besser durch Soxhletextraktion („heiß“, 5h) oder durch Schütteln mit Aceton bei Raumtemperatur („kalt“, 12h) zu bestimmen sind. Hierbei ergaben sich gleiche Ergebnisse.

Eine Wiederfindungsrate der aufgesprühten Substanzen wurde hierbei nicht berechnet, da die Absolutmenge an Wirkstoffen, die in einem Sprühstoß freigesetzt wurde, infolge eines nicht ermittelbaren Sprühgasverlustes und der unbekannten Konzentration der Substanzen in der verbleibenden aufgesprühten Matrix nicht bestimmt werden konnte.

Wie aus der Tabelle 13 zu ersehen ist, treten gegenüber Papier und Baumwolle bei der Probenahme mit PU-Schäumen deutliche Minderbefunde auf. Um deren Ursache festzustellen, wurde hier nicht nur zweimal gewischt, sondern die Schäume auch ein zweites Mal extrahiert. Die Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die Substanzen auch mit den Schäumen fast vollständig von den Glasplatten entfernt wurden, dann allerdings wahrscheinlich z. T. in den Schäumen irreversibel gebunden bleiben bzw. möglicherweise katalytisch zersetzt wurden und für die Bestimmung der Substanzgehalte nicht mehr zur Verfügung standen (Minderbefund).

Im Vergleich der Wischmedien aus festem, saugfähigem Papier, Baumwolle und zylinderförmigen PU-Weichschäumen erwiesen sich die *Baumwolltücher* als am besten geeignet, da sie ein gutes Saugvermögen aufweisen, auf rauen oder klebrigen Oberflächen nicht fusseln (im Gegensatz zum Papierwischtuch) und sie die abgewischten Substanzen bei der Extraktion (s. Tabelle 10) weitgehend verlustfrei an die Extraktionslösung abgeben (im Gegensatz zu den PU-Schäumen).

Ein Vergleich der Ergebnisse der Kalt- und der Heißextraktion ergibt keine wesentlichen Unterschiede; daher wurde bei den folgenden Untersuchungen stets heiß extrahiert, da die Heißextraktion zwar scheinbar umständlicher durchzuführen war, jedoch einen geringeren Zeitbedarf aufwies als die zwölfstündige Kaltextraktion.

Für die Fortführung der Versuche wurden Baumwolltücher verwendet, da sie bei gleichem Aufnahmevermögen und gleicher Extrahierbarkeit wie die sonst im Bremer Umweltinstitut verwendeten Papiertücher die besseren mechanischen Eigenschaften aufwiesen und in weiteren Versuchen auch speziell für die Beprobung rauer Oberflächen verwendet werden sollten.

5.2.2 Untersuchung der Kontamination der schadstoffbelasteten Oberflächen

Die Ergebnisse der Proben zur Untersuchung der Wischprobenentnahme auf beaufschlagten verschiedenen Oberflächen mit Baumwolltüchern mit nachfolgender Heißextraktion sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 14: Ergebnisse der Wischproben verschiedener Oberflächen

Probe	Chlorpyrifos [µg/m²]	PBO [µg/m²]	Benzo[a]pyren [µg/m²]	Summe PAK [µg/m²]
Glasplatte 1*	32.000	4.000	380	7.300
Glasplatte 2*	33.000	4.100	480	7.800
Glasplatte 3*	34.000	4.600	340	6.000
beschichtete Spanplatte 1	31.000	4.100	440	8.200
beschichtete Spanplatte 2	22.000	2.900	360	5.300
beschichtete Spanplatte 3	29.000	4.000	410	5.500
unbeschichtete Spanplatte 1	4.600	340	27	320
unbeschichtete Spanplatte 2	3.200	280	20	280
unbeschichtete Spanplatte 3	1.300	180	49	530

Summe PAK: Summengehalt an 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nach EPA

Eine Wiederfindungsrate der durch den Ruß aufgebrachten PAK wurde auch hier nicht bestimmt, da der genaue PAK-Gehalt bezogen auf den Ruß während des Abbrandes der Kerze Schwankungen unterworfen ist und auch die aufgebrachte Rußmenge pro Flächeneinheit nicht genau ermittelt werden konnte. Die Berechnung erfolgte wie auch bei den eingesprühten Platten als gemittelte Belastung der gesamten Fläche, bezogen auf einen externen Standard.

In der folgenden Tabelle 15 werden die Ergebnisse der Materialproben, d.h. der Rückstände in den Spanplatten nach der Beprobung mit den Wischtüchern aufgeführt.

Tab. 15: Ergebnisse der Materialproben verschiedener Oberflächen als Funktion der Tiefe

Probe	Bohr-tiefe	Chlorpyrifos [µg/m²]	PBO [µg/m²]	Benzo[a]pyren [µg/m²]	Summe PAK [µg/m²]
besch. Spanplatte 1	2 mm	260	-	-	-
besch. Spanplatte 2	2 mm	190	-	-	-
besch. Spanplatte 3	2 mm	170	-	-	-
besch. Spanplatte 1	5 mm	-	-	-	-
besch. Spanplatte 2	5 mm	-	-	-	-
besch. Spanplatte 3	5 mm	-	-	-	-
unb. Spanplatte 1	2 mm	30.000	2.700	460	7.400
unb. Spanplatte 2	2 mm	39.000	2.800	420	7.800
unb. Spanplatte 3	2 mm	28.000	2.900	430	7.900
unb. Spanplatte 1	5 mm	250	-	-	-
unb. Spanplatte 2	5 mm	290	-	-	-
unb. Spanplatte 3	5 mm	230	-	-	-

- : nicht nachgewiesen
Summe PAK: Summengehalt an 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nach EPA
besch.: beschichtet
unb. unbeschichtet

Auch hier wurden die Belastungen der Platten wieder als gemittelte Flächenbelastung gegen externe Standards berechnet. Die Bohrproben wurden jeweils einen Tag nach der Entnahme der Wischproben genommen, damit die Substanzen in einem bestimmten Zeitraum in die Materialien hineindiffundieren können.

Im Vergleich der verschiedenen Oberflächen zeigte sich, wie schon in Abschn. 5.2.1 beschrieben, dass beim Glas bereits ein einziger Wischgang (s. Tabelle 13) die Platten weitgehend quantitativ dekontaminiert. Um Schadstoffbelastungen zu minimieren, ist hier jedoch auch ein zweiter Wischgang empfehlenswert, um eine quantitative Probenahme zu gewährleisten.
Bei den beschichteten Spanplatten wurden die Substanzen annähernd quantitativ durch Wischen entfernt. Eine Untersuchung der Bohrproben ergab, dass - bezogen auf die Summe der gefundenen Substanzen – nur etwa 1 % des *Chlorpyrifos* in die Beschichtung der Platten eingedrungen ist. *PBO* und *PAK* wurden in den gebohrten Materialproben nicht nachgewiesen und sind demnach überhaupt nicht in das Material eingedrungen.

Demgegenüber wurden bei den unbeschichteten Spanplatten nur ca. 5 bis 10 Prozent der Substanzen pro Wischgang entfernt. Hier befand sich – unabhängig von der Substanz - der weitaus größte Anteil der „Kontamination“ (über 80 %) in den Bohrproben bis 2 mm Tiefe.
In den Bohrproben mit 2 - 5 mm Tiefe wurde bei den unbeschichteten Spanplatten ca. 1 % des Chlorpyrifos gefunden. Die anderen Wirkstoffe wurden nicht nachgewiesen und dringen demnach nur bis 2 mm Tiefe ein. In den entsprechenden Bohrproben aus den beschichteten Spanplatten wurde keine Gehalte der untersuchten Wirkstoffe ermittelt.
Eine weitere Diffusion der Substanzen in größere Tiefen des Materials in längeren Zeiträumen ist theoretisch denkbar, jedoch wurden in der Praxis bei der Behandlung von Hölzern mit Holz-schutzmitteln (was durchaus eine vergleichbare Kombination aus Material und Wirkstoffmatrix darstellt) durch Auftragen auf die Holzoberfläche keine größeren Eindringtiefen als 5 mm bestimmt [BRINGEZU et al, 1993].

5.2.3 Zeitliche Abnahme der Oberflächenkonzentrationen (Langzeitversuche)

Im folgenden sind die zeitlichen Konzentrationsverläufe an den Oberflächen bei Lagerung der beaufschlagten und nicht weiter behandelten Testplatten unter Innenraumbedingungen (Temperaturbereich ca. 16 – 20 °C, keine direkte Sonneneinstrahlung) grafisch dargestellt.
Die abgeschätzten Halbwertzeiten wurden aus den Exponentialfunktionen berechnet, die durch exponentielle Regression aus den empirisch aufgenommenen Kurven gewonnen wurden.

5.2.3.1 Insektenspray

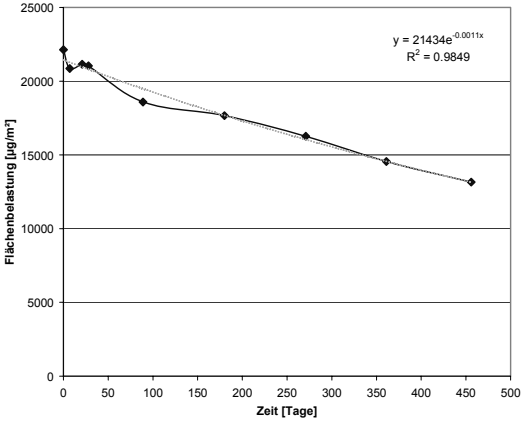


Abb. 40: Abklingkurve von Chlorpyrifos-ethyl auf Glas
(abgeschätzte Halbwertzeit: 630 Tage)

Die durchgezogenen Kurven stellen in den folgenden Diagrammen die experimentell aufgenommenen Abklingkurven dar, die gepunkteten Kurven die zugehörigen exponentiellen Regressionsfunktionen.

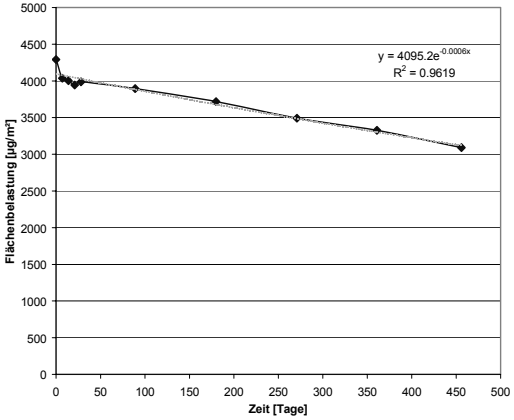


Abb. 41: Abklingkurve von PBO auf Glas

(abgeschätzte Halbwertzeit: 1200 Tage)

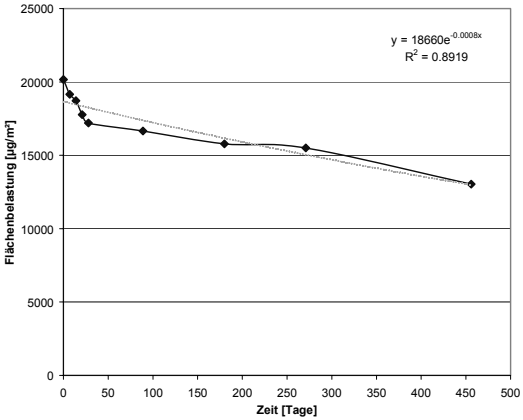


Abb. 42: Abklingkurve von Chlorpyrifos-ethyl auf beschichteter Spanplatte (Wischproben)

(abgeschätzte Halbwertzeit: 870 Tage)

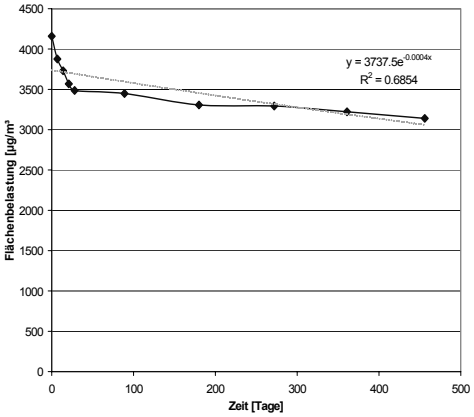


Abb. 43: Abklingkurve von PBO auf beschichteter Spanplatte (Wischproben)

(abgeschätzte Halbwertzeit: 1700 Tage)

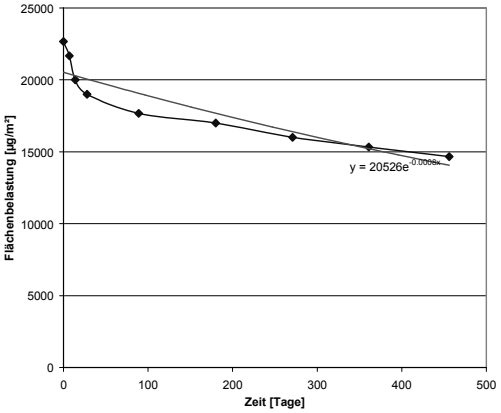


Abb. 44: Abklingkurve von Chlorpyrifos-ethyl auf unbeschichteter Spanplatte (Bohrproben)

(abgeschätzte Halbwertzeit: 870 Tage)

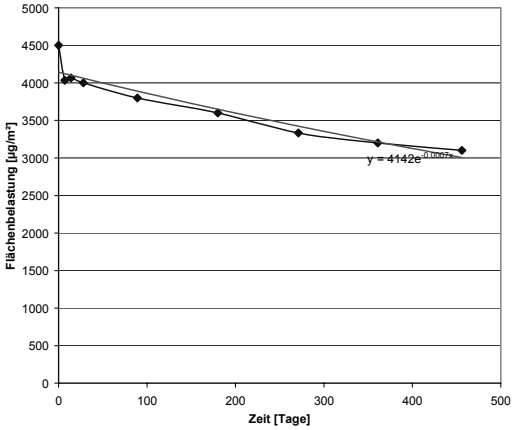


Abb. 45: Abklingkurve von PBO auf unbeschichteter Spanplatte (Bohrproben)
(abgeschätzte Halbwertzeit: 990 Tage)

Anmerkungen zu den Abklingkurven für Chlorpyrifos-ethyl und PBO:
Die Startkonzentration der Substanzen ist hier deutlich niedriger als bei den ersten Untersuchungen. Dies hat seinen Grund darin, dass das für diese Versuche verwendete Insektenspray (2 % Chlorpyrifos und 0,6 % PBO) aufgebraucht wurde und danach im Handel nicht mehr erhältlich war.
Für die Aufnahme der Abklingkurven wurde ein Spray beschafft, das dieselben Wirkstoffe in möglichst ähnlichen Konzentrationen (1,5 % Chlorpyrifos und 0,6 % PBO) enthielt. Auch kann ein anderer Sprühkopf die Ursache für die unterschiedliche Substanzabgabe sein.

5.2.3.2 Ruß

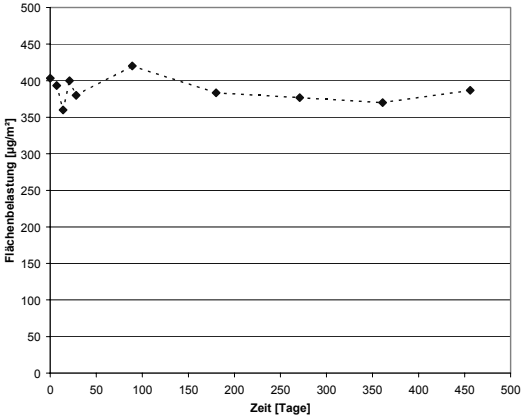


Abb. 46: Zeitabhängige Flächenkonzentration von Benzo[a]pyren auf Glas

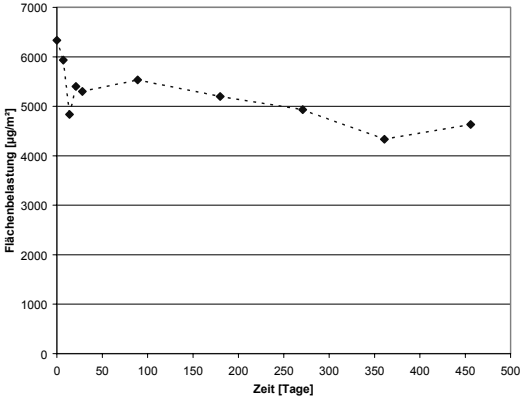


Abb. 47: Zeitabhängige Flächenkonzentration von PAK (EPA-Summe) auf Glas

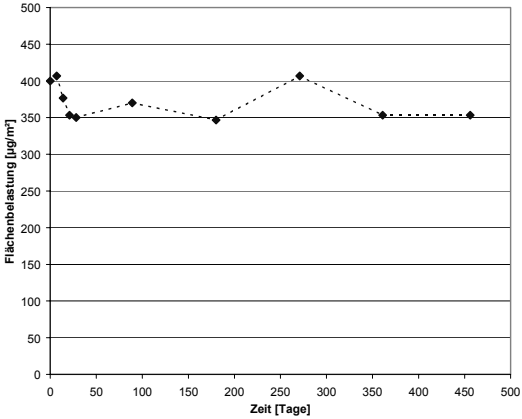


Abb. 48: Zeitabhängige Flächenkonzentration von Benzo[a]pyren auf beschichteter Spanplatte (Wischproben)

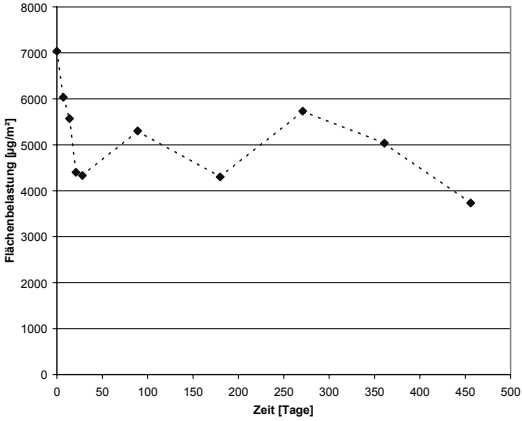


Abb. 49: Zeitabhängige Flächenkonzentration von PAK (EPA-Summe) auf beschichteter Spanplatte (Wischproben)

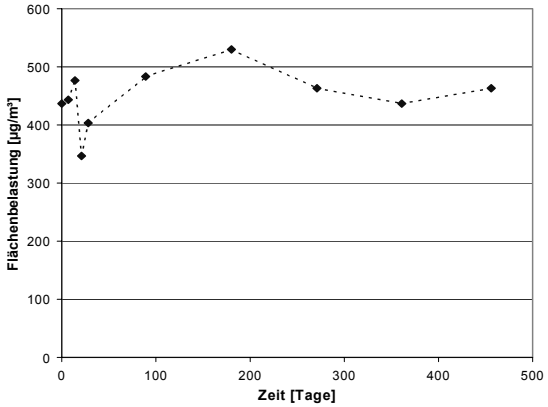


Abb. 50: Zeitabhängige Flächenkonzentration von Benzo[a]pyren auf unbeschichteter Spanplatte (Bohrproben)

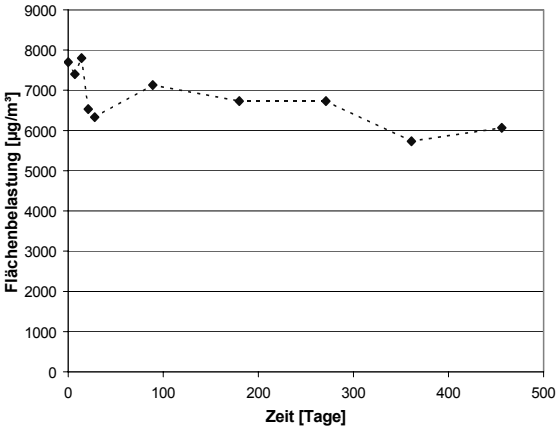


Abb. 51: Zeitabhängige Flächenkonzentration von PAK (EPA-Summe) auf unbeschichteter Spanplatte (Bohrproben)

5.2.3.3 Pyrethrum

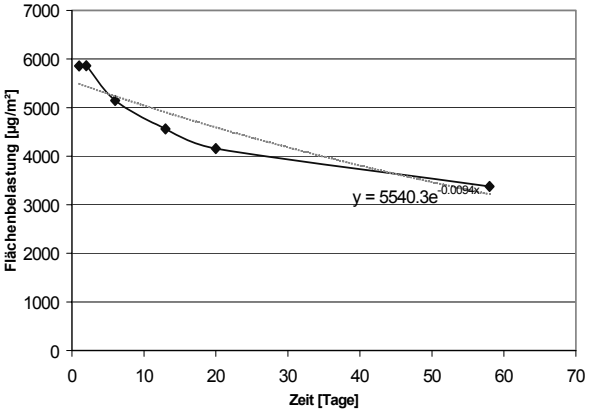


Abb. 52: Abklingkurve von Pyrethrum auf Glas, Innenraumbedingungen

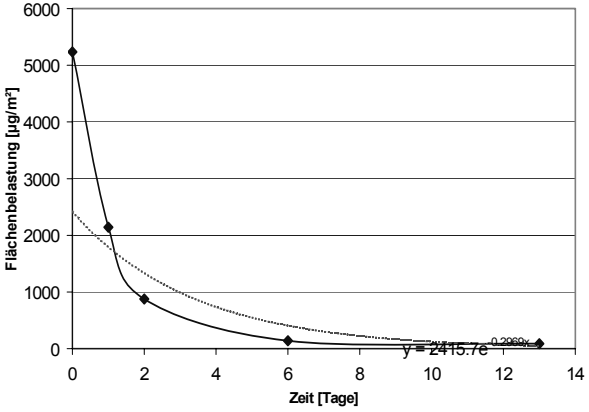


Abb. 53: Abklingkurve von Pyrethrum auf Glas, im Freien gelagert

5.2.3.4 Diskussion des zeitabhängigen Verhaltens der Substanzen auf den Oberflächen

Chlorpyrifos-ethyl und Piperonylbutoxid, Beprobung von glatter Oberfläche

Bei den beobachteten Abklingkurven (Abb. 40 bis 43) ist auffällig, dass über lange Zeiträume die Schadstoffbelastungen nur relativ wenig, allerdings stetig abnehmen.

Ein exponentieller Abfall der Schadstoffbelastungen ist nur angedeutet erkennbar, da infolge des Modellcharakters der angewendeten Methoden der Schadstoffbeaufschlagung mit Schwankungen bei den Anfangskonzentrationen zu rechnen ist. Die unter den jeweiligen Diagrammen aufgeführten Halbwertzeiten wurden durch eine exponentielle Regressionsanalyse der entsprechenden Werte abgeschätzt. Dabei fällt auf, dass sich für die beschichteten Spanplatten etwas höhere Halbwertzeiten ergeben als für die Glasplatten. Ein Grund dafür können die eingangs erwähnten, erheblichen Schwankungen bei der Beaufschlagung der Platten sein, wodurch die Konzentrationen bei der Aufnahme der Abklingkurven beeinflußt werden.

Es ist allerdings offensichtlich, dass die abgeschätzte Halbwertzeit für Chlorpyriphos-ethyl immerhin bei ca. zwei Jahren und die für Piperonylbutoxid sogar bei etwa vier Jahren liegt. Daher ist beim Vorhandensein von Quellen für diese beiden Substanzen - trotz landläufiger Auffassung, dass sie sich schnell zersetzen - mit sehr lang anhaltenden Belastungen in Innenräumen zu rechnen.

Beprobung rauer Oberflächen (Bohrproben)

Hierbei ergibt sich (Abb. 44 und 45) prinzipiell ein ähnliches Bild wie bei den Abklingkurven für die Wischproben, jedoch liegen die Schwankungen der Ergebnisse innerhalb der Dreifachbestimmungen deutlich höher als bei den Wischproben (s. a. Abschnitt 7.2.5). Ein Grund dafür ist die vergleichsweise schwerer reproduzierbare Probenahme. Mögliche, zusätzliche Fehlerquellen im Vergleich zu den Wischproben können die Entnahme von zufällig verteilten Bohrkernen von den beaufschlagten Platten und der nicht exakt konstant zu haltende Tiefenanschlag am Forstnerbohrer sein. Zudem stumpften die Bohrerklingen schnell ab, wodurch das Bohrgut mehr oder weniger stark erhitzt wurde, wodurch möglicherweise die zu untersuchenden Substanzen teilweise verflüchtigt oder zersetzt werden könnten.

Auch hier ergeben sich für die beiden untersuchten Wirkstoffe Halbwertzeiten von mindestens zwei Jahren, was eine rasche Zersetzung der Wirkstoffe oder eine schnellere Verdunstung von der rauen Oberfläche prinzipiell ausschließt.

PAK und Benzo[a]pyren, Beprobung von glatter Oberfläche

Bei diesen Konzentrationskurven (Abb. 46 bis 49) ist im Gegensatz zu den aus den Experimenten mit dem Insektenspray gewonnenen Daten überhaupt kein eindeutiger zeitlicher Abfall mehr erkennbar.

Dies kann u.a. seine Ursache darin haben, dass eine einheitliche und reproduzierbare Berußung von Platten mittels optischer Feststellung einer einheitlichen Schwärzung der Plattenoberflächen schwieriger als z.B. das Beaufschlagen mittels kurzen, zeitlich erfassten Sprühstößen durchzuführen ist. Zudem sind sowohl der Summen-PAK-Gehalt nach EPA und auch das Verhältnis des Leitparameters Benzo[a]pyren zur PAK-Summe vom Abbrandverhalten der Kerze, d.h. von Flammenhöhe, Flammentemperatur, Sauerstoffzufuhr und auch vom Abstand der Platten zur Flammenspitze abhängig. Dennoch wurde dieser Versuchsaufbau ausgewählt, da die Beladung der Platten ja möglichst realitätsnahe (s. Abschnitt 4.4.1) erfolgen sollte!

Bei den beschichteten Spanplatten scheinen die Schwankungen stärker zu sein als bei den Glasplatten, was auf eine teilweise (kurzzeitige) thermische Zersetzung der Plattenbeschichtung, d.h. eine mögliche PAK-Neubildung zurückgeführt werden kann.

Insgesamt betrachtet kann aber auch hier - wie bei den Untersuchungen zur Beaufschlagung mit Insektenspray - festgestellt werden, dass sich in einem Zeitraum von mehr als einem Jahr die PAK-Belastungen nicht deutlich vermindern, was bedeutet, dass auch hier im Falle einer unzureichenden Dekontamination nach einem Zimmerbrand oder des Vorhandenseins einer anderen offenen PAK-Quelle damit gerechnet werden muss, dass der betreffende Innenraum noch über Jahre hinaus mit PAK belastet sein wird. Die oben beschriebene, nicht sehr exakt durchführbare Beaufschlagung ist dadurch vernachlässigbar.

Auch die Belastung mit den leichtflüchtigen PAK Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren nimmt mit der Zeit nicht nennenswert ab; da sie – infolge ihrer Graphit-analogen Struktur - so fest an die Rußteilchen adsorbiert sind, dass sie trotz ihrer im freien Zustand höheren Dampfdrücke nur stark verzögert emittiert werden.

Eine Konzentrationsabnahme der PAK durch *Zersetzung* erscheint unter den Randbedingungen der Einlagerung der Platten unwahrscheinlich, da PAK keine reaktiven Gruppen enthalten und daher auch nicht hydrolysieren oder auf andere Weise mit der Raumluft oder dem Testmaterial reagieren können.

Beprobung rauer Oberflächen (Bohrproben)

Auch hier liefert die Untersuchung der Bohrproben (Abb. 51 und 52) ähnliche Ergebnisse wie bei den Wischproben beschrieben, da hier ebenfalls keine eindeutig fallenden Kurven erhalten wurden. Zu den im vorigen Absatz beschriebenen Schwankungen bei der Plattenbeaufschlagung kommen auch hier die Fehlermöglichkeiten hinzu, die durch das Probenentnahmeverfahren aus der Tiefe des Materials bedingt sind.

Auffällig ist außerdem, dass die in den Dreifachbestimmungen festgestellten durchschnittlichen PAK-Konzentrationen bei den Bohrproben deutlich erhöht waren gegenüber den PAK-Belastungen, die in den Wischproben festgestellt wurden. Möglicherweise zeigt sich hierin, dass die bei der Entnahme der Bohrproben festgestellte Hitzeentwicklung zu einer zusätzlichen PAK-Neubildung an der Grenzfläche des Bohrwerkzeugs und der Plattenoberfläche führte.

Ergebnisse der Versuche zum Abbauverhalten von Pyrethrum

Die gemittelte Belastung der am 19.11.2002 besprühten und am gleichen Tag analysierten Platten liegt bei 3500 µg/m² Pyrethrum. Am 23.12.2002 wurde die zweite Charge der ebenfalls am 19.11.2002 beaufschlagten Testplatten analysiert; hierbei wurde eine mittlere Pyrethrum-Flächenbelastung von 2600 µg/m² festgestellt. Daraus ergibt sich, dass etwa einen Monat nach einer Schädlingsbekämpfung mit Pyrethrum noch etwa 75% der Ursprungsbeaufschlagung vorhanden sind. Eine Halbwertzeitenabschätzung aus diesen zwei Werten ergibt eine Halbwertzeit von ungefähr 80 Tagen bzw. knapp 3 Monaten! Dieses Ergebnis war Anlass für eine Verifizierung der geschätzten Abbaurate durch eine Wiederholung mit größerem Probenumfang.

Die zwei später durchgeführten Untersuchungen zum Abbauverhalten von Pyrethrum unter verschiedenen Umgebungsbedingungen ergaben stark unterschiedliche Halbwertzeiten für diesen Wirkstoff.

Für die eingelagerten Proben (siehe Abb. 52) betrug die ungefähre Halbwertzeit 73 Tage. Dieser Wert entspricht grob der abgeschätzten Halbwertzeit von 80 Tagen, die aus dem oben beschriebenen Versuch aus zwei Zeitpunkten ermittelt wurde. Dies könnte auch ein Hinweis darauf sein, dass die Abbaugeschwindigkeit des Pyrethrums nicht bzw. nur untergeordnet eine Funktion der Temperatur ist, da die Temperatur der im unbeheizten, aber hellen Kellerraum (ohne direkte Sonnenlichteinstrahlung) eingelagterten Platten im Dezember 2002 mit 9 °C deutlich unterhalb derjenigen vom Frühjahr 2003 (22 °C beim Einlagern der Platten) lag. Wie schon in Abschnitt 5.1.5 beschrieben, ist auch dieses Ergebnis ein eindeutiges Indiz dafür,

dass Pyrethrum – zumindest in Kombination mit PBO – in Innenräumen eine sehr viel längere Persistenz aufweist als gemeinhin angenommen.

Einen stark beschleunigen Abbau von Pyrethrum bei der Ausbringung im Freien zeigten die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe (siehe Abb. 53): Hier war bereits einen knappen Monat nach der Beaufschlagung kein Pyrethrum mehr auf den Platten nachweisbar; die abgeschätzte Halbwertzeit des Pyrethrums betrug hier nur 2,3 Tage. Der Abbau von Pyrethrum im Freien geschieht damit etwa um den Faktor 30 rascher als unter Innenraumbedingungen. (Dies zeigt auch, weshalb sich der Einsatz von Pyrethrum in der Landwirtschaft nicht bewährte, zumal die Abbaurate in dieser Untersuchung nicht unter - die Zersetzung des Pyrethrums sehr wahrscheinlich weiter beschleunigendem - direktem Einfluss von Sonnenlicht, Regen oder auch Erdboden bestimmt wurde!)
Allerdings zeigt auch die vergleichsweise kurze, mit dieser Versuchsreihe ermittelte Halbwertzeit des Pyrethrums, dass der z.B. von vielen Schädlingsbekämpfungsfirmen zitierte vollständige Abbau dieses Wirkstoffs „binnen Stunden“ selbst bei der Anwendung im Freien nicht annähernd erreicht wird!

5.2.4 Diskussion der Oberflächenuntersuchungen

Die vorgestellten Verfahren zur Probenahme von Oberflächen und zur Analytik von Oberflächenbelastungen zeigen die unterschiedliche Stoffverteilung bei verschiedenen Oberflächenarten. Ein wichiger Punkt ist hierbei, dass am Beispiel der drei beprobten, modellhaft ausgewählten Oberflächenarten belegt wird, dass sich durch die alleinige Entnahme von Wischproben nur glatte und harte, unlackierte Oberflächen quantitativ beproben lassen.
Als bestes Wischtuch auf glatten und rauen Oberflächen hat sich das Baumwolltuch herausgestellt. Da jedoch eine Wischprobenentnahme auf rauen Oberflächen nicht sinnvoll ist, entällt - zumindest im Rahmen der durchgeführten Versuche, d.h. die untersuchten Materialien betreffend – das Argument der mechanischen Stabilität des Wischtuchs. Daher kann gesagt werden, dass für die Entnahme von Wischproben auf glatten Oberflächen das saugfähige Papiertuch, das in der Effektivität dem Baumwolltuch gleichkommt, genau so gut geeignet ist.
Für raue und poröse Oberflächen hat sich herausgestellt, dass (s. Kapitel 5.2.2) die Oberflächenbeprobung in jedem Fall materialbezogen erfolgen muss, d.h., dass die

Oberflächenbelastung durch die Bohrkernentnahme mit nachfolgender, flächenbezogener Auswertung zu bestimmen ist.

Zudem ergibt sich aus den Versuchen zum Abklingverhalten von Chlorpyrifos, PBO und Pyrethrum, dass entgegen den landläufigen Auffassungen die bei Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen mit Wirkstoffen mittlerer bzw. kurzer Wirkdauer beaufschlagten Oberflächen nicht schon nach wenigen Tagen oder Wochen wirkstofffrei sind, sondern noch oft über Jahre hinweg Belastungen aufweisen, wenn keine geeigneten Reinigungs- bzw. Dekontaminierungsschritte eingeleitet werden.

Die empirisch ermittelten Halbwertzeiten überschreiten die oft von Schädlingsbekämpfern (s. Abschn. 4.4.1.1) angegebene Haltbarkeit um den Faktor 100 und mehr („einige Tage“ gegenüber mehreren Jahren)!

Kann in einem individuellen Fall nicht zurückverfolgt werden, wann eine Behandlung oder eine Schädlingsbekämpfung stattgefunden hat, ist es dann möglich, den Zeitpunkt der Maßnahme anhand der überschlägig berechneten Halbwertzeiten abzuschätzen. Umgekehrt lässt sich nach einem zeitlich sehr kurz zurückliegenden Schadstoffeintrag in einen Innenraum nach der Ermittlung der momentanen Belastung(en) ungefähr berechnen, nach welcher Zeitspanne die Raumnutzer immer noch von deutlichen Belastungen ausgehen müssen, wenn keine ausreichende, sachgerechte Dekontamination der betroffenen Räume erfolgt.

Im Fall der Untersuchungen zum Abklingverhalten von PAK können keine Aussagen zur Abbaurate getroffen werden, da die Schwankungen bei der PAK-Aufbringung auf die Testoberflächen größer sind als die zeitlichen Abnahmen der PAK-Substanzkonzentrationen. Es ist jedoch festzustellen, dass für alle untersuchten PAK – sogar für das relativ leichtflüchtige Naphthalin – die Konzentrationen nur extrem langsam abnehmen, was auf eine starke Adsorption der Substanzen an den (strukturverwandten) Ruß hindeutet. Es ist somit von einer bleibenden Gefahr des Kontakts von Raumnutzer mit PAK auszugehen, wenn Oberflächenkontaminationen durch rußhaltige Brandrückstände nicht gründlich entfernt werden.

Diskussion der angewendeten Methoden

Die nahe an reale Beaufschlagungen angelehnten, modellhaften Methoden sind im Prinzip geeignet, um die entsprechenden Schadstoffe in vergleichbarer Menge auf die Testflächen aufzubringen. Allerdings waren die in den Dreifachbestimmungen gefundenen Schwankungen bei den gefundenen Belastungen z.T. beträchtlich, daher wäre die Reproduzierbarkeit der Beaufschlagungen – z.B. durch folgende Maßnahmen - zu verbessern:

Bei der Beladung der Platten mit dem Insektenspray könnte diese Schwankungen beispielsweise durch eine Verlängerung der Sprühzeit (kann zu einer übermäßigen Beladung der Platten, die sich durch Wischen nicht mehr gut entfernen lässt) oder durch eine automatische Betätigung des Sprühkopfs mittels eines Magnetschalters und eines elektronischen Kurzzeit-Timers erhöht werden.Die Berußung der Testplatten für die Beladung mit PAK könnte ebenfalls zeitgesteuert und bahnenweise über eine Apparatur erfolgen, die die Platten parallel zu den Plattenkanten und in konstantem Abstand zur Flammenspitze über die Kerzenflamme führt.

Für die Beprobung kontaminierter Oberflächen wird gezeigt, dass eine vollständige Entfernung der Belastung durch Abwischen mit lösemittelfeuchten Tüchern allein nur dann möglich ist, wenn das entsprechende Material massiv ist, eine glatte Oberfläche aufweist und keine wesentliche Diffusion der an der Oberfläche befindlichen Substanzen in das Material erfolgt. In der Praxis ist dies nur bei zwei Oberflächenarten gegeben, nämlich bei porenfreien, mineralischen Werkstoffen (Glas, glasiertes Porzellan, glasierte Keramik, polierte Oberflächen von Steinen) und bei Metallen.

Bestehen die Oberflächen aus einer glatten, harten Kunststoffbeschichtung, so kann zwar der größte Teil der Belastung durch Wischen entfernt werden, aber es erfolgt keine absolut vollständige Dekontamination mehr. In diesem Falle genügt die durch Abwischen gewonnene Fraktion durchaus noch der Analytik der Oberfläche, jedoch nicht mehr dem Zweck der Dekontamination bis zur Nullbelastung.

Für alle rauen, porösen und harten Materialien kann gesagt werden, dass sowohl zur Analyse als auch zur Entfernung der Belastung das Material in der Tiefe beprobt bzw. entfernt werden muss, um eine vollständige Beprobung zu erzielen. Im Falle von Holz- bzw. Lackoberflächen kann die oberste Schicht z.B. in Form von Bohrkernen entnommen oder abgehobelt werden; kontaminierte Putze müssen durch Bohren beprobt oder abgeschlagen werden.

Die Eindringtiefe der Substanzen und damit auch die Schichtdicke des abzutragenden Materials ist dabei von der Poren- bzw. Kapillargröße des beaufschlagten Materials und auch von der Viskosität bzw. den Adhäsionseigenschaften der Matrix des verwendeten Mittels abhängig.

Zur exakten Bestimmung muss sie daher für jeden konkreten Fall separat durch stufenweises Beproben entlang der Materialtiefe ermittelt werden. Nach eigenen Ergebnissen und auch laut verschiedenen Literaturangaben muss das Material im allgemeinen nicht tiefer als 5 mm abgetragen werden [BRINGEZU et al, 1993].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für alle in dieser Arbeit ausgewählten Substanzen kann festgestellt werden, dass im Falle des Vorhandenseins von Quellen dieser Schadstoffe diese auch prinzipiell in der Raumluft wiedergefunden werden. Eine Ausnahme stellen die PAK mit Molmassen von über 228 dar, die aufgrund ihrer extrem niedrigen Flüchtigkeit selbst bei sehr hohen Belastungen von Materialien und Oberflächen - wenn ein Austreten in Form von Stäuben ausgeschlossen werden kann - kaum in die Raumluft übertreten können.

In den meisten Fällen war es bei der Untersuchung der polychlorierten Biphenyle (PCB), der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und der polychlorierten Naphthaline (PCN) möglich, anhand der Substanzprofile von belasteter Raumluft bzw. Oberflächen eine Zuordnung zu Quellen mit bekannten und ähnlichen Mustern zu treffen bzw. es war möglich, lediglich durch Raumluftuntersuchungen die Anwesenheit entsprechender Quellen im Raum festzustellen. Im Falle der PCB wird deutlich, dass diese Substanzgruppe zwar nicht unbedingt in privaten Innenräumen, sehr wohl jedoch noch in öffentlichen Gebäuden in Materialien und Innenraumluft feststellbar sind. Neben den „klassischen“ Quellen Kondensatorflüssigkeit, Dichtmassen und Akustikplatten wurde in einigen der untersuchten Objekte als weitere Quelle hoch belasteter Putz nachgewiesen.

Die Mono- und Dichlornaphthaline verursachen als relativ leicht flüchtige Substanzen auch dann hohe Belastungen in der Raumluft, wenn die eigentlichen Quellen nicht offen, sondern unter mehreren Schichten verschiedener Bodenkonstruktionen und -belägen liegen.

Bei den untersuchten Schädlingsbekämpfungsmittelwirkstoffen wird am Beispiel von Chlorpyrifos-ethyl und insbesondere Pyrethrum festgestellt, dass die als „relativ kurzlebig“ bzw. „schnell abbaubaren“ und damit als „harmlos“ eingestufte Substanzen eine wesentlich größere Persistenz in Innenräumen aufweisen als gemeinhin angenommen. Chlorpyrifos-ethyl und auch Pyrethrum weisen geschätzte Halbwertzeiten im Bereich von Jahren bzw. Monaten auf, womit diese Substanzen entgegen den Herstellerinformationen in Innenräumen eigentlich durchaus Langzeitwirkstoffe darstellen!

Für eine umfassendere Ermittlung der Belastungssituation mit mittel- und schwerflüchtigen gesundheitsschädlichen Substanzen ist es notwendig, sowohl Untersuchungen im Rahmen von Studien mit einheitlichem Substanz- und Beprobungsumfang vorzunehmen als auch die Auswahl der zu analysierenden Substanzen zu erweitern. Dies gilt speziell für „neuere“ Wirkstoffe wie z.B. die „Xyligen“-Salze, für die bislang keine vereinheitlichten Verfahren entwickelt wurden bzw. die nur selten untersucht wurden.

Die Etablierung einer summarischen Messgröße als Bewertungskriterium für Innenraumluftbelastungen mit mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen erscheint aufgrund der unterschiedlichen Toxizitäten der einzelnen Schadstoffe und der stets eingeschränkten Palette der in der Praxis untersuchten Substanzen wenig sinnvoll.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungen sind vom Grundprinzip her geeignet, das Dekontaminations- und Abklingverhalten von mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen auf Oberflächen zu ermitteln.
Als geeignetste Wischtücher für die Beprobung von glatten Oberflächen haben sich das Baumwolltuch und das Haushalts-Papiertuch erwiesen, wobei das Papiertuch für die Beprobung mittels Wischproben ausreichend ist, da sich die Wischprobe als solche nicht (s.u.!) für raue Oberflächen eignet und eine höhere mechanische Festigkeit wie beim Baumwolltuch nicht erforderlich ist.
Für glatte Oberflächen ist die Wischprobe geeignet, um eine quantitative Beprobung von mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen vorzunehmen. Bedingt gilt dies auch für beschichtete Oberflächen, wobei hier Verluste bis ca. 10 % auftreten können. Bei rauen und porösen Oberflächen ist eine vollständige Beprobung und Analyse nur mittels Materialentnahme in der Tiefe bis 5 mm und flächenbezogene Auswertung des analysierten Materials möglich.

Die Ergebnisse der Langzeitversuche für Pyrethrum, Chlorpyrifos-ethyl und Pyrethrum zeigen auf, dass unter Innenraumbedingungen selbst der sog. Kurzzeitwirkstoff Pyrethrum über Monate andauernde Oberflächenbelastungen verursachen kann, wenn nicht sachgerecht dekontaminiert wird. Bei den Wirkstoffen Chlorpyrifos-ethyl und PBO muss noch Jahre nach dem Einsatz mit Belastungen gerechnet werden. Im Falle der als „Brandmodell“ untersuchten PAK kann gar keine Aussage über eine Konzentrationsabnahme getroffen werden, da hier die Flächenbelastungen im Rahmen der analytischen Schwankungsbreiten – infolge starker Adsorption an die Partikel des Kerzenrußes - fast konstant bleiben. Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, dass unabhängig von den Substanzen stets eine sachgerechte Dekontaminierung von beaufschlagten Oberflächen erfolgen muss, um eine Entfernung der Schadstoffe sicherzustellen.

Für die praktische Vorgehensweise beim Beaufschlagen von Testplatten mit Ruß sind - auch für entsprechende Versuche mit weiteren Substanzen und Oberflächenarten - die im Abschnitt 5.2.3.4 beschriebenen Verbesserungsvorschläge (automatisierte und zeitgesteuerte Beaufschlagung mittels modifizierten Beladungsvorrichtungen) in Betracht zu ziehen.

Die Langzeitversuche für gebohrte Proben sollten zudem um zusätzliche Bohrtiefen erweitert werden, um zu überprüfen, inwiefern die aufgebrachten Wirkstoffe bei sehr langer Lagerdauer in tiefere Schichten diffundieren. Empfehlenswert für eine Gefährdungsabschätzung von Raumnutzern, die von Belastungen mit beliebigen Pestiziden betroffen sind, ist die Wiederholung der beschriebenen Untersuchungen zur Halbwertzeitenermittlung mit weiteren Pestizid-Wirkstoffen.
Zusätzlich sollten ähnliche Untersuchungen durchgeführt werden, die anstelle von Oberflächenbelastungen die Raumluftbelastungen und deren zeitliche Veränderungen erfassen. Hierfür wären neben einem geeigneten Lagerplatz für beaufschlagte Platten standardisierte Testräume erforderlich ähnlich dem Raum, in dem das Abklingverhalten des Wirkstoffs Dichlorvos untersucht wurde [Weis et al, 1998].

7. Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Materialien

Messgeräte und Zubehör

- Gaschromatograph GC-17A (Fa. Shimadzu, Duisburg)
- Automatischer Probengeber AOC-17 (Fa. Shimadzu, Duisburg)
- Kapillartrennsäulen DB-5MS (Fa. Agilent Technologies, Karlsruhe), später typgleiche ZB-5MS (Fa. Phenomenex, Aschaffenburg), 60m * 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
- Massenspektrometrischer Quadrupoldetektor QP-MS 5000 (Fa. Shimadzu, Duisburg)
- Massenspektrometrischer Quadrupoldetektor QP-MS 5050A (Fa. Shimadzu, Duisburg)
- PC-gestütztes Auswertesystem Class-5000 Ver. 2.1 (Fa. Shimadzu, Duisburg)
- PC-gestütztes Auswertesystem GCMS-Solution Ver 1.2 (Fa. Shimadzu, Duisburg)
- Thermischer Desorber ATD-400 (Fa. Perkin-Elmer, Rodgau)
- Probenahmeröhrchen für Thermodesorber
- PC-Spektrenbibliotheken NIST 62 (später 107) und NIST 21

GC-Programme für Temperatur und Trägergasdruck

PAK

-Injektortemperatur:	320 °C	Interfacetemperatur:	320 °C
- Starttemperatur:	100 °C	Startdruck:	179 kPa
- Starthaltezeit	2 min	Starthaltezeit:	2 min
- Rate 1:	30 °C/min	Druckrate 1:	15 kPa/min
- Haltetemperatur 1:	200 °C	Druckstufe 1:	227 kPa
- Haltezeit 1:	0 min	Haltezeit 1:	0 min
- Rate 2:	5 °C/min	Druckrate 2:	2,4 kPa/min
- Haltetemperatur 2:	240 °C	Druckstufe 2:	246 kPa
- Haltezeit 2:	7 min	Haltezeit 2:	7 min
- Rate 3:	15 °C/min	Druckrate 3:	7,2 kPa/min
- Haltetemperatur 3:	320 °C	Druckstufe 3:	286 kPa
- Haltezeit 3:	10 min	Haltezeit 3:	10 min

PCB

-Injektortemperatur:	320 °C	Interfacetemperatur:	320 °C
- Starttemperatur:	100 °C	Startdruck:	179 kPa
- Starthaltezeit	2 min	Starthaltezeit:	2 min
- Rate 1:	30 °C/min	Druckrate 1:	15 kPa/min
- Haltetemperatur 1:	200 °C	Druckstufe 1:	227 kPa
- Haltezeit 1:	0 min	Haltezeit 1:	0 min
- Rate 2:	6 °C/min	Druckrate 2:	3 kPa/min
- Haltetemperatur 2:	240 °C	Druckstufe 2:	246 kPa
- Haltezeit 2:	8 min	Haltezeit 2:	8 min
- Rate 3:	40 °C/min	Druckrate 3:	20 kPa/min
- Haltetemperatur 3:	300 °C	Druckstufe 3:	275 kPa
- Haltezeit 3:	10 min	Haltezeit 3:	10 min

Organochlorpestizide / PCN

-Injektortemperatur:	320 °C	Interfacetemperatur:	320 °C
- Starttemperatur:	80 °C	Startdruck:	169 kPa
- Starthaltezeit	2 min	Starthaltezeit:	2 min
- Rate 1:	30 °C/min	Druckrate 1:	15 kPa/min
- Haltetemperatur 1:	200 °C	Druckstufe 1:	227 kPa
- Haltezeit 1:	0 min	Haltezeit 1:	0 min
- Rate 2:	6 °C/min	Druckrate 2:	3 kPa/min
- Haltetemperatur 2:	240 °C	Druckstufe 2:	246 kPa
- Haltezeit 2:	17 min	Haltezeit 2:	17 min
- Rate 3:	40 °C/min	Druckrate 3:	20 kPa/min
- Haltetemperatur 3:	320 °C	Druckstufe 3:	285 kPa
- Haltezeit 3:	11 min	Haltezeit 3:	11 min

Organophosphorpestizide / Pyrethrum / PBO:

-Injektortemperatur:	280 °C	Interfacetemperatur:	320 °C
- Starttemperatur:	80 °C	Startdruck:	169 kPa
- Starthaltezeit	2 min	Starthaltezeit:	2 min
- Rate 1:	30 °C/min	Druckrate 1:	15 kPa/min
- Haltetemperatur 1:	200 °C	Druckstufe 1:	227 kPa
- Haltezeit 1:	0 min	Haltezeit 1:	0 min
- Rate 2:	6 °C/min	Druckrate 2:	3 kPa/min
- Haltetemperatur 2:	240 °C	Druckstufe 2:	246 kPa
- Haltezeit 2:	17 min	Haltezeit 2:	17 min
- Rate 3:	40 °C/min	Druckrate 3:	20 kPa/min
- Haltetemperatur 3:	300 °C	Druckstufe 3:	275 kPa
- Haltezeit 3:	4.5 min	Haltezeit 3:	4,5 min

Phthalate (Flüssig-Injektion):

-Injektortemperatur:	280 °C	Interfacetemperatur:	320 °C
- Starttemperatur:	100 °C	Startdruck:	179 kPa
- Starthaltezeit	2 min	Starthaltezeit:	29 min
- Rate 1:	30 °C/min	Druckrate 1:	30 kPa/min
- Haltetemperatur 1:	200 °C	Druckstufe 1:	387 kPa
- Haltezeit 1:	0 min	Haltezeit 1:	14 min
- Rate 2:	6 °C/min	Druckrate 2:	-
- Haltetemperatur 2:	240 °C	Druckstufe 2:	-
- Haltezeit 2:	18.5 min	Haltezeit 2:	-
- Rate 3:	12 °C/min	Druckrate 3:	-
- Haltetemperatur 3:	300 °C	Druckstufe 3:	-
- Haltezeit 3:	14,5 min	Haltezeit 3:	-

Phthalate (Thermodesorption):

-Desorptionstemp.: 310 °C
- Desorption Cold Trap: 310 °C
- Starttemperatur: 40 °C
- Druck: konstant 43 hPa am Säulenkopf
- Starthaltezeit: 9 min
- Rate 1: 3 °C/min
- Haltetemperatur 1: 110 °C
- Haltezeit 1: 0 min
- Rate 2: 9 °C/min
- Haltetemperatur 2: 225 °C
- Haltezeit 2: 0 min
- Rate 3: 20 °C/min
- Haltetemperatur 3: 300 °C
- Haltezeit 3: 12 min

Geräte und Materialien für die Untersuchungen zur Kontaminationsbestimmung

- Aufsprühvorrichtung für Insektenspray, bestehend aus einstellbarem Halter für Spraydose, Halter für normierte Testoberfläche und umgebendem Schutzkarton (Eigenbau)
- große Gartenkerze (ca. 500 mL Wachs in Keramikschale, Docht-∅ ca. 1 cm)
- Lagergestell für beaufschlagte Testoberflächen unter Innenraumbedingungen (Eigenbau)
- Testoberflächen (Quadrate 20 * 20 cm) aus Glas/beschichteter/unbeschichteter Spanplatte
- elektrische Bohrmaschine und Forstnerbohrer mit Auffanggefäßen (Bremer Umweltinstitut)
- extrahierte Baumwoll-Wischtücher
- extrahierte Papier-Wischtücher
- extrahierte PU-Weichschaum-Zylinder
- Aluminiumfolie

Zubehör für Probenahmen

- Kombiniertes Probenahmesystem für die Beprobung von Raumluft getrennt für Schwebstaub und Gasphase in Anlehnung an VDI 4300 Bl. 2
- Passende PU-Weichschäume (Fa. Ziegler)
- Passende Glasfaserfilter (Fa. Macherey & Nagel, Düren)
- Trockenläufer-Drehschieberpumpe für Luftbeprobung (Fa. Brey, Memmingen)
- Trockenläufer-Membranpumpe für Luftbeprobung (Fa. KNF, Bühl)
- Kleinvolumen-Membranpumpe für Luftbeprobung (Fa. Gilian, USA)
- Staubsaugerbeutel
- Stemmeisen
- Aluminiumfolie

Laborgeräte

- Soxhlet-Extraktoren und passende Heizbänke/-pilze
- Rundkolben
- Spitzkolben
- Minikieselgel-Aufreinigungsröhrchen, Eigenanfertigung
- Probenviolen und Kleinstvolumeneinsätze (Fa. Seekamp, Achim)
- variable Pipetten (Firmen Eppendorf, Finn, Brand)
- Rotationsverdampfer (Fa. Janke & Kunkel)
- Vakuumpumpen für Rotationsverdampfer (Fa. Vacuubrand)
- Laborspülmaschine (Fa. Miele)
- Muffelofen (Fa. Naber, Lilienthal)
- Trockenschrank (Fa. Heraeus)

Chemikalien

Standards

Von der Fa. Dr. Ehrenstorfer (Augsburg):

Einzelsubstanzen PAK: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo-[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenz[a,h]anthracen, Benzo[ghi]-perylen

Interne Standards für PAK: Deuteriertes Naphthalin $C_{10}D_8$, deuteriertes Anthracen $C_{14}D_{10}$, deuteriertes Chrysen $C_{18}D_{12}$

Mischlösung 6 PCB nach LAGA: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 153, PCB 138, PCB 180
PCB 209

Einzelsubstanzen PCN: 1-Chlornaphthalin, 2-Chlornaphthalin, 1,2-Dichlornaphthalin, 1,4-Dichlornaphthalin, 1,5-Dichlornaphthalin, 1,8-Dichlornaphthalin, 2,3-Dichlornaph-thalin, 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin, Octachlornaphthalin

Einzellösungen Organophosphorpestizide: Chlorpyrifos-ethyl, Diazinon

weitere Einzellösungen: Propoxur, IPBC, Furmecyclox, Propiconazol, Tebuconazol, Tetramethrin, Fenoxycarb, PBO, Pyrethrum

Von der Fa. Acros (Belgien):

9-Bromphenanthren (Fa. Acros, Belgien)

Von der Fa. Fluka (Buchs/Schweiz):

Einzelsubstanzen Phthalatweichmacher: Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Benzylbutylphthalat, Bis(2-ethylhexylphthalat), Diisononylphthalat (Isomerengemisch), Diisodecylphthalat (Isomerengemisch), Dimethylterephthalat

Von der Fa. Promochem (Wesel):

Interne Standards für PCB: ^{13}C-markiertes PCB 28, ^{13}C-markiertes PCB 52, ^{13}C-markiertes PCB 153, deuteriertes Perylen $C_{20}D_{12}$

Lösemittel und Aufreinigungsmittel

Von der Fa. Fluka (Buchs/Schweiz):

n-Nonan p.a. (Fa. Fluka)

Von der Fa. Riedel-de Haen (Seelze):

Methanol p.a., Aceton p.a., Toluol p.a., n-Hexan p.a., Essigsäureethylester p.a.,- tert-Butylmethylether p.a.

Von der Fa. Merck

Silicagel, Florisil, Natriumsulfat wasserfrei p.a.
Langfaserige Glaswolle

Adsorbenzien

Von der Fa. Supelco

Tenax TA

7.2 Analytik

7.2.1 Extraktion der Proben, Aufarbeitung und Analyse

Die mit den Proben beladenen Wischtücher wurden nach Zugabe eines internen Standards zur Wiederfindungsbestimmung in Soxhlet-Extraktoren überführt und 5 Stunden lang mit Aceton unter Rückfluß extrahiert.

Von den bei den Materialbeprobungen enthaltenen Bohrstäuben wurden Aliquote entnommen und in Extraktionshülsen überführt. Diese wurden dann wie oben beschrieben im Rückfluß extrahiert.

Die rohen Extrakte wurden zunächst über Minikieselgel mit der Fraktion MK3 nach DFG S 19 aufgereinigt, um störende Probenmatrices, hier Lösemittel- und Additivrückstände aus dem Insektenspray bzw. Graphit und bituminöse Bestandteile aus dem Ruß, von den zu analysierenden Substanzen abzutrennen [DFG, 1991]. Die aufgereinigten Extrakte wurden verdünnt und dann am GC-MS gegen externe Standards im SIM-Modus gemessen.

7.2.2 Validierung des Verfahrensschritts Wischprobenahme

Die Analyse von Materialproben auf PAK bzw. auf Organophosphorpestizide nach Extraktion der Proben und nachfolgende Vermessung mittels Kapillar-GC-MS wurde nach den bei der Deutschen Akkreditierungsstelle für Chemie (DACH) akkreditierten QS-Richtlinien des Bremer Umweltsinstituts validiert.

Die Analytik von PAK in Materialien wurde darüber hinaus extern durch die erfolgreiche Teilnahme an einem Ringversuch Mitte 1998 überprüft.

Die Beprobung von Oberflächen als Aufarbeitungsschritt wurde später auf Linearität überprüft. Hierzu wurden zehn gläserne Testplatten (400 cm²) mit fünf verschiedenen Mengen eines Standardgemischs als Doppelproben dotiert und wie die Proben der Versuchsserien analysiert.

Aus Standardlösungen wurden verschiedene Verdünnungen hergestellt und in definierten Mengen mittels 10µL- und 50µL-Hamiltonspritzen auf die Platten aufgebracht. Anschließend wurden die Platten für eine Stunde unter dem Abzug zum Trocknen abgelegt und danach abgewischt.

Die fünf Konzentrationsstufen für die Oberflächenbelastungen der Platten sollten den Bereich von der Nachweisgrenze bis in den vierstelligen µg/m² - Bereich abdecken und wurden wie folgt ausgewählt:

Tab. 16: Konzentrationsstufen für die Validierung der Wischprobenahme

Stufe / Belastung	Chlorpyrifos	PBO	Summe Pyrethrum
Stufe 1 (zweifach)	4 µg/m² (0,16 µg/Platte)	4 µg/m² (0,16 µg/Platte)	20 µg/m² (0,8 µg/Platte)
Stufe 2 (zweifach)	10 µg/m² (0,4 µg/Platte)	10 µg/m² (0,4 µg/Platte)	50 µg/m² (2 µg/Platte)
Stufe 3 (zweifach)	40 µg/m² (1,6 µg/Platte)	40 µg/m² (1,6 µg/Platte)	200 µg/m² (8 µg/Platte)
Stufe 4 (zweifach)	100 µg/m² (4 µg/Platte)	100 µg/m² (4 µg/Platte)	500 µg/m² (20 µg/Platte)
Stufe 5 (zweifach)	400 µg/m² (16 µg/Platte)	400 µg/m² (16 µg/Platte)	2000 µg/m² (80 µg/Platte)

Für die Dotierungen der Platten wurden folgende Standardlösungen hergestellt:

Tab. 17: Verwendete Dotierungslösungen

Stufe / Belastung	Chlorpyrifos	PBO	S. Pyrethrum
Lösungen 1	2000 ng/µL (A1)	2000 ng/µL (B1)	2000 ng/µL (C1)
Lösungen 2	200 ng/µL (A2)	200 ng/µL (B2)	200 ng/µL (C2)
Lösungen 3	20 ng/µL (A3)	20 ng/µL (B3)	20 ng/µL (C3)

Die Platten wurden mit folgenden Volumina dieser Lösungen dotiert:

Tab. 18: Dotierungsvolumina

Platte / Lösung	Chlorpyrifos	PBO	Pyrethrum
Stufe 1	8 µL Lsg. A3	8 µL Lsg. B3	40 µL Lsg. C3
Stufe 2	32 µL Lsg. A3	32 µL Lsg. B3	16 µL Lsg. C2
Stufe 3	8 µL Lsg. A2	8 µL Lsg. B2	40 µL Lsg. C2
Stufe 4	32 µL Lsg. A2	32 µL Lsg. B2	16 µL Lsg. C1
Stufe 5	8 µL Lsg. A1	8 µL Lsg. B1	40 µL Lsg. C1

Als interner Standard wurden 50 µL einer 50 mg/L-Diazinonlösung auf jede Platte dotiert.
Aus den Wertpaaren jeder Konzentrationsstufe wurden Mittelwerte berechnet und diese gegen die entsprechende Sollkonzentration aufgetragen: Es ergaben sich hieraus die folgenden Diagramme und statistischen Bewertungen:

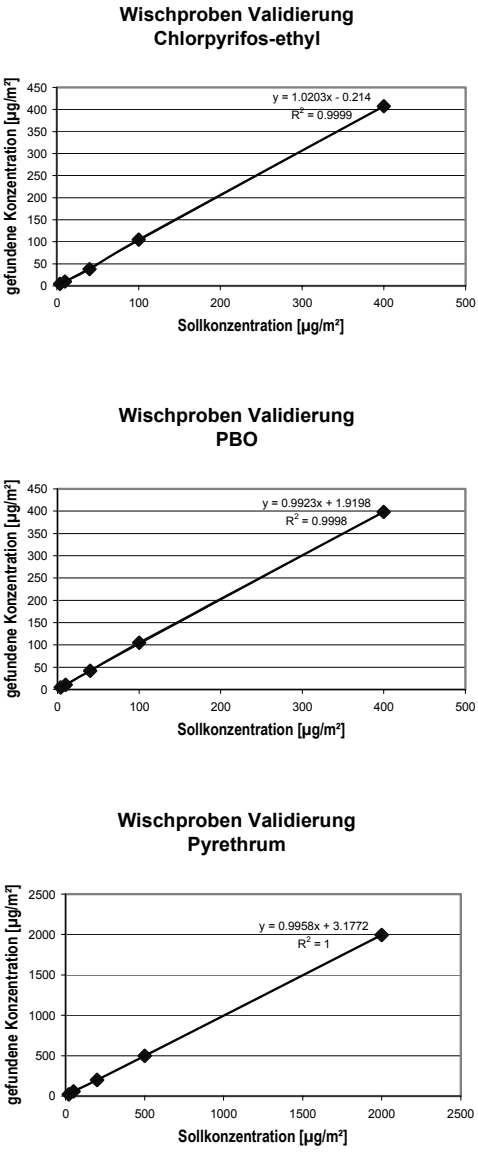


Abb. 54: Kurven mit Regressionsgeraden: Ist-/Sollkonzentrationen für Chlorpyrifos-ethyl, PBO und Pyrethrum

Die im folgenden aufgeführten statistischen Kenndaten dieser Wiederfindungsfunktionen deuten auf eine gute Linearität und Reproduzierbarkeit und zeigen auch eine Varianzhomogenität für die Wertpaare. Lediglich beim Pyrethrum wurden leichte Varianzinhomogenitäten festgestellt.

Daten für Chlorpyrifos-ethyl:

Steigung: 1,020

Achsabschnitt: -0,214 µg/m²

Reststandardabweichung: 2,365 µg/m² (etwa 60 % der niedrigsten Konz.)

Standardabweichung der Steigung: 0,007

Standardabweichung des Achsabschnitts: 1,32

Vertrauensbereich der Steigung: 0,998 – 1,043 (schließt 1 ein, → kein proportional syst. Fehler)

Vertrauensbereich des Achsab.: -4,413 – 3,985 (schließt 0 ein, → kein konstant syst. Fehler)

F-Test: $P_w < F$ (Varianzen der Wertpaare sind vergleichbar)

Daten für PBO

Steigung: 0,992

Achsabschnitt: 1,920 µg/m²

Reststandardabweichung: 2,417 µg/m² (etwa 60 % der niedrigsten Konz.)

Standardabweichung der Steigung: 0,007

Standardabweichung des Achsabschnitts: 1,349

Vertrauensbereich der Steigung: 0,969 – 1,015 (schließt 1 ein, → kein proportional syst. Fehler)

Vertrauensbereich des Achsab.: -2,371 – 6,211 (schließt 0 ein, → kein konstant syst. Fehler)

F-Test: $P_w < F$ (Varianzen der Wertpaare sind vergleichbar)

Daten für Pyrethrum:

Steigung: 0,996

Achsabschnitt: 3,177 µg/m²

Reststandardabweichung: 3,117 µg/m² (etwa 15 % der niedrigsten Konz.)

Standardabweichung der Steigung: 0,002

Standardabweichung des Achsabschnitts: 1,739

Vertrauensbereich der Steigung: 0,990 – 1,002 (schließt 1 ein, → kein proportional syst. Fehler)

Vertrauensbereich des Achsab.: -2,356 – 8,710 (schließt 0 ein, → kein konstant syst. Fehler)

F-Test: P_w ist geringfügig größer als F (Varianzen der Wertpaare leicht inhomogen)

Anhand dieser Daten kann festgestellt werden, dass der Schritt der Probenahme durch Abwischen von einer Fläche nahezu exakt quantitative „Ausbeuten“ verglichen mit den auf die Testplatten dotierten Stoffmengen ergibt, d. h. mittels Wischproben werden die auf den Platten befindlichen Substanzen vollständig entfernt. Systematische Fehler sind nicht erkennbar; und innerhalb einer Spannweite von zwei Dekaden ist das Verfahren linear.
Die Reststandardabweichungen sind bezogen auf die jeweils niedrigsten Konzentrationswerte (je 4 µg/m² für Chlorpyrifos-ethyl und PBO und 20 µg/m² für Pyrethrum) hoch; jedoch sind die in den *realen* Wischproben ermittelten Werte um Faktoren von bis zu 1000 höher; damit fällt die Standardabweichung des Achsabschnitts auf einen niedrigeren Wert als ein Prozent.

7.2.3 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen, angegeben in µg/m², liegen für die untersuchte Plattengröße 400 cm², eine angenommene Gesamtbohrkern-Einwaage von 10 g pro Probe (entspricht der Fläche von 49,1 cm²) und eine Aliquot-Entnahme von 1 g bei folgenden Werten:

Tab. 19: Nachweisgrenzen für die untersuchten Substanzen

	Wischproben [µg/m²]	**Bohrproben [umgerechnet auf µg/m²]**
Chlorpyriphos-ethyl	5	200
PBO	3	100
Naphthalin	0,5	10
Acenaphthylen	0,7	15
Acenaphthen	1	20
Fluoren	1	20
Phenanthren	1	20
Anthracen	1	20
Fluoranthen	1	20
Pyren	1	20
Chrysen	1	20
Benz[a]anthracen	1	20
Benzo[b]fluoranthen	2	40
Benzo[k]fluoranthen	2	40
Benzo[a]pyren	1	20
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1	20
Dibenz[a,h]anthracen	1	20
Benzo[ghi]perylen	1	20
Summe Pyrethrum	30	nicht bestimmt

7.2.4 Wiederfindungen

Neben der Gehaltsbestimmung der Proben wurden als Qualitätskriterium auch die Wiederfindungsraten ermittelt; sie liegen im Bereich von 72 und 120 % und sind somit im Rahmen der durch die „modellhaften" Probenahmebedingungen gegebenen Schwankungen der Ergebnisse.

Die Wiederfindungen wurden mittels interner Standards bestimmt; hierbei wurde das Organophosphorpestizid Diazinon zur Wiederfindungsbestimmung bei den Insektenspray-Inhaltsstoffen bzw. der bromierte polycyclische Aromat 9-Bromphenanthren für die PAK verwendet.

7.2.5 Präzision

Die (statistisch ermittelte) Verfahrensstandardabweichung für Organophosphorpestizide lagen bei der Validierung der Methode bei < 3 µg/L für Chlorpyrifos-ethyl bei einer Standardkonzentration von 500 µg/L. Für die PAK lag sie bei < 2,2 µg/L für jeden der 16 Einzelparameter bei einer Standardkonzentration von je 50 µg/L. Dies entspricht einer Verfahrensstandardabweichung von <1 % für Chlorpyrifos-ethyl bzw. von etwa < 20 % für die PAK. Der Gesamtfehler für das komplette Analysenverfahren liegt für PAK und Organophosphorpestizide bei < 10%.

Hinzu kommen die Schwankungen innerhalb der Dreifachbestimmungen bei den Wisch- und Bohrprobenversuchsserien; sie lagen bei folgenden Maximalwerten:

Tab. 20: Maximale relative Standardabweichungen bei den Messungen aus Kap. 4

	Wischproben [%]	**Bohrproben [%]**
Chlorpyrifos-ethyl	4	22
PBO	7	11
Summe PAK (EPA)	26	~30
BaP	15	~30

Hierbei zeigt sich, dass die Berußung der Platten größeren Schwankungen unterliegt als das Ein-sprühen mit dem Insektenspray. Das gleiche gilt für die Beprobung der Oberflächen durch Bohrkern-Entnahme, für die die Streuungen ebenfalls größer sind als für die Beprobung durch das Abwischen der Oberflächen.

8. Literaturverzeichnis

AIR QUALITY MONOGRAPHS VOL. 3[a] (1995): Indoor Air Quality: A Comprehensive Book. Elsevier Science B.V. Amsterdam, ISBN 0-444-81642-9, 88

AIR QUALITY MONOGRAPHS VOL. 3[b] (1995): Indoor Air Quality: A Comprehensive Book. Elsevier Science B.V. Amsterdam, ISBN 0-444-81642-9, 219

APPEL K. E., GERICKE S. (1993): Zur Neurotoxizität und Toxikokinetik von Pyrethroiden. Bundesgesundheitsbl. 6, 219-228

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) (1989): Standard Practice for Sampling of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Indoor Atmospheres: 3

AUER CD-ROM (1998): AuerData 1998, Auergesellschaft GmbH, Thiemannstraße 1, 12059 Berlin, 1998

BADGER G.M. (1956): Recent Advances in the Chemistry of Aromatic Compound Proc. Roy. Soc., London

BALLSCHMITER K., ZELL M. (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 20-31

BGVV (1997): ADI- und DTA-Werte für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Bundesgesundheitsbl. 40, 179-181

BREMER UMWELTINSTITUT (2002): Hausvorschrift für die Vorreinigung von Wischtüchern

BRIAN M. (1998): Schädlingsbekämpfungsmittel. Ökotest-Magazin. Bd. 8, 42-53

BRINGEZU S., VOß A., (1993): Hinweise zur Entsorgung von holzschutzmittelbehandeltem Altholz. Müll und Abfall 10, 727-738

BRUNE B., FIEDLER H. (1996): Chlororganische Verbindungen in Muttermilch. Z. Umweltch. Ökotox. 8, 37-42

CALEPA (CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (1999): Air Toxics Hot Spots Pollutant Assessment Guidelines Part III. Technical Support Document for the Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels. SRP Draft. Office of Environmental Health Hazard Assessment, Berkeley, CA.

CHEMVV (CHEMIKALIEN-VERBOTSVERORDNUNG) (2002): Änderung der Neufassung der Chemikalienverbotsverordnung (19. Juli 1996) vom 20.08.2002 (BGBl. 1 Nr. 58 vom 20.08.2002, 3185)

CLAR (1964): Polycyclic Hydrocarbons, Berlin, Springer Verlag

DGAUM (2001): Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e.V., Leitlinien: Arbeit unter Einwirkung von organischen Phosphorverbindungen, http://www.dgaum.med.uni-rostock.de/leitlinien/OrgPhosphor.htm

DFG (1988): Deutsche Forschungsgemeinschaft**:** Polychlorierte Biphenyle, Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln. VCH-Verlag Weinheim

DFG (1991): Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Senatskommission für Pflanzenschutz, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel, Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Band 3, Kap. S19-5, Abschnitt 6.4.3

DILCHERT S. (1995): Die Problematik speziell der Schurwollteppichböden und deren Insektenschutzausrüstung mit den Folgen für die Innenraumluftbelastung. Institut für Arbeitstechnik und Didaktik im Bau- und Gestaltungswesen, Universität Hannover, unveröffentlicht.

DIN 51527 TEIL 1 (1987): Bestimmung polychlorierter Biphenyle. Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin

EPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1982): EPA-Test Method: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Method 610, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati Ohio.

FARFEL M. R., LEES P. J., ROHDE C. A., LIM B. S., BANNON D., CHISOLM J. (1994): "Comparison of a Wipe and a Vaccum Collection Method for the Determination of Lead in Residential Dusts", Environmental Research, 65, 291-301

FoBiG (1996): Gutachterliche Stellungnahme zu Fragen der Bewertung der PCB-Belastung im Graf-Eberhard-Gymnasium, Bad Urach. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH, Werderring 16, 79098 Freiburg

GESAMTVERBAND DER DEUTSCHEN VERSICHERUNGSWIRTSCHAFT E.V. (HRSG.) (1998): Richtlinie zur Brandschadensanierung VdS 2357, VdS Schadenverhütung Verl., Köln.

GRIMMER G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAH als Umweltkarzinogene, Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie Bd 38, Heft 7, 310-314.

HARWOOD E. (1988): Environmental Toxicolocy: Organic Pollutants, 241-269

HUTZINGER D., SAFE S., ZITKO V. (1974): The Chemistry of PCB´s, Boca Raton: CRC press

INSTRUCTIONS FOR USE (2002): http://www.cit-fabrik.com/nebelautomat.htm; http://www.albatro.de/d/anwendung.shtml

KALBERLAH F., SCHULZE J., HASSAUER M, OLTMANNS J. (2002): Toxikologische Bewertung von PCB bei inhalativer Aufnahme Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH, Werderring 16, 79098 Freiburg, erschienen beim Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Materialien 62)

KINGSBURY G. L., CLELAND J. G. (1979): Multimedia Goals for Environmental Assessment. EPA-600/7-79-176b

KITTEL H. (1976): Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Bd. III, 137 ff.

KOCH R., WAGNER B. O[a]. (1991): Umweltchemikalien, physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 2. Auflage, 155 ff

KOCH R., WAGNER B. O[b]. (1991): Umweltchemikalien, physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 2. Auflage, 330

KOCH R., WAGNER B. O[c]. (1991): Umweltchemikalien, physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, 2. Auflage, 332 ff

KOH I.-O., ROTARD W., THIEMANN W. (1991): Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography, Chemosphere 47 (2002), Elsevier press, 219-227

KOSS G. (1994): Polychlorierte Biphenyle. Lehrbuch der Toxikologie. Marquardt und Schäfer (Hrsg.). BI Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich.

KRAUSE C., CHUTSCH M., HENKE R. (1991): Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes (Berlin): Umwelt-Survey Band IIIc: Wohn-Innenraum: Raumluft.

KRUSE H. (1996): Toxikologie und Grenzwerte für polychlorierte Biphenyle (PCB). Arzt und Umwelt 4/96, 208-211

LAHMANN E.; PRESCHER K. E. (1979): Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Nr. 49 (Berlin)

LAVE L. B.; SESKIN E. P. (1970): Air pollution and health. Science, 169, 723-733

LEE M. L.; NOVOTNY M. V., BARTLE K. D. (1981): Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compound Academic Press, New York, London, Toronto

LEISSE B. (1992): Holzschutzmittel im Einsatz, 1. Auflage**,** 212 ff

LIJINSKY W. (1991): The formation and occurrence of polynuclear aromatic hydrocarbons associated with food. Mutat Res 259 (3-4), 251-61

LILLELUND K., DE HAAR U., ELSTER H.-J., KARBE L., SCHWÖRBEL J. (1987): Bioakkumu-

lation in Nahrungsketten. DFG-Forschungsbericht, 177-179, 207-210

LIOY P. J., WAINMAN T., WEISEL C. (1993): "A Wipe Sampler for the Quantitative Measurement of Dust on Smooth Surfaces: Laboratory Personal Studies", Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemology, vol. 3, no. 3, 315-330

LUKASOWITZ I. (1990): Polychlorierte Biphenyle in der Innenraumluft – Bericht über ein Fachgespräch zur gesundheitlichen Bewertung und Risikominimierung; Bundesgesundheitsbl. 11, 497-499

MAGEE B.R., LION L.W., LENLEY A.T. (1991): Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. Environ. Sci. Tech. 25 (1991), 323-331

MAK-LISTE (2002): MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 38. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-27511-8, 37

MCCANN J.; AMES B.N.: (1975): A simple method for detecting environmental carcinogens and mutagen Ann. N.Y. Acad. Sci. 271, 5

MEIERHENRICH U., 1997: Nachweis und Toxikologie pyrethroider Verbindungen. Untersuchungen für die Matrices Teppichfaser, Hausstaub, Raumluft sowie Urin. Bremer Umweltinstitut, Reihe Umweltwissenschaften. Bd. 1 (zugl. Dissertation Universität Bremen). Eigenverlag Bremer Umweltinstitut, ISBN 3-9803930-3-8, 49 ff

MOLL W. (1987): Taschenbuch für Umweltschutz IV: Chemikalien in der Umwelt. UTB München

PCB: BEGRENZTER NUTZEN – UNBEGRENZTER SCHADEN (1999): Verbraucherbroschüre (2. Auflage) der Bremer Reihe Arbeit und Umwelt, ISBN 3-926748-11-7

PCB-BELASTUNG IN GEBÄUDEN (1995): Bewerten – erkennen – sanieren. Herausgeber: Katalyse e.V., Institut für angewandte Umweltforschung, Bauverlag

PLUSCHKE P. (1996): LUFTSCHADSTOFFE IN INNENRÄUMEN, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 194 ff

PROJEKTGRUPPE SCHADSTOFFE DER FACHKOMMISSION BAUTECHNIK DER BAUMINISTERKONFERENZ; APRIL, (2000): Hinweise für die Bewertung und Maßnahmen zur Verminderung der PAK-Belastung durch Parkettböden mit Teerklebstoffen in Gebäuden

READMAN J.W., MANTOURA R.F.C., RHEAD M.M. (1984): The physico-chemicyl speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. Fresenius Z. Anal. Chem. 319, 119-125

ROEMPP (1995): CD Roempp,Chemie Lexikon, Version 1.0, Stuttgart / New York: Georg Thieme Verlag

SCHMELTZ I., HOFFMANN D. (1976): Formation of polynuclear aromatic hydrocarbons from combustion of organic matter. Freudenthal, R. & Jones, P.W., ed. Carcinogenesis – a comprehensive survey. Vol. I. Polynuclear aromatic hydrocarbons; chemistry, metabolism and carcinogenesis. N.Y. Raven Press 1976, 225-239

SCHWEIZERISCHE BUNDESBEHÖRDEN (1998): Verordnung über verbotene, giftige Stoffe, Art. 13, http://www.admin.ch/ch/d/sr/813_39/a13bis.html

SIMONEIT B., CARDOSO J., ROBINSON N. (1990): An assessment of the origin and compositi- on of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. Chemosphere 21 (1990), Elsevier press, 1285-1301

SINGHVI R., RENNINGER S., DOLLHOPF R., LIN Y., SYSLO J., JI J. (1996): "Analysis of Methyl Parathion in Air and Wipe Samples by GC/MS Using Selected Ion Monitoring Method to Support Remediation Activities at the Lorain County Pesticides Site", Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 2, 465-470

STOLZ P., MEIERHENRICH, U.; KROOSS, J. (1994): Ermittlung der Belastung von Innenräumen mit pyrethroidhaltigen Wirkstoffrückständen nach Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen. VDI-Berichte Nr. 1122, 915-921

THURMANN U. (1999): Erfassung und umwelttoxikologische Bewertung von ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffen. Bremer Umweltinstitut, Reihe Umweltwissenschaften. Bd. 2 (zugl. Dissertation Universität Kiel). Eigenverlag Bremer Umweltinstitut, ISBN 3-9803930-4-6, 172-173

TUVE M.: (1996): „Begutachten von Brandorten unter Berücksichtigung des Erfassens von Primärdaten und Probenahmen" aus: „Schadstoffbelastung durch Brände", Verein für gesunde Umwelt e.V. (VGU e.V.), Eigenverlag, Berlin, 2-11

UNIVERSITÄT GRAZ (2000): http://www.kfunigraz.ac.at/ekpwww/VO030109D.pdf

VDI-KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (1991): VDI-Richtlinie 3875 Blatt 1 Entwurf: Messungen von Innenraumluftverunreinigungen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen: 2, VDI-Verlag Düsseldorf

VDI-KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (1997): VDI-Richtlinie 4300 Blatt 2. Messungen von Innenraumluftverunreinigungen; Messstrategie für polycyclische aromatische

Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Dibenzodioxine und –furane und polychlorierte Biphenyle. VDI-Verlag Düsseldorf

VDI-KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (1999): VDI-Rechtlinie 4300 Blatt 8 Entwurf: Messungen von Innenraumluftverunreinigungen; Probenahme von Hausstaub: 4-5, VDI-Verlag Düsseldorf

VERBAND DER SACHVERSICHERER (VDS) E.V. (1994): Leitlinie zur Brandschadensanierung (VDS), Eigenverlag, Köln

WEIS N.; **STOLZ P.; KROOSS J.; MEIERHENRICH, U. (1998):** Dichlorvos-Insektenstrips in Innenräumen, Bedeutung und Risikoabschätzung. Gesundheitswesen, 60, 445-449

WEIS N.; FREUDENTHAL G. (2002): The persistence of Pyrethrum and Chlorpyrifos-ethyl in Indoor Environment - Case Reports -, Indoor Air 2002 Proceedings 4, Monterey, CA, USA, 906-911

WEIS N., KÖHLER M.; ZORN C. (2003): Highly PCB-contaminated schools due to PCB-containing roughcast, Healthy Buildings 2003 Proceedings, Vol. 1, 282-288

WHO, IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF THE CARCINOGENIC RISK OF CHEMICALS TO HUMANS (1983): Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC, 32, Lyon

WOOD A.L., BRUSSEAU D.C., RAO P.S.C (1990): Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils. Chemosphere 21 (1990), Elsevier press, 575-587

ZANDER M. (1980): The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part A: Anthropogenic Compounds, Springer Verlag New York, 109-131

ZWIENER G.: (1997): Handbuch der Gebäudeschadstoffe, Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln, 305ff

ZWIENER G.: (1997): Handbuch der Gebäudeschadstoffe, Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln, 391ff

9. Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

ADI	„acceptable daily intake“
DTA	„duldbare tägliche Aufnahme“
ECD	Elektroneneinfangdetektor
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
(LR)MS	niedrigauflösende Massenspektrometrie (d_m = typ. 0,05 amu)
MC	„mass chromatogram“ = Einzelmassenchromatogramm
MIC	„multi ion chromatogram“ Summenchromatogramm ausgewählter Einzelmassenchromatogramme, Anwendung als hintergrundbereinigtes Rohchromatogramm durch Ausblendung (von vornherein) störender Massen
MSD	massenspektrometrischer Detektor
RT	Retentionszeit
Scan	Massenspektrometrie-Fullscan über alle Ionen in einem bestimmen Bereich für Screening (Substanzidentifizierung) und SIM-Programmierung
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher, auch als SEM („electron multiplier“) abgekürzt
SIM	Massenspektrometrie-Scan über wenige, ausgewählte Ionen („Single Ion Monitoring“) für die selektive und quantitative Analyse
TIC	„total ion current“ = Totalionenstromchromatogramm
TMP	Turbomolekularpumpe

Substanzbezeichnungen

BaA	Benzo(a)anthracen
BaP	Benzo(a)pyren
BbF	Benzo(b)fluoranthen
BBP	Benzylbutylphthalat
BeP	Benzo(e)pyren
BghiP	Benzo(ghi)perylen
BkF	Benzo(k)fluoranthen
Chr	Chrysen
DBahA	Dibenzo(a,h)anthracen
DCN	Dichlornaphthaline (Sammelbezeichnung)
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)phthalat („Diethylhexylphthalat“)
DEP	Diethylphthalat
DIDP	Diisodecylphthalat
DINP	Diisononylphthalat
DDE	2,2-Dichlordiphenyl-1,1-dichlorethen
DDD	2,2-Dichlordiphenyl-1,1-dichlorethan
DDT	2,2-Dichlordiphenyl-1,1,1-trichlorethan
DMP	Dimethylphthalat
MCN	Monochlornaphthaline (Sammelbezeichnung)
OCN	Octachlornaphthalin
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Sammelbezeichnung)
PCB	polychlorierte Biphenyle (Sammelbezeichnung)
PCN	polychlorierte Naphthaline (Sammelbezeichnung)
SVOC/POC	(engl.: semivolatile organic compounds / particulate organic compounds)
	mittel- und schwerflüchtige organische Substanzen
TBP	Tributylphosphat
TVOC	(engl.: total volatile organic compounds)
	Summengehalt leichtflüchtiger organischer Substanzen

9.2 Stoffdatentabellen

In den Stoffdatentabellen sind in der Reihenfolge der untersuchten Stoffklassen die wichtigsten Kenngrößen aufgeführt, aus denen sich die Flüchtigkeit, die Beständigkeit gegen äußere Einflüsse (unter Innenraumbedingungen) und das chromatographische Verhalten abschätzen lassen.

Tab. 21: Stoffdatentabelle PCB

Substanz	Siedepunkt [°C $_{hPa}$]	Dampfdruck [hPa $_{°C}$]	Sättigungs-konzentration [ng/m³ $_{°C}$]	Hydrolyse-beständigkeit	Licht-beständigkeit
Gruppe $C_{12}H_7Cl_3$	k.A.	$\sim 1*10^{-3}$ $_{20}$	k.A.	inert	inert
Gruppe $C_{12}H_5Cl_5$	k.A.	$\sim 8*10^{-5}$ $_{20}$	k.A.	inert	inert

Quelle Siedepunkte: [ZWIENER, 1997]
Quelle Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen: [AUER CD 1998]
k.A.: keine Angabe

Tab. 22: Stoffdatentabelle PAK

Substanz	Siedepunkt [°C $_{hPa}$]	Dampfdruck [hPa $_{°C}$]	Sättigungs-konzentration [ng/m³ $_{°C}$]	Hydrolyse-beständigkeit	Licht-beständigkeit
Naphthalin	218 $_{1013}$	0,04 $_{20}$	$2,1*10^{8}$ $_{20}$	inert	inert
Acenaphthylen	265 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Acenaphthen	279 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Fluoren	298 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Phenanthren	340 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Anthracen	340 $_{1013}$	0,0013 $_{69}$	$8*10^{6}$ $_{25}$	inert	inert
Fluoranthen	384 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Pyren	393 $_{1013}$	$6,5*10^{-4}$ $_{64}$	$4,7*10^{6}$ $_{64}$	inert	inert
Chrysen	448 $_{1013}$	$1,3*10^{-4}$ $_{78}$	$1*10^{5}$ $_{78}$	inert	inert
Benz[a]anthracen	435 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Benzo[b]fluoranthen	480 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Benzo[k]fluoranthen	481 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Benzo[a]pyren	496 $_{1013}$	$7,3*10^{-9}$ $_{20}$	80 $_{20}$	inert	inert

Tab. 22: Stoffdatentabelle PAK (Fortsetzung)

Substanz	Siedepunkt [°C $_{hPa}$]	Dampfdruck [hPa $_{°C}$]	Sättigungs-konzentration [ng/m³ $_{°C}$]	Hydrolyse-beständigkeit	Licht-beständigkeit
Indeno[1,2,3-cd]pyren	534 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Dibenz[a,h]anthracen	535 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert
Benzo[ghi]perylen	542 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert

Quelle Siedepunkte: [ZWIENER, 1997]
Quelle Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen: [AUER CD 1998]
k.A.: keine Angabe

Tab. 23: Stoffdatentabelle PCN

Substanz	Siedepunkt [°C $_{hPa}$]	Dampfdruck [hPa $_{°C}$]	Sättigungs-konzentration [ng/m³ $_{°C}$]	Hydrolyse-beständigkeit	Licht-beständigkeit
1-Chlornaphthalin	256 $_{1013}$	1,3 $_{81}$	$7{,}2*10^{9}$ $_{81}$	inert	inert
Dichlornaphthaline	280-300$_{1013}$	~0,05 $_{20}$	k.A.	inert	inert
Trichlornaphthaline	~310 $_{1013}$	$1{,}3*10^{-3}$ $_{20}$	$1{,}3*10^{7}$ $_{20}$	inert	inert
Octachlornaphthalin	440 $_{1013}$	k.A.	k.A.	inert	inert

Quelle Siedepunkte: [ZWIENER, 1997]
Quelle Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen: [AUER CD 1998]
k.A.: keine Angabe

Tab. 24: Stoffdatentabelle Phthalate

Substanz	Siedepunkt [°C $_{hPa}$]	Dampfdruck [hPa $_{°C}$]	Sättigungs-konzentration [ng/m³ $_{°C}$]	Hydrolyse-beständigkeit	Licht-beständigkeit
DMP	282-284$_{1013}$	$2{,}4*10^{-3}$ $_{20}$	$1{,}9*10^{7}$ $_{20}$	labil $_{Alkalien}$	inert
DEP	294-296$_{1013}$	$4{,}4*10^{-4}$ $_{20}$	$4*10^{6}$ $_{20}$	labil $_{Alkalien}$	inert
DBP	152-155$_{1,3}$	$2*10^{-5}$ $_{20}$	$2{,}3*10^{5}$ $_{20}$	labil $_{Alkalien}$	inert
DEHP	386$_{1013}$	$6*10^{-8}$ $_{20}$	$1*10^{3}$ $_{20}$	labil $_{Alkalien}$	inert

Quelle Siedepunkte: [FLUKA-LABORCHEMIKALIEN, KATALOG 2002]
Quelle Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen: [AUER CD 1998]

Tab. 25: Stoffdatentabelle SBM-Wirkstoffe

Substanz	Siedepunkt [°C $_{hPa}$]	Dampfdruck [hPa $_{°C}$]	Sättigungs-konzentration [ng/m³ $_{°C}$]	Hydrolyse-beständigkeit	Licht-beständigkeit
4,4´-DDT	k.A.	$2{,}5*10^{-7}$ $_{20}$	3.600 $_{20}$	inert	inert
4,4´-DDE	k.A.	$9{,}9*10^{-6}$ $_{20}$	130.000 $_{20}$	inert	inert
Chlorpyrifos-ethyl	Zersetzung	$2*10^{-6}$ $_{20}$	30.000 $_{25}$	labil	inert
Piperonylbutoxid	180 $_{1,3}^{x}$	$1{,}2*10^{-6}$ $_{20}^{x}$	k.A.	inert	inert
Pyrethrum	170-200 $_{1,3}^{x}$	k.A.	k.A.	labil	labil
Permethrin	200 $_{0,01}$	$4{,}5*10^{-7}$ $_{25}$	7000 $_{25}$	labil	inert

Quelle Siedepunkte: [ZWIENER, 1997, PESTICIDE MANUAL(^{x}) 1990]
Quelle Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen: [AUER CD 1998, PESTICIDE MANUAL(^{x}) 1990]
k.A.: keine Angabe

Bei den Angaben für die Sättigungskonzentrationen fällt auf, dass diese Werte - auch bei den staubgebundenen Substanzen - meist erheblich die in Raumluftproben ermittelten typischen Werte übersteigen. Möglicherweise wurden hier die Sättigungskonzentrationen aus thermodynamischen Daten berechnet oder in staubfreien Versuchsanordnungen bestimmt, so dass keine Anlagerung der Substanzen an Partikel erfolgen konnte.

Umgekehrt darf aus einer hohen Sättigungskonzentration nicht der Rückschluss gezogen werden, dass die betreffende Substanz vollständig in der Gasphase vorliegt, wenn eine ermittelte Raumluftkonzentration unterhalb der Sättigungskonzentration liegt.

Unter normalen Innenraumbedingungen, d.h. in der sicheren Gegenwart von Schwebstaubpartikeln, befinden sich die Substanzen immer in Gleichgewichten zwischen Dampf- und Staubphase bzw. zwischen Dampfphase und der Oberfläche eines Material (a. Abschnitt 3.1)

Die Sättigungskonzentrationen bzw. auch die Dampfdrücke eignen sich lediglich für einen qualitativen Vergleich der Flüchtigkeiten verschiedener Substanzen.

Bei der üblicherweise durchgeführten Bestimmung mittel- und schwerflüchtiger Substanzen in Raumluft mit kombinierten Probenahmesystemen (a. Abschnitt 3.1) und gemeinsamer Analyse von Filtern und Adsorbenzien ist die Verteilung der Substanzen zwischen Fest- und Dampfphase ohnehin nebensächlich.

9.3 Ausgewählte Massenspektren

Im folgenden werden Chromatogrammausschnitte typischer Substanzen und die dazu gehörenden Massenspektren im SIM-Modus, bestehend aus jeweils den drei wichtigsten Massen, dargestellt. Die Möglichkeit, Verbindungen mit nahezu identischen Retentionszeiten zu trennen, wenn sich ihre Massen unterscheiden, wird hier veranschaulicht. Hierauf beruht auch die nur am GC-MS durchführbare Analyse beliebiger Substanzen mit ihren isotopenmarkierten Pendants.

Beispiel: PCB

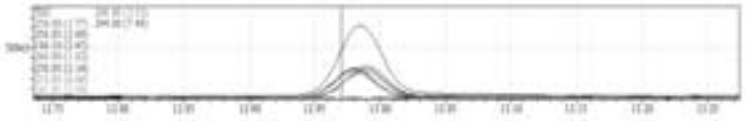


Abb. 55: Teilchromatogramm 13C-PCB 28 (links) und PCB 28 (rechts)

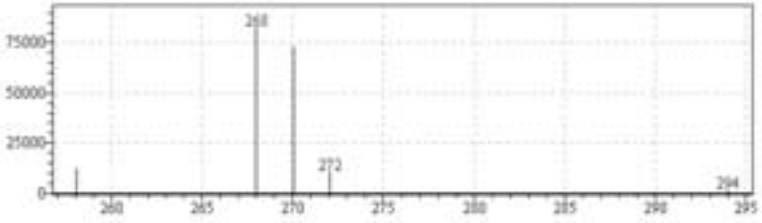


Abb. 56: Massenspektrum von 13C-PCB 28 (Massen: 268, 270 und 272)

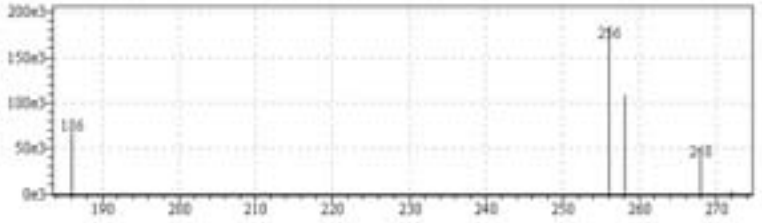


Abb. 57: Massenspektrum von PCB 28 (Massen: 256, 258 und 186)

Die Masse 258 im Spektrum des ^{13}C-PCB 28 stammt aus dem überlappenden PCB 28, dessen Spektrum aufgrund der fast identischen Retentionszeiten nicht vollständig von dem des ^{13}C-PCB 28 subtrahiert werden konnte.

Beispiel: PAK

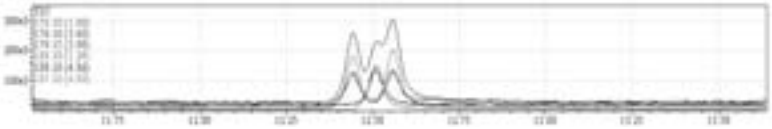


Abb. 58: Teilchromatogr. Phenanthren (links), Anthracen-d10 (Mitte) und Anthracen (rechts)

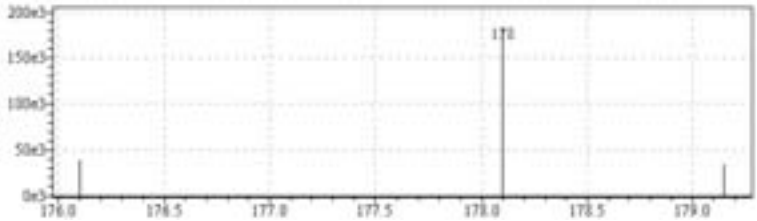


Abb. 59: Massenspektren der Isomeren Phenanthren und Anthracen

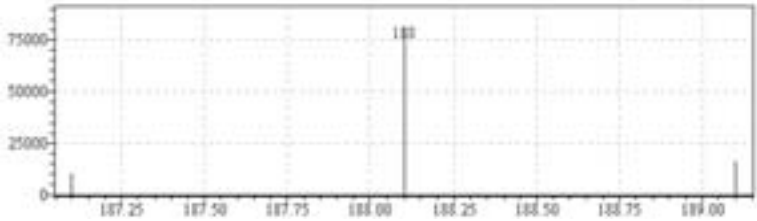


Abb. 60: Massenspektrum von Anthracen-d10

Beispiel: Schädlingsbekämpfungsmittel

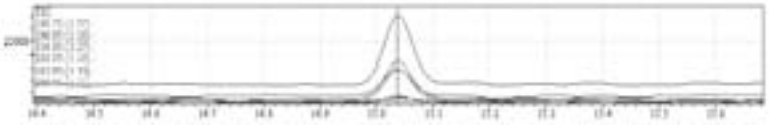


Abb. 61: Teilchromatogramm Chlorpyrifos-ethyl

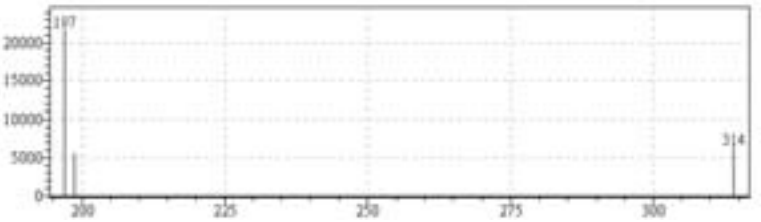


Abb. 62: Massenspektrum Chlorpyrifos-ethyl

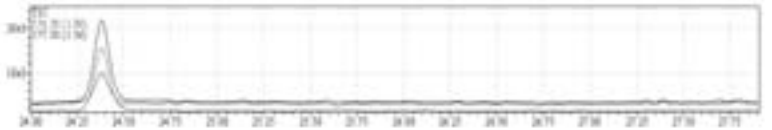


Abb. 63: Teilchromatogramm PBO

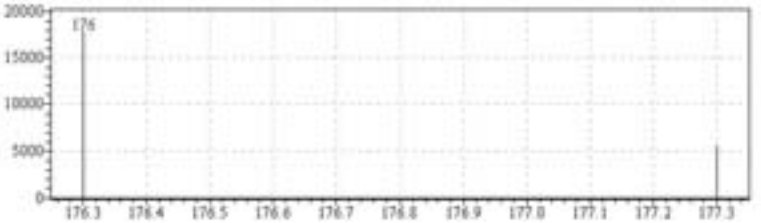


Abb. 64: Massenspektrum PBO (hat nur zwei signifikante, charakteristische Massen)

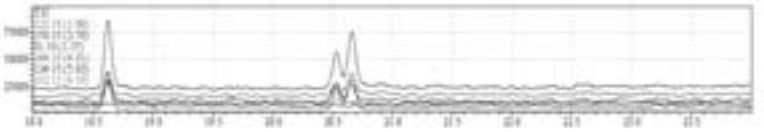


Abb. 65: Teilchromatogramm Pyrethrum (Chrysanthemumsäureester-Gruppe) Cinerin I (links), Jasmolin I (Mitte), Pyrethrin I (rechts)

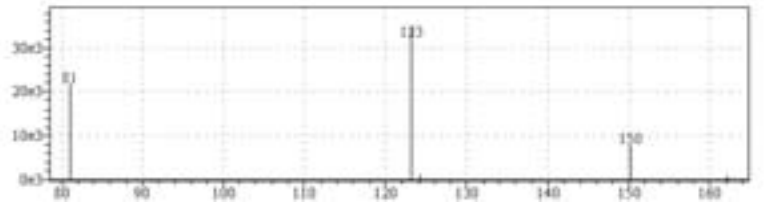


Abb. 66: Massenspektrum Pyrethrum: Cinerin I

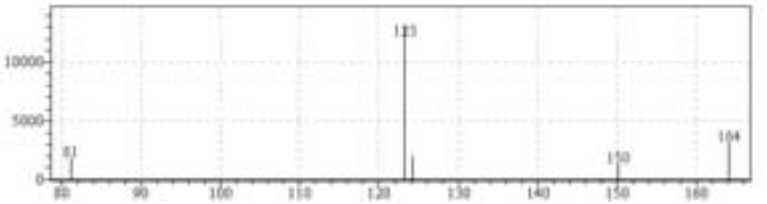


Abb. 67: Massenspektrum Pyrethrum: Jasmolin I

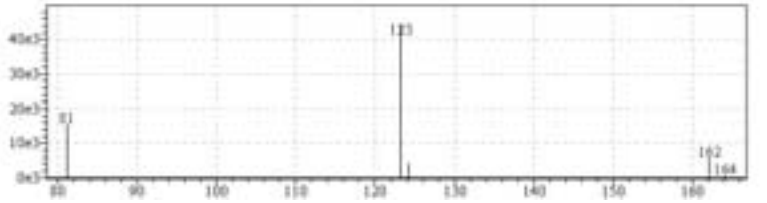


Abb. 68: Massenspektrum Pyrethrum: Pyrethrin I

Die drei Chrysanthemumsäureester Cinerin I, Jasmolin I und Pyrethrin I sind gute Beispiele für Verbindungen mit unterschiedlicher Strukturformel, aber ähnlichem Fragmentierungsverhalten. Alle weisen die Massen m/z = 81 und m/z = 123 auf, d.h. ihre Massenspuren sind untereinander nicht charakteristisch.

Daher sind hier als weitere Kriterien zur Substanzidentifizierung - wie auch bei den isomeren und damit am niedrig auflösenden MS „massengleichen“ PCB- und PAK-Kongeneren - die Retentionszeiten bzw. auch das Peakprofil der drei Substanzen im Chromatogramm heranzuziehen.

Ähnliches gilt auch für die anderen drei Bestandteile des Pyrethrums; dies sind die Pyrethrinsäureester Cinerin II, Jasmolin II und Pyrethrin II.

9.4 Ausgewählte Chromatogramme

Im folgenden werden Beispiele von Chromatogrammen ausgewählter Proben(-arten) und Standardlösungen gezeigt. Im Fall der Kongenerengruppen PAK und PCB sind die Unterschiede bei den Substanzprofilen in den Chromatogrammen deutlich erkennbar.

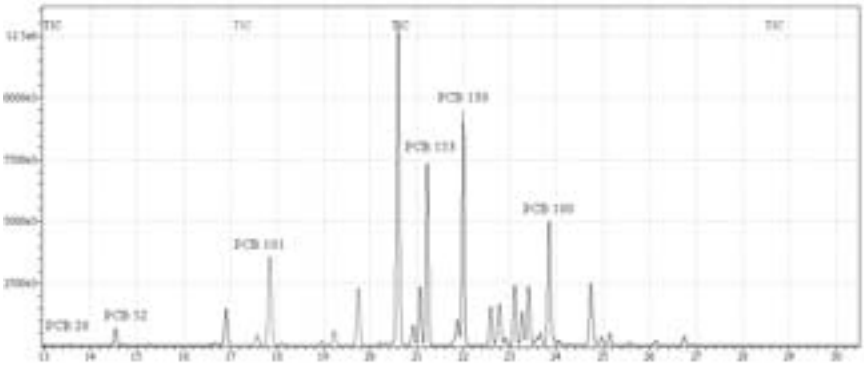


Abb. 69: GC-MS-Chromatogramm eines 1:100 verdünnten Extrakts einer Akustikplatte

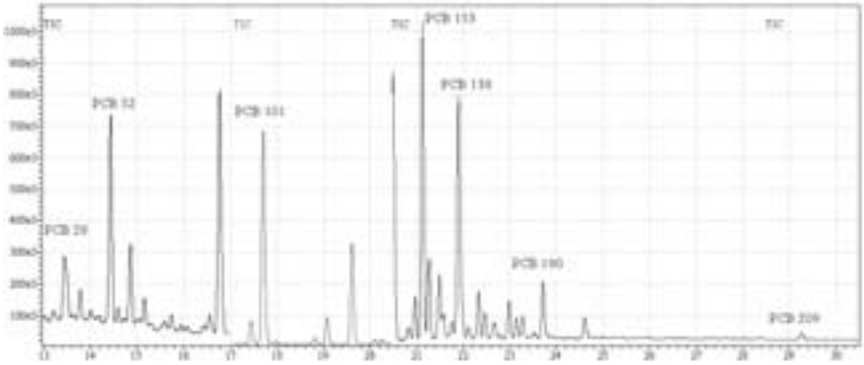


Abb. 70: GC-MS-Chromatogramm eines 1:10 verdünnten Extrakts einer Fugendichtmasse

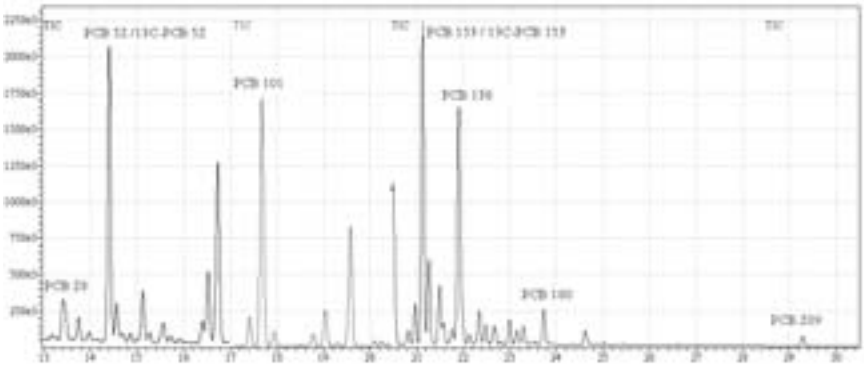


Abb. 71: GC-MS-Chromatogramm einer durch eine Dichtmasse stark belasteten Luftprobe

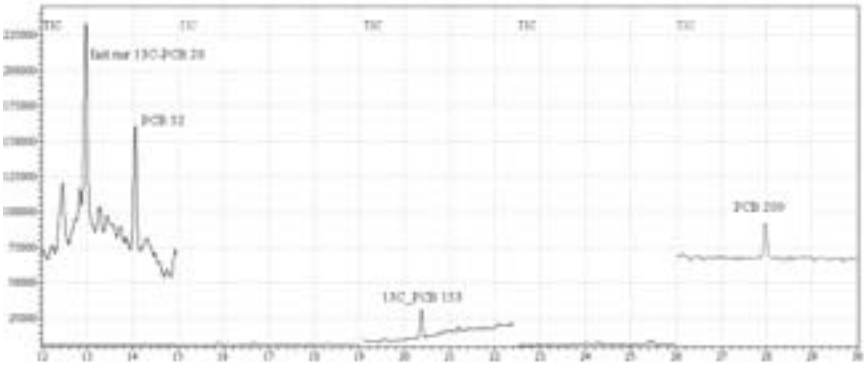


Abb. 72: GC-MS-Chromatogramm einer nur sehr gering belasteten Luftprobe
(mit ^{13}C-PCB 28 als neuem 1. internem Standard)

Das z.T. „unterbrochene“ Erscheinungsbild der Chromatogramme beruht auf der Aufnahme im SIM-Modus, wobei durch das Umschalten zwischen den Fenstern mit unterschiedlichen gescannten Einzelmassen unterschiedliche absolute Basislinienhöhen entstehen.

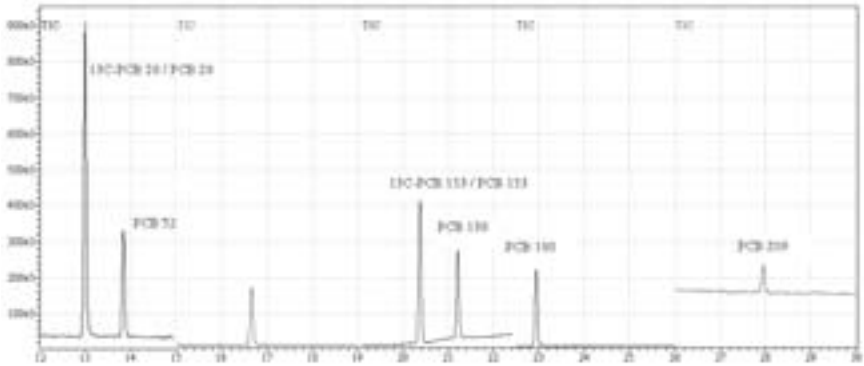


Abb. 73: GC-MS-Chromatogramm einer PCB-Standardlösung (externer Standard)

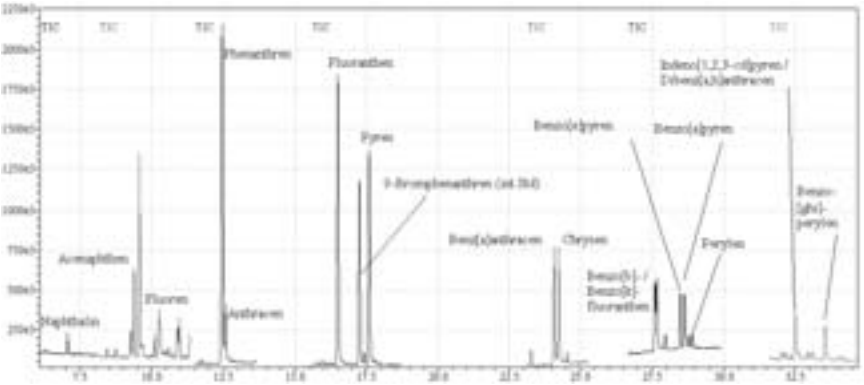


Abb. 74: GC-MS-Chromatogramm eines Steinkohlenteerkleber-Extrakts (PAK)

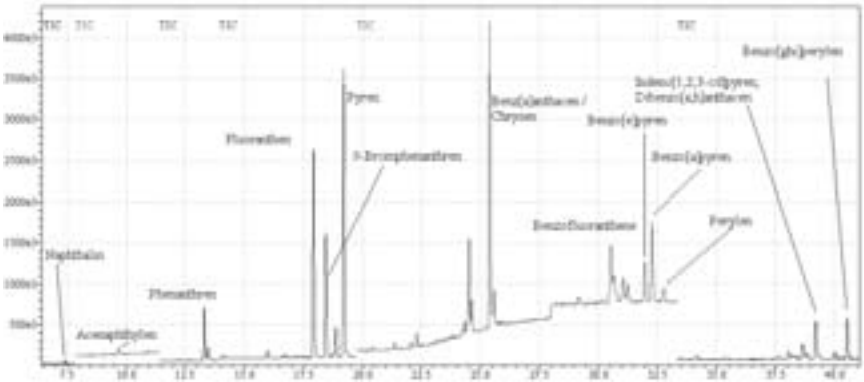


Abb. 75: GC-MS-Chromatogramm eines 1:10 verdünnten Ruß-Extrakts

(gelaufen auf älterem GC-MS-Gerät mit anderem Programm, Datei in neues Format konvertiert)

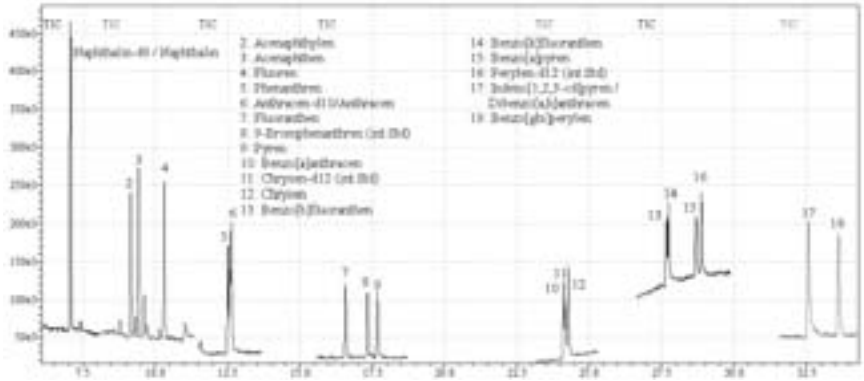


Abb. 76: GC-MS-Chromatogramm einer PAK-Standardlösung (externer Standard)

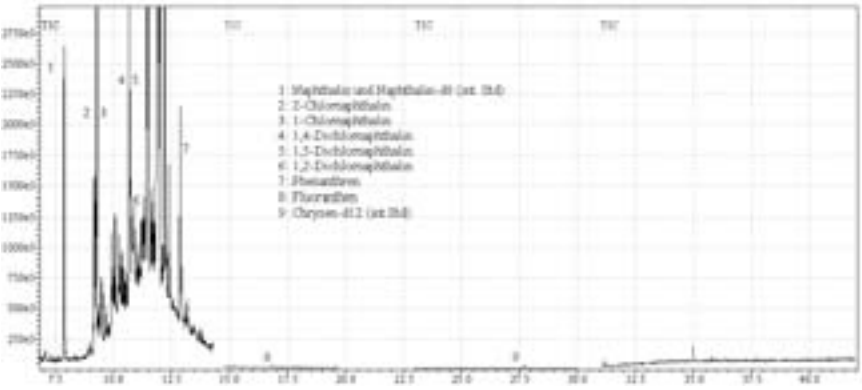


Abb. 77: GC-MS-Chromatogramm eines Extrakts einer Chlornaphthalin-Raumluftprobe
(enthält außerdem eine geringfügige PAK-Belastung)

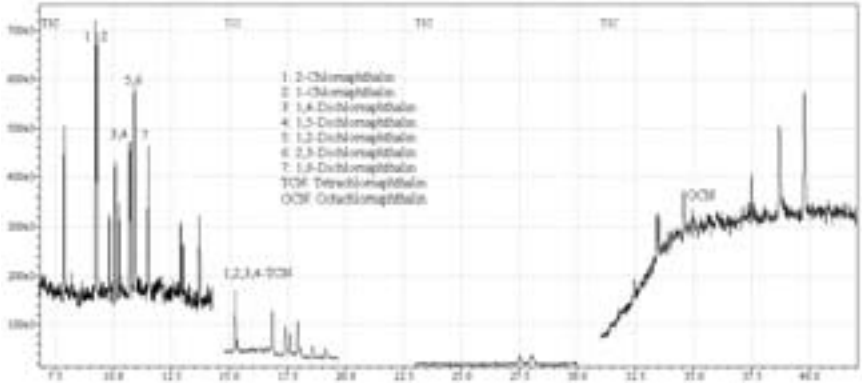


Abb. 78: GC-MS-Chromatogramm einer Standardlösung für ausgewählte Chlornaphthaline
(Mono-, Dichlornaphthaline, 1,2,3,4-TCN und Octachlornaphthalin, außerdem einige ausgewählte Organochlorpestizide (nicht markierte Peaks))

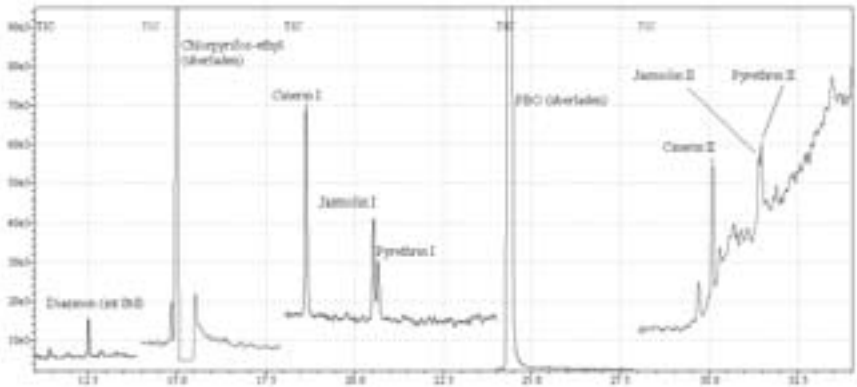


Abb. 79: GC-MS-Chromatogramm eines verdünnten Extrakts einer Insektenspray-Wischprobe

(Chlorpyriphos und PBO sind am GC-MS wesentlich empfindlicher als Pyrethrum, Pyrethrum besteht aus Cinerin I/II, Jasmolin I/II und Pyrethrin I/II)

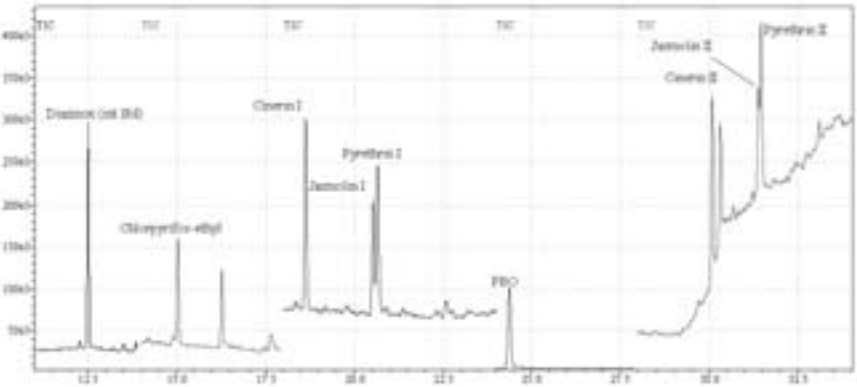


Abb. 80: GC-MS-Chromatogramm einer Standardlösung für Chlorpyrifos, PBO und Pyrethrum

(Pyrethrum besteht aus Cinerin I/II, Jasmolin I/II und Pyrethrin I/II)

Das **BREMER UMWELTINSTITUT** arbeitet seit mehreren Jahren

- überregional auf dem Gebiet der Umweltforschung, insbesondere dem der Spurenanalytik von Umweltschadstoffen, wie z.B. Holzschutzmittelwirkstoffe, Luftschadstoffe, Schwermetalle und Halogenwasserstoffe.

- Die MitarbeiterInnen des **BREMER UMWELTINSTITUTS** kommen aus den Bereichen Chemie, Biologie, Toxikologie und Umwelttechnik.

- Das **BREMER UMWELTINSTITUT** arbeitet schwerpunktmäßig an folgenden Problembereichen:

  Schadstoffe in Innenräumen wie Holzschutzmittel, Formaldehyd, Lösemittel, Kunststoffmonomere, Weichmacher, Flammschutzmittel, Pyrethroide, Pestizidrückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln, PCB, PAK, Asbest...

  Schadstoffe in Textilien und Lebensmitteln wie z.B. Organochlor- und Organophosphorpestizide, Schwermetalle, aromatische Amine u.v.m.

Das **BREMER UMWELTINSTITUT** führt chemische Analysen für den Verbraucher durch und berät bei Problemen mit Umweltschadstoffen. Ferner werden Vorträge (auch im Rahmen der Erwachsenenbildung) angeboten.

Das **BREMER UMWELTINSTITUT** ist Mitglied der Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute - AGÖF, im Bundesverband der Bürgerinitiativen Umweltschutz - BBU, im Deutschen Verbraucherschutzbund - DVS, im Pestizid Aktions Netzwerk - PAN.

Die Untersuchungen des **BREMER UMWELTINSTITUTS** werden nicht nur in den wissenschaftlichen Zeitschriften, sondern auch in der Tagespresse veröffentlicht. Wir halten dies für eine Möglichkeit, das Bewusstsein der Öffentlichkeit für die zunehmende Belastung von Mensch und Umwelt mit Schadstoffen zu vertiefen.

Weiterhin publiziert das **BREMER UMWELTINSTITUT** seine Erkenntnisse in zwei eigenen Veröffentlichungsreihen. Die in der „Bremer Reihe Umwelt und Arbeit“ erscheinenden Broschüren erklären wissenschaftliche Zusammenhänge in einfacher Sprache, um auch interessierten Laien schwierige Themen des Umweltschutzes nahe zu bringen. Die Reihe „Umweltwissenschaften“ setzt sich aus wissenschaftlichen Fachveröffentlichungen der Forschungsarbeiten des **BREMER UMWELTINSTITUTS** zusammen.

Das **BREMER UMWELTINSTITUT** ist ein staatlich und parteilich unabhängiges Institut.

BREMER UMWELTINSTITUT e.V.
Fahrenheitstraße 1
28359 Bremen
Tel.: 0421 76078
Fax: 0421 71404
email: mail@bremer-umweltinstitut.de

Folgende Dissertationen sind bereits in der „Reihe Umweltwissenschaften“ des **BREMER UMWELTINSTITUTS** erschienen:

1. Uwe Meierhenrich (1997)
   Nachweis und Toxikologie pyrethroider Verbindungen – Untersuchungen für die Matrices Teppichfaser, Hausstaub, Raumluft und Urin
   ISBN 3-9803930-3-8

2. Ulrike Thurmann (1999)
   Erfassung und umwelttoxikologische Bewertung von ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffen
   ISBN 3-9803930-4-6

Die Dissertationen sind direkt beim Bremer Umweltinstitut e.V. (Adresse s.o.) zu beziehen.