

Abteilung Organische Chemie  
Dezember 2001

AUSZUG AUS DEM  
UNTERSUCHUNGSBERICHT  
NR. 840'516

*Bezugsquelle: Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Abteilung Organische Chemie, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf*

Projekt "PCB-haltige Fugendichtungen"

Messung coplanarer polychlorierter  
Biphenyle (PCB) in Innenraumluft  
Qualitätssicherung der chemischen  
Analytik von PCB in Fugendichtungen

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)  
und des Bundesamtes für Gesundheit (BAG)

Autor: Martin Kohler

## Projektbeteiligte

Leitung Arbeiten EMPA

*Dr. Martin Kohler*

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft

Abteilung Stoffe, Boden, Biotechnologie

- Projektbegleitung

*PD Dr. Georg Karlaganis*

*Dr. Christoph Rentsch*

Bundesamt für Gesundheit

Abteilung Chemikalien

- Projektbegleitung und Beratung

*Dr. Eva Reinhard*

*Roger Waeber*

EMPA Dübendorf

Abteilung Organische Chemie

- Analytik und Methodenentwicklung coplanare PCB

- Probenahme und Innenraumluftmessungen PCB

- Beratung Toxikologie und Analytik

- Datenauswertung und Schlussbericht

*Dr. Max Wolfensberger*

*Markus Zennegg*

*Cornelia Seiler*

*Dr. Peter Schmid*

*Dr. Martin Kohler*

Projektgruppe "PCB-haltige Fugendichtungen"

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft

Bundesamt für Gesundheit

Amt für Umweltschutz und Energie, Liestal (Projektleitung)

Amt für Umweltschutz und Energie, Liestal

Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL), Zürich

Amt für Hochbauten der Stadt Zürich

EMPA Dübendorf

*Dr. Christoph Rentsch*

*Roger Waeber*

*Dr. Josef Tremp*

*Lukas Wegmann*

*Dr. Alois Villiger*

*Dr. Heinrich Gugerli*

*Dr. Martin Kohler*

# Inhaltsverzeichnis (Originalfassung)

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>11</b> |
| 1.1      | <i>Ausgangslage</i>   | 11        |
| 1.2      | <i>Ziele</i>  | 11        |
| 1.3      | <i>Partner</i>  | 12        |
| 1.4      | <i>Umsetzung der Ergebnisse</i>   | 12        |
| <b>2</b> | <b>Allgemeines zum Thema PCB in Innenraumluft</b>   | <b>13</b> |
| 2.1      | <i>Einleitung</i>   | 13        |
| 2.2      | <i>Ursachen der PCB-Belastung von Innenraumluft</i>                                       | 13        |
| 2.3      | <i>Indikatorkongenere - PCB-Gesamtgehalt</i>  | 13        |
| 2.4      | <i>Richtwert für die PCB-Belastung in Innenräumen - Indikatorkongenere</i>                | 14        |
| 2.5      | <i>Coplanare (dioxin-ähnliche) PCB Kongenere</i>  | 14        |
| <b>3</b> | <b>Resultate und Diskussion</b>   | <b>17</b> |
| 3.1      | <i>Überblick der durchgeführten Messungen</i>   | 17        |
| 3.2      | <i>Kriterien zur Beurteilung der Qualität der Messungen</i>                               | 17        |
| 3.3      | <i>Coplanare PCB in Innenraumluft - Messresultate</i>                                     | 21        |
| 3.4      | <i>Provisorische Beurteilung der Belastung durch coplanaren PCB aus der Innenraumluft</i> | 24        |
| 3.5      | <i>Messunsicherheit</i>   | 25        |
| 3.6      | <i>Vergleich mit Literaturdaten</i>   | 26        |
| 3.7      | <i>Zusammenhang PCB-Kongenerenverteilung Fugendichtung und Innenraumluft</i>              | 28        |
| 3.8      | <i>Schlussfolgerungen - coplanare PCB in Innenraumluft</i>                                | 29        |
| <b>4</b> | <b>Standard Operating Procedure zur Bestimmung von PCB in Innenraumluft</b>               | <b>31</b> |
| 4.1      | <i>Allgemeines</i>  | 31        |
| 4.2      | <i>Prinzip der Methode</i>  | 32        |
| 4.3      | <i>Vorbereitung der Messung - Ort, Zeitpunkt, Klima und Nutzungsbedingungen</i>           | 32        |
| 4.4      | <i>Probenahme Innenraumluft</i>   | 33        |
| 4.5      | <i>Gaschromatographie</i>   | 33        |
| 4.6      | <i>Massenspektrometrie</i>  | 33        |
| 4.7      | <i>Referenzmaterialien</i>  | 34        |
| 4.8      | <i>Analytik</i>   | 35        |
| 4.9      | <i>Messung und Auswertung</i>   | 36        |
| 4.10     | <i>Chromatogramme</i>   | 37        |
| 4.11     | <i>Bestimmung des PCB Gesamtgehaltes pro Kubikmeter Luft (Indikatorkongenere)</i>         | 39        |
| 4.12     | <i>Berechnung des PCB Gesamtgehaltes pro Kubikmeter Luft (coplanare Kongenere)</i>        | 39        |
| 4.13     | <i>Validierung</i>  | 40        |
| 4.14     | <i>Messunsicherheit</i>   | 42        |
| 4.15     | <i>Abkürzungen</i>  | 42        |
| <b>5</b> | <b>Qualitätssicherung der Analytik von PCB in Fugendichtungen</b>                         | <b>43</b> |
| 5.1      | <i>Allgemeines</i>  | 43        |
| 5.2      | <i>Hintergrund und Zielsetzung</i>  | 43        |
| 5.3      | <i>Zielsetzung</i>  | 43        |
| 5.4      | <i>Umsetzung</i>  | 43        |
| 5.5      | <i>Verfahren</i>  | 44        |
| 5.6      | <i>Auswertung</i>   | 44        |
| 5.7      | <i>Resultate</i>  | 44        |
| 5.8      | <i>Beurteilung der teilnehmenden Laboratorien</i>   | 45        |
| 5.9      | <i>Empfehlungen zur Methodik</i>  | 46        |
| <b>6</b> | <b>Anhang</b>   | <b>47</b> |
| 6.1      | <i>Messung von PCB in der Innenraumluft Informationen und Empfehlungen EMPA/BAG</i>       | 47        |
| 6.2      | <i>Messbedingungen Innenraumluftmessungen</i>   | 50        |
| 6.3      | <i>Daten Innenraumluft Messungen - PCB-Gesamtgehalte</i>                                  | 51        |
| 6.4      | <i>Daten Innenraumluft Messungen - coplanare PCB</i>                                      | 51        |
| 6.5      | <i>Kongenerenverteilung coplanare PCB in Innenraumluft</i>                                | 52        |
| 6.6      | <i>Verteilung Indikatorkongenere in Innenraumluft</i>                                     | 53        |
| 6.7      | <i>Toxizitätsäquivalenzfaktoren</i>   | 56        |
| 6.8      | <i>Probenahmeformular "Fugendichtungen"</i>   | 58        |
| 6.9      | <i>Liste der Teilnehmer des Ringversuches "PCB in Fugendichtungen"</i>                    | 60        |
| <b>7</b> | <b>Literatur</b>  | <b>61</b> |

## Zusammenfassung

Als Folge der Entdeckung von PCB-haltigen Fugendichtungsmassen in verschiedenen öffentlichen Schulen in der Schweiz wurden Daten zur Konzentration von dioxin-ähnlichen PCB zur toxikologischen Risikoabschätzung und zur Festlegung einer tolerierbaren PCB Konzentration in Innenraumlufte benötigt. Zu diesem Zweck wurde durch die EMPA eine validierte Messmethode entwickelt und Konzentrationen von dioxin-ähnlichen PCB für verschiedene Gebäude bestimmt. Die erreichten Nachweisgrenzen für coplanare PCB liegen weit unter den bisher publizierten Werten. Bei einem PCB-Gesamtgehalt von 6000 ng/m<sup>3</sup> (provisorischer Richtwert der Projektgruppe) beträgt die geschätzte tägliche Aufnahme rund 0.6 pg TEQ/kg Körpergewicht. Dies ist rund die Hälfte der empfohlenen tolerierbaren täglichen Aufnahme von 1 pg TEQ/kg Körpergewicht (WHO 1997). Die Qualitätssicherung der PCB-Analyse in Fugendichtungen wurde durch einen Ringversuch mit 17 Laboratorien implementiert, die mit der Bestimmung von PCB in Fugendichtungen in Gebäuden in der ganzen Schweiz beauftragt waren.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind toxisch, schwer abbaubar und reichern sich in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen an. PCB gehören zu den vom Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) bezeichneten 12 persistenten organischen Schadstoffen (POP). PCB wurden in dielektrischen Flüssigkeiten, Hydraulikflüssigkeiten, Wärmetransferflüssigkeiten, Weichmachern, Farben und Dichtungsmassen weitverbreitet eingesetzt. Im Jahre 1929 wurden PCB erstmals kommerziell hergestellt. Der Gebrauch von PCB in offenen Systemen wurde 1972 verboten, gefolgt von einem kompletten Verbot im Jahre 1986. Auch heute noch werden PCB aus der Technosphäre in die Umwelt freigesetzt. Von 209 PCB Isomeren (Kongenere) können rund 150 in technischen Mischungen nachgewiesen werden. Dioxin-ähnliche coplanare PCB kommen nur im Spurenbereich vor, und deren zuverlässige Bestimmung übersteigt in der Regel die Möglichkeiten der Routineanalytik. Coplanare PCB haben, bedingt durch ihre planare Struktur, ähnliche Wirkungen wie die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und -furane. Als Folge der Entdeckung von PCB-haltigen Fugendichtungsmassen mit PCB-Gehalten über 30% in verschiedenen öffentlichen Schulen in der Schweiz wurde vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) eine nationale Arbeitsgruppe mit Vertretern von Kantonen und Städten, des Bundesamtes für Gesundheit (BAG) und der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) gebildet, um die unterschiedlichen Aspekte dieses Problems (Innenraumluftekontamination, gesetzliche und gesundheitliche Aspekte und praktische Empfehlungen zur Sanierung von Gebäuden) anzugehen.

Die Gewinnung von Daten zur Konzentration von dioxin-ähnlichen PCB war eine unabdingbare Voraussetzung für eine toxikologische Risikoabschätzung und zur Festlegung einer tolerierbaren PCB-Konzentration in Innenraumlufte, wie sie von Behörden und Immobilienbesitzern dringend benötigt wird. Aufgabe der EMPA war es, Konzentrationen von dioxin-ähnlichen PCB in Innenraumlufte in ausgewählten Gebäuden, welche PCB-haltige Fugendichtungen enthalten, zu bestimmen. Da im Verlauf dieses Projektes hunderte von Proben von Fugendichtungen in etlichen Laboratorien in der ganzen Schweiz zu untersuchen waren, und da kaum Erfahrung in der Analytik von PCB in Fugendichtungen vorhanden war, wurde die EMPA angefragt, auch die Aspekte der Qualitätssicherung der PCB-Analytik in Fugendichtungen zu bearbeiten.

Eine Methode zur Bestimmung von dioxin-ähnlichen PCB in Innenraumlufte auf der Basis von Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie mit isotoopenmarkierten internen Standards (Isotoopenverdünnung) wurde entwickelt und validiert. Nachweisgrenzen für coplanare PCB weit unter den bisher publizierten Werten wurden erreicht (sub pg/m<sup>3</sup> Bereich). In der Folge wurden dioxin-ähnliche PCB in rund 30 Luftproben analysiert und ausgewertet.

Zusätzlich wurden routinemässig in weit über 100 Proben PCB-Gesamtgehalte in Innenraumluft für verschiedene Kunden bestimmt. Die Aktivitäten im Bereich Qualitätssicherung wurden im Rahmen der Organisation eines Ringversuches, an dem 17 Laboratorien die gesamtschweizerisch im Bereich der PCB-Bestimmung in Fugendichtungen tätig sind, durchgeführt. Zum Informationsaustausch wurde an der EMPA ein Startup-Meeting mit Vertretern dieser Laboratorien durchgeführt.

In Gegenwart von PCB-haltigen Fugendichtungen wurden Innenraumluftkonzentrationen zwischen  $100 \text{ ng/m}^3$  und mehreren  $1000 \text{ ng/m}^3$  gemessen. Die Innenraumluftkonzentrationen der dioxin-ähnlichen coplanaren PCB liegen zwei Grössenordnungen unter dem jeweiligen PCB-Gesamtgehalt. Die höchsten in Toxizitätsäquivalenten (TEQ) ausgedrückten Konzentrationen an coplanaren PCB wurden für die Kongenere PCB 105, 118 und 126 gefunden. Bezogen auf eine PCB-Gesamtkonzentration von  $1000 \text{ ng/m}^3$  wurden Innenraumluftkonzentrationen coplanarer PCB zwischen  $0.28$  und  $1.3 \text{ pg TEQ/m}^3$  ermittelt. Gestützt auf diese Werte kann die tägliche Aufnahme von dioxin-ähnlichen PCB über die Innenraumluft abgeschätzt und mit der von der WHO empfohlenen tolerierbaren Aufnahme ( $1 - 4 \text{ pg TEQ pro kg Körpergewicht und Tag}$ ) verglichen werden. Bei einem PCB-Gesamtgehalt von  $6000 \text{ ng/m}^3$  (provisorischer Richtwert der Projektgruppe) beträgt die geschätzte tägliche Aufnahme rund  $0.6 \text{ pg TEQ/kg Körpergewicht}$ . Dies ist rund die Hälfte der von der WHO empfohlenen tolerierbaren täglichen Aufnahme von  $1 \text{ pg TEQ pro kg Körpergewicht}$ .

Die Ergebnisse aus diesem Projekt wurden auf verschiedene Art implementiert. Die Aktivitäten im Bereich Qualitätssicherung führten zu allgemeinen Empfehlungen zur Bestimmung von PCB in Fugendichtungen. Als Folge der Resultate des Ringversuches mussten mehrere Laboratorien ihre analytischen Verfahren überprüfen. Empfehlungen zur Bestimmung von PCB in Innenraumluft wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Gesundheit erarbeitet und im Internet publiziert. Aktuelle Information aus dem Projekt wurde durch das Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, durch verschiedene Artikel in der Tagespresse und durch einen Beitrag im Nachrichtenmagazin "10 vor 10" des Schweizer Fernsehens kommuniziert. Eine wissenschaftliche Publikation ist gegenwärtig in Arbeit.

Dieses Projekt wurde vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft und vom Bundesamt für Gesundheit finanziell unterstützt.

## Résumé

La découverte de joints en mastic contenant des PCB, dans différentes écoles publiques en Suisse, a nécessité la récolte de données sur les concentrations de PCB coplanaires analogues à la dioxine atteintes afin de pouvoir estimer d'une part les risques toxicologiques et déterminer d'autre part une valeur limite de concentration tolérable dans l'air ambiant des locaux des immeubles. L'EMPA a développé à cette fin une méthode de mesure validée et a procédé à des mesures des concentrations de PCB coplanaires dans différents immeubles. Les limites de détection atteintes avec cette méthode pour ces PCB analogues à la dioxine sont notablement inférieures aux valeurs publiées jusqu'ici dans la littérature. Pour une teneur totale en PCB de 6000 ng/m<sup>3</sup> (valeur limite indicative provisoire proposée par le groupe de projet) l'absorption journalière de PCB coplanaires atteint environ 0.6 pg TEQ/kg de masse corporelle. Cette valeur est inférieure de moitié environ à l'absorption journalière tolérable de 1 pg TEQ par kilo de masse corporelle recommandée (OMS 1997). L'assurance de la qualité de l'analyse des PCB dans les mastics pour joints a été réalisée au travers d'essais interlaboratoires réunissant 17 laboratoires de toute la Suisse qui avaient été chargés de la détermination des PCB dans le mastic de joints d'immeubles.

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des substances toxiques, difficilement dégradables et qui s'accumulent dans les écosystèmes aquatiques et terrestres. Les PCB font parties des 12 polluants considérés comme persistants dans le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (UNEP). Les PCB étaient utilisés dans les liquides diélectriques, les huiles hydrauliques, les liquides caloporteurs, les plastifiants, les peintures et les mastics. Le début de leur fabrication à l'échelle industrielle remonte à 1929. L'utilisation des PCB dans les systèmes ouverts a été interdite en 1974 et leur interdiction totale a été décrétée en 1986. Aujourd'hui encore des PCB provenant de la technosphère sont libérés dans l'environnement. Parmi les 209 isomères du PCB (congénères) près de 150 sont décelables dans des mélanges techniques. Les PCB coplanaires, qui présentent des similitudes avec les dioxines, n'apparaissent qu'en traces et leur détermination fiable dépasse en règle générale les possibilités de l'analyse de routine. Les PCB coplanaires, de par leur structure plane, ont des effets sur la santé semblables à ceux des dibenzo-*p*-dioxines et des dibenzofurannes polychlorés. Suite à la découverte de mastics pour joints présentant des teneurs en PCB dépassant les 30% dans différentes écoles publiques de Suisse, l'Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEFP) a créé un groupe de travail national réunissant des représentants des cantons, des villes, de l'Office fédéral de la santé publique et du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche qui a été chargé d'étudier les différents aspects de ce problème (contamination de l'air ambiant des immeubles, aspects juridiques, santé publique) et d'émettre des recommandations pour l'assainissement de ces immeubles.

Il était absolument nécessaire de réunir des informations sur les concentrations de PCB coplanaires atteintes afin de pouvoir procéder à une estimation des risques pour la santé et à la détermination de la concentration de PCB tolérable dans l'air ambiant intérieur dont avaient besoin d'urgences les autorités et les propriétaires des immeubles concernés. Dans ce groupe de travail, l'EMPA a été chargée de déterminer les concentrations de PCB coplanaires dans l'air ambiant d'immeubles présentant des joints en mastic contenant du PCB. Ce projet impliquant aussi l'analyse de plusieurs centaines d'échantillons de mastic dans un grand nombre de laboratoires répartis dans toute la Suisse qui ne disposaient pratiquement d'aucune expérience dans l'analyse des PCB, l'EMPA a encore été chargée de s'occuper des aspects de l'assurance de la qualité de ces analyses de PCB.

Une méthode de détermination des PCB coplanaires dans l'air ambiant faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse à haute résolution avec

des étalons internes marqués par isotopes (dilution isotopique) a été développée et validée. Les limites de détection des PCB coplanaires atteintes avec cette méthode sont notablement inférieures à celles publiées jusqu'ici dans la littérature (domaine inférieur au  $\text{pg}/\text{m}^3$ ). On a ensuite procédé à l'analyse des teneurs en PCB coplanaires et à l'évaluation d'environ 30 échantillons d'air. A côté de cela on a procédé à plus de 100 analyses de routine de la teneur en PCB totale d'échantillons d'air ambiant d'immeubles pour différents clients. Dans le domaine de l'assurance de la qualité, l'EMPA a assuré l'organisation d'essais interlaboratoires auxquels ont participé 17 laboratoires de toute la Suisse exerçant des activités dans le domaine de la détermination de PCB. Une réunion d'échange d'informations préliminaire a été organisée par l'EMPA avec les représentants de ces laboratoires.

Dans les locaux présentant des joints contenant des PCB, les concentrations en PCB mesurées dans l'air ambiant variaient entre  $100 \text{ ng}/\text{m}^3$  et plusieurs milliers de  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Les concentrations en PCB coplanaires analogues à la dioxine dans l'air ambiant étaient d'un ordre de grandeur 100 fois inférieur à celle des PCB totaux. Les concentrations les plus élevées, exprimées en équivalents de toxicité (TEQ), de PCB coplanaires ont été décelées pour les congénères 105, 118 et 126. Rapportées à une concentration totale de PCB de  $1000 \text{ ng}/\text{m}^3$ , les concentrations de PCB coplanaires dans l'air ambiant mesurées variaient entre 0.28 et  $1.3 \text{ pg TEQ}/\text{m}^3$ . A partir de ces valeurs, il est possible d'estimer l'absorption journalière de ces PCB analogues à la dioxine à partir de l'air ambiant par les personnes exposées pour la comparer avec la valeur de l'absorption tolérable recommandée par l'OMS (1 – 4  $\text{pg TEQ}/\text{kg}$  de masse corporelle et par jour). Pour une concentration en PCB totaux dans l'air ambiant de  $6000 \text{ ng}/\text{m}^3$  (valeur limite provisoire émise par le groupe de projet) l'absorption journalière de PCB coplanaires estimée est de  $0.6 \text{ pg TEQ}/\text{kg}$  de masse corporelle. Cette valeur est environ de moitié inférieure à celle de l'absorption journalière tolérable de  $1 \text{ pg TEQ}/\text{kg}$  de masse corporelle recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS).

Les résultats acquis dans ce projet ont eu diverses retombées. Les activités dans le domaine de l'assurance de la qualité ont abouti à la rédaction de recommandations générales sur la détermination des PCB dans les mastics pour joints. A la suite des essais interlaboratoires, plusieurs laboratoires ont dû procéder à une vérification de leurs méthodes d'analyse. Des recommandations sur la détermination des PCB dans l'air ambiant des locaux ont été établies en étroite collaboration avec l'Office fédéral de la santé publique et publiées sur Internet. Des informations actuelles sur le déroulement du projet ont été diffusées dans la presse quotidienne et dans une émission du magazine d'information "10 vor 10" de la télévision suisse alémanique. Une publication scientifique est en cours de rédaction.

Ce projet a été financé par l'Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage et par l'Office fédéral de la santé publique.

## Summary

**Triggered by the discovery of joint sealings containing polychlorinated biphenyls (PCB) in various Swiss public schools, data on concentrations of dioxin-like (coplanar) PCB in indoor air was needed for toxicological risk assessment and for the definition of a recommended tolerable indoor air PCB concentration. For this purpose, a validated method was developed, and levels of dioxin-like PCB were determined for various buildings. Detection limits for coplanar PCB far below values reported previously were reached. At a total PCB concentration of 6000 ng/m<sup>3</sup> (tentative limit issued by the project group), daily intake is estimated to about 0.6 pg TEQ/kg body weight. This is about half of the recommended tolerable daily intake of 1 pg TEQ/kg body weight (WHO 1997). Quality management of PCB-analysis in sealants was implemented by organizing a round robin with 17 laboratories being in charge of PCB determination in joint sealings in buildings all over Switzerland.**

Polychlorinated biphenyls (PCB) possess toxic properties, resist degradation and accumulate in terrestrial and aquatic ecosystems. PCB belong to the 12 persistent organic pollutants (POP), identified by the United Nations Environment Programme (UNEP). PCB were commonly used in dielectric fluids, hydraulic fluids, heat-transfer fluids, plasticizers, paints and sealants. In 1929, PCB were first produced commercially. After 1972, the use of PCB in open systems was banned, followed by a complete ban in 1986. However, PCB are still being released from the technosphere into the environment, today. From 209 PCB isomers (congeners), about 150 can be detected in technical mixtures. Dioxin-like coplanar PCB are found in trace amounts only and their accurate determination is usually beyond the limits of routine analysis. Coplanar PCB are able to mimic the effects of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and -furans due to their planar structure. Triggered by the discovery of joint sealings containing more than 30% PCB in various public schools, the Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape formed a national working group with members of Swiss cantons and cities, the Swiss Federal Office of Public Health and the Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research in order to assess the various aspects of this problem, such as indoor air contamination, legal and health aspects and practical recommendations on renovation of buildings.

Obtaining data on levels of dioxin-like PCB was imperative for an up to date toxicological risk assessment and for the definition of a recommended tolerable indoor air PCB concentration, urgently requested by authorities and building owners. EMPA was in charge to determine the levels of dioxin-like PCB in indoor air in selected buildings, in which sealants containing PCB were found. Since hundreds of samples of joint sealings were about to be analyzed during the course of this project in many laboratories all over Switzerland, and since virtually no experience in PCB analysis in joint sealings was available, EMPA was asked to implement quality management on PCB determination in sealings, as well.

A method for the determination of dioxin-like PCB in indoor air, based on gas chromatography and high-resolution mass spectrometry with isotopically labeled internal standards (isotope dilution) was developed and validated. Detection limits for coplanar PCB far below values reported previously were reached (sub pg/m<sup>3</sup> range). Subsequently, about 30 air samples were analyzed for their content of dioxin-like PCB and reviewed. Additionally, for far more than 100 samples, total PCB concentrations in indoor air were determined routinely for various customers. Our task in quality management was carried out by organizing a round robin for 17 laboratories being in charge of PCB determination in joint sealings in buildings all over Switzerland. A startup meeting with representatives of these laboratories was held at EMPA in order to foster information exchange.

Total PCB-concentrations in indoor air between 100 ng/m<sup>3</sup> and several 1000 ng/m<sup>3</sup> were found, when sealings containing PCB were present. The indoor air levels of the dioxin-like PCB

congeners are about two orders of magnitude lower than the total PCB content. The highest concentrations of coplanar PCB, expressed in toxicity equivalents (TEQ), were found for PCB 105, 118, and 126. Based on a total PCB concentration of 1000 ng/m<sup>3</sup>, indoor air levels of coplanar PCB between 0.28 and 1.3 pg TEQ/m<sup>3</sup> were measured. Based on these data, the uptake of dioxin-like PCB through indoor air was estimated for a given total PCB concentration and compared to the recommended tolerable intake given by the WHO (1 – 4 pg TEQ/kg body weight per day). For a total PCB concentration of 6000 ng/m<sup>3</sup> (tentative limit issued by the project group), daily intake is estimated to about 0.6 pg TEQ/kg body weight. This is about half of the tolerable daily intake of 1 pg TEQ/kg body weight, recommended by the WHO.

The results of this project were implemented in various ways. The activities in quality management lead to general recommendations on the procedures for analysis of PCB in sealants. Based on the results of the round robin on PCB analysis in sealants, several laboratories had to revise their analytical procedures. Recommendations for the determination of PCB in indoor air were issued in close cooperation with the Swiss Federal Office of Public Health and published on the Internet. Up to date information from the project was communicated by the project team through the Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape, by various articles in the daily press and by a contribution to the TV news magazine "10 vor 10". A scientific paper is currently in preparation.

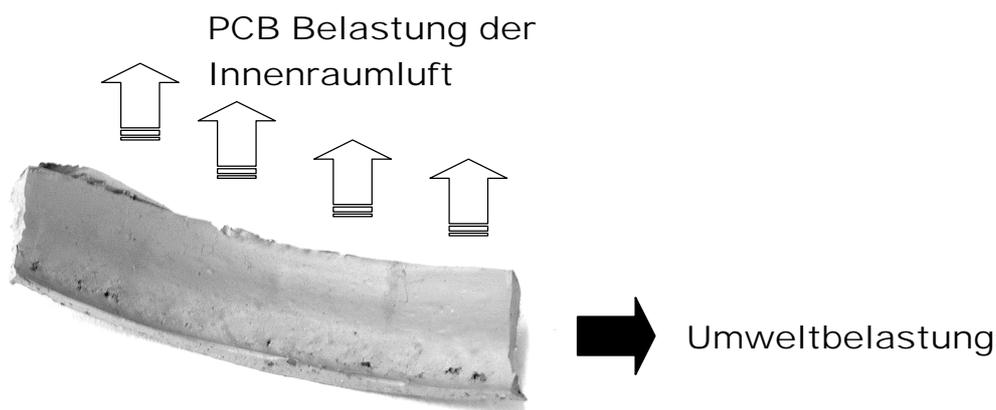
This project was supported by the Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape and the Swiss Federal Office of Public Health.

# Einleitung

## Ausgangslage

Fugendichtungen in Gebäuden, die in den fünfziger bis siebziger Jahren erbaut worden sind, können Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) bis 30 % aufweisen. PCB wurden den damals verwendeten Dichtungsmassen oft als Weichmacher zugesetzt. PCB-haltige Fugendichtungen können zu erhöhten Belastungen der Innenraumluft mit PCB führen. PCB sind giftig, chemisch stabil, in der Umwelt kaum abbaubar und reichern sich in terrestrischen und aquatischen Ökosystemen an. PCB gehören zu den vom United Nations Environment Programme (UNEP) bezeichneten 12 persistenten organischen Schadstoffen (POP). PCB wurden erstmals 1929 kommerziell hergestellt und für Produkte wie Transformatorenöle, Kondensatoren, Korrosionsschutzanstriche und Dichtungsmassen eingesetzt. Seit 1972 ist die Anwendung von PCB in offenen Systemen verboten. Ein komplettes Verbot erfolgte im Jahre 1986. Trotzdem werden PCB nach wie vor aus der Technosphäre in die Umwelt emittiert. Im Herbst 2000 wurde vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) das Projekt "PCB-haltige Fugendichtungsmassen" gestartet, um den Umfang dieses Problems auf gesamtschweizerischer Ebene zu untersuchen und Lösungen zu erarbeiten.

**Abbildung 1.** Belastung von Mensch und Umwelt durch PCB aus Fugendichtungen (Fugendichtung aus Polysulfid, PCB-Gehalt 13 %).



## Ziele

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden von der EMPA im Auftrag des BUWAL und Bundesamtes für Gesundheit (BAG) folgende Aufgaben übernommen:

- **Federführung und Koordination im Bereich der Qualitätssicherung** der von den öffentlichen und privaten Laboratorien auf gesamtschweizerischer Ebene durchgeführten Analysen der PCB-Gehalte von Fugendichtungsmassen.
- **Erarbeitung einer validierten Methode zur Bestimmung von coplanaren PCB in Innenraumluft.**
- **Messungen der Innenraumluftbelastung durch coplanare PCB** in ausgewählten Gebäuden zur gesundheitlichen Bewertung der PCB-Innenraumluftbelastung durch das Bundesamt für Gesundheit.

## Partner

Die vorliegenden Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit der Projektgruppe "PCB-haltige Fugendichtungen" durchgeführt.

## Umsetzung der Ergebnisse

Messung der Konzentrationen von coplanaren PCB in Innenraumluft  
Parallel zur Abwicklung von Aufträgen zur Messung der PCB-Konzentrationen in Innenraumluft wurde eine Methode zur Bestimmung der Gehalte von coplanaren PCB in Innenraumluft entwickelt und validiert. Vergleichsmessungen (coplanare PCB und PCB-Gesamtgehalt) wurden in Zusammenarbeit mit zwei weiteren Laboratorien durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im vorliegenden Bericht zusammengefasst und diskutiert.

### Qualitätssicherung der Analyse von Fugendichtungsmassen

Die Aspekte der Qualitätssicherung der Analyse von Fugendichtungsmassen wurden mit Vertretern der beteiligten Laboratorien an einer vorbereitenden Sitzung diskutiert. Folgende Aspekte wurden besprochen: einheitliche und gut dokumentierte Probenahme, minimale Anforderungen an die Analytik, minimale Anforderungen an den Untersuchungsbericht. Ein Ringversuch mit insgesamt 17 Teilnehmern zur Bestimmung von PCB in Fugendichtungsmassen wurde organisiert, durchgeführt, ausgewertet und diskutiert. Nach dem Versand des Schlussberichtes an alle beteiligten Laboratorien wurden die Ergebnisse besprochen und Methodenempfehlungen verabschiedet. Die Ergebnisse sind im vorliegenden Bericht im Kapitel 5 zusammengefasst (siehe auch: Schlussbericht "Ringversuch PCB in Fugendichtungen" [Kohler 2001]).

### Veröffentlichungen

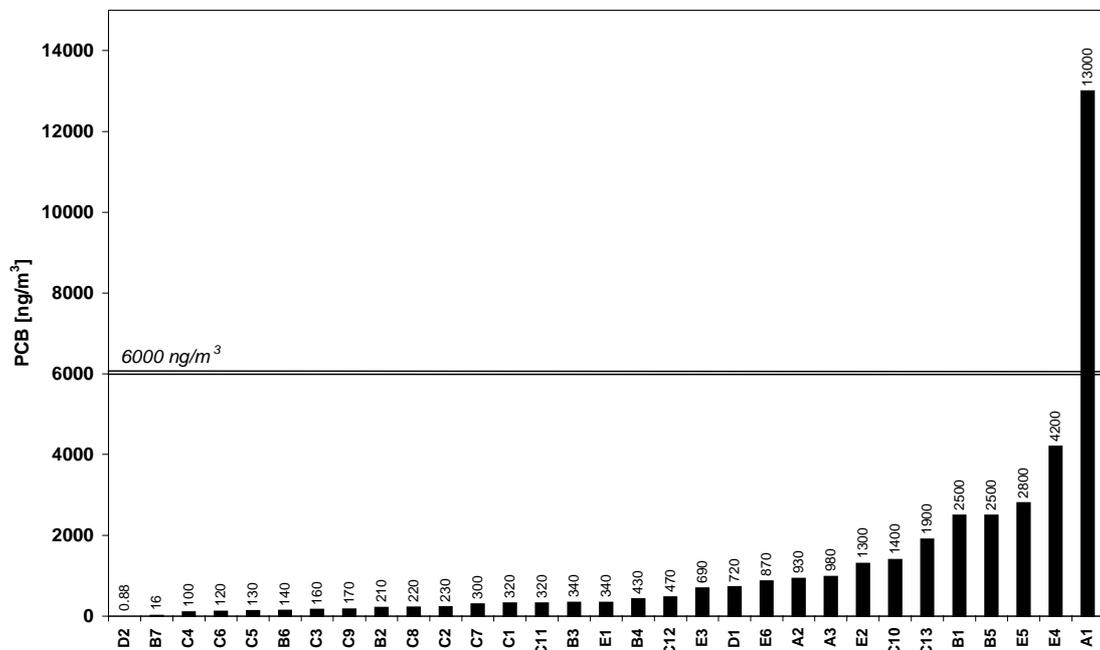
Aktuelle Informationen aus dem laufenden Projekt wurde durch mehrere Medienmitteilungen des BUWAL und des BAG kommuniziert [BUWAL 2000 und 2001, BAG 2001] und fanden ihren Niederschlag in verschiedenen Presseartikeln [NZZ 2001], im Bulletin des Bundesamtes für Gesundheit [BAG 2001] und im Internet [BUWAL 2001, BAG 2001]. Ein Schlussbericht der Projektgruppe erscheint demnächst.

# Resultate und Diskussion

## Überblick der durchgeführten Messungen

Insgesamt wurden in 29 Räumen gleichzeitig der PCB-Gesamtgehalt und der Gehalt coplanarer PCB der Innenraumluf gemessen. Drei der Messstellen befanden sich in einem mit PCB-kontaminierten Industriegebäude (Messungen A1, A2 und A3). Die restlichen Messungen wurden in Innenräumen durchgeführt, in denen PCB-haltige Fugendichtungsmassen verlegt worden waren. Insgesamt wurden vier Messungen als Vergleichsmessungen (Validierung) durchgeführt, daran waren zwei weitere Laboratorien beteiligt. Zwei Messungen dienten zur Ermittlung des Methodenblindwertes. Abbildung 5 gibt einen Überblick aller Messresultate (sortiert nach PCB-Gesamtgehalt). Alle Resultate wurden auf 2 signifikante Stellen gerundet.

**Abbildung 5.** Überblick der Messungen, bei denen neben dem PCB-Gesamtgehalt auch die coplanaren PCB quantifiziert wurden. Die Messungen sind nach PCB-Gesamtgehalt [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ] sortiert. Der provisorische Richtwert von  $6000 \text{ ng}/\text{m}^3$  wurde nur im Fall des PCB-belasteten Industriegebäudes überschritten (Messungen D2 und B7 sind Blindproben).



## Kriterien zur Beurteilung der Qualität der Messungen

Im Rahmen dieses Projektes wurden Messungen in verschiedenen Objekten mit unterschiedlichen PCB-Innenraumlufkonzentrationen durchgeführt. Dabei wurden gleichzeitig der PCB-Gesamtgehalt und der Gehalt an coplanaren PCB bestimmt. Während die Analytik des PCB-Gesamtgehaltes vergleichsweise problemlos ist, müssen die Messdaten für die in viel tieferen Konzentrationen vorkommenden coplanaren PCB im Einzelfall kritisch beurteilt werden. In den folgenden Abschnitten werden Kriterien vorgestellt, um die Qualität der Messungen von coplanaren PCB in Innenraumluf zu bewerten.

## Coplanare PCB in Innenraumlufte - Messresultate

### Ausgewählte Messungen

Zur Auswahl der Messungen zur Beurteilung der Gehalte von coplanaren PCB in Innenraumlufte wurden, gestützt auf die im vorherigen Abschnitt diskutierten Punkte, folgende Kriterien aufgestellt:

#### Auswahlkriterien Messwerte coplanare PCB in Innenraumlufte

- $(TEQ_{max} - TEQ_{min})/TEQ_{min}$  liegt unter 200 %
- PCB-Gesamtgehalt  $\geq 2000 \text{ ng/m}^3$  (bei 200 l Probenvolumen)

Diese Kriterien werden von den in Tabelle 5 gezeigten fünf Messungen erfüllt. Die Messung A1 stellt einen Sonderfall dar, da diese Messung in einem PCB-kontaminierten Industriegebäude durchgeführt wurde. Messung D1 basiert auf einem Probenahmevolumen von rund 27'000 l.

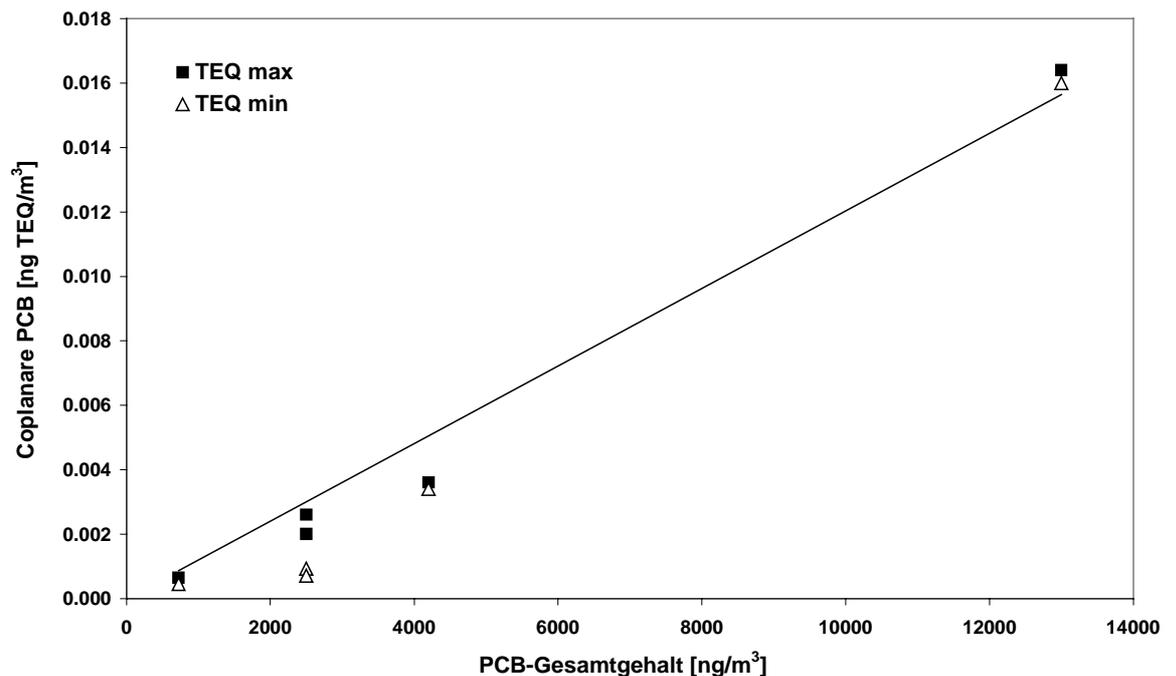
**Tabelle 5.** Ausgewählte Messwerte, die die gestellten Qualitätskriterien erfüllen.

| Probe | Volumen [l] | PCB-Gesamtgehalt | $TEQ_{max}$ [ $\text{ng/m}^3$ ] | $TEQ_{min}$ [ $\text{ng/m}^3$ ] | Differenz TEQ [%] | [pg $TEQ_{min}/\text{m}^3$ ] pro 1000 $\text{ng/m}^3$ | [pg $TEQ_{max}/\text{m}^3$ ] pro 1000 $\text{ng/m}^3$ |
|-------|-------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|---|---|
| A1    | 191         | 13000            | 0.016                           | 0.016                           | 3                 | 1.2   | 1.3   |
| B1*   | 184         | 2500             | 0.0026                          | 0.00093                         | 180               | 0.37  | 1.04  |
| B5*   | 184         | 2500             | 0.0020                          | 0.00071                         | 182               | 0.28  | 0.80  |
| D1    | 26898       | 720              | 0.00065                         | 0.00045                         | 43                | 0.62  | 0.89  |
| E4    | 184         | 4200             | 0.0036                          | 0.0034                          | 6                 | 0.81  | 0.86  |

\* Werte liegen nahe an der Nachweisgrenze

Abbildung 7 zeigt den Zusammenhang zwischen dem PCB-Gesamtgehalt und dem Gehalt an coplanaren PCB (ausgedrückt in TEQ) in den ausgewählten Innenraumlufte-messungen.

**Abbildung 7.** Zusammenhang zwischen dem PCB-Gesamtgehalt und dem Gehalt an coplanaren PCB. Lineare Regression durch den Schnittpunkt der x- und y-Achse ergibt eine Steigung von  $1.20 \text{ pg } TEQ_{max}/\text{m}^3$  pro  $1000 \text{ ng/m}^3$  PCB-Gesamtgehalt.



Werden die gemessenen Gehalte der coplanaren PCB in  $\text{pg TEQ/m}^3$  ausgerückt und auf einen PCB-Gesamtgehalt von  $1000 \text{ ng/m}^3$  normiert, so erhält man Werte zwischen  $0.28 \text{ pg TEQ/m}^3$  und  $1.3 \text{ pg TEQ/m}^3$ , je nach Messung und Einbezug der Nachweisgrenzen ( $\text{TEQ}_{\min}$  bzw.  $\text{TEQ}_{\max}$ ). Lineare Regression der Daten für  $\text{TEQ}_{\max}$  ergibt einen Wert von  $1.20 \text{ pg TEQ/m}^3$ , für  $\text{TEQ}_{\min}$  werden  $1.14 \text{ pg TEQ/m}^3$  erhalten.

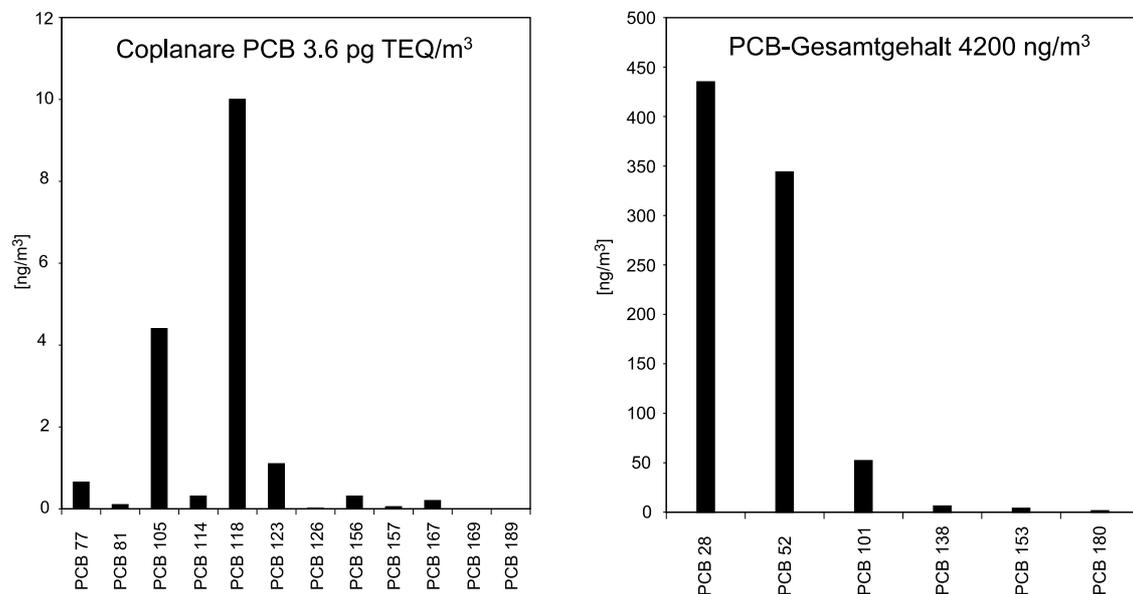
### Ergebnisse

- Werden die gemessenen **Gehalte der coplanaren PCB in  $\text{pg TEQ/m}^3$**  ausgedrückt und auf einen **PCB-Gesamtgehalt von  $1000 \text{ ng/m}^3$**  normiert, so erhält man Werte zwischen  **$0.28$  und  $1.3 \text{ pg TEQ/m}^3$  pro  $1000 \text{ ng/m}^3$  PCB-Gesamtgehalt.**

### Innenraumluf - Kongenerenverteilung

Abbildungen 8 und Abbildung 9 zeigen typische Muster der Kongenerenverteilung der coplanaren PCB Kongenere und der Indikatorkongenere (weitere Muster sind im Anhang abgebildet).

**Abbildung 8.** Kongenerenverteilung Messung E4.

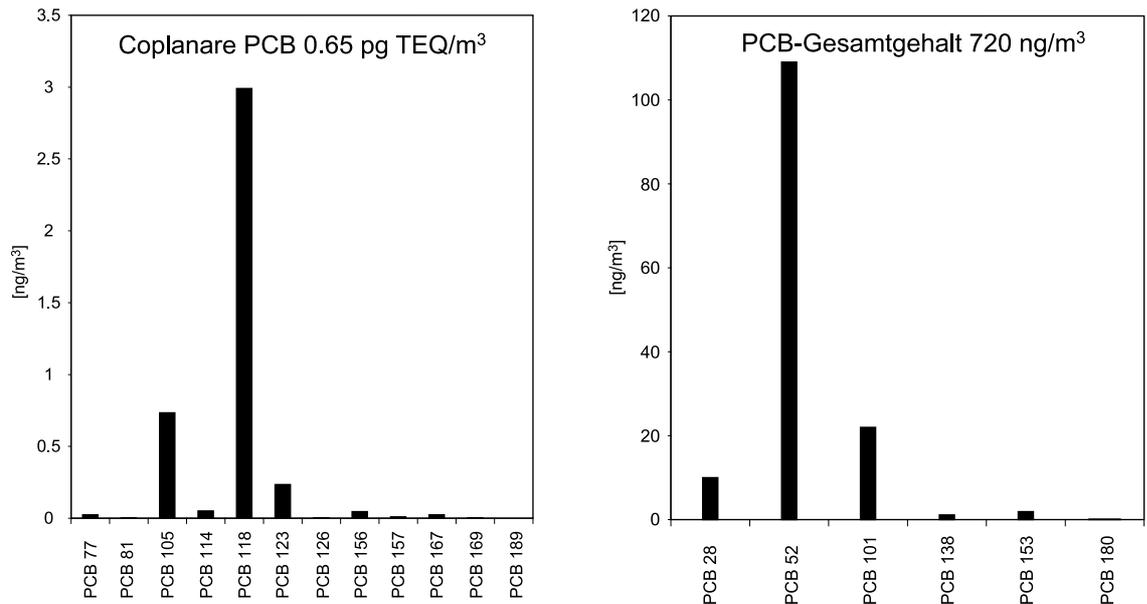


Für die Messung D1 (siehe Abbildung 9) wurden rund 27'000 l Luft gesammelt. Im Gegensatz zu den anderen Messungen macht hier PCB 52 den Hauptanteil der nachgewiesenen Indikatorkongenere aus.

Addiert man die Konzentrationen aller 12 coplanaren PCB, so erhält man einen Wert von  $4.1 \text{ ng/m}^3$  ( $0.65 \text{ pg TEQ/m}^3$ ). Der PCB-Gesamtgehalt der untersuchten Innenraumluf beträgt  $720 \text{ ng/m}^3$ . Somit machen die coplanaren PCB mengenmässig nur rund 0.6 % des PCB-Gesamtgehaltes aus (Messung D1).

### Kongenerenverteilung in Innenraumluf

- Unter den quantifizierten **Indikatorkongeneren** sind **PCB 28 und 52** am stärksten vertreten.
- Unter den **coplanaren PCB** sind **PCB 118, 105, 123 und 77** am stärksten vertreten.
- Die Gehalte der **coplanaren PCB** (Absolutwerte) liegen **zwei Grössenordnungen** unter dem **PCB-Gesamtgehalt**.

**Abbildung 9.** Kongenerenverteilung Messung D1.

## Provisorische Abschätzung der Belastung durch coplanaren PCB aus der Innenraumluft

Bei einer PCB-Innenraumluftkonzentration von 1000 ng/m<sup>3</sup> ist, wie gezeigt wurde, eine Belastung durch dioxin-ähnliche PCB von etwa 0.28 - 1.3 pg TEQ/m<sup>3</sup> zu erwarten.

Zur Abschätzung der täglichen Aufnahme von coplanaren PCB via Innenraumluft wurden folgende Annahmen getroffen: Gewicht 35 kg (Kind), Aufenthaltszeit 8 h, Atemvolumen 10 m<sup>3</sup>/Tag, PCB-Resorption 75 %. Rechnet man mit 1.3 pg TEQ/m<sup>3</sup> pro 1000 ng/m<sup>3</sup> PCB-Gesamtgehalt, so erhält man für die als provisorischen Richtwert gesetzte PCB-Raumluftkonzentration von 6000 ng/m<sup>3</sup> (PCB-Gesamtgehalt, Richtwert basierend auf einem "acceptable daily intake" ADI von 1 µg/kg Körpergewicht und Tag) eine Konzentration von 7.8 pg TEQ/m<sup>3</sup> an coplanaren PCB.

Mit den oben genannten Angaben erhält man für die tägliche Aufnahme von coplanaren PCB einen Wert von 0.56 pg TEQ/kg Körpergewicht. Damit liegt man etwa bei der Hälfte des täglich ausschöpfbaren Wertes von 1 pg TEQ/kg Körpergewicht [WHO 1998].

### Provisorische Abschätzung

- Bei einer **Raumluftkonzentration von 6000 ng/m<sup>3</sup>** (PCB-Gesamtgehalt) liegt die **tägliche Aufnahme** von coplanaren PCB bei rund **0.6 pg TEQ/kg Körpergewicht**.
- Dieser Wert entspricht **etwa der Hälfte des täglich ausschöpfbaren Wertes von 1 pg TEQ/kg Körpergewicht** [WHO 1998].

## Schlussfolgerungen - coplanare PCB in Innenraumluf

Zusammenfassend lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

### **Ergebnisse**

- Werden die gemessenen **Gehalte der coplanaren PCB in pg TEQ/m<sup>3</sup>** ausgedrückt und auf einen **PCB-Gesamtgehalt von 1000 ng/m<sup>3</sup>** normiert, so erhält man Werte zwischen **0.28 und 1.3 pg TEQ/m<sup>3</sup> pro 1000 ng/m<sup>3</sup> PCB-Gesamtgehalt**.
- Die Gehalte der **coplanaren PCB** (Absolutwerte) liegen **zwei Grössenordnungen** unter dem **PCB-Gesamtgehalt**.
- Unter den **coplanaren PCB** sind **PCB 118, 105, 123 und 77** am stärksten vertreten.
- Die coplanaren **PCB Nr. 118, 105 und 126** liefern die **Hauptbeiträge zum TEQ**.

### **Provisorische Beurteilung**

- Bei einer **Raumlufkonzentration von 6000 ng/m<sup>3</sup>** (PCB-Gesamtgehalt) liegt die **tägliche Aufnahme** von coplanaren PCB bei rund **0.6 pg TEQ/kg Körpergewicht**. Dieser Wert entspricht **etwa der Hälfte des täglich ausschöpfbaren Wertes von 1 pg TEQ/kg Körpergewicht** [WHO 1998].

### **Vergleich mit Literaturdaten**

- Die **Literaturwerte (ausgedrückt in pg TEQ/m<sup>3</sup> pro 1000 ng/m<sup>3</sup> PCB-Gesamtgehalt)** sind, infolge höherer Nachweisgrenzen für PCB 126, **tendenziell höher als die in dieser Arbeit ermittelten Werte**, wenn die Werte für TEQ<sub>max</sub> eingesetzt werden.
- Setzt man für die Literaturdaten die Konzentrationen für die **Kongenerere**, die **unterhalb der Nachweisgrenze** liegen **gleich Null (TEQ<sub>min</sub>)**, so werden mit den in dieser Arbeit ermittelten Werte in **etwa übereinstimmende Resultate erhalten** (0.36 - 2.4 pg TEQ/m<sup>3</sup>).

### **Messtechnische Aspekte**

- Auf einem **Probenvolumen von 200 l** basierende **Messungen von coplanaren PCB in Innenraumluf** sind erst bei **PCB-Gesamtgehalten ab 2000 ng/m<sup>3</sup>** verlässlich.
- Messungen von coplanaren PCB in Innenraumluf mit tiefen PCB-Gesamtgehalten können durchgeführt werden, wenn das **Probenahmevolumen entsprechend erhöht** wird.

# Qualitätssicherung der Analytik von PCB in Fugendichtungen

## Allgemeines

Das folgende Kapitel fasst die Arbeiten der EMPA im Bereich der Qualitätssicherung der PCB-Bestimmung in Fugendichtungsmassen kurz zusammen. Weitere Einzelheiten sind dem EMPA Bericht "Ringversuch PCB in Fugendichtungen" zu entnehmen [Kohler 2001].

## Hintergrund und Zielsetzung

Im Rahmen des Projektes "PCB-haltige Fugendichtungen" stellte sich rasch heraus, dass eine grosse Zahl von Fugendichtungsmassen auf deren PCB-Gehalte untersucht werden musste. Im Gegensatz zur klassischen PCB-Analytik in Matrices wie Böden oder Altöl waren zu Beginn des Projektes auf dem Gebiet der Bestimmung des PCB-Gehaltes von dauerelastischen Fugendichtungsmassen kaum Erfahrungen über geeignete analytische Verfahren (insbesondere Extraktion) und die zu erwartende Messunsicherheit vorhanden.

## Zielsetzung

### **Folgende Ziele werden verfolgt:**

- Qualitätssicherung im BUWAL-Projekt "PCB-haltige Fugendichtungen".
- Ermittlung der Messunsicherheit der PCB-Analytik in Fugendichtungen.
- Sammeln von Erfahrungen im Umgang mit einer für viele Teilnehmer neuen Matrix.
- Weiterentwicklung der Methodik der PCB-Analytik.
- Anregung des Erfahrungsaustauschs der Laboratorien im Bereich PCB-Analytik.

## Umsetzung

Die Aspekte der Qualitätssicherung der Analyse von Fugendichtungsmassen wurde mit Vertretern der beteiligten Laboratorien an einer vorbereitenden Sitzung diskutiert (20. November 2000, EMPA Dübendorf).

### **Die Umsetzung der Qualitätssicherung umfasst folgende Punkte:**

- Teilnahme am Ringversuch "PCB in Fugendichtungen".
- Einheitliche und gut dokumentierte Probenahme (Probenahmeformular).
- Festgelegte minimale Anforderungen an die Analytik.
- Festgelegte minimale Anforderungen an den Untersuchungsbericht.

Ziel war es, die analytische Methodik weiterzuentwickeln und den Erfahrungsaustausch unter den teilnehmenden Laboratorien anzuregen. Die Planung, Koordination und Auswertung des Versuches erfolgte durch die EMPA Dübendorf. Zur Vorbereitung des Ringversuchs wurde am 20. November 2000 mit den Vertretern der interessierten Laboratorien eine Vorbesprechung durchgeführt, an der die Rahmenbedingungen des Ringversuches diskutiert wurden. Insgesamt 17 Laboratorien nahmen teil und untersuchten je zwei Proben einer PCB-haltigen Fugendichtung (Proben F1 und F2). Die Resultate wurden anonymisiert, ausgewertet und gemeinsam mit den interessierten Teilnehmern besprochen (Sitzung vom 8. Mai 2001 an der EMPA Dübendorf).

## Verfahren

Zugelassene Analysemethoden waren Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC/ECD) und Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS). Schnelltests wurden ausdrücklich ausgenommen, ebenso wurde verlangt, dass das verwendete Verfahren eine Bestimmungsgrenze von 20 ppm erreicht (fünffache Summe der PCB-Kongeneren 28, 52, 101, 138, 153 und 180). Messunsicherheit, Bestimmungsgrenze, Methodenblindwert sowie der Typ der vorliegenden PCB-Mischung wurden ebenfalls bestimmt.

## Auswertung

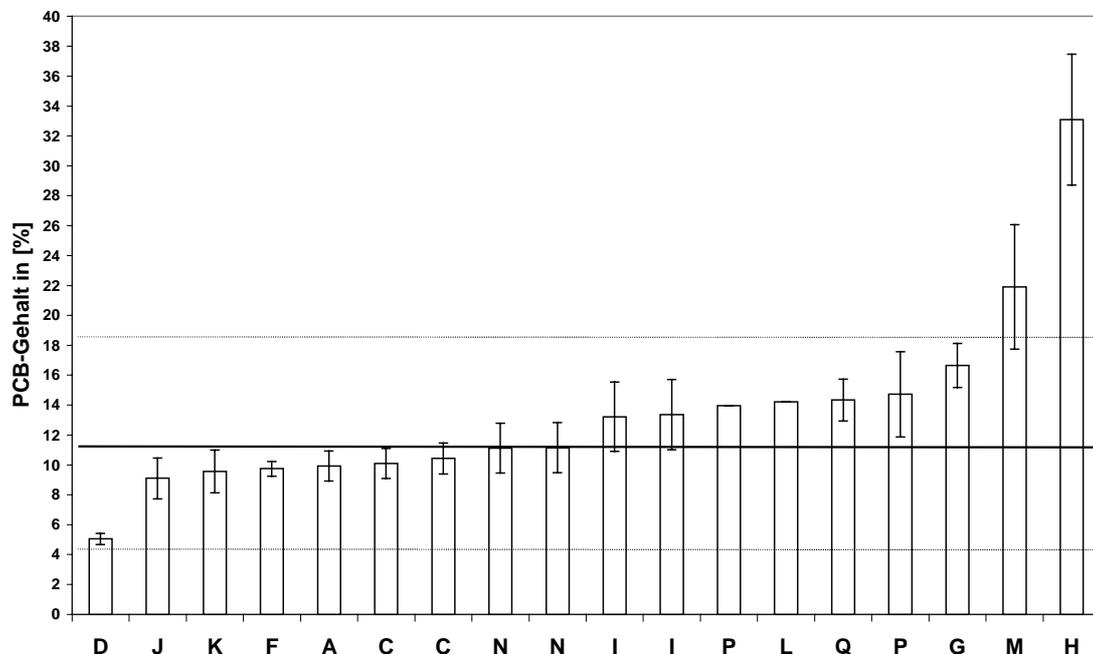
Die Auswertung der auf standardisierten Formularen übermittelten Daten erfolgte nach DIN 38 402 Teil 42. Extrem hohe und tiefe Werte ("Ausreisser") wurden mit dem Grubbs-Test ermittelt.

## Resultate

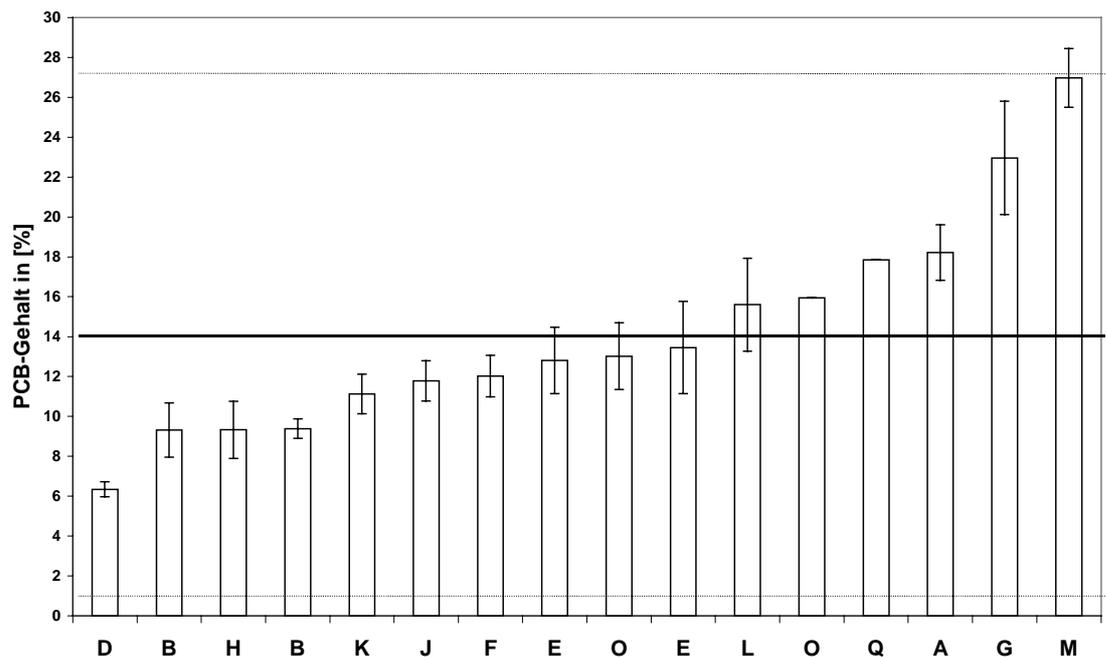
Der Mittelwert der gemessenen PCB-Gehalte der Probe F1 beträgt 13.4 % (Minimalwert: 5.1 %, Maximalwert: 33.1 %, bereinigter Mittelwert: 11.7 %). Probe F2 lieferte einen Mittelwert von 14.1 % (Minimalwert: 6.3 %, Maximalwert: 27.0 %, bereinigter Mittelwert: 14.1 %).

Insgesamt 5 der 17 Teilnehmer hatten, aufgrund zu hoher Abweichungen bei den Kriterien PCB-Gehalt und PCB-Einzelkongeneren, die Anforderungen nicht erfüllt. Generell wurde eine breite Verteilung der ermittelten Werte festgestellt. Bedingt durch den grossen Wertebereich der Ergebnisse konnten in einigen Fällen trotz hohen Streuungen keine Ausreisser eliminiert werden.

**Abbildung 20.** Probe F1, PCB-Gehalte in [%], Messunsicherheit gemäss Angaben der Teilnehmer. Bereinigter Mittelwert: 11.7%, Toleranzbereich 4.6 bis 18.7 %, Ausreisser: Labors M und H.



**Abbildung 21.** Probe F2, PCB-Gehalte in [%], Messunsicherheit gemäss Angaben der Teilnehmer. Bereinigter Mittelwert: 14.1 %, Toleranzbereich 1.5 bis 26.8 %, Ausreisser: keine.



Der PCB-Typ beider Proben wurde von den Mehrheit der Teilnehmer als Aroclor 1248 beziehungsweise Clophen A40 identifiziert. Die Kongenerenmuster sind grösstenteils vergleichbar, in einigen wenigen Fällen traten jedoch deutliche Abweichungen von der erwarteten Verteilung auf, was auf Probleme bei der Analyse hinweist.

Die geforderte Bestimmungsgrenze von 20 ppm wurde, nach eigenen Angaben, von 11 Teilnehmern erreicht. Die Methodenblindwerte bewegten sich zwischen <0.2 ppm und 100 ppm. Für die Messunsicherheit wurden Werte zwischen 2 und 25 % spezifiziert.

## Beurteilung der teilnehmenden Laboratorien

Insgesamt 5 Labors haben aufgrund zu hoher Abweichungen bei den Kriterien PCB-Gehalt und PCB-Einzelkongenere die Anforderungen nicht erfüllt, d.h. wurden bei der Auswertung nach DIN 38 402 Teil 42 eliminiert. Im Anschluss an die Schlussbesprechung erhielten diese Laboratorien die Gelegenheit, durch die erfolgreiche Untersuchung einer weiteren von der EMPA gelieferten Probe auf der Laborliste des Projektes "PCB-haltige Fugendichtungen" zu verbleiben. Eine engagierte Diskussion unter den Teilnehmern wurde geführt, in der sich verschiedene Vertreter der betroffenen Laboratorien dafür einsetzten, dass neben einer Wiederholung auch eine schriftliche Erklärung akzeptiert werden solle, die zeige, wo die Gründe für die abweichenden Messwerte liegen. Nach Ablauf der Einreichfrist vom 5. Juni 2001 gingen von allen 5 Laboratorien, die den Ringversuch nicht bestanden hatten, die notwendigen Unterlagen ein. Vier Labors übermittelten Resultate einer Nachmessung (eines davon zusätzlich eine akzeptable schriftliche Erklärung), ein Labor übermittelte eine akzeptable schriftliche Erklärung. Somit hatten alle Labors die gestellten Anforderungen erfüllt.

## Empfehlungen zur Methodik

Systematische Zusammenhänge zwischen der analytischen Methodik (Extraktion, Aufarbeitung, Quantifizierung) und den gemessenen Werten wurden, mit einer Ausnahme (Extraktion mit Oleum), nicht gefunden. Wie schon im Vorfeld des Ringversuches festgestellt wurde gibt es Hinweise dafür, dass die Probenaufbereitung durch Zersetzung mit Oleum zu tendenziell tieferen Resultaten für die PCB-Gehalte führt. Unterschiede zwischen den anderen

Extraktionsmethoden (Extraktion mit Ultraschall, Soxhlet-Extraktion, Accelerated Solvent Extraction) konnte nicht festgestellt werden, was wohl auch damit zusammenhängt, dass diese sehr unterschiedlich durchgeführt wurden (Unterschiede in Lösungsmittel, Extraktionsdauer und Zerkleinerung der Probe). Systematische Unterschiede zwischen den Methoden GC/ECD und GC/MS konnten nicht gefunden werden.

**Anlässlich der Schlussbesprechung des Ringversuches wurden folgende Empfehlungen verabschiedet:**

- Die **Probenahme** ist wenn immer möglich durch **Fachpersonal** (Labor mit Unterstützung von Baufachleuten) durchzuführen.
- Die **Randbereiche** der entnommenen **Fugendichtungsproben** (sofern möglich je 1-2 mm pro Seite) sollen **entfernt** werden (Reproduzierbarkeit).
- Geeignete **Extraktionsmethoden** sind **Soxhlet** und **Ultraschallextraktion**.
- Die **Vollständigkeit der Extraktion ist zu prüfen** (Nachextraktion durchführen).
- Eine **Aufarbeitung** der Extrakte ist in der Regel **nicht nötig**.
- Eine **Bestimmungsgrenze von 20 ppm** - bezogen auf den PCB-Gesamtgehalt - muss erreicht werden (bei negativem Befund in der verdünnten Messlösung ist auch der unverdünnte Extrakt einzuspritzen).