

# Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

## Einleitung

Die polychlorierten Biphenyle, abgekürzt PCBs (*engl.*: polychlorinated biphenyls) gehören in die Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe und sind wie zahlreiche andere Vertreter dieser Substanzklasse durch ihre hohe Persistenz gekennzeichnet. Die PCBs sind anthropogenen Ursprungs und wurden durch ihren weit verbreiteten Einsatz in großer Menge in die Umwelt eingetragen. Es sind sehr stabile organische Verbindungen mit interessanten technologischen Eigenschaften. Sie sind nicht brennbar (bei mehr als 4 Chloratomen), oxidieren nicht, besonders chemikalienresistent und thermisch hoch belastbar. Daraus resultierten vielfältige Anwendungsgebiete in der Technik: Es sind dabei Kühlmittel, Hydraulikflüssigkeiten, Imprägniermittel, Flammschutzmittel, Weichmacher und Isolierflüssigkeiten zu nennen.

Die ökologische Problematik der PCBs wurde etwa Mitte der 60er Jahre erkannt. Die Stoffe besitzen zwar nur eine geringe akute Toxizität, es stellen sich aber bei fortgesetzter Aufnahme selbst geringer Menge längerfristig schädliche Wirkungen auf Organismen ein. Es erfolgt nur ein sehr langsamer Abbau, so dass die PCBs heute ubiquitär in allen Umweltkompartimenten (Wasser, Boden, Luft), in Biota wie Vögel, Fische, Eier, Muttermilch und vielen anderen Lebensmitteln im Spurenbereich nachweisbar sind.

## Chemische Struktur von PCBs

Das Biphenyl-Grundgerüst besteht aus zwei Phenylringen, die durch eine C-C-Bindung in der 1,1'-Position miteinander verknüpft sind. Die abgebildete Struktur zeigt das Grundgerüst mit der Bezifferung der Position möglicher Substituenten (Abb. 1). In Bezug auf die C-C-Bindung der beiden Ringe werden die Positionen 2, 2', 6 und 6' als ortho-, die Positionen 3, 3', 5 und 5' als meta- und die Positionen 4 und 4' als para-Positionen bezeichnet. Das PCB-Molekül kann 1-10 Chlorsubstituenten tragen, daraus resultieren insgesamt 209 theoretisch mögliche PCB-Kongeneren (Tabelle 1). Für die Einzelverbindungen hat sich der Begriff „Kongener“ allgemein durchgesetzt, welcher die Einteilung in Chlorhomologe und Strukturisomere zusammenfasst.

Die allgemeine Summenformel ist  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , jeder Einzelverbindung wird eine Ballschmitter-Kennzahl (1 bis 209) zugeordnet. Diese Nummerierung beruht auf den Vorgaben

der systematischen Bezifferung von Substituenten am Biphenyl-Grundgerüst und ist international weitgehend in die Literatur im Bereich der analytischen Chemie eingeführt.

Es gelten dabei folgende Regeln zur Benennung der Verbindungen:

- 1)  $2 < 2'$ ;  $2' < 3$
- 2) die niedrigste mögliche Ziffernabfolge
- 3) die niedrigste Zahl an Hochstrichen
- 4) bei gleicher Anzahl von Chloratomen pro Ring werden niedrigste Ziffern ohne Hochstrich angegeben

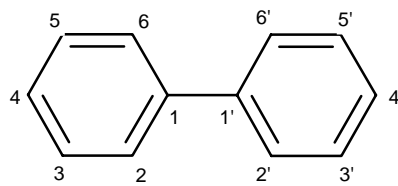
In der Kurzform wird z.B. das 2,3,5-Trichlorbiphenyl als PCB 23 und das 2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorbiphenyl als PCB 204 bezeichnet.

Innerhalb der Gruppe der 209 PCBs werden aufgrund von Struktur-Wirkungs Untersuchungen Einteilungen in Untergruppen vorgenommen, wobei die sogenannten coplanaren PCBs (keine Chlorsubstitution an der ortho-Position, aber an beiden para- und mindestens zwei meta-Positionen) und die an einer ortho-Position zusätzlich chloresubstituierten Analoge (sog. monoortho-coplanare PCB) als PCBs mit dioxinähnlichen Eigenschaften (d. h. Bindung an cytosolische Ah-Rezeptoren) von den übrigen PCB-Kongeneren unterschieden werden.

**Tabelle 1:** Polychlorierte Biphenyle (PCBs),  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ . Verteilung der Strukturisomeren auf die einzelnen Chlorhomologen

Anzahl Chloratome im Molekül	Anzahl möglicher Isomere	Ballschmitter-Kennzahl
1	3	1 – 3
2	12	4 – 15
3	24	16 – 39
4	42	40 – 81
5	46	82 – 127
6	42	128 – 169
7	24	170 – 193
8	12	194 – 205
9	3	206 – 208
10	1	209

**Abbildung 1:** Biphenyl-Grundgerüst mit Bezifferung



## Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften von PCBs

Durch den unterschiedlichen, zunehmenden Chlorierungsgrad von 1-10 Chloratomen pro Molekül erstrecken sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCBs über einen größeren Bereich. Die Molmassen liegen zwischen 188.66 g/mol und 498.66 g/mol, der Chlorgehalt liegt zwischen 18.79% und 71.10%. PCBs haben einen hohen Siedepunkt zwischen 275 und 450 °C und sind in Wasser nur sehr wenig löslich. Die Wasserlöslichkeit verringert sich dabei ebenso wie der Dampfdruck mit steigender Molmasse. Es bestehen auch Abhängigkeiten bezüglich der Position der Chloratome im Molekül. Bei 20 °C werden Dampfdrücke zwischen  $10^{-2}$  Pa und  $10^3$  Pa und bei 200 °C zwischen  $10^2$  Pa und  $10^4$  Pa erreicht. Die Dampfdrücke bei 25 °C sind in der Tabelle 2 angegeben. Als Einzelsubstanzen liegen PCBs in Form weißer Kristalle vor, während die technisch hergestellten PCB-Gemische farblose Flüssigkeiten von mäßiger bis hoher Viskosität sind, die bei hohem Chlorierungsgrad harzartig werden.

**Tabelle 2:** Polychlorierte Biphenyle (PCBs),  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ . Löslichkeit in Wasser und Dampfdruck bei 25 °C.

Anzahl Chloratome im Molekül	Löslichkeit in Wasser [ $\mu\text{g/L}$ ]	Dampfdruck bei 25 °C [Pa]
1	1300 – 7000	$9.2 * 10^2 - 2.2 * 10^3$
2	56 – 790	$7.5 * 10^1 - 3.7 * 10^2$
3	15 – 640	$1.3 * 10^1 - 1.1 * 10^2$
4	19 – 170	4.4 – 18
5	4.5 – 12	$8.8 * 10^{-1} - 5.3$
6	0.44 – 0.91	$2.0 * 10^{-1} - 1.9$
7	0.47	$4.8 * 10^{-2} - 5.3 * 10^{-1}$
8	0.18 – 0.27	$9.0 * 10^{-3} - 7.8 * 10^{-2}$
9	0.11	$1.1 * 10^{-2} - 3.2 * 10^{-2}$
10	0.016	$5.6 * 10^{-3}$

## Herstellung und Verwendung von PCBs

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden PCBs zum ersten Mal synthetisiert. Die großtechnische Herstellung erfolgte durch Chlorierung von Biphenyl, welches technisch z.B. bei der Destillation des Steinkohlenteers erhalten wird. Die Umsetzung erfolgte mit wasserfreiem Chlor in Gegenwart eines Katalysators (Eisenpulver, Eisen(III)chlorid). Der mittlere Chlorierungsgrad, welcher die technischen Eigenschaften (Viskosität, Siedepunkt, Zündtemperatur) des erhaltenen Stoffgemisches bestimmt, wird maßgeblich durch die Einwirkungszeit des Chlors im Reaktor beeinflusst. Der Chlorgehalt geht bei technischen Produkten mit dem Handelsnamen „Arochlor“ aus der Bezeichnung hervor: So stehen die letzten beiden Ziffern z.B. in Arochlor 1242 und Arochlor 1254 für 42% bzw. 54% Chlor. In kommerziellen Produktgemischen wurden bislang ca. 100 der 209 möglichen Kongenere nachgewiesen. Die Chlorierung von Biphenyl erfolgt nach einem Mechanismus der elektrophilen Substitution, dieses führt aufgrund der Regioselektivität zu einem charakteristischen Muster der Strukturisomere.

Die kommerzielle Produktion von PCBs wurde in den USA von 1929 bis 1977 durchgeführt. Genaue Angaben zu den produzierten Mengen liegen nicht vor, verfügbare Angaben beruhen im wesentlichen auf Schätzungen. Die Produktion in den USA im Zeitraum von 1930 bis 1971 betrug etwa 500.000 Tonnen, wobei im Zeitraum von 1960 bis 1971 ca. 340.000 Tonnen hergestellt wurden. Die Weltproduktion von 1930 bis 1971 umfasst nach Schätzungen ungefähr 1.500.000 Tonnen. Die erhaltenen technischen Gemische wurden von den Herstellern unter zahlreichen Warenzeichen vertrieben. Bekannte Handelsnamen sind z.B. Arochlor, Clophen und Kanechlor. In einigen Ländern (Deutschland, Japan, USA) wurde die Herstellung von PCB in den vergangenen Jahren seit 1980 aufgrund ihrer ökotoxikologischen Auswirkungen und daraus resultierenden gesetzlichen Regelungen eingestellt.

Aufgrund ihrer hohen chemischen Beständigkeit, ihrer hohen Siedpunkte sowie ihrer Nicht-Brennbarkeit galten die PCBs ab 1970 als geradezu idealer Werkstoff. Zudem sind ihre technischen Gemische billig in der Herstellung.

Technische Einsatzbereiche waren:

- Öle für Transformatoren, Wärmeüberträger, Gasturbinen, Vakuumpumpen (geschlossene Systeme) sowie Schmier-, Schneid- und Bohröle in der Metallverarbeitung (offene Systeme).
- Feuerhemmende Imprägnierungen in verschiedensten Materialien (offene Systeme).

- Weichmacher von Kunststoffen, Lacken, Kitten, Wachsen, Klebstoffen wie Asphaltkleber sowie dauerelastischen Fugenmassen (offene Systeme).

In Wohn-Innenräume sind sie im wesentlichen über die beiden letztgenannten Einsatzbereiche gelangt.

In der BRD ist seit 1978 die Anwendung in offenen Systemen untersagt und seit 1983 werden PCB-haltige geschlossene Systeme nicht mehr hergestellt.

## **Vorkommen von PCBs**

Die PCBs sind heute teilweise noch in geschlossenen Systemen enthalten, ebenso liegen Belastungen in Altpapieren und Altölen vor. Weitere Quellen sind Elektrobauteile in Haushaltsgeräten älterer Bauart (vor 1983) und Restbestände von anderen früher hergestellten PCB-haltigen Produkten. Über den Verbleib PCB-haltiger Materialien sind nur ungenügende Kenntnisse vorhanden. Es ist aber wahrscheinlich, dass diese zu einem großen Anteil über den Hausmüll entsorgt wurden. Heute erfolgt die Entsorgung von PCBs durch Sondermüllverbrennung. Eine gezielte Entsorgung ist aber in vielen Fällen unmöglich, da PCBs über eine große Anwendungsbandbreite verfügen und die Produkte in der Regel nicht gekennzeichnet sind.

Infolge der großen Persistenz und der inzwischen großräumigen Verteilung von PCBs werden die Weltmeere und die Sedimente von Oberflächengewässern als die global größten Reservoir angesehen.

### **Luft:**

In industriell geprägten Regionen sind PCB-Belastungen von bis zu  $100 \text{ ng/m}^3$  Luft vorhanden, diese verringern sich deutlich zu ländlichen Gebieten und erreichen über dem offenen Meer einen Wert von nur  $0,03 \text{ ng/m}^3$  Luft. In der Luft sind PCBs zum großen Teil an Partikel gebunden. In die Atmosphäre gelangen PCBs durch Leckagen oder Brände, aus dem Bergbau durch Bewetterungsanlagen. Weitere Emissionsquellen sind unsachgemäße Verbrennungen von Abfällen sowie Freisetzungen aus Baumaterialien und Deponien.

Die aus Verbrennungsprozessen emittierten PCBs entsprechen in ihrer Kongenerenzusammensetzung nicht den technisch hergestellten PCBs. Die Muster der Strukturisomere unterscheiden sich deutlich von dem der technisch hergestellten PCB-Gemische. Die starke Abweichung lässt darauf schließen, dass sie während der Verbrennung durch radikalische

Mechanismen der Flammenchemie gebildet werden, wobei die Regioselektivität anders verläuft.

PCB-Belastungen von Luft in Innenräumen entstehen durch dort vorhandene PCB-haltige Gegenstände wie Kondensatoren und Motoren aus elektrischen Geräten und Maschinen. Der Einsatz von PCBs als Weichmacher in Dichtungs- und Fugenmassen in Betonbauten führt ebenfalls zu erhöhten Innenraumkonzentrationen, da die Substanzen infolge ihres niedrigen Dampfdrucks noch jahrelang aus den verbauten Materialien ausgasen können.

#### **Wasser:**

Bedingt durch die hohe Lipophilie und geringe Wasserlöslichkeit sind die PCBs zu ca. 90% an feste Bestandteile adsorbiert. Höhere PCB-Gehalte als im freien Wasser sind an der Grenzfläche Luft/Wasser zu finden, da der Oberflächenfilm lipophile Eigenschaften besitzt. Die Gehalte in Oberflächengewässern liegen im Bereich von ca. 10 ng/L bis etwa 300 ng/L. Trinkwasservorkommen sind aufgrund der weitgehenden Zurückhaltung durch Bodenfiltration relativ gering belastet.

#### **Boden:**

In den Boden gelangen PCBs durch nasse und trockene Disposition von Partikeln aus der Atmosphäre. Der Eintrag über Niederschläge wird auf etwa 80 bis 100 mg/ha jährlich geschätzt. Die daraus resultierenden Belastungen liegen im Bereich von ca. 10 µg PCB/kg Boden. In Böden von Überschwemmungsgebieten werden höhere Konzentrationen im Bereich von über 200 µg PCB/kg Boden erreicht, in Klärschlämmen werden ebenfalls Gehalte von ca. 150 µg PCB/kg Boden gefunden.

### **Toxizität von PCBs / Toxische Wirkungsmechanismen von PCBs**

Die infolge ihrer chemischen und thermischen Stabilität schwer abbaubaren PCBs reichern sich in der Nahrungskette an. Am stärksten belastet werden die Endglieder dieser Ketten, dieses sind vor allem Raubtiere, Meeressäugetiere und der Mensch. In Meeressäugetieren wurden PCB-Gehalte von bis zu 160 mg pro Kilogramm Fett nachgewiesen. Nach der oralen Aufnahme und der anschließenden Absorption im Verdauungstrakt gelangen PCBs über das Blut (vorwiegend niedrigchlorierte Kongenere) und über die Lymphe (überwiegend höher chlorierte Kongenere) in die Leber und in die Muskulatur. Sie werden weiter transportiert in das Fettgewebe, das Nervensystem und die Haut. Die stärkste Anreicherung erfolgt infolge der lipophilen Eigenschaften von PCBs im Fettgewebe.

Die akute Toxizität der PCBs ist verhältnismäßig gering, sie besitzen eher eine chronische Toxizität. Längerfristig führen größere Mengen aufgenommener PCBs zu Leber-, Milz- und Nierenschädigungen. Vorwiegend in Zeiten mit knappem Nahrungsangebot und bei Unterkühlung kann es durch eine Remobilisierung der PCBs aus dem Fettgewebe zu deutlich erhöhten Konzentrationen im Blut und damit zu Leberschäden kommen. Es besteht auch ein begründeter Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential. Bei den coplanaren PCBs wird vermutlich bis zu 10% der Toxizität von 2,3,7,8-TCDD (Seveso-Dioxin) erreicht, von der WHO wurden für acht coplanare PCBs die I-TEF-Werte (International Toxicity Equivalency Factor) festgelegt. Der Einfluss von PCBs auf lebende Organismen äußert sich u.a. in teratogenen und immuntoxischen Effekten sowie in endokrinen Wirkungen.

In Japan gelangte 1968 eine PCB-Kühlflüssigkeit durch einen technischen Defekt in den Reisöltank eines Lebensmittelherstellers. Das kontaminierte Reisöl wurde an Tiere verfüttert und als Lebensmittel in Verkehr gebracht. Es führte zu einem Massensterben von Hühnern und bei ca. 2000 Menschen traten Vergiftungserscheinungen auf. Nach Aufnahme über die Nahrung wurde das Auftreten von Hautveränderungen, Chlorakne und eine Dunkelfärbung von Pigmenten (Yusho-Krankheit) beobachtet. Als Spätfolge kam es zu schweren Organschädigungen und zu einer erhöhten Krebsrate.

Die biologische Wirkung und die Toxizität der PCBs ist abhängig von der speziellen Molekülstruktur und damit von der Stellung der Chloratome. Im allgemeinen bewirken PCBs eine Induzierung des mikrosomalen Oxidasesystems in der Leber, wobei je nach Kongenertyp unterschiedliche Enzyme induziert werden.

Einige Kongenere wirken wie 3-Methylcholanthren. Dieser 3-Methylcholanthren-Typ (MC-Typ) induziert die Cytochrom P-448-Enzyme. Andere Kongenere wirken wie Phenobarbital (PB-Typ) und haben eine Induktion von Cytochrom P-450-Enzymen zur Folge. In einer dritten Variante sind die Eigenschaften beider Kongenertypen vereinigt, und die sogenannte gemischte Induktion (MC + PB-Typ) beeinflusst beide Enzymtypen (Cytochrom P-448 und Cytochrom P-450).

Eine besonders hohe biologische Aktivität entfalten die PCBs, welche die 3,3',4,4'-Struktur enthalten. Die PCB 77, 105, 156, 157, 158, 169 und 170 sind Beispiele für Vertreter dieses Typs. Drei coplanare Verbindungen (PCB 77 = 3,3',4,4'-Tetra-, PCB 126 = 3,3',4,4',5-Penta- und PCB 169 = 3,3',4,4',5,5'-Hexa-), bei denen beide Ringe in einer Ebene liegen können, induzieren ausschließlich wie 3-Methylcholanthren und haben gleichzeitig die höchste Toxizität.

Die Wirkungen der einzelnen Kongenere sind je nach Organismus unterschiedlich, da in Abhängigkeit von der Art der Spezies verschiedene Oxidasesysteme in der Leber vorhanden sein können. Wale besitzen beispielsweise keine Enzyme vom Phenobarbital-Typ, daraus resultiert eine starke Anreicherung der entsprechenden PCB-Kongenere.

## **Literatur**

K. Ballschmiter; Polychlorbiphenyle: Chemie, Analytik und Umweltchemie.

In: Analytisches Taschenbuch, Band 7, Herausgeber: W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, H. Kelker, L. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser. Springer Verlag, 1988.

H.-D. Ocker; Überblick über Herstellung, Chemie, Verwendung, Analytik und Abbaubarkeit der PCB in der Atmosphäre. In: Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Reihe A. Angewandte Wissenschaft Heft 418 (1993), S. 5-16.