

Sekundärkontaminationen mit SVOC (PAK, PCN, PCB) in Büchern belasteter Bibliotheken

Dr. Norbert Weis, Michael Köhler, Jörg Mertens
Bremer Umweltinstitut GmbH

Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung beschreibt die Erfahrung des Bremer Umweltinstituts im Hinblick auf Sekundärbelastungen von Büchern aus Bibliotheken, die aufgrund PCB-, PAK- und PCN-haltiger Baumaterialien erhöhte Raumluftbelastung mit diesen SVOC aufweisen. In drei belasteten Bibliotheken wurden jeweils 12 Bücher untersucht. Die höchste Kontamination wird für PAK mit 350 mg/kg, für PCN mit 28 mg/kg und für PCB mit 120 mg/kg ermittelt. Stichproben aus anderen Objekten bestätigen die Sekundärkontamination von Büchern und Aktenordnern in entsprechend belasteten Räumen.

Auf Basis der Untersuchungen und vorbeugender Überlegungen werden Prüfwerte zur Bewertung von über die Raumluft kontaminierten verbrauchernahen Produkten mit den untersuchten SVOC – hier insbesondere der Bücher – sowie ein pragmatisches Schema zur bedarfsgerechten Sanierung der Belastungen in SVOC-kontaminierten Büchern vorgeschlagen.

Einleitung

Die Ausbildung von Sekundärkontamination mit SVOC (semivolatile organic compounds) ist ein bekanntes Phänomen aus dem Bereich der Schadstoffsanierung von Gebäuden (Pluschke 1996; Zwiener 1997; Müller et al. 1999; Weis et al. 2003). Hierbei kommt es durch Ausgasung der SVOC aus den primär belasteten Baumaterialien (die SVOC zweckbestimmt enthielten) zu einer Raumluftbelastung und in der Regel auch zu einer Anlagerung an Stäube. Zunächst nicht belastete Materialien bzw. Oberflächen nehmen über viele Jahre hinweg die SVOC aus der Raumluft oder darauf sich ablagernden Stäuben auf, reichern sie an und bilden sich zu sog. Sekundärquellen aus. Daneben bilden natürlich auch Materialien, die in direktem Kontakt mit Primärquellen stehen, solche sekundären Kontaminationen aus.

Sekundärquellen weisen zwar i.A. sehr viel geringere Konzentration auf (im Bereich mg/kg) als die Primärquellen (im Bereich g/kg), dafür ist die betroffene Fläche jedoch sehr viel größer als die der Primärquelle.

Beispielsweise kann es in hoch PCB-belasteten Gebäuden zu so relevanten Kontaminationseffekten kommen, dass bei einer Sanierung die lediglich auf die Entfernung der Primärquellen ausgerichtet ist, der vorgegebene Zielwert nicht erreicht werden kann.

Neben der Zeitdauer der Exposition ist die Oberflächenbeschaffenheit entscheidend für die Aufnahmefähigkeit eines Materials.

Inerte Oberflächen wie z.B. Glas oder Fliesen reichern keine Substanzen aus der Raumluft an. Rückstände von SVOC findet man allenfalls nur direkt als niedergeschlagene Stäube ggf. mit Schmutz als fettige Beläge auf diesen Oberflächen, da die SVOC nicht in das Material eindringen können. Festgestellt werden diese Anhaftungen z.B. nach einem Schädlingsbekämpfungseinsatz. Eine Dekontamination gelingt durch Abwischen der Oberfläche mit geeigneten Lösemitteln (Freudenthal 2004).

Je lipophiler ein Material ist, desto besser kann es Substanzen mit ebenfalls lipophilem Charakter aus der Raumluft oder aufliegenden Stäuben aufnehmen. Poröse Materialien sammeln erfahrungsgemäß belastete Liegestäube an. Solche Materialien lassen sich in der Regel nicht durch einfaches Abwischen reinigen.

Kontaminationen entstehen hierbei nicht nur bei Baumaterialien sondern auch Einrichtungsgegenständen eines Raumes können betroffen sein. Vor diesem Hintergrund kann es in bestimmten Fällen sinnvoll sein auch Mobiliar und wertvollere Einrichtungsgegenstände analytisch vor einer Sanierung zu überprüfen.

Von besonderer Bedeutung können Bücher aus schadstoffbelasteten Bibliotheken sein, da diese, wenn sie sekundärkontaminiert sind, aufgrund der insgesamt großen Oberfläche zu relevanten Raumluftbelastungen in bereits sanierten Räumen führen könnten. Zu bedenken ist aber auch, dass zu Büchern im Gegensatz zu den meisten Baumaterialien ein sehr intensiver Hautkontakt besteht und es somit zu einer dermalen Aufnahme mit dem angereicherten SVOC kommen kann. Gleichzeitig ist der komplette Ersatz des Bestandes oft nicht wirtschaftlich leistbar oder gar nicht mehr möglich.

Vorgehensweise und analytische Methoden

Untersucht werden Bücher aus Bibliotheken mit bekannten PCB, PAK und PCN-Raumluftbelastungen. Grundlagen zur Messstrategie zur Untersuchung der SVOC in der Raumluft werden in der VDI 4300 Blatt 1 und 2 erläutert.

Die PAK und PCN werden nach Zugabe interner Standards an Glasfaserfiltern und PU-Schaum adsorbiert. Dafür wird der PU-Schaum vor der Probenahme mit Naphthalin D8 und Chrysen D12 dotiert, nach der Probenahme zusätzlich mit Anthracen D10. Anschließend werden die Wirkstoffe mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Die extrahierte Probe wird mittels Minikieselgelsäule aufgereinigt. Die Analyten werden gaschromatographisch getrennt und am GC-MS gegen externe Standards bestimmt.

Das Verfahren ist spezifisch für die 16 PAK nach EPA (environmental protection agency) und die PCN, von denen die Monochlornaphthaline, die Dichlornaphthaline, 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin und Octachlornaphthalin bestimmt werden. Für Naphthalin erfolgt eine Korrektur über die Berechnung der Wiederfindung entsprechend Köhler et.al. (2004).

Die Verfahrensstandardabweichung S_{x0} beträgt 0,02 ng/m³ bei einem Probenahmevolumen von 5 m³, der Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} beträgt 0,054 %.

Die PCB werden nach Zugabe von isotoopenmarkiertem PCB 28 ebenfalls an Glasfaserfiltern und PU-Schaum adsorbiert. Anschließend wird der PU-Schaum zusätzlich mit PCB 209 und isotoopenmarkiertem PCB 153 dotiert. Die Analyten werden mit Hexan im Soxhlet extrahiert, ggfs. aufgereinigt und aufkonzentriert. Die Messung erfolgt gaschromatographisch mittels GC-MS gegen externe Standards.

Die Bestimmung des PCB-Gesamtgehaltes erfolgt in Konvention an die ehemalige LAGA als 5-fache Summe der PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 152 und 180.

Die Verfahrensstandardabweichung S_{x0} beträgt 0,03 ng/m³ bei einem Probenahmevolumen von 4 m³, der Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} beträgt 0,72 %.

Zur Materialuntersuchung werden insbesondere die entstaubten Außenseiten der Bücher herangezogen, wobei die verschiedenen Materialien wie z.B. Leinenrücken, Papierumschläge oder Kunststoffbeschichtungen berücksichtigt werden. Ebenfalls berücksichtigt wird das Alter des Buches sowie ggf. auch die Quellennähe.

Materialproben zur Untersuchung auf PAK und PCN werden im Soxhlet nach Zugabe von Naphthalin D8 und 9-Bromphenanthren als interne Standards mit Toluol extrahiert, eingengt und über Minikieselgelsäule aufgereinigt. Die Trennung, Identifizierung und Quantifizierung erfolgt gaschromatographisch mittels GC/MS gegen externe Standards.

Die Verfahrensstandardabweichung S_{x0} beträgt 0,01 mg/kg, der Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} beträgt 0,12 %.

Materialproben zur Untersuchung auf PCB werden im Soxhlet nach Zugabe von PCB 209 mit Hexan extrahiert. Die Extrakte werden mit Schwefelsäure aufgereinigt. Die Messung erfolgt gaschromatographisch mittels GC-ECD gegen externe Standards.

Die Verfahrensstandardabweichung S_{x0} beträgt 0,09 mg/kg, der Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0} beträgt 4,1 %.

Die Bestimmung des PCB-Gesamtgehaltes erfolgt in Konvention an die ehemalige LAGA als 5-fache Summe der PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180.

Ergebnisse

Beispiel 1: Bibliothek mit PCN -Belastung:

In einem Kasernengebäude aus den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde nach einer entsprechenden Umbaumaßnahme ein Gerichtsstand etwa im Jahre 2000 etabliert. Von einer längeren Standzeit als 10 Jahren ist daher nicht auszugehen. Bei dem Gebäude handelt es sich um ein dreistöckiges, massives Gebäude mit Hohlziegeldecken und Parkettböden in den Räumen. In den Räumen wurden vor allem geruchlich auffällige Belastungen mit PCN festgestellt. Verursacht werden diese Belastungen durch Materialien im Fußbodenaufbau (Lagerhölzer und darum liegende teerige Pappen). Die Pappen weisen zudem PAK-Belastungen auf, die sich jedoch nur teilweise in den Luftuntersuchungen im Gebäude signifikant widerspiegeln.

Eine exemplarische Luftuntersuchung der Bibliothek in diesem Gebäude wies eine erhöhte PCN-Raumluftbelastung von 11.000 ng/m³ auf. Hierbei wurden unter den PCN vor allem 1-Chlornaphthalin und 1,4-Dichlornaphthalin nachgewiesen. Parallel wurde in der Raumluft auch eine Untersuchung auf PAK-durchgeführt, es wurden in der Summe 1.600 ng/m³ PAK ermittelt, hierbei dominierte Naphthalin mit 1.000 ng/m³.

Alle untersuchten Bücher weisen PAK- und PCN-Kontaminationen auf. In den Büchern (n=12) werden PCN-Belastungen von 0,8 mg/kg bis 28 mg/kg sowie PAK-Kontaminationen von 2,2 mg/kg bis 43 mg/kg nachgewiesen (siehe Tabelle 1). Aufgrund der ubiquitären Verteilung von PAK in der Umwelt ist allerdings nicht gesichert, dass diese Belastungen ausschließlich auf die konkrete Luftbelastung vor Ort zurückzuführen ist. Da PCN jedoch erheblich seltenere Umweltkontaminanten sind, dürften die Sekundärkontaminationen auf die PCN-Belastung im Raum zurückzuführen sein.

Bei den in den Proben nachgewiesenen PAK-Einzelsubstanzen handelt es sich um die leichtflüchtigen PAK-Kongeneren Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren. Das ebenfalls leichtflüchtige PAK Acenaphthylen wird zusätzlich nur in den Folieneinbänden zweier Bücher von 1959 und 1961 nachgewiesen. Allerdings wird Naphthalin auch in den höher belasteten Proben nur in Spuren nachgewiesen, während das etwas unflüchtigere Phenanthren zumeist etwa die Hälfte der Kontamination ausmacht. In zwei Büchern werden darüber hinaus noch Benzo(a)anthracen und Benzo(b)fluoranthen bestimmt.

Von den PCN-Kongeneren werden in der Regel die Mono- und Dichlornaphthaline bestimmt, Tetra- und Octachlornaphthalin bleiben in allen Fällen unter den Nachweisgrenzen.

Mit Kunststoff beschichtete Umschläge reichern die PCN besser an als unbeschichtete Papierumschläge oder Kartoneinbände. So ist das beschichtete Papier der Bücher Nr. 8 und 9 (von 1999 und 2004) mit ca. 3,1 mg/kg PCN belastet, wohingegen das Buch Nr. 10 von 1990 (kartoniert ohne Beschichtung) nur 1,9 mg/kg PCN aufweist obwohl es sich um ein Buch mit deutlich längerer Standzeit in der Bibliothek handelt.

Die höchste bislang festgestellte Belastung wurde in einem Buch aus altem Bestand (lange Verweilzeit) mit Kunststoffolie (Schutzhülle) mit 28 mg/kg PCN gemessen (Probe 1).

Ein Schutzumschlag scheint das eigentliche Buch vor PAK- und PCN-Kontamination zu schützen, so weist das Buch von 1958 (Probe 1) im Schutzumschlag aus Kunststoffolie 43 mg/kg und im Leineneinbinder 4,4 mg/kg PAK auf. Die PCN-Kontamination liegt in der Folie bei 28 mg/kg, im Leineneinband bei nur 0,8 mg/kg. Trotz des Umschlages finden sich jedoch geringere Kontaminationen auf dem darunter liegenden Leineneinband. Dies deutet darauf hin, dass ein Schutzumschlag aus Kunststoff keinen dauerhaften Schutz darstellt.

In Ordnern aus PVC-Material werden vergleichsweise hohe Konzentrationen für PAK (13 mg/kg und 28 mg/kg) und für PCN (23 mg/kg und 27 mg/kg) festgestellt.

Tabelle 1: Untersuchte Bücher aus einer PCN-belasteten Bibliothek (Beispiel 1)

Probennummer	Material	Schutzumschlag	Ausgabe von	beprobt:	Summe PAK [mg/kg]	Summe PCN [mg/kg]
1a	Leinenband	Selbstklebende Folie	1959	Folie von Buchrücken	43	28
1b				Leinen von Buchrücken	4,4	0,8
2	Leinenband	ohne	1961	Buchrücken	4,3	1,4
3	PVC-Umschlag	ohne	1985	Umschlag von Buchrücken	18	19
4	Ledereinband	ohne	1859	Buchrücken	4,2	1,2
5	Kartonierte	Folie	1946	Folie von Buchrücken	33	20
6	PVC-Ordner	ohne	1979	Orderrücken	28	27
7	PVC-Ordner	ohne	2001	Orderrücken	13	23
8	Kartonierte mit Beschichtung	ohne	2004	Buchrücken	2,9	3,2
9	Kartonierte mit Beschichtung	ohne	1999	Buchrücken	3,3	3,1
10	Kartonierte	ohne	1990	Buchrücken	3,0	1,9
11	Leinenband	ohne	2002	Buchrücken	2,2	2,3
12	Kartonierte mit Beschichtung	ohne	2002	Buchrücken	2,6	2,3

Summe PAK: Summe der 16 EPA-PAK; Summe PCN: Summe aus Mono-, Di-, Tri- und Octachlornaphthalin

Beispiel 2: Bibliothek mit PAK-Belastung:

In einem Schulgebäude (Stahlbetonskelettbauweise) von 1974 wurde, ausgehend von einem in Teilbereichen (Werkräume) vorgefundenen Homogenasphaltiliesenboden, eine erhöhte PAK-Belastung entdeckt. Die angrenzende Bibliothek weist diesen Bodenbelag zu einem Drittel auf, in der durchgeführten Luftuntersuchung wurde eine Raumluftbelastung von 11.000 ng/m³ PAK (Summe der 16 EPA-PAK) nachgewiesen. Hierbei werden 3.400 ng/m³ Naphthalin, 3.800 ng/m³ Acenaphthen, 1.100 ng/m³ Fluoren und 2.000 ng/m³ Phenanthren als dominierende Substanzen nachgewiesen. Das zur Gefährdungsabschätzung berechnete Kanzerogenitätsequivalent (Zorn et al. 2005, Weis et al. 2007) beträgt in diesem Raum 11,45, somit liegt ein akuter Handlungsbedarf vor.

Alle untersuchten Bücher (n=12) weisen PAK-Kontaminationen auf.

Die ermittelten PAK-Belastungen (der Außenseite der Bücher) liegen in einem Bereich zwischen 10 mg/kg und 350 mg/kg (siehe Tabelle 2).

In Büchern aus dem Zeitraum von 2002 bis 2005 (n=4) werden PAK-Konzentrationen von 10 mg/kg bis 29 mg/kg gemessen, der Durchschnittswert liegt bei 19,25 mg/kg.

Bücher aus dem Zeitraum von 1974 bis 1990 (n=6) weisen PAK-Konzentrationen von 28 mg/kg bis 350 mg/kg auf, der Durchschnittswert liegt bei 105,8 mg/kg.

Bei den in allen Büchern nachgewiesenen Einzelsubstanzen handelt es sich um die leichtflüchtigen PAK-Kongeneren Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren. Allerdings wird auch hier Naphthalin nur in Spuren bis hin zu einer geringen Konzentration nachgewiesen, der maximale Gehalt beträgt 2,4 mg/kg. Dominant im Rahmen der Sekundärkontamination ist im allgemeinen Phenanthren, das etwa 1/3 bis die Hälfte der Sekundärkontamination ausmacht. Acenaphthen – die in der Raumluftprobe dominierende Substanz – wird im Rahmen der Sekundärkontaminationen nur bis zu maximal 1/10 der Gesamtbelastung mit PAK nachgewiesen. Das ebenfalls leichtflüchtige PAK Acenaphthylen wird in keiner Probe nachgewiesen.

In älteren Büchern (vor 1986) können zusätzlich auch die schwerflüchtigen Kongeneren Chrysen bis Benzo(g,h,i)perylen nachgewiesen werden.

Bei ähnlicher Materialbeschaffenheit (Papierumschlag) weisen die älteren Bücher eine höhere Kontamination als die neueren Bücher auf. So ist das Buch Nr. 3 von 1990 mit 43 mg/kg befrachtet, während das Buch Nr. 5 von 2002 lediglich 19 mg/kg aufweist.

Es kann weiterhin festgestellt werden, dass ein Schutzumschlag das eigentliche Buch vor PAK-Kontamination schützt, so weist das Buch Nr. 3 im Schutzumschlag aus Papier 43 mg/kg und im kartonierten Buchrücken 14 mg/kg PAK auf. Das Buch Nr. 5 weist im Schutzumschlag aus Papier 19 mg/kg und im Buchrücken aus Leinen 4 mg/kg PAK auf.

Weiterhin wird beobachtet, dass die Belastung von „außen nach innen“ abnimmt. Das Buch Nr. 4 weist im Einband aus Leinen 28 mg/kg an den Papieraußenseiten 19 mg/kg und im Buchinneren 8 mg/kg PAK auf.

Mit Kunststoff beschichtete Umschläge reichern die PAK besser an als unbeschichtete Papierumschläge oder Kartoneinbände. So ist das beschichtete Papier des Buches Nr.6 mit 29 mg/kg belastet, wohingegen die Bücher Nr.1 (kartoniert) 10 mg/kg und das Buch Nr.5 im Papierumschlag 19 mg/kg aufweisen. Das Buch Nr.6 ist 2003 katalogisiert, das Buch Nr.5 im Jahr 2002, d.h. die Verweildauer als Kriterium kann ausgeschlossen werden.

Die höchste bislang festgestellte Belastung wurde in einem Buch aus altem Bestand (lange Verweilzeit) mit Kunststoffolie (Schutzhülle) in Quellennähe (Wandregal direkt über Druckasphaltfliesen) mit 350 mg/kg gemessen.

Tabelle 2: Untersuchte Bücher aus einer PAK-belasteten Bibliothek (Beispiel 2)

Probennummer	Material	Schutzumschlag	Ausgabe von	katalogisiert	beprobte:	Summe PAK [mg/kg]
1	kartoniert	ohne	1969	2005	Buchrücken, Karton	10
2	kartoniert mit Beschichtung	ohne	1989	~ 1990	Buchrücken, Karton, beschichtet	42
3a	kartoniert	aus Papier	1990	~ 1990	Buchrücken, Papierumschlag	43
3b					Buchrücken, Karton	14
4a	Leineneinband	ohne	1954	~ 1974	Buchrücken, Leinen	28
4b					obere Papier-Schnittkante	19
4c					Papier aus Buchinnerem	8
5a	Leineneinband	aus Papier	n.b.	2002	Buchrücken, Papierumschlag	19
5b					Buchrücken, Leinen	4
6	Leineneinband	aus beschichtetem Papier	2003	2003	Buchrücken, Papierumschlag	29
7a	kartoniert mit Beschichtung	nichtklebende Kunststoffolie	1992	1992-1996 ?	Folie von Buchrücken	18
7b					Buchrücken, Karton	16
8	kartoniert mit Beschichtung	ohne	2004	2005	Buchrücken, Karton	19
9	Ledereinband	ohne	1906	~ 1974	Buchrücken, Leder	62
10	kartoniert	selbstklebende Folie	1982	1986	Folie von Buchrücken	110
11	Leinen und Papier	selbstklebende Folie	n.b.	n.b.	Folie von Buchrücken mit Leinen	350
12	kartoniert mit Beschichtung	ohne	1996	1996	Folie von Buchrücken	190

Summe PAK: Summe der 16 EPA-PAK

Beispiel 3: Bibliothek mit PCB-Belastung:

In einem Schulgebäude (Stahlbetonskelettbauweise) aus den 1970er Jahren wurden PCB-haltige dauerelastische Fugendichtmassen verwendet. Die PCB-Raumluftbelastung bewegt sich in diesem Gebäude zwischen mehreren Hundert bis mehreren Tausend ng/m³.

In der PCB-belasteten Bibliothek wurde eine Raumluftbelastung von 650 ng/m³ PCB (Summe nach LAGA) ermittelt. PCB 28 kommt mit 12 ng/m³, PCB 52 mit 83 ng/m³ und PCB 101 mit 29 ng/m³ vor.

PCB 138, 153 und 180 werden mit nur 3 ng/m³, 2,8 ng/m³ und 0,5 ng/m³ bestimmt.

In den Außenseiten der Bücher (Buchrücken resp. Umschläge und Einbände) werden PCB-Belastungen von „nicht nachweisbar“ bis 120 mg/kg festgestellt (siehe Tabelle 3).

Alle älteren Bücher aus der Bibliothek weisen PCB-Kontaminationen auf.

Es wird regelmäßig das ganze PCB-Spektrum gefunden, in Einzelfällen bleibt das PCB 28 unter der Nachweisgrenze.

Die ältesten Bücher dieser Messserie weisen mit 99 mg/kg und 120 mg/kg die höchsten Werte auf.

Bei ähnlicher Materialbeschaffenheit weisen die älteren Bücher eine höhere Kontamination als die neueren Bücher auf. So sind die Bücher Nr. 3 und 6 aus den 70er Jahren mit 27 bzw. 71 mg/kg befrachtet, während die Bücher Nr. 10 und 11 von 2002 bzw. 2007 keine nachweisbare PCB-Belastung aufweisen.

Betrachtet man die Einzelkongenere, dann weisen PCB 53 und 101 die höchsten Konzentrationen in den Büchern auf. Für PCB 28 werden geringere Konzentrationen festgestellt als für PCB 138 und 153, obwohl diese in der Raumluft nur eine untergeordnete Rolle spielen. PCB 180, das in der Raumluft mit 0,5 ng/m³ eine untergeordnete Rolle spielt, weist in den sekundär belasteten Materialien ähnlich hohe Konzentrationen auf wie PCB 28.

Für die schwererflüchtigen PCB-Kongenere kann somit im Vergleich zu den leichterflüchtigen PCB-Kongeneren ein stärkeres Anreicherungsverhalten beobachtet werden.

Es kann festgestellt werden, dass ein Schutzumschlag das eigentliche Buch vor PCB-Kontamination schützt, so weist das Buch Nr. 2 im Schutzumschlag aus Kunststoff 44 mg/kg auf und im Leinenrücken bleibt die PCB-Konzentration unter der Nachweisgrenze.

Im Buch Nr. 5 schützt der Folienumschlag (120 mg/kg) den Leineneinband, so dass PCB dort mit nur 8,0 mg/kg vorliegt.

Anhand dieser Probe wird belegt, dass PCB durch die Kunststoffolie durchdiffundieren können, so dass auch der Buchrücken eine entsprechende PCB-Kontamination aufnimmt.

Das beschichtete Papier des Buches Nr.9 ist mit 14 mg/kg belastet, wohingegen die Bücher Nr.1 (kartoniert) 0,5 mg/kg und das Buch Nr. 4 im Papierumschlag 7,5 mg/kg PCB aufweisen. Mit Kunststoff beschichtete Umschläge reichern demnach die PCB besser an als unbeschichtete Papierumschläge oder Kartoneinbände.

Die höchste festgestellte Belastung wurde in einem Buch aus altem Bestand (lange Verweilzeit) mit Kunststoffolie (Schutzhülle) mit 120 mg/kg PCB gemessen.

Tabelle 3: Untersuchte Bücher aus einer PCB-belasteten Bibliothek (Beispiel 3)

Probennummer	Material	Schutzumschlag	Ausgabe von	Katalogisiert	beprobt:	Gesamt- PCB [mg/kg]
1	kartoniert	ohne	1990	-	Buchrücken, Karton	0,5
2	Leinen	nicht klebende Folie	1972	~1976	Folie des Buchrückens	44
					Leinen des Buchrückens	n.n.
3	kartoniert mit Beschichtung	ohne	1958	~1979	Buchrücken, Karton	27
4	Leinen	Papier	1968	-	Papierumschlag des Buchrückens	7,5
5	Leinen	Klebefolie	1969	-	Klebefolie des Buchrückens	120
					Leinen des Buchrückens	8,0
6	kartoniert mit Beschichtung	ohne	1974	1974	Buchrücken, Karton	71
7	Ledereinband (alt)	ohne	1903	-	Buchrücken, Leder	99
8	Leinen	ohne	1956	-	Buchrücken, Leinen	12
9	beschichtetes Papier	ohne	1984	-	Buchrücken, beschichtetes Papier	14
10	kartoniert mit Beschichtung	ohne	2002	-	Buchrücken, Karton	n.n.
11	kartoniert mit Beschichtung	ohne	2007	-	Buchrücken, Karton	n.n.
12	PVC-Ordner	ohne	-	1973	Buchrücken des PVC-Ordners	84

n.n. = nicht nachgewiesen

Die Angabe des PCB-Gesamtgehaltes erfolgt in Konvention an die ehemalige LAGA als 5-fache Summe der PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 152 und 180 in mg/kg (Milligramm je Kilogramm)

Nachweisgrenze (NG) PCB 28: 0,2 mg/kg, NG PCB 52: 0,4 mg/kg, NG PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180: 0,1 mg/kg

Weitere Objekte

Daten zu Sekundärkontaminationen von Akten und Büchern mit PCB und PAK liegen auch für weitere Objekte vor. In Schulen mit PCB-Raumluftbelastungen zwischen 440 ng/m³ und 2.200 ng/m³ werden PCB-kontaminierte Lehrmittel mit Belastungen zwischen 6 mg/kg und 48 mg/kg ermittelt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Untersuchte Bücher aus PCB-belasteten Räumen

Raum	PCB-Raumluft	Material	beprobt:	Gesamt- PCB [mg/kg]
Lehrmittelraum	410 ng/m ³	Pappen mit Kunststoffüberzug	Mischprobe	16
Lehrmittelraum	410 ng/m ³	Folie zum Einbinden von Büchern	Folie	13
Lehrmittel/Kopierer	2.200 ng/m ³	Buch 2 Jahre alt	Buchrücken,	6
Schulbibliothek	960 ng/m ³	Mischprobe mehrerer Bücher	Umschläge der Buchrücken	48

In PAK-kontaminierten Gebäuden mit Raumluftbelastungen zwischen 1.500 ng/m³ und 22.000 ng/m³ werden Bücher bzw. Akten mit Belastungen zwischen 4,9 mg/kg und 290 mg/kg festgestellt (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Untersuchte Bücher/Akten aus PAK-belasteten Räumen

Raum	PAK-Raumluft	Material	beprobt:	Gesamt- PAK [mg/kg]
Archiv	2.000 ng/m ³	Buch	Buchrücken	100
Archiv	1.500 ng/m ³	Aktenordner	Aktendeckel	4,9
Archiv	1.500 ng/m ³	Aktenordner	Aktendeckel	11
Archiv	1.500 ng/m ³	Aktenordner	Aktendeckel	9

Diskussion

Bewertung der Situation:

Zunächst muss prinzipiell festgestellt werden, dass eine Kontamination von Bedarfsgegenständen mit PAK, PCN und PCB unerwünscht ist. Eine rechtliche Regelung wie mit entsprechend kontaminierten Büchern umzugehen ist, existiert in Deutschland nicht.

Besonders berücksichtigt werden muss die Art der Nutzung dieser Gegenstände. Bei Büchern handelt es sich um Gegenstände, bei deren Benutzung direkter Hautkontakt besteht. Dieser Hautkontakt kann über mehrere Stunden andauern. Über diesen Kontakt kommt es zum Übergang der SVOC vom Buch auf die Haut. Von dort ist ein direkter dermal oder /und ein indirekter oraler Aufnahmeweg in den Körper denkbar. Letzterer Weg kann ein direkter Hand-zu-Mund-Kontakt sein oder es können durch Anfassen von Lebensmitteln mit kontaminierten Händen die entsprechenden SVOC in den Körper gelangen.

Aufgrund von PAK-kontaminierten Hammergriffen, die von Stiftung Warentest geprüft wurden, hat sich das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) im Jahr 2006 erstmals mit der Frage der PAK-Bewertung in verbrauchernahen Produkten beschäftigt. In der Stellungnahme wird auf die toxikologische Bedeutung der PAK hingewiesen und auch darauf, dass nicht die PAK-Gehalte in einem Produkt für das Gesundheitsrisiko relevant sind, sondern die Mengen, die in die Luft ausdünsten oder bei Hautkontakt freigesetzt werden und vom Verbraucher aufgenommen werden. Generell sollten Hersteller die PAK-Gehalte in Produkten so weit wie möglich senken, da für einige PAK keine Schwellenwerte angegeben werden können, unterhalb derer ein Gesundheitsrisiko ausgeschlossen werden kann.

Da noch keine offiziellen Regelungen und toxikologisch validierte Daten zu PAK-Kontaminationen von verbrauchernahen Produkten vorliegen, wurde seitens interessierter Kreise inkl. verschiedener Hersteller vereinbart als Höchstgehalt einen Orientierungswert von 10 mg/kg PAK resp. 1 mg/kg Benzo[a]pyren nicht zu überschreiten.

In einer neueren Stellungnahme bewertet das BfR (2010) die PAK-Belastung in verbrauchernahen Produkten. Empfohlen wird eine Beschränkung der kanzerogenen PAK (8 Kongenere) auf je maximal 0,2 mg/kg.

Die durch das BfR vorgenommene Bewertung bezieht sich allerdings auf frisch produzierte Produkte, während im Rahmen dieser Arbeit ältere kontaminierte Produkte – insbesondere Bücher- bewertet werden sollen. Für PAK ist in der Außen- und Innenraumluft von einem ubiquitären Hintergrund auszugehen. Für den Innenraum wurde dieser anhand einer statistischen Auswertung von Luftuntersuchungen bei Köhler et. al. (2004) beschrieben. Grundlegend ist daher auch bei der Lagerung von Produkten in Räumen ohne Primärquelle von einer - allerdings deutlich geringeren - Sekundärquellenbildung auszugehen. So finden sich sekundäre PAK-Belastungen beispielsweise auch in Hausstäuben (Thumulla und Maraun, 2010).

Der vollständige Ausschluss einer gesundheitlichen Gefährdung durch Exposition mit PAK (dermal, inhalativ und indirekt oral) wäre - ausgehend von sekundär kontaminierten Büchern - nur bei einer Nullbelastung möglich. Eine weitgehend akzeptable Sekundärbelastung wäre entsprechend der Stellungnahme des BfR (2010) nur bei einem Gehalt von maximal 0,2 mg/kg der krebserregenden PAK gegeben. Diese Grenzwerte erscheinen für ältere Produkte allerdings unrealistisch. Angebracht scheint es zudem nur das zusätzliche Risiko aufgrund erhöhter Belastungen ausgehend von der Sekundärquellenbildung zu mindern.

Als Prüfwerte für eine erhöhte Belastung älterer kontaminierter Akten und Bücher aus belasteten Räumen wird eine Konzentration von 10 mg/kg (Summe PAK nach EPA) bzw. 1 mg/kg für ein kanzerogen eingestuftes PAK-Kongener¹ vorgeschlagen. Es sollte dann im Einzelfall geprüft werden, ob und welche Minderungsmaßnahmen für Bücher und Akten mit höheren Belastungen angezeigt sind. Mit der Summe der 16 PAK sollen explizit auch die nicht als kanzerogen eingestuften PAK berücksichtigt werden, da auch bei diesen von einem toxikologisch relevanten Potenzial auszugehen ist.

Diese Prüfwerte sollten nur für Produkte angewandt werden, für die auch von einer dermalen Exposition auszugehen ist.

Bei PCB handelt es sich um eine in Deutschland verbotene Substanzgruppe. Auch für die PCB ist grundsätzlich ein ubiquitärer (allerdings ausschließlich anthropogener) Hintergrund vorhanden. Offizielle Regelungen und toxikologisch validierte Daten zu PCB-Kontaminationen von verbrauchernahen Produkten liegen z.Z. noch nicht vor. Dies gilt auch für PCN-kontaminierte Gegenstände. Von einem relevanten Hintergrundwert wie bei PCB ist bei PCN nicht auszugehen. In Ermangelung einschlägiger Erkenntnisse schlagen wir daher vorsorgend sowohl für PCN- als auch für PCB-Belastungen in verbrauchernahen Materialien (nicht Baustoffe) die oben aufgeführte Beurteilung vor.

Empfehlung zur weiteren Vorgehensweise

Da Bibliotheken häufig über einen umfangreichen Buchbestand verfügen können, ist u.E. ein pragmatischer Ansatz zur möglichst vollständigen Werterhaltung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des gesundheitlichen Vorsorge-Aspektes anzusetzen. Aufgrund verschiedener Ansprüche ist oft ein Wegwerfen der Bücher hierbei nicht möglich.

Anzustreben im Rahmen der Sanierung der Sekundärkontaminationen ist, dass die Materialgehalte in den Büchern entweder nicht oberhalb 10 mg/kg liegen, oder aber zumindest die dermale Exposition weitgehend verhindert wird.

Folgendes Vorgehen hat sich bewährt:

- Zunächst sollten alle Bücher durch Fachpersonal einer Sanierungsfirma, mit entsprechender Arbeitsschutzausrüstung, von Altstäuben befreit werden. Damit sind für die folgenden Arbeiten nur noch regelmäßig zu wechselnde Handschuhe als Arbeitsschutzmaßnahme erforderlich. Eine Kontaminationsgefahr durch PCB-, PAK- resp. PCN-belastete Stäube besteht dann nicht mehr.
- Anschließend sollte der Gesamtbestand der Bibliothek um die Bücher reduziert werden, die keinen Wert mehr darstellen und definitiv nicht mehr gebraucht werden.

Auf der Basis der durch die Untersuchungen vorliegenden Erkenntnisse zur Kontamination (erforderlich zur Festlegung der relevanten Zeiträume) kann nun eine Einteilung in 4 Gruppen stattfinden:

Gruppe A (keine Maßnahme erforderlich):

Bücher, die erst seit wenigen Jahren in einem belasteten Raum stehen, haben sich, aufgrund der relativ kurzen Verweilzeit, nur gering befrachten können und können ohne weitere Maßnahme im Bestand verbleiben.

Gruppe B (nur geringe Maßnahme erforderlich):

Bei länger archivierten Büchern die einen Schutzumschlag aus beschichtetem und unbeschichtetem Papier besitzen genügt die Entfernung des Schutzumschlages .

Gruppe C (Maßnahme erforderlich):

Bei länger archivierten Büchern die einen Schutzumschlag aus Kunststoffolie besitzen, sollte zunächst die Kunststoffolie entfernt werden.

Diese Bücher sollten anschließend mit einer neuen Schutzfolie versehen werden.

¹ Naphthalin, Chrysen, Benzo[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Dibenz[a,h]anthracen

Gruppe D (Maßnahme erforderlich):

Ältere archivierte Bücher die keinen Schutzumschlag besitzen, sollten mit einer neuen Schutzfolie versehen werden.

Fazit

Bücher in mit SVOC belasteten Räumen bilden in ihren oberflächlichen Schichten Sekundärkontaminationen aus. Das Anreicherungsverhalten scheint für alle untersuchten SVOC auf ähnliche Faktoren zurückzuführen zu sein.

Zusammengefasst hängt die sich einstellende Sekundärkontamination von folgenden Parametern ab:

- Höhere Raumluftbelastungen führen zu höheren Sekundärquellen.
- Die Anreicherung mit PCB, PAK- bzw. PCN steigt mit der Verweilzeit der Bücher in der Bibliothek an.
- Die Belastung nimmt von Außen nach Innen (Schutzumschlag-Buchrücken) ab.
- Die PCB-, PAK- und PCN-Anreicherung nimmt mit der Lipophilie (unbeschichtetes gegenüber beschichtetem Papier) der Oberfläche zu.
- Kunststoffe (Schutzfolien) werden von den untersuchten Schadstoffen durchdrungen.
- Kunststoffe (z.B. PVC-Ordner) reichern die lipophilen Schadstoffe am meisten an.
- Die Anreicherung von PCB führt zu einer Verschiebung des Kongenerenmusters von den in der Raumluft erhöhten leichtflüchtigen Kongeneren zu den schwererflüchtigen Kongeneren, die sich im Material deutlich stärker anreichern.
- Die Zusammensetzung der PAK ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit der Flüchtigkeit der Substanzen. Das sehr flüchtige Naphthalin wird auch in stark sekundär kontaminierten Materialien nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen (trotz hoher Luftkonzentrationen), während Phenanthren in der Regel die Sekundärkontamination dominiert.

Literatur

BFR (2006): PAK in verbrauchernahen Produkten sollten so weit wie möglich minimiert werden. Stellungnahme Nr. 039/2006 vom 29.6.2006

BFR (2010): Krebserzeugende polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Verbraucherprodukten sollten EU-weit reguliert werden – Risikobewertung des BFR im Rahmen eines Beschränkungsvorschlages unter REACH. Stellungnahme Nr. 032/2010 vom 26.7.2010

FREUDENTHAL, G. (2004): Vorkommen und Verteilung von mittel- und schwerflüchtigen Schadstoffen in Innenräumen. Bremer Umweltinstitut, Reihe Umweltwissenschaften. Bd. 3 (zugl. Dissertation Universität Bremen). Eigenverlag Bremer Umweltinstitut.

KÖHLER, M., WEIS, N., ZORN, Ch. (2004): Luftgetragene PAK-Belastungen in Innenräumen – Vorkommen, Quellen und Bewertung. In: AGÖF (Hrsg.): Umwelt, Gebäude & Gesundheit. S. 156 - 165, Springer Eldagsen

MÜLLER, S.; RUHNAU, M.; STOLZ, P.; WEIS, N. (1999): PCB - Begrenzter Nutzen, grenzenloser Schaden. 2. Auflage. Eigenverlag Bremer Umweltinstitut. ISBN 3-926748-11-7

PLUSCHKE, P. (1996): Luftschadstoffe in Innenräumen: ein Leitfaden. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-59310-1

THUMULLA, J., MARAUN, W. (2007): In: AGÖF (Hrsg.): Umwelt, Gebäude & Gesundheit. Springer Eldagsen.

VDI 4300 Blatt 2 (1997): Beuth Verlag

WEIS, N.; KÖHLER, M.; ZORN, C. (2007): Bewertung von PAK-Belastungen in Innenräumen anhand von Toxizitätsäquivalenten. In: AGÖF (Hrsg.): Umwelt, Gebäude & Gesundheit. S. 66 - 82, Springer Eldagsen

WEIS, N.; KÖHLER, M.; ZORN, C. (2003): Highly PCB-contaminated schools due to PCB-containing roughcast. Proceedings of the international conference „Healthy buildings“ 2003 Singapore Vol. 1. 283-288

ZORN, C.; KÖHLER, M.; WEIS, N.; SCHARENBERG, W. (2005): Proposal for Assessment of Indoor Air polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate. Beijing, China

ZWIENER, G. (1997): Handbuch Gebäude-Schadstoffe. Verlag R. Müller, Köln, ISBN 3-481-01176-8