



Schadstoffscreening im Importcontainer

Mindestanforderungen an Messungen und Gutachten

Importcontainer aller Art sind nach Erfahrungen bei der Zollabfertigung in Hamburg zu einem Anteil von etwa 20 Prozent mit erheblichen Schadstoffkonzentrationen in der Atemluft belastet. Dabei handelt es sich nicht nur um Gefahrgut, sondern um Ladungsinhalte aller Art, die zum Teil

- zum Schutz vor Schädlingen begast wurden,
- aus dem Herstellungsprozess nachgasen oder
- nachträglich zur Reduzierung von Schimmelpilzbefall behandelt wurden.

Einzelne Schadstoffe sind geruchlos oder werden durch andere Gerüche überdeckt, so dass durch Messungen Gefährdungen auszuschließen sind. Allerdings gibt es für die begasten Container eine Kennzeichnungspflicht.

Besonders beim ersten Öffnen, bei Kontrollen des Containerinhalts und beim Entladen von Importcontainern können Personen gefährdet sein. Im Falle erhöhter Schadstoffbelastungen muss der Container vor dem Betreten ausreichend gelüftet werden. Beim Verdacht auf Begasungsmittel kann eine besondere Freigabe durch sachkundige Begasungsleiter erforderlich sein.

Das Amt für Arbeitsschutz und das Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin Hamburg haben unter Beteiligung von Sachverständigen von Messinstituten und Fachleuten von Begasungsfirmen Mindestanforderungen an die Begutachtung von Importcontainern beschrieben. Darin sind Probenahme-Parameter, zu messende Stoffe, Analysemethoden sowie als Bezugsgrößen die jeweiligen Grenz-, Orientierungs- und Interventionswerte genannt. Die genannten Interventionswerte berücksichtigen typische Arbeitssituationen bei dem Entladen von Containern und sind nicht als Grenzwerte auf andere Arbeitssituationen übertragbar.

Die Mindestanforderungen geben den Aufsichtsbehörden und Chemischen Laboren eine Orientierung zu Art und Umfang des Gutachtens und möglicherweise notwendigen Maßnahmen. Empfänger der Container können anhand der Gutachten leichter Gefahren für die Umwelt erkennen, Gefährdungsbeurteilungen nach dem Arbeitsschutzgesetz und der Gefahrstoffverordnung erstellen.

Für den Auftraggeber soll das Gutachten einfach und eindeutig zu interpretieren sein. Den Messwerten werden dafür Bezugsgrößen gegenübergestellt. Durch die Quotienten-

bildung aus Messwert zur Bezugsgröße, Bewertungsindex genannt, lässt sich die Relevanz einzelner Parameter innerhalb der komplexen Messergebnisse schnell erkennen. Von dem Gutachten werden eindeutige Aussagen zur Lüftung und zu weiteren Schutzmaßnahmen erwartet, auch für künftige, vergleichbare Fälle. Durch das Gutachten können Auftraggeber für Importe oder Empfänger der Importcontainer gezielt auf ihre Importeure bzw. Warenabsender Einfluss nehmen. Diese können am wirkungsvollsten Schadstoffe in Containern vermeiden.

Anlage 1: Muster-Messprotokoll

Anlage 2: Erläuterung zur Analytik und Bewertung

Dieses Merkblatt wurde in Zusammenarbeit mit dem Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin Hamburg erarbeitet.

Impressum

Herausgeber Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz (BSG)
Amt für Arbeitsschutz,
Billstraße 80, 20539 Hamburg,
www.hamburg.de/arbeitsschutz
Arbeitsschutztelefon +49 40 428 37-2112, +49 40 428 37-3100
arbeitsschutztelefon@bsg.hamburg.de

Ansprechpartner Amt für Arbeitsschutz Hamburg
Detlef Boels
Tel: +49 40 42837-3573, E-Mail: Detlef.Boels@bsg.hamburg.de
Ingrid Krutisch
Tel: +49 40 42845-7470, E-Mail: Ingrid.Krutisch@bsg.hamburg.de
Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin, Hamburg
PD Dr. Lygia Budnik
Tel: +49 40 42845-7540, E-Mail: LygiaTherese.Budnik@bsg.hamburg.de

Bezug Merkblätter können Sie kostenlos unter der o.a. Anschrift bestellen,
sowie unter Tel: +49 40 42837-3134, Fax +49 40 42794-8048
<mailto:publicorder@bsg.hamburg.de>, www.hamburg.de/arbeitsschutzpublikation

Das Amt für Arbeitsschutz ist Partner von KomNet-Arbeitsschutz, einer kostenlosen Expertenberatung: www.hamburg.de/komnet

Anlage 1 : **Muster-Messprotokoll**

Messinstitut

Datum

Auftraggeber

Messprotokoll für Schadstoff-Screening der Luft im Importcontainer

Probenahme-Datum:

Container-Nummer:

Verfügungsberechtigter:

Plombennummern bzw. erste und weitere Öffnungen:

Hinweise auf Begasung:

Container-Standort bei Probenahme:

Containerinhalt:

Anlass der Messung:

Probenahmebedingungen: *(Temperatur innen, Temperatur außen)*

Beschreibung des Probenahmeverfahrens und der Analysenmethode:
(Angabe der Analysenmethode auch in der Tabelle Seite 3)

Bewertung:

(Berücksichtigung der Summenindices, Empfehlungen zur Lüftung und zu Maßnahmen beim Entladen, Aussage zum Nachgasen, Hinweis für künftige gezielte Messungen beispielsweise Stoffpalette festlegen)

Muster-Messprotokoll

Gefahrstoffe mit Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW)	CAS-Nr.	Krebs-erzeugend	Erläuterungen zur Bezugsgröße	Dampfdruck 20°C [mbar]	Analysen Verfahren	AGW [ml/m ³] [ppm]	Mess-Wert [ppm]	Index I=C/GW
Chlorpikrin /Trichlor-nitro-methan	76-06-02		AGW	22,5		0,1		
cis- und trans-1,2-Dichlorethen	540-59-0		AGW	220		200		
Dichlormethan	75-09-2	K3A (DFG)	AGW	192		75		
Ethylbenzol	100-41-4	K3A (DFG)	AGW	10		100		
Schwefelkohlenstoff	75-15-0		AGW (DFG-MAK 2008 5 ppm)	395		10		
Toluol	108-88-3		AGW	29		50		
Trimethylbenzol, alle Isomere	25551-13-7		AGW	ca. 2		20		
Xylol, alle Isomere	1330-20-7		AGW	7-8		100		
Phosphorwasserstoff	7803-51-2		AGW (Freigabewert nach TRGS 512: 0,01 ppm)	35		0,1		
Sulfuryldifluorid	2699-79-8		AGW, (Freigabewert nach TRGS 512: 1ppm)	15,5		2,39		
Summenindex der Stoffe mit AGW	-	-	-		-	-	-	

Anlage 1 : Muster-Messprotokoll

krebserzeugende Gefahrstoffe Kategorie 1 und Kategorie 2	CAS-Nr.	Krebs- erzeugend	Erläuterungen zur Bezugsgröße	Dampf-druck 20°C [mbar]	Analysen Verfahren	Interven- tionswert [ppm]	Mess- wert [ppm]	Index I=C/GW
Benzol	71-43-2	C1, M2 (GHS 1272/2008 Anh. VI Teil 3.2) K1, M 3A (DFG)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend	100		0,1		
Trichlorethylen	79-01-6	C2, M3 (GHS 1272/2008 Anh. VI Teil 3.2) K1, M 3B (DFG)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend	77		1		
1,2-Dichlorethan	107-06-2	C2 (GHS 1272/2008 Anh. VI Teil 3.2)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend	87		0,02		
1,3-Dichlorpropen, Isomere	542-75-6	K2 (TRGS 905)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend	37		0,01		
Summenindex der Stoffe Kategorie1 und Kategorie 2	-	-	-		-	-	-	

Anlage 1 : Muster-Messprotokoll

Gefahrstoffe mit Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial Kategorie 3	CAS-Nr.	Krebs- erzeugend	Erläuterungen zur Bezugsgröße	Dampf- druck 20°C [mbar]	Analysen Verfahren	Orientie- rungswert [ppm]	Mess- wert [ppm]	Index I=C/GW
Formaldehyd *)	50-00-0	C3 (GHS 1272/2008 Anh. VI Teil 3.2) K4 (DFG)	DFG-MAK-Wert, DFG: K4, M5, kein AGW vorhanden, da K3	2		0,3		
1,2-Dichlorpropan	78-87-5	K 3B (DFG)	kein AGW vorhanden, da K3	51		75		
Brommethan	74-83-9	K 3B (DFG)	Freigabewert nach TRGS 512, kein AGW vorhanden, da K3	1,9		0,5		
Jodmethan	74-88-4	C3 (GHS 1272/2008 Anh. VI Teil 3.2) K2 (DFG)	kein AGW vorhanden, da K3			0,3		
Summenindex der Stoffe Kategorie 3	-	-	-	-	-	-	-	

*) Formaldehyd muss nur in Containern mit Holzprodukten und Textilien gemessen werden.

Anforderungen an die Analytik

Bitte geben Sie Ihr Analysenverfahren in der Spalte „Analysenverfahren“ der Tabelle an.

- Validiertes Analysenverfahren mit GCMS mit Mehrpunkt-Kalibrierung, am besten mit zertifiziertem Standard TO14 Multi-Component Mixtures (Scott über Supelco/sigma Aldrich/Restek).
- Das Analysenverfahren muss die obigen Stoffe deutlich voneinander trennen. Zusätzlich sind alle im Chromatogramm als relevant erkannten Stoffe zu nennen. Auf Nachfrage müssen die Chromatogramme vorgelegt werden.
- Anforderung an die Bestimmungsgrenze: bei krebserzeugenden Stoffen so niedrig wie möglich, bei Stoffen mit Arbeitsplatzgrenzwert AGW mindestens 1 % vom AGW.
- Kann ein Stoff mit dem Analysenverfahren nicht bestimmt werden, muss die Angabe lauten: kleiner als der **Wert** des LOD lower level of detection, $LOD = \gamma_B + 3 * \sigma_B$, z.B. „< 0,2 ppm“.
- Die Stoffpalette (s.o.) muss immer insgesamt angegeben werden. Wenn Stoffe nicht gemessen wurden, soll die Angabe „nicht gemessen“ in der Tabelle erscheinen. Die Angabe „n.n.“ ist nicht zulässig, da sie sich als missverständlich erwiesen hat.
- Formaldehyd ist mit GCMS nicht messbar, daher sollte mindestens mit Prüfröhrchen, besser mit einer validierten HPLC-Methode o.ä. gemessen werden.
- Vorgehen entsprechend DIN EN 482 „Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Arbeitsplatzmessung“ und DIN EN 689 „Anleitung zur Ermittlung der inhalativen Exposition gegenüber chemischen Stoffen...“
- Der Bewertungsindex $I = \text{Messwert} / \text{„Grenzwert“}$ muss mit mindestens 2 Stellen hinterm Komma angegeben werden. Bei kleinere Werten ist die Angabe $I < 0,01$ ausreichend.

Kategorien für krebserzeugende Stoffe

Die Kategorisierung der krebserzeugenden Stoffe oder der Stoffe unter Krebsverdacht erfolgt in TRGS 905 und GHS-Verordnung 1272/2008 Anhang VI Teil 3.2. Für einige der Stoffe gibt es dort keine Festlegungen, daher wird zusätzlich auf die Einstufung der Deutschen Forschungsgemeinschaft MAK-Kommission zurückgegriffen. Die Definitionen unterscheiden sich und sind daher im Folgenden aufgelistet. Die Kurzbezeichnung der Kategorien ist K, z.B. K1 entspricht C1 in der GHS-Verordnung.

• Definition der Kategorien nach TRGS 905 und RL 67/548/ EWG Anhang VI

Kategorie 1: Stoffe, die auf den Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken. Der Kausalzusammenhang zwischen der Exposition eines Menschen gegenüber dem Stoff und der Entstehung von Krebs ist ausreichend nachgewiesen.

Kategorie 2: Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten. Es bestehen hinreichende Anhaltspunkte zu der Annahme, dass die Exposition eines Menschen gegenüber dem Stoff Krebs erzeugen kann. Diese Annahme beruht im Allgemeinen geeigneten Langzeit-Tierversuche und/oder sonstigen relevante Informationen.

Kategorie 3: Stoffe, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zu Besorgnis geben, über die jedoch ungenügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen. Aus geeigneten Tierversuchen liegen einige Anhaltspunkte vor, die jedoch nicht ausreichen, um einen Stoff in Kategorie 2 einzustufen.

Anlage 2: Erläuterungen zur Analytik und Bewertung

- **Definition der Kategorien - DFG MAK-Kommission**

Kategorie 1: Stoffe, die beim Menschen Krebs erzeugen...

Kategorie 2: Stoffe, die als krebserzeugend beim Menschen anzusehen sind, weil durch hinreichende Ergebnisse aus Langzeit-Tierversuchen oder Hinweise aus Tierversuchen und epidemiologischen Untersuchungen davon auszugehen ist, dass sie einen nennenswerten Beitrag zum Krebsrisiko leisten.

Kategorie 3: Stoffe, die wegen erwiesener oder möglicher krebserzeugender Wirkung Anlass zur Besorgnis geben, aber aufgrund unzureichender Informationen nicht endgültig beurteilt werden können. ...

Kategorien 3 A: Stoffe, bei denen die Voraussetzungen erfüllt wären, sie in Kategorie 4 oder 5 zuzuordnen. Für die Stoffe liegen jedoch keine hinreichenden Informationen vor, um einen MAK- oder BAT-Wert abzuleiten.

Kategorien 3 B: Aus In-vitro- oder Tierversuchen liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor, die jedoch zur Einstufung in eine andere Kategorie nicht ausreichen....

Kategorie 4: Stoffe mit krebserzeugender Wirkung, bei denen ein nicht-genotoxischer Wirkungsmechanismus im Vordergrund steht und genotoxische Effekte bei Einhaltung des MAK- und BAT-Wertes keine oder nur untergeordnete Rolle spielen....

Kategorie 5: Stoffe mit krebserzeugender oder genotoxischer Wirkung, deren Wirkungsstärke jedoch als so gering erachtet wird, dass *unter* Einhaltung des MAK-Wertes kein nennenswerter Beitrag zum Krebsrisiko für den Menschen zu erwarten ist.

Arbeitsplatzgrenzwert

Die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) sind in der Gefahrstoffverordnung definiert und in der TRGS 900 aufgelistet.

Interventionswerte für krebserzeugende Stoffe, Kategorie 1 und Kategorie 2

Für krebserzeugende Stoffe der Kategorie 1 und Kategorie 2 gibt es definitionsgemäß keine Arbeitsplatzgrenzwerte. In der alten TRGS 900 waren Technische Richtkonzentrationen (TRK-Werte) festgelegt. Der TRK-Wert sollte die Konzentration eines Stoffes angeben, der in der Luft am Arbeitsplatz nach Stand der Technik einhaltbar war. Seit 1. Januar 2005 hat die Gefahrstoffverordnung ein neues Grenzwert-Konzept. Die GefStoffV kennt seither nur noch gesundheitsbasierte Grenzwerte, die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW). Damit sind die TRK-Werte nicht mehr gültig.

Um für die Praxis das gesundheitliche Risiko von krebserzeugenden Stoffen in der Containerluft bewerten zu können und festzulegen, ab wann Maßnahmen notwendig sind, werden hier „Interventionswerte“ festgelegt, denen Risikoabschätzungen aus der Literatur zu Grunde liegen [1], [2]. Diese Interventionswerte berücksichtigen typische Arbeitssituationen bei der Entladung von Containern und sind nicht als Grenzwerte auf andere Arbeitssituationen übertragbar.

Das Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) hat im Juni 2008 die Bekanntmachung 910 „Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ veröffentlicht, aber für die hier relevanten Stoffe noch keine Werte festgelegt. Sobald Konzentrationswerte vom BMAS veröffentlicht werden, wird das Konzept zum Schadstoffscreening den neuen Regelungen angepasst.

[1] T. Eikmann et al. (Hrsg.); Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung; Berlin 1999 – 2001, 2/2005 Kennzahl D125

[2] BIA-Handbuch, Abschnitt 120120 „Krebsrisikozahlen“, Stand 12/2002

Orientierungswerte für Stoffe mit Verdacht auf krebserzeugendes Potential K3

Die angegebenen Orientierungswerte für Stoffe mit Krebsverdacht **müssen**, anders als bei den „Interventionswerten“ für die Kategorie 1 und Kategorie 2 Stoffe, **so weit wie möglich** unterschritten werden, da eine die krebserzeugende Wirkung bei diesen Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden kann, eine risikobezogene Bewertung gleichwohl nicht erfolgen konnte.

- Für Formaldehyd gibt es z. Z. noch einen MAK-Wert der DFG mit 0,3 ppm.
- Für Brommethan wird der Freigabewert der TRGS 512 angesetzt: 0,5 ppm
- Für 1,2-Dichlorpropan wird der ausländische Grenzwert (USA, Belgien, Kanada, Dänemark, Frankreich usw.) von 75 ppm berücksichtigt.
- Für Jodmethan sind international Grenzwerte von 0,3 bis 5 ppm zu finden. Hier wird zur Sicherheit der niedrigste Wert 0,3 ppm festgelegt.

Summenindex

Für jeden Stoff ist der Bewertungsindex I zu berechnen. Er ergibt sich aus dem Quotienten aus dem Messwert C und der Bezugsgröße GW (Grenzwert, Orientierungswert oder Interventionswert).

Zur Bewertung der gesamten Belastung aller Stoffe ist dann daraus die Summe zu bilden.

$$I = C/GW$$

$$I = C_1/GW_1 + C_2/GW_2 + C_3/GW_3 + C_4/GW_4 + \dots$$

$I \geq 1$ bedeutet, dass Maßnahmen notwendig sind.