

## **Erste Ergebnisse einer Untersuchung der Emission von begasten Waren**

Wim Veldman (Inspectorate of the Ministry of Housing Spatial Planning and the Environment; NL)<sup>1</sup>

Tosca Knol (National Institute for Public Health and the Environment; NL)<sup>2</sup>

Adressen:

<sup>1</sup> Wim Veldman

Inspectorate of the Ministry of Housing Spatial Planning and the Environment  
Inspectorate South-West Unit  
Ingang C, Weena 723, P.O.Box 29036  
3001GA Rotterdam, NL

<sup>2</sup> Tosca Knol – de Vos

National Institute for Public Health and the Environment  
Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
A. van Leeuwenhoeklaan 9  
Bilthoven, NL

Die im Jahre 2002 im Hafen von Rotterdam an 303 Import-Containern durchgeführten Messungen zeigten, dass – z. T. neben anderen toxischen Gaskonzentrationen (Sauerstoff O<sub>X</sub>; NH<sub>3</sub>; CO; CO<sub>2</sub>) und explosiven Gasgemischen (E<sub>X</sub>) - in 20 % der Fälle Begasungsmittelrückstände nachzuweisen waren (Knol-de Vos 2002; Tab. 1, 2, 3). Dabei fand sich bei keinem dieser Container die vorgeschriebene Kennzeichnung (s. Beitrag A. Horn, dieses Heft). Die Feldmessungen mit Drägerröhrchen erwiesen sich im Vergleich zu GS-MS (laboratory analyses) in Bezug auf Brommethan und Formaldehyd als unzureichend spezifisch bzw. unzureichend sensitiv (Tabelle 1). Auch nach Belüftung fanden sich zum Teil noch erhöhte Konzentrationen. Dies geht offensichtlich auf die Absorption von Begasungsmitteln an Waren zurück.

Die aktuellen Analysen im Rotterdamer Hafen konzentrieren sich auf die Quantifizierung des Nachgasens aus Waren und ein möglicherweise damit verbundenes Gesundheitsrisiko des Verbrauchers. In einer Emissions-Kammer werden unter genau definierten Bedingungen verschiedene Waren aus Import-Containern mittels GC-MS untersucht. Die Mehrzahl der bisher erfassten Waren emittierte Begasungsmittel, wobei stark divergierende Halbwertzeiten auffielen. Darunter befanden sich in Plastik verpackte Süßigkeiten. Im Vordergrund standen Brommethan, das zum Teil gleichzeitig mit Chlorpikrin auftrat. In 15 % der Fälle fand sich ein bisher in diesem Zusammenhang nicht beobachtetes Begasungsmittel, nämlich Dichlorethan. An einigen Produkten waren nach Brommethan-Begasung irreversible Absorptionen mit chemischen Veränderungen festzustellen, u. a. an den Medikamenten Chinidin und Haloperidol. Die Analysen erfolgten mit XRF (Bromid, Chlorid) und NMR (Aufdeckung neuer Verbindungen).

Die bisherigen Untersuchungen zeigen ein Gesundheitsrisiko in Folge des Nachgasens von Waren und durch Brommethan bedingte chemische Veränderungen von Nahrungsmitteln/Medikamenten auf. Weitergehende Analysen zur genauen Deskription der betroffenen Waren, der Häufigkeit und des Ausmaßes dieser Veränderungen sind erforderlich.

## **Literatur**

Knol-de Vos T (2002) Measuring the amount of gas in import containers.  
National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven,  
Netherland.

<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/609021025.pdf>

Table 1

**Field measurements results, and comparisons between field measurements and laboratory (Knol-de Vos 2002)**

Total number of containers	303								
<b>Analysis parameter</b>	<b>MeBr</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>	<b>PH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>Ex</b>	<b>Ox</b>
MAC value (ppm)	0.25	1.00	n.d.	0.3	20	5000	25	40%LEL CH <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>
<b>Field measurements</b>									
Positive result	43	19	-	28	9	12	74	2	2
Result > MAC value	22	14	-	9	0	5	41	n.a.	n.a.
<b>Comparison between field measurements/laboratory analyses</b>									
False-positive field measurement	33	15	*	*	*	*	*	*	*
Confirmed field measurement	10	4	*	6 <sup>3)</sup>	*	*	*	*	*
False-negative field measurement	9	38	*	*	*	*	*	*	*

MeBr = methyl bromide

CH<sub>2</sub>O = formaldehyde

SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> = sulfuryl fluoride

PH<sub>3</sub> = phosphine

NH<sub>3</sub> = ammonia

CO<sub>2</sub> = carbon dioxide

CO = carbon monoxide

Ex = risk of explosion

Ox = oxygen levels

n.d. = not determined

- = not measured

\* = no comparison possible between field measurements and laboratory analyses

n.a. = not applicable

<sup>1</sup> Risk of explosion was measured as the concentration of flammable gases in the air, as a percentage of the lowest explosion level (LEL) of methane (CH<sub>4</sub>) in air. A concentration of flammable gases in air measured as 40% (or more) LEL CH<sub>4</sub> constitutes a risk of explosion.

<sup>2</sup> A dangerous situation exists if the oxygen levels are below 19% or higher than 23%.

<sup>3</sup> Pesticides refer to: methyl bromide, formaldehyde, sulfuryl fluoride and phosphine.

Table 2

**Results of laboratory analyses (Knol-de Vos 2002)**

Total number of containers	303		
<b>Analysis parameter</b>	<b>MeBr</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>
MAC value (ppm)	0.25	1.00	n.d.
<b>Laboratory analysis results</b>			
Positive result	19 (6%)	42 (14%)	0 (0%)
Result > MAC value	7 (2%)	3 (1%)	0 (0%)

MeBr = methyl bromide  
 CH<sub>2</sub>O = formaldehyde  
 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> = sulfuryl fluoride  
 n.d. = not determined

Table 3

**Risk containers, in numbers and percentages of the total number of containers sampled**

(Knol-de Vos 2002)

Total number of containers	303								
<b>Risk factor</b>	<b>MeBr</b>	<b>CH<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b>	<b>PH<sub>3</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>Ex</b>	<b>Ox</b>
<b>MAC value (ppm)</b>	0.25	1.00	n.d.	0.3	20	5000	25	<sup>40%LEL</sup> CH <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	<sup>2)</sup>
Number of risk containers	7	3	0	6	0	5	41	2	2
Risk containers with regard to pesticides <sup>3</sup>	14 (5%)								
Risk containers with regard to other parameters <sup>4</sup>	45 (15%)								
Risk containers with regard to pesticides and other parameters	1 (0.3%)								
Total number of risk containers	60 <sup>5</sup> (20%)								

- MeBr = methyl bromide
- CH<sub>2</sub>O = formaldehyde
- SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> = sulfuryl fluoride
- PH<sub>3</sub> = phosphine
- NH<sub>3</sub> = ammonia
- CO<sub>2</sub> = carbon dioxide
- CO = carbon monoxide
- Ex = risk of explosion
- Ox = oxygen levels

n.d. = not determined  
- = not measured  
\* = no comparison possible between field measurements and laboratory analyses  
n.a. = not applicable

<sup>1</sup> Risk of explosion was measured as the concentration of flammable gases in the air, as a percentage of the lowest explosion level (LEL) of methane (CH<sub>4</sub>) in air. A concentration of flammable gases in air measured as 40% (or more) LEL CH<sub>4</sub> constitutes a risk of explosion.

<sup>2</sup> A dangerous situation exists if the oxygen levels are below 19% or higher than 23%.

<sup>3</sup> Pesticides refer to: methyl bromide, formaldehyde, sulfuryl fluoride and phosphine.

<sup>4</sup> Other parameters refer to: ammonia, carbon dioxide, carbon monoxide, risk of explosion and oxygen levels.

<sup>5</sup> The total number of risk containers is lower than the sum of the, per parameter specified, number of risk containers. This is due to an overlap of risk factors.