

## 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 Quotientenbildung 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.



### **Ansprechpartner**

- Amt für Arbeitsschutz Hamburg  
Ingrid Krutisch  
Tel: +49 40 42837-7470, E-Mail: [Ingrid.Krutisch@bgv.hamburg.de](mailto:Ingrid.Krutisch@bgv.hamburg.de)
- Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin, Hamburg  
D Dr. Lygia Budnik Tel: +49 40 42837-7540, E-Mail: [LygiaTherese.Budnik@bgv.hamburg.de](mailto:LygiaTherese.Budnik@bgv.hamburg.de)

## Anlage 1: **Muster-Messprotokoll**

Messinstitut
Auftraggeber

### **Messprotokoll für Schadstoff-Screening der Luft im Importcontainer**

Probenahme-Datum:	Container-Nummer:
Verfügungsberechtigter:	
Plombennummer bzw. erste und weitere Öffnungen:	
Hinweise auf Begasung:	
Container-Standort bei Probenahme:	
Containerinhalt:	
Anlass der Messung:	
Probenahmebedingungen: <i>(Temperatur innen, Temperatur außen)</i>	
Beschreibung des Probenahmeverfahrens und der Analysenmethode: <i>(Angabe der Analysenmethode auch in der Tabelle Seite 3)</i>	
Bewertung: <i>(Berücksichtigung der Summenindices, Empfehlungen zur Lüftung und zu Maßnahmen beim Entladen, Aussage zum Nachgasen, Hinweis für künftige gezielte Messungen beispielsweise Stoffpalette festlegen)</i>	

\_\_\_\_\_  
*Ort, Datum*

\_\_\_\_\_  
*Unterschrift*

**Muster-Protokoll**

Gefahrstoffe mit Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW)	CAS-Nr.	Krebs-erzeugend	Erläuterungen zur Bezugsgröße	Dampfdruck 20°C [mbar]	Analysen-verfahren	AGW [ml/m <sup>3</sup> ] [ppm]	Mess-Wert [ppm]	Index I=C/GW
Brommethan	74-83-9	K 3B (DFG)	AGW (Freigabewert nach TRGS 512: 1 ppm)	1.900		1		
Chlorpikrin /Trichlor-nitro-methan	76-06-2		AGW	22,5		0,1		
cis- und trans-1,2-Dichlorethen	540-59-0		AGW	220		200		
Dichlormethan	75-09-2	K3A (DFG)	AGW	475		75		
Ethylbenzol	100-41-4	K4 (DFG)	AGW	10		20		
Schwefelkohlenstoff	75-15-0		AGW (DFG-MAK 2008 5ppm)	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: 0,1 ppm)	35.000		0,1		
Sulfuryldifluorid	2699-79-8		AGW (Freigabewert nach TRGS 512: 10 mg/m <sup>3</sup> )	15.500		10 mg/m <sup>3</sup>		
Summenindex der Stoffe mit AGW	-	-	-		-	-	-	

## Anlage 1: Muster-Messprotokoll

krebserzeugende Gefahrstoffe Kategorien Carc.1A und 1B	CAS-Nr.	Krebs- erzeugend	Erläuterungen zur Bezugsgröße	Dampfdruck 20°C [mbar]	Analysen- verfahren	Akzeptanzkonz bzw.Interven- tionswert [ppm]	Mess- wert [ppm]	Index I=C/GW
Benzol	71-43-2	Carc. 1A Muta. 1B (CLP 1272/2008 Anh. VI Teil 3.1) K1, M3A (DFG)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend, Bek.910 Akzeptanzkonz. 0,060ppm	100		0,06		
Trichlorethylen	79-01-6	Carc. 1B Muta. 2 (CLP 1272/2008 Anh. VI Teil 3.1) K1, M3B (DFG)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend, Bek.910 Akzeptanzkonz. 6 ppm	77		6?		
1,2-Dichlorethan	107-06-2	Carc. 1B (CLP 1272/2008 Anh. VI Teil 3.1)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend	87		0,02		
1,3-Dichlorpropen, Isomere	542-75-6	<b>K2</b> M3 (TRGS 905)	kein AGW vorhanden, da krebserzeugend	37		0,01		
Summenindex der Stoffe Kategorie1 und Kategorie 2	-	-	-		-	-	-	

Gefahrstoffe mit Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial Kategorie Carc. 2	CAS-Nr.	Krebs- erzeugend	Erläuterungen zur Bezugsgröße	Dampfdruck 20°C [mbar]	Analysen- verfahren	Orientierungs- wert [ppm]	Mess- wert [ppm]	Index I=C/GW
Formaldehyd *)	50-00-0	Carc. 2 (CLP 1272/2008 Anh. VI Teil 3.1) K4 M5(DFG)	DFG-MAK-Wert, DFG: K4, M5, kein AGW vorhanden, da Carc.2	2		0,3		
1,2-Dichlorpropan	78-87-5	K 3B (DFG)	kein AGW vorhanden, da K3B	51		75		
Jodmethan	74-88-4	Carc. 2 (CLP 1272/2008 Anh. VI Teil 3.1) K2 (DFG)	kein AGW vorhanden, da Carc.2	440		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 Arbeitsplatz-messung“ 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 kleineren Werten ist die Angabe  $I < 0,01$  ausreichend.

## Kategorien für krebserzeugende Stoffe

Die Kategorisierung der krebserzeugenden Stoffe oder der Stoffe unter Krebsverdacht erfolgt in der CLP-Verordnung 1272/2008 Anhang VI Teil 3.1. Für einige der Stoffe gibt es dort keine Festlegungen, daher wird zusätzlich auf die Einstufung der TRGS 905 und Deutschen Forschungsgemeinschaft MAK-Kommission zurückgegriffen. Die Definitionen unterscheiden sich und sind daher im Folgenden aufgelistet. Die Kurzbezeichnung z.B. Carc.1A in der CLP-Verordnung entspricht K1 der DFG.

- **Definition der CLP-Verordnung 1272/2008 Anhang VI**

Kategorie 1:

Bekanntermaßen oder wahrscheinlich beim Menschen karzinogen. Ein Stoff wird anhand epidemiologischer und/oder Tierversuchsdaten als karzinogen eingestuft. Die Einstufung eines Stoffes kann weiter wie folgt differenziert werden:

- ✓ Kategorie 1A für Stoffe, die bekanntermaßen beim Menschen karzinogen sind; die Einstufung erfolgt überwiegend aufgrund von Nachweisen beim Menschen;
- ✓ Kategorie 1B für Stoffe, die wahrscheinlich beim Menschen karzinogen sind; die Einstufung erfolgt überwiegend aufgrund von Nachweisen bei Tieren.

Die Einstufung in Kategorie 1A und 1B beruht auf der Aussagekraft der Nachweise in Verbindung mit zusätzlichen Hinweisen (siehe CLP-Verordnung Anhang 1 Abschnitt 3.6.2.2).

Kategorie 2:

Verdacht auf karzinogene Wirkung beim Menschen. Die Einstufung eines Stoffes in Kategorie 2 erfolgt aufgrund von Nachweisen aus Studien an Mensch und/oder Tier, die jedoch nicht hinreichend genug für eine Einstufung des Stoffes in Kategorie 1A oder 1B sind, anhand der Aussagekraft der Nachweise und zusätzlicher Hinweise (siehe Abschnitt 3.6.2.2). Solche Nachweise können entweder aus Studien beim Menschen, die einen Verdacht auf karzinogene Wirkung (1) begründen, oder aus Tierstudien, die einen Verdacht karzinogene Wirkungen ergeben, stammen.

- **Definition der Kategorien nach TRGS 905**

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.

### • **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.

## **Akzeptanzkonzentrationen bzw. Interventionswerte für krebserzeugende Stoffe, Kategorie Carc. 1A und Carc. 1B**

Für krebserzeugende Stoffe der Kategorien Carc. 1A und Carc. 1B gibt es definitionsgemäß keine Arbeitsplatzgrenzwerte. Seit 1. Januar 2005 hat die Gefahrstoffverordnung das neue

Grenzwert-Konzept, sie kennt seither nur noch gesundheitsbasierte Grenzwerte, die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW). Damit sind die ehemaligen TRK-Werte nicht mehr gültig.

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

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 für die übrigen krebserzeugenden Stoffe „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.

[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 Kategorie Carc. 2

Die angegebenen Orientierungswerte für Stoffe mit Krebsverdacht **müssen**, anders als bei den „Interventionswerten“ für die Kategorie 1 und Kategorie 2 Stoffe, **soweit 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 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.

$$I = C/GW$$

$$I = C1/GW1 + C2/GW2 + C3/GW3 + C4/GW4 + \dots$$

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