

Bestimmung von Phosphorwasserstoff neben flüchtigen organischen Begasungsmitteln und Industriechemikalien in Containerluft mittels Thermodesorptions-2D-Gaschromatographie-Massenspektrometrie/Flammenphotometrie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
am Department Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Svea Fahrenholtz

Universität Hamburg

2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2009 bis September 2012 unter der Betreuung von PD Dr. Michael Steiger, PD Dr. Lygia Therese Budnik und Prof. Dr. Heinrich Hühnerfuss am Zentralinstitut für Arbeitsmedizin des Universitätsklinikums Hamburg-Eppendorf und am Department Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: PD Dr. Michael Steiger

2. Gutachterin: PD Dr. Lygia Therese Budnik

Tag der Disputation: 16. November 2012

Inhalt

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Die Rolle von Begasungsmitteln im globalisierten Handel	1
1.2	Definition Begasung	1
1.3	Frachtcontainer	2
1.4	Gefahren durch Begasungsmittel und Industriechemikalien in Frachtcontainern	3
1.5	Phosphorwasserstoff als ein neues „Begasungsmittel der Wahl“ für Containerbegasungen	4
1.6	Begasungsregularien	5
1.6.1	TRGS 512	5
1.6.2	Orange Book	5
1.6.2	IMDG-Code	6
1.6.3	Internationales Übereinkommen zum Schutz des menschlichen Lebens auf See	6
1.6.4	Empfehlungen für die sichere Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf Schiffen für die Begasung von Beförderungseinheiten (MSC/Circ.1265) ...	7
1.6.5	Internationale Standards für Phytosanitäre Maßnahmen	7
1.6.6	Pflanzenschutzmittelverzeichnis Teil 5 Vorratsschutz	8
1.7	Problematik der Vor-Ort-Analytik von Begasungsmitteln und Industriechemikalien .	8
1.8	Gaschromatographische Methoden für die Analytik von flüchtigen Substanzen und Gasen in Luft	9
1.8.1	Gaschromatographie	9
1.8.2	Thermodesorption	11
1.8.3	Massenspektrometrie	12
1.8.4	Flammenphotometer	14
1.9	Allgemeiner Stand der Phosphorwasserstoffanalytik	14
2	Problemstellung und Zielsetzung	16
3	Auswahl und Beschreibung der Zielsubstanzen	17
3.1	Phosphorwasserstoff	17
3.2	Brommethan	18
3.3	Sulfuryldifluorid	18
3.4	1,2-Dichlorethan	19
3.5	Benzol	20
3.6	Toluol	20
3.7	Trichlornitromethan	21

3.8	Schwefelkohlenstoff	21
3.9	Dichlormethan	21
3.10	1,2-Dichlorpropan	22
3.11	Iodmethan	22
3.12	Tetrachlormethan	23
3.13	Ethylbenzol	23
4	Methodenentwicklung	24
4.1	Gaschromatographische Auftrennung der Zielsubstanzen	24
4.1.1	Aufbau des gaschromatographischen Systems	24
4.1.2	Funktionsprinzip der verwendeten Deans-Säulenschaltung	27
4.1.3	Auftrennung der Analyten in der ersten chromatographischen Dimension	30
4.1.3.1	Auswahl der SCOT-Säule	31
4.1.3.2	Einfluss und Gestaltung des Temperaturprogramms	34
4.1.3.3	Ermittlung der Säulenschaltzeiten	38
4.1.4	Auftrennung der Analyten in der zweiten chromatographischen Dimension	39
4.1.5	Optimierte gaschromatographische Methode im Überblick	41
4.2	Thermodesorption	43
4.2.1	Aufbau der Thermodesorptionseinheit	43
4.2.2	Auswahl der Kühlfalle	45
4.2.3	Optimierung der Methodenparameter	46
4.2.3.1	Probenvolumen	46
4.2.3.2	Flussrate während der Probenahme	47
4.2.3.3	Vorspülvolumen	48
4.2.3.4	Temperatur der Transferleitung zum GC	48
4.2.3.5	Spülung der Kühlfalle	49
4.2.3.6	Kühlfalltemperatur während der Adsorption	49
4.2.3.7	Kühlfalltemperatur während der Desorption	50
4.2.3.8	Dauer der Desorption	50
4.2.3.9	Split-Fluss während der Desorption	51
4.2.3.10	Durchbruchvolumen der ausgewählten Kühlfalle	51
4.2.4	Optimierte Thermodesorptionsmethode im Überblick	52
4.2.5	Spätere Änderungen der Thermodesorptionsmethode	52
4.3	Flammenphotometrie	53
4.4	Massenspektrometrie	54
4.4.1	Optimierung der Scan-Methode	54
4.4.2	Erstellung der SIM-Methode	54

4.4.3	Synchronisierung von SIM- und Scanmodus.....	55
5	Methodenvalidierung	58
5.1	Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen.....	58
5.2	Arbeitsbereiche	60
5.3	Blindwerte	63
5.4	Wiederfindung	67
5.4.1	Wiederfindungsraten der Messmethode	67
5.4.2	Wiederfindung des analytischen Verfahrens	69
5.4.3	Wiederfindung bei Verdünnung von höher konzentrierten Proben.....	70
5.5	Präzision	71
5.5.1	Messpräzision	72
5.5.2	Methodenpräzision.....	73
5.6	Zusätzliche Validierung nach Abwandlung der Methode	73
6	Containerluftproben.....	79
6.1	Probenahmeverfahren.....	79
6.2	Messung der Proben.....	79
6.3	Bewertungskriterien bei der späteren Betrachtung der Ergebnisse	80
6.4	Selektive Containerluftproben	81
6.4.1	Probenbeschaffung	81
6.4.2	Selektion der Container.....	81
6.4.3	Ergebnisse	81
6.5	Randomisierte Containerluftproben	84
6.5.1	Probenbeschaffung	84
6.5.2	Beschreibung der Randomisierung	84
6.5.3	Ergebnisse	84
6.6	Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse für die Containerluftproben	90
6.6.1	Gesamtbelastung	90
6.6.2	Mit Phosphorwasserstoff belastete Container.....	99
6.6.3	Korrelationen der Schadstoffbelastung mit Warengruppen.....	104
6.6.4	Zusätzliche Substanzen in Containerluftproben.....	115
7	Begleitung einer Containerbegasung mit Phosphorwasserstoff	122
7.1	Durchführung und Ablauf der Begasung.....	122
7.1.1	Beschreibung des Begasungsplatzes.....	122
7.1.2	Durchführung der Begasung	123

7.2	Probenahmen.....	125
7.3	Ergebnisse	127
7.4	Diskussion der Ergebnisse	130
8	Begasungsexperimente.....	132
8.1	Auswahl der zu begasenden Lebensmittel	132
8.2	Durchführung der Experimente	132
8.2.1	Durchführung der Begasung	132
8.2.2	Ausgasung der zuvor begasten Lebensmittel.....	133
8.2.3	Beprobung der Luft aus den Probenkammern und Messung der Proben	134
8.3	Ergebnisse	134
8.3.1	Erdnüsse.....	135
8.3.2	Reis.....	138
8.3.3	Pistazienkerne.....	139
8.3.4	Rosinen.....	140
8.3.5	Zusätzliche Substanzen	141
8.4	Diskussion der Ergebnisse	144
9	Zusammenfassung.....	147
10	Summary	149
11	Experimenteller Teil	151
11.1	Instrumentelle Ausstattung	151
11.1.1	Gaschromatograph	151
11.1.2	Massenspektrometer.....	151
11.1.3	Flammenphotometrischer Detektor	151
11.1.4	Thermodesorptionseinheit.....	151
11.2	Herstellung von Kalibrierstandards.....	152
11.2.1	Vorverdünnung für flüssige Substanzen	152
11.2.2	Gasförmige Substanzen.....	152
11.2.3	Kalibrierstandards	153
11.3	Verwendete Chemikalien.....	154
12	Literaturverzeichnis.....	161
Anhang		
A1	Erfassungsbogen selektive Containerluftproben.....	173
A2	Erhobene Daten bei der Beprobung der selektiven Container	174
A3	Beschreibung des Sensorgerätes zur Vorselektion von Containern	176

A4	Erfassungsbogen für randomisierte Containerluftproben	177
A5	Erhobene Daten bei der Beprobung der randomisierten Container	178
A6	Kalibriergeraden für Chlormethan und Sulfurylfluorid	183
A7	Massenspektren von Aceton	184

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
Abb.	Abbildung
amu	Atomare Masseneinheiten
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Benz	Benzol
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
BrMe	Brommethan
c	Konzentration
CCl ₄	Tetrachlormethan
CEL	Community Exposure Level
CS ₂	Schwefelkohlenstoff
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DCP	1,2-Dichlorpropan
DIN	Deutsche Industrienorm
EB	Ethylbenzol
eV	Elektronenvolt
FAO	Food and Agriculture Organisation
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GW	Grenzwert
h	Stunde(n)
He	Helium
ICP-MS	induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie
i.d.	Innendurchmesser
IMDG	International Maritime Dangerous Goods Code
IMe	Iodmethan
IMO	International Maritime Organisation
IPPC	International Plant Protection Convention
ISPM	International Standards for Phytosanitary Measures
k	Geschwindigkeitskonstante

MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
ms, msec	Millisekunden
MSC	Maritime Safety Committee
Circ.	Zirkular (Rundschreiben)
m/z	Masse/Ladung
n	Anzahl Proben, Anzahl Messungen
NIST	National Institute of Standards and Technology
nm	Nanometer
NG	Nachweisgrenze
OEHHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment
Pa	Pascal
PLOT	Porous Layer Open Tubular
RI	Retentionsindex
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
SCOT	Support Coated Open Tubular
s, sec	Sekunden
SIM	Single Ion Monitoring
SOLAS	International Convention for the Safety of Life at Sea
Stdabw.	Standardabweichung
T, Tol	Toluol
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
t_R	Retentionszeit
Tab.	Tabelle
TD	Thermodesorption
TEU	Twenty Feet Equivalent Unit
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UN	United Nations, Vereinte Nationen
VOC	Flüchtige organische Substanzen, Volatile Organic Compounds
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu
WF	Wiederfindung, Wiederfindungsrate

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Frachtcontainer im Hamburger Hafen	2
Abbildung 1.2: Phosphidpräparat zwischen Waren in einem Container	4
Abbildung 4.1: A: Zwei Proben und eine Messung ohne Probe mittels TD-GC-MS im SIM-Modus (m/z 34) des Massenspektrometers. B: Messung von $0,070 \text{ mg/m}^3$ Phosphorwasserstoff.	25
Abbildung 4.2: Zweidimensionales, gaschromatographisches System mit Thermodesorptions-einheit, Säulenschaltung und Detektoren.....	26
Abbildung 4.3: Schema der Säulenschaltung nach Dunn et al ^[75] . Schaltung des Eluats von Säule 1 auf Säule 2 (A) und Schaltung zur Restriktion (B).....	28
Abbildung 4.4: Fotografische Abbildung der verwendeten Deans-Schaltung (A) und ihre Positionierung im GC-Ofen.....	29
Abbildung 4.5: Vergleich der Chromatogramme einer Standardprobe mit 44 leichtflüchtigen und gasförmigen Substanzen aufgetrennt auf verschiedenen SCOT-Säulen (Fluss: $2,7 \text{ mL/min}$; Temperaturprogramm: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ für 4 min, $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ bis $240 \text{ }^\circ\text{C}$, $240 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 min). A: DB-VRX 30 m, B: DB-VRX 60 m, C: HP-1MS 30 m.	33
Abbildung 4.6: Einfluss der anfänglichen Trägergasgeschwindigkeit auf die Trennung und die Peakform der Substanzen.	34
Abbildung 4.7: Einfluss der Anfangstemperatur des Temperaturprogramms auf die Trennung früh eluierender Substanzen.	36
Abbildung 4.8: Chromatogramm von 44 flüchtigen Substanzen auf Säule 1 mit dem optimierten Temperaturprogramm.	37
Abbildung 4.9: Ermittlung der Schaltzeit für den Transfer von Phosphorwasserstoff (A) und Sulfurylfluorid (B) von Säule 1 auf Säule 2.	38
Abbildung 4.10: Vergleich verschiedener PLOT-Säulen bei der Auftrennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff. A: GS-Gas Pro ($3 \text{ mg/m}^3 \text{ PH}_3$ & $210 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2\text{F}_2$), B: CP-Pora- PLOT Q 12 m ($0,070 \text{ mg/m}^3 \text{ PH}_3$ & $210 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2\text{F}_2$), C: CP-PoraPLOT Q 25 m ($0,070 \text{ mg/m}^3 \text{ PH}_3$ & $210 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2\text{F}_2$).....	40
Abbildung 4.11: A: Chromatogramm von 42 flüchtigen organischen Substanzen in der ersten Dimension. B: Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff in der zweiten Dimension.	42
Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Thermodesorptionseinheit. A: Flusswege während des Adsorptionsschrittes. B: Flusswege während des Desorptionsschrittes....	44
Abbildung 4.13: Vergleich der Peakflächen von Testsubstanzen für drei verschiedene Kühlfallen.	46
Abbildung 4.14: A: Bestimmung des Durchbruchvolumens durch schrittweise Erhöhung des Probenvolumens B: Vergleich von drei verschiedenen Probenflussraten bei konstantem Probenvolumen.	47
Abbildung 4.15: Optimierung von Vorspülvolumen (A) und Temperatur der Transferleitung (B).	49
Abbildung 4.16: A: Vergleich verschiedener Adsorptionstemperaturen B: Vergleich von verschiedenen Desorptionstemperaturen anhand der Peakform von Phosphorwasserstoff.	50
Abbildung 4.17: Durchbruchvolumen der Kühlfalle U-T14H2S.....	51
Abbildung 4.18: A: Massenspektrum von Brommethan im reinen Scan-Modus. B: Massenspektrum von Brommethan im synchronisierten SIM/Scan-Modus. C: Brommethanpeaks	

der Masse 96 im reinen SIM- und im SIM/Scan-Modus. D: Brommethanpeaks der Masse 94 im reinen SIM- und im SIM/Scan-Modus.	57
Abbildung 5.1: Kalibriergeraden über den linearen Arbeitsbereich der 12 Zielsubstanzen	62
Abbildung 5.2: Scan- (A, D), SIM- (B, E) und FPD- (C, F) Chromatogramme der Messungen ohne Probenahme nach 0,32-0,68 (0,070) mg/m ³ (A, B, C) und 3,20-6,80 (0,49) mg/m ³ (D, E, F).	63
Abbildung 5.3: Kalibriergeraden der modifizierten Methode für die Messung randomisierter Containerluftproben.....	76
Abbildung 6.1: A: Ein Probenbeutel wird in die Probenahmepumpe eingelegt und über einen Schlauch im Inneren der Pumpe (besser sichtbar in Bildabschnitt a) mit einer hohlen Lanze verbunden. B: Pumpe geschlossen. C: Probenahme am Container.....	79
Abbildung 6.2: Gesamtbelastung der untersuchten Container nach den Kriterien belastet (>BG<GW) und stark belastet (>GW). A: Selektive Proben, B: Randomisierte Proben..	92
Abbildung 6.3: Konzentrationsverteilungen bei belasteten (>BG<GW) und stark belasteten (>GW), selektiv beprobten Containern (Anzahl betreffender Proben in Klammern).	94
Abbildung 6.4: Konzentrationsverteilung bei belasteten (>BG<GW) und stark belasteten (>GW), zufällig beprobten Containern (Anzahl betreffender Proben in Klammern).	94
Abbildung 6.5: Phosphorwasserstoffkonzentrationen in belasteten Containern, Probennummern jeweils in Klammern (s=selektiv, siehe Tabelle 6.2; r=randomisiert, siehe Tabelle 6.3)	99
Abbildung 6.6: Darstellung der Ergebnisse der Zielsubstanzen in mg/m ³ in Proben mit Phosphorwasserstoff; Probennummern s=selektiv, Tabelle 6.2; r=randomisiert, Tabelle 6.3.....	101
Abbildung 6.7: Vergleich der Konzentrationsverteilung von Toluol in selektiven Containerluftproben (Anzahl betreffender Proben in Klammern).....	103
Abbildung 6.8: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit anderen Waren.	104
Abbildung 6.9: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Baumaterialien (n=7).	105
Abbildung 6.10: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Chemikalien (n=10).	106
Abbildung 6.11: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Elektroartikeln (n=8).	107
Abbildung 6.12: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Fahrzeugen und Fahrzeugteilen (n=12).	108
Abbildung 6.13: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Lebensmitteln (n=19).	109
Abbildung 6.14: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Möbeln und Haushaltsgegenständen (n=30).	110
Abbildung 6.15: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Naturprodukten (n=10).	111
Abbildung 6.16: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Sammelgut (n=17).	112
Abbildung 6.17: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Schuhen (n=4).	113
Abbildung 6.18: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Textilien (n=18).	114
Abbildung 6.19: Chromatogramme zweier randomisierter Containerluftproben. A: Container mit Luftmatratzen, B: Container mit Getreide. DCE = 1,2-Dichlorethan, B = Benzol, T =	

Toluol, E = Ethylbenzol. Zusätzliche Peaks (rote Zahlen) siehe Tabellen 6.4 und 6.5.....	117
Abbildung 6.20: Chromatogramme zweier selektiver Containerluftproben. A: Container mit Gewürzen, B: Container mit Schmuckkästchen. DCM = Dichlormethan, CS ₂ =Schwefelkohlenstoff, DCE = 1,2-Dichlorethan, B = Benzol, CCl ₄ = Tetrachlormethan, DCP*=1,2-Dichlorpropan (Peak nur im SIM-Chromatogramm sichtbar), T = Toluol, E = Ethyl-benzol. Zusätzliche Peaks (rote Zahlen) siehe Tabellen 6.6 und 6.7.	119
Abbildung 7.1: Begasungsplatz A: Begasungsplatz mit Absperrung durch leere Container und Absperrketten, B: Container auf dem Begasungsplatz unter Begasung, C: Hinweisschild an der Abgrenzung des Begasungsplatzes.	123
Abbildung 7.2: A: Für die Begasung abgeklebter Druckausgleichsschlitz am Container. B: Zeitgesteuerte Luftreinigungsanlage, die bereits vor Beginn der Begasung im Container positioniert wurde.	123
Abbildung 7.3: Phosphidplatten zur Begasung mit Phosphorwasserstoff. A: In Umverpackung aus Aluminiumfolie. B: Anwendungsbereite Platte.....	124
Abbildung 7.4: Warnhinweis gemäß TRGS 512, dass der Container unter Begasung steht.	124
Abbildung 7.5: A: Schemazeichnung des Begasungsplatzes. B: Messpunkte während der Containerbegasung.	126
Abbildung 7.6: Konzentrationsverlauf an den Messpunkten 1 bis 4 (außen) mit der Zeit. 1: Containertür, 2: Druckausgleichsschlitz, 3: Absperrung, 4: 1 m Entfernung vom Container.	128
Abbildung 8.1: Begasung von Erdnüssen in einem Folienschlauch.	133
Abbildung 8.2: A: Erdnüsse in der Probenkammer. B: Entnahme von Luft.	134
Abbildung 8.3: Darstellung der Phosphorwasserstoffemissionen aus begasten Erdnüssen (A) und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch logarithmische Auftragung (B).	136
Abbildung 8.4: Chromatogramme einer Probe der Emission von Erdnüssen. A,B: Massenspektrometer im Scan-Modus C: Flammenphotometer.....	142
Abbildung 8.5: Identifizierung von Chlormethan in einer Emissionsprobe von Pistazien	143

Alle Abbildungen sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, selbst erstellt oder eine Überlassung der Arbeitsgruppe Toxikologie und Immunologie des Zentralinstituts für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin (Leitung: PD Lygia T. Budnik).

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.5	32
Tabelle 4.2: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.6	35
Tabelle 4.3: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.7	35
Tabelle 4.4: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.8	37
Tabelle 4.5: Optimierte Parameter und Temperaturprogramm der Gaschromatographie	41
Tabelle 4.6: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in Abb. 4.10	42
Tabelle 4.7: Beschreibung der getesteten Kühlfallen	45
Tabelle 4.8: Optimierte Methodenparameter für die Thermodesorption	52
Tabelle 4.9: Einstellungen des Flammenphotometers	53
Tabelle 4.10: SIM-Gruppen mit Zielsubstanzen, Ionen und Zeitfenster	55
Tabelle 4.11: Optimierte Parameter für den massenspektrometrischen Detektor	57
Tabelle 5.1: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Zielsubstanzen	60
Tabelle 5.2: Arbeitsbereiche für die 12 Zielsubstanzen	61
Tabelle 5.3: Blindwerte nach 0,49 mg/m ³ (Phosphorwasserstoff) und 3,20-6,80 mg/m ³ (andere Zielsubstanzen) auf der Kühlfalle	64
Tabelle 5.4: Blindwerte der Probenbeutel	65
Tabelle 5.5: Messung von Raumluft nach der Messung von unterschiedlich belasteten Proben	66
Tabelle 5.6: Blindwerte aus den Probenahmen für alle Zielsubstanzen	66
Tabelle 5.7: Ergebnisse der Wiederfindungsbestimmung	68
Tabelle 5.8: Wiederfindung des analytischen Verfahrens	69
Tabelle 5.9: Wiederfindung nach Verdünnung von Proben	71
Tabelle 5.10: Messpräzision von je zwei verschiedenen Konzentrationen der Zielsubstanzen	72
Tabelle 5.11: Präzision der Verdünnung von höher konzentrierten Proben	73
Tabelle 5.12: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mit der gemäß Abschnitt 4.2.5 modifizierten Methode	74
Tabelle 5.13: Arbeitsbereiche für die 12 Zielsubstanzen	75
Tabelle 5.14: Wiederfindung der modifizierten Methode für die Messung randomisierter Proben	77
Tabelle 5.15: Messpräzision der modifizierten Methode für die Messung randomisierter Proben	78
Tabelle 6.1: Zur Bewertung der Ergebnisse herangezogene Grenz- und Richtwerte	80
Tabelle 6.2: Ergebnisse der selektiven Containerluftproben in mg/m ³	82
Tabelle 6.3: Ergebnisse der randomisierten Containerluftproben in mg/m ³	85
Tabelle 6.4: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 86 (Tab. 6.3) aus Abb. 6.19A	118
Tabelle 6.5: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 70 (Tab. 6.3) aus Abb. 6.19B	118

Tabelle 6.6: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 17 (Tab. 6.2) aus Abb. 6.20A.....	120
Tabelle 6.7: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 32 (Tab. 6.2) aus Abb. 6.20B.....	120
Tabelle 7.1: Übersicht über die zeitliche und örtliche Verteilung der Proben.....	127
Tabelle 7.2: Ergebnisse von Luftproben während der Begleitung einer Containerbegasung	129
Tabelle 8.1: Ergebnisse der ersten experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen.....	135
Tabelle 8.2: Ergebnisse der zweiten experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen.....	135
Tabelle 8.3: Ergebnisse der experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen mit Belüftung nach dem Begasungsschritt	137
Tabelle 8.4: Ergebnisse der experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen mit Belüftung nach dem Begasungsschritt	138
Tabelle 8.5: Ergebnisse der experimentellen Begasung von Erdnüssen mit SO ₂ F ₂	138
Tabelle 8.6: Ergebnisse der ersten experimentellen Begasung und Ausgasung von Reis ..	139
Tabelle 8.7: Ergebnisse der zweiten experimentellen Begasung und Ausgasung von Reis	139
Tabelle 8.8: Ergebnisse der experimentellen Begasung und Ausgasung von Pistazienkernen	139
Tabelle 8.9: Ergebnisse der ersten experimentellen Begasung und Ausgasung von Sultaninen	140
Tabelle 8.10: Ergebnisse der zweiten experimentellen Begasung und Ausgasung von Sultaninen	140
Tabelle 8.11: Identifizierung der Peaks im Chromatogramm aus Abbildung 8.4A und 8.4B	141
Tabelle 8.12: Übersicht über übliche Dosierung, Einwirkzeit und Wartezeit für Begasungen mit Phosphorwasserstoff bei verschiedenen Lebensmittelgruppen.....	144
Tabelle 8.13: Vergleich ermittelter PH ₃ -Emission mit Sorptionseigenschaften der Lebensmittel.....	146
Tabelle 11.1: Volumina für die Vorverdünnung und resultierende Konzentration	152
Tabelle 11.2: Konzentrationen der Kalibrierstandards	153
Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien	154

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Die Rolle von Begasungsmitteln im globalisierten Handel

Die Globalisierung des Handels ist seit ihrem Beginn mit zwei Problemen konfrontiert. Dabei handelt es sich zum einen um den Verderb von Ware während langer Transporte durch klimatisch unterschiedliche Regionen. Zum anderen handelt es sich um die Verbreitung von Organismen aus den Exportländern in den Importländern. Mit dem technischen Fortschritt und der immer stärkeren Verlagerung von Produktion und Landwirtschaft nach Übersee haben diese Probleme zunehmend Bedeutung bekommen. Diesem versucht man entgegenzuwirken, indem man dagegen eine mittlerweile unübersichtlich gewordenen Auswahl an Pestiziden einsetzt, eine Lösung, die zunehmend selbst zum Problem wird. Resistenzbildungen, Wasserverschmutzung, Bioakkumulation und gesundheitliche Beeinträchtigungen beim Verbraucher sind nur einige der schwerwiegenden Auswirkungen. In vielen Ländern, in denen für die westliche Welt produziert wird, bestehen meist nur wenige gesetzliche Regelungen und Auflagen. Dadurch herrschen oft sehr schlechte Arbeitsbedingungen vor. Die negativen Konsequenzen spüren nicht nur die Arbeiter in den Produktionsländern, auch die Arbeitnehmer, die im Empfängerland mit den importierten Frachtcontainern umgehen, sind erheblichen Gefahren ausgesetzt. Dies ist unter anderem dann der Fall, wenn Frachtcontainer mit Pestiziden begast wurden und dies nicht oder fehlerhaft gekennzeichnet ist, oder wenn, mitunter in Europa verbotene, toxische Chemikalien aus dem Produktionsprozess aus den Waren ausgasen und dann im Frachtcontainer bedenklich hohe Konzentrationen entstehen. Um Unfälle und chronische Vergiftungen zu vermeiden, müssen solche Situationen erkannt werden, bevor ein Container geöffnet und betreten wird. Dies ist eine schwierige Aufgabe angesichts der vielen möglichen Substanzen, die in Frage kommen, und dem hohen Zeitdruck, unter dem die Logistikbranche steht.

1.2 Definition Begasung

Als Begasung wird die Behandlung von Räumen, Gebäuden und Gegenständen mit gasförmigen Pestiziden zum Zwecke der Entwesung oder zum Zwecke der Vermeidung von Schädlingsbefall bezeichnet. Angewendet wird Begasung hauptsächlich in Lagerhallen, in mobilen Transporteinheiten wie Frachtcontainern oder Schüttgutfrachtern, in Getreidemühlen und Silos sowie in Museen und Kirchen und anderen Gebäuden, deren Erhalt durch Schädlingsbefall gefährdet sein kann. Begasung stellt einen effektiven Schutz vor Schädlingsbefall und -verbreitung dar. So können durch eine Begasung sowohl der Verderb von Ware während Lagerung und Transport, als auch die Einfuhr von Fremdorganismen in Importländern vermieden werden.

1.3 Frachtcontainer

Die Globalisierung des Handels stellt eine große logistische Herausforderung dar, in deren Mittelpunkt der Frachtcontainer als Transporteinheit steht. Güter aller Art werden seit der Einführung der Containerschifffahrt durch Malcom McLean im April 1956 in Frachtcontainern über den Seeweg und über Land um die ganze Welt bewegt^[1]. Schiffe, Lastkraftwagen und Güterzüge sind zu diesem Zweck auf die Beförderung von Frachtcontainern zugeschnitten und für das Heben, Stapeln und Umsetzen sind spezielle Kräne, Fahrzeuge und Umschlagplätze verfügbar.

Frachtcontainer sind weltweit genormte Großraumbehälter, die in der Regel bei 20 - 40 Fuß Länge und 8 Fuß Breite zwischen 33 und 86 m³ fassen. Die Höhe der Container variiert. Üblich sind dabei 8, 8,5 und 9,5 Fuß. Die Container sind sehr stabil und können in mehreren Lagen übereinander gestapelt werden. An einer Schmalseite sind die meisten Container mit zwei Türen ausgestattet, die durch Gummidichtungen den Container vollständig abschließen können. Oft sind die Container mit Druckausgleichsöffnungen versehen, die häufig fälschlicherweise als Lüftungsschlitze bezeichnet werden. Die Druckausgleichsöffnungen sollen die unterschiedliche Ausdehnung der Luft, die sich aufgrund verschiedener Temperaturbedingungen während des Transportes ergeben kann, ausgleichen. Wie sich während einer Forschungsfahrt der Bundesanstalt für Materialforschung herausstellte, können in den Containern bei intensiver Sonneneinstrahlung und hohen Außentemperaturen Temperaturen von über 50 °C erreicht werden^[2].

Als Einheit für die Zählung von Containern wird die Twenty Feet Equivalent Unit (TEU) verwendet. 1 TEU entspricht dabei einem 20-Fuß-Container, wobei die Höhe des Containers nicht berücksichtigt wird^[3]. Ein 40-Fuß-Container entspricht demnach 2 TEU. In den letzten Jahren hat sich die Anzahl umgeschlagener Frachtcontainer in den weltgrößten Häfen kontinuierlich erhöht. Allein im Hamburger Hafen wurden im Jahr 2008 fast 10 Millionen TEU umgeschlagen. Infolge der Wirtschaftskrise ging diese Zahl auf 7 Millionen TEU im Jahr 2009 zurück, jedoch sind schon in 2010 wieder 7,9 Millionen TEU in Hamburg umgeschlagen worden (Quelle: Hafen-Hamburg.de).



Abbildung 1.1: Frachtcontainer im Hamburger Hafen

1.4 Gefahren durch Begasungsmittel und Industriechemikalien in Frachtcontainern

In den meisten Exportländern sind die Sicherheitsstandards für Produktion und Transport sehr niedrig und das Bewusstsein für internationale Regularien nur unzureichend vorhanden. Daher werden Begasungen oft unter sicherheitstechnisch schlechten Bedingungen durchgeführt. Mangelnde oder fehlende Kennzeichnung und Dokumentation von Begasungen führen dann dazu, dass sehr häufig begaste Frachtcontainer ohne Kennzeichnung oder sonstige Hinweise auf dem Seeweg nach Europa gelangen. Sie stellen eine ernste Gefährdung für Personen dar, welche solche Container zum Zwecke der Entladung oder für Kontrollaktivitäten betreten müssen. Aber auch das nachträgliche Austreten von Begasungsmitteln und Industriechemikalien aus den Waren kann zu hohen Konzentrationen toxischer Substanzen in der Luft eines Frachtcontainers führen. Waren, die vor dem Transport begast worden sind und nicht ausreichend lange gelüftet wurden, geben dann adsorbiertes Begasungsmittel ab. Oder es handelt sich um Chemikalien, die aus dem Produktionsprozess stammen und in die Containerluft abgegeben werden. Gerade in diesen Fällen fehlt meist jeglicher Hinweis auf die bestehende Gefahr. Ansteigende Temperaturen im Container während des Transportes können zudem die Emission von flüchtigen Substanzen aus den Waren extrem verstärken. Daher ereignen sich immer wieder Unfälle und Situationen, die zu akuten oder chronischen Intoxikationen bei Arbeitnehmern führen, die Frachtcontainer bei Ankunft am Bestimmungsort betreten müssen, um sie zu entladen oder um die Fracht zu kontrollieren. Aber auch blinde Passagiere fallen den giftigen Gasen zum Opfer, wenn sie sich in einem nicht gekennzeichneten Frachtcontainer verstecken.

Obwohl einige Veröffentlichungen und Berichte über die Vergiftung mit Begasungsmitteln verfügbar sind^[4-8], ist die Berichterstattung über Intoxikationen beim Umgang mit Frachtcontainern noch sehr begrenzt. Dies ist vermutlich auf das noch sehr geringe Bewusstsein für dieses Thema, sowohl bei den betroffenen Personen als auch bei behandelnden Ärzten, zurückzuführen^[9].

Verschiedene Regelwerke versuchen, die Problematik durch Vorschriften und Empfehlungen zu lösen (siehe Abschnitt 1.6). Diese sind jedoch zumeist nicht verbindlich oder die Einhaltung wird kaum verfolgt und Verstöße werden nicht sanktioniert. Solange es keine weltweit einheitlichen Regularien gibt, welche die Verwendung von Begasungsmitteln und Industriechemikalien strikt regeln und die Kennzeichnung der oben genannten Gefahrenquellen zwingend vorschreiben, und solange es keine Kontrollorgane gibt, die Verstöße gegen solche Regularien streng sanktionieren, stellt jeder importierte Frachtcontainer für den Empfänger ein potentielles Risiko dar.

1.5 Phosphorwasserstoff als ein neues „Begasungsmittel der Wahl“ für Containerbegasungen

Phosphorwasserstoff (Monophosphan) ist ein populäres Begasungsmittel, das weltweit zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt wird. Es kann gegen eine Vielzahl von Schädlingen und für eine große Bandbreite an Gütern eingesetzt werden. Lange Zeit war Brommethan das Begasungsmittel der Wahl für den Containertransport. Mittlerweile wurde Brommethan aufgrund seiner schädigenden Wirkung auf die Ozonschicht größtenteils verboten. Da Phosphorwasserstoff ein bereits bekanntes, gut untersuchtes und allgemein akzeptiertes Begasungsmittel ist, nimmt seine Bedeutung für die Begasung im Containertransport zu.

Die Gasquelle wird meist in Form von Präparaten aus Aluminium- oder Magnesiumphosphid ausgebracht, die mit Luftfeuchtigkeit oder Eigenfeuchte des zu begasenden Gutes gemäß den Gleichungen 1 und 2 Phosphorwasserstoff freisetzen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Pellets, Tabletten und Platten in Schläuchen oder Beuteln, so dass restliches Phosphid und die gebildeten Hydroxide nach Beendigung der Begasung leicht entfernt werden können. Abbildung 1.1 zeigt ein Beispiel für ein solches Präparat. Auch diese unkomplizierte Form der Durchführung einer Begasung spielt bei der Popularität von Phosphorwasserstoff eine Rolle.

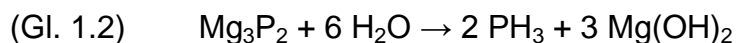


Abbildung 1.2: Phosphidpräparat zwischen Waren in einem Container

Aber auch die Verwendung von gasförmigem Phosphorwasserstoff zu Begasungszwecken ist bekannt. Phosphorwasserstoff wird dann mit Stickstoff als Trägergas aus Gasflaschen in die zu begasende Einheit eingebracht. Die bei einer Begasung anzuwendende Phosphorwasserstoffkonzentration sowie die notwendige Dauer der Begasung sind im Teil 5, Kapitel 6 des Pflanzenschutzmittelverzeichnisses^[10], bezogen auf die verschiedenen Güter und Schädlinge, festgelegt.

Nachteile der Anwendung von Phosphorwasserstoff sind zum einen die Resistenzbildungen bei einigen Insekten, die zu generell notwendiger Erhöhung der Phosphorwasserstoffkonzentration für effektive Begasungen führen können^[11-13]. Außerdem können unbeabsichtigt nach Belüftung im begasten Gut verbleibende Phosphidpräparate durch nachträgliche Freisetzung von Phosphorwasserstoff erneut zu toxischen Konzentrationen führen.

1.6 Begasungsregularien

Vorschriften und Empfehlungen für Begasungstätigkeiten und den Umgang mit begasten Transporteinheiten sind in verschiedenen nationalen und internationalen Regelwerken festgehalten. Im Folgenden sind die wichtigsten dieser Regularien aufgeführt.

1.6.1 TRGS 512

In Deutschland gilt die Technische Regel für Gefahrstoffe „TRGS 512 Begasungen“ für Begasungen allgemein^[14]. Gemäß der TRGS 512 unterliegen Begasungen in Deutschland strengen Auflagen. So muss für die anwendenden Personen eine behördliche Erlaubnis zur Durchführung von Begasungen vorliegen. Um diese zu erlangen, sind ein Führungszeugnis, ein ärztliches Gutachten und der Erwerb der Sachkunde durch Teilnahme an einem entsprechenden Lehrgang und bestehen einer Prüfung notwendig. Außerdem müssen Begasungsaktivitäten vor der Durchführung behördlich angezeigt werden. Die TRGS 512 regelt neben der Durchführung von Begasungen in Deutschland auch den Umgang mit begasten Frachtcontainern, die nach Deutschland importiert werden.

1.6.2 Orange Book

Das Orange Book „Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations“ der Vereinten Nationen enthält Empfehlungen für den Transport gefährlicher Güter^[15]. Es ist das übergreifende Regelwerk für die internationale Regelung des Gefahrguttransportes auf den verschiedenen Transportwegen. Das Orange Book wird seit 1956 herausgegeben und besteht derzeit in seiner 16. Auf-

lage. Gefahrgüter werden demnach in neun verschiedene Gefahrgutklassen eingeteilt. Das Gefahrgut muss dann für den Transport mit einer, aus dem Orange Book hervorgehenden UN-Nummer gekennzeichnet werden. Begaste Container stellen einen Sonderfall dar, da in den meisten Fällen nicht vom Transportgut selbst eine Gefahr ausgeht, sondern von dem Begasungsmittel, mit dem der Container behandelt wurde. Seit der 12. Ausgabe des Orange Book, die 2001 herausgegeben wurde, sind im Verzeichnis der Gefährlichen Güter begaste Container berücksichtigt. Sie sollen mit der UN Nummer 3359 als „Begaste Einheit“ kenntlich gemacht werden und sind der Gefahrgutklasse 9, „Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände“, zugeordnet. Im Abschnitt 5.5.2 werden Sondervorschriften für den Transport begaster Einheiten genannt, welche die erforderlichen Eintragungen in die Transportunterlagen und die Kennzeichnung der begasten Einheit vorgeben^[16]. Das Orange Book enthält als Anhang Modellvorschriften, die als Vorlage für speziellere Regelwerke einzelner Länder oder Verkehrsträger dienen.

1.6.2 IMDG-Code

Der IMDG-Code (International Maritime Dangerous Goods Code) der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (International Maritime Organisation, IMO) regelt auf Grundlage des Orange Book die Beförderung von Gefahrgütern auf See. Zusätzlich zu den im Orange Book genannten Anforderungen für den Transport von begasten Einheiten werden weitere Vorschriften, speziell für den Transport von begasten Containern auf Frachtschiffen, genannt. Allerdings schließt der IMDG-Code die Anwendung auf bereits belüftete Container aus. In diesen können jedoch infolge von nachträglicher Emission des Begasungsmittels aus den Waren erneut bedenklich hohe Konzentrationen entstehen. Die Regelungen des IMDG-Codes sind verbindlich^[16].

1.6.3 Internationales Übereinkommen zum Schutz des menschlichen Lebens auf See

Das Internationale Übereinkommen zum Schutz des menschlichen Lebens auf See (International Convention for the Safety of Life at Sea, SOLAS) ist ein Übereinkommen, das Mindeststandards für die Sicherheit auf Seeschiffen festlegt. Das Übereinkommen wurde 1913 nach dem Untergang der Titanic geschlossen und wird mittlerweile vom Schiffssicherheitsausschuss der IMO verwaltet. In Kapitel VI, Beförderung von Frachten, wird, wie auch im IMDG-Code, auf die Gefahren durch begaste Container hingewiesen.

1.6.4 Empfehlungen für die sichere Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf Schiffen für die Begasung von Beförderungseinheiten (MSC/Circ.1265)

Neben dem IMDG-Code und dem SOLAS-Übereinkommen hat die IMO Empfehlungen zum Umgang mit begasteten Containern herausgegeben^[17]. Diese gelten auch für die vom IMDG-Code ausgeschlossenen, bereits belüfteten Container. Für Container, die gemäß Orange Book in die Gefahrgutklasse 9 fallen und somit dem IMDG Code unterliegen (also Container, die noch begast sind), sind die Empfehlungen verbindlich. Die Empfehlungen gehen detaillierter auf die Gefahren und Probleme beim Umgang mit begasteten Containern ein. Zu diesen zählt besonders, dass Kennzeichnungsvorschriften des Orange Book beziehungsweise des IMDG-Codes in vielen Fällen nicht eingehalten werden. Außerdem wird auf die Gefahr des nachträglichen Ansteigens von Begasungsmittelkonzentrationen in bereits belüfteten Containern aufmerksam gemacht. Als Sicherheitsvorkehrung werden daher Gasspürgeräte empfohlen. Die derzeit verfügbaren Geräte sind jedoch entweder sehr spezifisch und liefern nur für die vermutete Substanz zuverlässige Messwerte oder sind nicht empfindlich oder selektiv genug.

1.6.5 Internationale Standards für Phytosanitäre Maßnahmen

Mitglieder der Sonderorganisation „Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation“ (Food and Agriculture Organisation, FAO) der Vereinten Nationen haben 1952 ein internationales Pflanzenschutzübereinkommen (International Plant Protection Convention, IPPC) erarbeitet, dem sich bis dato 177 Länder verpflichtet haben. Das Sekretariat der IPPC gibt Standards für phytosanitäre Maßnahmen (International Standards for Phytosanitary Measures, ISPM) heraus. Die phytosanitären Maßnahmen haben das Ziel, die Verbreitung von Pflanzenschädlingen zu vermeiden. Die ISPM verlangen unter anderem eine Entwesung von Holzverpackungen und Stauholz, welches häufig für den Transport in Frachtcontainern benötigt wird, um Waren im Container gegen Beschädigung durch Stürze und Stöße zu schützen. Die ISPM Nr. 15 schreibt dafür eine Behandlung mit Hitze oder Brommethan vor. Trotz der Einschränkungen und Verbote der Brommethannutzung, unter anderem durch das Montreal-Protokoll, kommt Brommethan immer wieder für die Containerbegasung zum Einsatz. In den meisten Fällen wird die Behandlung mit Brommethan vorgezogen, da dies weniger Kosten verursacht, als die Hitzebehandlung. Für die Behandlung der zu transportierenden Waren schlagen die ISPM keine konkreten Begasungsaktivitäten vor. Jedoch hat die FAO ein Begasungshandbuch herausgegeben, in dem die Begasung zu Quarantänezwecken detailliert beschrieben wird^[18].

1.6.6 Pflanzenschutzmittelverzeichnis Teil 5 Vorratsschutz

Das Pflanzenschutzmittelverzeichnis erscheint in jährlicher Neuauflage und enthält die Pflanzenschutzmittel, die vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) zugelassen sind. Es werden Informationen über Einstufung und Kennzeichnung, Auflagen und Anwendungsbestimmungen gegeben. Das Pflanzenschutzmittelverzeichnis gliedert sich in sieben Teile, die sich den verschiedenen Anwendungsgebieten widmen. Teil 5 des Verzeichnisses befasst sich mit den Mitteln, die zum Zwecke des Vorratsschutzes eingesetzt werden. Zu diesen Mitteln gehören auch die Begasungsmittel, die nach den Regeln der TRGS 512 Begasung eingesetzt werden. In Abschnitt 6 sind die Aufwandmengen und Einwirkzeiten der verschiedenen Mittel für alle, jeweils erlaubten Anwendungen aufgeführt. Eine Anwendung bezieht sich auf die Art der zu behandelnden Ware und die Art des zu bekämpfenden Schädlings.

1.7 Problematik der Vor-Ort-Analytik von Begasungsmitteln und Industriechemikalien

Eine Schwierigkeit bei der Forderung nach Kontrollen und Sanktionen ist, dass zuverlässige Messgeräte für umfassende Kontrollen vor Ort noch nicht zur Verfügung stehen. Bedingt durch die Vielzahl an Substanzen, die zu Begasungszwecken eingesetzt werden oder aus dem Produktionsprozess stammen können, ist eine genaue Ermittlung der Gefährdung mit Hilfe von einfachen, spezifischen Tests, wie sie zum Teil in Form von Indikatorprüfröhrchen angewendet werden, nicht möglich. Selbst im Labor müssten mehrere analytische Verfahren zum Einsatz kommen, um eine Gefährdung absolut auszuschließen. Die Anforderungen an das ideale Messgerät sind sehr hoch: Das Gerät muss klein und mobil sein, es muss einfach zu bedienen sein, die Anschaffungs- und Betriebskosten müssen gering sein, alle in der Containerluft vorhandenen Substanzen müssen identifiziert und quantifiziert werden und eine Messung darf nicht länger als ein paar Minuten dauern. Luft ist zudem ein komplexes System, dessen analytische Erfassung aufgrund von sehr variablen Eigenschaften wie Feuchtigkeit und Temperatur und Einflüssen durch Wind und andere Wetterbedingungen sowie den relativ geringen Konzentrationen an verschiedenen Substanzen sehr anspruchsvoll ist. Die Erfüllung aller Ansprüche in einem Gerät ist noch lange nicht realisierbar. Dank Forschung und Entwicklung im Bereich der Messtechnik und der intelligenten Datenauswertung wird die Annäherung an solch ideale Vor-Ort-Geräte jedoch vorangetrieben^[19, 20]. Dazu sind präzise Referenzmessungen mit validierten Labormethoden absolut notwendig.

1.8 Gaschromatographische Methoden für die Analytik von flüchtigen Substanzen und Gasen in Luft

Die gaschromatographischen Methoden zur Luftanalytik unterscheiden sich hauptsächlich in drei Aspekten: Probenahme, Probenaufbereitung und Detektion. Die Probenahme entscheidet darüber, ob die Luftprobe als Ganzes vorliegt oder die Analyten bereits aus der Luft extrahiert wurden. Bei der Probenaufbereitung geht es um die Anreicherung der Analyten, die in Luftproben in besonders geringen Mengen enthalten sind, und um die Abtrennung von Matrixkomponenten. Die Wahl des Detektors richtet sich nach der Art der interessierenden Analyten.

Bei den Probenahmen dominieren die Sammlung von Luft in Kanistern oder Probenbeuteln und die Adsorption von Analyten auf Trägermaterialien in Filtern oder Röhrchen. Kanister werden meist im Vorwege evakuiert und dann durch Öffnen eines Ventils entweder unverzüglich oder durch Einstellen einer Flussrate über einen definierten Zeitraum gefüllt. Beutel werden mit Hilfe einer elektronischen oder manuellen Pumpe gefüllt. Auch für die Adsorptionsmethode wird eine Pumpe benötigt, welche die Luft durch Filter oder Röhrchen saugt.

Auf Trägermaterialien adsorbierte Analyten werden im Labor entweder durch Lösungsmittelextraktion oder durch Thermodesorption freigesetzt. Bei der Lösungsmittelextraktion wird die Probe nach der Aufarbeitung über eines der gängigen Aufgabesysteme in den Gaschromatographen injiziert. Die Thermodesorption gehört hingegen bereits zur Messtechnik.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Grundlagen zu den in dieser Arbeit verwendeten instrumentellen Komponenten näher erläutert werden.

1.8.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine weit verbreitete und hoch entwickelte Methode, die zur Analytik der verschiedensten Probenarten eingesetzt wird. Dabei kommen unterschiedliche Probeneinlasssysteme und Detektoren zum Einsatz, die auf das jeweilige analytische Problem abgestimmt sind. Grundprinzip der Gaschromatographie ist die Auftrennung von Substanzgemischen, um die enthaltenen Analyten separat detektieren zu können. Dabei wird die aufgearbeitete Probe in eine mehrere Meter lange Glaskapillare, die gaschromatographische (GC-) Säule injiziert, deren innere Oberfläche mit einer speziellen Polymerbeschichtung versehen ist, welche die stationäre Phase darstellt. Die GC-Säule befindet sich in einem Ofen und wird permanent von einem inerten Trägergas durchströmt, welches die mobile Phase darstellt. Die Substanzen in der Probe werden von dem Trägergas durch die GC-Säule getrieben. Dabei unterliegen die Substanzen Verteilungsprozessen zwischen mobiler und stationärer Phase. Die Geschwindigkeit dieser Verteilungsprozesse ist abhängig von Größe, Struktur und Polarität einer Substanz. Daher durchqueren

verschiedene Substanzen eine GC-Säule mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und treten am Ende nacheinander aus der Säule aus und in den Detektor ein.

Es kommen verschiedene Typen von GC-Säulen zum Einsatz. Dabei unterscheidet man hauptsächlich zwischen Säulen, die mit einem Flüssigkeitsfilm als stationäre Phase beschichtet sind (Support Coated Open Tubular- (SCOT-) Säulen) und solchen, die eine Beschichtung mit porösen Polymeren als stationäre Phase haben (Porous Layer Open Tubular- (PLOT-) Säulen)). SCOT- und PLOT-Säulen werden wiederum mit unterschiedlichen stationären Phasen angeboten, die sich hauptsächlich in Art und Anzahl funktioneller Gruppen unterscheiden, die einen Einfluss auf die Trennung der Analyten haben. Bei PLOT-Säulen können auch Molekularsiebe oder Aluminiumoxid als stationäre Phase Verwendung finden. Die Wahl der GC-Säule richtet sich nach der Art der aufzutrennenden Substanzen. SCOT-Säulen werden für eine Vielzahl von analytischen Fragestellungen angeboten. PLOT-Säulen werden hauptsächlich für die Analytik von sehr flüchtigen Substanzen und Permanentgasen eingesetzt.

Injiziert werden können gasförmige und flüssige Proben. Zu diesem Zwecke stehen verschiedene Probeneinlasssysteme zur Verfügung. Bei der Injektion von Flüssigkeiten wird die Probe zumeist verdampft, bevor die Probe oder ein Bruchteil davon mit einem Trägergasfluss in die Säule gelangt. Gasförmige Proben müssen meist zuvor aufkonzentriert werden. Möglichkeiten dazu sind im folgenden Kapitel 1.6.2 beschrieben.

Die Wahl des Detektors richtet sich bei der gaschromatographischen Luftanalytik nach den Zielsubstanzen und nach dem Anwendungsfeld. Für schwefel- und phosphorhaltige Substanzen kommen oft Flammenphotometer zum Einsatz. Stickstoff und phosphorhaltige Verbindungen können mit Stickstoff-Phosphor-Detektoren gemessen werden. Halogenkohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoffe werden mit Elektroneneinfangdetektoren und Flammenionisationsdetektoren erfasst. Für Permanent- und Edelgase wird auch der Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Massenspektrometer kommen zum Einsatz, wenn die Zielsubstanzen vielfältig sind und wenn die Zusammensetzung der Probe ungewiss ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Detektoren, Massenspektrometer und Flammenphotometer werden in Abschnitt 1.8.3 und 1.8.4 beschrieben.

Die aus den Messungen resultierenden Chromatogramme stellen eine Auftragung der Zeit, die die Substanzen zum Passieren der GC-Säule benötigen (Retentionszeiten), gegen das vom Detektor registrierte Signal dar. Es resultieren, idealerweise voneinander getrennte, schmale, gaußförmige Peaks. Die Fläche eines Peaks steht im Verhältnis zur Konzentration der entsprechenden Substanz in der untersuchten Probe. Verschiedene Parameter beeinflussen die Trennung der Substanzen. Dazu gehören neben der Art der stationären Phase die Säulenparametern Länge, Durchmesser und Schichtdicke der stationären Phase, die Ofentemperatur, die Art des Trägergases und der Trägergasfluss.

1.8.2 Thermodesorption

Der Begriff Thermodesorption beschreibt eine Methode für die Anreicherung und Probenaufgabe flüchtiger Substanzen zum Zwecke der chemischen Analyse von gasförmigen Proben, wie zum Beispiel Luft. Bei der Thermodesorption werden flüchtige Substanzen zunächst auf einem Probenröhrchen (zweistufige Thermodesorption) oder direkt auf einer Kühlfalle (einstufige Thermodesorption) adsorbiert, welche mit einem Trägermaterial, dem Adsorbens, gefüllt sind. Dazu strömt die gasförmige Probe mit Hilfe einer Pumpe durch die Kühlfalle oder das Probenröhrchen. Bei der zweistufigen Thermodesorption gelangen die Analyten durch einen ersten Desorptionsschritt auf die Kühlfalle, indem das Röhrchen stark erhitzt wird, während ein Trägergasstrom durch das Röhrchen zur Kühlfalle strömt. Während der Adsorption auf der Kühlfalle wird diese elektronisch mit einem Peltier-Element oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Anschließend wird die Kühlfalle schnell und stark erhitzt, während ein Trägergas durch das Adsorbens strömt. Dabei werden die flüchtigen Substanzen vom Adsorbens in das Trägergas freigesetzt. Das Trägergas kann dann einem analytischen System, z.B. einem Gaschromatographen, zugeführt werden.

Für die Analytik von sehr flüchtigen Substanzen wird die einstufige Thermodesorption bevorzugt, da die Effizienz der Adsorption größer ist, wenn das Adsorbens gekühlt ist. Die Probe wird dazu in Probenbeuteln oder Kanistern gesammelt und als so genannte Voll-Luft-Probe ins Labor gebracht. Bei der zweistufigen Thermodesorption können sehr leicht flüchtige Substanzen bereits bei den Probenahmen verloren gehen. Die zweistufige Thermodesorption kann jedoch bei sehr geringen Konzentrationen geeigneter Substanzen von Vorteil sein, da ein größeres Probenvolumen verwendet werden kann. Dies ist im Durchbruchvolumen begründet, welches in Abschnitt 4.2.3.10 eingehender beschrieben wird.

Ob eine Adsorption auf der Kühlfalle stattfindet, ist in erster Linie von den verwendeten Adsorbentien abhängig. Je flüchtiger die Analyten, desto stärker sollte das Adsorbens gewählt werden. Sind sehr leicht flüchtige und weniger flüchtige Komponenten zu erwarten, werden so genannte Multibett-Kühlfallen eingesetzt. Multibett-Kühlfallen bestehen aus zwei bis drei, selten mehr, unterschiedlichen Adsorbentien. Diese befinden sich dann, bezogen auf die Richtung des Probenstromes, in der Reihenfolge schwach, mittel, stark in der Kühlfalle. Voraussetzung für die Nutzung von Multibett-Kühlfallen ist, dass die Richtung des Trägergasstromes während der Desorption entgegen gerichtet dem Probenstrom während der Adsorption ist. Andernfalls würde es zur irreversiblen Adsorption von weniger flüchtigen Substanzen auf den stärkeren Adsorbentien kommen^[21].

Als Adsorbentien werden üblicherweise poröse organische Polymere, graphitisierter Kohlenstoff, Molekularsiebe, Aktivkohle und Silicagele eingesetzt. Die Wahl der Adsorbentien richtet sich nicht nur nach der Effizienz bezüglich der zu untersuchenden Analyten, auch Eigenschaften der Proben, wie (Luft-)Feuchtigkeit,

Art und Konzentration der Matrixkomponenten und daraus resultierende Temperaturmaxima während des Desorptionsschrittes müssen berücksichtigt werden.^[21, 22]

1.8.3 Massenspektrometrie

Das Massenspektrometer als gaschromatographischer Detektor ermöglicht die Quantifizierung und in vielen Fällen eine fast sichere Identifizierung von Substanzen. Das Funktionsprinzip basiert, vereinfacht, auf drei aufeinanderfolgenden Vorgängen: Ionisation, Massenselektion und Detektion. Während der Ionisation werden die Moleküle des Analyten ionisiert, wobei es verschiedene Möglichkeiten der Ionisation gibt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektronenstoßionisation (Electron impact, EI) eingesetzt. Dabei kann es auch zur Fragmentierung des Analyten und Bildung mehrerer Fragmentationen kommen. Die Ionen werden im Analysator des Massenspektrometers nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufgetrennt und nacheinander dem Detektor zugeführt. Auch dazu kommen verschiedene Techniken zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Quadrupol verwendet: Durch Anlegen von Spannungen an vier Stabelektroden wird ein magnetisches Feld erzeugt, das je nach Stärke und Ausrichtung die Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladung-Verhältnisses so fokussiert, dass sie in den Detektor eintreten, während alle anderen Ionen den Eingang zum Detektor verfehlen und aus dem Analysator austreten. Das Massenspektrometer wird unter Hochvakuum betrieben, so dass die Ionenstrahlen nicht durch Kollisionen mit Gasmolekülen gestört werden und Ionen, die aus dem Quadrupol austreten, entfernt werden. Der Detektor ist zumeist ein Elektronenvervielfacher, der die Anzahl der einfallenden Ionen registriert. Dies wird durch Erzeugung von Sekundärelektronen erreicht, die durch das Eintreten der Ionen in den Detektor generiert werden und ihrerseits weitere Sekundärelektronen erzeugen, so dass ein messbares elektrisches Signal resultiert. Die anschließende Signalverarbeitung gibt dann die Intensitäten für die verschiedenen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse wieder. Da die Fragmentierung eines Moleküls nach einem festen Muster abläuft und die Intensitäten der resultierenden Ionen beziehungsweise Masse-zu-Ladung-Verhältnisse in einem festen Verhältnis zueinander stehen, ergeben sich spezifische Massenspektren, in welchen die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse gegen ihre Intensitäten aufgetragen sind. Das Massenspektrum ist charakteristisch für ein Molekül, ähnlich wie ein Fingerabdruck. Daher kann ein Molekül anhand seines Massenspektrums mit großer Sicherheit identifiziert werden, wenn entsprechende Spektrendatenbanken zur Verfügung stehen. Die verschiedenen Bauarten und Funktionsweisen gängiger Massenspektrometermodelle sind ausführlicher in der Literatur beschrieben^[23, 24].

Das Massenspektrometer kann in zwei verschiedenen Arbeitsmodi verwendet werden: Scan- und Single Ion Monitoring- (SIM) Modus. Im Scan-Modus wird ein ausgewählter Massenbereich kontinuierlich durchgemessen. Auf diese Weise können alle Substanzen erfasst werden, die in das Massenspektrometer gelangen

und deren Ionen innerhalb des Massenbereiches liegen. Auch unerwartete Substanzen können dann anhand von Spektrendatenbanken identifiziert werden, so dass die Probe gescreent wird. Im SIM-Modus wird die Messzeit in Zeitfenster eingeteilt, in denen nur wenige, ausgewählte Ionen gemessen werden. Die Zeitfenster werden so gewählt, dass ein oder mehrere chromatographische Peaks beziehungsweise eluierende Substanzen, deren Identität bereits bekannt ist, in das Massenspektrometer gelangen. Die Ionen werden für jedes Zeitfenster so ausgewählt, dass sie signifikante Ionen aus den Massenspektren der betreffenden Substanzen repräsentieren. Pro Zeitfenster werden nur die Ionen der entsprechenden Ionengruppen gemessen. Auf diese Weise ist das Massenspektrometer aufgrund längerer Detektionszeiten für die einzelnen Ionen und geringerem Rauschen aufgrund der kleineren Anzahl verschiedener Ionen empfindlicher. Störende und unerwartete Substanzen mit anderen Ionen im Massenspektrum, die zur gleichen Zeit in das Massenspektrometer gelangen, werden ausgeblendet. Eine rückwirkende Identifizierung ist nicht möglich.

Wichtig für die Erstellung von massenspektrometrischen Methoden für die Gaschromatographie ist, so viele Datenpunkte wie nötig und so wenig Datenpunkte wie möglich pro Peak zu sammeln. Genügend Datenpunkte werden benötigt, um im Sinne der Quantifizierbarkeit, eine gut integrierbare Peakform abbilden zu können. Bei zu vielen Datenpunkten, erhöht sich das Rauschen in den zugehörigen Massenspektren, so dass die Identifizierbarkeit sowie die Empfindlichkeit leiden. Eine Anzahl von etwa 10 Datenpunkten pro Peak werden als Optimum erachtet.^[25] Die Anzahl der Datenpunkte pro Peak ergibt sich aus der Anzahl der zu analysierenden Massen und der Geschwindigkeit, mit der die Massen analysiert werden und der Breite der gaschromatographischen Peaks. Die Anzahl der zu analysierenden Massen ist im Scan-Modus durch den zu analysierenden Massenbereich vorgegeben und im SIM-Modus durch die Anzahl der Ionen pro Ionengruppe. Im Scan-Modus wird die Geschwindigkeit des Analysators in Masseneinheiten pro Sekunde (amu/s) angegeben, im SIM-Modus in Ionenschwellzeiten (ms). Die Gleichungen 1.3 und 1.4 geben die Formeln zur Berechnung der Datenpunkte pro Sekunde für Scan- und SIM-Modus an. Durch Wahl der richtigen Geschwindigkeit des Analysators, kann die optimale Anzahl von Datenpunkten pro Peak angesteuert werden.

$$(Gl\ 1.3)\ scans/s_{Scan\ only} = \frac{Scan - Geschwindigkeit \left[\frac{amu}{s} \right] \times 1\ s}{Massenbereich\ [amu]}$$

$$(Gl\ 1.4)\ scans/s_{SIM\ only} = \frac{1000\ ms}{Ionenschwellzeit\ [ms] \times Anzahl\ Ionen\ pro\ Gruppe}$$

Gleichungen 1.3 und 1.4: Formeln zur Berechnung der massenspektrometrischen Datenpunkte pro Sekunde im Scan-Modus (Gl. 1.3) und SIM-Modus (Gl. 1.4).

1.8.4 **Flammenphotometer**

Der flammenphotometrische Detektor ist ein spezifischer Detektor, der für phosphor- oder schwefelhaltige Substanzen eingesetzt wird. Beim Einsatz als gaschromatographischer Detektor werden die Analyten nach Austreten mit dem Trägergas aus der chromatographischen Säule mit synthetischer Luft vermischt und dann mit Wasserstoff als Brenngas verbrannt. Dabei wird Schwefel als Dimer aus den schwefelhaltigen Substanzen und HPO^* aus den phosphorhaltigen Substanzen freigesetzt. Nach Anregung durch die Flamme emittiert S_2^* Licht der Wellenlänge 394 nm und HPO^* Licht der Wellenlänge 526 nm^[26]. Das Licht der entsprechenden Wellenlänge wird aus der Flamme herausgefiltert und gelangt in einen Photoelektronenvervielfacher (Photomultiplier Tube, PMT). Der Elektronenvervielfacher erzeugt einen Strom, dessen Intensität proportional zur Konzentration des Analyten in der Flamme ist und, als Signal aufgezeichnet, einen Peak im Chromatogramm erzeugt, der ebenfalls proportional zur Konzentration ist.

1.9 **Allgemeiner Stand der Phosphorwasserstoffanalytik**

Wie bereits in Abschnitt 1.5 erläutert wurde, spielt Phosphorwasserstoff aufgrund des Brommethanverbots, der einfachen Handhabbarkeit und der niedrigen Kosten zunehmend eine wichtige Rolle und der zunehmende Einsatz als Begasungsmittel ist zu erwarten. Jedoch sind analytische Verfahren für Phosphorwasserstoff noch entweder sehr aufwändig oder aber zu unempfindlich für den in Deutschland bestehenden Grenzwert von 0,014 mg/m³ (TRGS 512 Begasungen). Die Gefährdung von Arbeitnehmern durch Phosphorwasserstoff ist daher noch nicht ausreichend untersucht.

Aufgrund des ubiquitären Vorkommens flüchtiger organischer Substanzen sind diese von besonderem Interesse im Umwelt- und Arbeits- sowie Verbraucherschutz und analytischen Methoden zu ihrer Erfassung sind Thema einer Vielzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen. Phosphorwasserstoff dagegen kommt nur in sehr eingeschränkten Bereichen vor. Daher sind für dieses Gas auch vergleichsweise wenige wissenschaftliche Arbeiten verfügbar, die sich mit entsprechenden analytischen Methoden befassen. Darunter stellen die folgenden Veröffentlichungen die wesentlichen Beiträge der letzten Zeit dar. *Phosphine sampling and analysis using silver nitrate impregnated filters*^[27], *Phosphine emission measurements from a tobacco factory using cryogenic sampling and GC-ICP-MS analysis*^[28], *Determination of phosphine in biogas and sludge at ppt-levels with gas chromatography-thermionic specific detection*^[29], *Continuous real-time monitoring of phosphine concentrations in air using electrochemical detectors interfaced by radio telemetry*^[30], *Evaluation of microwave irradiation for analysis of carbonyl sulfide, carbon disulfide, cyanogen, ethyl formate, methyl bromide, sulfuryl fluoride, propylene oxide, and phosphine in hay*^[31] und *Determination of phosphine and other fumigants in air samples by thermal*

desorption and 2D heart-cutting gas chromatography with synchronous SIM/Scan mass spectrometry and flame photometric detection^[32]. Die Arbeiten konzentrieren sich mit Ausnahme der letzten beiden Veröffentlichungen auf die alleinige Detektion von Phosphorwasserstoff. Dies ist jedoch, wie in Abschnitt 1.4 erläutert, im Falle der Untersuchung von Frachtcontainern nicht ausreichend. Im letztgenannten Artikel sind die Methodenentwicklung der vorliegenden Arbeit und die Anwendung der Methode auf Frachtcontainer zusammengefasst.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Aufgrund der in der Einleitung begründeten Notwendigkeit einer präzisen analytischen Labormethode für die Ermittlung von geringen Phosphorwasserstoffkonzentrationen neben anderen Begasungsmitteln und flüchtigen Industriechemikalien und der daraus resultierende Mangel an Informationen zu Gefahren durch Phosphorwasserstoffrückstände in Frachtcontainern gliedert sich das Ziel der Arbeit in drei Teile.

Zunächst war eine Methode zur gleichzeitigen Erfassung von Phosphorwasserstoff und flüchtigen organischen Substanzen in Luftproben zu entwickeln und zu validieren. Dazu sollte ein bestehendes Verfahren zur Messung von flüchtigen organischen Substanzen, Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie, weiterentwickelt und optimiert werden, um die simultane Messung von Phosphorwasserstoff zu ermöglichen. Die simultane Erfassung der verschiedenen Substanzen ist von großem Interesse, denn aufgrund der großen Anzahl möglicher Begasungsmittel und Industriechemikalien und der sehr lückenhaften Kennzeichnung importierter Frachtcontainer muss mit fast jedem flüchtigen Schadstoff gerechnet werden.

Anschließend sollte die Belastung von Arbeitnehmern am Arbeitsplatz Frachtcontainer näher untersucht werden. Dabei lag der Fokus zunächst auf dem Begasungsmittel Phosphorwasserstoff, für welches nur wenige Untersuchungen vorlagen. Darüber hinaus sollten aber auch andere Substanzen untersucht werden, die mit der Belastung von Containerluft in Verbindung gebracht werden können. Anhand von selektiven und randomisierten Luftproben aus importierten Frachtcontainern sollten Informationen über Häufigkeit und Stärke von Phosphorwasserstoffbelastungen und Belastungen durch andere Substanzen gesammelt werden. Außerdem sollte auch untersucht werden, wie sich die aktive Begasung eines Containers mit Phosphorwasserstoff auf die Umgebungsluft auswirkt.

Im dritten Teil der Arbeit sollte im Rahmen von experimentellen Begasungen verschiedener Lebensmittel mit Phosphorwasserstoff untersucht werden, ob und in welcher Stärke nachträglichen Emissionen des Begasungsmittels auftreten können.

3 Auswahl und Beschreibung der Zielsubstanzen

Neben Phosphorwasserstoff stellen weitere Begasungsmittel und Industriechemikalien eine Gefährdung im Umgang mit Frachtcontainern dar. Voraussetzung für die Einbeziehung der Substanzen in die vorliegende Arbeit war ihre Erfassbarkeit mittels Thermodesorption und Gaschromatographie. Die Substanzen Formaldehyd, Blausäure, Ethylenoxid und Ammoniak werden daher in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Die Auswahl der Zielsubstanzen stützt sich zum einen auf Trends und Empfehlungen zur Verwendung von Begasungsmitteln. Zum anderen wurden Substanzen ausgewählt, die anhand der Auswertung von vorangegangenen, orientierenden Messungen und bislang nicht berücksichtigten Daten vergangener Studien^[33-36] als häufige Luftschadstoffe in Frachtcontainern ermittelt wurden. Neben allgemeinen Informationen und Stoffeigenschaften werden im Folgenden Verwendung und toxische Wirkung der ausgewählten Substanzen umrissen. Für die Begasungsmittel sind zusätzlich Vor- und Nachteile ihrer Anwendung als solche genannt.

3.1 Phosphorwasserstoff

Phosphorwasserstoff (Monophosphan) wird umgangssprachlich als Phosphin bezeichnet. Es handelt sich um ein geruchloses, sehr giftiges und brennbares Gas, das bei 150 °C selbstentzündlich ist. Durch Verunreinigung mit Diphosphan kann ein knoblauchartiger Geruch entstehen. Phosphorwasserstoff ist zudem auch ein natürlich vorkommendes Gas, das beispielsweise in geringen Konzentrationen von Sedimenten freigesetzt wird^[37]. Die Anwendung und Vor- und Nachteile von Phosphorwasserstoff als Begasungsmittel sind bereits in Abschnitt 1.5 erläutert worden. Bedeutung hat das Gas neben der Anwendung als Begasungsmittel hauptsächlich in der Halbleitertechnik bei der Dotierung von Silicium mit Phosphor und bei der Produktion von Organophosphorverbindungen^[38]. Aber auch bei der illegalen Produktion von Methamphetamin kann Phosphorwasserstoff freigesetzt werden^[39]. Phosphorwasserstoff ist gasförmig und wird naturgemäß inhalativ aufgenommen. Die dermale Aufnahme von Phosphorwasserstoff ist nicht bekannt. Oral aufgenommene Phosphide setzen infolge des Kontaktes mit Speichel und Magensäure Phosphorwasserstoff frei und könnten so zu seiner Resorption über den Verdauungstrakt führen. Neben den Vergiftungen die regelmäßig bei der Verwendung von Phosphiden zur Schädlingsbekämpfung vorkommen, wird in Indien, dem Iran und anderen asiatischen Ländern Aluminiumphosphid oft auch bei Suizid durch Vergiftung angewendet, da es billig und einfach zu beschaffen ist^[40]. Die von exponierten Personen am häufigsten empfundenen Symptome sind Kopfschmerzen, Engegefühl in der Brust, Kurzatmigkeit und Atemnot, Übelkeit und

Erbrechen, Bauchschmerzen, Diarrhö sowie Schwäche- und Schwindelgefühle. Die Stärke der Symptome ist dabei vom Grad der Exposition abhängig.^[8, 41-43]

3.2 Brommethan

Brommethan, das oft auch als Methylbromid bezeichnet wird, ist ein sehr giftiges und geruchloses Gas. Neben der unten beschriebenen, kommerziellen Verwendung, kommt Brommethan in sehr geringen Konzentrationen auch in der Natur vor, wo es von verschiedenen Pflanzen freigesetzt wird^[44]. Brommethan wurde hauptsächlich als Brandbekämpfungsmittel in Feuerlöschern und als Kühlmittel sowie als Begasungsmittel eingesetzt^[45]. Es hatte lange Bedeutung als die wirksamste Methode zur Bekämpfung von Schädlingen im Containertransport, im Gebäudewesen und in der Landwirtschaft. Dabei wurde das Gas aus Gasflaschen direkt in die zuvor abgedichteten, zu entwesenden Räume oder in den Boden eingeleitet. Da das Gas schwerer ist als Luft, sammelt es sich in Bodennähe. Aufgrund seiner hohen Geruchsschwelle, war der Zusatz von geruchsintensiven Substanzen üblich. Seit der Begrenzung der Brommethananwendung durch das Montreal-Protokoll werden verschiedene Substanzen, hauptsächlich Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid als Alternativen diskutiert. Brommethan ist ein sehr effektives Begasungsmittel, das die Abtötung von unerwünschten Organismen sehr zuverlässig bewirkt. Ein wesentlicher Nachteil von Brommethan ist seine schädliche Wirkung auf die Ozonschicht, die ausschlaggebend für das Verbot von Brommethan zur Schädlingsbekämpfung war. Hinzu kommen die nervenschädigenden Eigenschaften auf höhere Organismen und die Akkumulation in fetthaltigen Materialien. Durch letzteres ist der Einsatz von Brommethan für fetthaltige Nahrungsmittel, wie Kakaobohnen und Nüsse nicht zulässig gewesen. Brommethan wird sowohl inhalativ als auch dermal aufgenommen und wirkt dann zunächst auf das zentrale Nervensystem, wodurch schwere, irreversible neurologische Symptome entstehen können. Diese Symptome sind jedoch unspezifisch, so dass eine korrekte Diagnose stark vom Informationsfluss abhängig ist^[8, 46]. Bei schwerer Intoxikation kann es zum Tode kommen. Brommethan ist als mutagen und karzinogen eingestuft. Unter anderem gilt Brommethan als eine Ursache für Prostatakarzinome^[47, 48].

3.3 Sulfuryldifluorid

Sulfuryldifluorid wird meist als Sulfurylfluorid bezeichnet. Es handelt sich um ein giftiges und geruchloses, reaktionsträges Gas. Natürliche Vorkommen von Sulfuryldifluorid sind nicht bekannt. Sulfuryldifluorid wird unter den Handelsnamen Vikane™, Zythor™, ProFume™ als Begasungsmittel gegen Schädlinge in Nutzholz, Lebensmitteln und Kunstgegenständen, zur Entwesung von Baumaterial und Gebäuden eingesetzt. Es dient als Ersatz für Brommethan. Daneben hat Sulfuryl-

fluorid Bedeutung als Ersatz für Schwefelhexafluorid als Isoliergas/Schutzgas in der Magnesiumindustrie^[49]. Sulfurylfluorid ist ein vergleichsweise teures Begasungsmittel. Daher ist der Ersatz von Brommethan durch Sulfurylfluorid unwahrscheinlicher als der Ersatz durch Phosphorwasserstoff, denn es sind gerade die wirtschaftlich schlechter aufgestellten Entwicklungsländer, die einen Großteil der Waren produzieren, die nach Europa verschifft werden. Das Treibhauspotenzial und die Persistenz von Sulfurylfluorid in der Atmosphäre wurden lange Zeit als niedrig eingestuft, bis Sulfurylfluorid erstmalig in Umgebungsluftproben gemessen wurde, was den Ausschlag für weitere Untersuchungen gab^[49, 50]. Darauf folgende Studien ergaben, dass die Persistenz von Sulfurylfluorid in der Atmosphäre und sein Treibhauspotenzial erheblich sind^[51-53]. Sulfurylfluorid ist als giftig und umweltgefährlich eingestuft. In der Literatur sind als klinische Symptome unter anderem Hypotonie, Lungenödeme, Tetanie (Störung der Motorik und der Sensibilität, Muskelkrampf), Herzrhythmusstörungen, Krämpfe und Zuckungen angegeben^[54]. Da einige Symptome denen der systemischen Fluoridintoxikation gleichen, wird vermutet, dass bei der Vergiftung mit Sulfurylfluorid Fluoridionen verantwortlich für die toxische Wirkung im Organismus sind^[54].

3.4 1,2-Dichlorethan

1,2-Dichlorethan wird häufig auch als Ethylenchlorid bezeichnet. Es handelt sich um eine klare, farblose und brennbare Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck und chloroformartigem Geruch. 1,2-Dichlorethan wird hauptsächlich als Lösungs- und Extraktionsmittel genutzt sowie für die Produktion von Vinylchlorid. Darüber hinaus wird 1,2-Dichlorethan in einigen Ländern als Pestizid eingesetzt. Es ist als Begasungsmittel eingestuft und wird zum Beispiel in einer Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dibromethan als Dowfume EB-5 angeboten^[55, 56]. In den letzten Jahren ist die Anzahl der Frachtcontainer, die mit 1,2-Dichlorethan kontaminiert waren, in einem ähnlichen Maße gestiegen, wie die Anzahl der mit Brommethan kontaminierten Container abgenommen hat^[33]. Der Ersatz von Brommethan durch 1,2-Dichlorethan könnte die Ursache dafür sein.

1,2-Dichlorethan ist als karzinogen und mutagen eingestuft worden. Hauptaufnahmewege sind die Atemwege sowie die Haut und die Schleimhäute, auf welche die Substanz reizend und entfettend wirkt. Außerdem hat 1,2-Dichlorethan eine narkotisierende Wirkung und andere Auswirkungen auf das ZNS, die sich durch Kopfschmerzen, Unruhezustände und Tremor äußern können. Weiterhin werden verschiedenste Organschädigungen mit der Intoxikation durch 1,2-Dichlorethan in Zusammenhang gebracht, die vor allem Leber, Niere und Lunge betreffen.^[57]

3.5 Benzol

Benzol ist eine farblose, klare und brennbare Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch und hohem Dampfdruck. Es handelt sich um eine Verbindung, die auch natürlich in Steinkohleteer und Erdöl vorkommt. Benzol wurde früher als Lösungsmittel verwendet. Da Benzol krebserregend ist, wurde es weitgehend durch nicht karzinogene Substanzen wie Toluol ersetzt. Benzol wird noch zur Synthese verschiedener Verbindungen wie Ethylbenzol und Cyclohexan verwendet. In Ottokraftstoffe kann bis zu einem Volumenprozent Benzol enthalten sein.^[58] In vielen Entwicklungsländern wird Benzol noch immer in verschiedenen Industriezweigen eingesetzt. So zum Beispiel bei der Produktion von Schuhen in Entwicklungsländern^[59]. Dies spiegelt sich auch in der Benzolbelastung vieler Importcontainer wider, die mit Schuhen und Textilien bestückt sind^[33, 34].

Benzol wird durch die Haut und die Schleimhäute resorbiert und verteilt sich im Fettgewebe des Organismus. Etwa 50 % des aufgenommenen Benzols werden metabolisiert. Benzol wird zunächst von Monooxygenasen zum Epoxid verstoffwechselt, welches für die toxischen und karzinogenen Eigenschaften von Benzol verantwortlich ist. Eine akute Vergiftung durch Benzol zeigt sich durch Symptome wie Rauscherscheinungen, Kopfschmerzen, Schwindel, Krämpfe, Bewusstlosigkeit. Anämie ist ein Symptom einer chronischen Vergiftung mit Benzol.^[57]

3.6 Toluol

Toluol wird selten auch als Methylbenzol bezeichnet. Es handelt sich um eine klare, farblose Flüssigkeit, die brennbar ist und eine gute Flüchtigkeit besitzt. Toluol kommt natürlicherweise im Erdöl und im Steinkohleteer vor. Es wird aufgrund seiner ähnlichen Eigenschaften und Struktur bei nicht karzinogenen Eigenschaften als Lösungsmittlersatz für Benzol eingesetzt. Außerdem wird es als Ausgangsstoff für die Herstellung vieler wichtiger Verbindungen eingesetzt. Dazu gehören Polyurethan-Vorprodukte, Benzoesäure, ϵ -Caprolactam und verschiedene Farbstoffe. Außerdem findet es sich als Beimischung in Ottokraftstoffen und als Zusatz in Lacken.^[58] Toluol gehört zu den Substanzen, die am häufigsten in Frachtcontainern nachgewiesen werden^[32, 33]. Besonders dominant ist dabei die Belastung von Containern, die Schuhe und Textilien transportieren. Symptome einer akuten Exposition gegenüber hohen Toluolkonzentrationen sind hauptsächlich narkotische Wirkungen. Chronische Exposition gegenüber höheren Toluolkonzentrationen ruft unspezifische Wirkungen auf das Zentrale Nervensystem hervor. Dabei handelt es sich zum Beispiel um Schwindel, Kopfschmerzen, verlängerte Reaktionszeiten^[60]. Toluol wird im menschlichen Stoffwechsel von Alkohol-Dehydrogenase und Aldehyd-Dehydrogenase durch Oxidation der Methylgruppe zu Benzoesäure metabolisiert und unterscheidet sich daher in seiner Toxizität erheblich vom strukturell nächsten Verwandten Benzol.

3.7 Trichlornitromethan

Trichlornitromethan wird häufig als Chlorpikrin bezeichnet. Es wurde ursprünglich als Lungenkampfstoff unter den Namen Grünkreuz-1 und Klop eingesetzt. Es handelt sich um eine klare, farblose und flüchtige Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Trichlornitromethan wird aufgrund seines stechenden Geruchs und Reizwirkung auf die Augen als warnende Substanz Begasungsmitteln zugesetzt, die selbst eine hohe Geruchsschwelle haben, so zum Beispiel zu Brommethan und Sulfurylfluorid, und spielt daher auch eine Rolle bei der Belastung von Frachtcontainerinnenluft. Darüber hinaus wird Trichlornitromethan als Entseuchungsmittel für Böden und als Begasungsmittel für Getreidelager eingesetzt^[57].

Trichlornitromethan wird hauptsächlich über die Atemwege und die Schleimhäute resorbiert. Es wirkt reizend auf die Augen und die Schleimhäute. Weitere Symptome bei Exposition sind brennende Schmerzen und Engegefühl in der Brust sowie Kurzatmigkeit. Bei Intoxikation mit hohen Konzentrationen kann es außerdem zu Kopfschmerzen, Übelkeit, Verwirrtheit und abdominalen und allgemeinen Muskelkrämpfen kommen.^[61]

3.8 Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff wird auch als Kohlendisulfid bezeichnet. Es handelt sich um eine klare, farblose und leicht entzündliche Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck. Schwefelkohlenstoff wird in der Kunstseide- und Zellstoffindustrie eingesetzt sowie bei der Vulkanisierung von Kautschuk. Es wurde als Extraktionsmittel für Fette, Öle und Harze und in der Schädlingsbekämpfung verwendet, wurde hier jedoch aufgrund seiner Giftigkeit bereits weitgehend durch andere Substanzen ersetzt^[58]. Produkte zur Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Begasungsmittel sind in Deutschland nicht gemäß Pflanzenschutzmittelverzeichnis^[10] zugelassen. Trotzdem wird es häufig in der Innenluft von Frachtcontainern gefunden, was möglicherweise zum Teil auf den Einsatz als Begasungsmittel in anderen Ländern und zum Teil auf seinen Einsatz als Industriechemikalie zurückzuführen ist. Hauptresorptionswege sind die Atemwege, die Haut und die Schleimhäute^[57]. Schwefelkohlenstoff wirkt toxisch auf das Zentralnervensystem. Bei akuter Vergiftung kann es zum Tod durch die Lähmung des ZNS kommen. Chronische Intoxikation führt zu Lähmungen, Muskelschwund, Krämpfen, Sehstörungen und Kopfschmerzen^[58].

3.9 Dichlormethan

Dichlormethan wird auch als Methylenchlorid bezeichnet. Die Flüssigkeit ist farblos und klar, hat einen süßlichen Geruch und ist sehr flüchtig. Dichlormethan ist eine Industriechemikalie und wird heute unter anderem als Farbentferner, Entfettungsmittel, als Lösungs- und Extraktionsmittel eingesetzt. Dabei ist der Einsatz durch

Vorschriften zur Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe reglementiert^[58]. Erfahrungen am Zentralinstitut für Arbeitsmedizin zeigen, dass Frachtcontainer häufig mit Dichlormethan belastet sind^[33]. Dichlormethan wird hauptsächlich über die Atemwege aufgenommen. In der Leber wird es zum Teil zu Kohlenmonoxid metabolisiert^[62]. Symptome einer akuten Exposition sind Störungen des Zentralnervensystems und des Herz-Kreislauf-Systems, die sowohl auf die direkte Wirkung des Dichlormethans als auch das Kohlenmonoxid zurückzuführen sind. In schweren Fällen kann es zu Bewusstlosigkeit und zum Tode kommen^[62, 63].

3.10 1,2-Dichlorpropan

1,2-Dichlorpropan wird auch Propylendichlorid genannt und besitzt ein Chiralitätszentrum, kommt jedoch meist als Racemat zum Einsatz. Es handelt sich um eine klare, farblose Flüssigkeit, die süßlich riecht und leicht flüchtig ist. 1,2-Dichlorpropan wird als Lösungsmittel, Entfettungs- und Extraktionsmittel verwendet^[57]. Früher wurde es auch als Begasungsmittel und Pflanzenschutzmittel verwendet^[64]. 1,2-Dichlorpropan wirkt reizend auf die Haut und führt zur Bildung von Ekzemen^[65]. Die Leber ist Hauptzielorgan von 1,2-Dichlorpropan, welches schwere Leberentzündungen verursachen kann^[66]. Aber auch Nieren, Zentralnervensystem und Herz können geschädigt werden^[66]. 1,2-Dichlorpropan ist als möglicherweise krebserregend eingestuft.

3.11 Iodmethan

Iodmethan, auch Methyljodid genannt, ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die einen stechenden Geruch hat und leicht flüchtig ist^[57]. Iodmethan wird von einigen marinen Organismen gebildet und kommt somit in geringen Konzentrationen auch natürlich vor^[67, 68]. Aufgrund gleicher und zum Teil besserer Wirksamkeit als Pestizid, ohne nachteiligen Effekt auf die Ozonschicht, wurde Iodmethan schon früh als alternatives Begasungsmittel für das durch das Montreal-Protokoll verbotene Brommethan vorgeschlagen^[69-71]. Iodmethan ist nun, trotz der Einstufung in die Kategorie 2 der krebserzeugenden Substanzen, in verschiedenen Ländern, unter anderem in den USA, als Begasungsmittel registriert und kommerziell verfügbar^[70]. Außerdem wird Iodmethan als Methylierungsreagenz eingesetzt^[72]. Iodmethan kann inhalativ, dermal und oral aufgenommen werden. Symptome einer Vergiftung treten mit Latenzzeit von einigen Stunden bis Tagen nach Exposition auf^[72]. Die Symptome sind vielfältig und beinhalten Kopfschmerzen, Verwirrtheit, Schläfrigkeit, Hautrötungen und Atemnot. In schweren Fällen können diese Symptome zum Koma oder zum Tode führen^[72].

3.12 Tetrachlormethan

Tetrachlormethan, auch als Tetrachlorkohlenstoff bezeichnet, ist eine klare, farblose und flüchtige Flüssigkeit und hat einen süßlichen Geruch. Tetrachlormethan wird bzw. wurde zur Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen und Bioziden verwendet sowie als Lösungsmittel^[57]. Im Montreal-Protokoll haben sich die unterzeichnenden Staaten verpflichtet, die Herstellung und Verwendung von Tetrachlormethan einzustellen^[58].

Hauptaufnahmewege von Tetrachlormethan sind die Atemwege und die Haut. Symptome einer akuten Vergiftung mit Tetrachlormethan sind Kopfschmerzen, Benommenheit, Übelkeit und Erbrechen. Chronische Exposition gegenüber kleineren Konzentrationen führt zu Schwindel und Empfindungsstörungen der Haut.^[57]

Tetrachlormethan wird meist inhalativ aufgenommen. In der Leber erfolgt dann die Metabolisierung zum zellschädigenden Trichlormethylradikal^[60].

3.13 Ethylbenzol

Ethylbenzol ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die leichtentzündlich ist. Ethylbenzol wird hauptsächlich zur Herstellung von Styrol verwendet und zum Teil als Lösungsmittel eingesetzt^[58]. Das Vorkommen von Ethylbenzol in Frachtcontainerinnenluft ist wahrscheinlich auf Verwendung als Industriechemikalie zurückzuführen, da es keine Angaben über die Verwendung als Pestizid gibt. Ethylbenzol reizt die Augen und die Haut, seine Dämpfe wirken in hohen Konzentrationen betäubend^[58]. Außerdem kann eine Belastung mit Ethylbenzol zu Störungen des ZNS führen, die sich zum Beispiel in Form von Müdigkeit, Kopfschmerz, Schwindel und Depression bemerkbar machen^[57].

4 Methodenentwicklung

Die Entwicklung der Methode zur gleichzeitigen Messung von Phosphorwasserstoff und flüchtigen organischen Substanzen in Containerluftproben umfasste drei ineinandergreifende Arbeitsschritte: Gaschromatographische Auftrennung der Zielsubstanzen, Optimierung des Thermodesorptionsprozesses und Auswahl der bestmöglichen Detektorbedingungen.

4.1 Gaschromatographische Auftrennung der Zielsubstanzen

4.1.1 Aufbau des gaschromatographischen Systems

Die besondere Herausforderung bei der parallelen gaschromatographischen Messung von Phosphorwasserstoff, Sulfurylfluorid und flüchtigen organischen Substanzen innerhalb einer Probe liegt zum einen in der Notwendigkeit unterschiedlicher Detektoren und zum anderen in der schwierigen Auftrennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff.

Während für eine Vielzahl von Verbindungen die Massenspektrometrie eine sehr gut geeignete Methode zur qualitativen und quantitativen Erfassung darstellt, ist sie für Phosphorwasserstoff aufgrund der relativ geringen Empfindlichkeit gegenüber dieser Substanz nur bedingt geeignet. Abbildung 4.1 zeigt einen Vergleich der Messung von Phosphorwasserstoff mittels Massenspektrometer und Flammenphotometer. Darin wird deutlich, dass für die Analytik von Phosphorwasserstoff in Luft mittels Thermodesorption und Gaschromatographie das Massenspektrometer nicht geeignet ist. Eine dem geringen Grenzwert von $0,014 \text{ mg/m}^3$ Phosphorwasserstoff gemäß TRGS 512 Begasung entsprechende Konzentration würde massenspektrometrisch nicht oder nur unzureichend erfasst. Zudem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Interferenz mit einer Substanz festgestellt, die ebenfalls das Ion 34 im Massenspektrum aufweist und die Analytik von Phosphorwasserstoff zusätzlich erschwert, wie in Abbildung 4.1A zu erkennen ist: Es wurde eine Probe mit $0,070 \text{ mg/m}^3$ Phosphorwasserstoff, eine Messung von reinem Stickstoff und eine Messung ohne Probe durchgeführt. Die interferierende Substanz ist sowohl im Chromatogramm von Stickstoff (blau) und der Phosphorwasserstoffprobe (rot) präsent, nicht aber bei der Desorption der Kühlfalle ohne Probenahme (schwarz). Die Natur der interferierenden Substanz konnte im Rahmen der Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Abbildung 4.1B zeigt das Chromatogramm der $0,070 \text{ mg/m}^3$ Phosphorwasserstoff-Probe mittels Flammenphotometer. Die störende Substanz ist ausgeblendet und die Intensität für Phosphorwasserstoff ist gegenüber der MS-Messung vielfach höher.

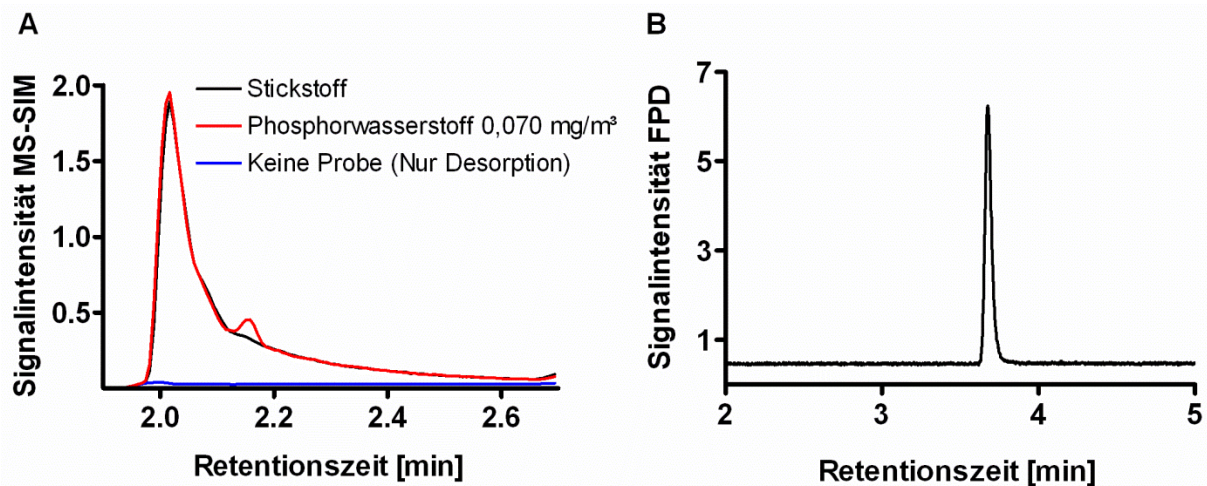


Abbildung 4.1: A: Zwei Proben und eine Messung ohne Probe mittels TD-GC-MS im SIM-Modus (m/z 34) des Massenspektrometers. B: Messung von 0,070 mg/m³ Phosphorwasserstoff.

Bei den Analyten handelt es sich sowohl um leichtflüchtige Substanzen als auch um gasförmige Substanzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass sich die beiden Gase Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff nur mit Hilfe einer PLOT-Säule chromatographisch voneinander trennen lassen, während die übrigen Zielsubstanzen mittels einer trägerbeschichteten Kapillarsäule voneinander getrennt werden können, auf einer PLOT-Säule jedoch zum Teil zu stark retardiert würden.

Um eine Erfassung aller Zielsubstanzen zu ermöglichen, wurden daher zwei Detektoren (Massenspektrometer und Flammenphotometer) und zwei unterschiedliche Säulentypen (SCOT- und PLOT-Säule) miteinander kombiniert. Zu diesem Zweck wurde eine pneumatisch gesteuerte Säulenschaltung, eine so genannte „Deans“-Säulenschaltung, eingesetzt. Mit Hilfe einer solchen Säulenschaltung kann das Eluat einer Säule auf einen von zwei Pfaden gebracht werden: Entweder auf eine zweite Säule, oder über eine kurze Kapillare direkt zu einem Detektor. Der schematische Aufbau dieses gaschromatographischen Systems ist in Abbildung 4.2 dargestellt: Säule 1 ist mit dem Injektor und der Säulenschaltung verbunden. Zunächst durchqueren somit alle Analyten Säule 1. Anschließend können die Analyten mit der Säulenschaltung über die Restriktionskapillare direkt zum Massenspektrometer oder auf Säule 2 geleitet werden. Das Eluat von Säule 2 wird mit einem Flammenphotometer detektiert.

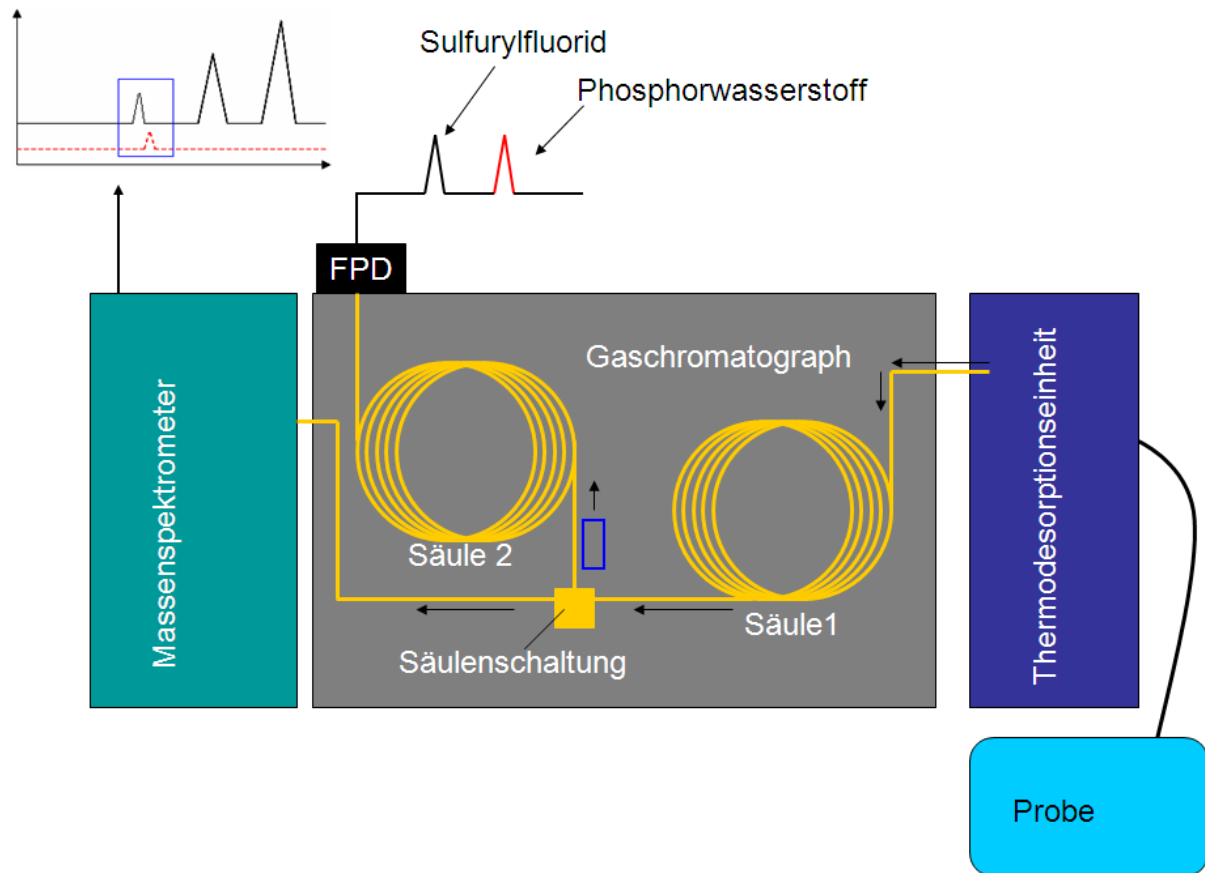


Abbildung 4.2: Zweidimensionales, gaschromatographisches System mit Thermodesorptionseinheit, Säulenschaltung und Detektoren.

Für die konkrete analytische Fragestellung sollte die Abtrennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff von den übrigen flüchtigen organischen Substanzen und die Auftrennung der organischen Substanzen voneinander mittels einer SCOT-Säule als Säule 1 erfolgen. Anschließend sollte mit der Deans-Schaltung die Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid enthaltende Fraktion auf eine PLOT-Säule als Säule 2 transferiert werden, während die organischen Substanzen über eine Restriktionskapillare zum Massenspektrometer geleitet werden sollten. Da, wie im Laufe der Arbeit festgestellt wurde, Sulfurylfluorid bei erhöhten Konzentrationen oberhalb von 20 mg/m^3 , wie sie nach Begasungen vorkommen können, auch ein Signal im für Phosphordetektion eingestellten Flammenphotometer erzeugt, war die Trennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff notwendig. Andernfalls hätte die Selektivität des Detektors für phosphorhaltige Komponenten eine Trennung erübrigt.

4.1.2 Funktionsprinzip der verwendeten Deans-Säulenschaltung

Die Deans-Säulenschaltung wurde von D.R. Deans im Jahr 1968 vorgestellt^[73]. Es handelt sich um eine pneumatisch gesteuerte Schaltung für die Kapillargaschromatographie zum Zwecke der Überleitung von Peaks von einer Kapillarsäule zu einer zweiten. Diese Schaltung brachte gegenüber den mechanisch betriebenen Säulenschaltungen verschiedene Vorteile. Dazu zählten die geringere Peakverbreiterung durch den Schaltvorgang, die einfachere Nachrüstung in Gaschromatographen und die bessere Temperaturbeständigkeit^[73].

In Abbildung 4.3 ist der Aufbau der Säulenschaltung schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem elektronisch steuerbaren Drei-Wege-Schalter und einem Mikro-Strömungsverteiler mit fünf Ausgängen. Zwei gleichartige Ausgänge a und b sind mit dem Drei-Wege-Schalter verbunden. Zwei weitere gleichartige Ausgänge c und d liegen den beiden ersten gegenüber. Ein weiterer Ausgang e befindet sich zwischen c und d^[74]. Zwischen dem Drei-Wege-Schalter und dem Mikro-Strömungsverteiler befindet sich eine Kurzschlussverbindung, die eine Rückströmung von Trägergas zum Drei-Wege-Schalter verhindert. Ausgang e fungiert als Einlass für das Eluat von Säule 1. Ausgang c ist mit Säule 2 verbunden. Ausgang d ist mit einer Restriktionskapillare (nicht beschichtetes, deaktiviertes Stück Glaskapillare) verbunden. Je nach Stellung des magnetischen Drei-Wege-Schalters wird über Ausgang a oder b Trägergas auf den Mikro-Strömungsverteiler gegeben und erreicht Ausgang e aus der entsprechenden Richtung. Der Trägergasdruck vom Schalter wird so gewählt, dass am Ausgang e das gesamte Eluat von Säule 1 je nach Stellung der Säulenschaltung in Richtung c zur Säule 2 (Abb. 4.3A) oder in Richtung d zur Restriktionskapillare (Abb. 4.3B) gezwungen wird^[74, 75]. Um dies zu gewährleisten, muss am Ausgang e ein Druckgleichgewicht zwischen Ausgangsdruck der Säule 1 und dem Trägergasfluss vom Schalter gehalten werden. Dazu ist es notwendig, den Gaschromatographen im druckkonstanten Modus zu betreiben^[75].

Entscheidend für die Druckeinstellungen am Einlass von Säule 1 und am magnetischen 3-Wege-Schalter sowie für Länge und Innendurchmesser der Restriktionskapillare sind Länge und Innendurchmesser der verwendeten Säulen, Druckverhältnisse der verwendeten Detektoren (z.B. Vakuum für das Massenspektrometer) sowie der gewünschte Trägergasfluss und die anfängliche Ofentemperatur. Der Ausgangsdruck von Säule 1 entspricht dem Eingangsdruck für die Restriktion und für Säule 2. Um zu vermeiden, dass beim Durchlaufen der Substanzen durch die Säulenschaltung ein Tailing der Peaks entsteht, muss der Fluss auf der zweiten Säule und der Restriktion um den Faktor 1,5 und mindestens 1 mL/min höher sein als auf Säule 1. Entsprechend hoch muss der Ausgangsdruck P_2 von Säule 1 sein. Auf Basis des gewünschten Ausgangsdrucks P_2 von Säule 1 und der gewünschten Säulenflüsse wird der Eingangsdruck P_1 gewählt. Der Druck der Säulenschaltung P_3 wird dann so gewählt, dass es am Ausgang e der Säulenschaltung zur Druckbalance kommt.

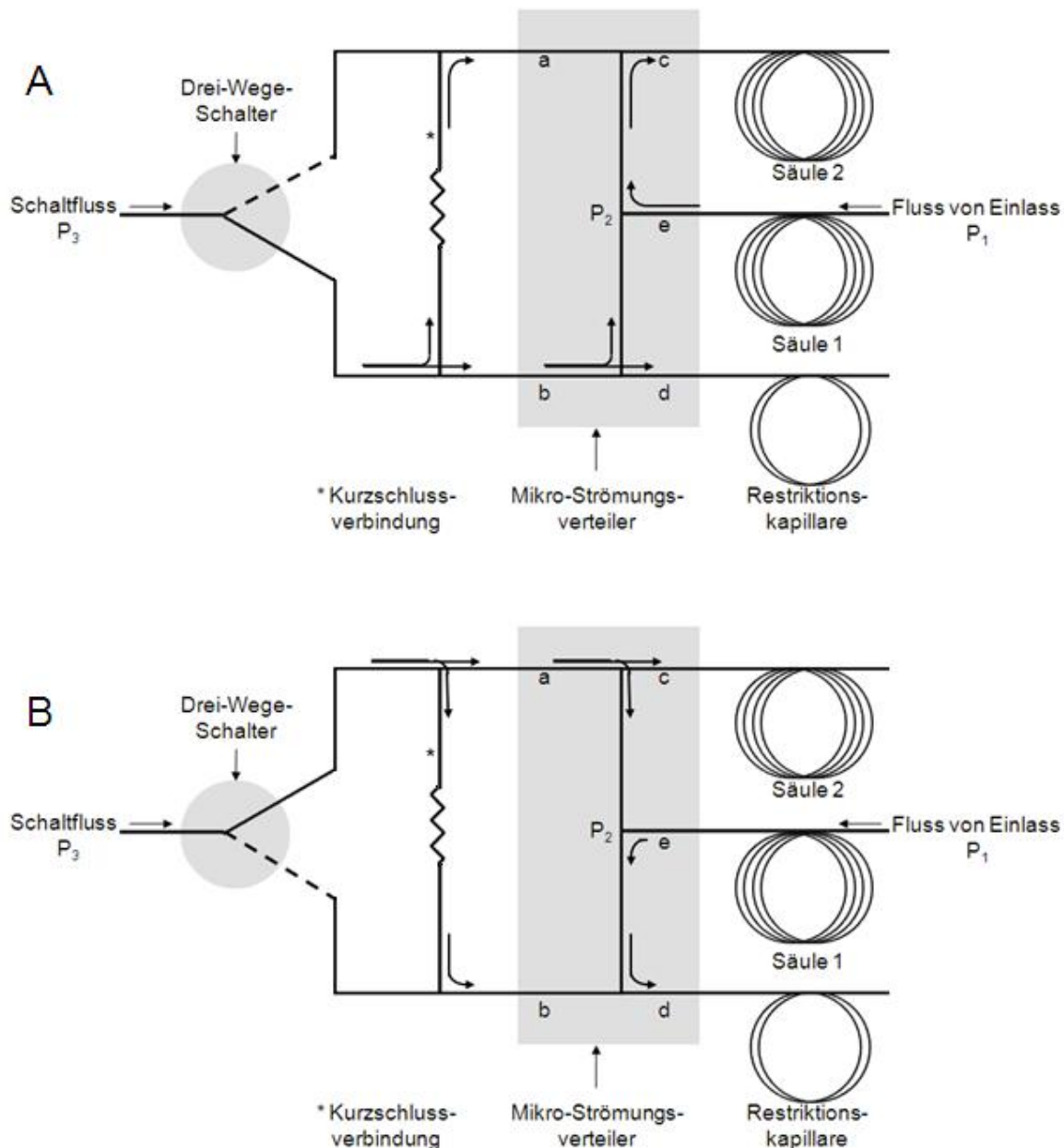


Abbildung 4.3: Schema der Säulenschaltung nach Dunn et al^[75]. Schaltung des Eluats von Säule 1 auf Säule 2 (A) und Schaltung zur Restriktion (B).

Zur Berechnung der richtigen Druckeinstellungen und der benötigten Dimensionen der Restriktionskapillare wurde eine Software des Herstellers der Säulenschaltung verwendet („Deans Switch Calculator“, Agilent Technologies). In Abbildung 4.4A ist die verwendete Deans-Schaltung fotografisch abgebildet. Sie ist, wie in Abbildung 4.4B zu sehen ist, an der linken Wand des GC-Ofens befestigt. Im vorderen Teil der in Abb. 4.4A abgebildeten Schaltung sind, der schematischen Abbildung 4.3 entsprechend, die Anschlüsse d, e, c in der Reihenfolge von oben nach unten zu sehen. Im hinteren Teil der Schaltung sind die Leitungen a und b zu sehen, die zum Drei-Wege-Schalter führen. Die elektronische Drucksteuerung befindet sich außerhalb des GC-Ofens.

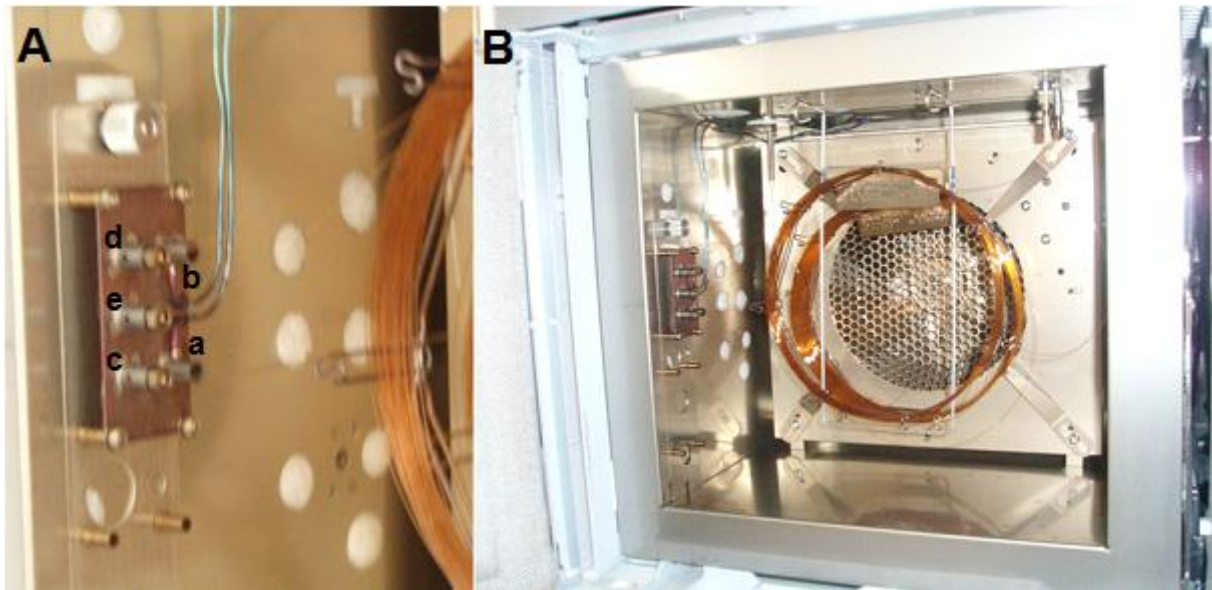


Abbildung 4.4: Fotografische Abbildung der verwendeten Deans-Schaltung (A) und ihre Positionierung im GC-Ofen.

Der effektive Innendurchmesser von PLOT-Säulen unterscheidet sich aufgrund der Beschaffenheit der Beschichtung vom tatsächlichen, in der Spezifikation angegebenen Säulendurchmesser. Für die Berechnung der Trägergasdruckeinstellungen zum Betreiben des Deans Switch ist der effektive Säulendurchmesser relevant^[76]. Zur Bestimmung des effektiven Innendurchmessers der PLOT Säule wurde die Säule am Einlass des Gaschromatographen installiert. Der Einlass-Druck wurde dann variiert, während mit Hilfe eines digitalen Flussmessers der Ausgangsfluss am Ende der Säule gemessen wurde. Die Poiseuille-Gleichung (Gleichung 4.1) beschreibt den Gasfluss durch eine offene, kapillare GC-Säule. Durch Auflösen der Gleichung nach dem Durchmesser r (Gleichung 4.2) wurde der effektive Innendurchmesser für die verschiedenen Einlass-Drücke berechnet.

$$(Gl. 4.1) \quad F = \left[\frac{\pi \cdot r^4}{16 \cdot \eta \cdot l} \right] \cdot \left[\frac{p_i^2 - p_o^2}{p_o} \right] \cdot \left[\frac{p_o}{p_{ref}} \right] \cdot \left[\frac{T_{ref}}{T} \right]$$

$$(Gl. 4.2) \quad r = \sqrt[4]{\frac{F \cdot l \cdot 16 \cdot \eta}{\left(\frac{T_{ref}}{T}\right) \cdot \left(\frac{p_o}{p_{ref}}\right) \cdot \left(\frac{p_i^2 - p_o^2}{p_o}\right) \cdot \pi}}$$

F = Ausgangsfluss [$\text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$]

r = Säulenradius [m]

η = Viskosität [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]

l = Länge der Säule [m]

p_i = Eingangsdruck [Pa]

p_o = Ausgangsdruck [Pa]

p_{ref} = Referenzdruck [Pa]

T = Ofentemperatur [K]

T_{ref} = Referenztemperatur [K]

Gleichungen 4.1 und 4.2: Poiseuille-Gleichung (4.1) mit Auflösung nach Radius r (4.2).

4.1.3 Auftrennung der Analyten in der ersten chromatographischen Dimension

Die erste Dimension (Säule 1) des in Abbildung 4.2 dargestellten GC-Systems sollte der Abtrennung von Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid von den übrigen Zielsubstanzen und der Auftrennung der übrigen Zielsubstanzen voneinander dienen.

Da die Zusammensetzung von Containerluftproben sehr vielfältig sein kann, sollte bei der Optimierung der chromatographischen Trennung in der ersten Dimension eine möglichst große Anzahl von verschiedenen Substanzen berücksichtigt werden. Daher wurde zur Methodenentwicklung ein Gasstandard (Scott TO-14A Calibration Mix) verwendet, der 39 Substanzen enthielt. Dabei handelte es sich um verschiedene gesättigte und ungesättigte halogenierte Kohlenwasserstoffe, die BTEX-Aromaten, Mesitylene und Chlorbenzole. Es handelt sich dabei um Substanzen, die unter anderem als Lösungsmittel (z.B. Tetrachlorethen, Xylol), als Pestizide (z.B. *cis*- und *trans*-1,3-Dichlorpropen) oder als Monomere für die Kunststoffproduktion (z.B. Vinylchlorid) und FCKWs (z.B. Dichlordifluormethan) eingesetzt werden, so dass die Möglichkeit besteht, dass sich diese Substanzen in der Innenluft von Importcontainern befinden. Die Zielsubstanzen Benzol, Brommethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, 1,2-Dichlorpropan, Ethylbenzol, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol sind in diesem Gasstandard enthalten. Die weiteren Zielsubstanzen Iodmethan, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Sulfuryldifluorid und Trichlornitromethan

wurden dem Gasstandard noch hinzugefügt. Bei den Zielsubstanzen und den zusätzlichen Substanzen aus dem TO14-Gasstandard handelt es sich sowohl um polare als auch unpolare, leichtflüchtige sowie gasförmige Substanzen.

4.1.3.1 Auswahl der SCOT-Säule

Drei verschiedene SCOT-Säulen standen zur Verfügung und wurden anhand der im vorigen Absatz beschriebenen Standardproben auf ihre Eignung für die Analytik der Zielsubstanzen hin untersucht.

Zunächst wurde eine 30 m lange Säule mit proprietärer, d.h. vom Hersteller nicht beschriebener Beschichtung niedriger Polarität getestet, die besonders für die Analytik flüchtiger Verbindungen angeboten wird (Agilent, DB-VRX, 30 m, 0,25 mm i.d., 1,4 µm Film). Diese zeigten eine gute Trennleistung für alle organischen Substanzen und trennten außerdem Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid von den übrigen flüchtigen Substanzen ab. Die Trennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff selbst gelang jedoch nicht (Tabelle 4.1 und Abbildung 4.5A).

Anschließend wurde eine 60 m lange Variante der gleichen Säule (Agilent, DB-VRX, 60 m, 0,25 mm i.d., 1,4 µm Film) eingesetzt. Die Trennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff gelang jedoch auch mit dieser Säule nicht. Insgesamt ergaben sich aber relativ lange Analysenzeiten. Darüber hinaus war die Säule bereits längere Zeit verwendet worden und zeigte ein deutliches Säulenbluten, das sich in einer erhöhten Basislinie äußerte. Einige der zuletzt eluierenden Komponenten der Testsubstanzen konnten daher nicht detektiert werden (Siehe Tabelle 4.1 und Abbildung 4.5B).

Eine 30 m lange Säule mit 100 %-iger Methylpolysiloxanphase und einer etwas geringeren Filmdicke als die vorigen Säulen (Agilent, HP-1MS, 30 m, 0,25 mm i.d., 1 µm Film) ergab bei kürzeren Analysenzeiten und gleichzeitiger Abtrennung von Phosphorwasserstoff und Sulfuryldifluorid von den übrigen Substanzen die im Vergleich beste Auftrennung der Peaks (Tabelle 4.1 und Abbildung 4.5C). Auch hier konnten Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff nicht voneinander getrennt werden. Dennoch wurde diese Säule aufgrund der ansonsten zufriedenstellenden Auftrennung als Säule 1 (Abbildung 4.1) ausgewählt.

Da die Auftrennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff mit einer für die Auftrennung von flüchtigen organischen Substanzen geeigneten Säule nicht gelang, sollten beide Substanzen auf Säule 2 (siehe Abbildung 4.1) gebracht und dort mit einer geeigneten Säule voneinander getrennt werden, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben wird.

Tabelle 4.1: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.5

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
1	Sulfurylfluorid	23	Trichlorethen
2	Phosphorwasserstoff	24	<i>cis</i> -1,3-Dichlor-1-propen
3	Dichlordifluormethan	25	<i>trans</i> -1,3-Dichlor-1-propen
4	Chlormethan	26	1,1,2-Trichlorethan
5	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	27	Toluol
6	Chlorethen	28	Trichlornitromethan
7	Brommethan	29	1,2-Dibromethan
8	Chlorethan	30	Tetrachlorethen
9	Trichlorfluormethan	31	Chlorbenzol
10	Iodmethan	32	Ethylbenzol
11	1,1-Dichlorethen	33	<i>m</i> -Xylol
12	Dichlormethan	34	<i>p</i> -Xylol
13	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	35	Styrol
14	Schwefelkohlenstoff	36	1,1,2,2-Tetrachlorethan
15	1,1-Dichlorethan	37	<i>o</i> -Xylol
16	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	38	1,3,5-Trimethylbenzol
17	Trichlormethan	39	1,2,4-Trimethylbenzol
18	1,2-Dichlorethan	40	1,3-Dichlorbenzol
19	1,1,1-Trichlorethan	41	1,4-Dichlorbenzol
20	Benzol	42	1,2-Dichlorbenzol
21	Tetrachlormethan	43	1,2,4-Trichlorbenzol
22	1,2-Dichlorpropan	44	Hexachlor-1,3-butadien

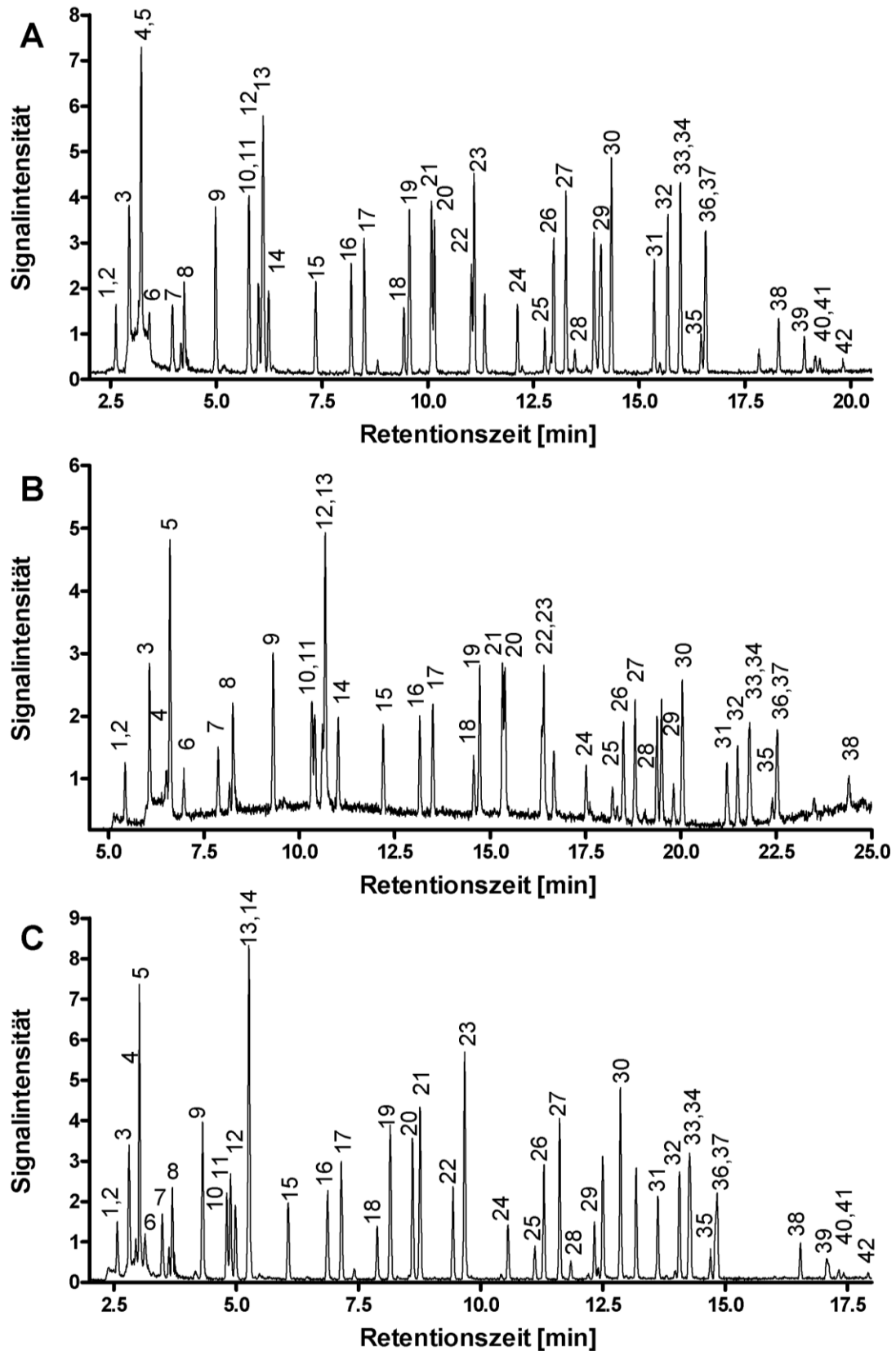


Abbildung 4.5: Vergleich der Chromatogramme einer Standardprobe mit 44 leichtflüchtigen und gasförmigen Substanzen aufgetrennt auf verschiedenen SCOT-Säulen (Fluss: 2,7 mL/min; Temperaturprogramm: 35 °C für 4 min, 10 °C/min bis 240 °C, 240 °C für 3 min). A: DB-VRX 30 m, B: DB-VRX 60 m, C: HP-1MS 30 m.

1,2,4-Trichlorbenzol, das ebenfalls in dem Multikomponenten-Gasstandard enthalten war, war mit der vorgestellten Methode nur schwer nachweisbar und wurde in den abgebildeten Messungen (Abb. 4.5) nicht detektiert. Hexachlor-1,3-butadien eluierte erst relativ spät und ist zwecks Übersichtlichkeit hier nicht abgebildet, in Abbildung 4.8 wird der betreffende Peak für die optimierte Methode dargestellt.

4.1.3.2 Einfluss und Gestaltung des Temperaturprogramms

Da aufgrund der Säulenschaltung mit konstantem Druck gearbeitet werden musste (siehe Abschnitt 4.1.2), nahm der Trägergasfluss mit steigender Temperatur ab. Um einen zu kleinen Trägergasfluss und dadurch bedingt breite Peaks bei späterer Elution zu verhindern, wurde der Trägergasfluss zu Beginn des Temperaturprogramms von 2,7 mL/min (während des Säulenvergleiches verwendet) auf 3 mL/min erhöht. Ein Vergleich der beiden anfänglichen Trägergasgeschwindigkeiten auf die chromatographische Trennung und Peakform ist in Abbildung 4.6 dargestellt (Die Zuordnung der Peaks zu den Chromatogrammen befindet sich in Tabelle 4.2). Sowohl bei frühen (A und B) als auch bei späten Retentionszeiten (C und D) ergeben sich bei größerem anfänglichen Trägergasfluss von 3 mL/min (B und D) schmalere und höhere Peaks als bei 2,7 mL/min Anfangsfluss (A und C).

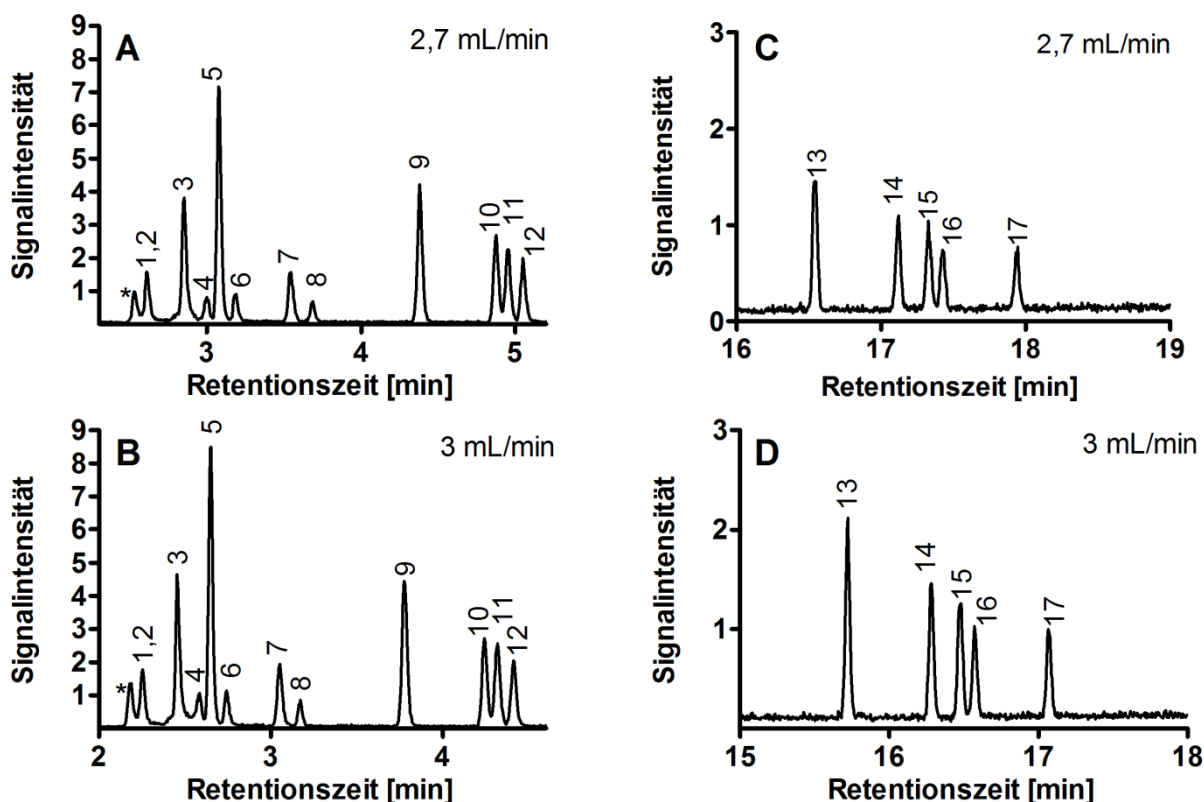


Abbildung 4.6: Einfluss der anfänglichen Trägergasgeschwindigkeit auf die Trennung und die Peakform der Substanzen.

Tabelle 4.2: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.6

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
*	Kein Analyt	9	Trichlorfluormethan
1	Sulfurylfluorid	10	Iodmethan
2	Phosphorwasserstoff	11	1,1-Dichlorethen
3	Dichlordifluormethan	12	Dichlormethan
4	Chlormethan	13	1,3,5-Trimethylbenzol
5	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	14	1,2,4-Trimethylbenzol
6	Chlorethen	15	1,3-Dichlorbenzol
7	Brommethan	16	1,4-Dichlorbenzol
8	Chlorethan	17	1,2-Dichlorbenzol

Dann wurde das Temperaturprogramm der GC-Methode für die Separation der 42 flüchtigen organischen Komponenten voneinander und die Abtrennung von Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid in der ersten Dimension optimiert.

Zur Auftrennung der sehr flüchtigen, früh eluierenden Substanzen war es notwendig, eine sehr geringe Anfangstemperatur zu wählen. Jedoch sollte eine vernünftige Zeitspanne für das Abkühlen des GC-Ofens gewahrt werden. Verschiedene Anfangstemperaturen wurden für jeweils 4 Minuten gehalten, bevor die Temperatur mit 10 °C/min auf 240 gesteigert wurde. Mit 35 °C wurde dafür ein Kompromiss für beide Anforderungen gefunden. Die Trennung der früh eluierenden Komponenten ist hier ähnlich wie bei einer Anfangstemperatur von 30 °C und signifikant besser als bei bereits 40 °C und 45 °C (Abbildung 4.7). Auf die Abtrennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff von den übrigen Zielsubstanzen hatte die Wahl der Anfangstemperatur keinen Einfluss, wie ebenfalls der Abbildung 4.7 zu entnehmen ist.

Tabelle 4.3: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.7

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
*	Kein Analyt	7	Brommethan
1	Sulfurylfluorid	8	Chlorethan
2	Phosphorwasserstoff	9	Trichlorfluormethan
3	Dichlordifluormethan	10	Iodmethan
4	Chlormethan	11	1,1-Dichlorethen
5	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	12	Dichlormethan
6	Chlorethen		

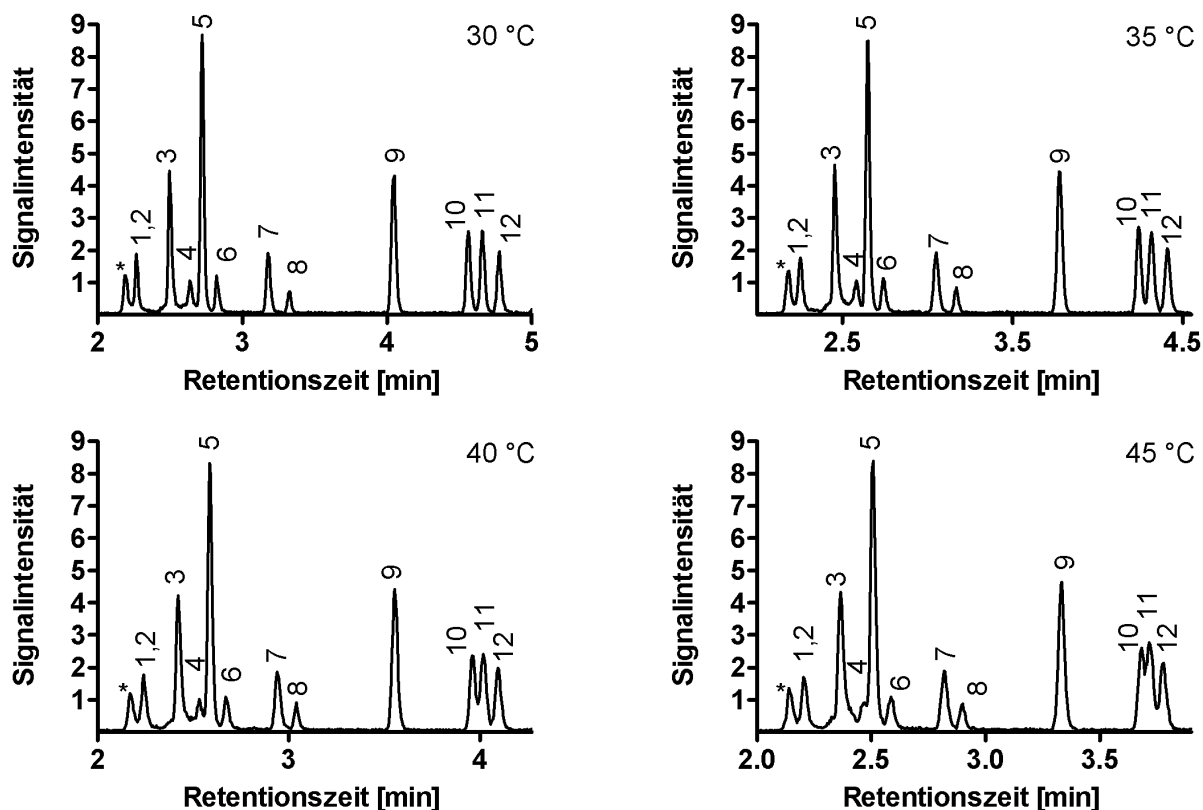


Abbildung 4.7: Einfluss der Anfangstemperatur des Temperaturprogramms auf die Trennung früh eluierender Substanzen.

Eine Steigerung der Temperatur mit 9 °C pro Minute auf 70 °C ergab eine gute Trennung der Substanzen im ersten Drittel des Chromatogramms. Um eine bessere Trennung der später eluierenden Substanzen zu erreichen, wurde die Temperatur für 5 Minuten bei 70 °C gehalten. Anschließend wurde die Temperatur bis zur Elution der letzten Substanz aus dem verwendeten Gasstandard mit 8 °C pro Minute auf 200 °C gesteigert. Danach erfolgte zum Ausheizen der Säule eine Temperatursteigerung von 25 °C pro Minute auf 240 °C und ein anschließendes Halten der Temperatur für 4 Minuten. Für die Isomeren *m*- und *p*-Xylol sowie für *o*-Xylol und 1,1,2,2-Tetrachlorethan konnte keine Trennung erreicht werden. Sie konnten jedoch aufgrund unterschiedlicher Massenspektren anhand der verschiedenen Ionenspuren voneinander unterschieden werden. Abbildung 4.8 zeigt das Chromatogramm der 44 flüchtigen Substanzen, die nach Auftrennung durch die erste analytische Säule massenspektrometrisch erfasst wurden. Die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Substanzen findet sich in Tabelle 4.4.

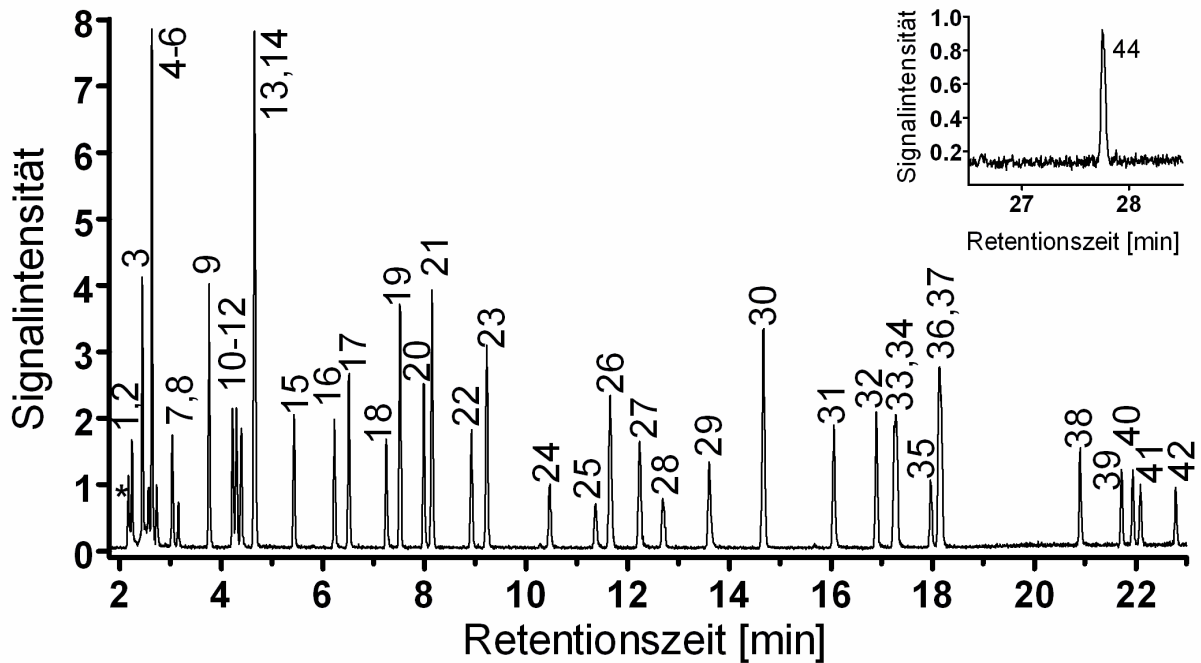


Abbildung 4.8: Chromatogramm von 44 flüchtigen Substanzen auf Säule 1 mit dem optimierten Temperaturprogramm.

Tabelle 4.4: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in den Chromatogrammen in Abb. 4.8

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
*	Kein Analyt	23	Trichlorethen
1	Sulfurylfluorid	24	<i>cis</i> -1,3-Dichlor-1-propen
2	Phosphorwasserstoff	25	<i>trans</i> -1,3-Dichlor-1-propen
3	Dichlordifluormethan	26	1,1,2-Trichlorethan
4	Chlormethan	27	Toluol
5	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	28	Trichlornitromethan
6	Chlorethen	29	1,2-Dibromethan
7	Brommethan	30	Tetrachlorethen
8	Chlorethan	31	Chlorbenzol
9	Trichlorfluormethan	32	Ethylbenzol
10	Iodmethan	33	<i>m</i> -Xylol
11	1,1-Dichlorethen	34	<i>p</i> -Xylol
12	Dichlormethan	35	Styrol
13	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	36	1,1,2,2-Tetrachlorethan
14	Schwefelkohlenstoff	37	<i>o</i> -Xylol
15	1,1-Dichlorethan	38	1,3,5-Trimethylbenzol
16	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	39	1,2,4-Trimethylbenzol
17	Trichlormethan	40	1,3-Dichlorbenzol
18	1,2-Dichlorethan	41	1,4-Dichlorbenzol
19	1,1,1-Trichlorethan	42	1,2-Dichlorbenzol
20	Benzol	43	1,2,4-Trichlorbenzol
21	Tetrachlormethan	44	Hexachlor-1,3-butadien
22	1,2-Dichlorpropan		

4.1.3.3 Ermittlung der Säulenschaltzeiten

Um die Säulenschaltzeiten zu ermitteln wurde eine Probe mit $0,350 \text{ mg/m}^3$ Phosphorwasserstoff und $0,420 \text{ mg/m}^3$ Sulfurylfluorid mit dem für die erste Säule ermittelten Temperaturprogramm (siehe Abschnitt 4.1.3.2) ohne Schaltung zur zweiten Säule gemessen. Dabei wurde das Massenspektrometer im SIM-Modus des mit den Ionen 31, 33, 34 für Phosphorwasserstoff (Abbildung 4.9A) und den Ionen 67, 83, 102 für Sulfurylfluorid (Abbildung 4.9B) betrieben. Aus dem resultierenden Chromatogrammen konnten die notwendigen Schaltzeiten für Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid von 2,20-2,35 abgeleitet werden (Einrahmungen in Abbildung 4.9). Die Schaltzeiten wurden mit 2,00-2,60 Minuten etwas großzügiger gewählt, um Schwankungen in der Retentionszeit und größeren Peakbreiten bei höheren Konzentrationen vorzubeugen.

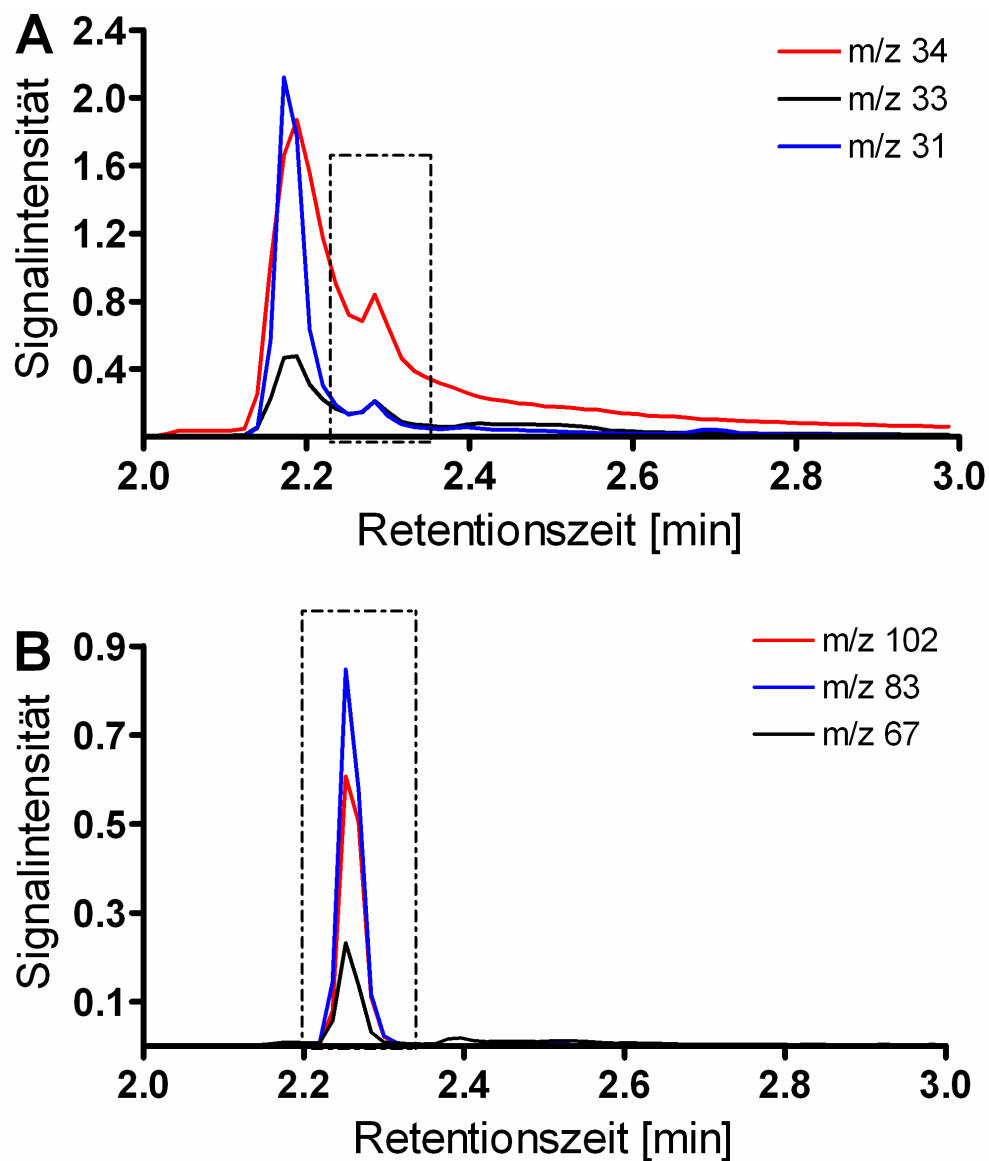


Abbildung 4.9: Ermittlung der Schaltzeit für den Transfer von Phosphorwasserstoff (A) und Sulfurylfluorid (B) von Säule 1 auf Säule 2.

4.1.4 Auftrennung der Analyten in der zweiten chromatographischen Dimension

Das Eluat der Säule in der zweiten Dimension (Säule 2 in Abb. 4.2) wurde mit einem flammenphotometrischen Detektor (FPD) erfasst. Der FPD detektiert, je nach eingesetztem Filter, schwefelhaltige oder phosphorhaltige Verbindungen. Im Falle des Filters für Phosphor werden jedoch auch Schwefelverbindungen in geringem Maße detektiert. Phosphorwasserstoff und Sulfuryldifluorid werden auf der ersten Säule nicht getrennt, so dass beide über die zweite Säule zum Flammenphotometer gelangen. Mit einem FPD ist keine eindeutige Identifizierung der Analyten und gegebenenfalls Unterscheidung überlagernder Peaks aufgrund unterschiedlicher Ionen möglich, wie es das Massenspektrometer erlaubt. Die Zuordnung der Substanzen kann nur über die Retentionszeit erfolgen und die Quantifizierung ist nur für Peaks isolierter Substanzen möglich. Daher stellte die vollständige Trennung von Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid das Hauptkriterium bei der Säulenwahl dar. Drei verschiedene Säulen wurden zu diesem Zwecke getestet:

1. Varian, CP-PoraPLOT, 10 m (+2,5 m Partikelfalle), 0,32 mm i.d., 10 µm Filmdicke
2. Agilent, GS-GASPRO, 30 m, 0,32 mm i.d., Filmdicke nicht angegeben
3. Varian, CP-PoraPLOT 25 m (+2,5 m Partikelfalle), 0,32 mm i.d., 10 µm Filmdicke

Bei den Säulen handelt es sich um PLOT-Säulen. Auf der GS-Gas Pro-Säule, welche eine PLOT-Säule mit proprietärer, also nicht beschriebener, Beschichtung darstellt, kam es zur vollständigen Koelution von Phosphorwasserstoff und Sulfuryldifluorid (Abbildung 4.10A). Eine Trennung der Substanzen war jeweils nur mit den CP-PoraPLOT-Säulen möglich (Abbildungen 4.10B und C), deren stationäre Phase aus Polystyrol-Divinylbenzol besteht, wobei eine vollständige Trennung nur mit der längeren Säule erzielt werden konnte (Abbildung 4.10C). Als Säule für die zweite Dimension wurde daher die 25 m lange CP-PoraPLOT-Säule ausgewählt.

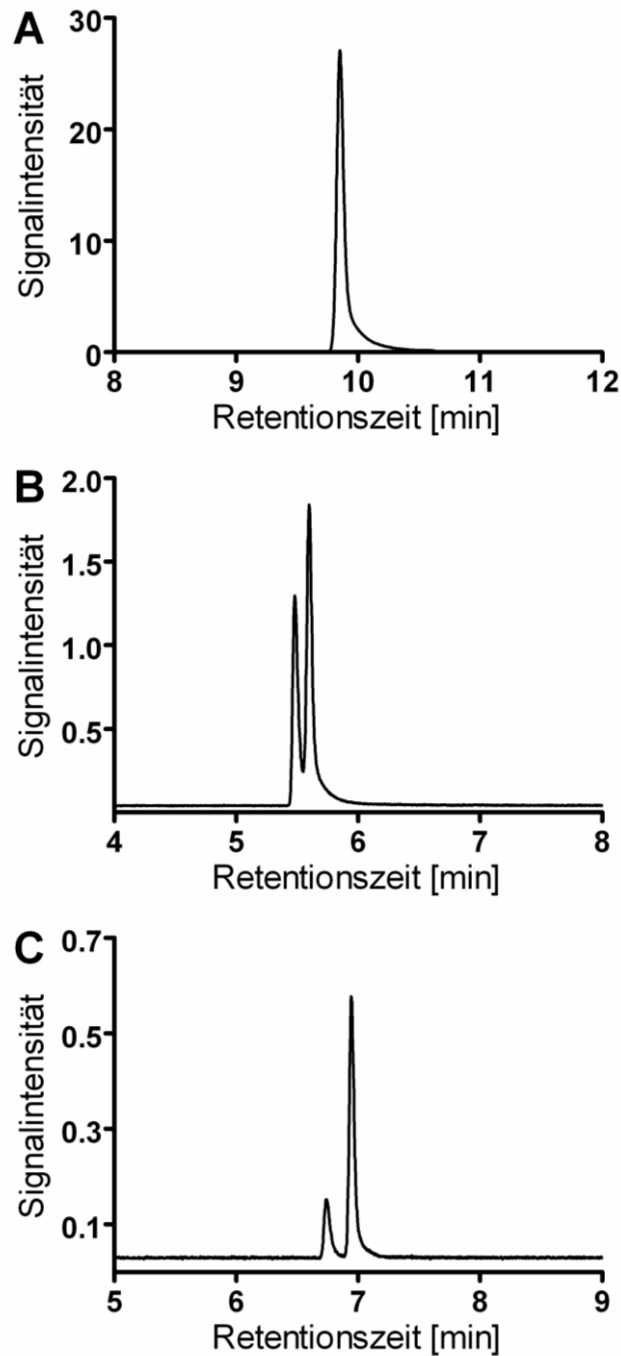


Abbildung 4.10: Vergleich verschiedener PLOT-Säulen bei der Auftrennung von Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff. A: GS-Gas Pro ($3 \text{ mg/m}^3 \text{ PH}_3$ & $210 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2\text{F}_2$), B: CP-PoraPLOT Q 12 m ($0,070 \text{ mg/m}^3 \text{ PH}_3$ & $210 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2\text{F}_2$), C: CP-PoraPLOT Q 25 m ($0,070 \text{ mg/m}^3 \text{ PH}_3$ & $210 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2\text{F}_2$).

4.1.5 Optimierte gaschromatographische Methode im Überblick

Die optimierten gaschromatographischen Parameter sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Abbildung 4.11 zeigt das Chromatogramm einer Probe, die mit der optimierten chromatographischen Methode gemessen wurde. Die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Substanzen ist der Tabelle 4.6 zu entnehmen.

Tabelle 4.5: Optimierte Parameter und Temperaturprogramm der Gaschromatographie

GC-Parameter	Gewählte Einstellung
Säule 1	HP-1MS, 30 m, 0,25 mm i.d., 1 µm Film
Säule 2	CP-PoraPLOT 25 m, 0,32 mm i.d., 10 µm Film
Effektiver Innendurchmesser Säule 2	0,223 mm
Eingangsdruck (konstant)	347 kPa
Schaltungsdruck (konstant)	275 kPa
Anfangsfluss Säule 1 bzw. 2	3 mL/min, 4 mL/min
Trägergas	Helium
Temperaturprogramm	35 °C für 4 min, 9 °C/min bis 70 °C, 70°C für 5 min, 8 °C/min bis 200 °C, 25 °C/min bis 240 °C, 240°C für 4 min
Schaltzeit zu Säule 2	2-2,6 min

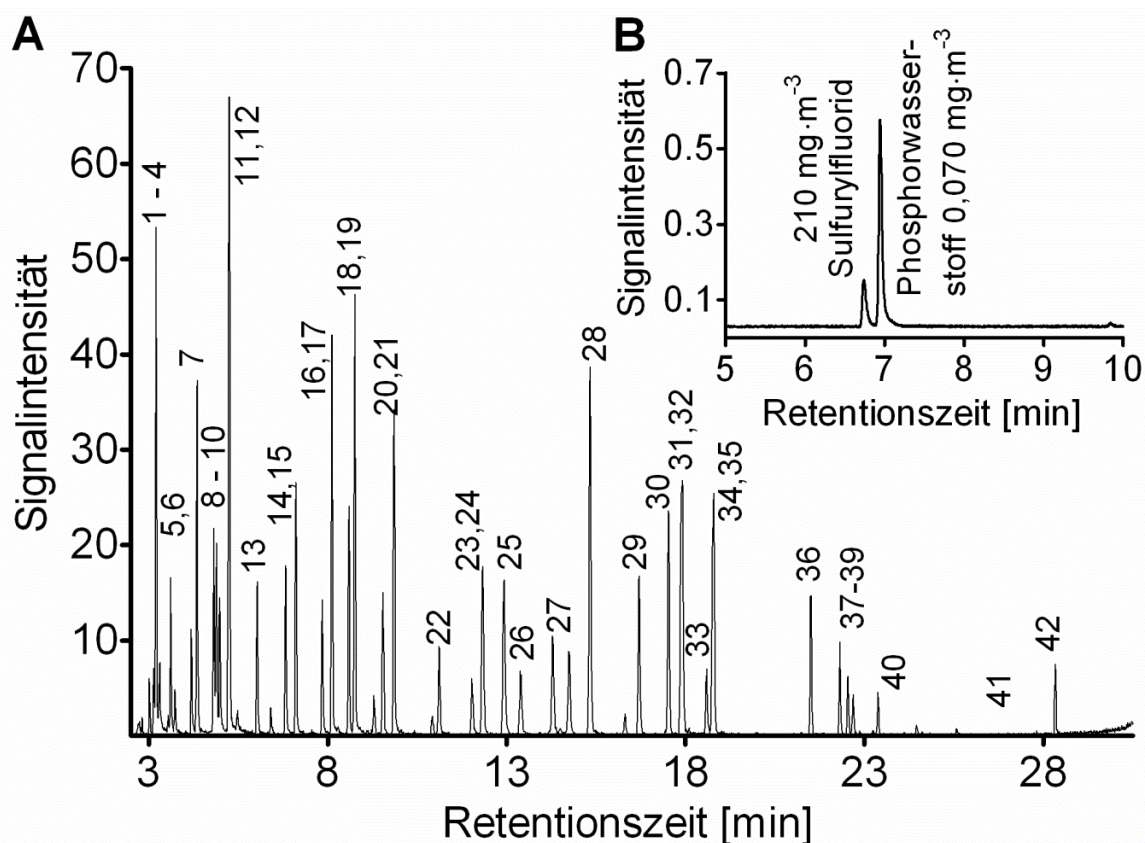


Abbildung 4.11: A: Chromatogramm von 42 flüchtigen organischen Substanzen in der ersten Dimension. B: Sulfurylfluorid und Phosphorwasserstoff in der zweiten Dimension.

Tabelle 4.6: Zuordnung der Substanzen zu den Peaks in Abb. 4.10

Nr.	Substanz	Nr.	Substanz
1	Dichlordifluormethan	22	<i>cis</i> -1,3-Dichlor-1-propen
2	Chlormethan	23	<i>trans</i> -1,3-Dichlor-1-propen
3	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	24	1,1,2-Trichlorethan
4	Chlorethen	25	Toluol
5	Brommethan	26	Trichlornitromethan
6	Chlorethan	27	1,2-Dibromethan
7	Trichlorfluormethan	28	Tetrachlorethen
8	Iodmethan	29	Chlorbenzol
9	1,1-Dichlorethen	30	Ethylbenzol
10	Dichlormethan	31	<i>m</i> -Xylol
11	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	32	<i>p</i> -Xylol
12	Schwefelkohlenstoff	33	Styrol
13	1,1-Dichlorethan	34	1,1,2,2-Tetrachlorethan
14	<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	35	<i>o</i> -Xylol
15	Trichlormethan	36	1,3,5-Trimethylbenzol
16	1,2-Dichlorethan	37	1,2,4-Trimethylbenzol
17	1,1,1-Trichlorethan	38	1,3-Dichlorbenzol
18	Benzol	39	1,4-Dichlorbenzol
19	Tetrachlormethan	40	1,2-Dichlorbenzol
20	1,2-Dichlorpropan	41	1,2,4-Trichlorbenzol
21	Trichlorethen	42	Hexachlor-1,3-butadien

4.2 Thermodesorption

4.2.1 Aufbau der Thermodesorptionseinheit

In der vorliegenden Arbeit wurde, aufgrund der teilweise sehr flüchtigen Analyten, ein einstufiges Thermodesorptionsverfahren eingesetzt. Die Proben wurden, wie in Abschnitt 6.1 eingehend beschrieben wird, in speziellen Probenbeuteln, so genannten Tedlar-Bags, gesammelt. Die Probenbeutel konnten dann direkt an die Thermodesorptionseinheit angeschlossen werden. Die Thermodesorptionseinheit (Unity Airserver gekoppelt mit Unity 2 Thermodesorber, Markes International Ltd., Llantrisant, UK) ist in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem Autosampler für Luftproben, dem so genannten Airserver, und dem Thermodesorber. Beide Geräte sind über Edelmessgasleitungen miteinander verbunden. Abbildung 4.12A zeigt die Flusswege während des Adsorptionsschrittes: Die Luftprobe wird mit einer voreingestellten Flussrate durch die elektronisch gekühlte Kühlfalle gezogen (durchbrochene, blaue Linie), so dass die Analyten auf der Kühlfalle adsorbieren können. Während dieses Schrittes gelangt Trägergas über eine Überbrückung zum Gaschromatographen (Doppellinie). In Abbildung 4.12B sind die Flusswege während des Desorptionsschrittes dargestellt. Während die Kühlfalle aufgeheizt wird, strömt das Trägergas durch die heiße Kühlfalle zum Gaschromatographen (durchbrochene, grüne Linie) und trägt die desorbierenden Analyten mit sich.

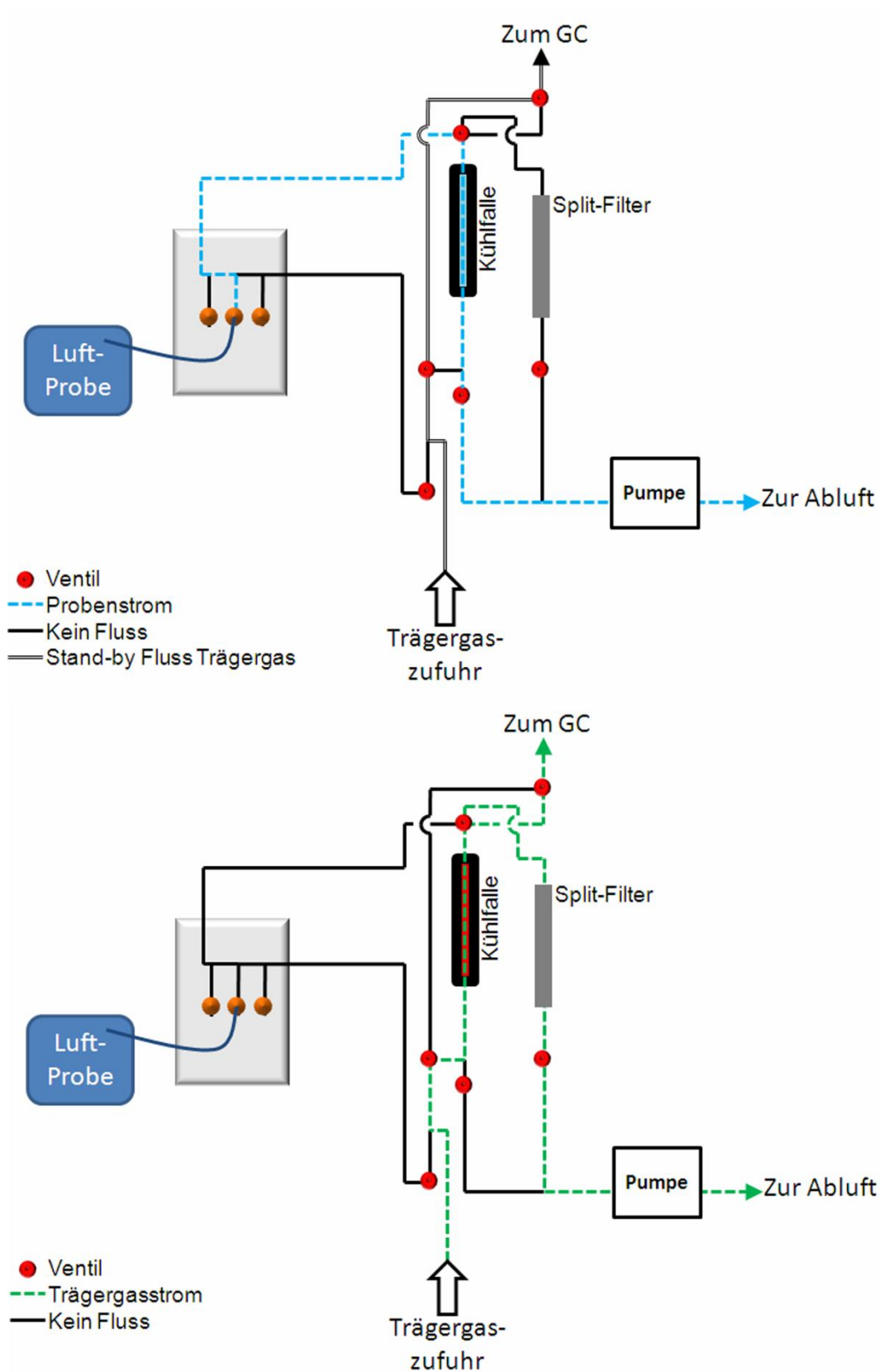


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Thermodesorptionseinheit. A: Flusswege während des Adsorptionsschrittes. B: Flusswege während des Desorptionsschrittes.

4.2.2 Auswahl der Kühlfalle

Es wurden drei verschiedene Kühlfallen getestet, die für das verwendete Thermodesorptionssystem kommerziell erhältlich sind. Alle getesteten Kühlfallen wurden von Markes International (Markes International Ltd., Llantrisant, UK) erworben. Die genaue Zusammensetzung (Füllgewicht der Adsorbentien, genaue Adsorbensbezeichnung, etwa Porengröße der Molekularsiebe) wird vom Hersteller nicht angegeben. Die genaue Bezeichnung, kommerzieller Verwendungszweck und die enthaltenen Adsorbentien der getesteten Kühlfallen sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

Tabelle 4.7: Beschreibung der getesteten Kühlfallen

Kühlfalle	Vom Hersteller angegebener Verwendungszweck	Adsorbens-Materialien
U-T15ATA	Luftschadstoffe	Graphitisierter Ruß (Carbon black) Kohlenstoffmolekularsieb
U-T14H2S	Schwefelwasserstoff	Quarzwolle Graphitisierter Kohlenstoff Silicagel
U-T5O3F	Ozonbildner	Porous Polymer Graphitisierter Ruß (Carbon black) Kohlenstoffmolekularsieb

Eine Probe mit jeweils 0,330 mg/m³ Benzol und 0,350 mg/m³ Dichlormethan als Modellsubstanzen für flüchtige organische Substanzen sowie 0,210 mg/m³ Phosphorwasserstoff wurde bei gleichbleibenden Parametereinstellungen mit den drei verschiedenen Kühlfallen analysiert. Die Peakflächen der resultierenden Chromatogramme wurden miteinander verglichen, um die Effizienz der Kühlfallen zu vergleichen. In Abbildung 4.13 sind die Peakflächen der Testsubstanzen, normiert auf die Peakflächen der Kühlfalle U-T14H2S nebeneinander dargestellt.

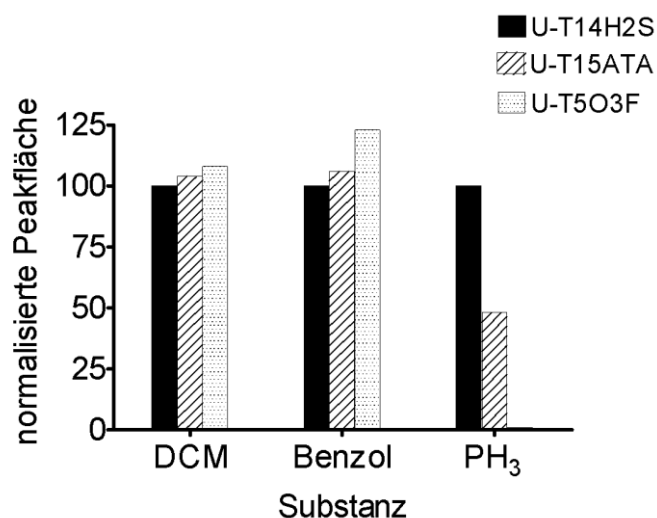


Abbildung 4.13: Vergleich der Peakflächen von Testsubstanzen für drei verschiedene Kühlfallen.

4.2.3 Optimierung der Methodenparameter

Der Thermodesorptionsprozess besteht aus einer Reihe von Parametern, welche Einfluss auf die Messung haben. Jeder einzelne dieser Parameter wurde auf seine Wirkung hin untersucht. Dazu wurde jeweils ein Parameter bei Konstanzhaltung der übrigen Parameter variiert, während eine Standardprobe mit je 0,330 mg/m³ Benzol und 0,350 mg/m³ Dichlormethan und 0,210 mg/m³ Phosphorwasserstoff gemessen wurde. Eine möglichst große Peakfläche bei möglichst symmetrischen und schmalen Peaks wurde als Kriterium für die optimalen Einstellungen gewählt. Die Parameter wurden zunächst anhand der Kühlfalle U-T15ATA optimiert, da die weiteren Kühlfallen noch nicht zur Verfügung standen. Für die Kühlfalle U-T14H2S, die als optimale Kühlfalle ermittelt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2), wurde die von der Kühlfalle selbst abhängende kritische Größe Durchbruchvolumen anschließend zusätzlich bestimmt.

4.2.3.1 Probenvolumen

Das Probenvolumen, das während des Adsorptionsschrittes durch die Kühlfalle strömt, stellt eine kritische Größe dar. Ist es zu groß, kann es zum Durchbruch kommen. Dann treten Analyten während des Adsorptionsschrittes am Ende der Kühlfalle aus und gehen für den analytischen Prozess verloren. Dies wird, wie aus Abbildung 4.14A zu hervorgeht, deutlich, wenn eine Erhöhung des Probenvolumens keine lineare Erhöhung der Messsignale (Peakflächen) mehr zur Folge hat. Der Durchbruch ist entweder eine Folge von Verteilungsprozessen zwischen Probenstrom und Adsorbens, ähnlich der chromatographischen Wanderung von Substanzen durch eine GC-Säule. Oder es ist eine Sättigung des Adsorbens erreicht

worden, so dass keine weiteren Analyten von der Kühlfalle zurückgehalten werden können. Eingestellt werden kann das Probenvolumen durch Strömungsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 4.2.3.2) und Dauer des Adsorptionsschrittes. Das optimale Probenvolumen wurde nach Festlegung der Strömungsgeschwindigkeit durch Variation der Adsorptionsdauer ermittelt und wurde für die optimierte Methode so gewählt, dass das Durchbruchvolumen um etwa 30 % unterschritten wurde.

4.2.3.2 Flussrate während der Probenahme

Die Flussrate während der Probenahme hat einen Einfluss auf die Menge der adsorbierten Analyten. Dies ist in Abbildung 4.14B anhand der abnehmenden resultierenden Peakflächen der Testsubstanzen mit steigender Flussrate zu erkennen. Höhere Flussraten bewirken eine geringere Menge adsorbierter Substanzen. Ein zu schneller Transport der Substanzen durch das Adsorbens wirkt der Adsorption der Analyten an das Adsorbens entgegen. Für den gasförmigen Phosphorwasserstoff ist der Effekt am größten. Es wurde die kleinstmögliche Flussrate von 5 mL/min für die Methode ausgewählt.

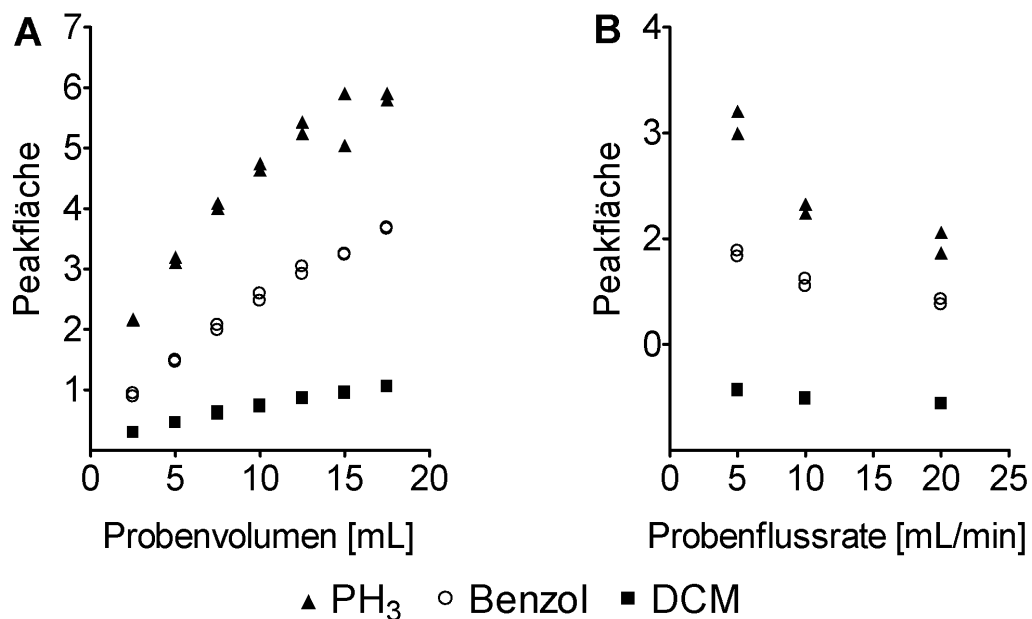


Abbildung 4.14: A: Bestimmung des Durchbruchvolumens durch schrittweise Erhöhung des Probenvolumens B: Vergleich von drei verschiedenen Probenflussraten bei konstantem Probenvolumen.

4.2.3.3 Vorspülvolumen

Das Vorspülen (Prepurge) dient der Vertreibung der vorhergegangenen Probe aus den Gasleitungen, die zur Kühlfalle führen, um eine Verfälschung des Messergebnisses durch Kontaminationen von vorherigen Proben oder durch Verdünnung zu verhindern. Der Probenstrom während des Vorspülens ist immer gleich dem Strom während des Adsorptionsschrittes, so dass das Vorspülvolumen nur durch die Dauer des Vorspülens variiert werden kann. Es wurden zwei Vorspülvolumina verglichen, 20 und 50 mL. Abbildung 4.15A zeigt eine geringfügige Erhöhung der Peakflächen der Testsubstanzen Phosphorwasserstoff (PH₃), Benzol und Dichlormethan (DCM) beim höheren Vorspülvolumen, so dass dieses gewählt wurde.

4.2.3.4 Temperatur der Transferleitung zum GC

Über die Transferleitung gelangen die Analyten von der Kühlfalle zum Gaschromatographen. Die Transferleitung besteht aus einer unbeschichteten Kapillarsäule, die, von einer beheizbaren Ummantelung umschlossen, Thermodesorptionseinheit und Gaschromatographen miteinander verbindet. Die Temperatur der Transferleitung sollte so hoch wie nötig sein, um zu verhindern, dass es zur Kondensation von Analyten kommt, aber so niedrig wie möglich, um der Zersetzung empfindlicher Substanzen entgegenzuwirken. Es wurden drei verschiedene Temperaturen miteinander verglichen. In Abbildung 4.15B ist eine Abnahme der Peakflächen mit zunehmender Transferleitungstemperatur zu erkennen, so dass die niedrigste Temperatur von 100 °C gewählt wurde. Später wurde diese auf 108 °C erhöht, da die Temperatur von 100 °C vom Gerät nicht zuverlässig gehalten werden konnte.

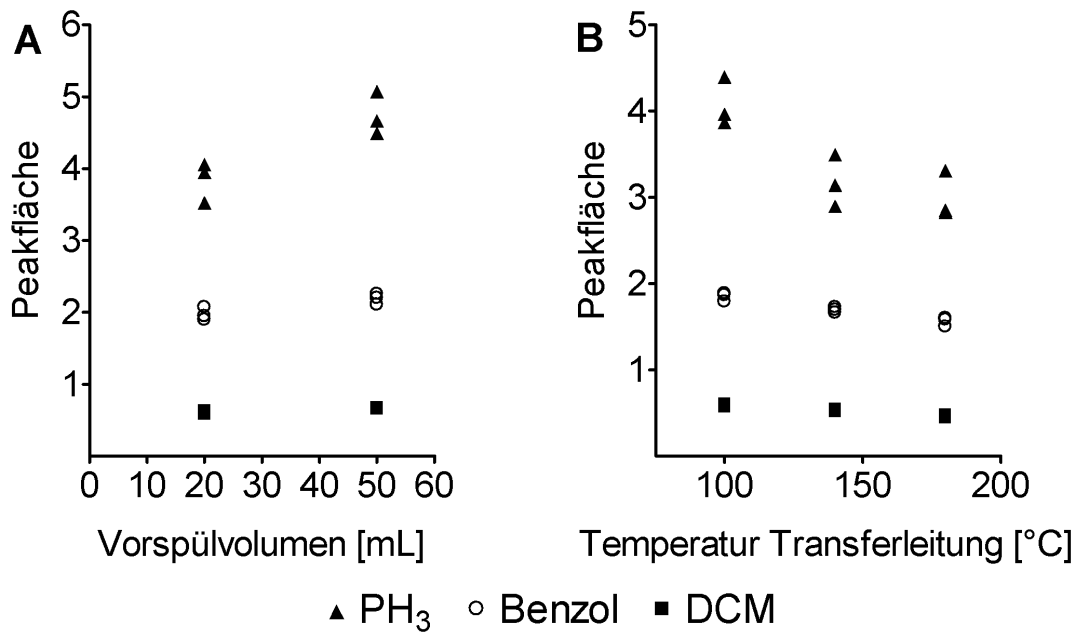


Abbildung 4.15: Optimierung von Vorspülvolumen (A) und Temperatur der Transferleitung (B).

4.2.3.5 Spülung der Kühlfalle

Um Feuchtigkeit und möglichst viel Sauerstoff von der Kühlfalle zu entfernen, muss diese nach dem Adsorptionsschritt mit Trägergas gespült werden. Dazu strömt das Trägergas in der gleichen Richtung wie zuvor die Probe durch die Kühlfalle. Dauer und Flussrate des Spülvorgangs wurden so gewählt, dass die Empfehlungen des Geräteherstellers und Kühlfallenanbieters (Markes International), zur Entfernung von Sauerstoff mindestens 50 mL Spülvolumen einzusetzen, eingehalten wurden. Die Kühlfalle wurde für 5 Minuten mit 15 mL/min gespült, woraus sich ein Spülvolumen von 75 mL ergab. Diese Einstellungen wurden nicht weiter variiert.

4.2.3.6 Kühlfallentemperatur während der Adsorption

Die Temperatur der Kühlfalle während des Adsorptionsschrittes konnte in einem Bereich von -10 °C bis 50 °C gewählt werden. Es wurden drei verschiedene Temperaturen getestet, -10, 0 und 10 °C. Wie in Abbildung 4.16A zu erkennen ist, ist der Einfluss der Temperatur für Phosphorwasserstoff am größten und die niedrigste Temperatur führte zu den größten Peakflächen. Daher wurde für die Methode eine Kühlfallentemperatur von -10 °C während des Adsorptionsschrittes gewählt.

4.2.3.7 Kühlfalltemperatur während der Desorption

Die maximale Temperatur ist abhängig von den Adsorbentien der Kühlfalle und von den Analyten. Üblicherweise liegen die Desorptionstemperaturen bei etwa 300 °C. Außerdem kann die Geschwindigkeit des Aufheizprozesses variiert werden. Ein möglichst schnelles und hohes Aufheizen ist meist vorteilhaft, da dies zu schnellerer Desorption der Analyten und damit zu schmalere gaschromatographischen Peaks sowie zu vollständiger Desorption führt, wodurch eine Kontamination der Kühlfalle verhindert wird. Bei empfindlichen Substanzen kann eine geringere Desorptionstemperatur vorteilhaft sein, wenn dadurch Verluste durch Zerstörung vermindert werden. Daher wurden drei verschiedene Desorptionstemperaturen verglichen. In Abbildung 4.16B wird deutlich, dass bei niedrigeren Temperaturen für Phosphorwasserstoff zwar größere Peakflächen resultieren, die Peakformen dann jedoch stark von der idealen Gaußform abweichen. Aus diesem Grunde wurde die höchste empfohlene Desorptionstemperatur gewählt, die durch die Adsorbentien der gewählten Kühlfalle limitiert ist und in diesem Fall 290 °C betrug.

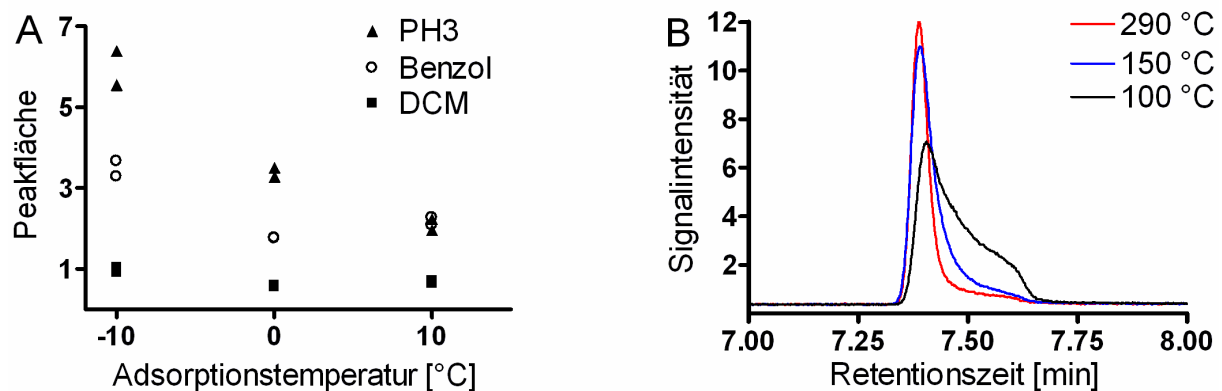


Abbildung 4.16: A: Vergleich verschiedener Adsorptionstemperaturen B: Vergleich von verschiedenen Desorptionstemperaturen anhand der Peakform von Phosphorwasserstoff.

4.2.3.8 Dauer der Desorption

Die Dauer des Desorptionsschrittes ist entscheidend für die Vollständigkeit der Desorption, die gewünscht ist, um eine Kontamination der Kühlfalle zu vermeiden. Es wurden 4 Minuten Desorptionsdauer gewählt und nicht weiter variiert. Durch anschließende Leermessungen durch Desorption der Kühlfalle ohne vorherige Probenahme wurde sichergestellt, dass die Dauer der Desorption ausreichend war und keine Analyten auf der Kühlfalle verblieben.

4.2.3.9 Split-Fluss während der Desorption

Während des Desorptionsschrittes kann zusätzlich zum Trägergasstrom, der zum Gaschromatographen führt und gleich dem Trägergasfluss der GC-Methode ist, ein zusätzlicher Trägergasstrom eingesetzt werden, dessen Anteil hinter der Kühlfalle verworfen wird. Dies führt zwar zu einem Verlust an Analyten, jedoch auch zu einem erheblich schnelleren Transfer der Analyten von der Kühlfalle zur Transferleitung und damit zu schmalere chromatographischen Peaks. Es wurde der kleinste mögliche Split-Fluss von 5 mL/min eingestellt.

4.2.3.10 Durchbruchvolumen der ausgewählten Kühlfalle

Wie zu Beginn von Abschnitt 4.2.3 erläutert, wurde das Durchbruchvolumen als von der Kühlfalle abhängige Größe für die nachträglich ermittelte, optimale Kühlfalle bestimmt. Aus Abbildung 4.17 geht hervor, dass das Durchbruchvolumen zwischen 7,5 und 10 mL erreicht wird. Für die optimierte Thermodesorptionsmethode wurden 5 mL als Probenvolumen gewählt, so dass das Durchbruchvolumen um etwa 30 % unterschritten wurde.

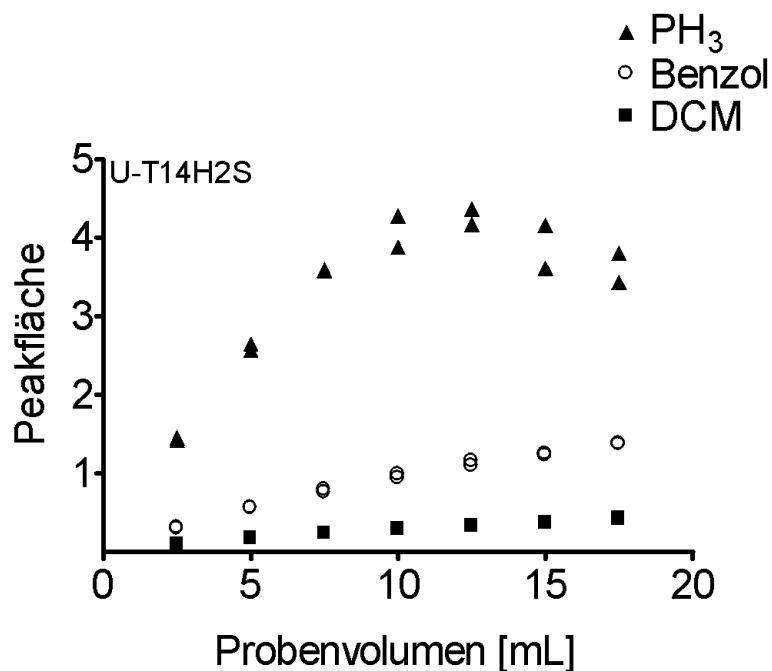


Abbildung 4.17: Durchbruchvolumen der Kühlfalle U-T14H2S

4.2.4 Optimierte Thermodesorptionsmethode im Überblick

Die optimierten Einstellungen für die Thermodesorption sind zusammengefasst in Tabelle 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.8: Optimierte Methodenparameter für die Thermodesorption

Parameter	Gewählte Einstellung
Kühlfalle	U-T14H2S
Vorspülvolumen	50 mL: 10 min, 5 mL/min
Probenvolumen	5mL: 1 min, 5 mL/min
Kühlfallentemperatur bei Adsorption	-10 °C
Spülung der Kühlfalle	75 mL: 15 mL/min für 5 min
Kühlfallentemperatur bei Desorption	290 °C
Dauer der Desorptionstemperatur	4 min
Split-Fluss während Desorption	5 mL/min
Temperatur der Transferleitung	108 °C

4.2.5 Spätere Änderungen der Thermodesorptionsmethode

Während der ersten Serie von Messungen von Containerluftproben (Abschnitt 6.4) wurde speziell nach mit Phosphorwasserstoff belasteten Proben gesucht. Kriterien für diese Auswahl werden in Abschnitt 6.4.2 genauer erläutert. In einer zweiten Serie von Messungen von Containerluftproben, sollten Trends in der Belastung mit Schadstoffen festgestellt werden. Dazu war ein höherer Probendurchsatz erforderlich. Um dies zu bewerkstelligen, wurde der Autosampler (Airserver) der Thermodesorptionseinheit gegen ein größeres Modell ausgetauscht, so dass acht Probenkanäle zur Verfügung standen. Änderungen betreffen die Einstellung des Splitflusses während der Desorption und die Höhe der Desorptionstemperatur, die sich aus Erfahrungen der ersten Messungen ergaben. Beide Parameter sind erhöht worden. Zum einen sind in den Proben teilweise sehr hohe Konzentrationen vorhanden, so dass der erhöhte Splitfluss für eine Schonung des Massenspektrometers und auch der gaschromatographischen Säule als notwendig erachtet wurde. Außerdem wurden in den Proben häufig auch Substanzen mit höheren Siedepunkten als denen der Zielsubstanzen gefunden. Daher wurde die Desorptionstemperatur der Kühlfalle um 10 °C gesteigert, so dass die vom Hersteller als Maximum angegeben 300 °C erreicht wurden. Die Temperatur der Transferleitung vom Thermodesorber zum Gaschromatographen wurde ebenfalls auf das Maximum von 180 °C erhöht. Die hier beschriebenen Änderungen betreffen die in Abschnitt 6.5 beschriebenen,

randomisierten Proben. In Abschnitt 5.6 wird, anschließend an die ausführlich beschriebene Validierung der ursprünglichen Methode, die notwendige zusätzliche Validierung für die modifizierte Methode zusammengefasst.

4.3 Flammenphotometrie

Das Flammenphotometer ist für phosphor- oder schwefelhaltige Substanzen einsetzbar. Dazu muss der jeweils entsprechende Wellenlängenfilter eingesetzt werden. Der Phosphorfilter ist für Licht von 526 nm Wellenlänge durchlässig und wurde für die Messung von Phosphorwasserstoff eingesetzt. Für die Detektion von Schwefel und Phosphor sind außerdem unterschiedliche Gasflüsse der Brenngase Luft und Wasserstoff und eines inerten Makeup-Gases einzustellen. Diese Gasflüsse und die Detektortemperatur wurden gemäß den Empfehlungen des Herstellers für die Analytik von phosphorhaltigen Substanzen gewählt. Tabelle 4.9 gibt einen Überblick über die Einstellungen des Flammenphotometers für die Messung von Phosphorwasserstoff.

Tabelle 4.9: Einstellungen des Flammenphotometers

Parameter	Gewählte Einstellung
Wellenlängenfilter	Phosphor, 526 nm
Temperatur	250 °C
Synthetische Luft	100 mL/min
Wasserstoff	75 mL/min
Makeup Gas	He, 15 mL/min

4.4 Massenspektrometrie

4.4.1 Optimierung der Scan-Methode

Für die Optimierung der Scan-Methode zum Screening der Probe wurde ein enger Massenbereich von 47 bis 250 m/z gewählt, in dem die meisten Massen der zu erwartenden Substanzen lagen, während die Massen von Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Argon ausgeblendet wurden. Die genannten Luftbestandteile hätten zu großen Peaks geführt und das Massenspektrometer stärker als nötig belastet. Die Scan-Geschwindigkeit wurde auf $n = 4$ (entsprechend 391 amu/s) gesetzt, so dass bei diesem Massenbereich eine Anzahl von 12 Datenpunkten auf einen chromatographischen Peak entfielen, für den eine durchschnittliche Breite von sechs Sekunden zugrunde gelegt wurde. Diese Einstellungen entsprachen den Empfehlungen für eine gut integrierbare Peakform im Einklang mit rauscharmen Massenspektren für eine eindeutige Identifizierung der Substanz^[25, 77].

$$(Gl\ 4.3)\ scans/s_{Scan\ only} = \frac{391\ amu/s}{203\ amu} = 2\ scans/s \hat{=} 12\ scans/peak\ (6s)$$

Gleichung 4.3: Berechnung der Datenpunkte pro Peak bei den gewählten Einstellungen im Scan-Modus des Massenspektrometers bei 6 Sekunden Peakbreite.

4.4.2 Erstellung der SIM-Methode

Für die ausgewählten Zielsubstanzen, die sich in vorangegangenen Studien an Containerluftproben als besonders interessant erwiesen haben, wurde eine SIM-Methode erstellt. Dazu wurden die betreffenden Substanzen im Scan-Modus analysiert und nach Auswertung des Chromatogramms und der Massenspektren entsprechende SIM-Gruppen definiert. Die dwell time wurde für alle Ionen auf 200 ms gesetzt, so dass sich bei einer zugrunde gelegten Peakbreite von 6 s und einer Ionenzahl von 4 oder 2 Ionen pro SIM-Gruppe gemäß Gleichung 4.4 eine Anzahl von 8 beziehungsweise 15 Datenpunkten pro Peak ergab. Tabelle 4.10 gibt eine Übersicht über die Ionen und Zeitfenster der SIM-Gruppen und den zugehörigen Zielsubstanzen.

$$(Gl\ 4.4)\ scans/s_{SIM\ only} = \frac{1000\ ms}{200\ ms \times 4(2)} = 1,25\ (2,5)\ scans/s \hat{=} 8(15)\ scans/peak(6s)$$

Gleichung 4.4: Berechnung der Datenpunkte pro Peak bei den gewählten Einstellungen im SIM-Modus des Massenspektrometers bei 6 Sekunden Peakbreite.

Tabelle 4.10: SIM-Gruppen mit Zielsubstanzen, Ionen und Zeitfenster

Zeitfenster [r_t in min]	Zielsubstanzen	Ionen [m/z]
0-4	Brommethan	94,0; 96,0
4-4,75	Iodmethan, Dichlormethan	126,8; 141,9; 83,9; 49,0;
4,75-7,2	Schwefelkohlenstoff	75,9; 78,0
7,2-8,1	1,2-Dichlorethan	62,0; 64,0
8,1-8,8	Benzol, Tetrachlormethan	77,0; 78,0; 116,9; 118,0
8,8-12,4	1,2-Dichlorpropan	63,0; 76,0
12,4-16,9	Toluol, Trichlornitromethan	65,0; 91,0; 116,9; 118,8
16,9-23,1	Ethylbenzol	91,0; 106,0

r_t = Retentionszeit; Dwell time je 200 ms

4.4.3 Synchronisierung von SIM- und Scanmodus

Das verwendete Massenspektrometer und die zugehörige Software (Agilent MS 5975C und Agilent MSD Productivity Chemstation) boten die Möglichkeit, SIM- und Scan-Modus zu synchronisieren, so dass beide Spektren während eines einzigen GC-Laufes aufgenommen werden konnten. Qualitäts- und Intensitätsverluste bei Spektren und Chromatogrammen sind dabei vernachlässigbar, wenn zu analysierender Massenbereich, Scangeschwindigkeit und Ionenschwellzeiten so gewählt werden, dass in beiden Modi genügend Datenpunkte pro Peak aufgenommen werden^[25]. Die Anzahl der Datenpunkte pro Peak ist im synchronisierten SIM/Scan-Modus durch Gleichung 4.5 vorgegeben. Dabei entspricht ein so genannter Cycle je einem SIM- und einem Scan-Datenpunkt. Der Faktor 1,05 im Nenner von Gleichung 4.5 berücksichtigt den Messzeitverlust, der durch das Umschalten zwischen SIM- und Scan-Modus entsteht.

$$(Gl. 4.5) \text{ cycles/peak} = \frac{\text{peak width at base [s]}}{\left(\left(\frac{1}{\text{scans}/s_{\text{Scan only}}} \right) + \left(\frac{1}{\text{scans}/s_{\text{SIM only}}} \right) \right) \times 1,05}$$

Gleichung 4.5: Formel zur Berechnung der massenspektrometrischen Datenpunkte pro GC-Peak im synchronisierten SIM/Scan-Modus.

Zur Berechnung der für die Methodenoptimierung benötigten Einstellungen wurden die Gleichungen 4.6-4.8 eingesetzt und Peakbreiten von 6 Sekunden zugrunde gelegt. Die Scan-Geschwindigkeit und die Ionenschwellzeiten wurden so gesetzt, dass sich im synchronisierten Modus etwa 10 Datenpunkte pro chromatographischen Peak ergaben (Gleichung. 4.8). Um dies zu berechnen, mussten vorab die Datenpunkte pro Peak berechnet werden, die sich in den nicht synchronisierten Modi Scan (Gleichung 4.6) und SIM (Gleichung 4.7) ergeben.

$$(Gl\ 4.6)\ scans/s_{Scan\ only} = \frac{781\ amu/s}{203\ amu} = 3,8\ scans/s \hat{=} 23\ scans/peak\ (6s)$$

$$(Gl\ 4.7)\ scans/s_{SIM\ only} = \frac{1000\ ms}{100\ ms \times 4(2)} = 2,5\ (5)\ scans/s \hat{=} 15\ (30)\ scans/peak\ (6s)$$

$$(Gl\ 4.8)\ cycles^*/peak_{SIM/Scan} = \frac{6\ s}{\left(\left(\frac{1}{3,8}\right) + \left(\frac{1}{2,5\ (5)}\right)\right) \times 1,05} = 9(12)$$

Gleichungen 4.6-4.8: Berechnung der resultierenden Datenpunkte (Scans bzw. Cycles) pro Peak bei 6 Sekunden Peakbreite in den nicht synchronisierten Modi Scan (4.6) und SIM (4.7) sowie im synchronisierten SIM/Scan-Modus (4.8).

Abbildung 4.18 zeigt einen Vergleich zwischen reinem SIM-Modus (Chromatogramm) bzw. reinem Scan-Modus (Massenspektrum) und kombiniertem SIM/Scan-Modus und verdeutlicht den vernachlässigbaren Qualitätsverlust. Abbildung 4.18A zeigt das Massenspektrum von Brommethan im reinen Scan-Modus. Dazu ergab sich im Nist-Datenbankabgleich eine Übereinstimmung von 97 %. Abbildung 4.18B zeigt das Massenspektrum von Brommethan im synchronisierten SIM/Scan-Modus. Die Übereinstimmung mit der Nist-Datenbank von 98 % zeigt, dass kein Qualitätsverlust gegenüber dem reinen Scan-Modus aufgetreten ist. Die Abbildungen der Brommethanpeaks der Massen 96 (Abb. 4.18C) und 94 (Abb. 4.18D) im reinen SIM- (rote Darstellung) und im SIM/Scan-Modus (schwarze Darstellung) des Massenspektrometers zeigen, dass Peakform und Menge der Datenpunkte pro Peak fast identisch sind. Es ist kein Qualitätsverlust durch die Synchronisierung der Modi aufgetreten.

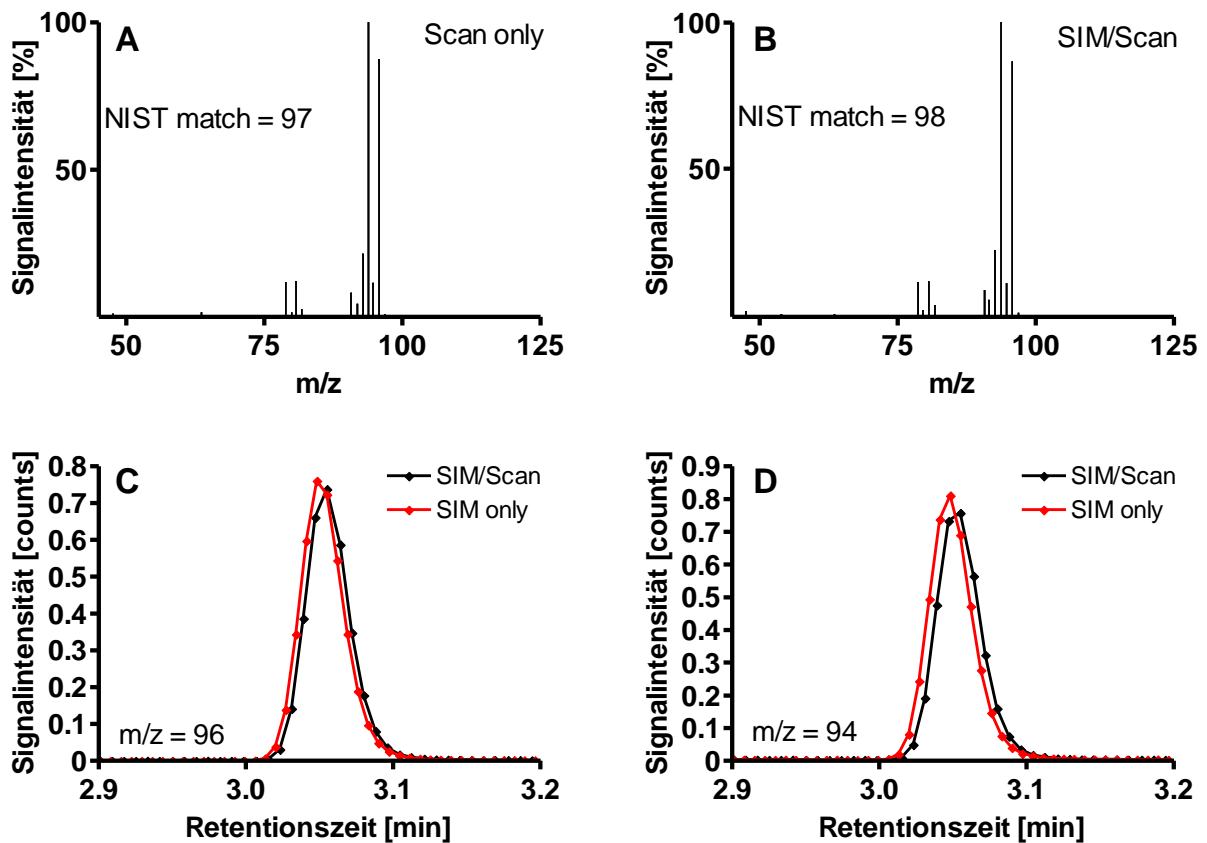


Abbildung 4.18: A: Massenspektrum von Brommethan im reinen Scan-Modus. B: Massenspektrum von Brommethan im synchronisierten SIM/Scan-Modus. C: Brommethanpeaks der Masse 96 im reinen SIM- und im SIM/Scan-Modus. D: Brommethanpeaks der Masse 94 im reinen SIM- und im SIM/Scan-Modus.

Tabelle 4.11 zeigt die optimierten Parameter für das Massenspektrometer (synchronisierte SIM/Scan-Methode).

Tabelle 4.11: Optimierte Parameter für den massenspektrometrischen Detektor

Parameter	Optimierte Einstellung
Ionisierungsenergie	70 eV
Massenbereich	47-250 amu
Temperatur des Quadrupol	200 °C
Temperatur der Ionenquelle	250 °C
Scan-Geschwindigkeit	n=3; 781 amu/sec
Ion dwell time im SIM-Modus	100 msec
Anzahl Ionen pro SIM-Gruppe	2-4*

*Siehe Tabelle 4.10 für die Beschreibung der SIM-Gruppen

5 Methodenvalidierung

Nach Abschluss der Methodenentwicklung wurde die Methode für die Zielsubstanzen validiert, um die Anwendbarkeit und Gültigkeit der Methode zu überprüfen. Im Rahmen der Validierung wurden die Verfahrenskenngrößen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, lineare Arbeitsbereiche, Wiederfindungsraten, Blindwerte und Präzision untersucht. Im Folgenden sind die einzelnen Parameter, die Durchführung zur Bestimmung dieser Parameter und die resultierenden Ergebnisse im Einzelnen dargestellt.

5.1 Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen

Bei der Nachweisgrenze handelt es sich um die dem kritischen Wert der Messgröße äquivalenten Konzentration, ab der ein Analysenverfahren das Nichtvorhandensein eines bestimmten Analyten mit einer vorgegebenen Irrtumswahrscheinlichkeit α (z.B. $\alpha = 5\%$) erkennt. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Analyt dennoch enthalten ist, liegt dann bei $\beta = 50\%$. Vereinfacht bedeutet dies, dass bei Messung einer Probe, die den Analyten nicht enthält, in 5 % der Fälle ein positiver Messwert ermittelt wird, während bei Vorhandensein des Analyten in Höhe der Nachweisgrenze bei 50 % der Messungen ein Messsignal erhalten wird. Die Bestimmungsgrenze ist der Konzentrationswert, ab dem ein Analysenverfahren Konzentrationen mit einer zuvor definierten maximalen relativen Ergebnisunsicherheit ermittelt. Um die Bestimmungsgrenze zu ermitteln, muss die Ergebnisunsicherheit der Methode bestimmt werden und in Bezug zur geforderten maximalen Ergebnisunsicherheit gesetzt werden.^[78]

Es existieren verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Zum einen kann eine Abschätzung über das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erfolgen, bei der die Nachweisgrenze der Konzentration entspricht, die ein Signal erzeugt, das dem Dreifachen des Rauschsignals entspricht, für die Bestimmungsgrenze wird dann die zehnfache Höhe des Rauschsignals zugrunde gelegt. Bei der Blindwertmethode setzt sich die Nachweisgrenze aus dem mittleren Blindwert zuzüglich der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes zusammen. Die Bestimmungsgrenze wird dann als dreifacher Wert der Nachweisgrenze definiert. Eine weitere Methode ist die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze anhand von Kalibriergeraden im Konzentrationsbereich der Nachweisgrenze. Die Kalibriergeradenmethode entspricht auch der Deutschen Industrie Norm DIN 32645^[79]. Bei kalibrierfähigen analytischen Methoden ist die Bestimmung über die Kalibriergerade vorzuziehen^[78].

Für die vorliegende Arbeit wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gemäß den Gleichungen 5.1 und 5.2 aus Kalibriergeraden Nachweisgrenzen naher Konzentrationen der einzelnen Substanzen berechnet.

$$(Gl\ 5.1)\ NG = s_{x_0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

$$(Gl\ 5.2)\ BG = k \cdot s_{x_0} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_c} + \frac{(k \cdot NG - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

NG = Nachweisgrenze

BG = Bestimmungsgrenze

s_{x0} = Standardabweichung

t_{f,α} = Faktor der t-Verteilung

N_a = Anzahl der Messungen

N_c = Anzahl der Kalibratoren

\bar{x} = Mittelwert der Konzentration

Q_x = Quadratsumme der Standardabweichungen

x = Konzentration

Gleichungen 5.1 und 5.2: Gleichungen zur Berechnung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. k=3, t_{f,α}=t_{8,1%}

Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für jede Zielsubstanz sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 0,001 mg/m³ und 0,027 mg/m³ und die Bestimmungsgrenzen zwischen 0,003 mg/m³ und 0,082 mg/m³ und damit weit unterhalb der in Abschnitt 6.3 formulierten Grenzwerte für die Konzentrationen in Containerluftproben. Somit ist eine genügende Empfindlichkeit der Methode für den Zweck der vorliegenden Arbeit gewährleistet.

Tabelle 5.1: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Zielsubstanzen

Zielsubstanz	Nachweisgrenze [mg/m³]	Bestimmungsgrenze [mg/m³]
Phosphorwasserstoff	0,001	0,003
Dichlormethan	0,007	0,025
Brommethan	0,012	0,036
Schwefelkohlenstoff	0,006	0,016
1,2-Dichlorethan	0,004	0,012
1,2-Dichlorpropan	0,014	0,033
Toluol	0,008	0,023
Benzol	0,007	0,020
Ethylbenzol	0,013	0,049
Trichlornitromethan	0,027	0,082
Tetrachlormethan	0,013	0,032
Iodmethan	0,012	0,035

5.2 Arbeitsbereiche

Als Arbeitsbereich einer analytischen Methode ist der Konzentrationsbereich definiert, in dem die Methode gültige beziehungsweise statistisch abgesicherte Ergebnisse liefert. Zumeist wird hier ein Bereich gewählt, in dem die Messsignale linear auf die Konzentrationserhöhung des Analyten ansprechen. Als unteres Arbeitsbereichsende wurde in der vorliegenden Arbeit die Bestimmungsgrenze gewählt. Die obere Arbeitsbereichsgrenze wurde durch den höchsten verfügbaren Referenzstandard zur Bestimmung der Wiederfindung oder durch das Ende des linearen Bereiches der Kalibriergerade vorgegeben (siehe Tabelle 5.2) und durch das Erstellen von Kalibriergeraden überprüft. Dabei wurden als niedrigste Kalibratoren Konzentrationen von 0,017 bis 0,082 mg/m³. Als höchste Kalibratoren wurden Konzentrationen von 3,43 bis 7,55 mg/m³ für alle Substanzen außer Phosphorwasserstoff und 0,53 mg/m³ für Phosphorwasserstoff gewählt. Die Kalibriergeraden sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die linearen Messbereiche und die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Substanzen können Tabelle 5.2 entnommen werden. Für alle Substanzen waren gute Linearitäten mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,994-0,999$ gegeben. Ethylbenzol und Trichlornitromethan zeigten mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,968$ und $0,988$ etwas schlechtere Linearitäten als die übrigen Substanzen, wurden aber als ausreichend akzeptiert.

Tabelle 5.2: Arbeitsbereiche für die 12 Zielsubstanzen

Substanz	Grenze u [mg/m ³]	Grenze o [mg/m ³]	R ²
Phosphorwasserstoff	0,003	0,53	0,999
Dichlormethan	0,025	3,76	0,997
Brommethan	0,036	4,35	0,998
Schwefelkohlenstoff	0,016	3,43	0,997
1,2-Dichlorethan	0,012	4,48	0,998
1,2-Dichlorpropan	0,033	5,04	0,994
Toluol	0,023	4,16	0,997
Benzol	0,020	3,54	0,998
Ethylbenzol	0,049	4,72	0,968
Trichlornitromethan	0,082	7,55	0,988
Tetrachlormethan	0,032	6,90	0,999
Iodmethan	0,035	6,44	0,995

Grenze u = untere Arbeitsbereichsgrenze; Grenze o = obere Arbeitsbereichsgrenze; R² = Korrelationskoeffizient

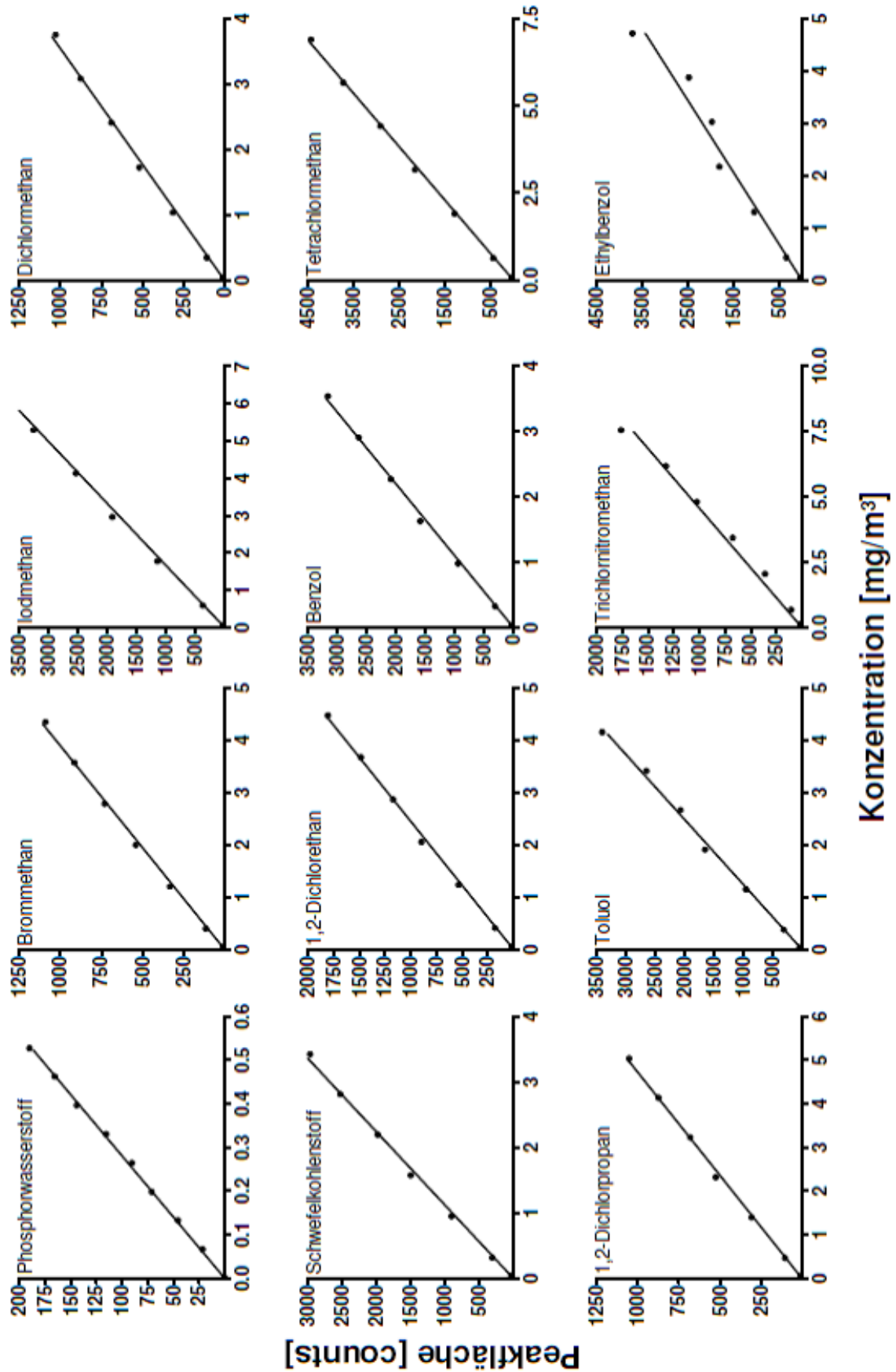


Abbildung 5.1: Kalibriergeraden über den linearen Arbeitsbereich der 12 Zielsubstanzen

5.3 Blindwerte

Blindwerte können verschiedene Ursachen haben, so zum Beispiel Unreinheiten verwendeter Reagenzien, Matrixeffekte, systematische Verunreinigungen von Reaktionsgefäßen und Messgeräten^[78]. Für das vorliegende Analysenverfahren kommen folgende Ursachen in Betracht: Kontamination der Kühlfalle, Kontamination der Leitungen und Schläuche im Thermodesorptionssystem, produktionsbedingte Verunreinigung der Probenbeutel mit Zielsubstanzen, Verunreinigung von Proben durch Kontamination von Lanze und Schlauch bei der Probenahme. Verschiedene Untersuchungen wurden zur Ermittlung von Blindwerten durchgeführt, die im Folgenden dargestellt sind.

Zur Ermittlung, ob eine Kontamination der Kühlfalle auftritt, wurden zunächst zwei Proben definierter Konzentrationen (0,32-0,68 bzw. 0,070 mg/m³ und 3,20-6,80 bzw. 0,49 mg/m³ für flüchtige organische Substanzen bzw. Phosphorwasserstoff) gemessen. Anschließend an jede der beiden Messungen wurde eine Messung ohne Anreicherungsschritt durchgeführt, wobei in der Thermodesorption lediglich die Desorption der Kühlfalle stattfand. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 in Form der Scan- (5.2A, D), SIM- (5.2B, E) und FPD- (5.2C, F) Chromatogramme der Messungen ohne Probenahme nach dem niedriger konzentrierten Standard (5.2A, B, C) und dem höher konzentrierten Standard (5.2D, E, F) dargestellt.

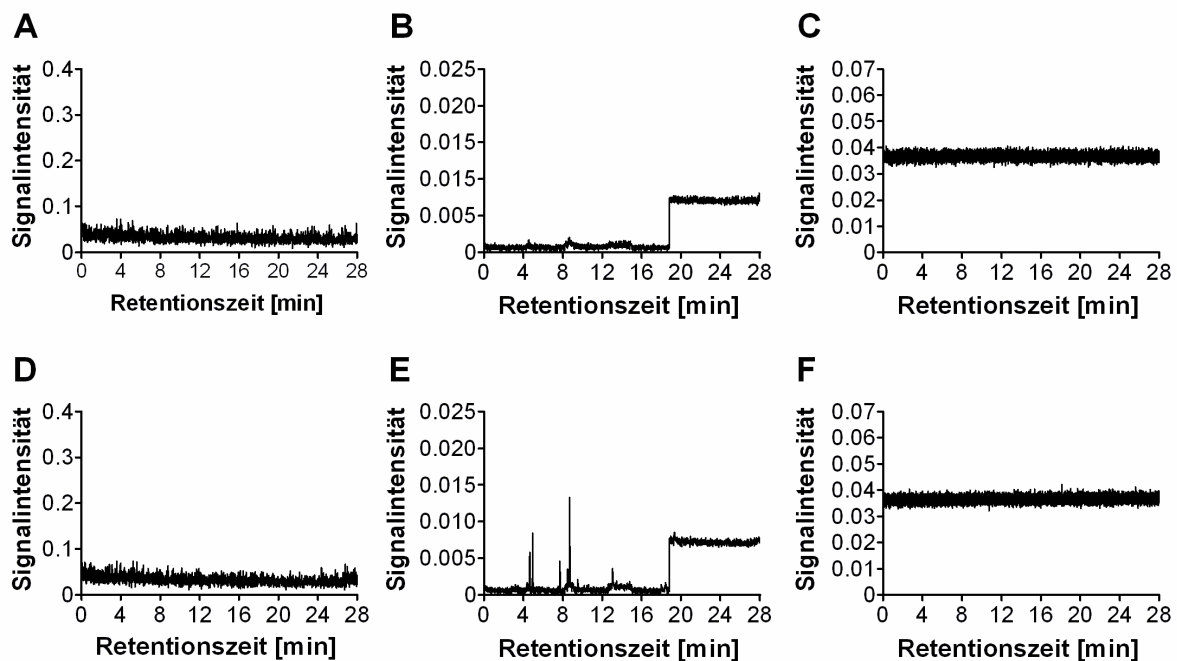


Abbildung 5.2: Scan- (A, D), SIM- (B, E) und FPD- (C, F) Chromatogramme der Messungen ohne Probenahme nach 0,32-0,68 (0,070) mg/m³ (A, B, C) und 3,20-6,80 (0,49) mg/m³ (D, E, F).

Wie aus Abbildung 5.2 hervorgeht, bleiben nach Proben mit Konzentrationen im Bereich der oberen Messbereichsgrenze (3,20-6,80 mg/m³) für einige der organischen Zielsubstanzen Kontaminationen auf der Kühlfalle zurück. Diese sind nur im SIM-Modus des Massenspektrometers detektierbar (Abb. 5.2E), liegen aber für alle Substanzen unterhalb der gemäß Abschnitt 5.1 ermittelten Nachweisgrenzen (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Blindwerte nach 0,49 mg/m³ (Phosphorwasserstoff) und 3,20-6,80 mg/m³ (andere Zielsubstanzen) auf der Kühlfalle

Substanz (c vorangegangener Probe in mg/m³)	Blindwertkonzentration [mg/m³]
Phosphorwasserstoff (0,4)	< NG
Dichlormethan (3,50)	< NG
Brommethan (3,90)	< NG
Schwefelkohlenstoff (3,20)	< NG
1,2-Dichlorethan (4,10)	< NG
1,2-Dichlorpropan (4,70)	< NG
Toluol (3,80)	< NG
Benzol (3,30)	< NG
Ethylbenzol (4,40)	< NG
Trichlornitromethan (6,80)	< NG
Tetrachlormethan (6,40)	< NG
Iodmethan (5,90)	< NG

Zur Überprüfung, ob die Probenbeutel durch Kontaminationen aus dem Produktionsprozess zu Blindwerten beitragen, wurde ein neuer Probenbeutel mit Luft aus den Laborräumen gefüllt und nach etwa 24 Stunden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Alle Werte lagen unterhalb der jeweiligen Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 5.4: Blindwerte der Probenbeutel

Substanz	Blindwertkonzentration [mg/m³]
Phosphorwasserstoff	< NG
Dichlormethan	< BG
Brommethan	< BG
Schwefelkohlenstoff	< BG
1,2-Dichlorethan	< BG
1,2-Dichlorpropan	< NG
Toluol	< BG
Benzol	< BG
Ethylbenzol	< NG
Trichlornitromethan	< NG
Tetrachlormethan	< BG
Iodmethan	< BG

Um festzustellen, wie stark die Zuleitungswege in der Thermodesorptionseinheit zu Blindwerten beitragen, wurde Raumluft aus dem Labor gemessen, jeweils nachdem keine belastete Probe, nachdem eine Standardprobe mit 0,32-0,68 mg/m³ (Phosphorwasserstoff 0,070 mg/m³) und nachdem eine Standardprobe mit 3,20-6,80 mg/m³ (Phosphorwasserstoff 0,42 mg/m³) gemessen worden war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Hier zeigten sich bei den Messungen, die nach Proben mit Konzentrationen im oberen Messbereich durchgeführt wurden, die höchsten Blindwerte. Für 1,2-Dichlorethan, Toluol und Ethylbenzol sind hier quantifizierbare Kontaminationen von 0,029, 0,042 und 0,057 mg/m³ ermittelt worden. Für 1,2-Dichlorethan konnte bereits im Anschluss an eine Probe mit 0,41 mg/m³ eine quantifizierbare Konzentration von 0,012 mg/m³ gemessen werden.

Tabelle 5.5: Messung von Raumlufte nach der Messung von unterschiedlich belasteten Proben

Substanz	Blindwert [mg/m³] nach unbelasteter Probe	Blindwert [mg/m³] nach Probe mit 0,32-0,68 (0,070) mg/m³	Blindwert [mg/m³] nach Probe mit 3,20-6,80 (0,42) mg/m³
Phosphorwasserstoff	<NG	<NG	<NG
Dichlormethan	<NG	<BG	<BG
Brommethan	<NG	<NG	<BG
Schwefelkohlenstoff	<NG	<BG	<BG
1,2-Dichlorethan	<NG	0,012	0,029
1,2-Dichlorpropan	<NG	<NG	<BG
Toluol	<BG	<BG	0,042
Benzol	<NG	<BG	<BG
Ethylbenzol	<NG	<BG	0,057
Trichlornitromethan	<NG	<NG	<NG
Tetrachlormethan	<NG	<BG	<BG
Iodmethan	<NG	<NG	<BG

Um die Ergebnisse der Containerluftmessungen auf die Hintergrundbelastung der Luft beziehen zu können, wurden Umgebungsluftproben mit dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Probenahmeverfahren gesammelt und gemessen. In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgeführt. Alle Werte lagen unterhalb der ermittelten Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 5.6: Blindwerte aus den Probenahmen für alle Zielsubstanzen.

Substanz	Umgebungsluft mit Pumpe		Umgebungsluft mit Pumpe, Schlauch und Lanze	
	[mg/m³]	[mg/m³]	[mg/m³]	[mg/m³]
Phosphorwasserstoff	< NG	< NG	< NG	< NG
Dichlormethan	< NG	< NG	< NG	< NG
Brommethan	< NG	< NG	< NG	< NG
Schwefelkohlenstoff	< BG	< BG	< BG	< NG
1,2-Dichlorethan	< NG	< NG	< NG	< NG
1,2-Dichlorpropan	< NG	< NG	< NG	< NG
Toluol	< BG	< BG	< BG	< BG
Benzol	< NG	< NG	< NG	< NG
Ethylbenzol	< NG	< NG	< NG	< NG
Trichlornitromethan	< NG	< NG	< NG	< NG
Tetrachlormethan	< NG	< NG	< NG	< NG
Iodmethan	< NG	< NG	< NG	< NG

Aus den Ergebnissen aller Blindwertbestimmungen geht hervor, dass die größten Blindwerte dann auftreten, wenn eine belastete Probe vorangeht. Hauptursache für diesen Effekt ist eine Kontamination der Zuleitungswege in der Thermodesorptionseinheit. Die Kontamination der Kühlfalle selbst trägt kaum zu den Blindwerten bei. Da die Blindwerte in den meisten Fällen unterhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen liegen und, wie vor allem aus Tabelle 5.5 hervorgeht, die Blindwertbeiträge je nach vorangegangener Belastung variieren können, kann jedoch nicht pauschal ein Betrag vom Ergebnis der Proben abgezogen werden. In der Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse werden nur Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Um die quantifizierbaren Blindwerte nach Messung von höher konzentrierten Proben zu beseitigen, wurde nach den betreffenden Proben der jeweilige Kanal des Autosamplers gespült. Bei den randomisierten Containerluftproben wurden die Proben jeweils zweimal gemessen und nur die zweite Messung zur quantitativen Auswertung herangezogen. Waren sehr stark belastete Proben gemessen worden, wurde auch hier der betreffende Kanal des Autosamplers gespült.

5.4 Wiederfindung

Die Wiederfindung ist ein Maß für die Richtigkeit einer analytischen Methode. Zur Bestimmung dieser Größe wird mit der zu validierenden Methode eine Probe analysiert, deren Konzentration bekannt ist. Dies ist im Idealfall eine zertifizierte Standardprobe, die bezüglich ihrer Matrix den tatsächlichen Proben gleicht. Die mit der zu validierenden Methode ermittelten Analyseergebnisse werden prozentual zu den bekannten und gegebenenfalls zertifizierten Konzentrationen ins Verhältnis gesetzt. Im Idealfall einer Wiederfindung von 100 % gleicht das Ergebnis der zu validierende Methode dem bekannten beziehungsweise zertifizierten Wert.

5.4.1 Wiederfindungsraten der Messmethode

Die Wiederfindung wurde für die organischen Substanzen an zwei Stellen des linearen Messbereiches durch Messung zertifizierter Gasgemische von etwa 0,32-0,70 mg/m³ beziehungsweise etwa 3,20-6,80 mg/m³ je Substanz bestimmt. Die Wiederfindung von Phosphorwasserstoff wurde bestimmt, indem zwei Verdünnungen eines hochkonzentrierten Prüfgases (70,5 mg/m³ Phosphorwasserstoff in Stickstoff, Linde Spezialgase) mit einem speziellen Messgerät für Phosphorwasserstoff (Bandmonitor SPM von Honeywell) analysiert wurden und die so ermittelten Konzentrationen von 0,14 und 0,38 mg/m³ als Vergleichskonzentrationen herangezogen wurden. Für Iodmethan und Schwefelkohlenstoff stand nur ein Standardgas sehr hoher Konzentration zur Verfügung. Für diese beiden Substanzen wurde die Wiederfindung bestimmt, indem Kalibriergeraden aus dem Standardgas gemessen

wurden und für selbst hergestellte Standards aus Flüssigkeiten (siehe Abschnitt 11.2 im experimentellen Teil) die Wiederfindung bestimmt wurde. Für Trichlornitromethan stand kein Gas zur Verfügung, so dass die Wiederfindung für diese Substanz nicht ermittelt werden konnte. Die Ergebnisse der Wiederfindungstests sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Mit Werten zwischen 93 und 101 % für alle Substanzen außer Brommethan und Iodmethan liegen die Wiederfindungen für die niedrigere Konzentration in einem sehr guten Bereich. Ebenso mit 96 bis 106 % für alle Substanzen außer Toluol und Ethylbenzol bei der höheren Konzentration. Die Wiederfindungsraten von 87 % und 83 % bei der Wiederfindung von Iodmethan und Brommethan in der niedriger konzentrierten Probe und 113 % für Toluol in der höher konzentrierten Probe sind etwas schlechter als bei den übrigen Substanzen, liegen aber noch in einem akzeptablen Bereich. Die Wiederfindungsrate von 138 % bei der höheren Konzentration von Ethylbenzol ist sehr hoch. Da während der Beprobung selektiver Container das höher konzentrierte Prüfgas nicht zur Verfügung stand, wurden die höher konzentrierten Proben für eine zweite Messung so verdünnt, dass sie die Konzentrationen maximal im Bereich des geringer konzentrierten Prüfgases lagen, für welches die Wiederfindungsrate von Ethylbenzol mit 97 % ebenfalls gut war.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Wiederfindungsbestimmung

Substanz	Prüfgas [mg/m³]	Wiederfindung [%]	Prüfgas [mg/m³]	Wiederfindung [%]
Phosphorwasserstoff	0,14	100	0,38	98
Dichlormethan	0,39	100	3,67	101
Brommethan	0,40	87	4,11	105
Schwefelkohlenstoff	0,32	101	2,50	100
1,2-Dichlorethan	0,45	99	4,27	106
1,2-Dichlorpropan	0,52	96	4,89	106
Toluol	0,42	95	3,95	113
Benzol	0,36	93	3,38	105
Ethylbenzol	0,49	97	4,63	138
Trichlornitromethan	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹
Tetrachlormethan	0,70	99	6,39	103
Iodmethan	0,60	83	4,51	96

¹Kein Prüfgas verfügbar

5.4.2 Wiederfindung des analytischen Verfahrens

Um die Wiederfindung des analytischen Verfahrens zu testen, wurde eine Standardprobe in einem 12 L-Probenbeutel hergestellt und die genaue Konzentration durch eine Messung ermittelt. Anschließend wurde die Probe aus dem 12 L- Probenbeutel mit dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Probenahmeverfahren nacheinander in zwei 1 L-Probenbeutel gesammelt. Die anschließende Messung und Auswertung der so gewonnenen Proben ergab die in Tabelle 5.8 aufgeführten Wiederfindungsraten des gesamten analytischen Verfahrens für die Zielsubstanzen. Sie liegen zwischen 90 und 98 % beziehungsweise bei 71 und 84 % für Ethylbenzol respektive Toluol. Die schlechtere Wiederfindung der zuletzt genannten Substanzen sind wahrscheinlich auf ihre, im Vergleich zu den übrigen Zielsubstanzen, höheren Siedepunkte und niedrigere Flüchtigkeiten zurückzuführen, die während der Probenahme zu Adsorption an Wandungen führen können. Dafür spricht auch, dass diese beiden Substanzen die größten Blindwerte aufweisen, wenn eine belastete Probe vorausgeht (siehe Tabelle 5.5).

Tabelle 5.8: Wiederfindung des analytischen Verfahrens

Substanz	A	B1	B2	Mittlere Wiederfindung
	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[%]
Phosphorwasserstoff	0,11	0,10	0,11	96
Dichlormethan	0,33	0,31	0,31	94
Brommethan	0,32	0,30	0,31	95
Schwefelkohlenstoff	0,30	0,28	0,29	95
1,2-Dichlorethan	0,39	0,36	0,36	92
1,2-Dichlorpropan	0,43	0,39	0,40	92
Toluol	0,34	0,29	0,28	84
Benzol	0,30	0,27	0,28	92
Ethylbenzol	0,40	0,30	0,27	71
Trichlornitromethan	-	-	-	-
Tetrachlormethan	0,61	0,56	0,58	93
Iodmethan	0,57	0,54	0,54	95

A: Konzentration der Probe vor den Probenahmen. B1 und B2: Konzentrationen nach der Anwendung des Probenahmeverfahrens.

5.4.3 Wiederfindung bei Verdünnung von höher konzentrierten Proben

Mit dem für die Messung von Containerinnenluft entwickelten Analyseverfahren sollten Konzentrationen von Begasungsmitteln und Industriechemikalien vom unteren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich bis in den höheren mg/m^3 -Bereich erfasst werden. Bei Proben mit Konzentrationen oberhalb des festgelegten Arbeitsbereiches wurde die Probe nach Verdünnung ein zweites Mal gemessen und die Auswertung für die betreffende Substanz anhand dieser Messung vorgenommen.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Verdünnung von Proben wurde ein Prüfgas oder eine Standardprobe hoher Konzentration verdünnt. Dazu wurde für die Zielsubstanzen Brommethan, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Benzol, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorpropan, Toluol und Ethylbenzol ein zertifiziertes Standardgas (Scott TO-14A Calibration Mix) mit Konzentrationen der Zielsubstanzen von etwa 3,4 bis 6,4 mg/m^3 verdünnt, indem es zunächst aus der Gasflasche in einen Probenbeutel gefüllt wurde und dann mit einer Jumbospritze jeweils 100 mL dieses Gases in einen Probenbeutel mit je 900 mL Stickstoff gegeben wurden. Diese verdünnte Probe wurde dann gemessen und quantifiziert. Für Iodmethan und Schwefelkohlenstoff wurden Standardproben höherer Konzentrationen hergestellt und gemessen und das Ergebnis als Ausgangskonzentration dokumentiert. Anschließend wurde die Probe, wie für den zertifizierten Standard beschrieben, verdünnt und erneut gemessen, um die Wiederfindung nach Verdünnung zu bestimmen. Für Phosphorwasserstoff wurde ein Prüfgas von 70,5 mg/m^3 verdünnt, indem in einen Probenbeutel mit 1 Liter Stickstoff mittels gasdichter Milliliterspritze 2 mL des Prüfgases gegeben wurden. Drei gleiche Verdünnungen wurden jeweils auf die beschriebene Weise hergestellt und anschließend gemessen. Die genauen Ausgangskonzentrationen sind in Tabelle 5.9 wiedergegeben. Die mittlere Wiederfindung ergab sich durch Gegenüberstellung der ermittelten Konzentrationen und den für die Verdünnung berechneten Konzentrationen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Daraus lässt sich ablesen, dass es zu Verlusten zwischen 0 und 15 % kommen kann. Die größten Verluste wurden für Brommethan (15 %) und Iodmethan (11 %) beobachtet. Diese Werte wurden jedoch als akzeptabel eingestuft.

Tabelle 5.9: Wiederfindung nach Verdünnung von Proben

Substanz	Ausgangs- Konzentration [mg/m ³]	Soll- Konzentration ¹ [mg/m ³]	Ermittelte Konzentration ² [mg/m ³]	WF [%]
Brommethan	4,11	0,41	0,35	85
Dichlormethan	3,67	0,37	0,34	92
1,2-Dichlorethan	4,27	0,43	0,41	95
Benzol	3,38	0,34	0,32	94
Tetrachlormethan	6,39	0,64	0,62	97
1,2-Dichlorpropan	4,89	0,49	0,46	94
Toluol	3,95	0,40	0,39	98
Ethylbenzol	4,63	0,46	0,45	98
Phosphorwasserstoff	70,5	0,14	0,13	93
Schwefelkohlenstoff	2,51	0,25	0,25	100
Iodmethan	4,51	0,45	0,40	89
Trichlornitromethan	-	-	-	-

¹Für die Verdünnung berechnete Konzentration; ²Gemittelte Messergebnisse von drei Verdünnungen

5.5 Präzision

Die Präzision eines analytischen Verfahrens beschreibt seine Fähigkeit, einen Messwert zu reproduzieren, und wird durch die Standardabweichung ausgedrückt, die beim Versuch, einen Messwert zu reproduzieren, auftritt. Es wird zwischen Wiederholpräzision und Vergleichspräzision unterschieden. Die Vergleichspräzision behandelt die Präzision, die am identischen Objekt, also der identischen Probe, unter verschiedenen Bedingungen auftritt. Ringversuche sind ein Beispiel für die Untersuchung der Vergleichspräzision. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Wiederholpräzision. Die Wiederholpräzision beschreibt das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung unabhängiger Analysenergebnisse unter Wiederholbedingungen. Die Wiederholbedingungen sind dabei definiert als wiederholte Anwendung des festgelegten Analysenverfahrens bzw. der Methode am identischen Objekt mit derselben Geräteausrüstung am selben Ort^[78]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Wiederholpräzision in Messpräzision und Methodenpräzision unterteilt. Bei der Messpräzision werden allein die Schwankungen betrachtet, die durch die Messung selbst entstehen und bei der wiederholten Messung identischer Proben zum Ausdruck kommen. Die Methodenpräzision wird durch die Messung einer Serie von gleichen Proben ermittelt. Da die Methode keine Aufarbeitung der Proben beinhaltet, werden hier die Schwankungen ermittelt, die durch Verdünnung von Proben hoher Konzentrationen sowie durch Probenahme und Transport entstehen. Die Präzision wird in Form der Standardabweichung vom Mittelwert des Messwertes wiedergegeben.

5.5.1 Messpräzision

Die Messpräzision wurde für zwei Konzentrationen des linearen Analysenbereiches ermittelt, indem für jede Zielsubstanz außer Phosphorwasserstoff und Trichlornitromethan eine Probe von etwa 0,04-0,05 mg/m³ und etwa 3,5-8 mg/m³ und für Phosphorwasserstoff von etwa 0,06 bzw. etwa 0,4 mg/m³ sowie für Trichlornitromethan von etwa 0,5 und 8 mg/m³ je dreimal gemessen wurde und die prozentuale Standardabweichung der Messwerte berechnet wurde, die in Tabelle 5.10 für die einzelnen Substanzen aufgeführt ist.

Tabelle 5.10: Messpräzision von je zwei verschiedenen Konzentrationen der Zielsubstanzen.

Substanz	Messung 1 [mg/m ³]	Messung 2 [mg/m ³]	Messung 3 [mg/m ³]	Standardabweichung [%]
Phosphorwasserstoff	0,064	0,064	0,061	3
	0,38	0,40	0,37	4
Dichlormethan	0,042	0,046	0,042	5
	3,64	3,57	3,55	1
Brommethan	0,051	0,047	0,047	5
	4,25	4,24	4,00	3
Schwefelkohlenstoff	0,044	0,044	0,041	4
	3,33	3,22	3,25	2
1,2-Dichlorethan	0,049	0,049	0,049	0
	4,43	4,32	4,37	1
1,2-Dichlorpropan	0,056	0,056	0,056	0
	4,97	4,88	4,91	1
Toluol	0,054	0,054	0,054	0
	4,23	4,32	4,30	1
Benzol	0,42	0,042	0,039	4
	3,47	3,44	3,41	1
Ethylbenzol	0,057	0,062	0,062	5
	5,11	5,60	5,80	6
Trichlornitromethan	0,46	0,51	0,49	5
	7,77	8,14	8,26	3
Tetrachlormethan	0,077	0,077	0,070	5
	6,78	6,53	6,63	2
Iodmethan	0,041	0,047	0,041	8
	6,15	6,17	5,92	2

5.5.2 Methodenpräzision

Die Wiederholgenauigkeit des Verdünnungsschrittes wurde als Teil der Methodenpräzision ermittelt. Dazu wurde die Verdünnung, wie in Abschnitt 5.4.3 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse der drei verdünnten Proben und die resultierende prozentuale Standardabweichung sind in Tabelle 5.11 wiedergegeben.

Tabelle 5.11: Präzision der Verdünnung von höher konzentrierten Proben

Probe	1	2	3	Stdabw.
Substanz	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[%]
Brommethan	0,34	0,35	0,35	2
Dichlormethan	0,34	0,34	0,35	2
1,2-Dichlorethan	0,40	0,41	0,42	2
Benzol	0,31	0,32	0,32	2
Tetrachlormethan	0,61	0,62	0,63	2
1,2-Dichlorpropan	0,45	0,46	0,47	2
Toluol	0,37	0,39	0,39	3
Ethylbenzol	0,41	0,44	0,49	9
Phosphorwasserstoff	0,13	0,13	0,14	4
Schwefelkohlenstoff	0,25	0,24	0,25	2
Iodmethan	0,47	0,36	0,37	15

Stdabw. = Standardabweichung

Anhand der Standardabweichung der Messergebnisse, lässt sich eine gute Reproduzierbarkeit der Verdünnung für alle Substanzen außer Ethylbenzol und Iodmethan erkennen. Die Standardabweichungen liegen zwischen 2 und 4 % und liegen damit im Bereich der Messpräzision. Lediglich Ethylbenzol (9 %) und Iodmethan (15 %) weisen etwas höhere Standardabweichungen auf.

5.6 Zusätzliche Validierung nach Abwandlung der Methode

In Abschnitt 4.2.5 wurde die Modifizierung der Methode für die Messung der randomisierten Containerluftproben beschrieben. Um zu gewährleisten, dass auch nach den entsprechenden Änderungen eine gute Qualität der Messungen gegeben ist, wurden zusätzliche Validierungsexperimente durchgeführt, deren Ergebnisse hier dargestellt werden.

In Tabelle 5.12 sind die Nachweisgrenzen aufgeführt, die gemäß den Gleichungen für die modifizierte Methode 5.1 und 5.2 bestimmt wurden. Die Nachweisgrenzen lagen zwischen 0,001 und 0,020 mg/m³ und die Bestimmungsgrenzen zwischen 0,006 und 0,057 mg/m³. Damit wird auch die Empfindlichkeit der modifizierten

Methode den Anforderungen der Arbeit gerecht. Die meisten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen weichen nur wenig von denen der ursprünglichen Methode ab (vergleiche Tabelle 5.1). Für einige Substanzen sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sogar niedriger als zuvor, obwohl durch den höheren Split-Fluss bei der Probenaufnahme weniger Substanz zum Detektor gelangt. Durch den höheren Split-Fluss werden allerdings auch schmalere und damit höhere Peaks begünstigt, da die Desorption von der Kühlfalle und der Transfer auf die gaschromatographische Säule schneller sind und damit die Banden von Beginn der Trennung an schmaler sind. Da die Nachweisgrenzen weniger durch die Peakfläche sondern viel mehr durch die Peakhöhe limitiert sind, kann sich die geringere Substanzmenge durch die beschriebenen Faktoren teilweise ausgleichen. Darüber hinaus ist im Rahmen der Routinewartung auch eine neue Kühlfalle eingesetzt worden. Diese war zwar baugleich mit der vorigen, jedoch ist nicht auszuschließen, dass Schwankungen bei der Produktion der Kühlfallen sich auf deren Effizienz auswirken. Einzig für Schwefelkohlenstoff sind mit 0,013 und 0,035 mg/m³ die Nachweis- und die Bestimmungsgrenze signifikant höher als zuvor.

Tabelle 5.12: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mit der gemäß Abschnitt 4.2.5 modifizierten Methode

Zielsubstanz	Nachweisgrenze [mg/m³]	Bestimmungsgrenze [mg/m³]
Phosphorwasserstoff	0,001	0,006
Dichlormethan	0,004	0,011
Brommethan	0,004	0,008
Schwefelkohlenstoff	0,013	0,035
1,2-Dichlorethan	0,004	0,012
1,2-Dichlorpropan	0,009	0,033
Toluol	0,008	0,015
Benzol	0,003	0,013
Ethylbenzol	0,018	0,057
Trichlornitromethan	0,020	0,055
Tetrachlormethan	0,006	0,013
Iodmethan	0,012	0,024

Die Arbeitsbereiche bleiben für die meisten Substanzen dieselben. In Tabelle 5.13 sind die oberen und unteren Arbeitsbereichsgrenzen für die einzelnen Substanzen sowie die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden zusammengefasst. In der folgenden Abbildung 5.3 sind die Kalibriergeraden der modifizierten Methode für alle Zielsubstanzen grafisch dargestellt. Auch hier sind die Linearitäten mit Werten der Korrelationskoeffizienten von $R^2= 0,999$ bis $0,992$ sehr gut und unterschieden sich kaum von denen der ursprünglichen Methode. Lediglich Ethylbenzol weist mit $R^2=0,985$, wie auch bei der ursprünglichen Methode, eine etwas schlechtere Linearität auf. Die leicht veränderten oberen Arbeitsbereichsgrenzen resultieren aus der Umstellung von der Verwendung flüssiger Standards auf Verwendung eines Standardgases für die Substanzen Dichlormethan, Brommethan, Schwefelkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan und Tetrachlormethan, wodurch aufgrund veränderter Volumina der Standards auch andere Substanzen betroffen waren. Die genaue Durchführung der Herstellung der Standards wird im experimentellen Teil (Abschnitt 11.2) eingehend beschrieben.

Tabelle 5.13: Arbeitsbereiche für die 12 Zielsubstanzen

Substanz	Grenze u [mg/m^3]	Grenze o [mg/m^3]	R^2
Phosphorwasserstoff	0,006	0,49	0,999
Dichlormethan	0,011	3,53	0,999
Brommethan	0,008	4,01	0,999
Schwefelkohlenstoff	0,035	3,02	0,999
1,2-Dichlorethan	0,012	4,25	0,999
1,2-Dichlorpropan	0,033	4,95	0,998
Toluol	0,015	3,84	0,992
Benzol	0,013	3,27	0,995
Ethylbenzol	0,057	4,43	0,985
Trichlornitromethan	0,055	6,82	0,998
Tetrachlormethan	0,013	6,33	0,999
Iodmethan	0,024	5,97	0,999

Grenze u = untere Arbeitsbereichsgrenze; Grenze o = obere Arbeitsbereichsgrenze; R^2 = Korrelationskoeffizient

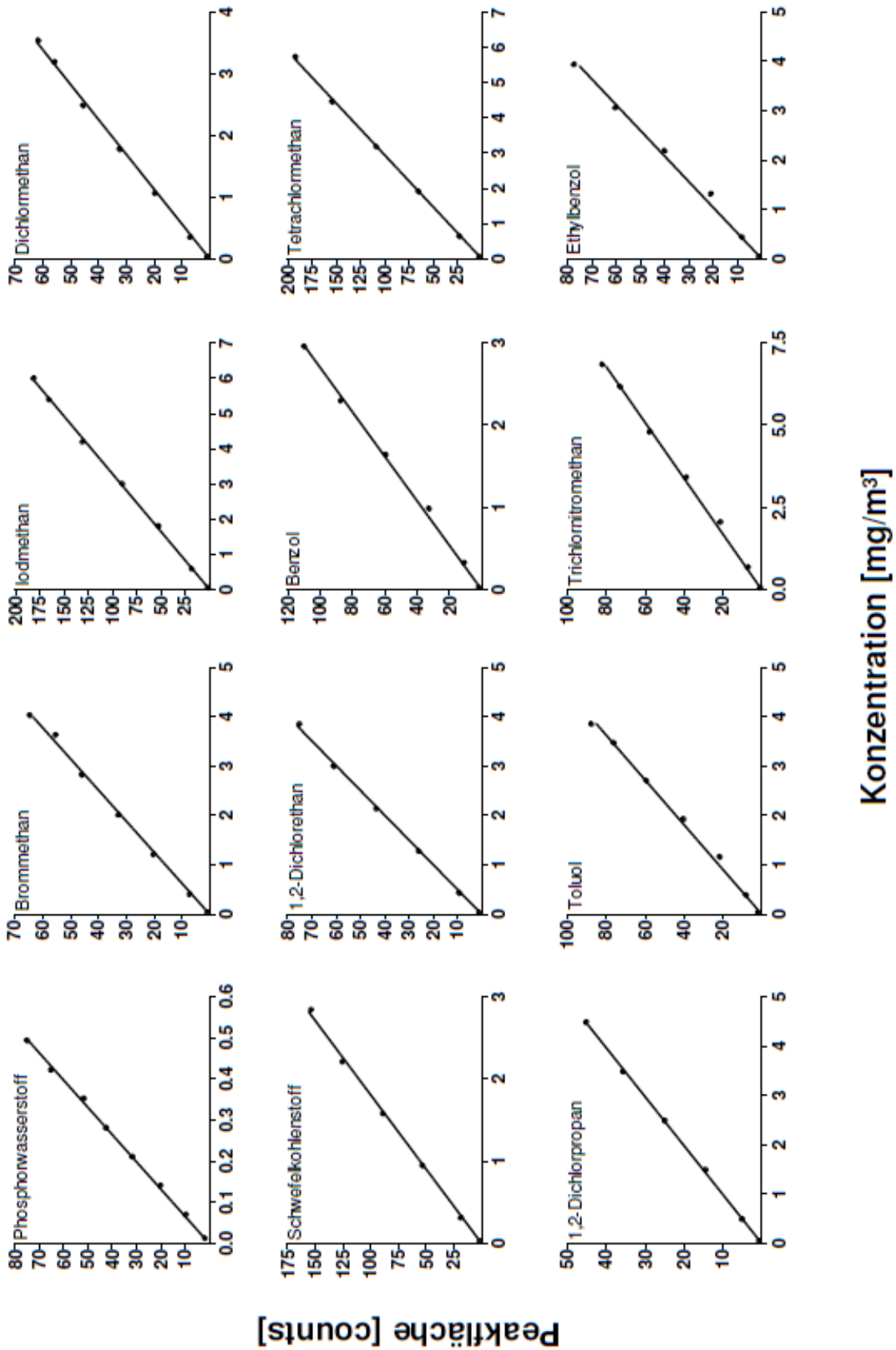


Abbildung 5.3: Kalibriergeraden der modifizierten Methode für die Messung randomisierter Containerluftproben

Die Wiederfindung wurde, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, ermittelt und die Ergebnisse wurden in Tabelle 5.14 zusammengefasst. Hier zeigen sich ebenfalls ähnliche Werte wie bei der ursprünglichen Methode. Für einige Substanzen ist die Wiederfindung etwas besser als zuvor. Dies trifft vor allem für Brommethan in der niedrigeren Konzentration (jetzt 95, zuvor 87 %) und für Toluol und Ethylbenzol in der höheren Konzentration zu (zuvor 113 % für Toluol und 138 % für Ethylbenzol, jetzt 104 und 102 %). Die Wiederfindung von Ethylbenzol in der niedrigeren Konzentration ist etwas schlechter als vorher (89 statt 97 %).

Tabelle 5.14: Wiederfindung der modifizierten Methode für die Messung randomisierter Proben

Substanz	Prüfgas	Wiederfindung	Prüfgas	Wiederfindung
	[mg/m ³]	[%]	[mg/m ³]	[%]
Phosphorwasserstoff	0,070	102	0,41	108
Dichlormethan	0,39	91	3,67	93
Brommethan	0,47	95	4,11	98
Schwefelkohlenstoff	0,32	81	3,15	90
1,2-Dichlorethan	0,45	95	4,27	98
1,2-Dichlorpropan	0,52	95	4,89	96
Toluol	0,42	97	3,95	104
Benzol	0,36	92	3,38	94
Ethylbenzol	0,49	89	4,63	102
Trichlornitromethan	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹
Tetrachlormethan	0,70	95	6,39	97
Iodmethan	0,60	81	5,97	105

¹kein Prüfgas verfügbar

Die Messpräzision wurde, wie in Abschnitt 5.5.1 beschrieben, ermittelt und die Ergebnisse sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst. Hier zeigen sich im Vergleich zu den übrigen Validierungsparametern, die für die modifizierte Methode bestimmt wurden, etwas mehr abweichende Werte. Die Standardabweichung der Messungen ist am unteren Arbeitsbereichsende für vier Substanzen (Schwefelkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, Toluol und Benzol) deutlich höher, als bei der ursprünglichen Methode. Die Differenz beträgt zwischen 5 und 13 % zur ursprünglichen Methode (siehe Tabelle 5.10). Hier zeigt sich, dass durch die, durch den höheren Split-Fluss bedingten, geringeren Substanzmengen bei kleineren Schwankungen höhere prozentuale Abweichungen entstehen können. Die Standardabweichungen liegen aber mit Werten von 4 bis 15 % an der unteren Messbereichsgrenze noch in einem akzeptablen Rahmen und sind mit Werten von

0 bis 5 % an der oberen Messbereichsgrenze sogar für einige Substanzen geringfügig besser als bei der ursprünglichen Methode.

Tabelle 5.15: Messpräzision der modifizierten Methode für die Messung randomisierter Proben

Substanz	Messung 1 [mg/m³]	Messung 2 [mg/m³]	Messung 3 [mg/m³]	Standardabweichung [%]
Phosphorwasserstoff	0,014	0,013	0,013	4
	0,42	0,43	0,42	1
Dichlormethan	0,039	0,035	0,035	6
	3,25	3,28	3,20	1
Brommethan	0,047	0,047	0,043	5
	3,95	3,93	3,93	0
Schwefelkohlenstoff	0,035	0,032	0,029	9
	2,79	2,82	2,76	1
1,2-Dichlorethan	0,045	0,049	0,041	9
	4,10	4,19	4,05	2
1,2-Dichlorpropan	0,052	0,056	0,047	9
	4,69	4,79	4,63	2
Toluol	0,054	0,050	0,042	13
	4,01	4,12	4,02	2
Benzol	0,039	0,033	0,029	15
	3,38	3,37	3,29	1
Ethylbenzol	0,049	0,049	0,044	6
	4,60	4,90	5,09	5
Trichlornitromethan	0,055	0,061	0,055	6
	6,97	7,10	7,10	1
Tetrachlormethan	0,070	0,070	0,064	5
	6,38	6,39	6,17	2
Iodmethan	0,065	0,059	0,053	10
	5,74	5,83	5,66	1

Insgesamt ergab auch die Validierung der modifizierten Methode eine gute Qualität der Messungen und konnte die Gültigkeit der Methode für den Einsatz bei der Messung von Containerluftproben belegen.

6 Containerluftproben

Mit der im Rahmen dieser Arbeit etablierten und validierten Methode wurden verschiedene Containerluftproben untersucht. Zum einen wurden selektive und zum anderen zufällig ausgewählte, also randomisierte Proben untersucht.

6.1 Probenahmeverfahren

Die Beprobung der Container erfolgte mit Hilfe einer hohlen Edelstahllanze, welche über einen Teflonschlauch mit einem Tedlarbag Probenbeutel verbunden war, der sich in einer „Vacu-Case“ Probenahmepumpe befand (Abbildung 6.1). Die Edelstahllanze wurde durch die Abdichtungen der geschlossenen Containertüren geschoben. Durch Evakuierung der Kofferpumpe wurde der Probenbeutel expandiert, so dass Luft durch Lanze und Schlauch in den Probenbeutel fließen konnte. Nach Entnahme der Probe wurden Schlauch und Lanze mit Umgebungsluft gespült, um Kontaminationen der folgenden Probe zu verhindern.



Abbildung 6.1: A: Ein Probenbeutel wird in die Probenahmepumpe eingelegt und über einen Schlauch im Inneren der Pumpe (besser sichtbar in Bildabschnitt a) mit einer hohlen Lanze verbunden. B: Pumpe geschlossen. C: Probenahme am Container.

6.2 Messung der Proben

Die Probenbeutel wurden gesammelt und am Ende jedes Probenahmetages mit dem PKW zum Labor befördert. Alle Proben wurden innerhalb von 24 Stunden nach den Probenahmen gemessen. Stellte sich heraus, dass der Arbeitsbereich einer Substanz überschritten worden war, wurde die Probe verdünnt und erneut gemessen.

6.3 Bewertungskriterien bei der späteren Betrachtung der Ergebnisse

Anschließend an die Beschreibung und Zusammenfassung der Ergebnisse in tabellarischer Form, sollen die Ergebnisse der Schadstoffbelastung der Container im Hinblick auf die Gefährdung diskutiert werden, die von ihnen ausgeht. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt dabei nach den Kriterien: Nicht belastet (Konzentrationen unterhalb der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze), belastet (oberhalb der Bestimmungsgrenze, aber noch keine Grenzwert-/Richtwertüberschreitung, <BG>GW) und stark belastet (Überschreitung des jeweiligen Grenz-/Richtwertes, >GW). Die in Tabelle 6.1 aufgeführten Grenz- und Richtwerte wurden zur Bewertung herangezogen. Es ist zu berücksichtigen, dass für einige Substanzen aufgrund ihrer Einordnung als Karzinogene (K1 bis K3), keine Grenzwerte im Sinne der TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte angewendet werden können. Für diese Substanzen wurden Richtwerte herangezogen, die für den Umgang mit Containern gelten und sich, ähnlich den früher gültigen Technischen Richtkonzentrationen, auf typische Arbeitssituationen beziehend einen dringenden Handlungsbedarf anzeigen sollen. Die Konzentrationen für diese Stoffe sollen jedoch so gering wie möglich gehalten werden, da karzinogene Stoffe auch in kleinsten Mengen krebserzeugend wirken können. Im Folgenden werden jedoch alle Grenz- und Richtwerte unter dem Begriff „Grenzwerte“ zusammengefasst verstanden.

Tabelle 6.1: Zur Bewertung der Ergebnisse herangezogene Grenz- und Richtwerte

Substanz	Grenz-/Richtwert [mg/m ³]	Quelle Grenz-/Richtwert
Brommethan	1,98	TRGS 512
Iodmethan	1,77	AfA
Dichlormethan	260	TRGS 900
Schwefelkohlenstoff	30	TRGS 900
1,2-Dichlorethan	0,082	AfA
Benzol	0,325	AfA
Tetrachlormethan	3,2	TRGS 900
1,2-Dichlorpropan	352	AfA
Toluol	190	TRGS 900
Trichlornitromethan	0,68	TRGS 900
Ethylbenzol	440	TRGS 900
Phosphorwasserstoff	0,014	TRGS 512

Quellen: TRGS 512 Begasungen^[14], AfA = Richtwerte für karzinogene Stoffe in Frachtcontainerluft des Amt für Arbeitsschutz^[80, 81], TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte^[82].

6.4 Selektive Containerluftproben

6.4.1 Probenbeschaffung

Über einen Zeitraum von drei Wochen wurden an der Containerprüfanlage des Zollamtes Waltershof im Hamburger Hafen täglich Luftproben aus Containern entnommen, die zum Zwecke der Abfertigung oder zur Untersuchung in der Container-Röntgenprüfanlage das Zollamt passierten. Es wurden unter anderem Warengruppe und Herkunft des Containers erfasst und orientierende Messungen mittels eines Sensorgerätes (GDA-2, Airsense Analytics, Schwerin, Deutschland) durchgeführt. Die Abbildung in Anhang A1 der Arbeit zeigt den Erfassungsbogen mit allen dokumentierten Parametern. Eine genaue Auflistung der während der Probenahme dokumentierten Daten liefert die Tabelle im Anhang A2. Das Sensorgerät lieferte nur Aussagen darüber, ob bestimmte Substanzgruppen in der Containerluft vorhanden waren und eine grobe Aussage über die Stärke der Belastung mit verschiedenen Substanzgruppen. Eine genauere Beschreibung des Sensorgerätes ist in Anhang A3 dargestellt.

6.4.2 Selektion der Container

Die Selektion der Proben wurde anhand von zwei Kriterien vorgenommen: Zum einen waren die vorselektierten Container solche, bei denen entweder aufgrund ihrer Ladung oder aufgrund von vorangehenden orientierenden Messungen mit dem Sensorgerät eine Kontamination des Containers mit Phosphorwasserstoff vermutet wurde. Besonders Lebensmittel transportierende Container wurden selektiv beprobt, da die Wahrscheinlichkeit einer Begasung mit Phosphorwasserstoff hier am höchsten war.

6.4.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind nach Warengruppe des Containerinhaltes sortiert in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Probennummern der Reihenfolge angepasst, die sich durch Sortierung nach Warengruppe ergab. Die ursprünglichen Probennummern können der Tabelle im Anhang A2 entnommen werden. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 6.6.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der selektiven Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
1	<NG	0,19	<NG	0,50	<NG	<NG	0,065	0,021	0,019	<BG	<NG	<NG	B
2	<NG	0,24	<NG	0,71	<NG	<NG	0,033	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG	B
3	<NG	<NG	<NG	0,25	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	B
4	<NG	0,61	<NG	3,81	<NG	<NG	0,74	<BG	0,18	<NG	<NG	<NG	C
5	<NG	46,6	0,082	33,2	<BG	<NG	0,25	0,049	0,019	0,27	<NG	<NG	E
6	<NG	0,22	<NG	4,25	<NG	<NG	0,39	0,053	0,054	0,053	<NG	<NG	F
7	<NG	0,062	<NG	0,20	<NG	<NG	0,072	0,025	<NG	<NG	<NG	<NG	F
8	<NG	0,11	<NG	2,88	<NG	<NG	0,16	0,037	<BG	<NG	<NG	<NG	F
9	<NG	0,15	<NG	0,74	<BG	<BG	0,049	0,070	0,016	<BG	<NG	0,036	L
10	<NG	0,12	<NG	4,22	<NG	<NG	0,20	0,47	<NG	0,049	<NG	<NG	L
11	<NG	<NG	<NG	0,43	<NG	<NG	0,049	0,021	<NG	<NG	<NG	<NG	L
12	0,54	<NG	<NG	0,22	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<BG	L
13	0,051	0,14	<NG	16,2	<NG	<BG	8,55	1,30	0,038	<BG	<NG	<NG	L
14	0,95	<BG	<NG	0,86	<NG	<NG	0,036	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
15	<NG	0,057	<NG	0,49	<NG	<NG	0,039	0,016	<NG	<NG	<NG	<NG	L
16	<NG	0,19	<NG	0,86	0,042	<NG	0,049	0,021	0,019	<NG	<NG	<NG	L
17	9,73	0,60	<NG	0,66	0,14	0,096	0,16	0,22	0,044	0,032	<NG	<NG	L
18	<BG	0,071	<NG	0,19	<NG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
19	0,46	<NG	<NG	2,31	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
20	4,74	<NG	<NG	4,60	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
21	0,30	0,20	<NG	0,22	<BG	<NG	<BG	0,025	<BG	<BG	0,041	<BG	L
22	<NG	<NG	<BG	0,077	<NG	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	L
23	0,24	0,12	<NG	0,76	<BG	<NG	0,059	0,086	<BG	<BG	<BG	<BG	L
24	0,62	<NG	<NG	0,12	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
25	<NG	0,084	<NG	0,30	<NG	<NG	0,026	0,012	0,032	18,0	<NG	<NG	M
26	<NG	0,075	<NG	1,85	0,052	<NG	0,029	0,021	0,37	<BG	<NG	<NG	M
27	<NG	0,071	<NG	2,97	<NG	<BG	0,098	0,38	0,073	20,3	<NG	<NG	M

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, B= Baumaterial, C = Chemieprodukte, E = Elektroartikel, F = Fahrzeuge/Teile, L = Lebensmittel, M = Möbel, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

Fortsetzung Tabelle 6.2: Ergebnisse der selektiven Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
28	<NG	16,8	<NG	1,08	<BG	<NG	0,10	0,041	0,041	0,23	<NG	<NG	M
29	<NG	7,72	<NG	3,24	0,50	<NG	0,34	2,69	0,041	<BG	<NG	<NG	M
30	<NG	0,088	<NG	0,69	<NG	<NG	0,072	0,016	<BG	<NG	<NG	<NG	M
31	<NG	0,053	<NG	0,18	<NG	<BG	0,088	0,012	<BG	<NG	<NG	<NG	M
32	<NG	2,26	<NG	58,9	<NG	<NG	0,11	0,15	0,054	0,24	<NG	<NG	M
33	<NG	0,33	<NG	0,30	<NG	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	M
34	<NG	<BG	<NG	2,25	<NG	<NG	0,081	0,17	0,019	0,028	<NG	<NG	M
35	<NG	0,084	<NG	0,31	0,056	<NG	0,078	0,037	0,029	0,032	<NG	<NG	M
36	<NG	0,20	<NG	1,28	0,047	0,058	0,094	0,14	<BG	0,046	<NG	<NG	N
37	<NG	0,11	<NG	3,01	<NG	<NG	0,16	0,19	<BG	<NG	<NG	<NG	N
38	<NG	0,062	0,21	0,52	<BG	<BG	0,046	0,021	<NG	<NG	<NG	0,38	N
39	<NG	0,18	<NG	0,91	<NG	<NG	0,20	<BG	0,022	<NG	<NG	<NG	Sch
40	<NG	0,21	<NG	8,69	<NG	<NG	0,33	0,80	0,24	0,032	<NG	<NG	Sch
41	<NG	0,47	<NG	5,49	<NG	<NG	0,10	0,12	<NG	0,032	<NG	<NG	Sch
42	<NG	0,54	<NG	180	80,6	<NG	0,38	13,4	<NG	0,30	<NG	<NG	Sch
43	<NG	0,94	<NG	1000	179	<NG	0,86	28,0	<NG	0,46	<NG	<NG	Sch
44	<NG	0,56	<NG	39,4	2,85	<NG	0,29	0,91	<BG	0,046	<NG	<NG	Sch
45	<NG	0,42	<NG	220	<BG	<NG	0,020	0,033	0,060	<BG	<NG	<NG	Sch
46	<NG	0,071	<NG	0,061	<NG	<NG	0,062	0,045	0,070	<BG	<NG	<NG	T
47	<NG	0,29	<NG	1,75	<NG	<BG	0,40	0,099	0,022	<BG	<NG	<NG	T
48	<NG	0,13	<NG	0,55	0,042	<NG	0,12	0,012	<BG	<BG	<NG	<NG	T
49	<NG	0,24	<NG	9,12	<NG	<BG	5,10	0,85	0,025	0,028	<NG	<NG	T
50	<NG	0,11	<NG	9,25	0,075	<NG	0,16	0,14	0,15	0,042	<NG	<NG	T
51	<NG	<NG	<NG	0,33	<NG	<NG	0,026	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	T
52	<NG	0,062	<NG	1,29	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	T
53	<NG	0,10	<NG	2,05	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	T

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, M = Möbel, N = Naturprodukte, Sch = Schuhe, T = Textilien, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

6.5 Randomisierte Containerluftproben

6.5.1 Probenbeschaffung

Über einen Zeitraum von 3 Monaten wurden am Zollamt Waltershof durchschnittlich 12 Proben pro Woche aus Frachtcontainern gesammelt. Auch hier wurden mit einem Sensorgerät parallel orientierende Messungen durchgeführt, die aber keinen Einfluss auf die Auswahl der Proben hatten. Der Erfassungsbogen mit den dokumentierten Parametern ist im Anhang A4 der Arbeit dargestellt. Eine Übersicht über alle Parameter der beprobten Container gibt die Tabelle im Anhang A6.

6.5.2 Beschreibung der Randomisierung

Die randomisierten Container wurden ohne ein spezielles Auswahlkriterium beprobt. Einzig die Untersuchung des Containers in der Röntgenprüfanlage des Zollamtes war Voraussetzung für die Messung des Containers. Der Großteil der in der Prüfanlage untersuchten Container wird im Allgemeinen zufällig ausgewählt, ein kleinerer Teil wird aufgrund von Verdachtsmomenten bezüglich Schmuggelware und Ähnlichem durch die Prüfanlage untersucht. Welche Kriterien dabei eine Rolle spielen, wird nicht bekannt gegeben. Da diese Auswahl jedoch nicht in Zusammenhang mit der potentiellen Belastung der Containerinnenluft durch Begasungsmitteln oder Industriechemikalien steht, kann für die Auswertung der Messergebnisse von einer vollständigen Randomisierung der beprobten Container ausgegangen werden.

6.5.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind nach Warengruppe des Containerinhaltes sortiert in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Probennummern der Reihenfolge angepasst, die sich durch Sortierung nach Warengruppe ergab. Die ursprünglichen Probennummern können der Tabelle im Anhang A5 entnommen werden. In Abschnitt 6.6 folgt die Diskussion der Ergebnisse. Zusätzlich zu den validierten Zielsubstanzen wurden die randomisierten Proben auf Sulfurylfluorid untersucht. Dazu wurde für jede Probe eine zweite Messung durchgeführt, bei der die gesamte Probe zum Massenspektrometer eluierte. In Anhang A6 ist eine Kalibriergerade für die Quantifizierung von Sulfurylfluorid dargestellt. Die Nachweisgrenze wurde auf $0,008 \text{ mg/m}^3$ geschätzt, jedoch nicht im Rahmen einer vollständigen Validierung überprüft. Da in keiner der Proben Sulfurylfluorid nachgewiesen wurde, ist diese Substanz nicht in der Ergebnistabelle berücksichtigt.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der randomisierten Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
1	<NG	<BG	<NG	1,34	<BG	<BG	0,078	<BG	<BG	0,021	<NG	0,008	A
2	<NG	<BG	<NG	0,084	0,019	<BG	0,029	<BG	<BG	0,025	<NG	0,008	A
3	<NG	<NG	<NG	0,027	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	A
4	<NG	<NG	<NG	0,046	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	A
5	<NG	<BG	<NG	0,034	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	A
6	<NG	<BG	<NG	0,057	<NG	<NG	0,026	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	A
7	<NG	0,066	<NG	0,084	<NG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	A
8	<NG	5,12	<NG	0,96	<NG	<BG	0,16	0,29	<NG	<NG	<NG	<NG	A
9	<NG	<BG	<NG	0,080	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	0,008	A
10	<BG	<BG	<NG	0,042	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	A
11	<NG	0,12	<NG	0,42	<NG	<NG	<NG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	A
12	<BG	0,075	<NG	0,12	<NG	<NG	<NG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	A
13	<NG	<BG	<NG	0,12	<NG	<NG	<BG	0,062	<NG	<NG	<NG	<NG	A
14	<NG	<BG	<NG	0,042	<NG	<NG	0,026	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	A
15	<NG	<BG	<NG	0,034	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	A
16	<NG	<NG	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	0,079	B
17	<NG	<NG	<NG	1,34	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG	B
18	<NG	<NG	<NG	1,16	<BG	<BG	<BG	0,086	0,073	<BG	<NG	<BG	B
19	<BG	<NG	<NG	0,84	<BG	<BG	<BG	0,058	0,048	<BG	<NG	<BG	B
20	<NG	<NG	<NG	0,65	<BG	<BG	<BG	0,049	0,048	<BG	<NG	<BG	B
21	<NG	<NG	<NG	2,30	<NG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	B
22	<NG	<BG	<NG	0,050	<BG	<NG	<BG	<NG	<BG	0,011	<NG	<NG	B
23	<NG	<BG	<NG	0,98	<NG	<BG	0,016	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	C
24	<NG	0,11	<NG	0,59	<NG	<BG	0,026	0,033	<NG	0,028	<NG	<NG	C
25	<NG	0,25	<NG	0,31	<NG	<BG	0,036	0,058	<BG	0,025	<NG	<NG	C
26	<NG	<BG	<NG	0,12	<NG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	C
27	<NG	<BG	<NG	0,10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	C
28	<NG	0,19	<NG	0,080	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	C
29	<NG	<BG	<NG	0,084	<BG	<BG	0,013	<BG	<BG	0,042	<NG	<BG	C
30	<BG	<BG	<NG	0,092	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	0,021	<NG	<BG	C

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, A = Andere, B = Baumaterial, C = Chemieprodukte, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

Fortsetzung Tabelle 6.3: Ergebnisse der randomisierten Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
31	<NG	<BG	<NG	0,46	<NG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	C
32	<NG	2,18	<NG	0,81	<NG	<NG	0,023	<NG	<BG	0,011	<NG	<NG	C
33	<NG	<BG	<NG	0,077	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	0,008	E
34	<NG	<BG	<NG	0,12	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,90	<NG	<BG	E
35	<NG	0,079	<NG	0,53	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<BG	E
36	<NG	<BG	<NG	0,031	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	E
37	<BG	<BG	<NG	0,16	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	E
38	0,008	<BG	<NG	1,14	<NG	<NG	0,013	<NG	<NG	0,011	<NG	0,008	E
39	<NG	<BG	<NG	0,046	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	E
40	<NG	1,15	<NG	1,80	<NG	<BG	0,039	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	E
41	<NG	<BG	<NG	0,17	<BG	<BG	0,023	<BG	<NG	<BG	<NG	0,008	F
42	<NG	0,19	<NG	4,43	0,042	0,064	1,20	0,037	0,086	0,042	<NG	0,063	F
43	<NG	<NG	<NG	8,30	<BG	<BG	<BG	0,49	0,98	<BG	<NG	<NG	F
44	<NG	<BG	<NG	0,18	<NG	0,026	0,029	<BG	<BG	0,014	<BG	0,008	F
45	<NG	<BG	<NG	30,6	<NG	1,92	3,90	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG	F
46	<NG	<BG	<NG	0,069	<NG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	F
47	<NG	0,17	<NG	0,19	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	F
48	<NG	0,10	<NG	0,25	<NG	<BG	<BG	<BG	0,18	0,018	<NG	<NG	F
49	<NG	<BG	<NG	11,1	<NG	<NG	0,78	<NG	0,44	<NG	<NG	<NG	F
50	<NG	0,21	<NG	0,54	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	F
51	<NG	<BG	<NG	0,24	<NG	<NG	0,062	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	F
52	<NG	1,41	<NG	0,15	<NG	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	F
53	<NG	<BG	<NG	0,027	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	L
54	0,007	<BG	<NG	0,43	<BG	<BG	<BG	<NG	0,035	0,011	<NG	0,008	L
55	<NG	<NG	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	4,35	L
56	<NG	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	L
57	0,010	<BG	<NG	0,073	0,019	0,032	0,026	0,033	<BG	0,032	0,024	0,024	L
58	<NG	<NG	<NG	0,027	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	L
59	<NG	<BG	<NG	0,080	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,81	<NG	<NG	L
60	<NG	0,23	<NG	0,43	0,014	<BG	0,013	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	L

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, C = Chemieprodukte, E = Elektroartikel, F = Fahrzeuge und Teile, L = Lebensmittel, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

Fortsetzung Tabelle 6.3: Ergebnisse der randomisierten Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
61	<NG	0,062	<NG	0,14	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
62	<NG	0,057	<NG	0,084	<NG	<BG	0,023	<NG	<NG	0,011	<NG	<NG	L
63	<NG	<BG	<NG	0,069	<NG	<BG	0,013	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
64	<NG	0,35	<NG	0,27	0,019	0,019	0,023	0,058	<BG	0,028	<NG	0,008	L
65	<NG	<BG	<NG	0,038	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
66	<NG	<BG	<NG	0,088	<NG	<BG	0,013	<BG	<BG	0,011	<NG	<BG	L
67	<NG	0,075	<NG	0,084	<NG	<BG	0,13	<BG	0,038	0,025	<NG	<NG	L
68	<NG	<BG	<NG	0,18	<NG	<NG	0,013	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	L
69	<BG	<BG	<NG	0,042	<NG	<NG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	L
70	<NG	<BG	<NG	0,51	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	L
71	<NG	<BG	<NG	0,054	<BG	<NG	<NG	<NG	<BG	0,011	<NG	<NG	L
72	<NG	<BG	<NG	1,11	<BG	<BG	0,88	<BG	0,070	<BG	<NG	0,008	M
73	<NG	0,062	<NG	0,17	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	M
74	<NG	<BG	<NG	0,057	0,047	<BG	<BG	0,082	<BG	0,011	<NG	<BG	M
75	<NG	0,13	<NG	0,30	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	0,21	<NG	0,008	M
76	<NG	<BG	<NG	0,42	<NG	<BG	<BG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	M
77	<NG	<BG	<NG	0,17	<BG	<BG	0,091	0,029	0,092	0,039	<NG	0,008	M
78	<NG	<BG	<NG	0,031	<BG	<BG	0,013	<BG	<BG	0,011	<NG	0,008	M
79	<NG	1,01	<NG	0,59	0,18	<BG	22,6	<BG	0,054	7,17	<NG	<NG	M
80	<NG	<NG	<NG	0,78	<BG	<BG	<BG	0,049	0,15	<BG	<NG	<BG	M
81	<NG	<BG	<NG	0,038	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	M
82	<NG	<BG	<NG	0,046	<NG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	M
83	<NG	0,093	<NG	0,13	<NG	<NG	0,026	<NG	<NG	0,014	<NG	<NG	M
84	<NG	<BG	<NG	0,45	<NG	<BG	1,59	<NG	<BG	0,011	<NG	<NG	M
85	<NG	<BG	<NG	4,33	<NG	<NG	<BG	6,82	<NG	0,74	<NG	<NG	M
86	<NG	0,19	<NG	1,37	<NG	<NG	0,52	0,80	<BG	<NG	<NG	<NG	M
87	<NG	<BG	<NG	0,12	<NG	<BG	<BG	0,070	<NG	<NG	<NG	<BG	M
88	<NG	0,37	<NG	2,95	<NG	<NG	0,016	0,12	<BG	0,34	<NG	<NG	M
89	<NG	<BG	<NG	0,092	<NG	<BG	0,026	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	M
90	<NG	0,079	<NG	0,15	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	M

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, L = Lebensmittel, M = Möbel, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

Fortsetzung Tabelle 6.3: Ergebnisse der randomisierten Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
91	<NG	<BG	<NG	12,8	<NG	<BG	0,36	0,29	0,48	0,14	<NG	<NG	M
92	<NG	0,23	<NG	0,054	<NG	<NG	0,023	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	M
93	<NG	1,95	<NG	1,36	<BG	<BG	0,026	<BG	<BG	0,014	<NG	<BG	M
94	<NG	<BG	<NG	0,034	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	M
95	<NG	<BG	<NG	0,088	<NG	<NG	<BG	<NG	0,041	<BG	<NG	0,008	M
96	<NG	0,079	<NG	0,077	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	M
97	<NG	<NG	<NG	0,580	<NG	<NG	0,330	2,43	<BG	27,5	<NG	<NG	M
98	<NG	0,27	<NG	0,10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	M
99	<NG	0,15	<NG	0,20	<NG	<NG	<BG	<NG	0,060	<BG	<NG	<NG	M
100	<NG	2,47	<NG	23,8	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	0,78	<NG	<NG	M
101	<BG	0,19	<NG	2,87	<BG	<NG	0,18	0,078	0,038	0,014	<NG	<NG	M
102	<NG	<NG	<NG	0,057	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	0,008	N
103	<NG	<BG	<NG	0,031	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,046	<NG	0,008	N
104	<NG	0,075	<NG	0,046	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	N
105	<NG	<NG	<NG	0,019	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	N
106	<NG	0,54	<NG	0,20	<NG	<BG	0,013	0,049	<NG	<BG	<NG	<NG	N
107	<NG	<NG	<NG	0,054	<NG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	N
108	<NG	<BG	<NG	0,15	0,014	<BG	0,013	0,037	<BG	0,018	<NG	0,008	N
109	<NG	<BG	<NG	0,042	<BG	<BG	0,013	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	N
110	<NG	<BG	<NG	0,031	<BG	<BG	0,013	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	N
111	<NG	0,10	<NG	0,10	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	<BG	<NG	<NG	N
112	<NG	<BG	<NG	0,40	0,014	<BG	0,033	<BG	<BG	0,22	<NG	0,099	SG
113	<NG	<BG	<NG	4,79	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	SG
114	<NG	0,30	<NG	0,31	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,37	<NG	0,008	SG
115	<NG	<BG	<NG	0,31	<NG	<BG	0,016	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	SG
116	<NG	0,66	<NG	5,90	<NG	0,190	0,420	14,3	<BG	2,72	<NG	<NG	SG
117	<NG	0,64	<NG	3,04	0,033	0,026	0,052	0,12	<BG	0,021	<NG	<NG	SG
118	<NG	0,42	<NG	1,79	<BG	<BG	0,30	0,053	<BG	0,81	<NG	<NG	SG
119	<NG	<BG	<NG	0,073	<NG	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	SG
120	<NG	<BG	<NG	0,57	<NG	<BG	<BG	<NG	0,044	0,014	<NG	<NG	SG

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, M = Möbel, N = Naturprodukte, SG = Sammelgut, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

Fortsetzung Tabelle 6.3: Ergebnisse der randomisierten Containerluftproben in mg/m³

Nr	PH3	EB	TCNM	Tol	DCP	CCl4	Benz	DCE	CS2	DCM	IMe	BrMe	W
121	<NG	<BG	<NG	1,31	<NG	<BG	0,023	<BG	<BG	0,028	<NG	<NG	SG
122	<NG	<BG	<NG	3,83	<BG	<BG	0,36	<BG	<BG	<BG	<NG	<BG	SG
123	<NG	<NG	<NG	9,12	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<BG	<NG	<NG	SG
124	<NG	<BG	<NG	0,33	<BG	<BG	0,013	<BG	<BG	0,16	<NG	<BG	SG
125	<NG	0,42	<NG	0,46	<NG	<NG	0,016	<NG	1,08	<NG	<NG	1,52	SG
126	<NG	0,84	<NG	5,78	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	0,28	<NG	<NG	SG
127	<NG	0,093	<NG	0,97	<NG	<NG	<NG	<NG	<BG	1,80	<NG	<NG	SG
128	<NG	<BG	<NG	0,18	<NG	<BG	<BG	<NG	<BG	0,011	<NG	<NG	SG
129	<NG	<BG	<NG	0,054	<BG	<BG	0,013	<BG	<BG	0,014	<NG	0,012	Sch
130	<NG	<BG	<NG	153	1,08	0,45	0,49	29,3	<BG	0,49	<NG	<NG	Sch
131	<NG	<NG	<NG	49,8	2,35	<BG	<BG	4,11	<NG	<BG	<NG	<NG	Sch
132	<NG	<BG	<NG	0,12	<NG	<NG	0,029	<BG	<NG	<NG	<NG	<NG	Sch
133	<NG	<BG	<NG	4,22	0,014	<BG	0,013	0,26	32,8	0,028	<NG	<BG	T
134	<NG	0,79	<NG	2,41	<NG	<BG	0,390	<BG	<NG	<BG	<NG	<NG	T
135	<NG	<NG	<NG	0,057	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	0,008	T
136	<NG	<BG	<NG	0,057	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0,018	<NG	0,020	T
137	<NG	0,062	<NG	0,52	<BG	<BG	0,020	<BG	<NG	<NG	<NG	<BG	T
138	<NG	0,071	<NG	10,2	0,23	<BG	0,062	0,029	0,060	0,60	<NG	<NG	T
139	<NG	0,057	<NG	0,23	0,019	0,019	0,059	0,029	<NG	0,018	<NG	0,008	T
140	<NG	0,071	<NG	0,22	<NG	<BG	0,023	<BG	<NG	0,025	<NG	<NG	T
141	<NG	<BG	<NG	0,13	<NG	<BG	0,023	0,033	<NG	0,035	<NG	<NG	T
142	<NG	0,34	<NG	44,1	<NG	<NG	0,075	<NG	0,70	0,66	<NG	0,024	T
143	<NG	0,14	<NG	0,26	0,024	0,026	0,020	0,045	<BG	0,025	<BG	0,012	T
144	<NG	<BG	<NG	0,12	<BG	<BG	0,016	<BG	<BG	0,014	<NG	<BG	T
145	<NG	<BG	<NG	0,31	<NG	<BG	<BG	<BG	0,11	<BG	<NG	<BG	T
146	<NG	<BG	<NG	0,034	<NG	<NG	<BG	<NG	<BG	0,018	<NG	<NG	T
147	<NG	<BG	<NG	0,38	0,014	0,019	0,013	<BG	<BG	0,011	<NG	0,012	T
148	<NG	<NG	<NG	0,27	<NG	<NG	<BG	<BG	0,51	0,32	<NG	<NG	T
149	<NG	<BG	<NG	0,12	<NG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<NG	<NG	T
150	<NG	<BG	<NG	0,057	<NG	<NG	0,029	<NG	0,23	<BG	<NG	0,075	T

Nr = Probennummer, PH3 = Phosphorwasserstoff, EB = Ethylbenzol, TCNM = Trichlornitromethan, Tol = Toluol, DCP = 1,2-Dichlorpropan, CCl4 = Tetrachlormethan, Benz = Benzol, DCE = 1,2-Dichlorethan, CS2 = Schwefelkohlenstoff, DCM = Dichlormethan, IMe= Iodmethan, BrMe = Brommethan, W = Warengruppe, SG = Sammelgut, Sch = Schuhe, T = Textilien, NG = Nachweisgrenze, BG = Bestimmungsgrenze

6.6 Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse für die Containerluftproben

Bei der Betrachtung der Belastung von Frachtcontainern stellen sich verschiedene Fragen. In Bezug auf die Gesamtbelastung: Treten einige Substanzen häufiger beziehungsweise in höheren Konzentrationen auf als andere? Wie viele Container sind hinsichtlich einer Grenzwertüberschreitung belastet, stellen also ein Risiko für Arbeitnehmer am Arbeitsplatz Container dar? Welche Konzentrationen treten tatsächlich auf und wie sind sie zu bewerten? In Bezug auf die Belastung mit Phosphorwasserstoff: Welche Konzentrationen treten auf? Welche Waren sind mit Phosphorwasserstoff begast? Gibt es einen Zusammenhang zwischen Phosphorwasserstoff und anderen Substanzen? In Bezug auf verschiedene Waren: Sind bestimmte Warengruppen stärker belastet als andere? Weisen einzelne Warengruppen bestimmte Substanzen häufiger auf als andere Warengruppen? Im Folgenden soll versucht werden anhand der vorliegenden Ergebnisse Hinweise auf die Antworten der genannten Fragen zu ermitteln.

6.6.1 Gesamtbelastung

Die Gesamtbelastung wurde nach Häufigkeit von positivem Nachweis beziehungsweise Überschreitung zugrunde gelegter Grenzwerte graphisch als prozentuale Anteile der untersuchten Proben jeweils für selektive und randomisierte Container dargestellt (Abbildung 6.2). Dazu wurden die in Abschnitt 6.3 beschriebenen Kriterien herangezogen, wonach eine Belastung vorliegt, wenn die Nachweisgrenze einer Substanz überschritten, der zugrunde gelegte Grenzwert (siehe Tabelle 6.1) aber noch unterschritten wird ($>BG < GW$) und eine starke Belastung bei überschrittenem Grenzwert vorliegt ($>GW$). Außerdem wurden Konzentrationsprofile der einzelnen Schadstoffe erstellt, die Aufschluss darüber geben, in welchen Konzentrationsbereichen sich die kontaminierten Container bewegten (Abbildungen 6.3 und 6.4).

Die Häufigkeit der Belastung der selektiven Container mit den einzelnen Substanzen ist in Abbildung 6.2A graphisch dargestellt. Die zugrunde gelegten Grenzwerte wurden bei vier Substanzen überschritten, und zwar bei Phosphorwasserstoff, 1,2-Dichlorethan, Benzol und Toluol bei 17, 34, 17 und 4 % der untersuchten Container. Im Falle von Phosphorwasserstoff lag außer bei einem Container jeder belastete Container auch oberhalb des Grenzwertes von $0,014 \text{ mg/m}^3$ gemäß TRGS 512 Begasung.

Unter Berücksichtigung, dass für einige Container auch bei mehreren Substanzen der Grenzwert überschritten wurde, waren 24 der selektiven Container (45 %) stark belastet, wovon in sechs Fällen für je zwei Substanzen der Grenzwert überschritten wurde und in zwei Fällen für je drei Substanzen der Grenzwert überschritten wurde: Fünf Container waren mit Benzol und 1,2-Dichlorethan über dem Grenzwert belastet (Tabelle 6.2, Probennummern 29, 40, 42, 47 und 49). Bei zwei Containern lagen die

Konzentrationen von 1,2-Dichlorethan und Phosphorwasserstoff oberhalb der Grenzwerte (Tabelle 6.2, Proben 17 und 23). Bei einem Container waren die Grenzwerte von Benzol, Toluol und 1,2-Dichlorethan überschritten (Tabelle 6.2, Probe 43) und bei einem Container, die Grenzwerte von Benzol, 1,2-Dichlorethan und Phosphorwasserstoff (Tabelle 6.2, Probe 13).

Alle untersuchten, selektiven Container waren mit Toluol kontaminiert. Ohne Berücksichtigung der Höhe der ermittelten Konzentrationen ergab sich bezüglich der Häufigkeit, mit der die Substanzen in den Containeratmosphären gefunden wurden, die absteigende prozentuale Reihenfolge: Toluol (100) Ethylbenzol (81), Benzol (79), 1,2-Dichlorethan (72), Schwefelkohlenstoff (43), Dichlormethan (34), 1,2-Dichlorpropan (21), Phosphorwasserstoff (17), Brommethan (4), Tetrachlormethan (4), Trichlornitromethan (4), Iodmethan (2 %).

Abbildung 6.2B zeigt die Häufigkeit der Belastung der randomisierten Container mit den einzelnen Substanzen. Hier wurden die Grenzwerte ebenfalls bei vier Substanzen überschritten. Diese waren Brommethan, Schwefelkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Benzol mit 1, 1, 9 und 8 % der untersuchten Container.

Unter Berücksichtigung, dass auch für einige der randomisierten Container bei mehreren Substanzen der Grenzwert überschritten wurde, waren 23 der randomisierten Container (15 %) stark belastet, wobei in sechs Fällen für je zwei Substanzen der Grenzwert überschritten wurde: Fünf Container waren mit 1,2-Dichlorethan und Benzol über Grenzwert belastet (Tabelle 6.3, Probennummer 86, 91, 97, 116 und 130) und einer mit 1,2-Dichlorethan und Schwefelkohlenstoff (Tabelle 6.3, Probe 133).

In der prozentual absteigenden Reihenfolge des Auftretens der Substanzen, ohne Berücksichtigung der Stärke der Belastung, lag auch bei den randomisierten Containern Toluol mit 98 % vorne, gefolgt von Benzol (45), Dichlormethan (41), Ethylbenzol (34), 1,2-Dichlorethan (22), Brommethan (21), Schwefelkohlenstoff (17), 1,2-Dichlorpropan (11), Tetrachlormethan (7), Phosphorwasserstoff (2) und Iodmethan (1%). Trichlornitromethan wurde in keiner der Proben nachgewiesen.

Die selektiven Container sind aufgrund einer durch orientierende Messung oder aufgrund von Anzeichen einer vorliegenden Belastung, wie verklebten Lüftungsschlitzten beprobt worden. Obwohl hier das Augenmerk auf Phosphorwasserstoff gerichtet war, können Anzeichen wie verklebte Druckausgleichsschlitze auch Indikatoren für andere Begasungsmittel sein oder durch verminderten Luftaustausch höhere Schadstoffkonzentrationen im Innern des Containers begünstigen. Daher ist die insgesamt höhere Belastung im Vergleich zu den randomisierten Proben nicht überraschend. Darüber hinaus herrschten aber auch während der Beprobung der selektiven Container mit durchschnittlich 18 °C deutlich höhere Temperaturen als bei der Beprobung der randomisierten mit 4 °C, wodurch die Emission von Schad-

stoffen aus den Waren in die Containerluft während der selektiven Beprobung begünstigt war.

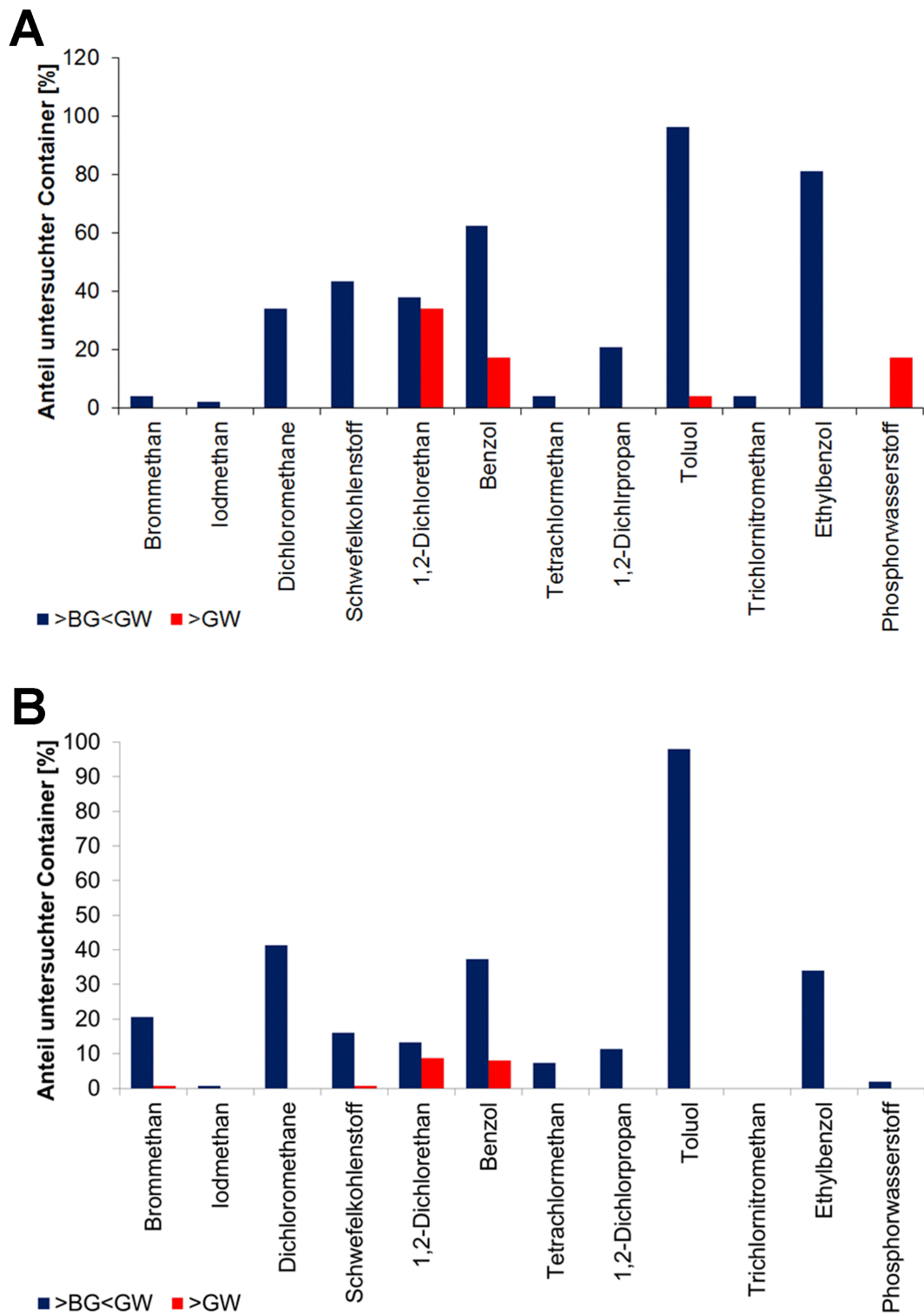


Abbildung 6.2: Gesamtbelastung der untersuchten Container nach den Kriterien belastet (>BG<GW) und stark belastet (>GW). A: Selektive Proben, B: Randomisierte Proben.

Insbesondere für Benzol und 1,2-Dichlorethan sind Grenzwertüberschreitungen beobachtet worden, sowohl bei den randomisierten, als auch bei den selektiven Containern. Um die Gegenüberstellung von selektiven und randomisierten Containern richtig bewerten zu können, ist ein Überblick über die Konzentrationen notwendig, die jeweils bei den kontaminierten Proben aufgetreten sind. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 sind die Konzentrationsprofile für alle Substanzen dargestellt, bei denen vier und mehr Container in der jeweiligen Gruppe belastet waren (Anzahl berücksichtigter Proben jeweils in Klammern). Die Boxplots in den Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen Maximal- und Minimalkonzentration an sowie die Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen. Links und rechts von der Box liegen jeweils 25 % der Werte und innerhalb der Box liegen 50 % der Werte, wobei die Senkrechte innerhalb der Box den Median markiert.

Auffällig war die höhere Anzahl mit Brommethan kontaminierter randomisierter Container im Vergleich zu den selektiven Proben. Es handelt sich dabei allerdings in den meisten Fällen um geringe Konzentrationswerte: Wie aus dem Konzentrationsprofil in Abbildung 6.4 hervorgeht, liegen mehr als 75 % der positiven Werte zwischen 0,008 und 0,021 mg/m³. Allerdings wurde bei den randomisierten Proben auch ein Container gefunden, der den Grenzwert von 1,98 mg/m³ überschritt, während bei den selektiven Containern keiner der zwei positiven Proben (Probe 9 und Probe 38 in Tabelle 6.2) eine solch hohe Konzentration aufwies (0,036 mg/m³ und 0,38 mg/m³). In den letzten Jahren wurde eine Abnahme der Brommethanbelastung von Containern in den Häfen Hamburg und Rotterdam festgestellt^[33]. Dabei nahm der Anteil der Belastung oberhalb 0,020 mg/m³ Brommethan von 2006 bis 2008 von 20 über 13 (2007) auf 5 % der untersuchten Container ab. Zum Vergleich mit diesen Zahlen werden im Folgenden die Ergebnisse der randomisierten Proben herangezogen. In der vorliegenden Studie liegt der Anteil der Container mit Konzentrationen oberhalb 0,020 mg/m³ Brommethan bei 5 %, wodurch der in der Literatur beschriebene abnehmende Trend hier nicht fortgesetzt wird. Allerdings wurde in derselben Studie eine Abnahme der Brommethanbelastung oberhalb des so genannten Community Exposure Levels (CEL)¹ von 0,20 mg/m³ von 2006 bis 2008 von 13 über 6 auf 3 % der untersuchten Container festgestellt^[33]. In der vorliegenden Studie ist nur 1 % der Container mit Brommethankonzentrationen oberhalb 0,20 mg/m³ belastet, so dass sich hier der abnehmende Trend aus der Studie fortsetzt. In der zitierten Veröffentlichung wurde ein amerikanischer Grenzwert des OEHHA von 3,90 mg/m³ für Brommethan^[83] zugrunde gelegt, der in den angegebenen Zeiträumen bei 6 (2006), 4 (2007) und 1 % (2008) der untersuchten Container überschritten wurde^[33]. In der vorliegenden Studie überschritt ebenfalls 1 % der Container diese Konzentration, so dass hier keine weitere Reduktion der Belastung verzeichnet werden konnte.

¹Die in der zitierten Arbeit erwähnten CEL-Werte fassen Referenzwerte (Chronic Reference Exposure Levels^[84] und Minimal Risk Levels^[85]) der amerikanischen Institutionen Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) und Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) zusammen.

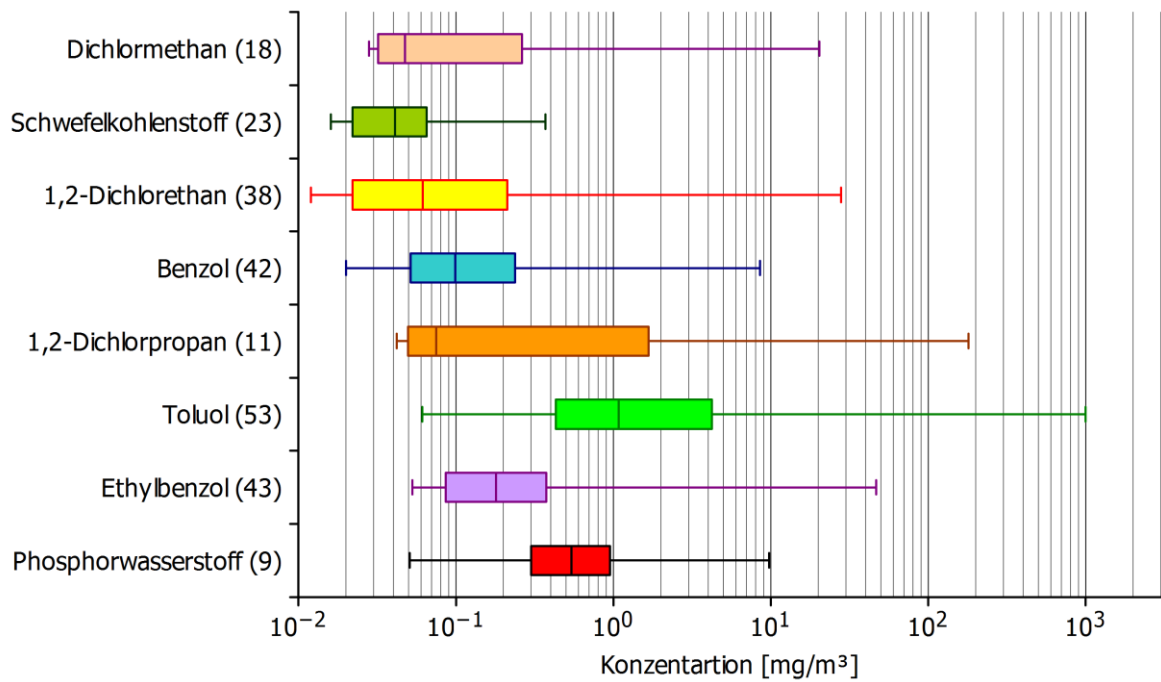


Abbildung 6.3: Konzentrationsverteilungen bei belasteten (>BG<GW) und stark belasteten (>GW), selektiv beprobten Containern (Anzahl betreffender Proben in Klammern).

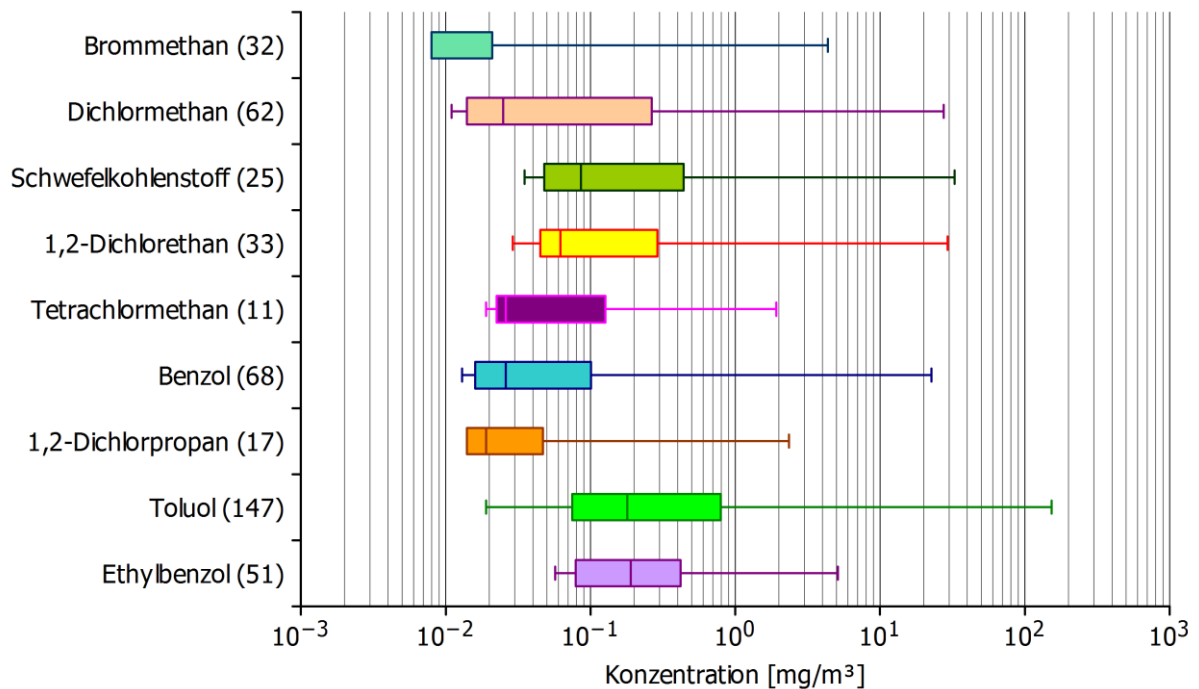


Abbildung 6.4: Konzentrationsverteilung bei belasteten (>BG<GW) und stark belasteten (>GW), zufällig beprobten Containern (Anzahl betreffender Proben in Klammern).

Im Falle von Dichlormethan waren mit 41 % mehr randomisierte Container belastet als selektive (34%). Die mittlere Verteilung der Konzentrationen war jedoch ähnlich zwischen den Gruppen (selektive: 50 % zwischen 0,032 und 0,26 mg/m³, Median 0,048 mg/m³; randomisierte: 50 % zwischen 0,014 und 0,27 mg/m³, Median 0,025 mg/m³). Auch die Maximalkonzentration war bei den selektiven mit 20,3 mg/m³ ähnlich hoch wie bei den randomisierten (27,5 mg/m³). Ras et al. haben in Stadt- und Industriegebieten maximale Dichlormethankonzentrationen von 5,4 µg/m³ und 39 µg/m³ gefunden^[86]. Etwa die Hälfte der in der vorliegenden Arbeit ermittelten, positiven Werte lag in diesem Bereich, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass hier nicht die Waren selbst, sondern andere Quellen wie Abgasemissionen eine Ursache sind. Die teilweise sehr viel höheren Konzentrationen sind dadurch jedoch nicht erklärbar und müssen als Emissionen aus den Waren gedeutet werden. In der Studie der Containerbelastungen 2006 bis 2008 in Hamburg und Rotterdam wurde ein abnehmender Trend der Belastung mit Dichlormethan festgestellt: Die Container mit Konzentrationen oberhalb von 0,018 mg/m³ nahmen von 51 über 49 auf 33 % der untersuchten Container ab^[33]. In der vorliegenden Arbeit sind 25 % der untersuchten, randomisierten Containerproben mit Konzentrationen oberhalb 0,018 mg/m³ Dichlormethan belastet, was den Trend fortzusetzen scheint. In der zitierten Arbeit wurde jedoch auch eine Abnahme der Container festgestellt, die mit Dichlormethan in Konzentrationen oberhalb des CEL von 0,40 mg/m³^[84] belastet waren (von 2006 bis 2008 von 16 auf 5 %). Eine Fortsetzung dieses Trends ist in der aktuellen Studie nicht zu verzeichnen (8 % der randomisierten Container waren mit Dichlormethan oberhalb von 0,40 mg/m³ belastet).

Für Schwefelkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan, Benzol und Toluol waren die Häufigkeiten der Belastung bei den randomisierten Proben niedriger als bei den selektiven Proben. Während dabei für 1,2-Dichlorethan die maximalen Konzentrationen bei den randomisierten Proben mit etwa 29 mg/m³ ähnlich hoch waren wie bei den selektiven, ist für Schwefelkohlenstoff bei den randomisierten mit etwa 33 mg/m³ eine erheblich höhere Maximalkonzentration aufgetreten als bei den selektiven Proben (0,37 mg/m³). Auch insgesamt waren die ermittelten Konzentrationen für Schwefelkohlenstoff bei den selektiven Proben geringer (50 % der Werte zwischen 0,022 und 0,065 mg/m³, Median 0,041 mg/m³) als bei den zufälligen Proben (50 % der Werte zwischen 0,048 und 0,44 mg/m³, Median 0,086 mg/m³). Bei 1,2-Dichlorethan sind neben der maximalen Konzentration auch die Mediankonzentrationen mit 0,062 mg/m³ gleich, die mittlere Konzentrationsverteilung bei den selektiven etwas geringer (0,021-0,21 mg/m³) als bei den randomisierten Proben (50 % zwischen 0,045 und 0,29 mg/m³). Ras et al. fanden maximale Konzentrationen von 0,7 µg/m³ und 42,4 µg/m³ in Stadtgebieten und Industriegebieten^[86]. Mehr als 50 % der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Konzentrationen lagen oberhalb des maximalen Luftwertes, den Ras et al in Industriegebieten fanden. Für 1,2-Dichlorethan wurde in den Jahren 2006 bis 2008 ein Anstieg der belasteten Container beobachtet^[33], und zwar von 42 auf 59 % (Konzentrationen oberhalb von 0,021 mg/m³), 13 auf 20 %

(Konzentrationen oberhalb von $0,40 \text{ mg/m}^3$ (CEL^[84])) und von 6 über 5 auf 7 % für Konzentrationen oberhalb $4,0 \text{ mg/m}^3$ (amerikanischer Grenzwert^[87]). Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse zeigen dagegen, bezogen auf die eben genannten Konzentrationen, niedrigere Anteile belasteter Container auf (22, 5 und 3 % der Container lagen oberhalb $0,021 \text{ mg/m}^3$, $0,40 \text{ mg/m}^3$ und $4,0 \text{ mg/m}^3$).

Für Benzol waren bei den randomisierten Proben nicht nur weniger belastet als bei den selektiven, auch die Konzentrationen waren im Durchschnitt geringer: 50 % der Konzentrationswerte lagen zwischen $0,016$ und $0,10 \text{ mg/m}^3$ (Median $0,026 \text{ mg/m}^3$), während bei den selektiven 50 % der positiven Werte zwischen $0,052 \text{ mg/m}^3$ und $0,24 \text{ mg/m}^3$ lagen (Median $0,10 \text{ mg/m}^3$). Allerdings lag die maximale Benzolkonzentration bei den randomisierten Proben mit $22,6 \text{ mg/m}^3$ deutlich über dem Wert bei den selektiven Proben ($8,55 \text{ mg/m}^3$). Im Vergleich mit den maximalen Konzentrationen, die Ras et al. in Luft von Industriegebieten ($14 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) und Innenstadtgebieten ($16,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) fanden, sind die in den Containern gefundenen Konzentrationen also häufig deutlich höher. Kuntasal et al. haben an einer Tankstelle Benzolkonzentrationen von $27,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ gemessen^[88], entsprechend dem Median der positiven Benzolwerte bei den randomisierten Proben der vorliegenden Arbeit. Es ist nicht auszuschließen, dass solche Konzentrationen aus Fahrzeugemissionen von beispielsweise Gabelstaplern stammen, die bei der Beladung von Containern eingesetzt werden. Auch die Lastkraftwagen, welche die Container transportieren könnten zu solchen Konzentrationen beitragen. Die teilweise extrem hohen Benzolwerte, die in den Containern gefunden wurden, können so jedoch nicht erklärt werden.

Für Toluol sind die Konzentrationen bei den randomisierten Proben ebenfalls kleiner als bei den selektiven. So liegen bei ersteren die mittleren 50 % der Konzentrationswerte zwischen $0,075$ und $0,79 \text{ mg/m}^3$ (Median $0,18 \text{ mg/m}^3$) und bei letzteren die mittleren 50 % der Konzentrationen zwischen $0,43 \text{ mg/m}^3$ und $4,22 \text{ mg/m}^3$ (Median $1,08 \text{ mg/m}^3$). Auch die maximale Toluolkonzentration von 153 mg/m^3 lag bei den randomisierten deutlich unter den selektiven Containern (1.000 mg/m^3). Es zeigt sich in den Abbildungen 6.2 bis 6.4, dass Toluol nicht nur in beiden Containergruppen am häufigsten von allen Substanzen vorkam, sondern auch mit den höchsten Konzentrationen vertreten war. 25 % der ermittelten Toluolkonzentrationen lagen oberhalb von $0,79 \text{ mg/m}^3$ (randomisierte Container) und $4,22 \text{ mg/m}^3$ (selektive Container). Im Vergleich mit Studien, die zur Belastung der Luft in Städten und Industriegebieten durchgeführt wurden, wird deutlich, dass in den Containern vielfach erhöhte Werte vorliegen. So haben Ras et al. maximale Werte von $150,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ an verkehrstarken Innenstadtpunkten gefunden^[86], die noch unterhalb des Medianwertes der in den randomisierten Containern gefundenen Toluolkonzentrationen lagen ($0,18 \text{ mg/m}^3$). Für Toluol wurden von der Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes zwei Richtwerte RW I und RW II festgelegt, die für Innenräume gelten, die nicht dem Geltungsbereich der Gefahrstoffverordnung unterliegen, also Wohnräume, aber auch

Arbeitsplätze, an denen nicht mit Gefahrstoffen umgegangen wird^[89, 90]. RW I stellt dabei eine Konzentration dar, die auch bei lebenslanger Exposition als unbedenklich gilt. Für Toluol ist der RW I mit $0,3 \text{ mg/m}^3$ angegeben. Dieser Wert wird von 41 % der untersuchten, randomisierten Container überschritten. Allerdings geht der RW I von einer Einzelstoffbelastung aus, die im Falle der Containerluftproben nicht gegeben ist. RW II stellt einen Konzentrationswert dar, bei dem unverzügliches Handeln geboten ist, da bei dieser Konzentration, besonders für sensible Personen, bei Daueraufenthalt in den Räumen eine gesundheitliche Gefährdung gegeben sein kann^[89]. Für Toluol ist der RW II mit 3 mg/m^3 . 12 % der randomisierten Container überschritten diese Konzentration. Da die Beschreibung des Arbeitsplatzes Container nicht unbedingt den Umgang mit Gefahrstoffen einschließt, können die Richtwerte RW I und II relevant sein. Allerdings sind diese Werte nicht rechtsverbindlich. Für Dichlormethan wurden ebenfalls RW I und II festgelegt, und zwar mit $0,2 \text{ mg/m}^3$ und 2 mg/m^3 , die bei 12 bzw. 2 % der randomisierten Container überschritten wurden.

Nur eine vergleichsweise kleine Anzahl Container wies Konzentrationen von Tetrachlormethan auf. Dies waren 2 Container beziehungsweise 4 % der selektiven Proben mit Konzentrationen von $0,058$ und $0,096 \text{ mg/m}^3$ (keine Boxplot-Darstellung in Abbildung 6.3) und 11 Container (7 %) bei den zufälligen Proben. Davon wiesen bei den zufälligen Proben 50 % Konzentrationen zwischen $0,023$ und $0,13 \text{ mg/m}^3$ Tetrachlormethan auf, der Median lag bei $0,026 \text{ mg/m}^3$ und die maximale Konzentration betrug $1,92 \text{ mg/m}^3$. Alle ermittelten Konzentrationswerte lagen oberhalb von Werten, die in Innenstadt- und Industriegebieten gefunden wurden ($2,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ und $5,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)^[86].

Für Ethylbenzol wurden bei den randomisierten Proben prozentual weniger als halb so viele ($n=51$, entsprechend 34 %) positiv nachgewiesen als bei den selektiven Proben ($n = 43$, entsprechend 81 %), und die Maximalkonzentration war bei den selektiven Containern mit $46,6 \text{ mg/m}^3$ deutlich höher als bei den zufälligen Containern ($5,12 \text{ mg/m}^3$). Die mittlere Konzentrationsverteilung war dabei jedoch bei den selektiven ähnlich (50 % zwischen $0,086$ und $0,35 \text{ mg/m}^3$, Median $0,18 \text{ mg/m}^3$) wie bei den randomisierten (50 % zwischen $0,079$ und $0,42 \text{ mg/m}^3$, Median $0,19 \text{ mg/m}^3$). Damit lagen mindestens 75 % der in den Containern ermittelten Konzentrationen deutlich oberhalb von Luftwerten aus Industriegebieten, die von Ras et al. ermittelt wurden ($65,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$)^[86].

Die mit 1,2-Dichlorpropan belasteten Container waren bei den randomisierten anteilig weniger (11 %) als bei den selektiven (21 %). Auch die Konzentrationsbereiche bei diesen Containern unterschieden sich stark. So lagen bei den selektiven Containern 75 % der Konzentrationen zwischen $0,042$ und $1,68 \text{ mg/m}^3$, die maximale Konzentration bei 179 mg/m^3 und bei den zufälligen 75 % der Konzentrationen zwischen $0,014$ und $0,047 \text{ mg/m}^3$, die maximale Konzentration betrug $2,35 \text{ mg/m}^3$. Auch für 1,2-Dichlorpropan lagen die in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen oberhalb der von Ras et al. in Industriegebieten ermittelten von $0,6 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ^[86].

Für Iodmethan und Trichlornitromethan sind nur vereinzelte Container mit positiven Werten aufgetreten, daher sind in den Abbildungen 6.3 und 6.4 keine Boxplot-Darstellungen für diese beiden Substanzen enthalten. Bei den randomisierten Proben handelte es sich um nur eine, die eine Konzentration von 0,024 mg/m³ Iodmethan aufwies, und bei den selektiven Containern um eine Probe mit einer Konzentration von 0,041 mg/m³ Iodmethan. Trichlornitromethan wurde nur bei den selektiven Containern in zwei Proben nachgewiesen, und zwar mit Konzentrationen von 0,082 und 0,21 mg/m³.

Die gesamte und anteilige Anzahl der mit Phosphorwasserstoff kontaminierten, randomisierten Proben war viel geringer (3 Container, entsprechend 2 %) als bei den selektiven Proben (9 Container, entsprechend 17%). Dies ist sicherlich darauf zurückzuführen, dass bei den randomisierten Containern nicht gezielt nach Phosphorwasserstoffbelastungen gesucht wurde. Alle ermittelten Konzentrationen der drei positiven, randomisierten Proben lagen mit 0,008 mg/m³, 0,007 mg/m³ und 0,010 mg/m³ dabei auch beim bzw. unterhalb des Grenzwertes (Tabelle 6.3, Probennummern 38, 54 und 57). Bei den selektiven Containern lagen die Konzentrationen zwischen 0,051 mg/m³ und 9,73 mg/m³. Diese Proben sollen im folgenden Abschnitt 6.6.2 genauer betrachtet und diskutiert werden.

Zusammenfassend ergeben sich für die zu Beginn aufgeworfenen Fragen zur Gesamtbelastung aus den Ergebnissen der untersuchten Container folgende Anhaltspunkte: Anhand der randomisierten Proben zeichnet sich ab, dass Toluol, Ethylbenzol und Dichlormethan häufiger vorkommen als andere Substanzen und Iodmethan und Trichlornitromethan seltener auftreten. Auch Phosphorwasserstoff kommt weniger häufig vor, wenn die Gesamtheit der zufälligen Container betrachtet wird, bei Selektion nach verdächtigen Containern finden sich jedoch viele Container, die mit hohen Phosphorwasserstoffkonzentrationen belastet sind. Für 1,2-Dichlor-ethan und Benzol wurden die Grenzwerte am häufigsten überschritten, und zwar sowohl bei selektiven als auch bei zufällig ausgewählten Proben. Grenzwerte wurden außerdem für Brommethan, Schwefelkohlenstoff und Toluol überschritten. Die meisten Substanzen zeigten sehr große Konzentrationsbereiche, von nicht nachweisbar bis in den mehrstelligen mg/m³-Bereich. Insgesamt waren 15 % der zufälligen Proben hinsichtlich Grenzwertüberschreitungen so belastet, dass sie ein Risiko am Arbeitsplatz Container darstellten, wobei auch multiple Grenzwert-überschreitungen vorkamen. Bei den selektiven Containern waren 45 % über Grenzwert belastet gleichfalls mit teilweise Grenzwertüberschreitungen durch mehrere Substanzen.

6.6.2 Mit Phosphorwasserstoff belastete Container

Alle selektiven Container, die mit Phosphorwasserstoff belastet waren, hatten Lebensmittel geladen, und es war auch jeweils der Grenzwert von $0,014 \text{ mg/m}^3$ überschritten. Dabei reichten die Konzentrationen von $0,051$ bis $9,73 \text{ mg/m}^3$. Bei den randomisierten Containern waren 2 von 3 Containern, die mit Phosphorwasserstoff belastet waren, Lebensmittelcontainer, und der dritte Container hatte Elektronikartikel geladen. Wie bereits im vorigen Kapitel 6.6.1 beschrieben, kamen bei den randomisierten Containern Konzentrationen am bzw. unterhalb des Grenzwertes vor. In Abbildung 6.5 sind die einzelnen Ergebnisse der Phosphorwasserstoffkonzentrationen für die belasteten Container aufgeführt. Dabei sind den einzelnen Proben die konkreten Warenbezeichnungen zugeordnet. Für zwei Proben war keine konkretere Bezeichnung angegeben, so dass sie mit „Lebensmittel“ bezeichnet wurden.

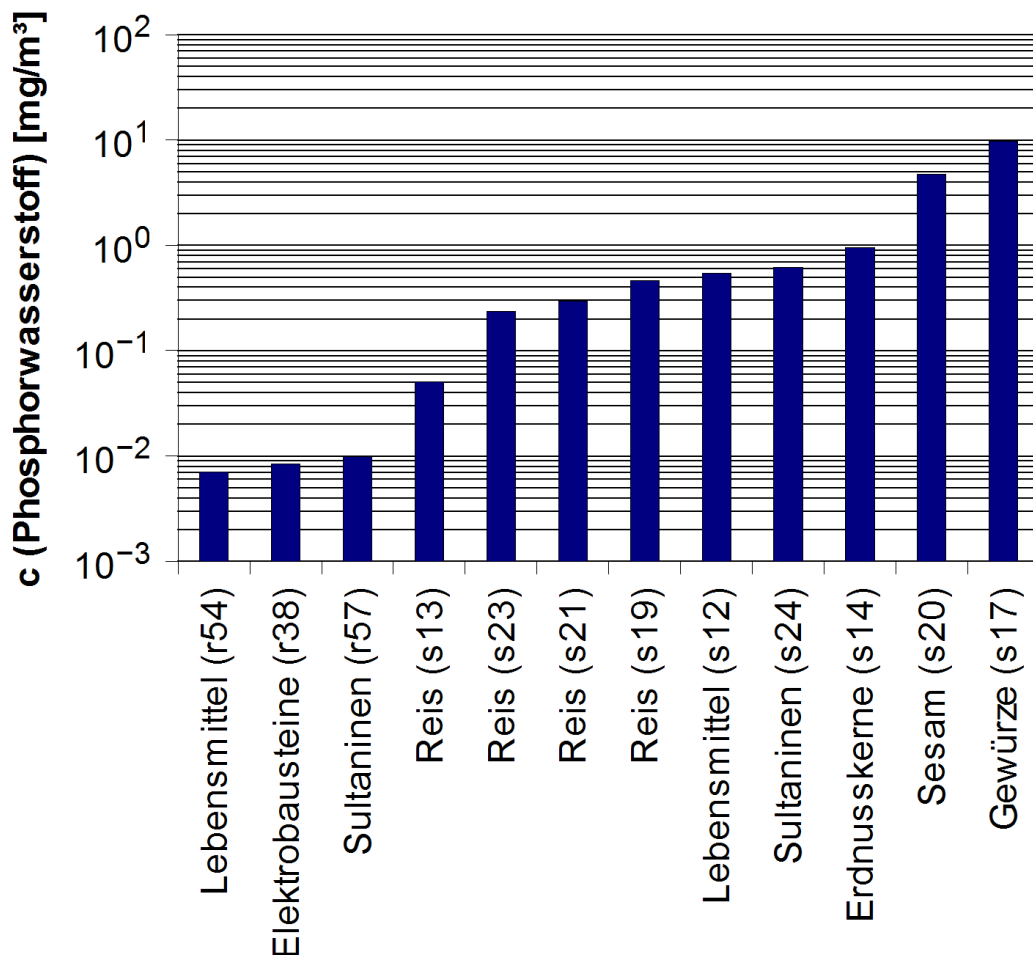


Abbildung 6.5: Phosphorwasserstoffkonzentrationen in belasteten Containern, Probennummern jeweils in Klammern (s=selektiv, siehe Tabelle 6.2; r=randomisiert, siehe Tabelle 6.3)

Bei den folgenden mit Phosphorwasserstoff belasteten Containern wurden verklebte Druckausgleichsschlitze registriert: s23, s21, s19, s17 und s13. Warnlabel waren bei fünf der Container vorhanden, und zwar ebenfalls bei s23, s21, s17 und s13 sowie bei s20. Bei aktiven Begasungen mit Phosphorwasserstoff werden Konzentrationen von etwa $5,5 \text{ g/m}^3$ angewendet^[10]. Die in den untersuchten Containern gefundenen Konzentrationen lagen deutlich unter diesen Werten. Dies kann an länger zurückliegendem Begasungsbeginn, zum Beispiel vor einem mehrwöchigen Seetransport, liegen, bei dem die eingesetzten Phosphide erschöpft und die Konzentrationen abgesunken sind. Es ist aber auch möglich, dass die Konzentrationen durch nachträgliche Emissionen aus den zuvor begasten Waren entstanden sind. Einzelne Untersuchungen zum Emissionsverhalten verschiedener Lebensmittel nach der Begasung mit Phosphorwasserstoff werden in Kapitel 8 dargestellt.

Abbildung 6.6 soll einen Eindruck darüber vermitteln, ob eine Belastung von Phosphorwasserstoff mit weiteren Schadstoffbelastungen einhergeht. Die Proben sind von oben nach unten mit steigender Phosphorwasserstoffkonzentration (rote Spalte) aufgetragen. Die übrigen Substanzen sind in den Spalten rechts daneben aufgeführt, wobei graue Felder unterschrittene Nachweis- und Bestimmungsgrenzen markieren und gelbe Felder den Nachweis der betreffenden Substanz hervorheben, wobei die Konzentration als Wert in mg/m^3 eingetragen ist. Trichlornitromethan ist nicht aufgeführt, da keine der Proben damit belastet war.

Probe	PH ₃	BrMe	IMe	DCM	CS ₂	DCE	Benz	CCl ₄	DCP	Tol	EB
54r	0,007	0,008		0,011	0,035					0,43	
38r	0,008	0,008		0,011			0,013			1,14	
57r	0,01	0,024	0,024	0,032		0,033	0,026	0,032	0,019	0,073	
13s	0,051				0,038	1,30	8,55			16,2	0,14
23s	0,24					0,086	0,059			0,76	0,12
21s	0,30		0,041			0,025				0,22	0,20
19s	0,46									2,31	
12s	0,54									0,22	
24s	0,62									0,12	
14s	0,95						0,036			0,86	
20s	4,74									4,60	
17s	9,73			0,032	0,044	0,22	0,16	0,096	0,14	0,66	0,60

Abbildung 6.6: Darstellung der Ergebnisse der Zielsubstanzen in mg/m³ in Proben mit Phosphorwasserstoff; Probennummern s=selektiv, Tabelle 6.2; r=randomisiert, Tabelle 6.3.

Die Belastung mit verschiedenen anderen Zielsubstanzen scheint mit steigender Phosphorwasserstoffkonzentration abzunehmen, da in den mit 0,007 bis 0,30 mg/m³ Phosphorwasserstoff 4-8 weiteren Zielsubstanzen gefunden wurden und bei den Proben mit Phosphorwasserstoffkonzentrationen von 0,46 bis 4,74 mg/m³ nur Toluol (Tol) bzw. in einem Fall Toluol und Benzol (Benz) gemessen wurde. Allerdings ist die Probe mit der höchsten Phosphorwasserstoffkonzentration wieder mit acht weiteren Zielsubstanzen belastet. Es ist auch zu berücksichtigen, dass die Proben mit den drei kleinsten Phosphorwasserstoffkonzentrationen zu den randomisierten Proben gehörten, die mit der nach Abschnitt 4.2.5 modifizierten Methode gemessen wurde, die für die Substanzen Brommethan (BrMe), Iodmethan (IMe), Dichlormethan (DCM), Benzol, Tetrachlormethan (CCl₄) und Toluol etwas empfindlicher war als die ursprüngliche Methode, die für die selektiven Proben eingesetzt wurde (siehe auch Abschnitt 5.6). Daher würden die Messwerte für Brommethan und Iodmethan bei den Proben 54r, 38r und 37r wegfallen, genauso wie die Werte von Dichlormethan bei den Proben 54r und 38r und der Wert für Benzol bei Probe 38r, wenn mit der gleichen Methode wie bei den selektiven Proben gemessen worden wäre. Die Zahlen für diese Werte sind in Abbildung 6.6 in grüner Schrift gehalten. Eine Tendenz für zu- oder abnehmende Belastung mit anderen Zielsubstanzen bei steigender Konzentration von Phosphorwasserstoff kann daher aus den Ergebnissen nicht entnommen werden.

Auffällig sind die mehrfachen Belastung bei 3 von 4 Reiscontainern (13s, 23s und 21s) und des Gewürze transportierenden Containers (17s) mit 4-8 Substanzen neben Phosphorwasserstoff. Bei den Containern 13s und 23s und 17s war dabei der Grenzwert für 1,2-Dichlorethan (DCE) überschritten, bei 13s mit 1,30 mg/m³ in erheblichem Maße, wobei bei dieser Probe auch der Grenzwert für Benzol mit 8,55 mg/m³ stark überschritten wurde. Toluol war in allen mit Phosphorwasserstoff belasteten Containern enthalten, wobei sich die Konzentrationsverteilung aber nicht von der durchschnittlichen Verteilung bei den selektiven Lebensmittelcontainern abhob, wie durch die Boxplots im Diagramm von Abbildung 6.7 dargestellt ist. Die Lebensmittelcontainer, die nicht mit Phosphorwasserstoff belastet waren, wiesen höhere Minimalkonzentrationen und geringere Maximalkonzentrationen an Toluol auf, lagen aber innerhalb des gleichen Konzentrationsbereiches wie die übrigen Lebensmittelcontainer. Insgesamt waren die Toluolkonzentrationen bei den Lebensmittel transportierenden, selektiven Proben geringer als in allen selektiven Containern zusammen, wie ebenfalls aus Abbildung 6.7 hervorgeht.

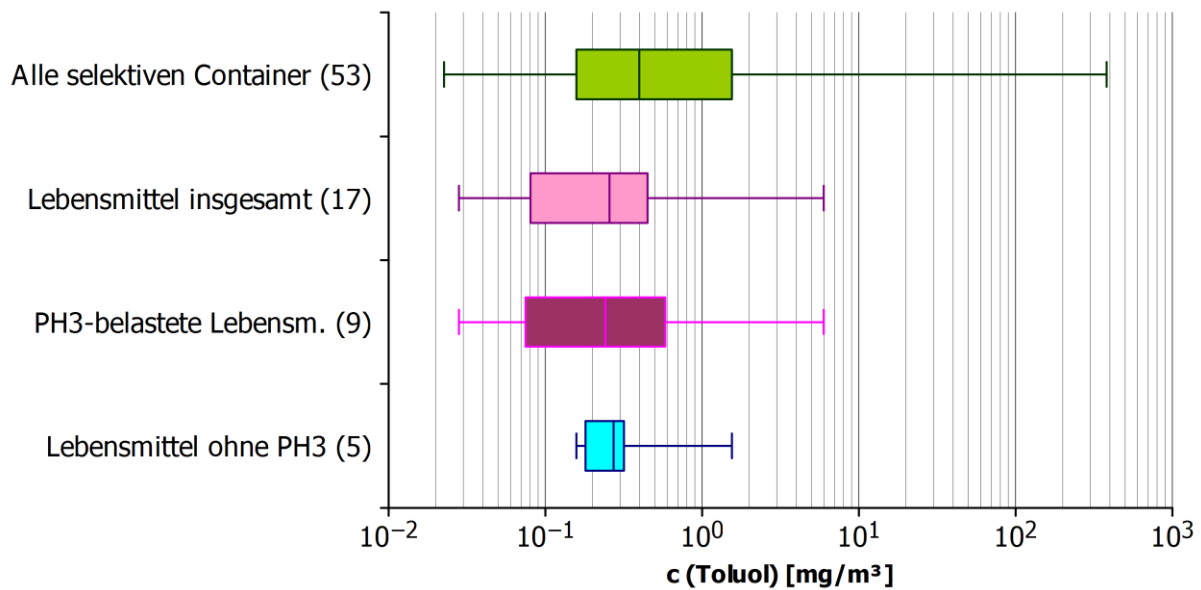


Abbildung 6.7: Vergleich der Konzentrationsverteilung von Toluol in selektiven Containerluftproben (Anzahl betreffender Proben in Klammern).

Für die zu Beginn von Kapitel 6.6 gestellten Fragen zur Phosphorwasserstoffbelastung ergaben sich folgende Hinweise aus den hier dargestellten Ergebnissen: Wenn eine Phosphorwasserstoffbelastung vorliegt, wird häufig auch der Grenzwert von 0,014 mg/m³ gemäß TRGS 512 Begasung überschritten und es werden Konzentrationen bis fast in den zweistelligen mg/m³-Bereich hinein festgestellt. Phosphorwasserstoff wurde fast ausschließlich in Lebensmittel transportierenden Containern gefunden, lediglich ein Container mit Elektroartikeln wies eine Phosphorwasserstoffkonzentration von 0,008 mg/m³ auf. Ein Hinweis auf einen Zusammenhang mit einer der anderen Zielsubstanzen im Sinne einer Co-Belastung geht aus den Ergebnissen nicht hervor.

6.6.3 Korrelationen der Schadstoffbelastung mit Warengruppen

In diesem Teil der Arbeit soll betrachtet werden, ob sich Unterschiede in den Schadstoffbelastungen für Container verschiedener Warengruppen abzeichnen. Dazu werden die Ergebnisse der randomisierten Container herangezogen, da diese eine zufällige Stichprobe von Containern repräsentieren. Zu jeder Warengruppe wurde eine Übersicht darüber erstellt, welche Substanzen mit welcher Häufigkeit gefunden wurden (Abbildungen 6.8A bis 6.18A). Daneben wurde jeweils anhand von Konzentrationsprofilen dargestellt, in welchem Rahmen sich die Schadstoffbelastungen der Container in der jeweiligen Warengruppe bewegen (Abbildungen 6.8B bis 6.18B). Die am häufigsten vertretenen Warengruppen waren Baumaterialien, Chemikalien, Elektroartikel, Fahrzeuge und Fahrzeugteile, Lebensmittel, Möbel und Haushaltsgegenstände, Naturprodukte, Sammelgut, Schuhe, Textilien. Waren, die keiner der genannten Gruppe zugeordnet werden konnten, wurden als Andere Waren bezeichnet und zusammengefasst. Aufgrund der relativ kleinen Anzahl an Containern insgesamt (150) und in den verschiedenen Gruppen (4 bis 30 Container je Warengruppe) sind die daraus zu ziehenden Schlüsse als vorläufig zu verstehen und sollen eine Basis für zukünftige Untersuchungen schaffen.

Die Gruppe der anderen Waren umfasste 15 Container, deren Belastung in Abbildung 6.8 graphisch dargestellt ist. Sieben der 12 Zielsubstanzen wurden in den Proben dieser Gruppe gefunden. Eine Grenzwertüberschreitung lag dabei bei einem Container für 1,2-Dichlorethan mit $0,29 \text{ mg/m}^3$ vor. Die höchste Konzentration wies Ethylbenzol bei einem Container mit $5,12 \text{ mg/m}^3$ auf.

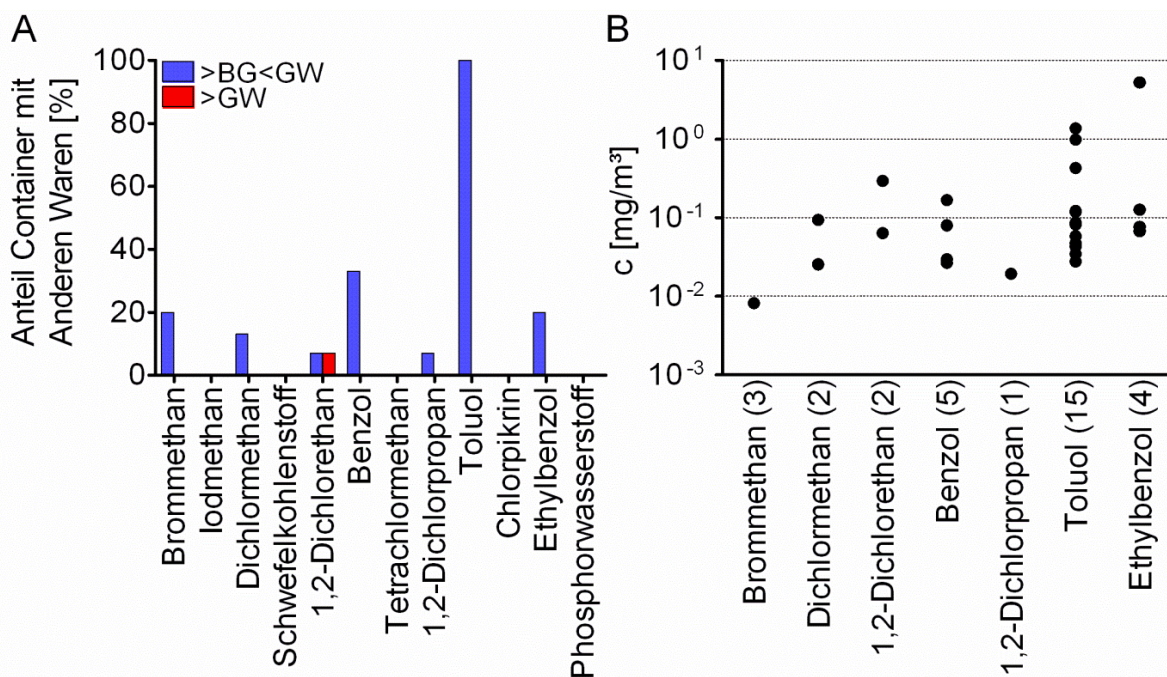


Abbildung 6.8: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit anderen Waren.

Sieben der untersuchten Container waren mit Baumaterialien beladen, womit diese nach den Schuhen die kleinste Warengruppe darstellten. Zu den Baumaterialien wurden unter Anderem Fliesen und Schrauben gerechnet. Abbildung 6.9 zeigt die Ergebnisse für diese Container. Nur fünf der untersuchten Substanzen wurden in den entsprechenden Proben nachgewiesen. In keiner anderen Warengruppe außer den Chemikalien wurden so wenige der Zielsubstanzen gefunden. Eine der Proben wies eine 1,2-Dichlorethan-Konzentration von 0,086 mg/m³ knapp oberhalb des Grenzwertes von 0,082 mg/m³ auf. Die anderen Substanzen zeigten maximale Konzentrationen von 0,079 (Brommethan), 0,011 (Dichlormethan), 0,073 (Schwefelkohlenstoff) und 2,30 mg/m³ (Toluol) auf (Abbildung 6.9B).

Da die Auswirkung von Baustoffemissionen auf die Gesundheit das öffentliche Bewusstsein erreicht hat, werden mittlerweile hohe Anforderungen an die Schadstofffreiheit gestellt. Dies könnte eine Erklärung für die geringere Belastung in dieser Gruppe gegenüber einigen anderen Warengruppen erklären. Da viel Baustoffe auf Holzpaletten transportiert werden, die gemäß ISPM 15 gegen die Verbreitung von Schad- und Fremdorganismen behandelt werden müssen, ist eine Belastung mit Begasungsmitteln in Frachtcontainern dieser Warengruppe jedoch nicht auszuschließen.

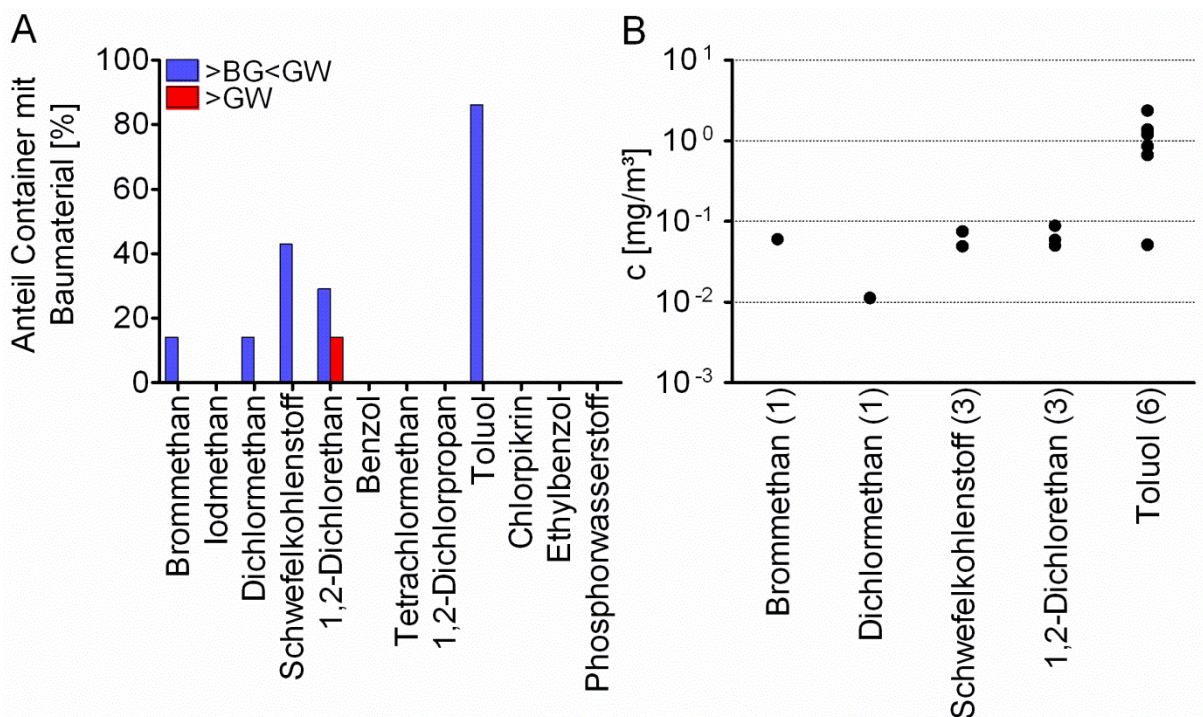


Abbildung 6.9: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Baumaterialien (n=7).

Unter der Warengruppe Chemikalien sind neben Chemikalien auch Grund- und Rohstoffe, wie zum Beispiel Kunststoffgranulat, für die verarbeitende Industrie zusammengefasst. 10 Container wurden dieser Gruppe zugeordnet. In Abbildung 6.10 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Hier sind, wie bei den Baumaterialien, nur fünf der 12 Zielsubstanzen nachgewiesen worden. Davon war bei keiner Substanz der zugrunde gelegte Grenzwert überschritten (Abb. 6.10A). Die Substanzen Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und Benzol wiesen maximale Konzentrationen von 0,042 mg/m³, 0,058 mg/m³ und 0,036 mg/m³ auf, Toluol und Ethylbenzol Konzentrationen von 0,98 mg/m³ beziehungsweise 2,18 mg/m³ (siehe Abb. 6.10B).

Chemikalien zählen zum einen nicht zu den verderblichen Waren, die vor Befall mit Schadorganismen geschützt werden müssen und sind zum anderen aufgrund von Anforderungen an ihre Reinheit meist in Gebinden verpackt, die selbst keine Substanzen an ihren Inhalt abgeben. Auch die Abgabe von Chemikalien an die Containerluft ist aufgrund strenger Regularien zum Transport unwahrscheinlich. Aus den genannten Gründen ist auch die vergleichsweise geringe Belastung der Container mit Schadstoffen nachvollziehbar. Jedoch ist auch hier, wie bei den Baumaterialien, mit der Verwendung von Holzpaletten zu rechnen, so dass eine Belastung mit Begasungsmitteln möglich sein kann.

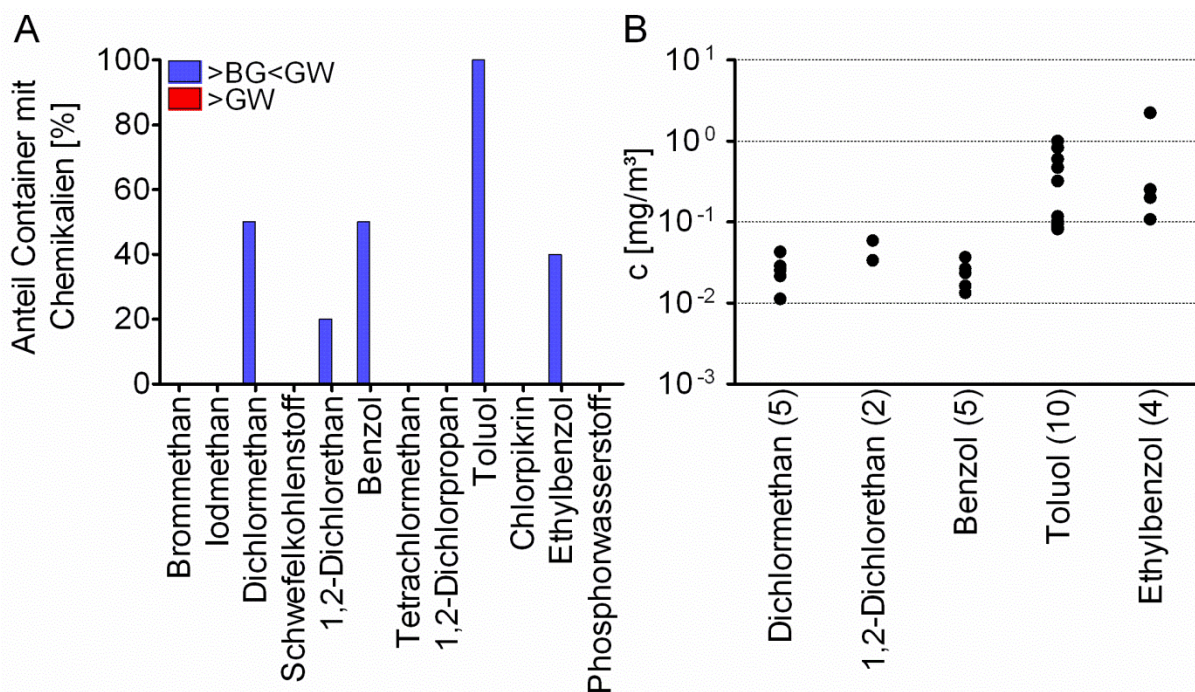


Abbildung 6.10: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Chemikalien (n=10).

Elektroartikel, darunter fielen Geräte wie Fernseher und Netzteile, wurden von acht der beprobten Container transportiert. In Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse für diese Container dargestellt. Sechs der Zielsubstanzen konnten in diesen Containern nachgewiesen werden, wobei keiner der zugrunde gelegten Grenzwerte überschritten wurde (Abbildung 6.11A). Zwei Container wiesen Konzentrationen von je $0,008 \text{ mg/m}^3$ Brommethan auf und einer eine Phosphorwasserstoffkonzentration von $0,008 \text{ mg/m}^3$. Maximale Konzentrationen lagen bei $0,90 \text{ mg/m}^3$ Dichlormethan, $0,039 \text{ mg/m}^3$ Benzol, $1,80 \text{ mg/m}^3$ Toluol und $1,15 \text{ mg/m}^3$ Ethylbenzol.

Bei den Elektroartikeln wurde neben den Lebensmitteln als einzige ein Container mit Phosphorwasserstoffbelastung ermittelt. Die Konzentration lag mit $0,008 \text{ mg/m}^3$ unterhalb des Grenzwertes. Die Warenbezeichnung des Containerinhaltes lautete Elektrobausteine. Phosphorwasserstoff wird in der Elektrotechnik bei der Dotierung von Halbleitern eingesetzt. Chughtai et al. haben bei der Untersuchung von Halbleitern Emissionen von Phosphorwasserstoff nachgewiesen^[91]. Dabei traten Konzentrationen von $1,1 \text{ ng/mL}$, entsprechend $1,1 \text{ mg/m}^3$ auf, wobei es sich allerdings um Luft aus einem Beutel handelte, der die Halbleiterplatten enthielt, so dass die ermittelten Konzentrationen unter nicht definierten Bedingungen entstanden. Dennoch ist dies ein Hinweis darauf, dass auch in einem Container, der Halbleiterbauteile transportiert, erhöhte Konzentrationen an Phosphorwasserstoff entstehen könnten. Ob im vorliegenden Falle die transportierten Elektrobausteine solche Halbleiterelemente enthielten ist jedoch nicht bekannt.

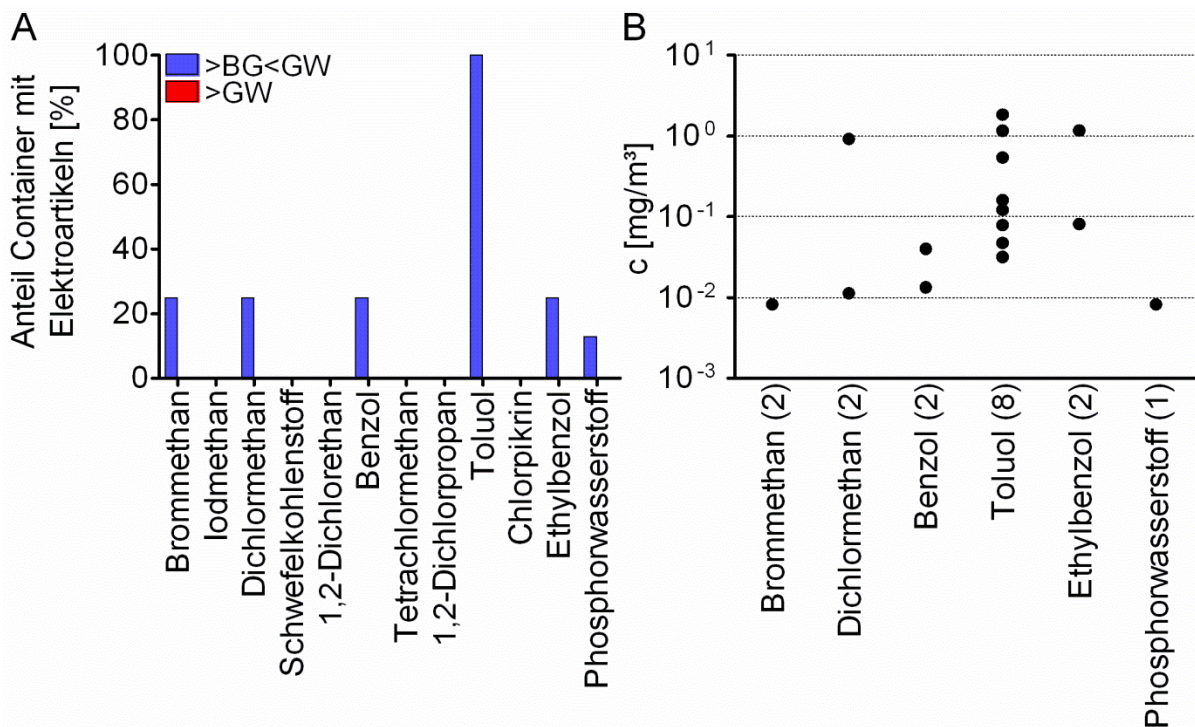


Abbildung 6.11: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Elektroartikeln (n=8).

Unter die Gruppe Fahrzeuge/Teile fielen alle motorisierten und nicht motorisierten Fahrzeuge und deren Bauteile sowie auch Reifen. In Abbildung 6.12 wird die Schadstoffbelastung für die 12 Container dargestellt, die Waren aus dieser Gruppe transportierten. Neun der zwölf Zielsubstanzen wurden nachgewiesen, wobei mit $0,49 \text{ mg/m}^3$ einmal für 1,2-Dichlorethan und mit $0,78 \text{ mg/m}^3$, $1,20 \text{ mg/m}^3$ und $3,90 \text{ mg/m}^3$ dreimal für Benzol die Grenzwerte überschritten wurden. Die maximalen Konzentrationen lagen für die übrigen Substanzen bei $0,063 \text{ mg/m}^3$ (Brommethan), $0,042 \text{ mg/m}^3$ (Dichlormethan), $0,98 \text{ mg/m}^3$ (Schwefelkohlenstoff), $1,92 \text{ mg/m}^3$ (Tetrachlormethan), $0,042 \text{ mg/m}^3$ (1,2-Dichlorpropan), $30,6 \text{ mg/m}^3$ (Toluol), und $1,41 \text{ mg/m}^3$ (Ethylbenzol).

Die höhere Belastung der Container beim Transport von Fahrzeugen und Fahrzeugteilen mit Industriechemikalien kann auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. So enthalten motorisierte Fahrzeuge möglicherweise selbst noch Kraftstoff, der in kleinen Mengen an die Containeratmosphäre abgegeben wird. Schmiermittel, Kunststoffe oder Reifenmaterialien sind weitere potentielle Schadstoffquellen für die Containerluft.

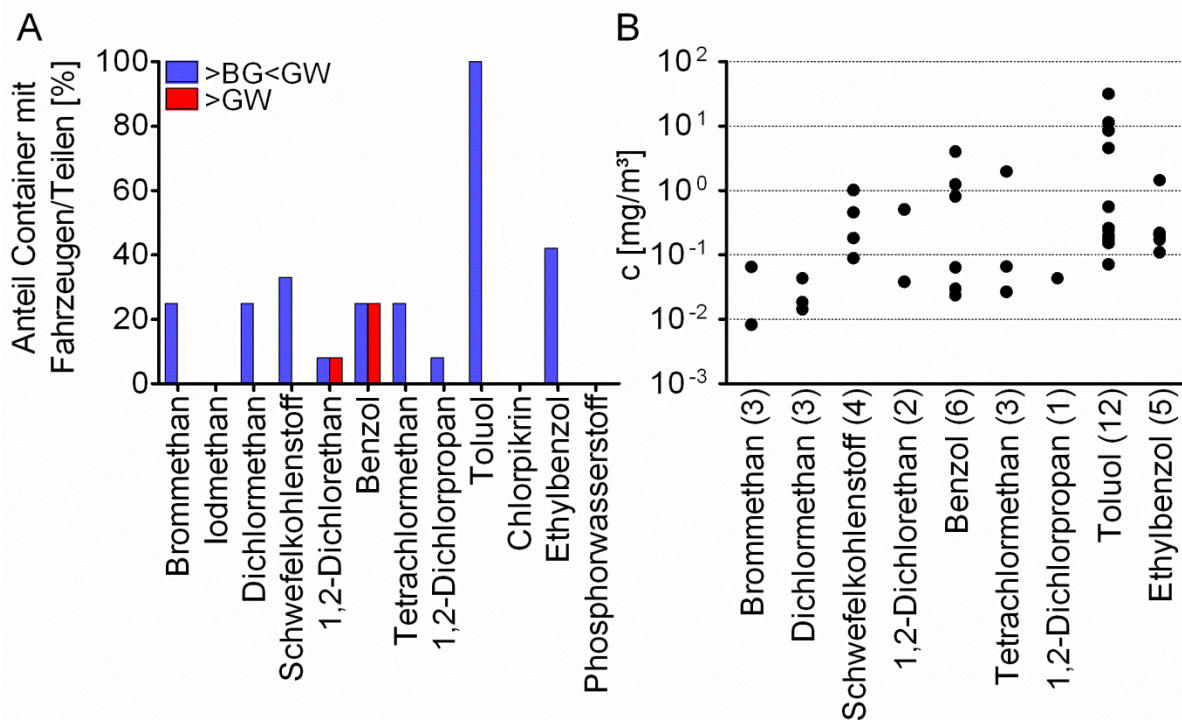


Abbildung 6.12: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Fahrzeugen und Fahrzeugteilen (n=12).

Lebensmittel wurden von 19 der zufällig untersuchten Container transportiert. In Abbildung 6.13 ist das Ergebnis für diese Warengruppe dargestellt. In der Gruppe der Lebensmittelcontainer wurden alle Zielsubstanzen außer Trichlornitromethan gefunden. In keiner anderen Warengruppe wurden so viele verschiedene Substanzen gefunden. In dieser Gruppe ist als einzige mit $4,35 \text{ mg/m}^3$ der Grenzwert von Brommethan bei einem Container überschritten worden. Weitere Grenzwerte wurden nicht überschritten (Abb. 6.13A). Es traten maximale Konzentrationen von $0,024 \text{ mg/m}^3$ (Iodmethan), $0,81 \text{ mg/m}^3$ (Dichlormethan), $0,038 \text{ mg/m}^3$ (Schwefelkohlenstoff), $0,058 \text{ mg/m}^3$ (1,2-Dichlorethan), $0,13 \text{ mg/m}^3$ (Benzol), $0,032 \text{ mg/m}^3$ (Tetrachlormethan), $0,019 \text{ mg/m}^3$ (1,2-Dichlorpropan), $0,51 \text{ mg/m}^3$ (Toluol) sowie $0,35 \text{ mg/m}^3$ (Ethylbenzol) und $0,010 \text{ mg/m}^3$ (Phosphorwasserstoff) auf. Die Toluolkonzentrationen sind damit im Vergleich zu anderen Warengruppen geringer.

Lebensmittel gehören einerseits zu den Waren, die strengen Grenzwerten für Schadstoffe unterliegen, und andererseits zu den Waren, die besonders anfällig für Verderb durch Befall mit Schadorganismen sind. Die im Vergleich zu anderen Warengruppe niedrigeren Konzentrationen der meisten Industriechemikalien in der Containerluft ist daher nachvollziehbar, genauso wie das Vorkommen von Begasungsmitteln. Dass in dieser Warengruppe die meisten Substanzen gefunden wurden, steht jedoch im Widerspruch zu den erwähnten Überlegungen.

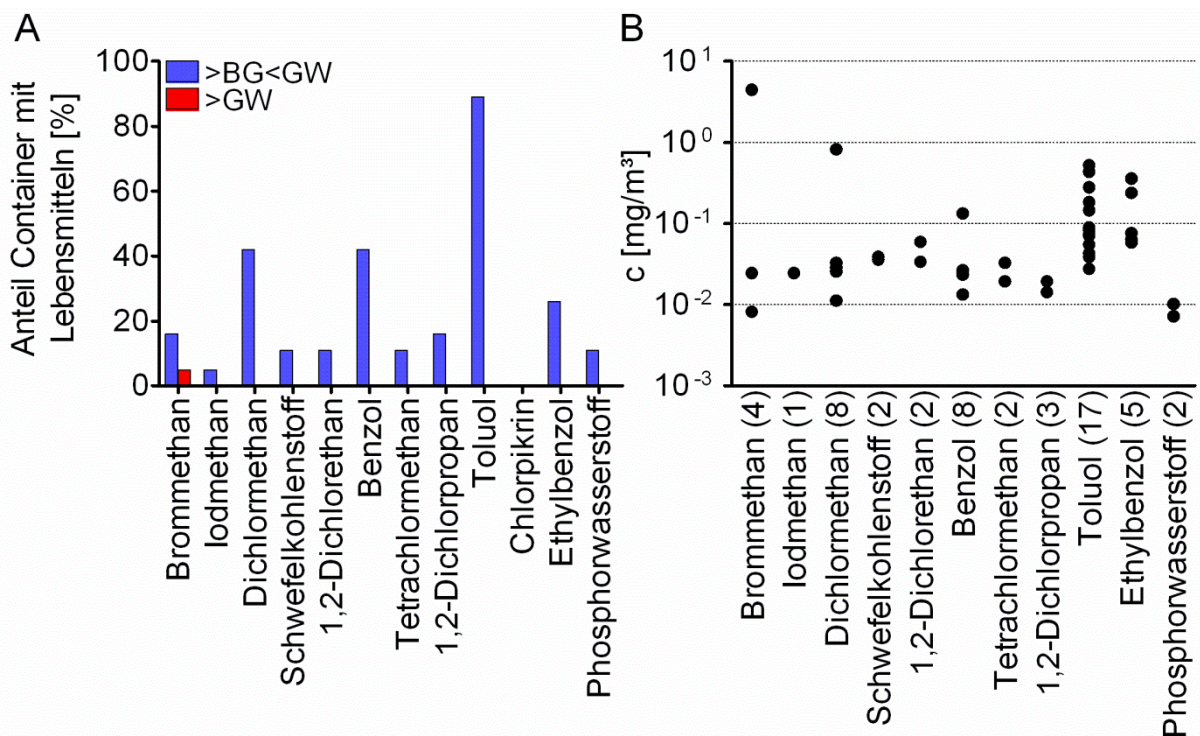


Abbildung 6.13: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Lebensmitteln (n=19).

Die Möbel und Haushaltsgegenstände transportierenden Container bildeten die größte Gruppe bei Sortierung nach Warenart (n=30). Bei der Betrachtung der Ergebnisse für diese Container in Abbildung 6.14A fällt zunächst wieder die Überschreitung der zugrunde gelegten Grenzwerte für 1,2-Dichlorethan und Benzol bei jeweils sechs der Container auf. Insgesamt wurden 8 der zwölf Zielsubstanzen bei dieser Warengruppe nachgewiesen. Abbildung 6.14B stellt die Konzentrationsverteilung der Substanzen und Container dar, für die eine quantifizierbare Belastung ermittelt wurde. Für 1,2-Dichlorethan und Benzol wurden die Grenzwerte zum Teil stark überschritten, wobei Maxima von 6,82 und 22,6 mg/m³ auftraten. Für Dichlormethan, Toluol und Ethylbenzol traten ähnlich hohe Konzentrationen auf, und zwar mit bis zu 27,5 mg/m³, 23,8 mg/m³ und 2,47 mg/m³. Bei den übrigen Substanzen traten folgende Maxima auf: Brommethan 0,008 mg/m³, Schwefelkohlenstoff 0,75 mg/m³, 1,2-Dichlorpropan 0,18 mg/m³.

Möbel und Haushaltsgegenstände enthalten oft Kleber oder bestehen aus Kunststoffen. Daher sind das häufigere Vorkommen und das Auftreten höherer Konzentrationen von Industriechemikalien nicht überraschend. Begasungen von Möbeln oder Ziergegenständen, die aus natürlichen Materialien wie Holz gefertigt wurden wären denkbar. Welche Materialien die Gegenstände aus dieser Warengruppe enthielten, war meist nicht bekannt.

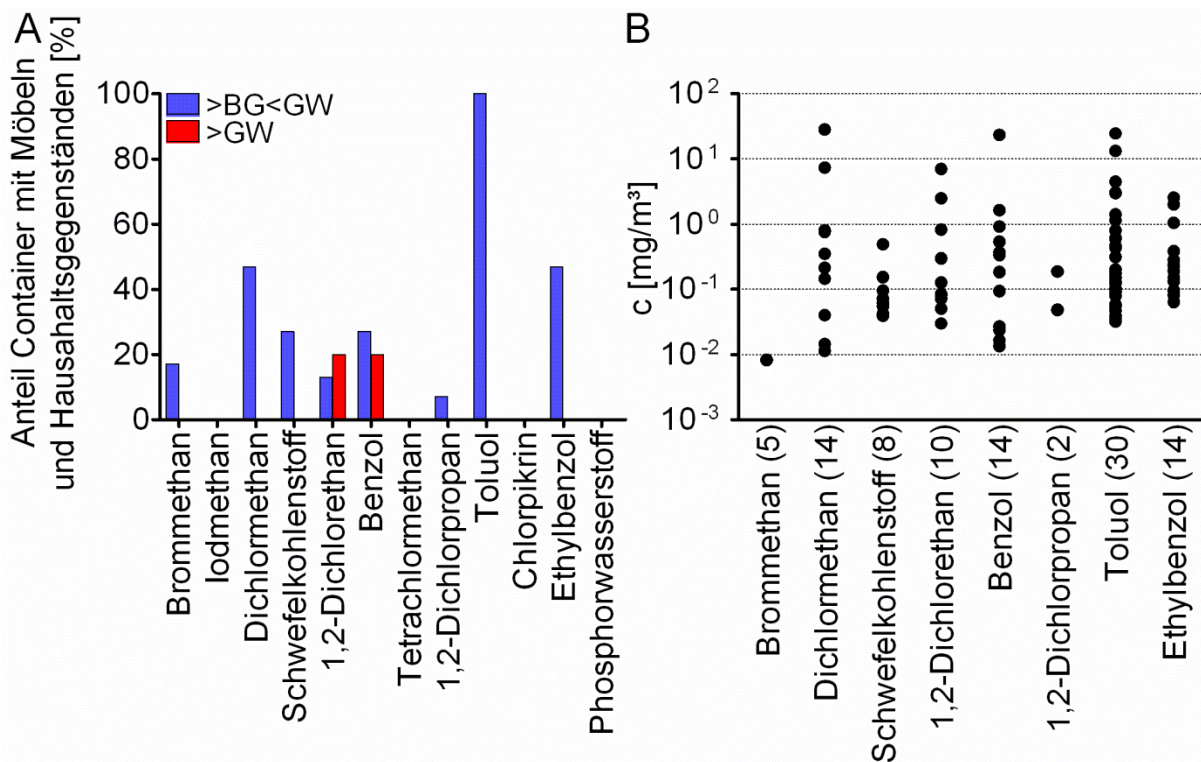


Abbildung 6.14: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Möbeln und Haushaltsgegenständen (n=30).

Naturprodukte, wie Holz oder Tabak waren von 10 der untersuchten Container geladen. Abbildung 6.15 stellt die Belastung dieser Container mit den Zielsubstanzen dar. Aus Abbildung 6.15A geht hervor, dass sieben der Zielsubstanzen gefunden wurden, jedoch kein Grenzwert überschritten wurde. Abbildung 6.15B zeigt, dass die aufgetretenen Konzentrationen im Vergleich zu anderen Warengruppen gering sind. Dies fällt besonders für Toluol auf, das hier eine maximale Konzentration von $0,20 \text{ mg/m}^3$ aufwies. Die ermittelten Maxima für die übrigen Substanzen waren bei Brommethan $0,008 \text{ mg/m}^3$, bei Dichlormethan $0,046 \text{ mg/m}^3$, bei 1,2-Dichlorethan $0,049 \text{ mg/m}^3$, bei Benzol $0,013 \text{ mg/m}^3$, bei 1,2-Dichlorpropan $0,014 \text{ mg/m}^3$ und bei Ethylbenzol $0,54 \text{ mg/m}^3$.

Die geringere Belastung mit Industriechemikalien bei Naturprodukten ist zu vermuten gewesen. Aufgrund der Empfindlichkeit natürlicher Materialien für den Befall mit Schadorganismen wären auch erhöhte Konzentrationen von Begasungsmitteln denkbar gewesen, diese wurden aber bei den vorliegenden Containern nicht, beziehungsweise nur in geringen Konzentrationen ermittelt ($0,008 \text{ mg/m}^3$ Brommethan bei 3 Containern).

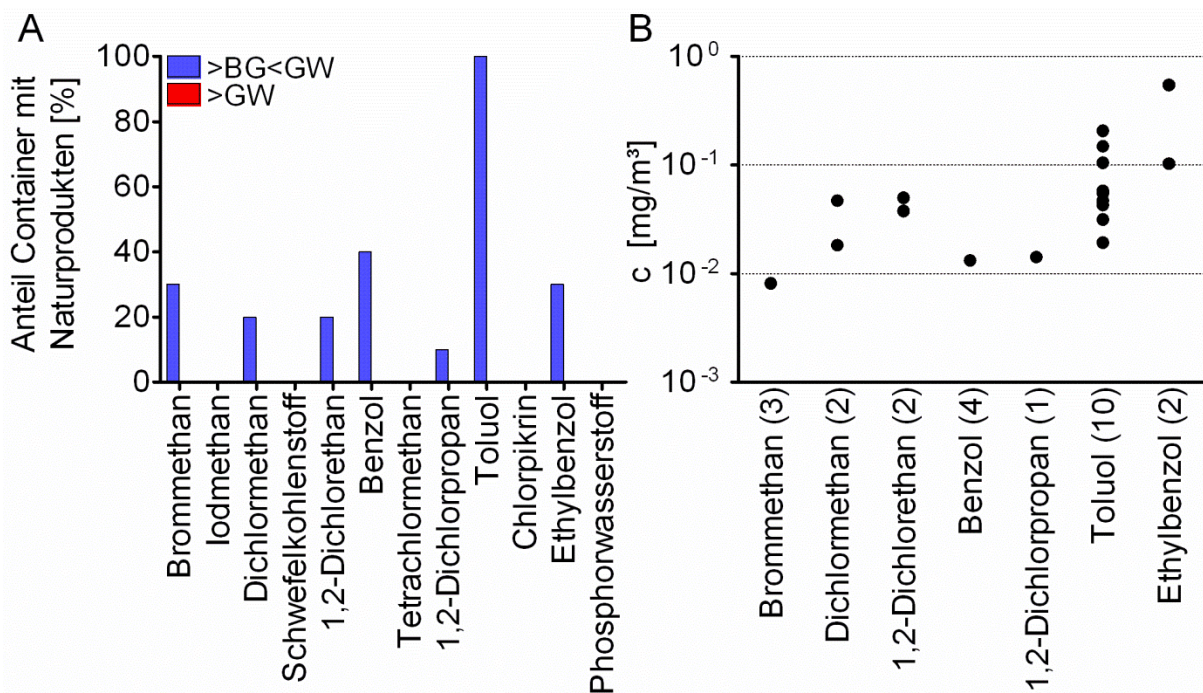


Abbildung 6.15: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Naturprodukten (n=10).

17 der untersuchten Container hatten Sammelgut geladen. Dabei handelte es sich um Container, die mehrere Partien verschiedenster Ware geladen hatten. Container mit Sammelgut sind häufig und sind an dieser Stelle nicht mit der Kategorie „andere Waren“ zu verwechseln. Abbildung 6.16A zeigt, dass neun der Zielsubstanzen in dieser Warengruppe gefunden wurden, wobei mit 0,12 und 14,3 mg/m³ 1,2-Dichlorethan und 0,36 und 0,42 mg/m³ Benzol die Grenzwerte in jeweils 2 Fällen überschritten wurden. 1,2-Dichlorethan stellte damit auch die Substanz mit der höchsten Konzentration in dieser Gruppe dar. Die maximalen Konzentrationen der übrigen Substanzen waren 1,52 (Brommethan), 2,72 (Dichlormethan), 1,08 (Schwefelkohlenstoff), 0,19 (Tetrachlormethan), 0,033 (1,2-Dichlorpropan), 9,12 (Toluol) sowie 0,84 mg/m³ (Ethylbenzol).

Da keine Informationen zu den genauen Warenbezeichnungen bei den Containern mit Sammelgut vorlagen und die Zusammenstellung der Waren komplex sein kann, lässt sich die Belastung der Container nicht auf Attribute der Waren zurückführen. Sowohl Industriechemikalien als auch Begasungsmittel wurden hier nachgewiesen.

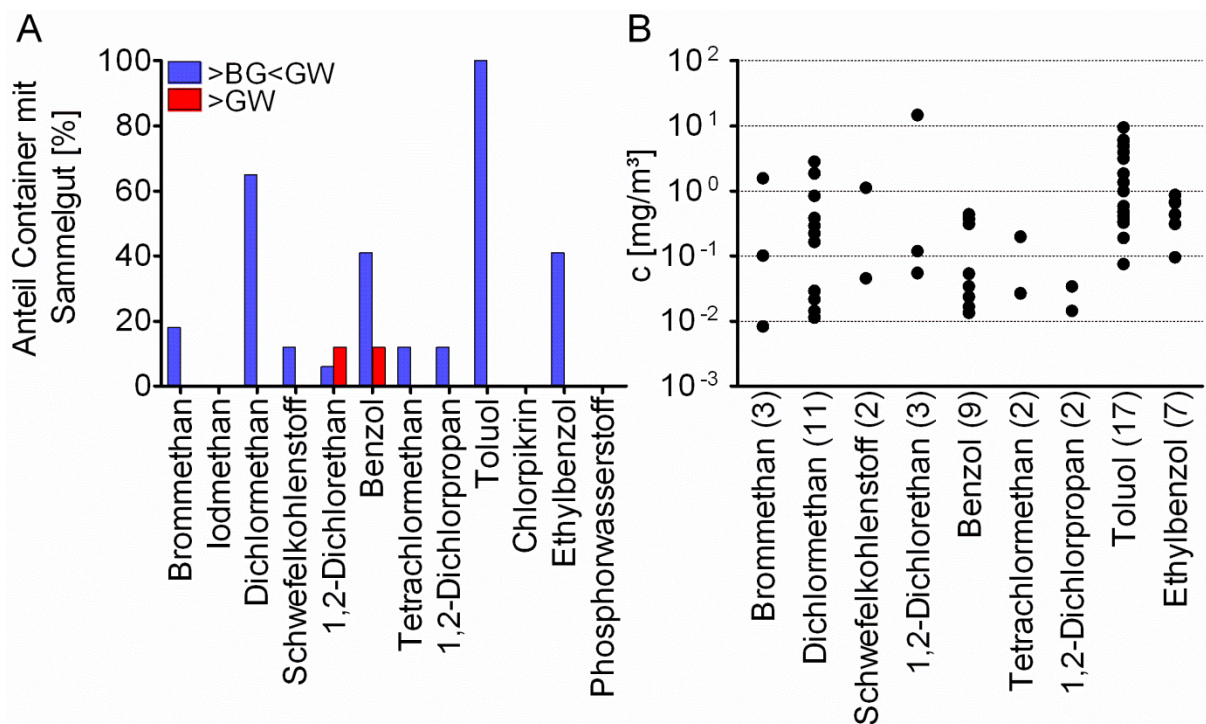


Abbildung 6.16: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Sammelgut (n=17).

Die kleinste Gruppe der randomisiert beprobten Container machten solche aus, die Schuhe geladen hatten (n=4). Aus Abbildung 6.17A geht hervor, dass sieben der Zielsubstanzen in den Proben präsent waren, wobei für 1,2-Dichlorethan und Benzol die Grenzwerte überschritten wurden. Im Falle von 1,2-Dichlorethan handelte es sich dabei mit etwa 4 und 29 mg/m³ um erhebliche Überschreitungen, wie die Konzentrationsverteilung in Abbildung 6.17B zeigt. Der Grenzwert von Benzol wurde mit 0,49 mg/m³ einmal überschritten. Außerdem traten in dieser Gruppe die beiden höchsten Toluolkonzentrationen auf (153 mg/m³ und 49,8 mg/m³), die bei den randomisierten Proben ermittelt wurden. Bei 1,2-Dichlorpropan fielen auch die randomisierten Proben mit den höchsten Konzentrationen (1,08 und 2,35 mg/m³) in die Gruppe der Schuhcontainer. Die übrigen Substanzen wurden mit maximalen Konzentrationen von 0,012 mg/m³ (Brommethan), 0,49 mg/m³ (Dichlormethan) und 0,45 mg/m³ (Tetrachlormethan) gefunden.

Bei der Produktion von Schuhen werden eine Reihe von Klebstoffen und Kunststoffen eingesetzt, die eine Emission von Schadstoffen verursachen können. Das könnte die starke Belastung der Container mit hohen Konzentrationen an Industriechemikalien erklären.

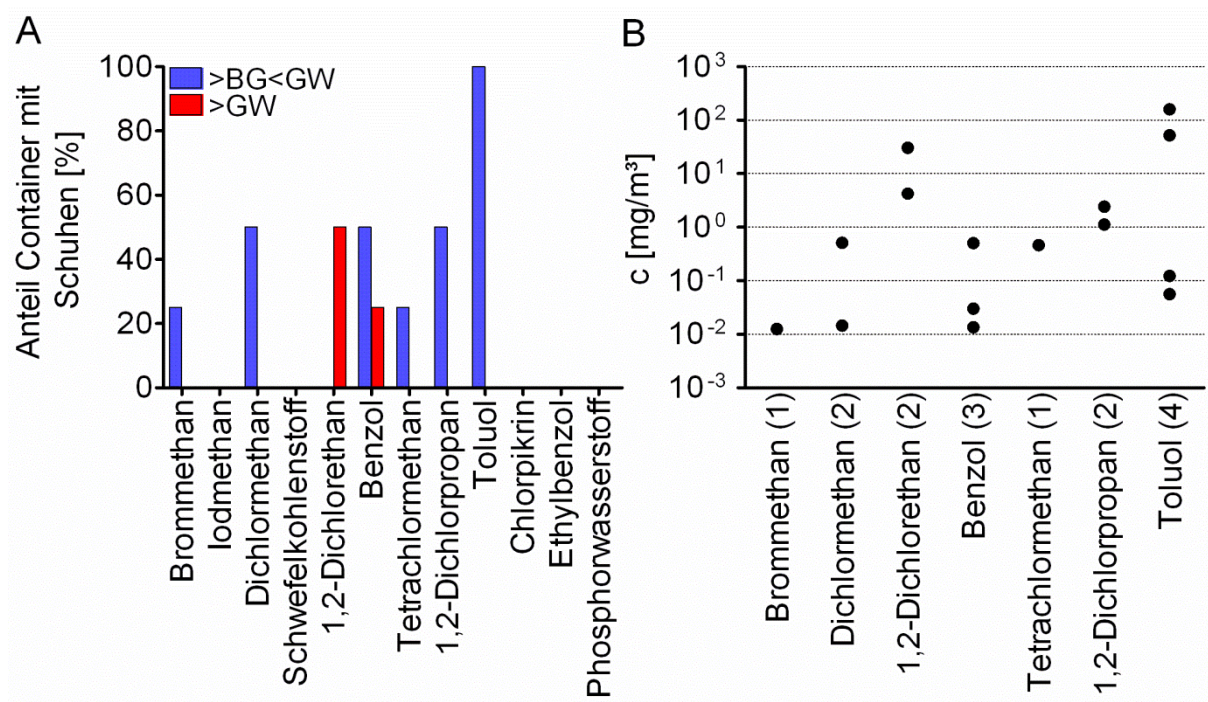


Abbildung 6.17: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Schuhen (n=4).

Insgesamt 18 der zufällig ausgewählten Container hatten Textilien geladen. Abbildung 6.18A zeigt, dass neun der Zielsubstanzen gefunden wurden und davon für Schwefelkohlenstoff, 1,2-Dichlorethan und Benzol die jeweiligen Grenzwerte mit 32,8, 0,26 und 0,39 mg/m³ bei je einem Container überschritten wurden. Damit wies Schwefelkohlenstoff nach Toluol (44,1 mg/m³) die zweithöchste Konzentration in der Gruppe auf. Bei den übrigen Substanzen waren 0,075 (Brommethan), 0,66 (Dichlormethan), 0,026 (Tetrachlormethan), 0,23 (1,2-Dichlorpropan) und 0,79 mg/m³ (Ethylbenzol) die Maximalkonzentrationen.

Textilien werden sowohl aus Kunst- als auch aus Naturfasern gefertigt. Außerdem kommen auch hier teilweise Klebstoffe zum Einsatz, gerade im Bereich der so genannten Accessoires, wie beispielsweise Gürteln. Erhöhte Konzentrationen an Industriechemikalien oder auch Begasungsmitteln sind daher auch bei dieser Warengruppe erklärbar.

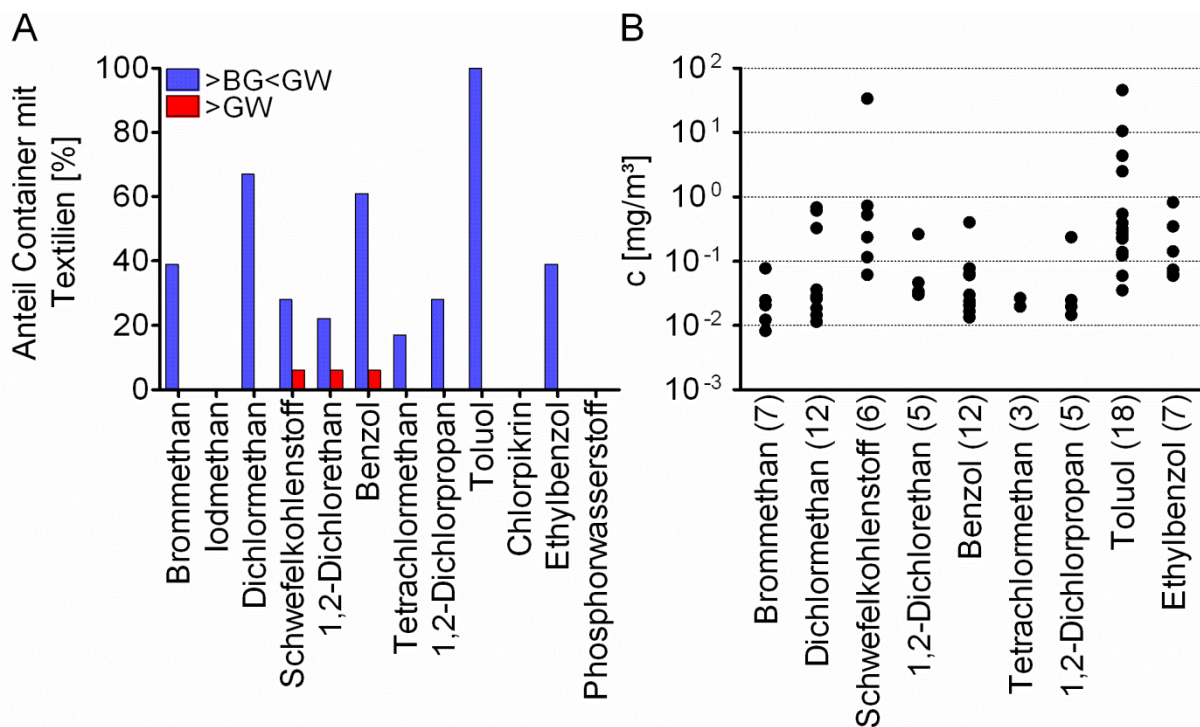


Abbildung 6.18: Graphische Darstellung der Ergebnisse für Container mit Textilien (n=18).

Insgesamt ist die Belastung der Container verschiedener Warengruppen unterschiedlich ausgefallen. Die Warengruppen waren mit 4 bis 30 Containern sehr klein, so dass eine aussagekräftige statistische Auswertung und eine Generalisierung der aus den Ergebnissen ableitbaren Aussagen nicht möglich sind. Eine Tendenz lässt sich jedoch erkennen. Als stärker belastet erscheinen die Warengruppen Möbel, Schuhe, Textilien, Sammelgut und Fahrzeuge/Teile mit

Grenzwertüberschreitungen bei zwei oder drei Substanzen und insgesamt häufiger positiven Nachweisen der verschiedenen Zielsubstanzen. Die Warengruppen Naturprodukte, Baumaterialien und Chemikalien sind vergleichsweise geringer belastet. Hier wurden weniger der Zielsubstanzen nachgewiesen, und auch die ermittelten Konzentrationen waren geringer als bei den übrigen Warengruppen. Die Container aus der Warengruppe Lebensmittel wiesen die meisten der Zielsubstanzen auf. Allerdings waren dabei, mit Ausnahme von Brommethan, die Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Warengruppen meist kleiner. Wie sich während der Untersuchung der selektiven Container zeigte, können aber auch in den Lebensmittel transportierenden Containern hohe Konzentrationen an Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol auftreten. Die kleinste Warengruppe, Schuhe, war mit nur vier Containern am wenigsten repräsentativ. Gerade hier zeigten sich sehr hohe Konzentrationen an Toluol und 1,2-Dichlorethan. Aus der Literatur und den Medien geht hervor, dass Schuhe häufig starke Schadstoffbelastungen aufweisen^[92, 93], so dass hier trotz der kleinen Stichprobe die hohen Konzentrationen wahrscheinlich kein Zufall waren.

6.6.4 Zusätzliche Substanzen in Containerluftproben

In den untersuchten Frachtcontainern traten nicht nur die für diese Arbeit ausgewählten Zielsubstanzen auf. Im Scan-Modus des Massenspektrometers wurden die Proben einem Screening unterzogen, das zum Teil eine Vielzahl verschiedener Substanzen in den Proben aufzeigte. In den Abbildungen 6.19 und 6.20 sind exemplarisch Chromatogramme von ausgewählten Proben dargestellt. Die Identifizierung erfolgte über den Abgleich der Massenspektren mit der NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology) und Abgleich der Retentionsindices mit Literaturdaten, die ebenfalls der NIST-Datenbank entnommen wurden. Die Tabellen 6.4 bis 6.7 geben Auskunft über die Daten, die zur Identifizierung der Substanzen führten. Neben der Übereinstimmung der Massenspektren mit den Spektren aus der NIST-Datenbank (NIST-match) sind die experimentell ermittelten und die, aus der Datenbank entnommenen, Retentionsindices aufgeführt. Da mit der hier beschriebenen Methode die Spektren erst ab $m/z = 47$ aufgenommen wurden und die Peaks verhältnismäßig klein waren, sind die Übereinstimmungen mit den Datenbank-Spektren nicht immer völlig eindeutig. Eine Verifizierung der aus den Chromatogrammen und Spektren gewonnenen Informationen durch Messung entsprechender Standardsubstanzen wurde nicht durchgeführt, da die zusätzlichen Substanzen nicht im Fokus der Arbeit standen. Wie aus den Abbildungen und aus den Tabellen 6.4 bis 6.7 hervorgeht, können die Chromatogramme auswertbare Peaks aufweisen, aus denen zusätzliche Substanzen mit Hilfe von Retentionszeiten bzw. -indices und Massenspektren identifiziert werden können.

Im vorliegenden Fall des in Abbildung 6.19A dargestellten Chromatogramms der Luftprobe aus einem Container mit Luftmatratzen (Probe 86, Tabelle 6.3), konnten neben den Zielsubstanzen 1,2-Dichloroethan, Benzol, Toluol und Ethylbenzol noch vier weitere Substanzen identifiziert werden: Aceton (2-Propanon), 2-Methyl-2-propanol, Ethylacetat (Ethylethanoat) und Butylethanoat. Bei diesen Substanzen handelt es sich wahrscheinlich um Industriechemikalien wie Lösungsmittel, die aus dem Produktionsprozess der Luftmatratzen stammen und in die Containerluft abgegeben wurden. Weitere Peaks im Chromatogramm zeigen weitere Substanzen an, die jedoch nicht identifiziert werden konnten, da die vorgeschlagenen Vergleichsspektren und die zugehörigen Retentionsindices nicht oder nicht eindeutig mit den ermittelten übereinstimmten.

Abbildung 6.19B zeigt ein Beispiel für eine Probe, deren Chromatogramm aufgrund der Vielzahl von coeluerenden Substanzen eine Identifikation der Substanzen kaum zulässt. Bei der Probe handelte es sich um Luft aus einem Container, der Getreide transportierte (Probennummer 70, Tabelle 6.3) und von den Zielsubstanzen nur Toluol aufwies. Für zwei Peaks sind in Tabelle 6.5 Vorschläge für mögliche Substanzen aufgeführt, die sich unter den Peaks verbergen könnten. Dabei handelt es sich um Dimethylsulfid und *cis*-1-Ethyl-3-methylcyclohexan. Allerdings ist die Übereinstimmung des Spektrums mit der Datenbank nicht sehr eindeutig und die Annahme müsste für genauere Aussagen durch die Messung von Dimethylsulfid verifiziert werden. Interessant ist, dass Dimethylsulfid, das hauptsächlich als Stoffwechselprodukt mariner Organismen eine sehr häufig natürlich vorkommende Verbindung ist, wegen seiner starken Geruchsbildung auch als Zusatz zu geruchlosen Gasen als sensorische Warnsubstanz zugesetzt wird^[58]. Zum gleichen Zweck wird Trichlornitromethan dem geruchlosen Brommethan zugesetzt, wie bereits in Kapitel 3, Abschnitt 3.7 erwähnt wurde. Dabei ist Dimethylsulfid auch als gesundheitsschädlich eingestuft worden und könnte bei systematischem Einsatz in Containern auch selbst eine Gefährdung darstellen.

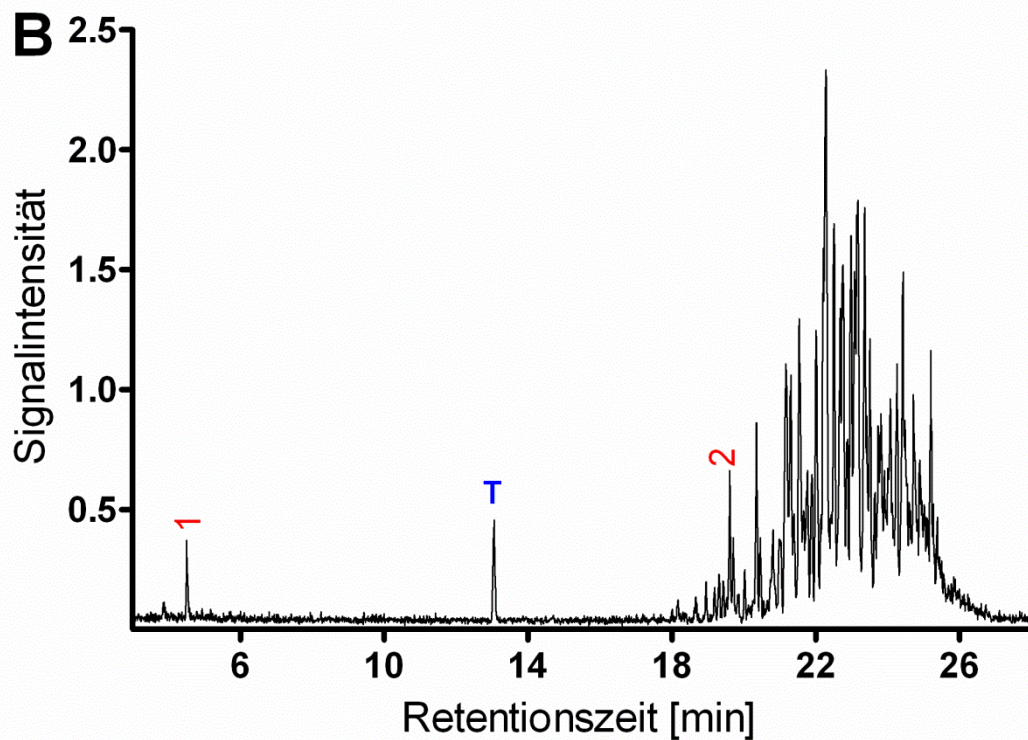
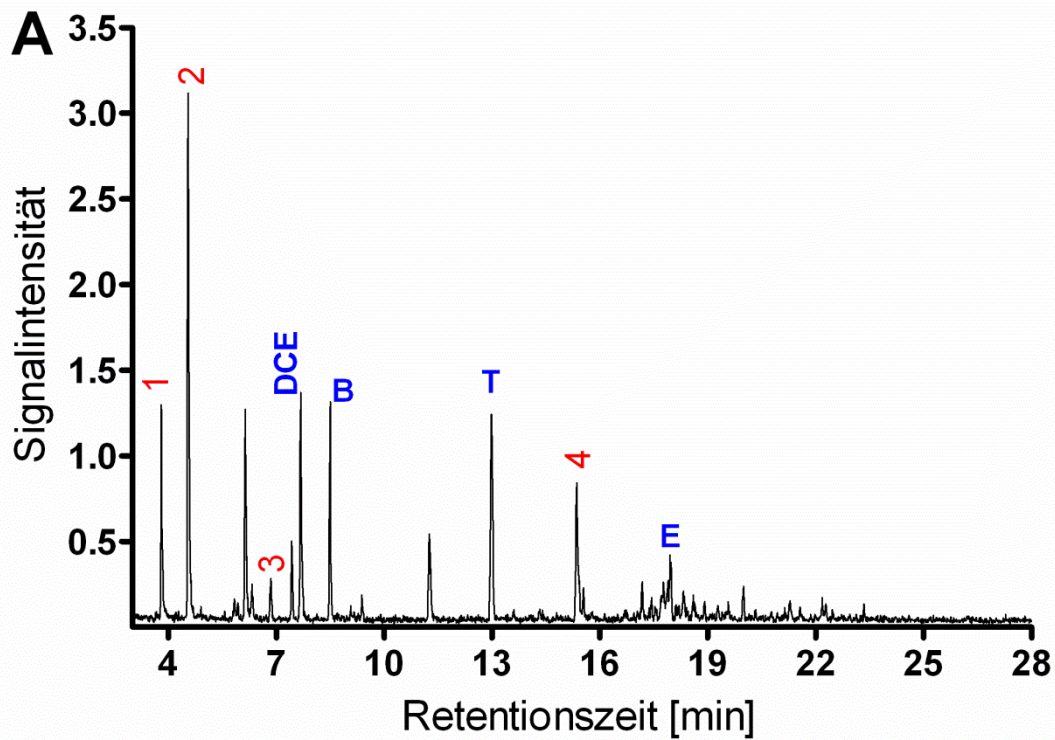


Abbildung 6.19: Chromatogramme zweier randomisierter Containerluftproben. A: Container mit Luftmatratzen, B: Container mit Getreide. DCE = 1,2-Dichlorethan, B = Benzol, T = Toluol, E = Ethylbenzol. Zusätzliche Peaks (rote Zahlen) siehe Tabellen 6.4 und 6.5.

Tabelle 6.4: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 86 (Tab. 6.3) aus Abb. 6.19A

Peak	Substanz	NIST-match [%]	RI	RI Literatur
1	Aceton	12,7	460 ¹	459 ^[94]
2	2-Methyl-2-propanol	14,5	509	500 ^[95]
3	Ethylacetat	16,6	600	603 ^[96]
4	Butylethanoat	77,9	796	798 ^[97]

Tabelle 6.5: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 70 (Tab. 6.3) aus Abb. 6.19B

Peak	Substanz	NIST-match [%]	RI	RI Literatur
1	Dimethylsulfid	3,15	507	512 ^[98]
2	<i>cis</i> -1-Ethyl-3-methylcyclohexan	16,8	891	894 ^[99]

In Abbildung 6.20 sind Chromatogramme von selektiv beprobten Containern abgebildet. Abbildung 6.20A zeigt das Chromatogramm der Luftprobe aus einem mit Gewürzen beladenen Container, der auch mit Phosphorwasserstoff belastet war (9,73 mg/m³, Probe 17 aus Tabelle 6.2). Hier waren neben weiteren sieben Zielsubstanzen noch andere Substanzen vorhanden, von denen vier identifiziert werden konnten. Dabei handelte es sich um Chlormethan, Aceton, 2-Methylpropanal und Trichlorethen (Tabelle 6.6). Für die Peaks mit den Nummern 5 und 6 wurden verschiedene Terpene vorgeschlagen. Es konnte aber keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, da keiner der Vorschläge zu den ermittelten Retentionsindices passte. Während die übrigen Substanzen eher als Industriechemikalien eingestuft werden können, handelt es sich bei Terpenen meist um natürliche Verbindungen, die in diesem Fall aus den Gewürzen selbst stammen können. In Abbildung 6.20B ist das Chromatogramm einer Luftprobe aus einem Container, der Schmuckkästchen transportierte, dargestellt (Probe 32 in Tabelle 6.2). Neben Toluol in hoher Konzentration (58,9 mg/m³) und fünf weiteren Zielsubstanzen konnten zwölf zusätzliche Substanzen identifiziert werden. Dabei handelte es sich um Aceton, 2-Butanon, 2-Methylhexan, 2,3-Dimethylpentan, 3-Methylhexan, Methyl-2-methylpropenoat, Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan, *cis*-1,3-Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, *p*-Xylol und (1*R*)- α -Pinen (Tabelle 6.7). Es war eine große Anzahl weiterer Substanzen enthalten, wie aus den Peaks in Abb. 6.20B hervorgeht, jedoch konnten die zugehörigen Substanzen nicht identifiziert werden, da sie zum Teil coeluierten oder die Peaks zu klein und die Spektren nicht eindeutig waren. Auch hier handelt es sich mit Ausnahme von (1*R*)- α -Pinen wahrscheinlich um Industriechemikalien.

¹Aufgrund von Änderungen wie Säulenverkürzungen im Zuge von Wartungsarbeiten oder Variation des Splitflusses bei der Methodenmodifikation gemäß Abschnitt 4.2.5, variierten die Retentionszeiten leicht. Da die Alkanreihe zur Bestimmung der Retentionsindices nur einmal aufgenommen wurde, variierten die Retentionsindices für Aceton zwischen den gezeigten Proben leicht.

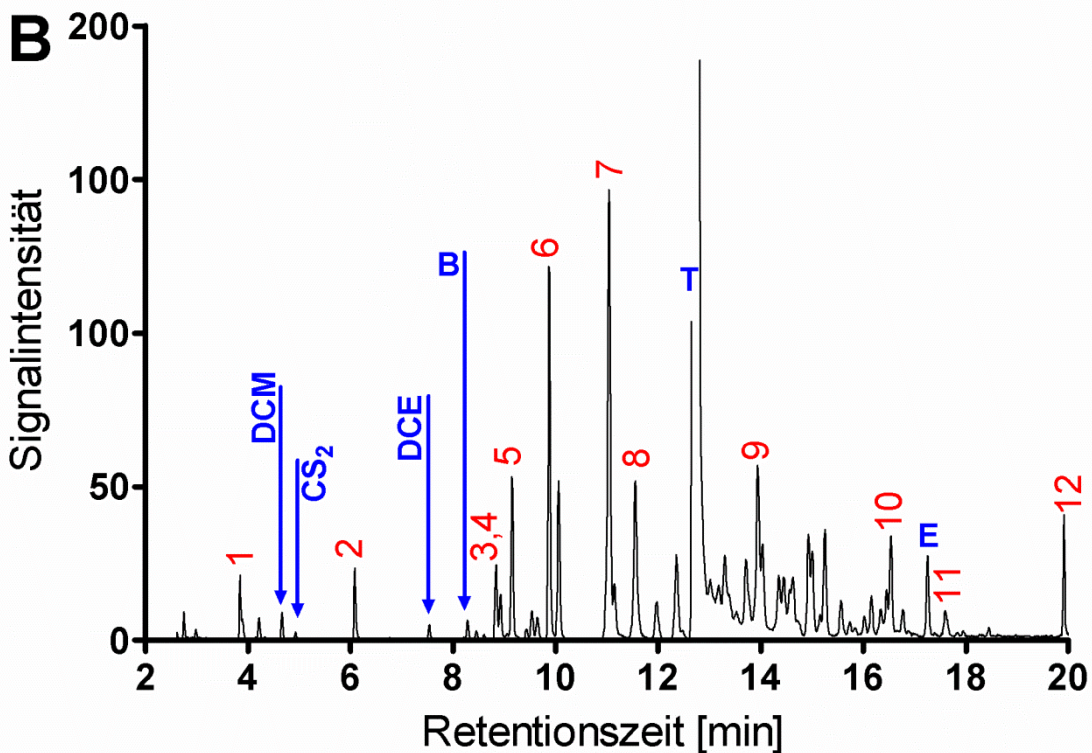
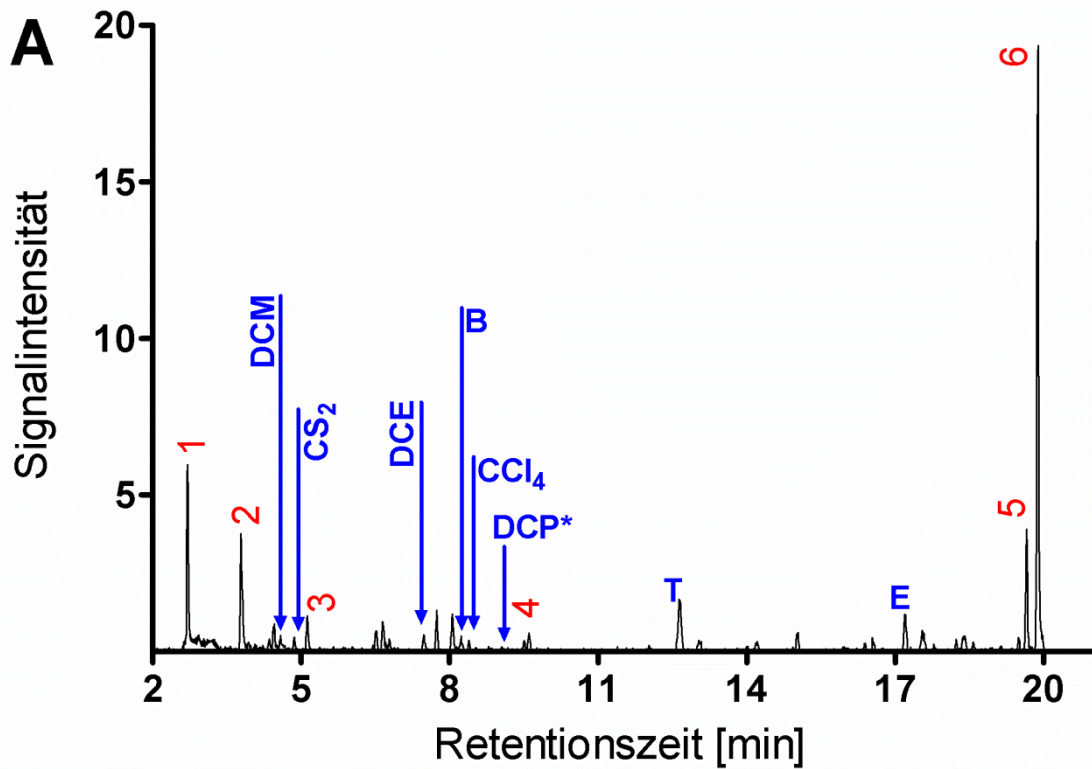


Abbildung 6.20: Chromatogramme zweier selektiver Containerluftproben. A: Container mit Gewürzen, B: Container mit Schmuckkästchen. DCM = Dichlormethan, CS₂=Schwefelkohlenstoff, DCE = 1,2-Dichlorethan, B = Benzol, CCl₄ = Tetrachlormethan, DCP*=1,2-Dichlorpropan (Peak nur im SIM-Chromatogramm sichtbar), T = Toluol, E = Ethyl-benzol. Zusätzliche Peaks (rote Zahlen) siehe Tabellen 6.6 und 6.7.

Tabelle 6.6: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 17 (Tab. 6.2) aus Abb. 6.20A

Peak	Substanz	NIST-match [%]	RI	RI Literatur
1	Chlormethan	96,9	335	332 ^[100]
2	Aceton	47	459 ¹	459 ^[94]
3	2-Methylpropanal	4,96	532	538 ^[101]
4	Trichlorethen	75,3	676	680 ^[102]
5	Terpen 1	-	892	-
6	Terpen 2	-	897	-

¹Siehe Fußnote auf Seite 118

Tabelle 6.7: Identifizierung von zusätzlichen Substanzen in Probe 32 (Tab. 6.2) aus Abb. 6.20B

Peak	Substanz	NIST-match [%]	RI	RI Literatur
1	Aceton	65,7	463 ¹	459 ^[94]
2	2-Butanon	69,9	569	569 ^[94]
3	2-Methylhexan	33,1	657	658 ^[103]
4	2,3-Dimethylpentan	34,1	659	661 ^[104]
5	3-Methylhexan	76,8	666	672 ^[103]
6	Methyl-2-methylpropenoat	93,7	686	696 ^[105]
7	Methylcyclohexan	55,1	713	714 ^[106]
8	Ethylcyclopentan	38,0	723	727 ^[106]
9	<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclohexan	19,2	769	768 ^[107]
10	Ethylcyclohexan	95,5	822	825 ^[108]
11	<i>p</i> -Xylol	30,6	845	849 ^[109]
12	(1 <i>R</i>)- α -Pinen	13,3	898	-

¹Siehe Fußnote auf Seite 118

Die hier dargestellten Ergebnisse für zusätzliche Substanzen machen deutlich, dass die Beurteilung von Containerluftproben nicht auf die Quantifizierung einer begrenzten Anzahl von Schadstoffen reduziert werden kann. Es muss damit gerechnet werden, dass weitere oder neue Substanzen auftreten, von denen eine Gefährdung für Arbeitnehmer und Endverbraucher ausgeht. Entsprechend müssen sowohl die analytischen Methoden im Labor, als auch die vor-Ort-Analytik angepasst werden. Dazu werden auch in Zukunft systematische Studien zur Belastung von Containerluftproben notwendig sein.

7 Begleitung einer Containerbegasung mit Phosphorwasserstoff

Während einer Containerbegasung, die gemäß TRGS 512 im Hamburger Hafen durchgeführt wurde, sollte die Auswirkung der Begasungs- und Belüftungsaktivitäten auf die Umgebungsluft ermittelt werden. Begasungsplätze, die für diese Arbeiten vorgesehen sind, sind gemäß §4 des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BImSchG)^[110] genehmigungspflichtig. Die Begasungsplätze liegen meist in unmittelbarer Nähe zu anderen Arbeitsplätzen. Personen, die sich auf den angrenzenden Arbeitsplätzen aufhalten, sind nicht gegen erhöhte Konzentrationen von Begasungsmitteln geschützt, da außerhalb der Absperrgrenze des Begasungsplatzes nicht mit erhöhten Konzentrationen gerechnet wird. Diese Annahme ist aber kaum durch experimentelle Daten belegt. Die Messung von Umgebungsluft während Begasung und Belüftung auf dem Begasungsplatz einer Lagerfirma sollte Aufschluss darüber geben, ob die gesetzlich vorgegebenen Absperrgrenzen ausreichend sind, oder Bedarf zur Überarbeitung der entsprechenden Vorgaben besteht. Darüber hinaus sollte erfasst werden, welche Konzentrationen sich innerhalb der Begasungsplatzgrenzen einstellen, da diese für den Arbeitsschutz von Begasungsbeauftragten und –Helfern relevant sind. Ursprünglich war eine Serie von messtechnischen Begleitungen von Container- und Sackstapelbegasungen geplant, jedoch ist die Kooperation seitens der Lagerhalter eingestellt worden, so dass an dieser Stelle nur eine Begasung vorgestellt werden kann, die zunächst als Pilotversuch vorgesehen war.

7.1 Durchführung und Ablauf der Begasung

7.1.1 Beschreibung des Begasungsplatzes

Die Begasung wurde durch qualifizierte Mitarbeiter einer Begasungsfirma auf einem Begasungsplatz durchgeführt (Abb. 7.1A). Auf dem Begasungsplatz waren mehrere Container untergebracht und der Platz war durch leere, unbegaste Container und durch Absperrketten eingegrenzt (Abb. 7.1B). Wie besser erkennbar in der schematischen Abbildung 7.5 in Abschnitt 7.2 dargestellt ist, ist der Begasungsplatz zu einer Seite hin durch die Rückwand eines Schuppengebäudes begrenzt. Ein Warnschild an der Absperrkette wies auf eine Gefahr durch giftige Gase hin (Abbildung 7.1 C). Um den Begasungsplatz herum herrschte normaler Lagerbetrieb. Zu keiner Zeit der Begasungs- oder Belüftungsaktivitäten wurden Arbeitsabläufe um den Begasungsplatz herum eingestellt.



Abbildung 7.1: Begasungsplatz A: Begasungsplatz mit Absperrung durch leere Container und Absperrketten, B: Container auf dem Begasungsplatz unter Begasung, C: Hinweisschild an der Abgrenzung des Begasungsplatzes.

7.1.2 Durchführung der Begasung

Bei dem Inhalt des zu begasenden Containers handelte es sich um Pistazienkerne, die in Kartons verpackt waren. Der 20 ft-Container war nicht vollständig ausgefüllt. Schätzungsweise wurde die Hälfte des Containervolumens von der Ware eingenommen. Vor Beginn der Begasung wurden die Druckausgleichsschlitze des Containers mit Gewebeband abgeklebt (siehe Abb. 7.2A). In den Container wurde außerdem eine Luftreinigungsanlage eingebracht, die nach der Einwirkzeit des Begasungsmittels zeitgesteuert beginnen sollte, die Containerinnenluft mit 300 m³/h durch einen Aktivkohlefilter zu pumpen, um das Begasungsmittel zu entfernen (Abb. 7.2B).

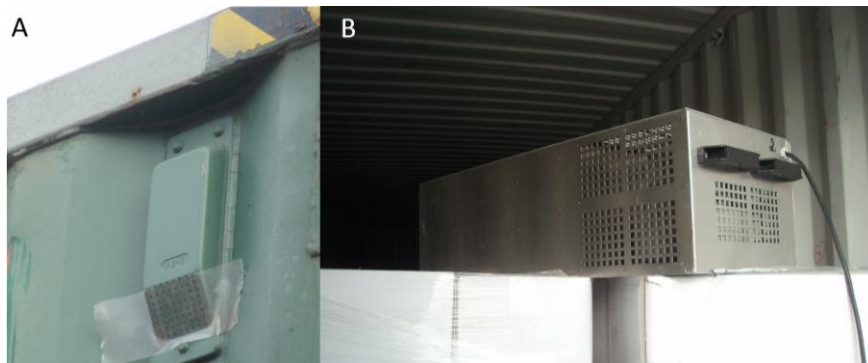


Abbildung 7.2: A: Für die Begasung abgeklebter Druckausgleichsschlitze am Container. B: Zeitgesteuerte Luftreinigungsanlage, die bereits vor Beginn der Begasung im Container positioniert wurde.

Die Begasung mit Phosphorwasserstoff wurde mit Phosphidplatten (Abb. 7.3) durchgeführt. Es wurden 3 Phosphidplatten verwendet. Die Platten wurden in den Container gelegt, der daraufhin verschlossen und gemäß TRGS 512 mit einem Warnhinweis versehen wurde (Abb. 7.4).



Abbildung 7.3: Phosphidplatten zur Begasung mit Phosphorwasserstoff. A: In Umverpackung aus Aluminiumfolie. B: Anwendungsbereite Platte

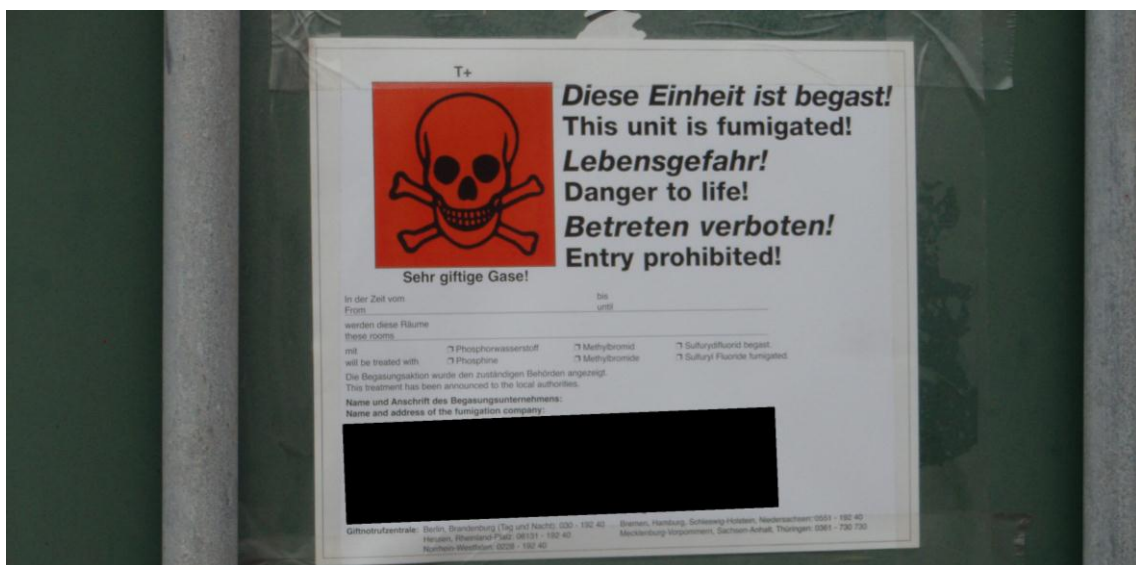


Abbildung 7.4: Warnhinweis gemäß TRGS 512, dass der Container unter Begasung steht.

Die in dem Container befindliche Luftreinigungsanlage war zeitlich so programmiert, dass 60 Stunden nach Beginn der Begasung, also nach Einbringen der Phosphidplatten und Verschließen des Containers, eine sechsstündige Filterung der Luft im Container begann. Nach Angaben des Begasungspersonals wird der Container in der Regel direkt im Anschluss an die Luftreinigung geöffnet. Im Rahmen der hier beschriebenen Begasung kam es jedoch zu einer Differenz von 5 Stunden zwischen Beendigung der Luftreinigung und der Öffnung des Containers. 20 Minuten nach der Öffnung des Containers wurde durch einen Mitarbeiter der Begasungsfirma eine Messung mittels portablen Detektors „PAC“ (Dräger PAC 7000 für PH_3 , elektrochemischer Sensor) durchgeführt. Aufgrund der dabei festgestellten Konzentration von $3,5 \text{ mg/m}^3$ wurde nach weiteren 10 Minuten eine zweite PAC-Messung durchgeführt, die eine Konzentration von $0,014 \text{ mg/m}^3$ anzeigte und auf deren Basis der Container zur Entladung freigegeben wurde. Unverzüglich nach der Freimessung begannen Mitarbeiter der Lagerfirma, den Container zu entladen und die Ware in Lagerhallen unterzubringen.

7.2 Probenahmen

Die während der Begasung gezogenen Luftproben wurden mittels der, bereits in Abschnitt 6.1 beschriebenen, Vacu-Case-Probenpumpe in Probenbeuteln gesammelt. Da die Umgebungsluft gesammelt wurde, war der Einsatz einer Lanze, wie sie zur Beprobung von Containerinnenluft eingesetzt wurde, nur notwendig, um direkt neben den Druckausgleichsschlitzen sammeln zu können, da sich diese an der oberen Kante des Containers befanden und um eine Probe aus dem Inneren des Containers zu ziehen. Alle übrigen Proben wurden ohne Lanze genommen. Vor dem Container wurde ein VW-Bus positioniert, in dem das für die Messungen benötigte Equipment aufbewahrt wurde.

Es wurden verschiedene Messpunkte festgelegt, an denen zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Beginn der Begasung Proben genommen wurden, um den zeitlichen Verlauf der Begasungsmittelkonzentration zu erfassen. Während der laufenden Begasung wurden direkt vor der geschlossenen Containertür, neben einem abgeklebten Druckausgleichsschlitz, an der Absperrgrenze des Begasungsplatzes und in einem Meter Abstand vom Container im Abwind Proben genommen. Kurz vor Öffnung des Containers wurde eine Probe aus dem Innenraum des Containers gezogen. Als der Container geöffnet worden war, wurden außerdem Proben vor dem geöffneten Container genommen. Einen räumlichen Überblick über den Begasungsplatz und die Anordnung der Messpunkte geben die Schemazeichnungen in Abbildung 7.5. Dazu fasst Tabelle 7.1 die räumliche und zeitliche Verteilung der genommenen Proben zusammen.

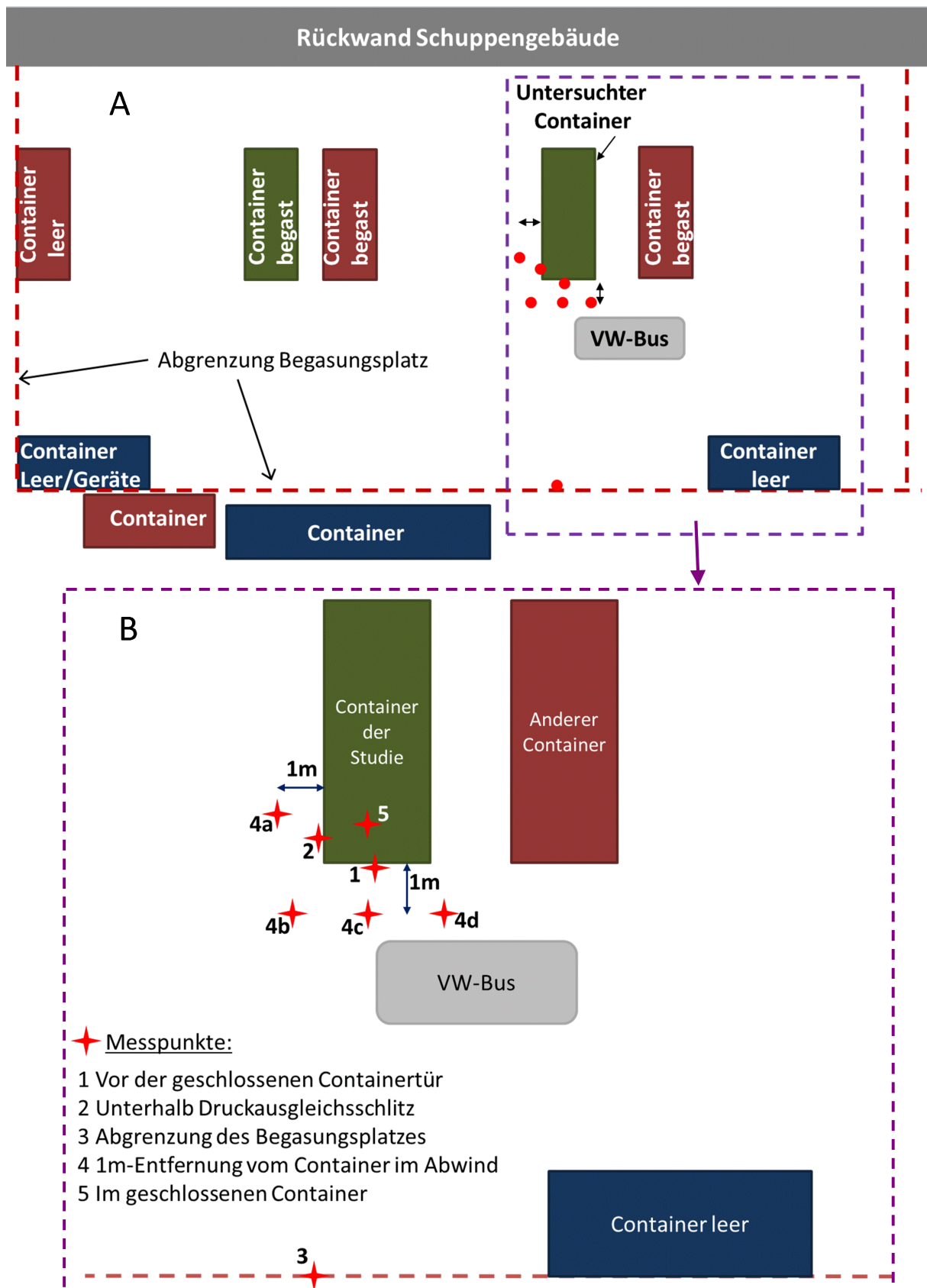


Abbildung 7.5: A: Schemazeichnung des Begasungsplatzes. B: Messpunkte während der Containerbegasung.

Tabelle 7.1: Übersicht über die zeitliche und örtliche Verteilung der Proben

Messpunkt	Entfernung [m]	0,03	0,1	10	1	Innen
Zeitpunkt [h]*		1	2	3	4	5
0	a	x	x	x	x	-
28	b	x	x	x	x	-
52	c	x	x	x	x	-
60-66	Aktivität der Luftreinigungsanlage					
71	d	x	x	x	x	x
/	Öffnung des Containers durch die Begasungsfirma					
71,1	e	x	-	-	-	-
71,5	f	x	-	x	-	-

*Nach Begasungsbeginn, x = Probe, - = keine Probe

7.3 Ergebnisse

Die Proben wurden speziell auf das verwendete Begasungsmittel Phosphorwasserstoff untersucht. Eine quantitative Auswertung wurde daher nur für Phosphorwasserstoff durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7.6 und Tabelle 7.2 zusammengefasst. Außerhalb des Containers bei geschlossenem Container wurde in 10 von 16 Proben Phosphorwasserstoff nachgewiesen. Die Konzentrationen bewegten dabei sich zwischen 0,003 mg/m³ und 1,01 mg/m³. Die Konzentration direkt vor der Containertür (0,03 m Abstand) nahm über die Zeit zu, auch über den Zeitraum der Luftfilterung im Container hinaus (0,003 mg/m³, 0,013 mg/m³ und 0,024 mg/m³ bei 0, 28 und 52 Stunden nach Begasungsbeginn und 0,099 mg/m³ nach 71 Stunden bzw. 5 Stunden nach Ende der Luftfilterung). Beim Belüftungsschlitz (0,1 m) und bei einem Meter Abstand im Abwind (1 m) konnte das Begasungsmittel zu Beginn der Begasung noch nicht nachgewiesen werden. Nach 28 Stunden wurden Konzentrationen von 0,086 mg/m³ (am Druckausgleichsschlitz) und 0,056 mg/m³ (1 m im Abwind) nachgewiesen werden. 52 Stunden nach Begasungsbeginn hatten diese Konzentrationen dann auf 0,045 und 0,004 mg/m³ abgenommen. 71 h nach Begasungsbeginn, also nach der Luftfilterung im Container (60-66 Stunden nach Begasungsbeginn), war die

Konzentration in 1 m Entfernung im Abwind vom Container mit $0,040 \text{ mg/m}^3$ wieder angestiegen, jedoch nicht so hoch wie 28 h nach Begasungsbeginn. Am Druckausgleichsschlitz war die letzte Probe (71 h nach Begasungsbeginn) etwas näher am Schlitz genommen worden als zuvor (0,01 m statt wie zuvor 0,1 m), wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Differenz einen Einfluss auf das Messergebnis hatte. Die Konzentration lag hier bei $1,01 \text{ mg/m}^3$. An der Absperrgrenze des Begasungsplatzes bei 10 m Entfernung vom Container wurde das Begasungsmittel nicht nachgewiesen, während der Container geschlossen war. Unmittelbar vor Öffnung des Containers wurde aus dem Inneren des Containers eine Luftprobe entnommen, in der eine Konzentration von etwa $95,8 \text{ mg/m}^3$ gemessen wurde. In den Proben, die anschließend an die Öffnung direkt vor dem Container genommen wurden, wurden $2,16 \text{ mg/m}^3$ und $0,079 \text{ mg/m}^3$ gemessen, und zwar 5 bzw. 30 Minuten nach Öffnung der Türen. In der Probe, die 30 Minuten nach Öffnung der Türen an der Absperrung des Begasungsplatzes gemessen wurde, wurden $0,027 \text{ mg/m}^3$ Phosphorwasserstoff nachgewiesen.

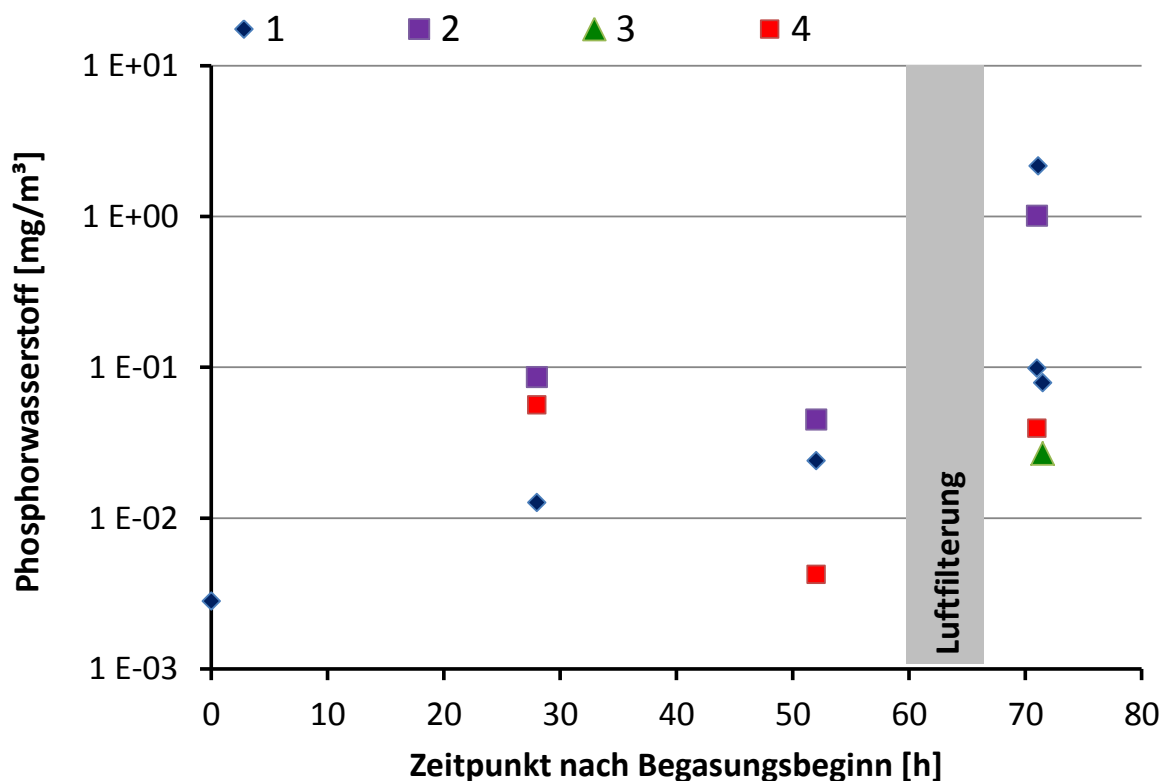


Abbildung 7.6: Konzentrationsverlauf an den Messpunkten 1 bis 4 (außen) mit der Zeit. 1: Containertür, 2: Druckausgleichsschlitz, 3: Absperrung, 4: 1 m Entfernung vom Container.

Tabelle 7.2: Ergebnisse von Luftproben während der Begleitung einer Containerbegasung

Zeitpunkt	Temperatur	Relative Luftfeuchtigkeit	PH ₃ -Konzentration	Messpunkt	Abstand
[h]	[°C]	[%]	[mg/m ³]		[m]
0	11,7	78	0,003	1a	0,03
0	11,7	78	<NG	4a	1
0	11,7	78	<NG	3a	10
0	11,7	78	<NG	2a	0,1
28	10,9	68	0,013	1b	0,03
28	10,9	68	0,056	4b	1
28	10,9	68	<NG	3b	10
28	10,9	68	0,086	2b	0,1
52	14,9	46	0,024	1c	0,03
52	14,9	46	0,004	4c	1
52	14,9	46	<NG	3c	10
52	14,9	46	0,045	2c	0,1
60-66		Luftreinigung im Container mittels Aktivkohlefilterung			
71	4,3	84,4	0,099	1d	0,03
71	4,3	84,4	0,040	4d	1
71	4,3	84,4	<NG	3d	10
71	4,3	84,4	1,01	2d	0,01
71	4,3	84,4	95,8	5d	innen
71,1	4,3	84,4	2,16	1e	0,03
71,5	4,3	84,4	0,027	3f	10
71,5	4,3	84,4	0,079	1f	0,03

Beschreibung der Messpunkte: 1: Vor der Containertür, 2: Bei abgeklebtem Druckausgleichsschlitz, 3: An der Absperrgrenze des Begasungsplatzes gegenüber der Containertür, 4: 1m im Abwind des Containers je nach Windrichtung relativ zum Container (siehe Schemazeichnung in Abb. 8.5), 5: Im geschlossenen Container.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der während der Begasung durchgeführten Messungen deuteten zunächst an, dass während der Begasung ein Abstand von 10 m zur Abgrenzung des Begasungsplatzes ausreicht, da an der Grenze zum Begasungsplatz kein Phosphorwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Nachdem der Container geöffnet worden war, konnte jedoch mit $0,027 \text{ mg/m}^3$ eine Konzentration von etwa dem doppelten Grenzwert gemäß TRGS 512 an der Absperrung ermittelt werden. Es stellt sich daher die Frage, ob ein Abstand von 10 m ausreichend ist, denn Personen außerhalb des Begasungsplatzes sind ungeschützt.

Besonders hoch war die Phosphorwasserstoffkonzentration von etwa $95,8 \text{ mg/m}^3$, die in der Probe ermittelt wurde, die unmittelbar vor der Öffnung des Containers aus dessen Innenluft genommen worden war. Die Luft sollte durch die Filteranlage im Container bereits gereinigt sein. Da das Ende der Luftreinigung bereits fünf Stunden zurücklag, könnte es sich um die nachträgliche Emission aus den Waren handeln. Da sich die für die Begasung verwendeten Phosphidplatten während und nach der Luftreinigung noch im Container befanden, kann es sich auch um nachträglich daraus entwickelten Phosphorwasserstoff gehandelt haben, wenn sich das enthaltene Phosphid nicht vollständig zu Phosphorwasserstoff umgesetzt hatte.

In der Luftprobe, die bei der Freigabe des Containers genommen wurde, konnte durch die TD-2D-GC-MS/FPD-Messung mit $0,079 \text{ mg/m}^3$ noch eine Konzentration oberhalb des Grenzwertes nachgewiesen werden. Das Sensorgerät hatte nur eine Konzentration von $0,014 \text{ mg/m}^3$ angezeigt, worauf die Freigabe des Containers beruhte. Ob die Differenz der vor Ort gemessenen Konzentration zum Messwert der im Labor gemessenen Probe am verwendeten Messgerät lag, an dessen Handhabung oder einem nicht einzuschätzenden Parameter, wie z.B. ungünstiger Luftströmungen, kann und soll an dieser Stelle nicht erörtert werden. Allerdings sollte dieser Aspekt in zukünftigen Studien systematisch untersucht werden.

Die Ware wurde unmittelbar nach der Freimessung des Containers in Lagerhallen untergebracht. Ob hier durch nachträgliche Emissionen aus der Ware bedenkliche Konzentrationen entstanden sind, konnte im Rahmen der Studie nicht untersucht werden. Einzelne Untersuchungen zum Emissionsverhalten begaster Lebensmittel werden in Kapitel 8 präsentiert.

Es liegen kaum Untersuchungen vor, die sich mit der Emission von Phosphorwasserstoff aus begasten Räumen, wie Containern befassen. Zwei Studien zu dieser Thematik wurden veröffentlicht und sollen hier erwähnt werden:

Pavageau et al. haben 2003 eine Studie veröffentlicht, bei der Emissionen während und nach der Begasung eines Tabak-Lagerraumes mit Phosphorwasserstoff untersucht wurden^[28]. Dabei wurden während der Begasung in einem Abstand von 5 m von dem geschlossenen, begasten Raum Konzentrationen von $1,8 \text{ ng/m}^3$ bis

9,2 ng/m³ ermittelt. In der Lagerhalle wurden nach der Begasung und einer 12-stündigen Belüftung im Laufe von 2 Tagen Konzentrationen von 5,6 bis 2.677 ng/m³ gemessen. Dabei nahm die Konzentration mit der Zeit ab. Allerdings wird aus der Beschreibung der genannten Studie nicht klar, ob der Tabak während dieser Zeit in dem Lagerraum verblieb oder entfernt wurde. Die in dieser Studie ermittelten Konzentrationen lagen um eine Größenordnung unterhalb der Nachweisgrenze der vorliegenden Arbeit und spiegeln damit nicht die im Rahmen der Containerbegasung und der Begasungsexperimente gesammelten Erfahrungen wider.

Im Rahmen einer Studie des Niederländischen Instituts für Gesundheit und Umwelt (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, RIVM) und des Ministeriums für Wohnungswesen, Raumordnung und Umweltschutz (Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu, VROM) wurden Emissionen im Umkreis um Container untersucht, die im Anschluss an eine Begasung mit Phosphorwasserstoff zum Auslüften geöffnet wurden^[111]. Unmittelbar vor der Öffnung der Container lagen die Konzentrationen darin zwischen 2,82 und 360 mg/m³. Nach dem Öffnen der Container konnte das Begasungsmittel in Abständen zwischen 5 und 20 m von den Containern nicht nachgewiesen werden. Für die Messungen wurde dabei eine Nachweisgrenze von etwa 0,020-0,030 mg/m³ angegeben. In der vorliegenden Arbeit konnte dagegen während der Belüftung des Containers im Abstand von 10 m noch eine Konzentration von 0,023 mg/m³ nachgewiesen werden. Möglicherweise lagen bei den zitierten Messungen ähnliche Konzentrationen vor, wie bei den Proben der vorliegenden Arbeit, konnten aber aufgrund der höheren Nachweisgrenze nicht erfasst werden. Da sowohl die Niederländische Studie als auch die Studien der vorliegenden Arbeit nur einzelne Experimente beinhalten und Wind- und Wetterbedingungen einen Einfluss auf die Verteilung von Emissionen haben, können keine allgemeingültigen Aussagen abgeleitet werden. Dennoch zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Studie, dass weitere Untersuchungen notwendig sind, um unter anderem zu überprüfen, ob ein Sicherheitsabstand von 10 m für Begasungsplätze ausreichend ist.

8 Begasungsexperimente

Es wurden experimentelle Begasungen verschiedener Lebensmittel durchgeführt und anschließend das Emissionsverhalten der Lebensmittel untersucht. Dazu wurden ähnliche Lebensmittel ausgewählt, wie auch im Rahmen der in Kapitel 6 beschriebenen Messkampagne an Containern als Waren aufgetreten sind. Ziel war es, Anhaltspunkte dazu zu finden, ob und wie stark Lebensmittel nach einer Begasung Phosphorwasserstoff emittieren und ob die Möglichkeit besteht, dass daraus in Containern oder Lagerhallen Grenzwertüberschreitungen resultieren.

8.1 Auswahl der zu begasenden Lebensmittel

Von den Containern, die im Rahmen der in Abschnitt 6 beschriebenen Messkampagne beprobt wurden, sind unter anderem die folgenden Lebensmittel als Waren transportiert worden: Trockenfrüchte (Sultaninen), Kerne und Samen (Erdnüsse, Sesam, Sonnenblumenkerne), Reis, Gewürze, Tee und Kaffee. Neben diesen Lebensmitteln sind im Rahmen dieser Arbeit Kakaobohnen und Pistazienkerne als zu begasende Güter aufgetreten. In Kapitel 7 wurde die begleitende Messung einer Begasung von Pistazienkernen in einem Frachtcontainer beschrieben. Geplant war auch die messtechnische Begleitung einer Sackstapelbegasung von Kakaobohnen in einem Lagerhaus. Da die Kooperation seitens des Lagerhalters vorzeitig zurückgezogen wurde, konnte diese interessante Untersuchung nicht durchgeführt werden. Für folgende der oben genannten Lebensmittel wurden experimentelle Begasungen und anschließende Untersuchungen des Emissionsverhaltens durchgeführt: Reis, Erdnüsse, Pistazienkerne, Sultaninen.

8.2 Durchführung der Experimente

8.2.1 Durchführung der Begasung

Alle untersuchten Lebensmittel wurden als verzehrfähige Produkte im Supermarkt erworben. Als Begasungsmittel wurden die im Labor vorhandenen Prüfgase verwendet. Die Lebensmittel wurden aus der Verpackung genommen und auf einem Uhrglas eingewogen. Das Uhrglas wurde in einen Folienschlauch gestellt, welcher auf einer Seite luftdicht abgebunden wurde. Das andere Ende des Folienschlauches wurde, nachdem überschüssige Luft herausgedrückt worden war, luftdicht um die Zuleitung zur Gasflasche mit dem Begasungsmittel gelegt und mit einem Stück Band fixiert. Dann wurde die Gasflasche geöffnet und es strömte so lange Gas in den Folienschlauch bis sich dieser möglichst vollständig ausgedehnt hatte. Danach wurde der Zuleitungsschlauch zur Gasflasche entfernt und das entsprechende Ende des Folienschlauches luftdicht abgebunden (Siehe Abbildung 8.1). Die Lebensmittel

wurden dem Begasungsmittel in dieser Form für einen Zeitraum von 66,5 bis 144 Stunden ausgesetzt. Anschließend wurde der Folienschlauch zerschnitten und die Lebensmittel auf dem Uhrglas entnommen.



Abbildung 8.1: Begasung von Erdnüssen in einem Folienschlauch.

8.2.2 Ausgasung der zuvor begasten Lebensmittel

Nach Beendigung der Begasung wurde das Uhrglas mit dem Lebensmittel für etwa 24 Stunden in eine Probenkammer gestellt (Abbildung 8.2A). Die verwendeten Probenkammern verfügten über ein Thermometer und ein Hygrometer. Sowohl Temperatur als auch relative Luftfeuchte in der Probenkammer wurden sowohl zu Beginn als auch am Ende der Verweildauer der Probe dokumentiert. Nach Ablauf der 24 Stunden und der Entnahme einer Luftprobe aus der Probenkammer wurde die Lebensmittelprobe in eine zweite, zuvor leere und belüftete Probenkammer gestellt und das Verfahren wiederholt. Das beschriebene Procedere der Ausgasung wurde jeweils so oft wiederholt, bis das Begasungsmittel in der der Probenkammer nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

8.2.3 Beprobung der Luft aus den Probenkammern und Messung der Proben

Die Entnahme der Luftproben aus der Probenkammer wurde über ein an der Probenkammer befindliches Ventil und mit Hilfe einer gasdichten Jumbospritze durchgeführt. Die Jumbospritze wurde, wie in Abbildung 8.2B dargestellt, über einen Schlauch mit dem Ventil verbunden und es wurde ein Liter Luft aus der Kammer entnommen und in einen Probenbeutel überführt. Der Probenbeutel wurde, wie in Abschnitt 3 beschrieben, an die Thermodesorptionseinheit angeschlossen. Die Luftproben wurden mit der in Abschnitt 3 beschriebenen Methode gemessen.



Abbildung 8.2: A: Erdnüsse in der Probenkammer. B: Entnahme von Luft.

8.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Experimente tabellarisch und zum Teil graphisch dargestellt. Zu jedem Begasungsexperiment wurde eine Tabelle erstellt. Im oberen Teil der Tabellen werden jeweils die Versuchsbedingungen der Begasung wiedergegeben: Menge des begasteten Lebensmittels, Dauer der Begasung und Konzentration des Begasungsmittels. Im unteren Teil der Tabellen sind die Ergebnisse dargestellt: Zeitpunkt nach Begasungsende, die jeweilige Verweildauer in der Probenkammer und die in der Probenkammer ermittelte Konzentration.

8.3.1 Erdnüsse

Zu den Erdnüssen wurden verschiedene Experimente der Begasung mit Phosphorwasserstoff durchgeführt. Zunächst wurden zwei Experimente durchgeführt, bei denen die Erdnüsse direkt nach der Begasung in die Probenkammer gestellt wurden und gemäß dem in Abschnitt 8.2.2 mit ihnen verfahren wurde. Die Ergebnisse und Versuchsbedingungen dieser beiden Experimente sind in den Tabellen 8.1 und 8.2 zusammengefasst.

Wie aus den Tabellen 8.1 und 8.2 hervorgeht, nahm die Emission aus den Proben über einen Zeitraum von vier bis fünf Tagen so weit ab, dass kein Phosphorwasserstoff mehr in den Probenkammern nachgewiesen werden konnte. Dabei lagen die Konzentrationen nach den jeweils ersten 24 Stunden in der Probenkammer bei $0,058 \text{ mg/m}^3$ und $0,14 \text{ mg/m}^3$.

Tabelle 8.1: Ergebnisse der ersten experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen

Menge des begasten Lebensmittels [g]		300
Begasungsdauer [h]		72
Konzentration PH_3 [mg/m^3]		67
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m^3]
20	20	0,058
44	24	0,013
71	27	0,004
93	22	<NG

Tabelle 8.2: Ergebnisse der zweiten experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen

Menge des begasten Lebensmittels [g]		201
Begasungsdauer [h]		70
Konzentration PH_3 [mg/m^3]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m^3]
24	24	0,14
48	24	0,024
72	24	0,008
96	24	0,003
122	26	< NG

Die Kurven in Abbildung 8.3 stellen die Ergebnisse der Emissionsproben aus den beiden Versuchen graphisch dar. Daraus lässt sich ein Verlauf der Emission über die Zeit erkennen, der einer exponentiellen Funktion folgt. Die entsprechende Funktion lautet für das in Tabelle 8.1 beschriebene Experiment (linke Kurve in Abb. 8.3A):

$$(Gl. 8.1) \quad c(\text{PH}_3) [\text{mg}/\text{m}^3] = 0,152 [\text{mg}/\text{m}^3] * e^{-0,0523 [1/\text{h}] * t [\text{h}]}$$

und für das in Tabelle 8.2 aufgeführte Experiment (rechte Kurve in Abb. 8.3A):

$$(Gl. 8.2) \quad c(\text{PH}_3) [\text{mg}/\text{m}^3] = 0,396 [\text{mg}/\text{m}^3] * e^{-0,0526 [1/\text{h}] * t [\text{h}]}$$

Die Gleichungen passen zum Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Gl. 8.3), wie sie vereinfacht für eine Desorption angenommen werden kann^[112]. Darin ist [A] die Konzentration zum Zeitpunkt t und [A]₀ die Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt t = 0 und k die Geschwindigkeitskonstante. Durch Auftragung des logarithmierten Quotienten von Konzentration und Ausgangskonzentration gegen die Zeit wird bei Reaktionen erster Ordnung eine Gerade erhalten, deren Steigung den Wert der Geschwindigkeitskonstante wiedergibt. Für die beiden Experimente ergeben sich daraus fast übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten von k = -0,0526 h⁻¹ und -0,0523 h⁻¹ (Abbildung 8.3B).

$$(Gl. 8.3) \quad [A] = [A]_0 * e^{-k*t}$$

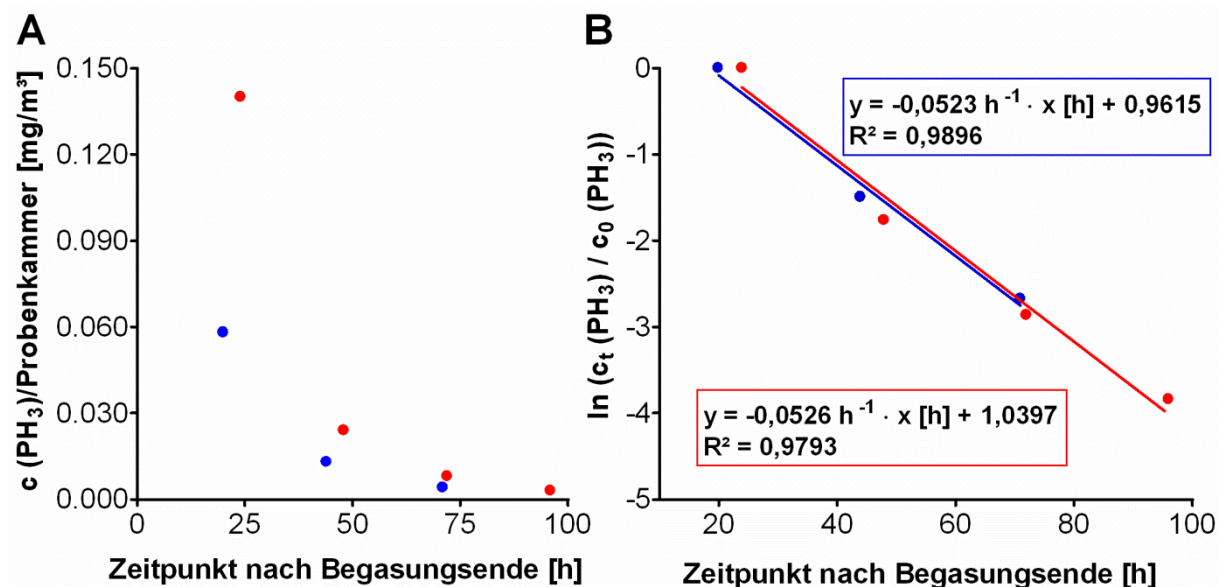


Abbildung 8.3: Darstellung der Phosphorwasserstoffemissionen aus begasteten Erdnüssen (A) und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch logarithmische Auftragung (B).

Unter der Annahme, dass die Desorption einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt, kann die Halbwertszeit der Desorption aus den experimentell gewonnenen Daten berechnet werden, indem die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung 8.4 eingesetzt wird:

$$(Gl.8.4) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Gleichung 8.4 ergibt sich durch Auflösen von Gleichung 8.1 und Einsetzen von $t_{1/2}$ als Zeitpunkt:

$$(Gl.8.5) \quad k * t_{1/2} = -\ln\left(\frac{1/2[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Wie aus Gleichung 8.4 hervorgeht, ist die Halbwertszeit unabhängig von der Ausgangskonzentration. Aus beiden Experimenten der Erdnüsse ergeben sich damit gemäß Gleichung 8.5 Halbwertszeiten von etwa 13 Stunden.

$$(Gl.8.5) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0523} = 13,3 ; \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0526} = 13,2$$

Bei zwei weiteren Begasungen von Erdnüssen, wurden die Erdnüsse anschließend für 24 und 72 Stunden unter einem Laborabzug positioniert, bevor sie zur Ausgasung in die Probenkammer gestellt wurden. Dabei simulierte der Abzug durch den permanenten Luftaustausch eine aktive Belüftung.

Bei einer Belüftungszeit von 24 Stunden wurden bei der anschließenden Ausgasung in der Probenkammer noch 0,035 mg/m³ Phosphorwasserstoff gemessen (Tab. 8.3).

Bei dem Experiment, bei dem die Erdnüsse anschließend an die Begasung für eine Dauer von 72 Stunden belüftet wurden, konnte anschließend keine Emission des Begasungsmittels aus den Erdnüssen in der Probenkammer mehr nachgewiesen werden (siehe Tabelle 8.4).

Tabelle 8.3: Ergebnisse der experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen mit Belüftung nach dem Begasungsschritt

Menge des begasten Lebensmittels [g]		250
Begasungsdauer [h]		72,5*
Konzentration PH₃ [mg/m³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Belüftungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m³]
22	22	0,035

*Anschließend an die Begasung 24 h Belüftung vor der Ausgasung in der Probenkammer

Tabelle 8.4: Ergebnisse der experimentellen Begasung und Ausgasung von Erdnüssen mit Belüftung nach dem Begasungsschritt

Menge des begasteten Lebensmittels [g]		300
Begasungsdauer [h]		144*
Konzentration PH₃ [mg/m³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Belüftungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m³]
27	27	<NG

*Anschließend an die Begasung 72 h Belüftung vor der Ausgasung in der Probenkammer

Für Erdnüsse als einziges der untersuchten Lebensmittel wurde zusätzlich zu den Begasungen mit Phosphorwasserstoff auch eine experimentelle Begasung mit Sulfurylfluorid durchgeführt. Die Ergebnisse können Tabelle 8.5 entnommen werden. Die für diesen Zweck verwendete Kalibriergerade ist im Anhang A6 dargestellt. Die Emission von Sulfurylfluorid aus den begasteten Erdnüssen ergab nach 24 Stunden in der ersten Probenkammer eine Konzentration von 0,140 mg/m³ Sulfurylfluorid. Nach weiteren 24 Stunden wurde in der nächsten Probenkammer 0,008 mg/m³ gemessen. Bei der dritten Emissionsprobe wurde die Nachweisgrenze von Sulfurylfluorid unterschritten.

Tabelle 8.5: Ergebnisse der experimentellen Begasung von Erdnüssen mit SO₂F₂

Menge des begasteten Lebensmittels [g]		210
Begasungsdauer [h]		70
Konzentration SO₂F₂ [mg/m³]		209
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Sulfurylfluorid in der Probenkammer [mg/m³]
24	24	0,14
48	24	0,008
72	24	<NG

8.3.2 Reis

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der experimentellen Begasungen von Reis sind in den Tabelle 8.6 und 8.7 aufgeführt. Es wurden nach den jeweils ersten Ausgasungsphasen Konzentrationen von 0,007 und 0,006 mg/m³ Phosphorwasserstoff in den Probenkammern nachgewiesen. Bereits die zweite Emissionsprobe lag jeweils unterhalb der Nachweisgrenze. Ob hier die Abnahme der Emission einen ähnlichen Verlauf zeigt wie bei den Erdnüssen, kann daher aus dem Experiment nicht abgelesen werden.

Tabelle 8.6: Ergebnisse der ersten experimentellen Begasung und Ausgasung von Reis

Menge des zu begasenden Lebensmittels [g]		300
Begasungsdauer [h]		66,5
Konzentration PH ₃ [mg/m ³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m ³]
24	24	0,007
49	25	<NG

Tabelle 8.7: Ergebnisse der zweiten experimentellen Begasung und Ausgasung von Reis

Menge des zu begasenden Lebensmittels [g]		200
Begasungsdauer [h]		72
Konzentration PH ₃ [mg/m ³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m ³]
25	25	0,006
49	24	<NG

8.3.3 Pistazienkerne

In Tabelle 8.8 ist das Begasungsexperiment mit Pistazienkernen zusammengefasst. Hier konnten nur 0,004 mg/m³ Phosphorwasserstoff nach der ersten Emissionsphase in der Probenkammer festgestellt werden. In der zweiten Emissionsprobe wurde die Nachweisgrenze von Phosphorwasserstoff bereits unterschritten.

Tabelle 8.8: Ergebnisse der experimentellen Begasung und Ausgasung von Pistazienkernen

Menge des zu begasenden Lebensmittels [g]		262
Begasungsdauer [h]		67
Konzentration PH ₃ [mg/m ³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m ³]
24	24	0,004
50	26	<NG

8.3.4 Rosinen

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der zwei Begasungsexperimente von Sultaninen sind in den Tabellen 8.9 und 8.10 dargestellt. In der Probenkammer konnte jeweils nur nach der ersten Ausgasung eine Konzentration von 0,001 mg/m³ Phosphorwasserstoff nachgewiesen werden und somit nicht festgestellt werden, ob die Emission mit einer ähnlichen Funktion wie bei den Erdnüssen abnimmt.

Tabelle 8.9: Ergebnisse der ersten experimentellen Begasung und Ausgasung von Sultaninen

Menge des zu begasenden Lebensmittels [g]		277
Begasungsdauer [h]		72
Konzentration PH₃ [mg/m³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m³]
24	24	0,001
48	24	<NG

Tabelle 8.10: Ergebnisse der zweiten experimentellen Begasung und Ausgasung von Sultaninen

Menge des zu begasenden Lebensmittels [g]		279
Begasungsdauer [h]		71
Konzentration PH₃ [mg/m³]		71
Beprobungszeitpunkt [h nach Begasungsende]	Verweildauer in der Probenkammer [h]	Phosphorwasserstoff in der Probenkammer [mg/m³]
24	24	0,001
48	24	<NG

8.3.5 Zusätzliche Substanzen

Die folgende Abbildung 8.4 zeigt exemplarisch das Chromatogramm einer Emissionsprobe von Erdnüssen. In Abbildung 8.4A und 8.4B sind verschiedene Peaks weiterer Substanzen im Scan-Chromatogramm des Massenspektrums zu sehen, die zum Teil identifiziert wurden. Dabei handelte es sich um Aceton (1), 2-Methylbutan (2), 3-Methylbutanal (3), 2-Methylbutanal (4), 1-Methyl-(1*H*)-Pyrrol (5), Dimethyldisulfid (6) und Hexamethylcyclotrisiloxan (7) (siehe Tabelle 8.11). Das Vorgehen zur Identifizierung von Substanzen anhand des Datenbankabgleiches von Massenspektren und Vergleich von Retentionsindices wurde bereits in Kapitel 6.6.4 beschrieben. Bei Aceton wurde das Spektrum mit einem selbst aufgenommenen Spektrum verglichen (siehe dazu auch Anhang A7). In Abbildung 8.4C ist der Phosphorwasserstoffpeak im Chromatogramm des Flammenphotometers zu sehen. Hexamethylcyclotrisiloxan ist eine Substanz, die zum Teil auch in Leerproben vorkommt. Möglicherweise handelt es sich um eine Verunreinigung der Probenbeutel oder ein Artefakt aus der Kühlfalle. Bei den übrigen Substanzen könnte es sich möglicherweise um Gerüche aus der Probe oder um Substanzen aus dem Produktionsprozess handeln.

Tabelle 8.11: Identifizierung der Peaks im Chromatogramm aus Abbildung 8.4A und 8.4B

Peak	Substanz	NIST-match [%]	RI	RI Literatur
1	Aceton	- ¹	453 ²	459 ^[94] ³
2	2-Methylbutan	66,9	489	484 ^[113]
3	3-Methylbutanal	72,9	622	629 ^[114]
4	2-Methylbutanal	34,2	631	634 ^[96]
5	1-Methyl-(1 <i>H</i>)-Pyrrol	79,0	705	715 ^[115]
6	Dimethyldisulfid	80,8	713	723 ^[96]
7	Hexamethylcyclotrisiloxan	93,8	792	- ⁴

¹Abgleich mit selbst aufgenommenem Spektrum, siehe Anhang A7, ²Siehe Fußnote Seite 118, ³Originalliteratur zu den Retentionsindices, ⁴kein RI in der Literatur verfügbar.

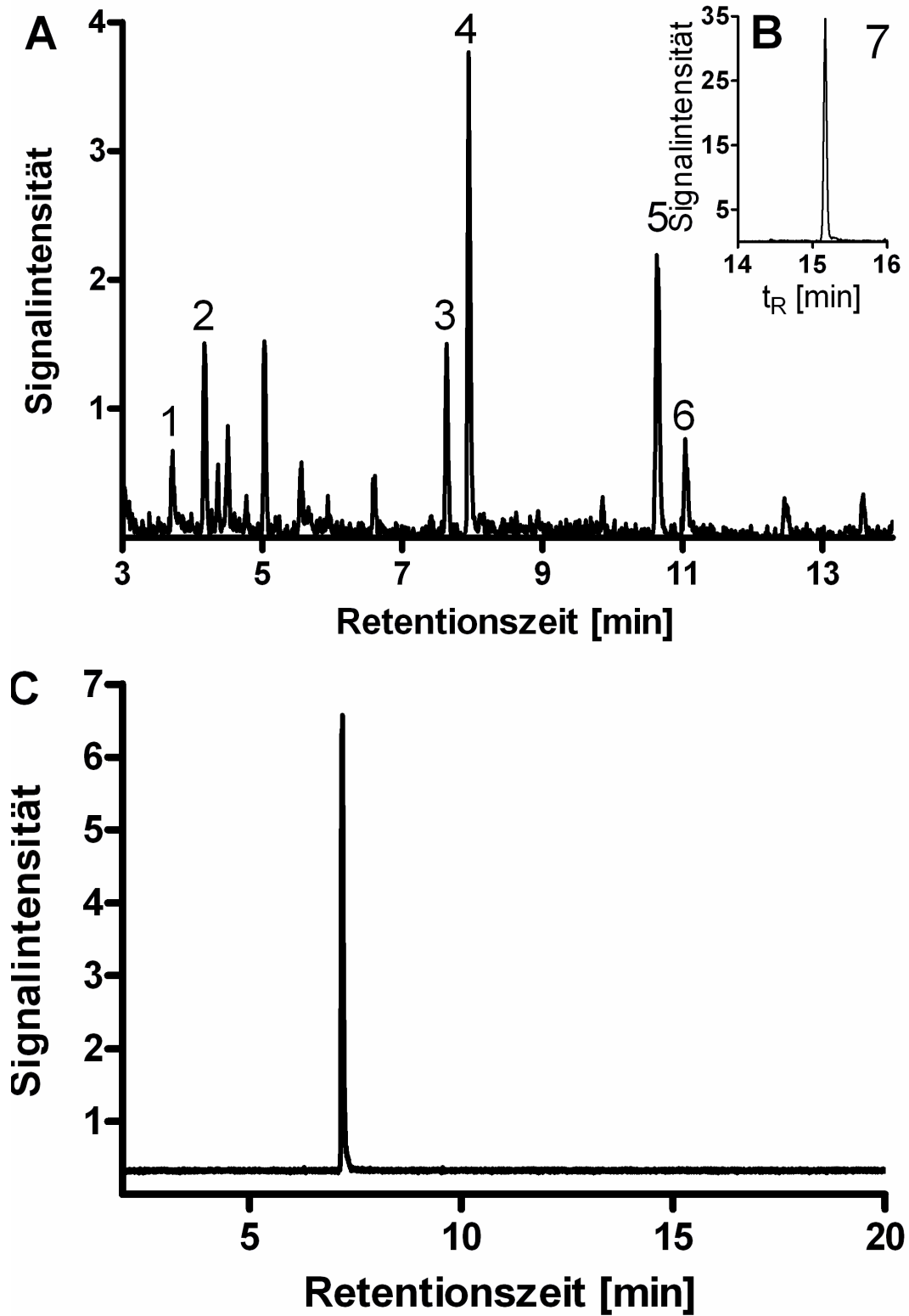


Abbildung 8.4: Chromatogramme einer Probe der Emission von Erdnüssen. A,B: Massenspektrometer im Scan-Modus C: Flammenphotometer

Bei den Emissionsproben der Pistazien fiel ein großer Peak im Scan-Chromatogramm auf (Abbildung 8.5A). Dabei handelte es sich um Chlormethan, das anhand des Massenspektrums über die NIST-Spektrendatenbank identifiziert werden konnte (Abbildung 8.5B). Da Chlormethan nicht zu den Zielsubstanzen gehörte, wurde speziell für dieses Experiment eine Standardkurve aufgenommen, die in Anhang A6 der Arbeit dokumentiert ist. Dadurch konnte die Konzentration in der Probenkammer auf 0,8 bis 1 mg/m³ geschätzt werden. Diese Konzentration war auch in der zweiten Emissionsprobe vorhanden. Die Pistazienkerne mussten also schon zuvor mit der Substanz belastet gewesen sein und sie kontinuierlich abgeben. Es gibt Pflanzen, beispielsweise Kartoffelknollen, und Schimmelpilze die natürlicherweise Chlormethan produzieren^[44, 116-118]. Bei Kartoffelknollen fanden Harper et al. 1999^[117], dass bis zu 650 ng Chlormethan pro Gramm Kartoffelknolle und Tag emittiert werden. Die im vorliegenden Experiment gefundenen Konzentrationen machen umgerechnet etwa 30 ng Chlormethan pro Gramm Pistazien und Tag aus, was verglichen mit den Kartoffeln in einem natürlichen Bereich liegen könnte. Allerdings konnte in der Literatur kein Hinweis auf natürliche Chlormethanemissionen aus Pistazien gefunden werden. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass Chlormethan als Pestizid oder in Form eines anderen Hilfsmittels für die Produktion der untersuchten Pistazien angewendet wurde.

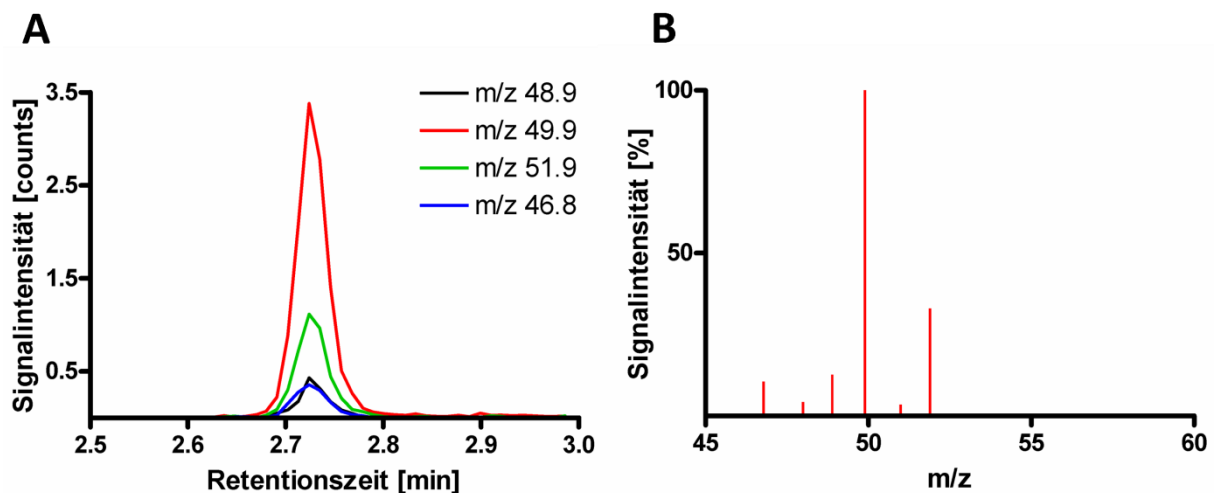


Abbildung 8.5: Identifizierung von Chlormethan in einer Emissionsprobe von Pistazien

8.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Begasungsexperimente können hinsichtlich folgender Aspekte diskutiert werden: Welche Gefahren können durch nachträgliche Emissionen begaster Waren in Containern oder Lagerhäusern entstehen? Welche Maßnahmen können getroffen werden, um solche Gefahren zu vermeiden? Und wie wirken sich die Eigenschaften eines Lebensmittels auf das Emissionsverhalten nach einer Begasung aus?

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass die bei den Experimenten eingesetzte Konzentration um ein Vielfaches geringer ist, als die Konzentrationen, die üblicherweise bei einer Begasung zum Einsatz kommen. Tabelle 8.12 gibt Auskunft über übliche Phosphorwasserstoffkonzentrationen bei Begasungen, die Einwirkzeiten und die anschließende Wartezeit, die zwischen Begasungsende und in Verkehr bringen der Lebensmittel liegen muss. Zugrunde gelegt wurden die Einträge im Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis für Magnesiumphosphid-Präparate, die auch bei der Begasung in Kapitel 7 verwendet wurden. Die in der Tabelle gelisteten Konzentrationen errechnen sich aus der Anzahl der laut Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis einzusetzenden Menge der Präparate und der Wirkstoffmenge, die laut Hersteller je Präparat freigesetzt werden kann. Im Vergleich zu den Experimenten ist die Dosierung bei einer realen Begasung 78-fach höher.

Tabelle 8.12: Übersicht über übliche Dosierung, Einwirkzeit und Wartezeit für Begasungen mit Phosphorwasserstoff bei verschiedenen Lebensmittelgruppen

Lebensmittelgruppe	Dosierung PH ₃	Einwirkzeit [h]	Wartezeit [Tage]
Getreide	5.500 mg/m ³	60	0 (Getreide)
			3 (Mais)
Kakaobohnen	5.500 mg/m ³	60	7
Trockenobst	5.500 mg/m ³	60	0
Schalenobst (Nüsse)	5.500 mg/m ³	60	42 (Schalenobst)
			60 (Pistazien)
Tee	5.500 mg/m ³	60	3

Quelle: Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis, Präparat DEGESCH-Plates^[10]

Es konnten im Rahmen der Experimente bei allen Lebensmitteln nachträgliche Emissionen von Phosphorwasserstoff festgestellt werden. Diese bewegten sich, außer im Falle der Erdnüsse im Bereich von 0,001 bis 0,007 mg/m³, bei den Erdnüssen wurden Konzentrationen von 0,058 und 0,14 mg/m³ nach den jeweils ersten 24 Stunden in den Probenkammern gemessen. Es liegt die Vermutung nahe, dass auch die Emissionen aus begasten Lebensmitteln nach einer realen Begasung

höher sind als in den hier dargestellten Experimenten. Für die Erdnüsse wurde aus der Abnahme der Emission über die Zeit eine, von der Ausgangskonzentration unabhängige, Halbwertszeit von etwa 13 Stunden abgeleitet. Dabei wurde aus den Daten die Befolgung eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung zugrunde gelegt. Ob dies auch für reale Begasungen gilt, ist in zukünftigen Studien zu ermitteln.

Ähnliche Versuche wurden von Scheffrahn et al. durchgeführt, wobei Haushaltsgegenstände und Baumaterialien mit Sulfurylfluorid begast wurden und anschließend die Abnahme der Emission mit der Zeit ermittelt wurde^[119]. Dabei wurden Halbwertszeiten von 8,3 bis 36 Stunden für die Desorption von Sulfurylfluorid von verschiedenen Materialien und Gegenständen ermittelt. So war bei den zitierten Ergebnissen die Halbwertszeit bei Holz mit 17-18 Stunden nur etwa halb so lang wie bei Polyester mit 35-36 Stunden. Eine Abhängigkeit der Desorption von der Beschaffenheit und Struktur bei Lebensmitteln ist ebenso zu vermuten.

Für Phosphorwasserstoff sind bis dato ähnliche Studien nur in Bezug zur Effektivität von Phosphorwasserstoff als Begasungsmittel durchgeführt worden. In diesen Studien wurde jedoch die Aufnahme des Begasungsmittels in die Lebensmittel betrachtet, da die freie Konzentration des Begasungsmittels in der die Ware umgebenden Luft als entscheidend für die Effektivität der Abtötung von störenden Organismen angesehen wird^[120-123]. Reddy et al. haben dazu 2007 eine Studie veröffentlicht, in der untersucht wurde, ob es zu Sorption von Phosphorwasserstoff durch begaste Lebensmittel kommt^[120]. Darin wurde untersucht, wie sich die Konzentration während einer Begasung über einen Zeitraum von 7 Tagen verändert. Es wurde postuliert, dass eine Abnahme der Konzentration durch Sorption am Lebensmittel hervorgerufen wird. Die Sorption wurde dann als prozentuale Differenz zur ursprünglichen Phosphorwasserstoffkonzentration dargestellt^[120]. In Tabelle 8.13 wird die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Emission mit der von Reddy et al. ermittelten Sorption verglichen, um herauszufinden, ob ein Zusammenhang besteht. Dann könnte entweder eine hohe Sorption dazu führen, dass später ein größerer Teil des Begasungsmittels wieder abgegeben wird, oder dass im Gegenteil die Emission klein ist, weil das Begasungsmittel stärker an dem Lebensmittel haftet. Es konnte jedoch weder eine positive (hohe Sorption führt zu größerer Emission) noch eine negative (hohe Sorption führt zu geringerer Emission) Korrelation festgestellt werden, wobei berücksichtigt werden muss, dass die in dieser Arbeit ermittelten Daten dazu gedacht sind, einen Eindruck über das unterschiedliche Emissionsverhalten verschiedener, begaster Lebensmittel zu erhalten. Diese zeigen aber, dass umfangreichere Studien zu diesem Thema für den Arbeitsschutz in der Lager- und Logistikbranche durchaus von Interesse wären, da sie Aufschluss über die notwendige Dauer von Schutzmaßnahmen geben könnten.

Tabelle 8.13: Vergleich ermittelter PH₃-Emission mit Sorptionseigenschaften der Lebensmittel

Lebensmittel	Sorption [%] nach Reddy et al. ^[120]	PH ₃ -Konzentration [mg/m ³] in der Probenkammer ¹
Erdnüsse ²	58,0	0,14
Reis	18,3	0,007
Pistazien	70,4	0,004
Rosinen	19,4	0,001

¹Konzentration nach dem ersten Tag in der Probenkammer, ²Die im Versuch verwendeten Erdnüsse waren geschält und geröstet, in der Literatur nur geschält.

Bei den in den Tabellen 8.3 und 8.4 zusammengefassten Begasungsexperimenten von Erdnüssen wurden diese anschließend an die Begasung für 24 bzw. 72 Stunden ohne Abdeckung in einem Laborabzug positioniert. Nach der kürzeren Belüftungszeit bildete sich bei der anschließenden Ausgasung in der Probenkammer über einen Zeitraum von 22 Stunden noch 0,035 mg/m³ Phosphorwasserstoff. Nach der längeren Belüftungszeit von 72 Stunden konnte bei der Untersuchung der Emission in der Probenkammer keine nachweisbare Phosphorwasserstoffkonzentration festgestellt werden. Der ständige Luftaustausch im Laborabzug simulierte eine aktive Belüftung. Eine solche wäre also auch für Lagerhäuser und Container denkbar. Aktive Belüftungen begaster Container und Lagerhäuser werden auch bereits durchgeführt, jedoch mit Zeitfenstern von einigen Stunden wesentlich kürzer als im Experiment. Das Freimessen eines Containers oder einer Lagerhalle direkt nach der aktiven Belüftung kann nicht ausreichend sein. Dies zeigt sich in den durchgeführten Experimenten darin, dass die Positionierung der Lebensmittel nach der Begasung und zwischen den Ausgasungsschritten in unbelasteten, belüfteten Probenkammern erfolgte. Auf die dadurch simulierte vollständige Belüftung des „Lagerraumes“ folgt ein erneuter Anstieg der Konzentration durch die Emission aus dem begasten Gut. Diese Gefahr wird durch eine direkt auf die Belüftung folgende Freimessung ausgeblendet. Sehr viel genauere Untersuchungen und daraus zu schließende Empfehlungen für die Belüftung und Freigabe von Räumen, in welchen verschiedene begaste Güter lagern sind also notwendig.

9 Zusammenfassung

Die Zunahme der Globalisierung während der letzten Jahrzehnte hat einen starken Anstieg des Güterverkehrs hervorgerufen, der besonders durch den Transport mittels Frachtcontainer geprägt ist. Um der Verschleppung von Fremdorganismen und dem Verderb von Waren entgegenzuwirken, werden so genannte phytosanitäre Maßnahmen durchgeführt. Dies können Hitzebehandlungen oder Begasungen der Waren und der verwendeten Verpackungs- und Staumaterialien mit Pestiziden sein. Da auf internationaler Ebene kaum verbindliche Regularien zur Kennzeichnung von behandelten Containern vorliegen und die Missachtung vorhandener Regularien nicht sanktioniert wird, kommt es immer wieder zu gefährlichen Situationen. Beim Öffnen und Betreten der Container zum Zwecke der Entladung oder für Kontrollaktivitäten können die betreffenden Personen hohen Konzentrationen toxischer Gase ausgesetzt werden. Neben begasten Containern stellen auch nach der Begasung bereits belüftete Container und Container mit Waren, die flüchtige Chemikalien aus der Produktion freisetzen ein Risiko dar.

Zur Begasung von Containern wurde in der Vergangenheit häufig Brommethan eingesetzt. Da die Anwendung von Brommethan im Zuge des Montreal-Protokolls eingeschränkt wurde und in Zukunft verboten werden soll, ist anzunehmen, dass die Verwendung von anderen Begasungsmitteln zunehmen wird. Phosphorwasserstoff ist aufgrund seiner leichten Handhabung und geringer Kosten ein populäres Begasungsmittel. Die Anwendbarkeit von Phosphorwasserstoff als Ersatz für Brommethan wird bereits systematisch untersucht. Aber auch der Einsatz von Substanzen, die zuvor nicht als Begasungsmittel eingesetzt wurden, ist denkbar. Um das Risiko für Beschäftigte am Arbeitsplatz Frachtcontainer abschätzen zu können, werden geeignete Messverfahren benötigt. Bisher fehlte es jedoch an einer verlässlichen und praktikablen Methode zur Messung von Phosphorwasserstoff neben anderen Begasungsmitteln und industriell eingesetzten Chemikalien in der Luft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine analytische Methode zum Nachweis und zur Quantifizierung von Phosphorwasserstoff neben flüchtigen organischen Substanzen in Luftproben entwickelt. Dazu wurde ein Thermodesorptionssystem mit einem Gaschromatographen gekoppelt, der mit einer Säulenschaltung, zwei Säulen, einem Massenspektrometer und einem Flammenphotometer ausgestattet wurde. Die Analyten wurden mittels einstufiger Thermodesorption angereichert und in den Gaschromatographen injiziert. Auf der ersten Säule wurde Phosphorwasserstoff von flüchtigen organischen Substanzen getrennt und letztere voneinander. Die Säulenschaltung leitete die Substanzen von der ersten Säule direkt zum Massenspektrometer oder auf eine zweite Säule, die zum Flammenphotometer eluierte, auf dem sich Phosphorwasserstoff empfindlich nachweisen ließ. Die Methode wurde für die Quantifizierung von insgesamt zwölf Zielsubstanzen optimiert und validiert. Daneben wurde die synchrone Aufnahme von SIM- und Scan-Daten im Massenspektrometer eingerichtet, um Proben auf zusätzliche Substanzen hin untersuchen zu können.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode wurden verschiedene Aspekte der Gefährdung am Arbeitsplatz Container untersucht. Zunächst wurden Luftproben aus Importcontainern daraufhin untersucht, wie häufig die Zielsubstanzen darin vorkamen und ob dabei Grenzwertverletzungen vorlagen. Unter Berücksichtigung, dass in einzelnen Containern Belastungen mit mehreren Zielsubstanzen vorlagen, konnten bei zufällig beprobten Containern in 15 % der Fälle und bei selektiv beprobten Containern in 45 % der Fälle zum Teil massive Grenzwertüberschreitungen ermittelt werden. Bei der Einteilung der randomisierten Container in Warengruppen konnte gezeigt werden, dass es bei den Proben der verschiedenen Gruppen Unterschiede bezüglich der Belastung mit den Zielsubstanzen gab. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen der Containerluftproben, dass beim Auftreten von Phosphorwasserstoff in Importcontainern in den meisten Fällen der Grenzwert von $0,014 \text{ mg/m}^3$ gemäß *TRGS 512 Begasungen* stark überschritten wurde. In den wenigsten Fällen waren die betreffenden Container dabei mit Hinweisen auf eine Begasung mit Phosphorwasserstoff gekennzeichnet. Anhand der Scan-Chromatogramme konnte gezeigt werden, dass neben den Zielsubstanzen oft weitere Substanzen in den Proben vorkommen und die Proben dadurch in ihrer Zusammensetzung sehr komplex sein können.

Als nächstes wurden während einer aktiven Begasung eines Containers mit Phosphorwasserstoff Umgebungsluftproben untersucht. Dabei konnten erhöhte Konzentrationen des Begasungsmittels in der Umgebung des Containers nachgewiesen werden. An der Grenze zum Begasungsplatz, die einen Sicherheitsabstand zu begasten Containern darstellen sollte, konnte bei der Öffnung des Containers nach beendeter Begasung eine Konzentration von etwa dem doppelten Grenzwertes aus der *TRGS 512 Begasungen* nachgewiesen werden.

Um einen Eindruck über das Emissionsverhalten von mit Phosphorwasserstoff begasten Lebensmitteln zu bekommen, wurden im Labor entsprechende Begasungsexperimente durchgeführt. Die Lebensmittel wurden jeweils nach Beendigung der experimentellen Begasung in einer Probenkammer positioniert. Bei der Messung von Luftproben aus den Probenkammern konnte bei der Mehrzahl der Versuche Phosphorwasserstoff nachgewiesen werden, obwohl die für die experimentellen Begasungen verwendeten Konzentrationen weit unterhalb von Konzentrationen lagen, die bei realen Begasungen angewendet werden. Diese Ergebnisse stellen damit einen Hinweis darauf dar, dass Freimessungen, die direkt nach der Belüftung begaster Container und Lagerräume durchgeführt werden, für den Arbeitsschutz möglicherweise nicht ausreichend sind, wenn die Waren anschließend in geschlossenen Räumen lagern.

Durch die Untersuchungen, die mittels der in dieser Arbeit entwickelten und validierten Methode durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass die Gefahren durch die Verwendung von Phosphorwasserstoff als Begasungsmittel noch unzureichend bekannt sind und auf diesem Gebiet noch viel zukünftige Forschung zu leisten sein wird.

10 Summary

The increase in globalization during the past decades resulted in an increase in the freight traffic which is strongly characterized by freight container shipment. To avoid the spreading of alien species as well as the deterioration of products, phytosanitary measures are carried out. These are heat treatment or the fumigation with pesticides of goods, dunnage, and other packing materials. As there are only few mandatory international regulations for the labeling of fumigated freight containers and the violation of existing regulations is neither monitored nor punished, hazardous situations were often reported when fumigated import containers were opened. When personnel of logistic companies or controlling bodies like inspectorates or customs officers enter such containers for unpacking or controlling activities they might be exposed to high concentrations of toxic gases. Besides containers that are still under fumigation, already ventilated containers or containers that carry goods which emit high levels of residual chemicals from their production process may pose a risk.

In the past methyl bromide has often been used as a fumigant for freight containers. As the use of methyl bromide has been restricted by the Montreal-Protocol and will be banned in future, the increased use of other fumigants as a replacement is likely. A very popular fumigant is hydrogen phosphide due to its easy handling and low costs. The effectiveness of hydrogen phosphide as a replacement for methyl bromide is already being investigated systematically. But also the use of substances that have not been used as fumigants before is likely. To assess possible hazards for employees handling freight containers, suitable analytical methods are needed. Up to now, a reliable and viable method for the analysis of phosphine along other fumigants and industrial chemicals in air was lacking.

Within the frame of the present work an analytical method for the sensitive detection and quantitation of phosphine simultaneously with volatile organic substances has been developed. For this purpose a thermal desorption system was coupled to a gas chromatograph equipped with two columns, a column switch, a mass spectrometric, and a flame photometric detector. The analytes were enriched by the thermal desorption system and injected to the first column which separated phosphine from the volatile organic compounds and the least from each other. The first column eluted to the column switch which led the volatile organic substances directly to the mass spectrometric detector. Phosphine was instead led to a second column eluting to the flame photometric detector which could very sensitively detect this substance. The method was optimized and validated for a set of 12 target compounds. Additionally a synchronized collection of SIM- and Scan-Data by the mass spectrometer was employed to allow the simultaneous quantitation of target compounds and screening of the samples for non-target substances.

Different aspects of the hazards emerging from the use of phosphine as a fumigant were investigated applying the before developed and validated method. First, air samples from imported freight containers were investigated. Taking into account

multiple contaminations with different target analytes within single containers, a total of 15 % of randomly investigated and 45 % of selectively investigated containers exceeded limit values of one or more substances. When classifying the randomly investigated containers, differences between commodity groups, regarding the contamination with the target analytes, could be shown. Furthermore, the results of the container investigations showed, among other findings, that the occurrence of phosphine in freight containers is often accompanied by heavy violations of the limit value for phosphine fumigations of 0,014 mg/m³ according to the German *TRGS 512 Fumigations*. In most of these cases no warning label was attached to the container. Based on the mass spectrometric scan chromatograms it could be observed that in addition to the target analytes further substances are often present in freight container air and that the composition of the air samples can be very complex.

Subsequently air samples from the surroundings of an actively phosphine fumigated container were investigated. Thereby, elevated concentrations of the fumigant were found in the vicinity of the container. At the border of the fumigation place, that should have acted as a safety distance to the fumigated container, a concentration of almost twice the *TRGS 512*-limit value for phosphine was detected.

To get an impression of the emissions of phosphine from fumigated foods, corresponding fumigation experiments were conducted in the laboratory. The foods were put in test chambers after the experimental fumigation. When analyzing air samples from the test chambers, phosphine could be detected in most cases although the concentrations that had been applied for the experimental fumigations were much lower than under real conditions. These findings indicate that analyses for the gas-free certification of ventilated containers and warehouses after fumigation might not be sufficient for workplace safety as subsequent emissions of phosphine in enclosed spaces might again lead to elevated concentrations.

The investigations carried out applying the method that was developed and validated in the course of this work, showed that the hazards resulting from the application of phosphine as a fumigant are still not fully understood so that future research has to be done on this topic.

11 Experimenteller Teil

11.1 Instrumentelle Ausstattung

11.1.1 Gaschromatograph

GC-Typ: Agilent GC 6890N

Software: Enhanced Chemstation, MSD Chemstation D.03.00.611, Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA.

Trägergas: He 5.0

Für die zur Messung der Proben verwendeten Säulen und Einstellungen siehe Kapitel 4, Tabelle 4.5.

11.1.2 Massenspektrometer

MS-Typ: Agilent 5975C VL MSD, Quadrupol Massenspektrometer mit EI-Ionenquelle. Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA.

Für die Probenmessungen verwendeten Einstellungen siehe Kapitel 4, Tabelle 4.11.

11.1.3 Flammenphotometrischer Detektor

FPD-Typ: Agilent G3348B FPD, Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA.

Für die Probenmessungen verwendeten Einstellungen siehe Kapitel 4, Tabelle 4.9.

11.1.4 Thermodesorptionseinheit

TD-Typ: Unity Series 1 Thermodesorber, Markes International, Llantrisant, UK.

Autosampler: Airserver Series 1, 3 Kanäle und Airserver Series 1, 8 Kanäle, beide Markes International, Markes International, Llantrisant, UK.

Software: Thermal Desorption System Control Program, Version 2.2.0, Markes International, Markes International, Llantrisant, UK.

Für die zur Probenmessung verwendete Kühlfalle und Einstellungen, siehe Kapitel 4, Tabelle 4.8.

11.2 Herstellung von Kalibrierstandards

11.2.1 Vorverdünnung für flüssige Substanzen

Für die Herstellung von Standards aus verdampften, flüssigen Substanzen war die Herstellung einer Vorverdünnung erforderlich. Dazu wurde ein Tedlarbag mittels einer Jumbospritze mit einem Liter Stickstoff gefüllt. Mit Hilfe von Mikroliterspritzen wurde von jeder Substanz ein bestimmtes Volumen in den Tedlarbag gegeben. Die jeweiligen Volumina und die genauen Konzentrationen der Vorverdünnung sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst.

Tabelle 11.1: Volumina für die Vorverdünnung und resultierende Konzentration

Substanz	Volumen Flüssigkeit [μL]	Konzentration in der Vv [mg/m^3]
Benzol	3,7	3.290
1,2-Dichlorethan	3,3	4.160
Dichlormethan	2,6	3.490
1,2-Dichlorpropan	4,0	4.690
Ethylbenzol	5,0	4.390
Iodmethan	2,6	5.990
Schwefelkohlenstoff	2,5	3.170
Tetrachlormethan	4,0	6.420
Toluol	4,4	3.870
Trichlornitromethan	4,1	6.870

Vv = Vorverdünnung

11.2.2 Gasförmige Substanzen

Gasförmige Substanzen standen in hohen Konzentrationen in Gasflaschen zur Verfügung. Aus den jeweiligen Gasflaschen wurden die Substanzen in Probenbeutel gefüllt um daraus mittels gasdichter Spritzen Verdünnungen herzustellen, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Zunächst wurde für alle in Tabelle 11.1 aufgeführten Substanzen eine Vorverdünnung aus Flüssigstandards hergestellt. Später wurde für die folgenden Substanzen ein hochkonzentrierter, gasförmiger Misch-Standard eingesetzt („TOX-Gas“, Konzentration jeweils in Klammern, Volumengas: Stickstoff) Brommethan (4040 mg/m^3), Iodmethan (6020 mg/m^3), Dichlormethan (3560 mg/m^3), Schwefelkohlenstoff (3040 mg/m^3), 1,2-Dichlorethan (4250 mg/m^3), Tetrachlormethan (6420 mg/m^3) und 1,2-Dichlorpropan (4990 mg/m^3). Die Vorverdünnung wurde dann nur noch für Benzol, Toluol und Ethylbenzol eingesetzt. Für Brommethan wurde ein gasförmiger Standard von 198 mg/m^3 in eingesetzt, bevor die Gasmischung zur Verfügung stand. Für Phosphorwasserstoff wurde ein Standardgas von 67,0 bzw. 70,5 mg/m^3 eingesetzt (die Flaschen wurden ausgetauscht, als das Prüfzertifikat für die erste Flasche abgelaufen war). Für Sulfurylfluorid wurde ein Prüfgas der Konzentration 210 mg/m^3 verwendet.

11.2.3 Kalibrierstandards

Die Standardproben aus der Vorverdünnung und den höher konzentrierten Gasstandards wurden durch Einspritzen eines definierten Volumens der Vorverdünnung bzw. des höher konzentrierten Gases in einen mit 1L Stickstoff gefüllten Probenbeutel hergestellt. Für einige Substanzen wurde im Laufe der Arbeit von flüssigen auf gasförmige Standards gewechselt, so dass sich die Konzentrationen der Kalibrierstandards leicht unterscheiden. Tabelle 11.2 gibt die verwendeten Volumina von Vorverdünnung und Gasstandards und die resultierenden Konzentrationen für die Kalibrierstandards wieder. Es sind die Volumina und Konzentrationen wiedergegeben, die für die Verwendung von Vorverdünnung für Benzol, Toluol und Ethylbenzol und gasförmigen Standards ergeben, die oben beschrieben wurden

Tabelle 11.2: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Vol. Stickstoff 5.0 [L]	1	1	1	1	1	1	1
Vol. Vv [mL]	0,01	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
Vol. PH₃-Prüfgas [mL]	0,02	1	2	3	4	5	6
Vol. TOX-Gas [mL]	0,01	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
Substanz	Resultierende Standardkonzentrationen in mg/m³						
Brommethan	0,040	0,400	1,21	2,01	2,81	3,61	4,01
Iodmethan	0,060	0,600	1,80	3,00	4,19	5,38	5,97
Dichlormethan	0,036	0,360	1,07	1,77	2,48	3,18	3,53
Schwefelkohlenstoff	0,032	0,300	0,910	1,51	2,12	2,72	3,02
1,2-Dichlorethan	0,042	0,420	1,27	2,12	2,96	3,80	4,22
Benzol	0,033	0,330	0,980	1,64	2,29	2,94	3,26
Tetrachlormethan	0,064	0,640	1,92	3,20	4,47	5,74	6,37
1,2-Dichlorpropan	0,050	0,500	1,50	2,49	3,47	4,46	4,95
Toluol	0,039	0,390	1,16	1,93	2,69	3,46	3,84
Trichlornitromethan	0,069	0,690	2,06	3,42	4,78	6,14	6,82
Ethylbenzol	0,044	0,440	1,31	2,19	3,06	3,92	4,36
Phosphorwasserstoff	0,070	0,140	0,210	0,280	0,350	0,420	0,490

11.3 Verwendete Chemikalien

Abbildung 11.1: Piktogramme nach GHS und ihre Codierung










								
GHS 01	GHS 02	GHS 03	GHS 04	GHS 05	GHS 06	GHS 07	GHS 08	GHS 09

Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

Aceton	
CAS-Nr.	67-64-1
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H252-H319-H336
EUH-Sätze	EUH066
P-Sätze	P210-P233-P305+P351+P338
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3	
Benzol^{1,3}	
CAS-Nr.	71-43-2
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H225-H350-H340-H372-H304-H319-H315
P-Sätze	P201-P210-P308+P313-P301+P310-P331-P305+P351+P338-P302+P352
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Karzinogenität, Kat. 1A; Keimzellmutagenität, Kat. 1B; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 1; Aspirationsgefahr, Kat. 1; Augenreizung, Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
Brommethan, 198 mg/m³ in Stickstoff, verdichtetes Gas^{1,2}	
CAS-Nr.	74-83-9
GHS-Piktogramm	GHS 04, GHS 06, GHS 08, GHS 09
H-Sätze	H341-H301-H331-H373-H315-H319-H335-H400-H420
P-Sätze	P261-P273-P281-P301+P310-P305+P351+P338-P311
Gase unter Druck; Keimzellmutagenität, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken; Akute Toxizität, Kat. 3, Einatmen; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; Die Ozonschicht schädigend, Kat. 1	
Chlorbenzol¹	
CAS-Nr.	108-90-7
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H226-H332-H411
P-Sätze	P273
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2	
Chlorethen¹	
CAS-Nr.	75-01-4
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 04, GHS 08
H-Sätze	H220-H280-H350
P-Sätze	P201-P210-P308+P313-P410+P403
Gase unter Druck; Entzündbare Gase, Kat. 1; Karzinogenität, Kat. 1A	
Chlormethan¹	
CAS-Nr.	74-87-3
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS04, GHS 08
H-Sätze	H220, H280, H351, H373
P-Sätze	P210, P281, P410+P403
Entzündbare Gase, Kat. 1; Gase unter Druck; Karzinogenität, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 2	

Fortsetzung Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

1,2-Dibromethan¹	
CAS-Nr.	106-93-4
GHS-Piktogramm	GHS 06, GHS 08, GHS 09
H-Sätze	H301-H311-H331-H350-H315-H319-H335-H411
P-Sätze	P201-P273-P309+P310
Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken; Akute Toxizität, Kat. 3, Hautkontakt; Akute Toxizität, Kat. 3, Einatmen; Karzinogenität, Kat. 1B; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2	
1,2-Dichlorbenzol¹	
CAS-Nr.	95-50-1
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H302-H315-H319-H335-H410
P-Sätze	P261-P273-P305+P351+P338-P501
Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 1	
1,3-Dichlorbenzol¹	
CAS-Nr.	541-73-1
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H302-H411
P-Sätze	P264-P270-P273-P301+P312-P330-P501
Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2	
Dichlordifluormethan¹	
CAS-Nr.	75-71-8
GHS-Piktogramm	GHS 04, GHS 07
H-Sätze	H280-H420
P-Sätze	P410+P403
Gase unter Druck, verflüssigtes Gas; Die Ozonschicht schädigend, Kat. 1	
1,1-Dichlorethan¹	
CAS-Nr.	75-34-3
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H225-H302-H319-H335-H412
P-Sätze	P210-P261-P273-P305+P351+P338
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken*; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 3;* Mindesteinstufung	
1,2-Dichlorethan^{1,2,3}	
CAS-Nr.	107-06-2
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H225-H350-H302-H319-H335-H315
P-Sätze	P201-P210-P302+P352-P304+P340-P305+P351+P338-P308+P313
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Karzinogenität, Kat. 1B; Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
1,1-Dichlorethen¹	
CAS-Nr.	75-35-4
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 06, GHS 08
H-Sätze	H224-H301-H351-H332
P-Sätze	P210-P241-P301+P310-P303+P361+P353-P405-P501
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 1; Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken; Karzinogenität, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen	

Fortsetzung Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

Dichlormethan ^{1,2,3}	
CAS-Nr.	78-09-2
GHS-Piktogramm	GHS 08
H-Sätze	H 351
P-Sätze	P281-P308+313
Karzinogenität, Kat. 2	
1,2-Dichlorpropan ^{1,2,3}	
CAS-Nr.	78-87-5
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H225-H302-H332
P-Sätze	P210
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen	
cis- und trans-1,3-Dichlor-1-propen, Isomerengemisch ¹	
CAS-Nr.	542-75-6
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 06, GHS 08, GHS 09
H-Sätze	H226-H311-H301-H332-H304-H319-H335-H315-H317-H410
P-Sätze	P261-P273-P280-P301+PP310-P305+P351+P338-P501
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 3, Hautkontakt *; Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken *; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen *; Aspirationsgefahr, Kat. 1; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Sensibilisierung der Haut, Kat. 1; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 1; * Mindesteinstufung	
1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan ¹	
CAS-Nr.	76-14-2
GHS-Piktogramm	GHS 04, GHS 07
H-Sätze	H280-H420
P-Sätze	P410+P403
Gase unter Druck, verflüssigtes Gas; Die Ozonschicht schädigend, Kat. 1	
Ethylbenzol ^{1,3}	
CAS-Nr.	100-41-4
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H225-H332
P-Sätze	P210
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen	
Helium, verdichtetes Gas (Betriebsgas)	
CAS-Nr.	7440-59-7
GHS-Piktogramm	GHS 04
H-Sätze	H280
P-Sätze	P403
Gase unter Druck, verdichtetes Gas	
Hexachlor-1,3-butadien ¹	
CAS-Nr.	87-68-3
GHS-Piktogramm	GHS 06, GHS 08, GHS 09
H-Sätze	H301-H310-H351-H361-H315-H319-H400-H410
P-Sätze	P301+P310-P302+P350-P305+P351+P338P361-P405-P501
Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken; Akute Toxizität, Kat. 2, Hautkontakt; Karzinogenität, Kat.2; Reproduktionstoxizität, Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 1	

Fortsetzung Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

Iodmethan^{2,3}	
CAS-Nr.	74-88-4
GHS-Piktogramm	GHS 06, GHS 08
H-Sätze	H351-H312-H331-H301-H335-H315
P-Sätze	P261-P280-P301+P310-P311
Karzinogenität, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Hautkontakt *; Akute Toxizität, Kat. 3, Einatmen *; Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken *; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; * Mindesteinstufung	
Phosphorwasserstoff, 70 mg/m³ in Stickstoff, verdichtetes Gas	
CAS-Nr.	7803-51-2
GHS-Piktogramm	GHS 06; GHS 02; GHS 05; GHS 04, GHS 09
H-Sätze	H330-H220-H314-H280-H400
P-Sätze	P260-P280-P210-P273-P304+P340-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P315-P377-P381-P405-P403
Entzündbare Gase, Kat. 1; Gase unter Druck, verflüssigtes Gas; Akute Toxizität, Kat. 1, Einatmen; Ätzwirkung auf die Haut, Kat. 1B; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1	
Schwefelkohlenstoff^{2,3}	
CAS-Nr.	75-15-0
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H225-H315-H319-H361fd-H372
P-Sätze	P210-P233-P280-P302+P352-P305+P351+P338-P403+P235
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Reproduktionstoxizität, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 1; Augenreizung, Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
Stickstoff, verdichtetes Gas (Betriebsgas)	
CAS-Nr.	7727-37-9
GHS-Piktogramm	GHS 04
H-Sätze	H280
P-Sätze	P403
Gase unter Druck, verdichtetes Gas	
Styrol¹	
CAS-Nr.	100-42-5
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H226-H332-H319-H315
P-Sätze	P260-P210-P302+P352-P305+P351+P338
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Augenreizung, Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
Sulfurylfluorid, 210 mg/m³ in Stickstoff, verdichtetes Gas	
CAS-Nr.	2699-79-8
GHS-Piktogramm	GHS 04, GHS 06, GHS 08, GHS 09
H-Sätze	H331-H373-H400
P-Sätze	P260-P261-P271-P273-P304+P340-P311-P314-P321-P391-P403+P233-P405-P501
Gase unter Druck, Akute Toxizität, Kat. 3, Einatmen *; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 2*; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; * Mindesteinstufung	
Synthetische Luft, verdichtetes Gas (Betriebsgas)	
CAS-Nr.	entfällt
GHS-Piktogramm	GHS 04
H-Sätze	H280
P-Sätze	-
Gase unter Druck, verdichtetes Gas	

Fortsetzung Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

1,1,2,2-Tetrachlorethan¹	
CAS-Nr.	79-34-5
GHS-Piktogramm	GHS 06, GHS 09
H-Sätze	H330-H310-H411
P-Sätze	P260-P273-P280-P284-P302+P350-P310
Akute Toxizität, Kat. 2, Einatmen *; Akute Toxizität, Kat. 1, Hautkontakt; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2; * Mindesteinstufung	
Tetrachlorethen¹	
CAS-Nr.	127-18-4
GHS-Piktogramm	GHS 08, GHS 09
H-Sätze	H351-H411
P-Sätze	P273-P281
Karzinogenität, Kat. 2; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2	
Tetrachlormethan^{1,2,3}	
CAS-Nr.	56-23-5
GHS-Piktogramm	GHS 06, GHS 08
H-Sätze	H301+H311+H331, H351, H372, H412, H420
P-Sätze	P273, P280, P302+P352, P304+P340, P309+P310
Akute Toxizität, Kat. 3, Einatmen; Akute Toxizität, Kat. 3, Hautkontakt; Akute Toxizität, Kat. 3, Verschlucken, Karzinogenität, Kat. 2, Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat.1, Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 3, Die Ozonschicht schädigend, Kat. 1	
Toluol^{1,3}	
CAS-Nr.	108-88-3
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H225-H361d-H304-H373-H315-H336
P-Sätze	P210-P301+P310-P331-P302+P352
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Reproduktionstoxizität, Kat. 2; Aspirationsgefahr, Kat. 1; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3	
1,2,4-Trichlorbenzol¹	
CAS-Nr.	120-82-1
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H302-H315-H410
P-Sätze	P273-P302+P352
Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 1	
1,1,1-Trichlorethan¹	
CAS-Nr.	71-55-6
GHS-Piktogramm	GHS 07
H-Sätze	H332-H420
P-Sätze	P273-P501
Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Die Ozonschicht schädigend, Kat. 1	
1,1,2-Trichlorethan¹	
CAS-Nr.	79-00-5
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H302-H312-H332-H351
P-Sätze	P280
EUH-Sätze	EUH066
Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Akute Toxizität, Kat. 4, Hautkontakt; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Karzinogenität, Kat. 2	

Fortsetzung Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

Trichlorethen¹	
CAS-Nr.	79-01-6
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H350-H341-H319-H315-H336-H412
P-Sätze	P201-P273-P308+P313-P305+P351+P338-P302+P352
Karzinogenität, Kat. 1B; Keimzellmutagenität, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 3	
Trichlorfluormethan¹	
CAS-Nr.	75-69-4
GHS-Piktogramm	GHS 07
H-Sätze	H312-H420
P-Sätze	P273-P280-P501
Trichlormethan¹	
CAS-Nr.	67-66-3
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 08
H-Sätze	H351-H302-H373-H315
P-Sätze	P302+P352-P314
Karzinogenität, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition), Kat. 2	
Trichlornitromethan	
CAS-Nr.	76-06-2
GHS-Piktogramm	GHS 06
H-Sätze	H330-H302-H319-H335-H315
P-Sätze	P260-P284-P305+P351+P338-P310
Akute Toxizität, Kat. 2, Einatmen *; Akute Toxizität, Kat. 4, Verschlucken *; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; * Mindesteinstufung	
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoethan¹	
CAS-Nr.	76-13-1
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H411-H420
P-Sätze	P273
Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2; Die Ozonschicht schädigend, Kat. 1	
1,2,4-Trimethylbenzol¹	
CAS-Nr.	95-63-6
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H226-H332-H319-H335-H315-H411
P-Sätze	P210-P243-P280-P261-P302+P352-P305+P351+P338-P273-PP391
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Augenreizung, Kat. 2; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2	
1,3,5-Trimethylbenzol¹	
CAS-Nr.	108-67-8
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07, GHS 09
H-Sätze	H226-H335-H411
P-Sätze	P210-P243-P280-P261-P273-P391
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition), Kat. 3; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 2	

Fortsetzung Tabelle 11.3: Verwendete Chemikalien

Wasserstoff, verdichtetes Gas (Betriebsgas)	
CAS-Nr.	1333-74-0
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 04
H-Sätze	H220-H280
P-Sätze	P210-P377-P381-P403
Entzündbare Gase, Kat. 1; Gase unter Druck, verdichtetes Gas	
m-Xylol¹	
CAS-Nr.	108-38-3
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H226-H332-H312-H315
P-Sätze	P302+352
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Akute Toxizität, Kat. 4, Hautkontakt; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
o-Xylol¹	
CAS-Nr.	95-47-6
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H226-H312+H332-H315
P-Sätze	P210-P302+P352
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Akute Toxizität, Kat. 4, Hautkontakt; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
p-Xylol¹	
CAS-Nr.	106-42-3
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H226-H312+H332-H315
P-Sätze	P210-P302+P352
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 3; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen; Akute Toxizität, Kat. 4, Hautkontakt; Reizwirkung auf die Haut, Kat. 2	
cis-1,2-Dichlorethen¹	
CAS-Nr.	156-59-2
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 07
H-Sätze	H225-H332-H412
P-Sätze	P210-P273
Entzündbare Flüssigkeiten, Kat. 2; Akute Toxizität, Kat. 4, Einatmen *; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 3; * Mindesteinstufung	
Chlorethan¹	
CAS-Nr.	75-00-3
GHS-Piktogramm	GHS 02, GHS 04, GHS 08
H-Sätze	H220-H280-H351-H412
P-Sätze	P201-P210-P273-P281-P308+P313-P403+P233
Entzündbare Gase, Kat. 1; Gase unter Druck, verflüssigtes Gas; Karzinogenität, Kat. 2; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 3	
1,4-Dichlorbenzol¹	
CAS-Nr.	106-46-7
GHS-Piktogramm	GHS 07, GHS 08, GHS09
H-Sätze	H351-H319-H410
P-Sätze	P273-P280-P281-P305+P351+P338-P405-P501
Karzinogenität, Kat. 2; Augenreizung, Kat. 2; Gewässergefährdend, Akut Kat. 1; Gewässergefährdend, Chronisch Kat. 1	

¹Bestandteil der Gasstandards *TO14 Calibration Mix 39 Komponenten je 100 ppb und je 1 ppm*.

²Bestandteil eines Prüfgasgemisches von Linde Spezialgase, je Komponente 1000 ppm in Stickstoff.

³Lag als Bestandteil des Prüfgases und als Flüssigkeit vor.

Einstufungen nach GHS gelten jeweils für die reinen Substanzen, Quelle: IFA-GESTIS Stoffdatenbank^[57].

12 Literaturverzeichnis

- [1] M. Levinson: *The Box: How the Shipping Container Made the World Smaller and the World Economy Bigger*, Princeton University Press, **2006**.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Hrsg): Härtetest im Dienst der Sicherheit, *vorne. Das Technologie und Innovationsmagazin*, **2009**, 34-37.
- [3] Containerhandbuch, Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V. GDV, www.containerhandbuch.de.
- [4] X. Baur, L. T. Budnik, A. M. Preisser: Gesundheitsrisiken durch Begasungsmittelreste in Importcontainern, *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, **2010**, 135, 516-521.
- [5] W. Breeman: Methylbromide intoxication: a clinical case study, *Adv. Emerg. Nurs. J.*, **2009**, 31 (2), 153-160.
- [6] D. Perotta, T. Willis, D. Salzman, J. Borders, L. Mehler: Deaths associated with exposure to fumigants in railroad cars--United States, *CDC, Centers for Disease Control and Prevention, Morbidity and Mortality Weekly Report*, **1994**, 43 (27), 489-491.
- [7] A. Feldstein, M. Heumann, M. Barnett: Fumigant intoxication during transport of grain by railroad, *J. Occup. Med.*, **1991**, 33 (1), 64-65.
- [8] A. M. Preisser, L. T. Budnik, E. Hampel, X. Baur: Surprises perilous: Toxic health hazards for employees unloading fumigated shipping containers, *Sci. Total Environ.*, **2011**, 409 (17), 3106-3113.
- [9] A. Hahn, H. Meyer: Vergiftungen durch begaste Container, *Abstracts zum Expertengespräch: Gesundheitsrisiken durch begaste Container*, Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin, **2008**.
- [10] Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 2012, Teil 5 Vorratsschutz, **2012**.
- [11] M. A. G. Pimente, L. R. D. Faroni, M. D. Batista, F. H. da Silva: Resistance of stored-product insects to phosphine, *Pesqui. Agropecu. Bras.*, **2008**, 43 (12), 1671-1676.

- [12] A. H. Sousa, L. R. D. Faroni, M. A. G. Pimentel, R. N. C. Guedes: Developmental and population growth rates of phosphine-resistant and -susceptible populations of stored-product insect pests, *J. Stored Prod. Res.*, **2009**, 45 (4), 241-246.
- [13] M. Hori, Y. Kasaishi: Estimation of the phosphine resistance level of the cigarette beetle, *Lasioderma serricorne* (Fabricius) (Coleoptera : Anobiidae), by the knockdown time of adult, *Appl. Entomol. Zoolog.*, **2005**, 40 (4), 557-561.
- [14] TRGS 512 Begasungen, **2007**.
- [15] Recommendations on the transport of dangerous goods (Orange Book), United Nations, **2006**.
- [16] B. Werschkun, T. Höfer: Begaste Container im Internationalen Gefahrgutrecht, *Abstracts und Präsentationen zum BfR-Expertengespräch „Gesundheitsrisiken durch begaste Container“*, Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung, **2008**.
- [17] Recommendations on the safe use of pesticides in ships applicable to the fumigation of cargo transport units, International Maritime Organization, **2008**.
- [18] E. J. Bond: *Manual of Fumigation for Insect Control*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, London, Ontario, **1984**.
- [19] H.-U. Kobialka, U. Kayani: *Echo State Networks with Sparse Output Connections*, in *Artificial Neural Networks – ICANN 2010*, Springer Berlin / Heidelberg, **2010**, 356-361.
- [20] BMBF-Forschungsprojekt DEGENA: Selektivitätssteigerung bei der Vor-Ort-Detektion von flüchtigen Gefahrstoffen mit Hilfe einer Elektronischen Nase, **2008-2009**,
<http://www.iais.fraunhofer.de/fileadmin/images/pics/Abteilungen/ART/pdfs/DEGENA.pdf>.
- [21] M. Harper: Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 885 (1-2), 129-151.
- [22] K. Dettmer, W. Engewald: Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 373 (6), 490-500.

- [23] H. Budzikiewicz: *Massenspektrometrie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [24] H.-J. Hübschmann: *Handbook of GC/MS: fundamentals and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [25] H. F. Prest, R. Roushall, T. Doherty, J. Foote, J. Yano: 5973 Inert Performance Electronics: Considerations for GC/MS Methods in Scan and Selected-Ion Monitoring Modes, *Agilent Application Notes*, Agilent Technologies, **2004**.
- [26] T. C. Hayward, K. B. Thurbide: Characteristics of sulfur response in a micro-flame photometric detector, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1105 (1-2), 66-70.
- [27] M. Demange, J. M. Elcabache, M. Grzebyk, A. Peltier, N. Proust, D. Thenot, P. Ducom, J. Fritsch: Phosphine sampling and analysis using silver nitrate impregnated filters, *J. Environ. Monit.*, **2000**, 2 (5), 476-482.
- [28] M. P. Pavageau, C. Pecheyran, M. Demange, O. F. X. Donard: Phosphine emission measurements from a tobacco factory using cryogenic sampling and GC-ICP-MS analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, 18 (4), 323-329.
- [29] J. Roels, H. Van Langenhove, W. Verstraete: Determination of phosphine in biogas and sludge at ppt-levels with gas chromatography-thermionic specific detection, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 952 (1-2), 229-237.
- [30] T. G. Thorn, E. M. Chodyniecki, K. W. Ingold, G. A. Long, C. D. Miller, E. A. Robinson, F. S. Cowan, R. L. Thomas: Continuous real-time monitoring of phosphine concentrations in air using electrochemical detectors interfaced by radio telemetry, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36 (9), 2048-2053.
- [31] Y. L. Ren, D. Mahon: Evaluation of microwave irradiation for analysis of carbonyl sulfide, carbon disulfide, cyanogen, ethyl formate, methyl bromide, sulfuranyl fluoride, propylene oxide, and phosphine in hay, *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55 (1), 32-37.
- [32] S. Fahrenholtz, H. Huhnerfuss, X. Baur, L. T. Budnik: Determination of phosphine and other fumigants in air samples by thermal desorption and 2D heart-cutting gas chromatography with synchronous SIM/Scan mass spectrometry and flame photometric detection, *J Chromatogr A*, **2010**, 1217 (52), 8298-8307.

- [33] L. T. Budnik, S. Fahrenholtz, S. Kloth, X. Baur: Halogenated hydrocarbon pesticides and other volatile organic contaminants provide analytical challenges in global trading, *J. Environ. Monit.*, **2010**, 12 (4), 936-942.
- [34] X. Baur, B. Poschadel, L. T. Budnik: High frequency of fumigants and other toxic gases in imported freight containers - an underestimated occupational and community health risk, *Occup. Environ. Med.*, **2010**, 67 (3), 207-212.
- [35] X. Baur, F. Yu, B. Poschadel, W. Veldman, T. K.-d. Vos: Health risks by bromomethane and other toxic gases in import cargo ship containers, *Int. Marit. Health*, **2006**, 57 (1-4), 46-55.
- [36] E. Schols, J. Bakker, j. E. Delmaar, J. van Dijk, J. G. M. van Engelen, E. A. Hogendoorn, P. J. C. M. Janssen: Die Risiken umweltgefährdender Stoffe in Importcontainern. Die Sachlage 2007, *RIVM-Report*, Bilthoven, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, **2009**.
- [37] G. Gassmann, F. Schorn: Phosphine from harbor surface sediments, *Naturwissenschaften*, **1993**, 80 (2), 78-80.
- [38] P. E. Newton, R. J. Hilaski, D. A. Banas, N. H. Wilson, W. M. Busey, D. G. Shaheen: A 2-year inhalation study of phosphine in rats, *Inhalation Toxicology*, **1999**, 11 (8), 693-708.
- [39] J. L. Burgess: Phosphine exposure from a methamphetamine laboratory investigation, *J. Toxicol.-Clin. Toxicol.*, **2001**, 39 (2), 165-168.
- [40] O. Mehrpour, S. Alfred, S. Shadnia, D. E. Keyler, K. Soltaninejad, N. Chalaki, M. Sedaghat: Hyperglycemia in acute aluminum phosphide poisoning as a potential prognostic factor, *Hum. Exp. Toxicol.*, **2008**, 27 (7), 591-595.
- [41] D. L. Sudakin: Occupational exposure to aluminium phosphide and phosphine gas? A suspected case report and review of the literature, *Hum. Exp. Toxicol.*, **2005**, 24 (1), 27-33.
- [42] N. Brautbar, J. Howard: Phosphine toxicity: report of two cases and review of the literature, *Toxicol. Ind. Health*, **2002**, 18 (2), 71-75.
- [43] B. Pepelko, J. Seckar, P. R. Harp, J. H. Kim, D. Gray, E. L. Anderson: Worker exposure standard for phosphine gas, *Risk Anal.*, **2004**, 24 (5), 1201-1213.

- [44] G. W. Gribble: Umweltgifte vom Gabentisch der Natur, *Spektrum der Wissenschaft*, **2005**, Juni, 38-45.
- [45] G. Hoizey, P. F. Souchon, T. Trenque, C. Frances, D. Lamiable, A. Nicolas, F. Grossenbacher, P. Sabouraud, N. Bednarek, J. Motte, H. Millart: An unusual case of methyl bromide poisoning, *J. Toxicol.-Clin. Toxicol.*, **2002**, *40* (6), 817-821.
- [46] Y. Yamano, J. Kagawa, S. Ishizu, O. Harayama: Three cases of acute methyl bromide poisoning in a seedling farm family, *Ind. Health*, **2001**, *39* (4), 353-358.
- [47] M. C. R. Alavanja, C. Samanic, M. Dosemeci, J. Lubin, R. Tarone, C. F. Lynch, C. Knott, K. Thomas, J. A. Hoppin, J. Barker, J. Coble, D. P. Sandler, A. Blair: Use of agricultural pesticides and prostate cancer risk in the agricultural health study cohort, *Am. J. Epidemiol.*, **2003**, *157* (9), 800-814.
- [48] P. K. Mills, R. Yang: Prostate cancer risk in California farm workers, *J. Occup. Environ. Med.*, **2003**, *45* (3), 249-258.
- [49] W. T. Tsai: Environmental and Health Risks of Sulfuryl Fluoride, a Fumigant Replacement for Methyl Bromide, *J. Environ. Sci. Health Pt. C-Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, **2010**, *28* (2), 125-145.
- [50] T. J. Dillon, A. Horowitz, J. N. Crowley: The atmospheric chemistry of sulphuryl fluoride, SO₂F₂, *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, *8* (6), 1547-1557.
- [51] J. Mühle, J. Huang, R. F. Weiss, R. G. Prinn, B. R. Miller, P. K. Salameh, C. M. Harth, P. J. Fraser, L. W. Porter, B. R. Grealley, S. O'Doherty, P. G. Simmonds: Sulfuryl fluoride in the global atmosphere, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **2009**, *114*, 13 pp.
- [52] V. C. Papadimitriou, R. W. Portmann, D. W. Fahey, J. Muhle, R. F. Weiss, J. B. Burkholder: Experimental and Theoretical Study of the Atmospheric Chemistry and Global Warming Potential of SO₂F₂, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112* (49), 12657-12666.
- [53] M. P. S. Andersen, D. R. Blake, F. S. Rowland, M. D. Hurley, T. J. Wallington: Atmospheric Chemistry of Sulfuryl Fluoride: Reaction with OH Radicals, Cl Atoms and O-3, Atmospheric Lifetime, IR Spectrum, and Global Warming Potential, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43* (4), 1067-1070.

- [54] A. Schneir, R. F. Clark, M. Kene, D. Betten: Systemic fluoride poisoning and death from inhalational exposure to sulfuryl fluoride, *Clin. Toxicol.*, **2008**, 46 (9), 850-854.
- [55] V. K. Rowe, R. L. Hollingsworth, D. D. McCollister: Pesticide toxicity - toxicity study of a grain fumigant (Dowfume EB-5), *J. Agric. Food Chem.*, **1954**, 2 (26), 1318-1323.
- [56] B. Berck: Fumigant residues of carbon tetrachloride, ethylene dichloride, and ethylene dibromide in wheat, flour bran, middlings, and bread, *J. Agric. Food Chem.*, **1974**, 22 (6), 977-984.
- [57] IFA GESTIS Stoffdatenbank, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank>.
- [58] RÖMPP Online, Georg Thieme Verlag KG, <http://www.roempp.com/prod/>.
- [59] R. Vermeulen, Q. Lan, G. L. Li, S. M. Rappaport, S. Kim, B. V. de Joode, M. Shen, B. H. Xu, M. T. Smith, L. P. Zhang, S. N. Yin, N. Rothman: Assessment of dermal exposure to benzene and toluene in shoe manufacturing by activated carbon cloth patches, *J. Environ. Monit.*, **2006**, 8 (11), 1143-1148.
- [60] F.-X. Reichl: *Taschenatlas der Toxikologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [61] J. C. Prudhomme, R. Bhatia, J. M. Nutik, D. J. Shusterman: Chest wall pain and possible rhabdomyolysis after chloropicrin exposure - A case series, *J. Occup. Environ. Med.*, **1999**, 41 (1), 17-22.
- [62] M. Mahmud, S. N. Kales: Methylene chloride poisoning in a cabinet worker, *Environ. Health Perspect.*, **1999**, 107 (9), 769-772.
- [63] R. M. Jacobovich, D. Landau, Y. Bar Dayan, M. Zilberberg, L. Goldstein: Facial nerve palsy after acute exposure to dichloromethane, *Am. J. Ind. Med.*, **2005**, 48 (5), 389-392.
- [64] A. J. Tesoriero, F. E. Loffler, H. Liebscher: Fate and origin of 1,2-dichloropropane in an unconfined shallow aquifer, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35 (3), 455-461.

-
- [65] A. Baruffini, A. M. Cirila, G. Pisati, R. Ratti, S. Zedda: Allergic contact-dermatitis from 1,2-dichloropropane, *Contact Dermatitis*, **1989**, *20* (5), 379-380.
- [66] R. Imberti, A. Mapelli, P. Colombo, P. Richelmi, F. Berte, G. Bellomo: 1,2-Dichloropropane (DCP) Toxicity is correlated with DCP-induced glutathione (GSH) depletion and is modulated by factors affecting intracellular GSH, *Arch. Toxicol.*, **1990**, *64* (6), 459-465.
- [67] F. Müller, H. Müller, H. Straub: Dosier- und Trennsäulenschaltssysteme für die hochauflösende Gasanalytik, *J. Chromatogr. A*, **1989**, *477* (1), 25-38.
- [68] A. J. Beyersdorf, D. R. Blake, A. Swanson, S. Meinardi, F. S. Rowland, D. Davis: Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic locations, *Atmos. Environ.*, **2010**, *44* (36), 4565-4574.
- [69] M. Waggoner, H. D. Ohr, C. Adams, J. J. Sims, D. Gonzalez: Methyl iodide: an alternative to methyl bromide for insectary fumigation, *J. Appl. Ent.*, **2000**, *124* (2), 113-117.
- [70] D. J. Ashworth, L. Luo, R. Xuan, S. R. Yates: Irrigation, Organic Matter Addition, and Tarping As Methods of Reducing Emissions of Methyl Iodide from Agricultural Soil, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45* (4), 1384-1390.
- [71] S. Solomon, J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara, R. R. Garcia: Ozone depletion and global warming potentials of CF₃I, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **1994**, *99* (D10), 20929-20935.
- [72] M. D. Schwartz, A. O. Obamwonyi, J. D. Thomas, J. F. Moorhead, B. W. Morgan: Acute methyl iodide exposure with delayed neuropsychiatric sequelae: Report of a case, *Am. J. Ind. Med.*, **2005**, *47* (6), 550-556.
- [73] D. Deans: A new technique for heart cutting in gas chromatography [1], *Chromatographia*, **1968**, *1* (1), 18-22.
- [74] J. V. Seeley, N. J. Micyus, S. V. Bandurski, S. K. Seeley, J. D. McCurry: Microfluidic Deans switch for comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Anal. Chem.*, **2007**, *79* (5), 1840-1847.

- [75] M. S. Dunn, N. Vulic, R. A. Shellie, S. Whitehead, P. Morrison, P. J. Marriott: Targeted multidimensional gas chromatography for the quantitative analysis of suspected allergens in fragrance products, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1130 (1), 122-129.
- [76] C.-X. Wang, J. D. McCurry: Ask the experts, *Agilent Technologies eSeparation Times*, **2005**, 18 (5).
- [77] N.N.: Strategies for Developing Optimal Synchronous SIM-Scan Acquisition Methods-AutoSIM/Scan Setup and Rapid SIM, *Agilent Technical Overview*, Agilent Technologies, **2005**.
- [78] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [79] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung, Deutsches Institut für Normung, **1994**.
- [80] D. Boels, I. Krutisch, S. Fahrenholtz, X. Baur, L. T. Budnik: Anforderungen an die Messung und Begutachtung der Schadstoffbelastung in der Luft von Importcontainern, *Zentralblatt für Arbeitsmedizin*, **2010**, 60, 130-136.
- [81] Amt für Arbeitsschutz, Schadstoffscreening im Importcontainer-Mindestanforderungen an Messungen und Gutachten, **2009**.
- [82] TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte, **2006**.
- [83] The Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants, *Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines*, Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA), **1999**.
- [84] OEHHA Acute, 8-hour and Chronic Reference Exposure Level (REL)s, Office of Environmental Health Hazard Assessment, <http://oehha.ca.gov/air/allrels.html>.
- [85] Minimal Risk Levels (MRLs) for Hazardous Substances, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrllist.asp>.

- [86] M. R. Ras, R. M. Marce, F. Borrull: Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Environ. Monit. Assess.*, **2010**, 161 (1-4), 389-402.
- [87] NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, National Institute for Occupational Safety and Health, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/>.
- [88] Ö. O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S. G. Tuncel, G. Tuncel: Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1099 (1-2), 43-54.
- [89] Gesundheit und Umwelthygiene, Richtwerte für die Innenraumluft, Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwerte-irluft.htm>.
- [90] Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten, *Bundesgesundheitsblatt-Gesund.*, **2007**, 50, 990-1005.
- [91] M. Chughtai, J. B. Pridham, P. N. Gates, M. Cooke: Determination of phosphine by packed column gas chromatography with alkali flame ionisation detection, *Anal. Commun.*, **1998**, 35 (3), 109-111.
- [92] I. Altemeier, S. Weber, R. Hornung, *Giftige Schuhe*, Altemeier & Hornung Filmproduktion, Hamburg, **2012**.
- [93] L. A. Todd, K. Mottus, G. J. Mihlan: A survey of airborne and skin exposures to chemicals in footwear and equipment factories in Thailand, *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2008**, 5 (3), 169-181.
- [94] J. K. Haken, D. K. M. Ho, C. E. Vaughan: Gas-chromatography of homologous esters.7. Retention behavior of pyruvate esters and related carbonyl and carboxyl compounds, *J. Chromatogr.*, **1975**, 106 (2), 317-325.
- [95] J. K. Haken, I. O. O. Korhonen: Gas-chromatography of homologous esters. 29. Propanoyl and monochloropropanoyl esters of lower saturated branched-chain and unsaturated alcohols, *J. Chromatogr.*, **1985**, 324 (2), 343-353.

- [96] L. Schreyen, P. Dirinck, F. Vanwassenhove, N. Schamp: Volatile flavor components of leek, *J. Agric. Food Chem.*, **1976**, 24 (2), 336-341.
- [97] T. Habu, R. A. Flath, T. R. Mon, J. F. Morton: Volatile components of rooibos tea (*Aspalathus-Linearis*), *J. Agric. Food Chem.*, **1985**, 33 (2), 249-254.
- [98] R. A. Flath, M. A. Altieri, T. R. Mon: Volatile constituents of *Amaranthus-Retroflexus* L., *J. Agric. Food Chem.*, **1984**, 32 (1), 92-94.
- [99] X. Xu, L. L. P. van Stee, J. Williams, J. Beens, M. Adahchour, R. J. J. Vreuls, U. A. T. Brinkman, J. Lelieveld: Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, **2003**, 3 665-682.
- [100] I. G. Zenkevich: Mutual correlation between gas-chromatographic retention indices of organic compounds from different series, *J. Anal. Chem.*, **1999**, 54 (12), 1127-1133.
- [101] M. G. Heydanek, R. J. McGorin: Gas chromatography-mass spectroscopy investigations on the flavor chemistry of oat groats, *J. Agric. Food Chem.*, **1981**, 29 (5), 950-954.
- [102] S. Vichi, A. I. Castellote, L. Pizzale, L. S. Conte, S. Buxaderas, E. Lopez-Tamames: Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 983 (1-2), 19-33.
- [103] R. Louis: Kovats-Index-Tafeln zur gaschromatographischen Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie*, **1971**, 24 (2), 88-94.
- [104] P. C. Hayes, E. W. Pitzer: Characterizing petroleum-derived and shale-derived jet fuel distillates via temperature-programmed kovats indexes, *J. Chromatogr.*, **1982**, 253 (2), 179-198.
- [105] J. Winskowski: Gaschromatographische Identifizierung von Stoffen anhand von Indexziffern und unterschiedlichen Detektoren, *Chromatographia*, **1983**, 17 (3), 160-165.

- [106] C. F. Chien, D. L. Furio, M. M. Kopecni, R. J. Laub: Specific retention volumes and retention indexes of selected hydrocarbon solutes with OV-101 and SP-2100 polydimethylsiloxane solvents, *J. High Resol. Chromatogr.*, **1983**, 6 (10), 577-580.
- [107] P. C. Hayes, E. W. Pitzer: Disengaging solutes in shale- and petroleum-derived jet fuels by altering GC programmed temperature rates, *J. High Resol. Chromatogr.*, **1985**, 8 (5), 230-242.
- [108] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Liberti: Use of carbon adsorption traps combined with high-resolution gas-chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and nonpolar C4-C14 hydrocarbons involved in photochemical smog formation, *J. High Resol. Chromatogr.*, **1992**, 15 (2), 75-84.
- [109] Y. Guan, J. Kiraly, J. A. Rijks: Interactive retention index database for compound identification in temperature-programmed capillary gas-chromatography, *J. Chromatogr.*, **1989**, 472 (1), 129-143.
- [110] Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), **1974**.
- [111] E. Schols, E. M. van Putten: The dispersal of fumigants around ocean shipping containers, *RIVM Report*, Bilthoven, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, **2007**.
- [112] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.
- [113] P. G. Robinson, A. L. Odell: System of standard retention indices and its uses - Characterisation of stationary phases and prediction of retention indices, *J. Chromatogr.*, **1971**, 57 (1), 1-10.
- [114] A. B. DeMilo, C. J. Lee, D. S. Moreno, A. J. Martinez: Identification of volatiles derived from *Citrobacter freundii* fermentation of a trypticase soy broth, *J. Agric. Food Chem.*, **1996**, 44 (2), 607-612.
- [115] J. D. Ramsey, R. J. Flanagan: Detection and identification of volatile organic compounds in blood by headspace gas chromatography as an aid to the diagnosis of solvent abuse, *J. Chromatogr.*, **1982**, 240 (2), 423-444.
- [116] D. B. Harper: The global chloromethane cycle: biosynthesis, biodegradation and metabolic role, *Nat. Prod. Rep.*, **2000**, 17 (4), 337-348.

- [117] D. B. Harper, B. M. R. Harvey, M. R. Jeffers, J. T. Kennedy: Emissions, biogenesis and metabolic utilization of chloromethane by tubers of the potato (*Solanum tuberosum*), *New Phytol.*, **1999**, *142* (1), 5-17.
- [118] G. W. Gribble: Natural organohalogens-many more than you think, *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71* (11), 907-911.
- [119] R. H. Scheffrahn, W. L. A. Osbrink, R. C. Hsu, N. Y. Su: Desorption of residual sulfuryl fluoride from structural and household commodities by headspace analysis using gas-chromatography, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1987**, *39* (5), 769-775.
- [120] P. V. Reddy, Y. Rajashekar, K. Begum, B. C. Leelaja, S. Rajendran: The relation between phosphine sorption and terminal gas concentrations in successful fumigation of food commodities, *Pest Manag. Sci.*, **2007**, *63* (1), 96-103.
- [121] V. R. Sriranjini, S. Rajendran: Sorption of sulfuryl fluoride by food commodities, *Pest Manag. Sci.*, **2008**, *64* (8), 873-879.
- [122] B. Berck: Sorption of phosphine by cereal products, *J. Agric. Food Chem.*, **1968**, *16* (3), 419-425.
- [123] B. Berck: Cereal sorption of grain fumigants-Sorption of ethylene dibromide, ethylene dichloride, and carbon tetrachloride by cereal products, *J. Agric. Food Chem.*, **1965**, *13* (3), 248-254.

A1 Erfassungsbogen selektive Containerluftproben

Erfassungsbogen Team A/B

<u>Datum:</u>	<u>Uhrzeit:</u>	<u>CPA-Laufende Nr.:</u> ¹
<u>Probennummer:</u> ² A		
<u>Auswahlkriterium:</u>	Zufall []	Selektiv []
<u>Containernummer:</u> ³		
Containergröße:	20 ft []	40 ft []
Lüftungsschlitze sichtbar verklebt?	Ja []	Nein []
Label?	Ja []	Nein []
Alte Labelreste?	Ja []	Nein []
Plombe?	Zoll ⁴ []	Reederei ⁵ []
Containerinhalt/Warenbezeichnung:		
Versendungsland:		
Außentemperatur: °C	Rel. Luftfeuchte: %	

Fußnoten

¹ Die CPA-Laufende Nummer setzt sich wie folgt zusammen: TTMMJJJJ-XXXX, wobei XXXX die laufende Zoll-Nummer des Tages darstellt. Die Nummer ist vom Fahrer des LKWs in Erfahrung zu bringen.

² Die Probennummer setzt sich wie folgt zusammen: AXX bzw. XX, wobei XX die laufende Probennummer darstellt.

³ Die Containernummer ist oben an der (meist) rechten Tür des Containers abzulesen. Dabei ist nur die obere Reihe der Nummer relevant. Dabei handelt es sich um 4 Buchstaben, 6 Ziffern und 1 Kontrollziffer. Die Kontrollziffer ist die letzte Ziffer, welche eingerahmt ist.

⁴ Die Zollplombe besteht aus einem grün-orange gestreiften Bändchen, welches durch ein Bleisiegel zusammengehalten wird.

Eine Zollplombe bedeutet, dass der Container wahrscheinlich schon einmal geöffnet wurde.

⁵ Eine Reedereiplombe besteht aus einem Plastikgehäuse, in dem sich ein Stahlstift befindet. Meist ist der Reedereiname auf der Plombe aufgedruckt. Die Plomben können unterschiedliche Farben haben. Eine Reedereiplombe bedeutet, dass der Container wahrscheinlich noch nicht geöffnet wurde.

ACHTUNG: Es können auch gleichzeitig eine Reederei- und eine Zollplombe vorhanden sein. Dies deutet darauf hin, dass der Container wahrscheinlich schon einmal geöffnet war.

ACHTUNG: Es gibt weitere Plombenarten. Bei Unsicherheit sind die Mitarbeiter des Zolls zu befragen.

Abbildung: Erfassungsbogen für Containerdaten der randomisierten Containerluftproben

A2 Erhobene Daten bei der Beprobung der selektiven Container

Tabelle A2: Erhobene Daten bei der Beprobung Selektiver Container

Probennr.	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe	Schlitze verklebt ? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe	Außentemp. [°C]	Rel. Hum. [%]
1	A010	Fliesen	B	China	20	n	n	n	R	19,8	61,3
2	A020	Baumaterial	B	Kanada	40	k.A	k.A	k.A	ZR	20,6	64,1
3	A082	Keramikfliesen	B	Türkei	20	n	n	n	R	16	80
4	A005	Farbpigmente	C	Kanada	40	n	n	n	R	19,1	57,6
5	A076	PC-Gehäuse und Teile aus Blech	E	China	40	j	n	n	R	17,8	69,5
6	A019	Reifen	F/T	Südkorea	40	n	n	n	R	20	68
7	A034	Abgasschall-dämpfer	F/T	Arabische Emirate	40	n	n	n	R	15	74
8	A037	Reifen	F/T	Indien	40	n	n	j	R	15,7	75,4
9	A024	Verdickungsstoff aus Guarsamen	L	Indien	20	n	n	n	ZR	20	62
10	A060	Mango Püree	L	Indien	20	n	n	n	R	16,8	75
11	A068	Fischdosen und Tee	L	Libanon	20	n	n	n	R	16	76
12	B316	Lebensmittel	L	Türkei	40	n	n	n	ZR	14,5	74
13	A029	Reis	L	Indien	20	j	j	k.A	k.A	21	61
14	A050	Erdnusskerne für Vögel	L	Argentinien	40	n	n	n	R	16	74
15	A051	Kaffee	L	Honduras	40	n	n	n	R	17	71
16	A074	Tee	L	Mozambique	20	n	n	n	R	16,9	72,5
17	A089	Gewürze	L	Ägypten	40	j	j	n	R	18	74
18	A091	Sonnenblumenkerne	L	China	20	n	n	n	R	18	74
19	A113	Reis	L	Thailand	20	j	n	n	ZR	16	70
20	A110	Sesam	L	Indien	20	n	j	j	R	15	70
21	A123	Reis	L	Thailand	20	j	j	n	ZR	16	78
22	A126	Sultaninen	L	Türkei	20	n	n	n	ZR	16,8	76,4
23	B243	Reis	L	Thailand	20	j	j	n	ZR	16,2	78,4
24	A156	Sultaninen	L	Türkei	20	n	n	n	ZR	14	74
25	A015	Sitzmöbel	M	China	40	n	n	n	ZR	19	68
26	A017	Rollstühle	M	China	40	j	n	n	R	19	68
27	A018	Ledersessel	M	China	40	n	n	n	ZR	20	68
28	A021	Kunststoff-lichterketten	M	China	20	n	n	j	R	21	64

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, B = Baumaterial, C = Chemieprodukte, E = Elektroartikel, F/T = Fahrzeuge/Teile, L = Lebensmittel, M = Möbel, Z = Zollplombe, R = Reedereiplombe, ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

Fortsetzung Tabelle A2: Erhobene Daten bei der Beprobung Selektiver Container

Probennr.	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe [ft]	Schlitze verklebt ? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe	Außentemp. [°C]	Rel. Hum. [%]
29	A022	Toilettensitze - und deckel	M	China	40	n	n	n	ZR	21,5	58,2
30	A032	Sammelgut, Umzugsgut	M	USA	40	j	n	n	ZR	15,2	76,8
31	A033	Teppiche	M	Pakistan	20	n	n	n	k.A.	15	75
32	A035	Schmuckkästchen	M	China	40	n	n	j	R	15,6	75,5
33	A058	Bratpfannen	M	China	20	n	n	n	ZR	16,2	77,8
34	A061	Tassen	M	China	20	n	n	n	ZR	17	76
35	A071	Töpfe und Haushaltsartikel	M	China	40	j	n	n	R	16	74
36	A023	Steine	N	Brasilien	40	n	n	n	R	19	66
37	A043	Hibiskusblüten	N	Nigeria	40	n	n	n	ZR	20,9	55,8
38	A044	Aprikosenkerne	N	Usbekistan	k.A	k.A	k.A	k.A	ZR	14	75
39	A007	Schuhe	Sch	Dänemark	40	n	n	n	R	20,1	56
40	A026	Schuhe	Sch	China	20	k.A	k.A	k.A	k.A	21	61
41	A062	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	R	16,1	79,2
42	B207	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	ZR	17	57
43	A103	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	ZR	17	58
44	B267	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	ZR	17,4	61,1
45	B274	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	ZR	20	57
46	A001	Baumwoll-unterwäsche	T	China	40	n	j	k.A	ZR	16,8	67,1
47	A006	Hosen, Sweater	T	China	40	n	n	n	ZR	19,6	57,1
48	A009	Textilien	T	China	40	n	n	n	R	19,6	62,1
49	A030	Textilien	T	China	40	n	n	n	ZR	22	60
50	A031	Textilien	T	China	40	j	n	n	ZR	22	59
51	A070	Wolle	T	Uruguay	20	j	n	n	ZR	16	74
52	A080	Textilien	T	China	40	n	n	n	R	17	77
53	A081	Gewebe	T	Taiwan	20	n	n	n	ZR	16,5	79,4

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, M = Möbel, N = Naturprodukte, Sch = Schuhe, T = Textilien, Z = Zollplombe, R = Reedereiplombe, ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

A3 Beschreibung des Sensorgerätes zur Vorselektion von Containern

Für die Vorselektion der selektiv beprobten Container wurde der Gas Detektoren Sensor Array GDA-2 der Firma Airtense Analytics GmbH eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein tragbares Gerät, das verschiedene Gasdetektorsysteme vereint. Diese sind: Ein Ionenmobilitätsspektrometer (IMS), eine Elektrochemische Zelle (EC), ein Photoionisationsdetektor (PID) und Metalloxidsensoren (MOS). Im Folgenden wird das jeweilige Prinzip der einzelnen Detektoreinheiten kurz beschrieben.

Im Photoionisationsdetektor werden die Analyten mittels UV-Licht ionisiert, sofern ihre Ionisierungsenergie unter 10,6 eV liegt. Die so erzeugten Ionen entladen sich dann an einer Elektrode, wobei der dadurch generierte Strom proportional zur Konzentration der Analyten ist.

Das Ionenmobilitätsspektrometer besteht aus einer Ionisationskammer und einer Driftröhre, welche durch ein Schaltgitter voneinander getrennt sind. In der Ionisationskammer entstehen, durch den β -Strahler Ni^{63} verursacht, Ionencluster aus Analyten und Wassermolekülen. Die Ionencluster sind positiv oder negativ geladen und gelangen bei entsprechender Polarität der Driftröhre und Schaltung des Gitters in die Driftröhre. In der Driftröhre bewegen sich die Ionencluster durch ein elektrisches Feld auf eine Detektorelektrode zu, wobei sie infolge von Stößen nach Größe bzw. Form aufgetrennt werden. Die benötigte Driftzeit, um vom Gitter zur Elektrode zu gelangen, gibt Aufschluss über die Natur des Analyten und die Stärke des erzeugten Signals (Ionenstroms) über dessen Konzentration.

Metalloxidsensoren sind Halbleitersensoren, deren elektrische Leitfähigkeit sich ändert, wenn sich die Besetzung ihrer Oberfläche ändert, also Luftmoleküle durch Analytmoleküle verdrängt werden. Das Ausmaß der Leitfähigkeitsänderung gibt Rückschluss auf die Konzentration des vorliegenden Analyten.

In die elektrochemische Zelle gelangen die Analyten aus der zu untersuchenden Luft über eine Membran. Der bei der elektrolytischen Reaktion fließende Strom wird gemessen und lässt Rückschlüsse auf die Konzentration des Analyten zu.

Im GDA-2 sind die genannten Techniken miteinander vereint und werden parallel von einer Pumpe mit der zu untersuchenden Luft versorgt. Für die einfache Handhabung zeigt ein Display für jeden Detektor eine Balkenanzeige, deren Ausschlag Informationen zur Belastung mit der entsprechenden Analytengruppe darstellt. Ist eine bedenkliche Konzentration erreicht, löst das Gerät Alarm aus.

Im Rahmen eines von Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojektes wird das Gerät derzeit unter Zuhilfenahme der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und validierten Methode als Referenzanalytik weiterentwickelt.

A4 Erfassungsbogen für randomisierte Containerluftproben

Erfassungsbogen OPTIMA laufende Messungen

<u>Datum:</u>		<u>Uhrzeit:</u>		<u>CPA-Laufende Nr.:</u> ¹	
<u>Probennummer:</u> ² OPTIMA					
<u>Auswahlkriterium:</u>		Zufall []		Selektiv []	
<u>Containernummer:</u> ³					
Containergröße:		20 ft []		40 ft []	
Lüftungsschlitze sichtbar verklebt?		Ja []		Nein []	
Label?		Ja []		Nein []	
Alte Labelreste?		Ja []		Nein []	
Plombe?		Zoll ⁴ []		Reederei ⁵ []	
Containerinhalt/Warenbezeichnung:					
Versendungsland:					
Außentemperatur: °C			Rel. Luftfeuchte außen: %		
Innentemperatur: °C			Rel. Luftfeuchte innen: %		

Fußnoten

¹ Die Laufende Nummer setzt sich wie folgt zusammen: TTMMJJJJ-XXXX, wobei XXXX die laufende Zoll-Nummer von des Tages darstellt. Die Nummer ist vom Fahrer des LKWs in Erfahrung zu bringen.

² Die Probennummer setzt sich wie folgt zusammen: OPTIMAXXXX bzw. XXXX, wobei XXXX die laufende Proben-Nummer darstellt.

³ Die Containernummer ist oben an der (meist) rechten Tür des Containers abzulesen. Dabei ist nur die obere Reihe der Nummer relevant. Dabei handelt es sich um 4 Buchstaben, 6 Ziffern und 1 Kontrollziffer. Die Kontrollziffer ist die letzte Ziffer, welche eingerahmt ist.

⁴ Die Zollplombe besteht aus einem grün-orange gestreiften Bändchen, welches durch ein Bleisiegel zusammengehalten wird.
Eine Zollplombe bedeutet, dass der Container wahrscheinlich schon einmal geöffnet wurde.

⁵ Eine Reedereiplombe besteht aus einem Plastikgehäuse, in dem sich ein Stahlstift befindet. Meist ist der Reedereiname auf der Plombe aufgedruckt. Die Plomben können unterschiedliche Farben haben. Eine Reedereiplombe bedeutet, dass der Container wahrscheinlich noch nicht geöffnet wurde.

ACHTUNG: Es können auch gleichzeitig eine Reederei- und eine Zollplombe vorhanden sein. Dies deutet darauf hin, dass der Container wahrscheinlich schon einmal geöffnet war.

ACHTUNG: Es gibt weitere Plombenarten. Bei Unsicherheit sind die Mitarbeiter des Zolls zu befragen.

Abbildung A4: Erfassungsbogen für Containerdaten der randomisierten Containerluftproben

A5 Erhobene Daten bei der Beprobung der randomisierten Container

Tabelle A5: Erhobene Daten bei Beprobung der randomisierten Container

Probennummer	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe [ft]	Shlitze ver-klebt? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe?	T außen [°C]	Rel. Hum. [%]
1	0060	Papiertüten	A	China	20	n	n	n	R	4,8	89,4
2	0079	Metallkisten	A	China	40	n	n	n	R	2	80,3
3	0083	Leergut	A	Singapur	20	n	n	n	R	1,3	78,9
4	0111	Metallteile	A	Arabische Emirate	40	n	n	J	Z	-6,6	82
5	0113	Toner	A	China	40	n	n	n	R	-5,3	73,8
6	0114	Rauchgas-kartuschen	A	Kanada	k.A.	n	n	n	R	-4,9	71,7
7	0127	Filterpapier	A	k.A.	40	n	n	n	R	5,5	86,1
8	0130	Schrott	A	Deutschland	20	n	n	n	R	5,6	88,6
9	0148	Trinkhalme	A	China	20	n	n	j	ZR	7,9	83,3
10	0191	Futtermittel	A	Argentinien	40	j	j	n	ZR	9,1	71,1
11	0200	Schmucksteine	A	Brasilien	20	n	n	n	R	9	56,3
12	0206	leere Behälter	A	Russland	40	n	n	n	R	10,1	55,7
13	0138	Feuerwerkskörper	A	China	40	n	n	j	ZR	4,4	86,9
14	0161	Leere Bierfässer	A	Spanien	40	n	n	n	R	8,2	93,9
15	0080	Kunststoffartikel	A	China	40	n	n	n	R	1,1	82,3
16	0073	Fliesen	B	unbekannt	20	n	n	n	R	8,1	77,4
17	0091	Alubleche	B	Syrien	40	n	n	n	R	-2,3	60,6
18	0092	Fliesen	B	China	20	n	n	n	ZR	-1,8	59,2
19	0093	Schrauben	B	Vietnam	20	n	j	n	ZR	-1,9	58,7
20	0094	Schrauben	B	Vietnam	20	n	n	n	R	-1,8	58,7
21	0096	Aluprofile	B	China	40	n	n	n	ZR	-8,4	47,4
22	0115	Schrauben	B	China	20	n	n	n	R	-5	71,1
23	0124	Chemikalien	C	Indien	40	n	n	n	R	2,9	93,3
24	0125	Kunststoffgranulat	C	Südkorea	40	j	n	j	R	3,1	90,2
25	0135	Polyvinylalkohol	C	China	20	n	n	n	Z	6,2	86,5
26	0143	Silikon	C	China	40	n	n	n	R	3,5	92
27	0158	Chemikalien	C	Polen	40	n	n	n	R	8,2	91,9
28	0163	Aktivkohle	C	k.A.	40	n	n	n	R	8,4	92,5
29	0186	Polycarbonat	C	China	20	k.v.	n	n	R	8,4	58,3
30	0187	Aluminium	C	China	40	n	n	n	R	8,2	59,1

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, A = Andere, B = Baumaterial, C = Chemikalien, ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

Fortsetzung Tabelle A5: Erhobene Daten bei Beprobung der randomisierten Container

Probennummer	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe [ft]	Shlitze ver-klebt? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe?	T außen [°C]	Rel. Hum. [%]
31	0188	Gummi	C	Malaysia	40	n	k.A.	k.A.	R	9,2	68,9
32	0207	Chemiefaser	C	China	40	n	n	n	ZR	9	55,8
33	0061	Elektrogeräte	E	China	40	n	n	n	R	4,6	88,8
34	0084	Fernseher	E	China	40	n	n	n	k.A.	1,2	79,6
35	0104	Schaltanlagen	E	Deutschland	40	n	n	n	R	-7,8	56
36	0108	Elektronikartikel	E	China	40	n	n	J	R	-7,6	78,4
37	0109	Elektroartikel	E	China	40	n	n	n	R	-7,7	81,3
38	0173	Elektrobausteine	E	Malaysia	40	n	n	n	ZR	3,7	59,3
39	0179	Elektroteile	E	China	40	n	n	n	R	4,1	60,3
40	0204	Netzteile	E	China	20	n	n	n	R	9,9	57
41	0068	PkW	F/T	China	20	n	n	n	ZR	10,4	72
42	0086	Maschinenteile	F/T	Philippinen	40	n	n	n	R	-1,5	64,3
43	0087	Maschinenteile	F/T	Deutschland	40	n	n	n	ZR	-2,7	66,9
44	0128	Reifen	F/T	Deutschland	40	n	n	n	R	5,6	88,7
45	0136	Rasnmäher	F/T	China	40	n	n	n	R	6,4	85,9
46	0159	Maschinenteile	F/T	Schweiz	40	n	n	n	R	8,3	93,6
47	0165	Fahrstuhl-Teile	F/T	China	20	n	n	n	R	8,5	94,2
48	0170	Alurahmen für Fahrräder	F/T	China	40	n	n	j	R	8,3	91,3
49	0181	Außenbordmotoren	F/T	China/Shanghai	40	j	n	n	ZR	7,4	68,9
50	0183	Autoteile	F/T	China	20	n	n	n	R	7,4	68,7
51	0190	Reifen	F/T	Thailand	40	n	n	n	R	9,1	71,5
52	0194	Maschinen	F/T	k.A.	40	n	n	n	R	9,3	71
53	0059	Lebensmittel	L	Vietnam	20	n	n	n	ZR	4,7	89,1
54	0065	Lebensmittel	L	Vietnam	40	n	n	n	ZR	5,2	86,5
55	0074	Cassivera (Gewürze)	L	Unbekannt	20	J	n	n	ZR	8	79,6
56	0076	Mineralwasser	L	Türkei	40	n	n	n	ZR	7,7	80,5
57	0098	Sultaninen	L	Türkei	40	n	n	n	R	-6,8	72,7
58	0099	Sherry-sauce	L	Thailand	20	n	n	n	ZR	-6,8	73
59	0101	Orangen	L	Türkei	20	n	n	n	R	-7,6	55,1
60	0105	Mandarinen	L	Türkei	20	n	n	n	R	-7,6	53
61	0107	Sojasauce	L	k.A.	20	n	n	n	R	-8,2	60,2

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, C = Chemikalien, E = Elektroartikel, F/T = Fahrzeuge/Teile, L = Lebensmittel ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

Fortsetzung Tabelle A5: Erhobene Daten bei Beprobung der randomisierten Container

Probennummer	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe [ft]	Shlitze ver- klebt? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe?	T außen [°C]	Rel. Hum. [%]
62	0117	Kaffee	L	Südamerika VAP	20	n	n	n	Z	2,6	82,8
63	0118	Kaffee	L	Südamerika VAP/ Brasilien	20	n	n	n	ZR	2,8	85,5
64	0134	Fruchtsäfte	L	Vietnam	20	n	n	n	R	6,1	87,4
65	0137	Tee	L	China	40	n	n	n	ZR	4,2	k.A.
66	0160	Kaffeebohne n	L	k.A.	20	n	n	n	k.A.	8,4	93,7
67	0164	Sultaninen	L	China	20	n	n	n	R	8,3	93,5
68	0168	Lebensmittel	L	Vietnam	40	n	n	j	ZR	8,4	87,7
69	0172	Reis (Säcke)	L	Pakistan	20	n	n	n	ZR	3,4	52,6
70	0175	Getreide	L	China	20	n	n	n	R	3,8	60,8
71	0189	Zwiebeln	L	Dubai, VAE	40	n	n	n	R	9,5	69,5
72	0088	Müllbeutel	M	China	20	n	n	n	R	-2,7	66,2
73	0067	Trampoline	M	China	40	n	n	n	R	4,8	79,1
74	0069	Rucksäcke	M	China	40	n	n	n	ZR	10	72,1
75	0070	Möbel	M	k.A.	40	n	n	n	ZR	8,8	74,2
76	0072	Luft- matratzen	M	China	20	n	n	n	ZR	9,1	74,2
77	0081	Fitnessgerät e	M	China	40	n	n	n	R	1	80,8
78	0082	Sanitäraus- stattung	M	China	40	n	n	j	R	1,1	80,2
79	0085	Metallmöbel	M	China	40	n	n	n	R	-2	80
80	0095	Möbel	M	China	20	n	n	n	R	-2	57,9
81	0097	Umzugsgut	M	USA	20	n	n	n	ZR	-6,8	57,1
82	0100	Dekorartikel	M	Singapur	20	n	n	n	R	-8,8	33,3
83	0110	Spiegel, Seifen- spender	M	China	40	n	n	j	R	-7,4	83,2
84	0122	Glastüren	M	China	40	n	n	n	ZR	2,8	93,1
85	0139	Möbel	M	China	40	n	n	n	ZR	2,9	91
86	0140	Luft- matratzen	M	China	40	n	n	n	R	3,3	88,6
87	0141	Weihnachts- deko	M	China	40	n	n	n	R	3,4	90,3
88	0142	Stühle	M	China	40	n	n	n	ZR	3	93,5
89	0149	Holz- schränke	M	China	20	n	n	n	R	7,9	85,6

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, L = Lebensmittel, M = Möbel, ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

Fortsetzung Tabelle A5: Erhobene Daten bei Beprobung der randomisierten Container

Probennummer	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe [ft]	Shiitze ver- klebt? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe?	T außen [°C]	Rel. Hum. [%]
90	0151	Glaskeramik	M	Japan	20	n	n	j	R	8,5	84,7
91	0154	Sportgeräte	M	China	20	n	n	n	R	9,1	82,9
92	0157	Kindersitze	M	China	40	n	n	n	R	3,3	48
93	0162	Töpfe	M	China	40	n	n	n	R	8,4	93,8
94	0166	Polyestervor- hänge	M	China	40	n	n	n	R	8,6	94,4
95	0171	Hygieneartik- el	M	China	20	n	n	n	R	3,4	59
96	0178	Kochtöpfe	M	China	40	n	n	n	R	4	60,8
97	0184	Stuhlteile	M	China	20	n	n	n	R	8,3	60,2
98	0195	Umzugsgut	M	Bolivien	20	n	n	n	R	9,7	70,4
99	0197	Dekomaterial	M	China	20	n	n	n	R	9,6	69,8
100	0199	Skateboards	M	China	20	n	n	n	R	8,2	56,7
101	0205	Hundekäfige (Metall)	M	China	20	n	n	n	R	9,7	56,9
102	0058	Holzkohle	N	China	40	n	n	n	R	4,8	88,8
103	0063	Holz	N	Südamerika	40	n	n	n	R	4,7	88
104	0078	Körbe aus Rattan	N	Indonesien	40	n	n	n	ZR	3	78,8
105	0112	Hibiskusblü- ten	N	Saudi-Arabien	40	n	n	n	R	-5,7	77,6
106	0132	Holz	N	Brasilien	40	n	n	n	Z	5,7	87,5
107	0144	Tabak	N	Russland	40	j	n	n	ZR	3,1	93,6
108	0156	Rattanmöbel	N	China	40	n	n	n	R	10,8	83,3
109	0193	Jute	N	Bangladesch	40	n	n	n	R	9,2	71,4
110	0196	Grillkohle	N	Paraguay	40	n	n	n	R	9,6	69,9
111	0203	Schafsdärme	N	Syrien	20	n	n	n	R	9,6	56,2
112	0064	Sammelgut	SG	China	40	n	n	n	ZR	5,3	86
113	0066	Sammelgut	SG	China	40	n	n	n	ZR	5	84,8
114	0077	Sammelgut	SG	Vietnam	40	n	n	n	R	7,8	78,9
115	0126	Sammelgut	SG	China	40	n	n	n	ZR	3	91,8
116	0129	Sammelgut	SG	China	40	n	n	n	ZR	5,7	87,1
117	0131	Sammelgut	SG	China	40	n	n	n	R	5,9	86,8
118	0146	Sammelgut	SG	China	20	n	n	n	R	3,3	94,6
119	0147	Sammelgut	SG	USA	40	n	n	n	ZR	8,2	78,8
120	0150	Sammelgut	SG	China	20	n	n	n	R	8,9	83,9
121	0153	Sammelgut	SG	China	20	n	n	n	Z	9	83

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, M = Möbel, N = Naturprodukte, SG = Sammelgut, ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

Fortsetzung Tabelle A5: Erhobene Daten bei Beprobung der randomisierten Container

Probennummer	Probennr. Original	Ware	Warengruppe	Herkunft	Größe [ft]	Shlitze verklebt? [j/n]	Label? [j/n]	Labelreste ? [j/n]	Plombe?	T außen [°C]	Rel. Hum. [%]
122	0169	Sammelgut	SG	China	40	n	n	n	ZR	8,2	88,9
123	0174	Sammelgut	SG	Taiwan	20	n	n	n	ZR	3,8	60,9
124	0176	Sammelgut	SG	China	20	n	n	n	ZR	3,8	61,2
125	0177	Sammelgut	SG	Indien	20	n	n	n	ZR	3,6	61,6
126	0182	Sammelgut	SG	China	20	n	n	n	R	7,4	68,7
127	0201	Sammelgut	SG	Kanada	40	n	n	n	ZR	9,2	56,7
128	0202	Sammelgut	SG	Kanada	40	n	n	n	ZR	8,8	57,1
129	0075	Schuhe	Sch	China	20	n	n	n	R	7,8	79,8
130	0089	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	R	-2,6	65,5
131	0102	Schuhe	Sch	China	40	n	n	n	Z	-8	56,8
132	0145	Schuhe	Sch	China	20	n	k.A.	k.A.	R	3,3	94,4
133	0090	Latexhandschuhe	T	Malaysia	40	n	n	n	ZR	-2,2	63
134	0103	Handtaschen	T	China	20	n	n	n	R	-8,1	57,8
135	0062	Textilien	T	Deutschland	40	n	n	n	ZR	4,9	88,1
136	0071	Stoffe	T	unbekannt	20	n	n	n	R	8,6	74,5
137	0106	Textilien	T	China	20	n	n	n	ZR	-7,6	52,2
138	0116	Textilien	T	Marokko	40	n	n	n	R	-4,8	70,4
139	0119	Textilien	T	China	40	n	n	n	k.A.	3,1	86,3
140	0120	Textilien	T	China	20	n	n	j	R	4,7	88,9
141	0121	Textilien	T	China	20	n	n	n	R	4,7	88,9
142	0123	Sportbekleid.	T	China	20	n	n	n	ZR	2,7	93,5
143	0133	Textilien	T	China	20	n	n	j	ZR	6,1	87,1
144	0152	Textilien	T	Bangladesch	40	n	n	n	R	8,9	84,1
145	0155	Textilien	T	Vietnam	40	n	n	n	ZR	9	83,8
146	0167	Bettwäsche	T	China	40	n	n	n	ZR	8,8	93,4
147	0180	Stoffballen	T	Indien	20	n	n	n	k.A.	7,5	60,3
148	0185	Arb.handsch.	T	China	20	k.A.	n	n	R	8,3	57,6
149	0192	Textilien	T	China	40	n	n	n	ZR	9,5	71
150	0198	Handschuhe	T	China	20	n	n	n	Z	9,4	47,9

k.A. = keine Angaben, ft = Fuß, [j/n] = ja/nein, SG = Sammelgut, Sch = Schuhe, T = Textilien, ZR = Zoll- und Reedereiplombe, Rel. Hum.= relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft

A6 Kalibriergeraden für Chlormethan und Sulfurylfluorid

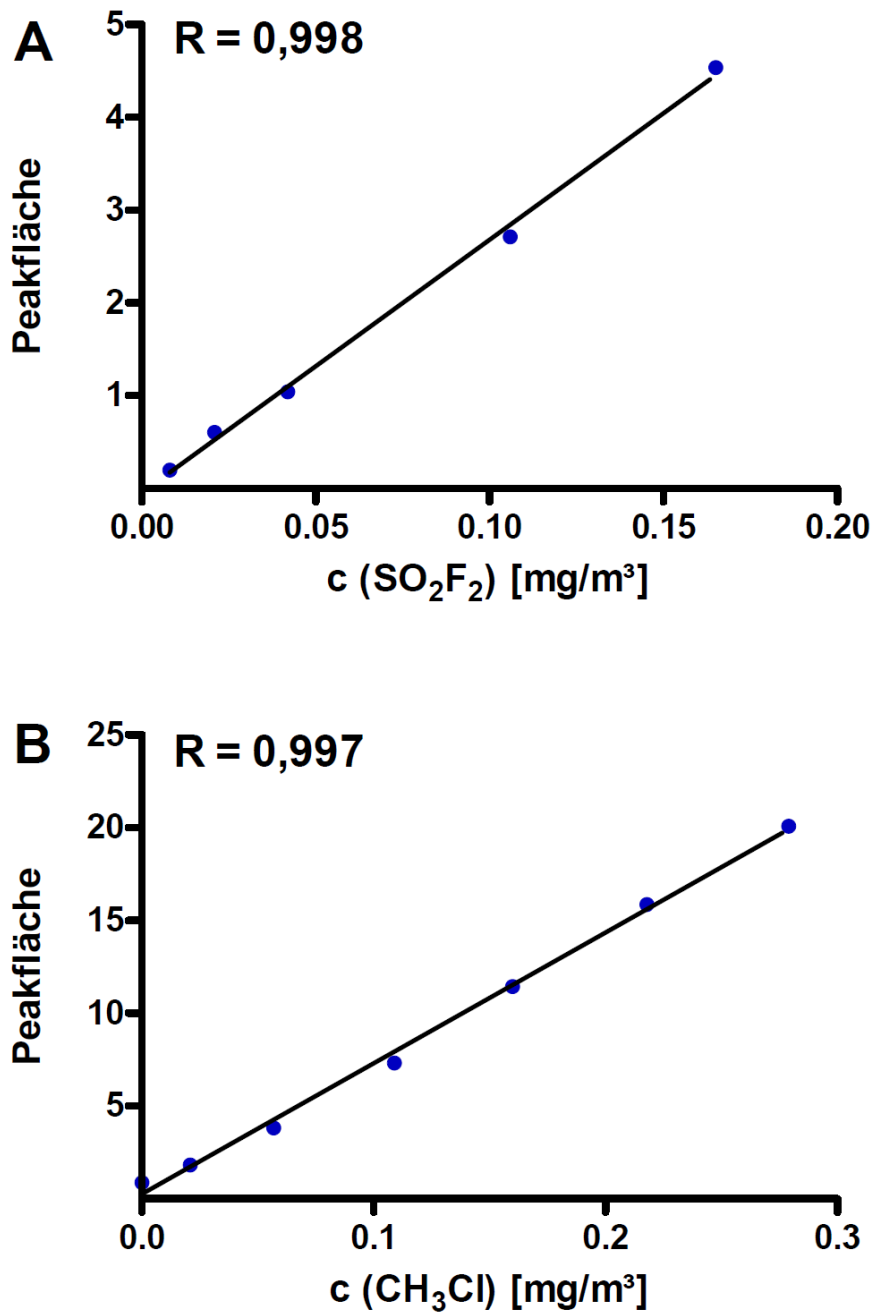


Abbildung A6: Standardkurven von Sulfurylfluorid (A) und Chlormethan (B).

A7 Massenspektren von Aceton

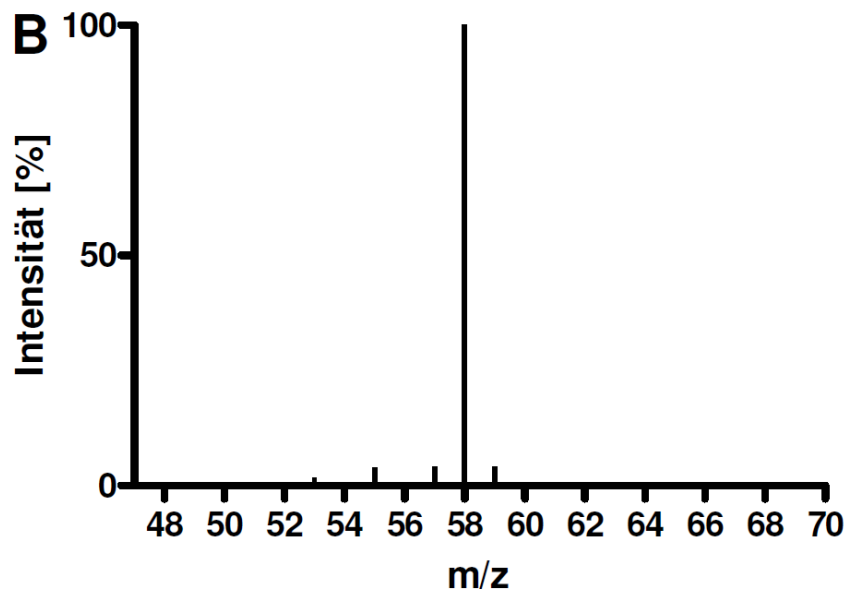
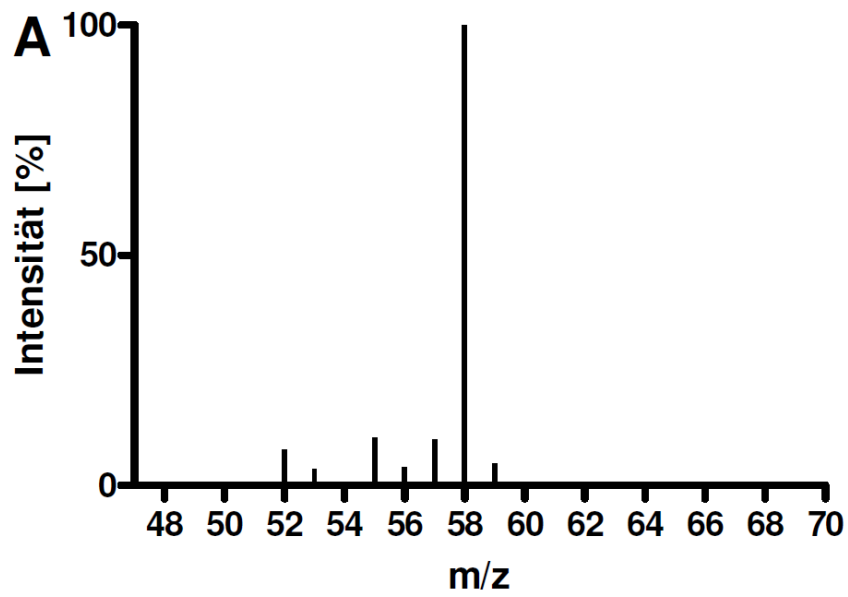


Abbildung A7: Massenspektren von Aceton in einer Emissionsprobe (A) und im Standard (B)

Wissenschaftliche Publikationen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind folgende Publikationen entstanden:

Peer review Artikel

- S. Fahrenholtz, H. Hühnerfuss, X. Baur, L. T. Budnik: Determination of phosphine and other fumigants in air samples by thermal desorption and 2D heart-cutting gas chromatography with synchronous SIM/Scan mass spectrometry and flame photometric detection, *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217 (52), 8298-8307.
- L.T. Budnik, S. Fahrenholtz, S. Kloth, X. Baur: Halogenated hydrocarbon pesticides and other volatile organic contaminants provide analytical challenges in global trading, *J. Environ. Monit.*, **2010**, 12 (4), 936-942.

Artikel in weiteren Fachzeitschriften

- S. Fahrenholtz, H. Hühnerfuss, X. Baur, L. T. Budnik: Messung von Phosphorwasserstoff neben flüchtigen organischen Substanzen mittels Gaschromatographie, *Zentralblatt für Arbeitsmedizin*, **2011**, 61, 414-417.
- S. Fahrenholtz, X. Baur, L. T. Budnik: Analytik von Begasungsmitteln mittels TD-GC-MS, *Zentralblatt für Arbeitsmedizin*, **2010**, 60, 192-194.
- D. Boels, I. Krutisch, S. Fahrenholtz, X. Baur, L. T. Budnik: Anforderungen an die Messung und Begutachtung der Schadstoffbelastung in der Luft von Importcontainern, *Zentralblatt für Arbeitsmedizin*, **2010**, 60, 130-136.
- L.T. Budnik, S. Fahrenholtz, S. Kloth, A.M. Preisser, X. Baur: Neue Gesundheitsrisiken für die Beschäftigten der Transport- und Logistik-Branchen durch phytosanitäre Maßnahmen, *Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed.*, **2010**, 45(6),317.
- L.T. Budnik, S. Fahrenholtz, A. Preisser, R.W. Veldman, X. Baur: Neue Untersuchungsergebnisse von aus belasteten Containern und -Waren, *Zentralblatt für Arbeitsmedizin*, **2009**, 59(6), 170-171.

Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen

- 8. Workshop „Sicherer Umgang mit Import-Containern“, Hamburg 07.12.2011
S. Fahrenholtz, L. Budnik, X. Baur: „Verschiedene Messprinzipien zur Containerluftmessung“
- 7. Workshop „Sicherer Umgang mit Import-Containern“, Hamburg 01.12.2010
S. Fahrenholtz, L. Budnik, X. Baur: „Messung von Phosphin mittels Gaschromatographie“
- 6. Workshop „Sicherer Umgang mit Import-Containern“, Hamburg 11.11.2009
S. Fahrenholtz, L. Budnik, X. Baur: „Vorzüge der TD-GC-MS-Analytik“

Posterbeiträge zu wissenschaftlichen Tagungen

- X2012, 7th International Conference on the Science of Exposure Assessment, 2.-5.7.2012, Edinburgh, UK. Poster: S. Fahrenholtz, L.T. Budnik, X. Baur: “Ambient monitoring in a complex setting: Analysis of phosphine along with other volatile contaminants in freight container air samples by thermal desorption two dimensional gas chromatography with mass spectrometric and flame photometric detection”
 - L.T. Budnik, S. Kloth, S. Fahrenholtz, A. Preisse, X. Baur: Increase in pesticides load in international freight transport units may provide respiratory and neurological risks. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **2009**, 179:A1653, Abstract.
 - L.T. Budnik, S. Fahrenholtz, S. Kloth, X. Baur: Respiratory and neurological risks due to toxic and irritant gases in imported freight containers and goods, *Eur. Res. J.*, **2008**, 32, 547, Abstract.
-

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Svea Fahrenholtz, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Die benutzten wörtlichen oder inhaltlich anderswo entnommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form an anderer Stelle als Promotionsarbeit eingereicht. Zuvor sind keine weiteren Promotionsversuche von mir unternommen worden.

Hamburg, im September 2012

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei PD Dr. Lygia Budnik für die herzliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die Überlassung des spannenden Themas sowie die Betreuung vor Ort im Labor des ZfAM.

Bei Prof. Dr. Heinrich Hühnerfuss bedanke ich mich ganz herzlich für die sehr gute fachliche Begleitung meiner Arbeit und die hilfreichen Gespräche, in denen ich Antworten auf viele Fragen gefunden habe.

PD Dr. Michael Steiger danke ich für die Übernahme der Betreuung und die Möglichkeit, diese Arbeit frei zu gestalten.

Prof. Dr. med. Xaver Baur danke ich für die Anstellung in seinem Institut und die Übertragung verantwortungsvoller Aufgaben in verschiedenen Projekten, die mit dieser Arbeit in Verbindung standen.

Dem BMBF danke ich für die Finanzierung der Forschungsprojekte DEGENA und OPTIMA, aus denen ein großer Teil der Ergebnisse dieser Arbeit hervorgegangen ist.

Des Weiteren danke ich Herrn Manow und den Mitarbeitern der Zollstation Waltershof für die Möglichkeit der Container-Beprobungen und die freundliche Unterstützung dabei.

Stefan Kloth, Henry Vlcek, Giovanni Guida, Thommy Sornsakrin und Lilia Rosenstock danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Messkampagnen in Waltershof.

Kim Tieu, Susann Finger und Thorsten Stahl danke ich für die Hilfestellung bei allen praktischen Fragen zu Gaschromatographie und Massenspektrometrie und die Hilfestellung bei den ersten Gehversuchen mit der entsprechenden Hard- und Software.

Allen meinen Kollegen am ZfAM danke ich für die das wunderbare Arbeitsklima und die helfenden Hände bei kleineren und größeren Problemen.

Stefan Kloth danke ich für die vielen *Double feature Coffee times* und unsere wunderbare und lustige Bürogemeinschaft, die dank seines grünen Daumens immer geblüht hat.

Ein ganz großes Dankeschön geht an Dr. Stephanie Selke, die mir eine sehr gute Freundin geworden ist. Mit ihren immer ehrlichen Kommentaren, ihrer konstruktiven Kritik und aufmunternden Worten sowie gründlichen Korrekturen hat sie mich beim Verfassen dieser Arbeit sehr unterstützt.

Meinem Freund Daniel danke ich dafür, dass er immer für mich da ist und ich bei ihm Kraft für die vielen Stunden im Labor schöpfen konnte.

Meinen Eltern und meinen Schwestern danke ich dafür, dass sie während dieser Arbeit immer ein offenes Ohr für mich hatten. Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben und mir dadurch eine sehr gute Ausbildung ermöglicht haben. Durch ihre Unterstützung konnte ich in meinem Leben viele Ziele erreichen.
