

RIVM-Bericht 609021034/2005

**Nachgasen von
Schädlingsbekämpfungsmitteln aus
Containergütern**

T. Knol, M.H. Broekman, E.M. van Putten,
J.W. Uiterwijk, M.R. Ramlal, H.J.T. Bloemen

Kontaktperson:

T. Knol

Centrum Inspectieonderzoek, Milieuongevallendienst en Drinkwater (pv.21)
RIVM, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven
e-mail: t.knol@rivm.nl

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt im Auftrag und auf Kosten der VROM-Inspektion im Rahmen des Projekts M/609021 'Raamproject ondersteuning VROM-Inspectie' (Rahmenprojekt Unterstützung VROM-Inspektion).
Der vorliegende Bericht ist eine Übersetzung des RIVM-Berichts 609021032/2005 mit dem Titel 'Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus Containergütern'.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
(RIVM, Staatlich-niederländisches Institut für Gesundheit und Umwelt)
Postbus 1, NL-3720 BA Bilthoven, Telefon: (+31) 30 - 274 91 11;
Fax: (+31) 30 - 274 29 71

Rapport in het kort

Nalevering van bestrijdingsmiddelen uit containergoederen

Containers met goederen die in Nederland worden ingevoerd, zijn vaak behandeld met een bestrijdingsmiddel. Veel toegepaste bestrijdingsmiddelen zijn methylbromide en chloorpicrine, en fosfine. De mogelijkheid bestaat dat deze middelen in de goederen terecht komen en uitdampen bij gebruik door consumenten.

In dit onderzoek is gebleken dat goederen zoals matrassen, schoeisel, tassen en beeldjes, nog lange tijd na begassing bestrijdingsmiddelen kunnen uitdampen. Blootstelling van consumenten kan hierdoor onbedoeld optreden. Ook is gebleken dat bij voedingsmiddelen of medicijnen de begassing kan leiden tot orale opname van bestrijdingsmiddelen en wellicht ook tot verandering van de chemische samenstelling van het voedsel of medicijn.

Dit onderzoek is verricht in opdracht van de VROM-Inspectie.

Trefwoorden: bestrijdingsmiddelen, begassing, containers, consumenten, blootstelling

Exzerpt

Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus Containergütern

Container mit Gütern, die in die Niederlande eingeführt werden, sind oft mit einem Schädlingsbekämpfungsmittel behandelt worden (sogenannte Begasung). Häufig verwendete Schädlingsbekämpfungsmittel sind Methylbromid und Chlorpikrin sowie Phosphin. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Gase in die Güter gelangen und bei der Verwendung der Güter durch die Verbraucher eine Ausdunstung (Restgasabgabe) erfolgt.

Wie die vorliegende Untersuchung gezeigt hat, können Güter wie zum Beispiel Matratzen, Schuhwerk, Taschen und kleine Figuren noch lange Zeit nach der Begasung Schädlingsbekämpfungsmittel ausdunsten. Dadurch können die Verbraucher unbeabsichtigt diesen Restgasen ausgesetzt werden. Außerdem hat sich herausgestellt, dass bei Nahrungs- oder Arzneimitteln die Begasung zu einer oralen Aufnahme von Schädlingsbekämpfungsmitteln und möglicherweise auch zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Nahrungs- oder Arzneimittels führen kann.

Diese Untersuchung wurde im Auftrag der VROM-Inspektion des niederländischen Ministeriums für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt durchgeführt.

Treffwörter: Schädlingsbekämpfungsmittel, Nachgasen, Restgase, Begasung, Container, Verbraucher, Exposition, Aussetzung

Inhalt

Zusammenfassung	9
Liste der verwendeten Abkürzungen	11
1 Anlass	13
2 Zielsetzung	15
3 Untersuchungsansatz	17
<i>3.1 Untersuchungsphasen</i>	<i>17</i>
<i>3.2 Abgrenzung der Untersuchung</i>	<i>17</i>
4 Ausführung der Untersuchung	19
<i>4.1 Literaturuntersuchung</i>	<i>19</i>
<i>4.2 Adsorptionsanfällige Materialien</i>	<i>19</i>
<i>4.3 Auswahl und Probennahme von begasten Objekten</i>	<i>19</i>
<i>4.3.1 Auswahl</i>	<i>19</i>
<i>4.3.2 Probennahme</i>	<i>19</i>
<i>4.4 Analyse Tedlarbeutel</i>	<i>20</i>
<i>4.5 Untersuchung der Restgasabgabe in der Emissionskammer</i>	<i>20</i>
<i>4.6 Auswertung der Messdaten</i>	<i>20</i>
5 Ergebnisse der Untersuchung	23
<i>5.1 Literaturuntersuchung</i>	<i>23</i>
<i>5.2 Auflistung der adsorptionsanfälligen Materialien</i>	<i>23</i>
<i>5.3 Ausgewählte Objekte</i>	<i>24</i>
<i>5.4 Untersuchung der Restgasabgabe</i>	<i>25</i>
6 Zusätzliche Untersuchung anlässlich der Zwischenergebnisse der Restgasabgabe-Untersuchung	27
7 Erörterung der Ergebnisse	29
<i>7.1 Containeruntersuchung</i>	<i>29</i>
<i>7.1.1 Allgemeines</i>	<i>29</i>
<i>7.1.2 Schädlingsbekämpfungsmittel</i>	<i>29</i>
<i>7.1.3 Kombinationen von Schädlingsbekämpfungsmitteln</i>	<i>30</i>
<i>7.2 Restgasabgabe-Untersuchung</i>	<i>30</i>
<i>7.3 Interpretation der Ergebnisse</i>	<i>32</i>
8 Schlussfolgerungen	35
9 Empfehlungen	37

Anlage 1	Gesundheitsaspekte von Methylbromid, Chlorpikrin, 1,2-Dichlorethan, Sulfurylfluorid und Phosphin	39
Anlage 2	Probenahme in Tedlarbeuteln mit Hilfe des Vac-U-Tube-Geräts	44
Anlage 3	Verwendete Feldmessmethoden in der Restgasabgabe-Untersuchung	45
Anlage 4	Laboranalyse von Luftproben in Tedlarbeuteln	46
Anlage 5	Die Emissionskammer – Konfiguration für die Messung der Restgasabgabe aus Materialien (Nachgasen)	47
Anlage 6	Messungen der Schädlingsbekämpfungsmittel-Konzentration in der Emissionskammer	49
Anlage 7	Theoretischer Hintergrund der Restgasabgabe-Messungen in der Emissionskammer	50
Anlage 8	Liste aller untersuchten Objekte	51
Anlage 9	Untersuchung von begasten Arzneimitteln	57
Anlage 10	Untersuchung von begasten Lebensmitteln	59

Zusammenfassung

Wie aus im Jahr 2002 vom RIVM-Institut im Auftrag der VROM-Inspektion beziehungsweise mit dieser gemeinsam ausgeführten Untersuchungen hervorging, sind viele verschiedene in Containern in die Niederlande eingeführte Güter mit einem Schädlingsbekämpfungsmittel behandelt worden. Bei einigen dieser Güter ist es unmöglich beziehungsweise praktisch unmöglich, sie gasfrei zu machen, so dass sie über längere Zeit hinweg Schädlingsbekämpfungsmittel wie zum Beispiel Methylbromid abgeben.

Die Untersuchung, über die hier Bericht erstattet wird, wurde im Jahr 2004 ausgeführt. Darin wurde untersucht, ob diese Ausdunstung von Restgasen (sogenannte Nachgasen) dazu führen kann, dass Mensch und Umwelt diesen Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden. Die Studie wurde im Auftrag der VROM-Inspektion des niederländischen Ministeriums für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt durchgeführt.

Im Laufe dieser Untersuchung wurden Proben von Gütern aus mit einem oder mehreren gasförmigen Bekämpfungsmittel(n) behandelten Containern entnommen und diese Güter in eine Emissionskammer eingebracht, in der die Abgabe des beziehungsweise der gasförmigen Bekämpfungsmittel(s) gemessen wurde. Auf diese Weise wurde das Abgabeverhalten der Proben in Bezug auf ein oder mehrere Schädlingsbekämpfungsmittel festgestellt.

Die Untersuchungsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Importcontainer werden ohne gesetzliche Notwendigkeit mit gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt.
2. Infolge der Abgabe dieser Verbindungen aus begasten Produkten können Verbraucher diesen gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden. Die Aufnahme kann über die Atemwege und über die Haut erfolgen.
3. Bei drei Vierteln der untersuchten Objekte wurde eine Restgasabgabe von Methylbromid und Chlorpirrin festgestellt, und zwar je nach dem jeweiligen Objekt und der jeweiligen Verbindung unterschiedlichen Abgabeverläufen.
4. Infolge der Abgabe dieser Verbindungen aus den begasten Produkten können Verbraucher möglicherweise einem gesundheitlichen Risiko durch eine Belastung mit gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden.
5. Der Umfang (Expositionsduer, Konzentration, Aufnahmepfad usw.) des möglichen Gesundheitsrisikos infolge der genannten Exposition lässt sich auf der Basis der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht eindeutig quantifizieren.
6. Es kann noch keine Aussage über die eventuelle Abgabe von Phosphin aus begasten Gütern gemacht werden.
7. Abgesehen von der Aufnahme von Schädlingsbekämpfungsmitteln, die zu einer Ausdunstung aus den Gütern führen, kann auch eine unumkehrbare

Adsorption in die Güter aus Containern stattfinden, die mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt werden. Bei Nahrungs- oder Arzneimitteln kann die Begasung zu einer oralen Aufnahme von Schädlingsbekämpfungsmitteln und möglicherweise auch zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Nahrungs- oder Arzneimittels führen.

Liste der verwendeten Abkürzungen

RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu - Staatlich-niederländisches Institut für Gesundheit und Umwelt
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu - Niederländisches Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umweltschutz

1. Anlass

Wie aus im Jahr 2002 vom RIVM-Institut im Auftrag der VROM-Inspektion beziehungsweise mit dieser gemeinsam ausgeführten Untersuchungen hervorging, sind mindestens 21 % der in Containern in die Niederlande eingeführten Ladungen mit einem Schädlingsbekämpfungsmittel behandelt worden.

Wie praktische Erfahrungen der VROM-Inspektion zeigen, kann es sich bei den begasten Gütern sowie den verwendeten Verpackungsmitteln um sehr unterschiedliche Produkte handeln. In einigen Fällen wurde in der Praxis festgestellt, dass es bei verschiedenen Gütern und Verpackungen unmöglich beziehungsweise praktisch unmöglich war, sie gasfrei zu machen. Beispielsweise wurden Ladungen wie Umzugsgüter und verschiedene Kunststoffe (unter andere Spielzeug) angetroffen, bei denen sich herausstellte, dass sie erhebliche Gasmengen (zum Beispiel Methylbromid) absorbiert hatten, wodurch diese Ladungen manchmal erst nach einigen Monaten bis zu einem Jahr oder überhaupt nicht gasfrei waren.

Die VROM-Inspektion selbst verfügt über einen unzureichenden Kenntnisstand in Bezug auf die Art der Risiken sowie die Frage, welche Materialien durch das sogenannte Nachgasen (Restgasabgabe infolge der Behandlung mit einem giftigen Gas) ein möglicherweise bleibendes Risiko für Mensch und Umwelt darstellen.

Aus diesem Grund hält die VROM-Inspektion es für erforderlich, diese Frage untersuchen zu lassen. Diese Untersuchung wurde ausgeführt im Jahr 2004 und wird in dem vorliegenden Bericht beschrieben.

2. Zielsetzung

Die nachfolgend beschriebene Untersuchung dient dem Ziel, festzustellen, ob die Ausdunstung von Restgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus begasten Gütern (sogenanntes Nachgasen) ein Risiko für Mensch und/oder Umwelt darstellen kann.

Dabei handelt es sich um Güter, die im Ausland in Container gepackt werden, die anschließend mit gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt werden. Nach der Ankunft in den Niederlanden gelingt es manchmal nicht, die Container gasfrei zu machen, was möglicherweise durch die Ausdunstung von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus der Ladung der Container zu erklären ist.

Die Untersuchung zielt ausdrücklich nicht ab auf die Beantwortung der Frage, in welchem zeitlichen Rahmen Container mit einer behandelten Ladung gasfrei sein werden.

3. Untersuchungsansatz

3.1 Untersuchungsphasen

In der Untersuchung wurden vier verschiedene Phasen unterschieden:

1. Literaturuntersuchung nach bekannten Daten in Bezug auf das Nachgasen (Ausdunstung) von Gasen, zum Beispiel den üblichen Schädlingsbekämpfungsmitteln, aus begasten Materialien.
2. Erstellung einer Liste mit Objekten, die für diese Untersuchung interessant sind, und zwar einerseits in Zusammenhang mit der Materialsorte der Gegenstände (sind bestimmte Materialien ausdunstungsanfälliger als andere?), andererseits im Zusammenhang mit der Nutzungsweise der Objekte (bringt die Nutzungsweise zusätzliche Expositionsrisken mit sich?).
3. Auswahl und Probenahme von begasten Gegenständen, die das in Punkt 2 beschriebene Risikoprofil erfüllen.
4. Untersuchung der Restgasabgabe der Objektproben in einer sogenannte Emissionskammer.

3.2 Abgrenzung der Untersuchung

Hinsichtlich der vorliegenden Untersuchung der Restgasabgabe wird die folgende Abgrenzung vorgenommen:

- Abgrenzung im Hinblick auf die Gassorten und die verfügbaren Analysemethoden:
Die Untersuchung wurde in erster Linie beschränkt auf die gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmittel Methylbromid, Phosphin und Sulfurylfluorid. Methylbromid und Phosphin kommen häufig als Schädlingsbekämpfungsmittel in Containern zum Einsatz. Hinsichtlich Sulfurylfluorid besteht die Erwartung, dass es in Zukunft immer öfter verwendet werden wird. Für diese drei Gase sind sowohl Feldmessmethoden (für Sulfurylfluorid wurden diese erst in jüngster Zeit entwickelt) als auch Labormessmethoden verfügbar, mit denen eine eventuelle Restgasabgabe dieser Gase in der Emissionskammer verfolgt werden kann. Im Laufe der Untersuchung wurde festgestellt, dass Chlorpirrin und 1,2-Dichlorethan ebenfalls in hohen Konzentrationen in der Containerluft messbar waren. Anschließend an diese Feststellung wurden auch Feldmessungen auf Chlorpirrin ausgeführt. Für 1,2-Dichlorethan war keine Feldmessmethode verfügbar. Wie sich herausstellte, wies diese Verbindung eine Querempfindlichkeit gegenüber den Methylbromid-Prüfröhrchen auf. Eine Laboranalyse der Containerluft zeigte danach 1,2-Dichlorethan.
- Gebrauchsziel der Objekte:
Die Auswahl der Untersuchungsobjekte wurde unter andere durch ihr Gebrauchsziel bestimmt: Enger Kontakt zwischen Mensch und Objektmaterial beziehungsweise Umwelt und Objektmaterial.
- Sicherheitsaspekte hinsichtlich der Probenahme:
Die Sicherheitsaspekte der Probenahme, zum Beispiel die Erreichbarkeit der Güter im Container, haben ebenfalls zur Auswahl der Untersuchungsobjekte beigetragen.

- Abmessungen der Emissionskammer:
Die Abmessungen der Emissionskammer bestimmte, ob Untersuchungsobjekte vollständig in die Emissionskammer (70cm x 30cm x 50cm) eingestellt werden konnten. In manchen Fällen war es möglich, Objekte auf passende Abmessungen zu verkleinern beziehungsweise Objektteile in die Emissionskammer einzustellen.
- Untersuchungsdauer:
Die Zeit, während derer die Emission aus einem Objekt in der Emissionskammer gemessen wurde, wurde auf höchstens 14 Tage beschränkt.
Innerhalb dieser Zeitdauer ist wenigstens feststellbar, welche Abgabeprozesse bei der Emission von Gasen aus dem Untersuchungsobjekt eine Rolle spielen.
- Mögliche Aussagen anlässlich der Emissionsuntersuchung:
Anlässlich der Emissionsuntersuchung kann eine Antwort auf die Frage gegeben werden, ob ein Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus begasten Objekten in der Form, in der diese den Endanwender erreichen, stattfinden kann.
- Gasfreie Freigabe von Containern:
Die Untersuchung gibt keine Antwort auf die Frage, in welchem zeitlichen Rahmen Container mit einer behandelten Ladung gasfrei sein werden. Die gasfreie Freigabe großer Mengen behandelter Ladungen in Containern ist abhängig von Faktoren wie der Art der Ladung, den Witterungsbedingungen und der Art und Konzentration des verwendeten Schädlingsbekämpfungsmittelsieh

4. Ausführung der Untersuchung

4.1 Literaturuntersuchung

Die Literaturuntersuchung zielte ab auf die Suchbegriffe Nachgasen, Begasung, Methylbromid, Phosphin, Sulfurylfluorid, Vikan, Adsorption, Transport, Gesundheit in der Periode von 1985 bis 2003 in einem breiten Satz bibliographischer Bestände von wissenschaftlicher Literatur sowie Berichten staatlicher Institute.

4.2 Adsorptionsanfällige Materialien

Mit Hilfe der Ergebnisse der Literaturuntersuchung wurde eine Liste von Materialien erstellt, die nach Literaturangaben weniger geeignet sind für die Begasung, und zwar in dem Sinn, dass entweder in Begasungsrichtlinien vor der Adsorption und Ausdunstung durch das Material gewarnt wird oder in Untersuchungen an diesen begasten Materialien eine Adsorption und Ausdunstung von Schädlingsbekämpfungsmitteln festgestellt wurde. Diese Liste ist in Kapitel 5.2 dargestellt.

4.3 Auswahl und Probenahme von begasten Objekten

4.3.1 Auswahl

Es wurde eine Vorauswahl von Containern getroffen, die bei der regulären Kontrolle mit Feldmessungen (sieh Anlage 3) von der VROM-Inspektion nicht gasfrei befunden wurden. Anschließend hat die VROM-Inspektion, im Einvernehmen mit dem RIVM-Institut sowie unter Hinzuziehung der Liste adsorptionsanfälliger Materialien, beschlossen, ob der Inhalt des Containers für eine Analyse in der Emissionskammer in Frage kam. Dabei spielten auch Parameter wie zum Beispiel die Abmessungen der Objekte im Container eine Rolle, da die beschränkten Abmessungen der Emissionskammer zu berücksichtigen waren.

4.3.2 Probenahme

Die Proben der ausgewählten Objekte wurden von einem Mitarbeiter der VROM-Inspektion entnommen. Zu diesem Zweck wurden von diesem Mitarbeiter erst vor Ort Messungen der Luft im Container ausgeführt. Anschließend wurde der Container geöffnet und mit Hilfe des Vac-U-Tube-Geräts eine Luftprobe in einem Tedlarbeutel entnommen (sieh Anlage 2).

Anschließend wurden eines oder mehrere Objekte aus dem Inhalt des Containers zur Analyse in der Emissionskammer ausgewählt. Diese Objekte wurden (ggf. in ihrer Handelsverpackung) luftdicht in Kunststoff-Folie verpackt und zusammen mit dem/den Tedlarbeutel(n) direkt zum RIVM-Institut gebracht.

Wenn die Emissionskammer nicht sofort verfügbar war, fand eine Zwischenlagerung der Objekte in einem Kühlraum bei einer Temperatur von 6 °C statt. Mittels Messungen wurde festgestellt, dass in diesem Kühlraum keine Schädlingsbekämpfungsmittel aus den verpackten Objekten freigesetzt wurden.

4.4 Analyse Tedlarbeutel

Zur Kontrolle der Ergebnisse der Feldmessungen wurden die Luftproben mittels der GC-MS¹-Analyse auf im Feld festgestellte Schädlingsbekämpfungsmittel sowie eventuelle andere organische Komponenten analysiert (sieh Anlage 4).

4.5 Untersuchung der Restgasabgabe in der Emissionskammer

Zur Ausführung der Untersuchung der Restgasabgabe wurde vom RIVM-Institut eine sogenannte Emissionskammer entwickelt. Die Anlage 5 enthält eine detaillierte Beschreibung der Emissionskammer sowie ihres Funktionsprinzips.

Die Untersuchungsobjekte wurden in diese Kammer eingebracht und anschließend wurde unter kontrollierten Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, Luftwechselzahl) die Konzentration des jeweiligen Schädlingsbekämpfungsmittels in der Luft mittels Messungen mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer verfolgt.

Die Anlage 6 enthält eine Beschreibung der Methodik, mittels derer die Schädlingsbekämpfungsmittel-Konzentration in der Emissionskammer on-line verfolgt wurde.

Ausgehend von dem Konzentrationsverlauf in der Emissionskammer wurde festgestellt, ob ein Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus dem Probenmaterial stattgefunden hatte, und wenn dies der Fall war, nach welchen Prozessen dies geschehen war.

Anlage 7 beschreibt die Theorie der verschiedenen Abgabeprozesse, die bei der Ausdunstung gasförmiger Komponenten aus Produkten eine Rolle spielen können.

Die maximale Analysedauer in der Emissionskammer betrug vierzehn Tage. Einige Objekte wurden kürzer analysiert, da der in der Emissionskammer festgestellte Konzentrationsverlauf in diesen Fällen bereits die zur Ausführung der Modellberechnungen benötigten Informationen verschafft hatte.

4.6 Auswertung der Messdaten

Aus dem gemessenen Konzentrationsverlauf wurden für jedes einzelne Objekt die folgenden Angaben festgehalten:

- a) ob von dem Objekt eine Abgabe des in der Containerluft anwesenden Schädlingsbekämpfungsmittels ausgeht;
- b) die gesamte Abgabe in mg Schädlingsbekämpfungsmittel pro kg Objektgewicht;
- c) die Charakteristiken der Abgabeprozesse, die eine Rolle für das jeweilige Objekt spielen;
- d) die Halbwertzeit² der Abgabeprozesse.

¹GC-MS: Gaschromatographie mit Massenspektrometrie

²Halbwertzeit: Die Zeit, in der die Hälfte der insgesamt anwesenden Schädlingsbekämpfungsmittel-Menge ausgedunstet ist.

Die unter den Punkten b) bis d) genannten Parameter wurden berechnet, indem die Messdaten in ein bestehendes Emissionsmodell eingegeben wurden, nachdem festgestellt wurde, dass der festgestellte Konzentrationsverlauf tatsächlich in das fragliche Emissionsmodell passte.

Durch die Bestimmung dieser Parameter konnte das Abgabeverhalten der analysierten Produkte verglichen werden.

5. Ergebnisse der Untersuchung

5.1 Literaturuntersuchung

Die Literaturuntersuchung führte zu einer Liste von über zweihundert Referenzen, wovon die meisten sich auf die Aussetzung von Arbeitskräften während beziehungsweise kurz nach der Begasung von zum Beispiel Nahrungsmitteln oder Erde bezogen.

Nur siebzehn Referenzen bezogen sich auf die Feststellung des Nachgasens von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus begasten Materialien, insbesondere aus Wohnungen, aber auch aus Kunststoff-Wasserleitungsrohren. Keine der Referenzen beschrieb das Nachgasen von Verbraucherprodukten, und es wurden auch keine Referenzen gefunden, in denen dieses Nachgasen quantifiziert wurde.

5.2 Auflistung der adsorptionsanfälligen Materialien

Auf der Grundlage der beschränkten Informationen aus der Literaturuntersuchung wurde eine Liste der Materialien erstellt, die wahrscheinlich eine besondere Anfälligkeit für die Adsorption der in die Untersuchung einbezogenen gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmittel aufweisen. Diese Materialien sind in Tabelle A aufgelistet.

Tabelle A: Materialien mit besonderer Anfälligkeit für die Adsorption gasförmiger Schädlingsbekämpfungsmittel

Gummi beziehungsweise Schaumgummi
Hartschaum (‘Styropor’)
Vinyl, Cellophan
Federn, Daunen
Leder
Wolle, Garne
Holz, Holzkohle, Papier, Kohlenstoff
Beton, Poren-Blocksteine
Erde
Früchte, Nüsse

Abgesehen von der Materialsorte spielte auch das Gebrauchsziel der Objekte eine Rolle bei der schlussendlichen Auswahl als Analyseobjekt in der Emissionskammer. Schließlich kann die Gebrauchsweise das Aussetzungsrisiko beeinflussen: man denke etwa an Hautkontakt mit Methylbromid emittierenden Objekten oder die Emission von Gasen aus Spielzeug für junge Kinder.

In Anlage 1 ist eine kurze Darstellung der Gesundheitsaspekte der Aussetzung an Methylbromid, Chlorpirrin, 1,2-Dichlorethan, Sulfurylfluorid und Phosphin aufgenommen.

Relevante Aufnahmepfade für Methylbromid und Chlorpirrin sind die Atemwege und die Haut; für die Aufnahme von 1,2-Dichlorethan, Sulfurylfluorid und Phosphin bildet die Atmung einen relevanten Aufnahmeweg.

5.3 Ausgewählte Objekte

Tabelle B zeigt die zur Analyse ausgewählten Objekte mit dem jeweils verwendeten Schädlingsbekämpfungsmittel sowie dessen Konzentration im Container, die mittels einer GC-MS-Analyse der in Tedlarbeuteln entnommenen Luftproben festgestellt wurde.

Außerdem wurde in der Tabelle für jedes Objekt angegeben, welcher Aufnahmepfad (Atmung, Haut, Mund) angesichts der Art des Objekts der wahrscheinlichste Aufnahmepfad ist.

Tabelle B: Ausgewählte Objekte und Konzentrationen des Schädlingsbekämpfungsmittels in den Containern

Lfd. Nr.	Container	Objekt	MeBr mg/m ³	CP mg/m ³	DCE mg/m ³	SO ₂ F ₂ mg/m ³	PH ₃ mg/m ³	Vorwiegende Aufnahmeroute
1	1	Pantoffeln	18	nn	nn	nn	nn	Atmung/Haut
2	1	Deko-Murmeln	18	nn	nn	nn	nn	Atmung
3	2	Puff	174	1	nn	nn	nn	Atmung/Haut
4	3	Arzneimittel	7	0,3	0,9	nn	nn	Mund (Verdauung)
5	4	Bambus-Windspiel	87	nn	nn	nn	nn	Atmung
6	1	Schuhe	18	nn	nn	nn	nn	Atmung/Haut
7	3	Tischläufer	7	0,3	0,9	nn	nn	Atmung
8	5	Matratze	115	3,9	nn	nn	nn	Atmung/Haut
9	3	Kissen	7	0,3	0,9	nn	nn	Atmung/Haut
10	6	Trockenblumen	9	nn	nn	nn	nn	Atmung
11	7	Kunststoff-Bausteine	0,1	nn	nn	nn	nn	Atmung/Haut
12	8	Polyresin-Figuren	nn	nn	36	nn	nn	Atmung
13	9	Täschchen	2	1,7	nn	nn	nn	Atmung
14	9	Fotoalben	2	1,7	nn	nn	nn	Atmung/Haut
15	9	Dekorationsmaterial	2	1,7	nn	nn	nn	Atmung
16	9	Schmuckschachtel	2	1,7	nn	nn	nn	Atmung
17	10	Pistazien	nn	nn	nn	nn	nn	Mund (Verdauung)
18	9	Kerzenhalter	2	1,7	nn	nn	nn	Atmung
19	11	Weihnachtsmann-Figur	nn	nn	6,2	nn	34	Atmung
20	1	Schiffsmodell	18	nn	nn	nn	nn	Atmung
21	1	Rucksäcke	18	nn	nn	nn	nn	Atmung

nn = nicht nachgewiesen

MeBr = Methylbromid

CP=Chlorpikrin

DCE=1,2-Dichlorethan

SO₂F₂=Sulfurylfluorid (Vikan)

PH₃=Phosphin

Auf keinem der Container wurden Hinweise (Aufkleber, Ladungspapiere) dafür gefunden, dass der Inhalt der Container begast worden war.

In keinem der Container wurde Stauholz verwendet.

Die untersuchten Container enthielten keine Güter, für die eine Begasung des Containers erforderlich beziehungsweise gesetzlich vorgeschrieben war.

5.4 Untersuchung der Restgasabgabe

Das Probenmaterial wurde gewogen und anschließend unter kontrollierten Bedingungen in die Emissionskammer eingestellt. Ab dem Zeitpunkt der Einbringung des Probenmaterials wurde die Konzentration des jeweiligen Schädlingsbekämpfungsmittels in der Emissionskammer gemessen, indem alle 30 Minuten über einen Bypass eine Luftprobe aus der Emissionskammer in ein GC-MS-Gerät angesaugt und analysiert wurde.

Ausgehend von den Analyseergebnissen sowie den bekannten Einstellungen der Emissionskammer wurden modellmäßig folgende Größen berechnet:

- a. die insgesamt abgegebene Schädlingsbekämpfungsmittel-Menge (in mg Schädlingsbekämpfungsmittel pro kg Objektgewicht), sowie
- b. die Charakteristiken der Abgabeprozesse, die eine Rolle für das jeweilige Objekt spielen;
- c. die Halbwertzeit für die verschiedenen Abgabeprozesse für jedes einzelne Objekt.

In Tabelle C sind die Rechenergebnisse aller analysierten Proben in einer Sammeltabelle dargestellt.

In Anlage 8 wurden, neben Abbildungen aller in die Untersuchung einbezogenen Objekte, auch die Untersuchungsergebnisse für jedes einzelne Objekt zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle C: Gesamtabgabe und Abgabeprozesse für die einzelne Objekte auf der Basis der Messdaten der Emissionskammer

Lfd. Nr.	Container- nummer	Objekt	Totale Abgabe (mg/kg)					Schädlings- bekämpfungs- mittel	Abgabeprozesse					
			MeBr	CP	DCE	SO ₂ F ₂	PH ₃		A (%)	T _{1/2} (Std.)	B (%)	T _{1/2} (Std.)	C (%)	T _{1/2} (Std.)
1	1	Pantoffeln	2,6	0	0	0	0	MeBr	85	3	0		15	50
2	1	Deko-Murmeln	8,6	0	0	0	0	MeBr	6	8	94	236	0	0
3	2	Puff	39	0	0	0	0	MeBr	100	1	0		0	
4	3	Arzneimittel	0	0	0	0	0	MeBr	0		0		0	
5	4	Bambus-Windspiel	0,4	0	0	0	0	MeBr	64	2	36	46	0	
6	1	Schuhe	3,6	13	0	0	0	MeBr	5	3	76	27	19	255
7	3	Tischläufer	0,03	1	0	0	0	CP	14	60	86	2080	0	
8	5	Matratze	11	12	0	0	0	MeBr	47	9	5	61	48	7620
9	3	Kissen	1	0	0	0	0	CP	60	43	40	147	0	
10	6	Trockenblumen	0,1	0	0	0	0	MeBr	100	4	0		0	
11	7	Kunststoff-Blöckchen	0	0	0	0	0	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	
12	8	Polyresin-Figuren	0	0	+	0	0	DCE	-	-	-	-	-	-
13	9	Täschchen	0	43	0	0	0	CP	96	4	4	65	0	
14	9	Fotoalben	+	+	0	0	0	MeBr/CP	-	-	-	-	-	-
15	9	Dekorationsmaterial	0	0	0	0	0	MeBr/CP	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.
16	9	Schmuckschachtel	0	0	0	0	0	MeBr/CP	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.
17	10	Pistazien	2,5	0	0	0	0	MeBr	100	28	0		0	
18	9	Kerzenhalter	0	0	0	0	0	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	N.zutr.	
19	11	Weihnachtsmann-Figur	0	0	0,8	0	0	DCE	15	3	4	9	81	139
20	1	Schiffsmodell	0,01	0	0	0	0	MeBr	54	2	46	14	0	
21	1	Rucksäcke	0,08	0	0	0	0	MeBr	50	3	50	21	0	

+ = gemessene Konzentrationen zu hoch, um in das Modell zu passen, keine Modellierung möglich.

- = Daten fehlen, weil der Abgabeverlauf nicht in das Modell passt (sehr schnelle Abgabe)

N.zutr. = Nicht zutreffend (keine messbare Abgabe)

T_{1/2} = Halbwertzeit

A = schneller Abgabeprozess (sieh Anlage 7)

B = langsamer Abgabeprozess (sieh Anlage 7)

C = sehr langsamer Abgabeprozess (sieh Anlage 7)

MeBr = Methylbromid

CP = Chlorpikrin

DCE = 1,2-Dichlorethan

SO₂F₂ = Sulfurylfluorid (Vikan)

PH₃ = Phosphin

6. Zusätzliche Untersuchung anlässlich der Zwischenergebnisse der Restgasabgabe-Untersuchung

Während der Restgasabgabe-Untersuchung an Objekt 4 (Arzneimittel) wurden in der Emissionskammer keine gasförmigen Verbindungen nachgewiesen. Dafür waren zwei Erklärungen denkbar:

- a. Entweder hatte keine Adsorption von Schädlingsbekämpfungsmitteln stattgefunden,
- b. oder es hatte eine unumkehrbare Aufnahme von Schädlingsbekämpfungsmitteln stattgefunden.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde - außerhalb des Zielrahmens der Restgasabgabe-Untersuchung - eine eingehendere Untersuchung an Objekt 4 ausgeführt. Diese Untersuchung ist beschrieben in Anlage 8.

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, hat nicht nur eine unumkehrbare Aufnahme von Methylbromid in das Arzneimittel stattgefunden, sondern ist das Methylbromid außerdem eine Reaktion mit den Bestandteilen des Arzneimittels eingegangen. Dadurch hat sich die Zusammensetzung der Arzneimittel geändert; infolge dessen mussten die Arzneimittel zwecks Vernichtung aus dem Markt genommen werden.

Noch während der Erstellung des vorliegenden Berichts wurde ein Container mit Lebensmitteln angetroffen, in denen Methylbromid nachgewiesen wurde. Angesichts der in der oben beschriebenen Arzneimittel-Untersuchung gemachten Erfahrungen wurden Mie-Nudeln (Rice Sticks), Schokoladenkekse und Süßwaren aus diesem Container auf ihren Methylbromid-Gehalt und auf die Abgabe von Methylbromid untersucht. Anlage 9 beschreibt diese Untersuchung. Wie die Untersuchungsergebnisse zeigten, enthalten diese Mie-Nudeln, Schokoladenkekse und Süßwaren Methylbromid, während eine Kontamination mit Chlorpikrin nicht ausgeschlossen werden kann.

7. Erörterung der Ergebnisse

7.1 Containeruntersuchung

7.1.1 Allgemeines

Keiner der elf Container, aus denen die Analyseobjekte entnommen wurden, war mit Hinweisen versehen, denen zu entnehmen war, dass diese Container begast worden waren. Gesetzlich ist vorgeschrieben, dass begaste Container mit Aufschriften und Gefahrensymbolen versehen sein müssen, aus denen die Begasung deutlich wird.

In keinem der Container wurde Stauholz verwendet, und die Container enthielten auch keine Handelsgüter, aufgrund deren Art eine Begasung des Containers erforderlich oder gesetzlich vorgeschrieben war.

7.1.2 Schädlingsbekämpfungsmittel

Tabelle D zeigt für die einzelnen Container, ob Schädlingsbekämpfungsmittel in der Luft der jeweiligen Container angetroffen wurden, und wenn ja, um welche Mittel es sich dabei handelte.

Tabelle D: Gasförmige Schädlingsbekämpfungsmittel in den einzelnen Containern

Container Mittel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Gesamtzahl der Container für jedes einzelne Schädlingsbekämpfungsmittel
MeBr	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	8
CP	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	4
DCE	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	2
PH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	1
SO ₂ F ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

+ = angetroffen

- = nicht angetroffen

MeBr = Methylbromid

CP = Chlorpikrin

DCE = 1,2-Dichlorethan

PH₃ = Phosphin

SO₂F₂ = Sulfurylfluorid

Phosphin wurde in einem Container angetroffen.

Sulfurylfluorid wurde in dieser Untersuchung nicht in den Containern angetroffen.

In einem Container (Nr. 10) der elf in die Untersuchung einbezogenen Container war die Rede von einer falsch-positiven Feldmessung: in der Containerluft wurden keine Schädlingsbekämpfungsmittel nachgewiesen, während die positive Feldmessung den Anlass für die Auswahl dieses Containers zur Probenahme gebildet hatte.

7.1.3 Kombinationen von Schädlingsbekämpfungsmitteln

In acht der elf in die Untersuchung einbezogenen Container wurde Methylbromid eingesetzt. Auffällig ist, dass in vier dieser Container auch Chlorpirrin nachgewiesen wurde und in einem dieser vier Container auch noch die Anwesenheit von 1,2-Dichlorethan festgestellt wurde.

1,2-Dichlorethan wurde in zwei Containern nachgewiesen, die beide sogenannte Polyresin-Figuren enthielten. Die Verwendung von 1,2-Dichlorethan als Schädlingsbekämpfungsmittel ist zwar bekannt, aber die VROM-Inspektion hat dieses Mittel in vorigen Jahren nicht in Seecontainern angetroffen. In diesen Situationen lässt sich nicht feststellen, ob das 1,2-Dichlorethan in dem Material der Figuren verarbeitet ist und ausdunstet, oder ob diese Substanz infolge der Begasung der Containers messbar ist.

Auffällig ist aber, dass bei regulären, also nicht im Rahmen der Untersuchung der Restgasabgabe erfolgten Containeruntersuchungen im Jahr 2004 bereits achtmal 1,2-Dichlorethan festgestellt wurde. Für 1,2-Dichlorethan ist keine Feldmessmethode verfügbar. Es ist empfehlenswert, eine Feldmessmethode für diese Verbindung zu entwickeln, damit in Zukunft auch im Feld auf 1,2-Dichlorethan gemessen werden kann (siehe auch Empfehlungen).

7.2 Restgasabgabe-Untersuchung

In der Untersuchung der Restgasabgabe wurden Objekte mit verschiedenen Expositionspfaden analysiert. Bei der Hälfte der Objekte (zwölf) bildet die Atmung praktisch den einzigen Aufnahmepfad, in sieben Fällen bildet auch die Haut einen Aufnahmepfad, während die zwei übrigen untersuchten Objekte über den Mund aufgenommen werden.

Tabelle E zeigt, bei welchen Objekten eine Abgabe eines oder mehrerer Schädlingsbekämpfungsmittel festgestellt wurde.

Tabelle E: Abgabe von Schädlingsbekämpfungsmitteln, nach Objekt gegliedert

Objekt und Containergas		Abgegebenes Gas	MeBr	CP	DCE	SO ₂ F ₂	PH ₃
1	Pantoffeln	MeBr	+	-	-	-	-
2	Deko-Murmeln	MeBr	+	-	-	-	-
3	Puff	MeBr und CP	+	-	-	-	-
4	Arzneimittel	MeBr und CP	-	-	-	-	-
5	Bambus-Windspiel	MeBr	+	-	-	-	-
6	Schuhe	MeBr	+	+	-	-	-
7	Tischläufer	MeBr und CP und DCE	+	+	-	-	-
8	Matratze	MeBr und CP	+	+	-	-	-
9	Kissen	MeBr und CP und DCE	+	-	-	-	-
10	Trockenblumen	MeBr	+	-	-	-	-
11	Kunststoff-Bausteine	MeBr	-	-	-	-	-
12	Polyresin-Figuren	DCE	-	-	+	-	-
13	Täschchen	MeBr und CP	-	+	-	-	-
14	Fotoalben	MeBr und CP	+	+	-	-	-
15	Dekorationsmaterial	MeBr und CP	-	-	-	-	-
16	Schmuckschachtel	MeBr und CP	-	-	-	-	-
17	Pistazien	-	+	-	-	-	-
18	Kerzenhalter	MeBr und CP	-	-	-	-	-
19	Weihnachtsmann-Figur	DCE und PH ₃	-	-	+	-	-
20	Schiffsmodell	MeBr	+	-	-	-	-
21	Rucksäcke	MeBr	+	-	-	-	-
		Insgesamt	13	5	2	0	0

+ = Abgabe festgestellt

- = Keine Abgabe festgestellt

MeBr = Methylbromid

CP = Chlorpikrin

DCE = 1,2-Dichlorethan

SO₂F₂ = Sulfurylfluorid

PH₃ = Phosphin

Dreizehn der untersuchten Objekte geben Methylbromid ab. In vier dieser dreizehn Fälle wird darüber hinaus eine Chlorpikrin-Abgabe gemessen.

Ein Objekt gibt ausschließlich Chlorpikrin ab.

Zwei Objekte emittieren 1,2-Dichlorethan. Es ist nicht bekannt, ob diese Verbindung als Schädlingsbekämpfungsmittel im Container eingesetzt wurde.

Es wurde nur ein mit Phosphin begastes Objekt auf Nachgasen untersucht. Es wurde keine Abgabe von Phosphin festgestellt.

Fünf der einundzwanzig untersuchten Objekte geben keine Schädlingsbekämpfungsmittel ab; dies betrifft vier Objekte, die mit Methylbromid und Chlorpikrin begast wurden, sowie ein Objekt, das mit Phosphin behandelt wurde.

Die nicht emittierenden Objekte haben eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung: Arzneimittel, Hartkunststoff, Holz, Papier, Karton.

Für die Tatsache, dass keine Abgabe der Schädlingsbekämpfungsmittel Methylbromid und eventuell Chlorpikrin gemessen wird, kann es folgende Erklärungen geben:

- a. diese Objekte haben keine Schädlingsbekämpfungsmittel aufgenommen,
oder

- b. es ist die Rede von einer unumkehrbaren Aufnahme von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Die Abgabeverläufe eines Schädlingsbekämpfungsmittels können je nach Objekt unterschiedlich sein; zum Beispiel verläuft die Ausdunstung von Methylbromid in einem Puff nach dem schnellen Abgabeprozess, während Methylbromid aus Trockenblumen meistens nach dem langsamen Abgabeprozess ausdunstet.

Wenn dasselbe Objekt mit verschiedenen Schädlingsbekämpfungsmittel begast wurde, können diese stark unterschiedliche Abgabeverläufe aufweisen.

Die Halbwertzeiten der Abgabeprozesse erreichen in dieser Untersuchung bis zu 300 Tagen (Matratze). Dies bedeutet, dass erst zehn Monate nach Ankunft in den Niederlanden die Hälfte der Gesamtmenge an Schädlingsbekämpfungsmitteln aus der untersuchten Matratze ausgedunstet ist.

7.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Ausführung dieser Untersuchung erfolgte ausgehend von der Fragestellung, ob es denkbar ist, dass die Verbraucher beim Gebrauch von Gütern aus begasten Containern Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden. Angesichts der in der Untersuchung festgestellten Halbwertzeiten ist es wahrscheinlich, dass die Verbraucher den verwendeten Mitteln ausgesetzt werden. Schließlich wurde bei verschiedenen Produkten eine Halbwertzeit von mehreren Monaten festgestellt. Während dieser Zeit sind die meisten untersuchten Güter über den Handel in den Wohnungen der Verbraucher angekommen.

Anschließend stellt sich die Frage, welches Risiko diese Exposition mit sich bringt und ob es sich dabei um ein unakzeptables Risiko handelt. Diese Fragen lassen sich mit der vorliegenden Untersuchung nicht beantworten. Aus der Zielsetzung der Untersuchung folgt die verwendete und beschriebene Arbeitsweise. Diese Arbeitsweise ist mit Vor- und Nachteilen verbunden. Zur richtigen Interpretation der Ergebnisse müssen die folgenden Aspekte mitberücksichtigt werden.

Die an den Objekten durchgeföhrten Messungen wurden größtenteils bestimmt durch das, was in der Praxis angetroffen wurde. Somit vermitteln die Ergebnisse ein Bild davon, was in der Praxis auftreten kann. Die Untersuchung ergibt keine Angaben darüber, in welchem Maß etwas auftritt: aus den in die Niederlande eingeföhrten Containern wurden begaste Güter entnommen und analysiert. Von den begasten Gütern wurde jeweils ein Objekt untersucht. Möglicherweise hatten andere Güter in dem Container eine größere oder kleinere Restgasabgabe, weil sie an einer anderen Stelle im Container standen, ein anderes Kontaktmuster mit den Schädlingsbekämpfungsmitteln beziehungsweise der Quelle der Schädlingsbekämpfungsmittel oder eine andere Zusammensetzung hatten.

Über Messungen wurde festgestellt, dass ein Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln auftritt. Der Grad, in dem die Bevölkerung diesen Mitteln ausgesetzt ist, wurde nicht untersucht und kann in keiner Weise aus der vorliegenden Untersuchung abgeleitet werden. Das lag nicht in der Zielsetzung der vorliegenden Untersuchung. In der vorliegenden Untersuchung wurde festgestellt,

ob Schädlingsbekämpfungsmittel (in der Emissionskammer) ausdunsten oder nicht. Die dabei gemessenen Konzentrationen sind nicht repräsentativ für den Expositionsgrad und wurden darum nicht in die Berichterstattung aufgenommen. Wenn man das Risiko für die Bevölkerung erfassen will, muss man die Expositionspfade erfassen. Bei diesem Versuch wird man es mit einer erheblichen Zahl von Variablen zu tun bekommen. Die untersuchten Produkte weisen nämlich durch den Gebrauch und die Gebrauchsbedingungen völlig unterschiedliche Expositionspfade auf:

- Schuhwerk und Kleidung führen zu einer Aussetzung über die Haut, parallel zur Aussetzung durch die Einatmung freigesetzter Gase. Bei der Quantifizierung der Exposition müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden, zum Beispiel die lange Kontaktzeit bei Tragen von Kleidung, das Waschen der Kleidung, der Austrag durch auf Kleidung oder Schuhwerk fallenden Regen oder der Effekt anderer Kleidungsstücke.
- Die Aussetzung bei Matratzen und Plüschtieren kann beim Gebrauch größer sein durch den darauf ausgeübten Druck, wodurch mit Schädlingsbekämpfungsmitteln belastete Luft in unmittelbarer Nähe der Nase aus dem Material geblasen wird. Neben dieser Einatmung ist auch ein Hautkontakt gegeben. Der Expositionsgrad wird unter andere beeinflusst durch die Größe und Lüftung des Zimmers, die abdeckende Kleidung und andere (Bett-)Materialien.
- Die Effekte, die bei Arzneimitteln und Nahrungsmitteln festgestellt wurden, sind in eine völlig andere Kategorie einzustufen: es ist nicht möglich, dass die Schädlingsbekämpfungsmittel in solchen Produkten enthalten sind, es ist auch wahrscheinlich, dass diese Mittel mit den Bestandteilen reagieren. Welche Produkte dabei entstehen, ist von dem jeweiligen Nahrungsmittel und den Reaktionsbedingungen abhängig.

Trotz aller Beschränkungen dieser Untersuchung im Hinblick auf Aussagen über die Größe des Risikos bleibt die Schlussfolgerung aufrecht, dass die Verbraucher durch die Begasung von Produkten Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden. In den meisten Fällen war diese Begasung für das analysierte Produkt nicht notwendig. Die Exposition findet statt über die Einatmung, Hautkontakt oder auf oralem Wege. Die orale Exposition tritt auf bei Einnahme von begasten Nahrungs- und Arzneimitteln, wobei sowohl an eine Belastung durch Schädlingsbekämpfungsmittel als auch durch unbekannte Reaktionsprodukte zu denken ist.

Der Grad der Akzeptanz hinsichtlich dieses Risikos ist eine gesamtgesellschaftliche Frage, die auf der Größe des Risikos sowie dem Grad, in dem dieses Risiko für notwendig unumgänglich wird, basiert.

8. Schlussfolgerungen

1. Importcontainer werden ohne gesetzliche Notwendigkeit mit gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt.
2. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, können Verbraucher infolge der Abgabe dieser Verbindungen aus den begasten Produkten gasförmigen Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden. Die Aufnahme kann über die Atemwege und über die Haut erfolgen.
3. Von Methylbromid und Chlorpikrin wurde in dieser Untersuchung festgestellt, dass diese in drei Vierteln der Zahl der analysierten Objekte ausdunsten. Die Abgabe- oder Ausdunstungsabläufe sind je nach dem einzelnen Objekt und der einzelnen Verbindung unterschiedlich.
4. In dieser Untersuchung wurde eine Abgabe von 1,2-Dichlorethan aus zwei Objekten festgestellt. Obwohl nicht mit Sicherheit feststeht, ob dieses Desorption die Folge einer früheren Begasung mit 1,2-Dichlorethan ist, darf aufgrund dieser Beobachtung angenommen werden, dass die Verwendung von 1,2-Dichlorethan als Schädlingsbekämpfungsmittel zu einer Ausdunstung dieser Substanz führen kann.
5. Die Abgabe von Phosphin aus Objekten, die mit diesem Mittel behandelt wurden, konnte in der vorliegenden Untersuchung nicht festgestellt werden; es wurde nur ein Objekt untersucht, wobei keine Phosphin-Abgabe messbar war.
6. Der Umfang des möglichen Gesundheitsrisikos infolge der beschriebenen Belastung durch gasförmige Schädlingsbekämpfungsmittel kann auf der Basis der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht exakt quantifiziert werden.
7. Wenn an Objekten aus behandelten Containern keine Abgabe von Schädlingsbekämpfungsmitteln gemessen wird, muss zumindest für Arznei- und Nahrungsmittel untersucht werden, ob diese Mittel möglicherweise unumkehrbar in diese Produkte aufgenommen worden sind.

9. Empfehlungen

1. Wie die vorliegende Untersuchung gezeigt hat, kann tatsächlich eine Abgabe von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus begasten Materialien stattfinden, wodurch Verbraucher in ihrem Wohnumfeld Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden können. Ausgehend von dem gewählten Untersuchungsansatz kann nicht festgestellt werden, ob die Verbraucher in der Praxis gefährlichen Konzentrationen von Schädlingsbekämpfungsmitteln ausgesetzt werden. Darum wird empfohlen, eine eingehendere Praxisuntersuchung auszuführen, bei der der Expositionspfad über die Haut nicht vernachlässigt werden darf.
2. Da jetzt festgestellt wurde, dass die Abgabe von Schädlingsbekämpfungsmitteln tatsächlich zu einer Exposition der Bevölkerung führt, wird empfohlen, zum Beispiel den niederländischen Gesundheitsrat ('Gezondheidsraad') zu ersuchen, sich darüber auszusprechen, ob diese Situation wünschenswert ist, unter andere aufgrund der Vermeidbarkeit der Exposition (da bisher jede gesetzliche Verpflichtung oder Notwendigkeit der Begasung fehlt), sowie abgesehen von der Frage, ob das Gesundheitsrisiko festgestellt werden kann.
3. Es wurde nachgewiesen, dass eine unumkehrbare Aufnahme von Methylbromid oder Chlorpirkrin in Lebensmittel stattfindet. Es ist nicht bekannt, ob dies auch für Phosphin gilt. Empfohlen wird, eine eingehendere Untersuchung der folgenden Fragestellungen auszuführen:
 - Aufnahme von Phosphin in Lebensmittel;
 - Risiken des Verzehrs von phosphinhaltigen Lebensmitteln;
 - Risiken des Verzehrs von methylbromid- oder chlorpirkrinhaltigen Lebensmitteln;
 - Untersuchung von Nahrungsmitteln, die mit den verschiedenen Gasen begast wurden.
4. Es wird empfohlen, eine eingehendere Untersuchung der Verwendung (beziehungsweise der Zunahme der Verwendung) von 1,2-Dichlorethan als Schädlingsbekämpfungsmittel in Containern durchzuführen. Dabei handelt es sich um eine Verbindung, nach der von den Begasungsbetrieben noch nicht standardmäßig Messungen durchgeführt werden und für die auch noch keine Feldmessmethode verfügbar ist.
5. Es wird empfohlen, eine Feldmessmethode für 1,2-Dichlorethan in Luft zu entwickeln, damit in Zukunft Container auch im Feld auf 1,2-Dichlorethan untersucht werden können.

Anlage 1 Gesundheitsaspekte von Methylbromid, Chlorpikrin, 1,2-Dichlorethan, Sulfurylfluorid und Phosphin

Methylbromid

Methylbromid ist giftig bei Einatmung und kann in niedrigen Konzentrationen narkotische Effekte generieren. Symptome, die nach der Exposition auftreten können, sind unter andere: Schwindel, Kopfschmerzen, Übelkeit, Gleichgewichtsstörungen, Reizungen der Atemwege. Methylbromid kann auch auf das zentrale Nervensystem einwirken und bei hohen Konzentrationen sogar durch Atemstillstand zum Tode führen.

Normen

Die ATSDR (amerikanische Agency for Toxic Substances and Disease Registry) hat für die akute und subchronische Exposition – also bis maximal einem Jahr - einen MRL-Wert (Minimal Risk Level) von 0,05 ppm (50 ppb) festgestellt. Für die chronische Exposition liegt der MRL-Wert um den Faktor 10 niedriger, also bei 5 ppb. Der MRL-Wert gilt in beiden Fällen für eine Exposition während 7 Tagen pro Woche und 24 Stunden pro Tag.

Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass Methylbromid auch über die Haut aufgenommen wird. Diese Aufnahme ist u.a. abhängig von der Durchblutung, Feuchte und Bedeckung der Haut. Bei einer relativ großen Körperoberfläche bezogen auf das Gewicht (zum Beispiel bei Babys) ist es denkbar, dass die Hautoaufnahme substanzell zur Belastung des Körpers beiträgt. Dieser Beitrag ist ausgehend von den heutigen beschränkten Daten nicht schätz- oder modellierbar.

Für Arbeitnehmer wurde für Methylbromid ein MAK-Wert festgestellt, bei welcher Konzentration ein Arbeitnehmer bei einer Expositionsduer von 8 Stunden pro Tag während maximal 40 Stunden pro Woche ein Arbeitsleben lang arbeiten müssen, ohne dadurch gesundheitliche Schäden zu erleiden. Dieser MAK-Wert beträgt 0,250 ppm Methylbromid.

Referenzen:

Anonymous (2001) Evaluated OECD data on methyl bromide (Bewertete OECD-Daten zu Methylbromid).

Hertel R.F. and Kielhorn T. (1995) Methyl bromide (Methylbromid) Environmental Health Criteria 166. IPCS/WHO.

Norman K.N.T. (2000) The persistence of methylbromide residues in rice, dried fruits, seeds and nuts following laboratory fumigation (Persistenz von Methylbromid-Rückständen in Reis, Trockenobst, Samen und Nüssen nach Labor-Begasung) Pest manag Sci 56: 158-154.

Norman K.N.T., Scudamore K.A., Matthews W.A. and Wilson M.F. (1995) Determination of methyl bromide residues in stored foods using automated headspace gas chromatography (Bestimmung von Methylbromid-Rückständen in gelagerten Lebensmitteln mit Hilfe der automatisierten Headspace-Gaschromatographie) Pest Sci 44: .316-309

Chlorpikrin

Chlorpikrin ist eine flüchtige Substanz, die bei Einatmung eine starke Reizwirkung auf Augen, Nase, Hals und Atemwege auslöst. Besonders auffällig ist die tränenerregende Wirkung. Der Einsatz von Chlorpikrin als Insektizid reicht zurück bis an den Anfang des zwanzigsten Jahrhundertsieh Im Zweiten Weltkrieg wurde Chlorpikrin als Kampfgas verwendet.

Die Einatmung von Chlorpikrin führt wie bereits gesagt zur Irritation und außerdem zu Übelkeit und Erbrechen. Die Lungenbeschädigung tritt vor allem in den mittelgroßen und kleinen Bronchien auf; die Todesursache ist meistens Lungenödem. Die Exposition kann auch zu einer inhalatorischen Sensibilisierung führen.

Normen

Für Chlorpikrin sind keine oralen Grenzwerte verfügbar. Inhalatorische Grenzwerte sind beschränkt auf akute Werte für Notfall-Situationen. Dieser sogenannte Katastrophen-Interventionswerte sind:

- Informationsrichtwert (Voorlichtingsrichtwaarde, VRW): 0,2 mg/m³ (Augenreizung)
- Alarmierungsgrenzwert (Alarmeringsgrensmaarde, AGW): 2 mg/m³ (Augenreizung)
- Lebensbedrohender Wert (Levensbedreigende waarde, LBW): 10 mg/m³ (Tiermortalität)

Diese Grenzwerte gelten für einmalige Expositionen von einer Stunde Dauer. Der einzige bekannte Grenzwert für eine längere Expositionsduer ist der arbeitstoxikologische MAK-Wert. Dieser beträgt 0,7 mg/m³. Dieser Wert basiert auf einem sehr beschränkten Datenmaterial (amerikanische TLV-Beurteilung).

Referenzen:

ACGIH (1991) Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Indices and Biological Exposure Indicesieh (Dokumentation der Schwellenwerte, biologischen Indizes und biologischen Expositionsindizes) Sixth Edition, Volume 1.

BCPC (2002) The Pesticide Manual 2002-2003. Twelfth Edition, British Crop Protection Council.

ERPG (1999) Emergency Response Guidelines Chloropicrin, dated 1999
(Katastrophen-Interventionsrichtlinien Chlorpikrin, 1999)

GGD (2000) Beknopte stofdocumenten interventiewaarden gevaarlijke stoffen: Chlorpikrin (versie 2000, pagina 76) GGD Rotterdam (Gesundheitsamt der Stadt Rotterdam, Beschränkte Substanzdokumente der Interventionswerte für Gefahrgüter, Version 2000, Seite 76).

WHO (2003) Chloropicrin in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. (Chloropikrin in Trinkwasser, Hintergrund-Dokument für die Entwicklung von WHO-Richtlinien für Trinkwasser-Qualität) WHO/SDE/WSH/03.04/52.

1,2-Dichlorethan

Dieses angenehm riechende flüchtige Lösemittel wirkt bei einmaliger oder wiederholter Exposition auf verschiedene Organsysteme ein: Leber, Nieren, Nervensystem, kardiovaskuläres System, Immunsystem. Beobachtete Symptome bei humanen Intoxikationen erstrecken sich u.a. auf die Lähmung des Zentralnervensystems, Übelkeit und Erbrechen, Atmungseffekte, Leber- und Nierenschäden. Bei letalen Intoxikationen war die mutmaßliche Todesursache meistens Herzarrhythmie. In längerfristigen toxikologischen Untersuchungen wurden Genotoxizität (Beschädigung des Erbmaterials), Karzinogenität sowie eine schädliche Auswirkung auf Schwangerschaft und Fortpflanzung festgestellt.

Normen

Das RIVM-Institut hat im Jahr 2001 einen chronischen Grenzwert für Luft (TCL) von $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen chronischen oralen Grenzwert (TDI) von $14 \mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht/Tag (beide Werte basierend auf der genotoxisch-karzinogenen Wirkung) vorgeschlagen. Spezifische Grenzwerte für die kurzfristigen Expositionen fehlen.

Referenzen:

ATSDR (2001) Toxicological Profile for 1,2-Dichloroethane. (Toxikologisches Profil für 1,2-Dichlorethan) Agency of Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levelsieh (Neubewertung der humantoxikologischen höchstzulässigen Risikowerte) RIVM rapport nr. 711701025, 2001 (RIVM-Bericht Nr. 711701025).

Sulfurylfluorid

Sulfurylfluorid ist ein farb- und geruchloses Gas. Diese Substanz hat eine lähmende Wirkung auf das Nervensystem. Die Intoxikationssymptome bestehen aus Teilnahmslosigkeit, träge Motorik und Sprache, Übelkeit, Erbrechen, Bauchschmerzen, Trunkenheitsgefühl, Juckreiz, Krämpfe. Bei hohen Konzentrationen ist eine Irritation der Atemwege oder respiratorische Insuffizienz festzustellen. Der Hautkontakt ist ungefährlich, aber ein Kontakt mit der flüssigen Form kann Schmerzreaktionen infolge der schnellen Verdampfung verursachen. Die langfristigen Effekte sind identisch mit den Effekten von Fluorid, das heißt ein Schädigung von Skelett und Gebiss.

Normen

Für diese Substanz sind keine gesundheitswissenschaftlichen Normen bekannt.

Referenzen:

EXTOXNET (Extension Toxicology Network) Pesticide Information Profiles: sulfuryl fluoride. <http://extoxnet.orst.edu/pips/sulfuryl.htm> (Pestizid-Informationsprofile: Sulfurylfluorid).

Phosphin

Phosphin ist primär ein Stoffwechselgift: Es wirkt ein auf wichtige Enzyme im Atmungssystem der Körperzellen, was ein inneres Ersticken zur Folge hat. Darüber hinaus ist bei Einatmung eine lokale Wirkung auf die Luftwege zu erwarten. Die Symptome bei letalen Konzentrationen sind: Blutdruck-Senkung und Kollapsieh Bei etwas niedrigeren Konzentrationen tritt Lungenödem auf, das ebenfalls letal sein kann. Weiterhin können bei akuten Intoxikationen ernste Abweichungen in Gehirn, Herz, Leber und Nieren vorkommen.

Normen

Das RIVM-Institut hat 1996 toxikologische Grenzwerte für die allgemeine Bevölkerung für Phosphin abgeleitet. Für Phosphin-Expositionen mit einer Dauer von maximal 24 Std. hat das RIVM-Institut einen Grenzwert für die allgemeine Bevölkerung von $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abgeleitet. Für Phosphin-Expositionen mit einer Dauer von max. 2 Wochen hat das RIVM-Institut einen Grenzwert für die allgemeine Bevölkerung von $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abgeleitet. Für chronische Phosphin-Expositionen (bis lebenslang) hat das RIVM-Institut einen Grenzwert für die allgemeine Bevölkerung von $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ festgestellt.

Referenzen:

RIVM (1996) Containerontsmettingen met fosfine - Afleiding van inhalatoire grenswaarden (Container-Desinfektionen mit Phosphin - Ableitung von inhalatorischen Grenzwerten) Ad hoc-advies RIVM/CSR, d.d. april 1996 (Adhoc-Gutachten RIVM/CSR, April 1996).

RIVM (2000) Toxicologisch profiel voor Fosfine (Toxikologisches Profil für Phosphin) Ad hoc-advies RIVM/CSR, d.d. 20 september 2000 (Adhoc-Gutachten RIVM/CSR, 20. September 2000).

Anlage 2 Probenahme in Tedlarbeuteln mit Hilfe des Vac-U-Tube-Geräts

Abbildung 2.1 ist ein Foto des Vac-U-Tube-Geräts.

Abbildung 2.1: Vac-U-Tube



Das Vac-U-Tube-Gerät funktioniert wie folgt:
Im Zylinder des Vac-U-Tube-Geräts wird ein leerer Tedlarbeutel angebracht. Mit Hilfe des Kolbens wird im Zylinder ein Vakuum erzeugt, wodurch sich der Tedlarbeutel ausdehnt und mit Luft aus der Atmosphäre füllt, die analysiert werden soll.
Anschließend wird der Tedlarbeutel verschlossen und aus dem Zylinder entfernt. Der Tedlarbeutel wird mit einem Probencode versehen und bei Umgebungstemperatur in das Analyselabor transportiert.

Anlage 3 Verwendete Feldmessmethoden in der Restgasabgabe-Untersuchung

- Prüfröhrchen

Prüfröhrchen funktionieren nach dem Verfärbungsprinzip. Die nachzuweisende Verbindung geht eine Farbreaktion mit der Substanz/den Substanzen in dem Prüfröhrchen ein; die Intensität der Verfärbung ist ein Grad für die Konzentration dieser Verbindung in der angesaugten Luft.

In dieser Untersuchung wurden Prüfröhrchen für Methylbromid-Messungen, Chlorpirkin-Messungen und Sulfurylfluorid-Messungen benutzt.

Bei der Verwendung von Prüfröhrchen ist zu beachten, dass eine gewisse Querempfindlichkeit besteht, wodurch eine Verfärbung auftreten kann, die durch die Anwesenheit anderer Verbindungen als (in diesem Fall) Methylbromid, Chlorpirkin oder Sulfurylfluorid in der Luft verursacht wird. Diese Verfärbung kann, muss aber nicht unbedingt von der üblichen Verfärbung infolge der Anwesenheit von Methylbromid, Chlorpirkin oder Sulfurylfluorid abweichen.

- Elektrochemische Zelle

In einer elektrochemischen Zelle generieren Moleküle der nachzuweisenden Verbindung ein Spannungsgefälle, das sich proportional zur Konzentration dieser Verbindung in der Luft verhält. In Abhängigkeit von der zu erfassenden Komponente ist die spezifische elektrochemische Zelle mehr oder weniger anfällig für Interferenz durch andere Verbindungen.

In dieser Untersuchung wurde für die Messungen auf Phosphin eine elektrochemische Zelle verwendet.

Anlage 4 Laboranalyse von Luftproben in Tedlarbeuteln

Für die Analyse von Methylbromid, Chlorpikrin und Sulfurylfluorid in Luft werden aus einem Tedlarbeutel 50 ml Luftprobe mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer analysiert.

Dabei wird die Probe auf einer Kapillarsäule im Gaschromatographen getrennt und mit einem Massenspektrometer im Electron Impact-Mode (EI-Mode) analysiert. Der Full-Scan-Bereich beträgt 29 – 300 m/z. Die Quantifizierung erfolgt bezogen auf einen 0,5 ppm-Sulfurylfluorid-Standard und 0,1 ppm Methylbromid-Standard in einem Tedlarbeutel, und einen 0,24 ppm Chlorpikrin-Standard in Canister-Flasche.

Die sonstigen Komponenten wurden identifiziert mit der NIST-Bibliothek (120.000 Komponenten) und der AMDIS-Dekonvolutionstechnik.

Kohlenwasserstoffe, die im TO-14-Standard enthalten sind (unter andere 1,2-Dichlorethan), wurden bezogen auf diese Standard-Konzentrationen quantifiziert.

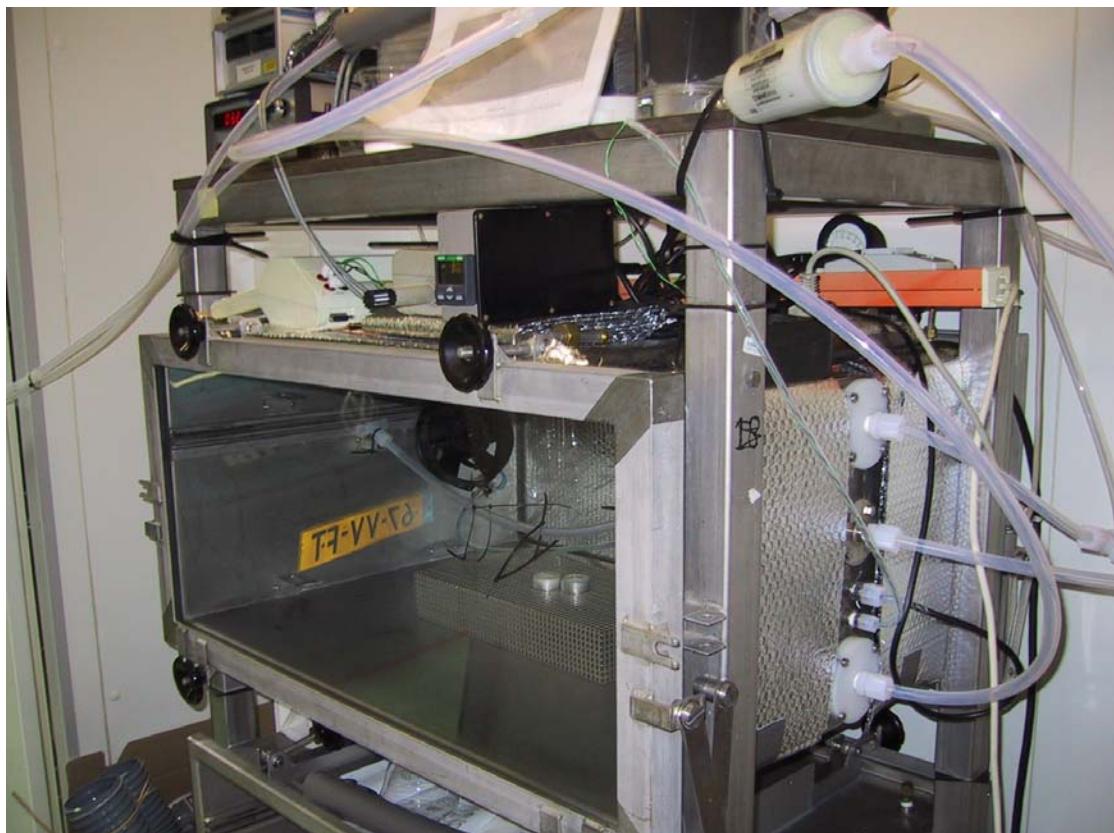
Anlage 5 Die Emissionskammer – Konfiguration für die Messung der Restgasabgabe aus Materialien (Nachgasen)

Das zu untersuchende Material befindet sich in dem Emissionsbehälter mit einem Fassungsvermögen von circa 200 l, der mit gereinigter Außenluft mit einem regelbaren Durchsatz (bis 45 l/min, kontrolliert mit Hilfe von Massenflussreglern) gespült wird. Aus diesem Luftstrom wird alle dreißig Minuten eine Probe zu Analysezwecken entnommen.

Ein zweiter Kreis sorgt für die optimale Durchmischung der eingeleiteten sauberen Luft und der emittierten Gase. Die Temperatur wird auf 30° C stabil gehalten.

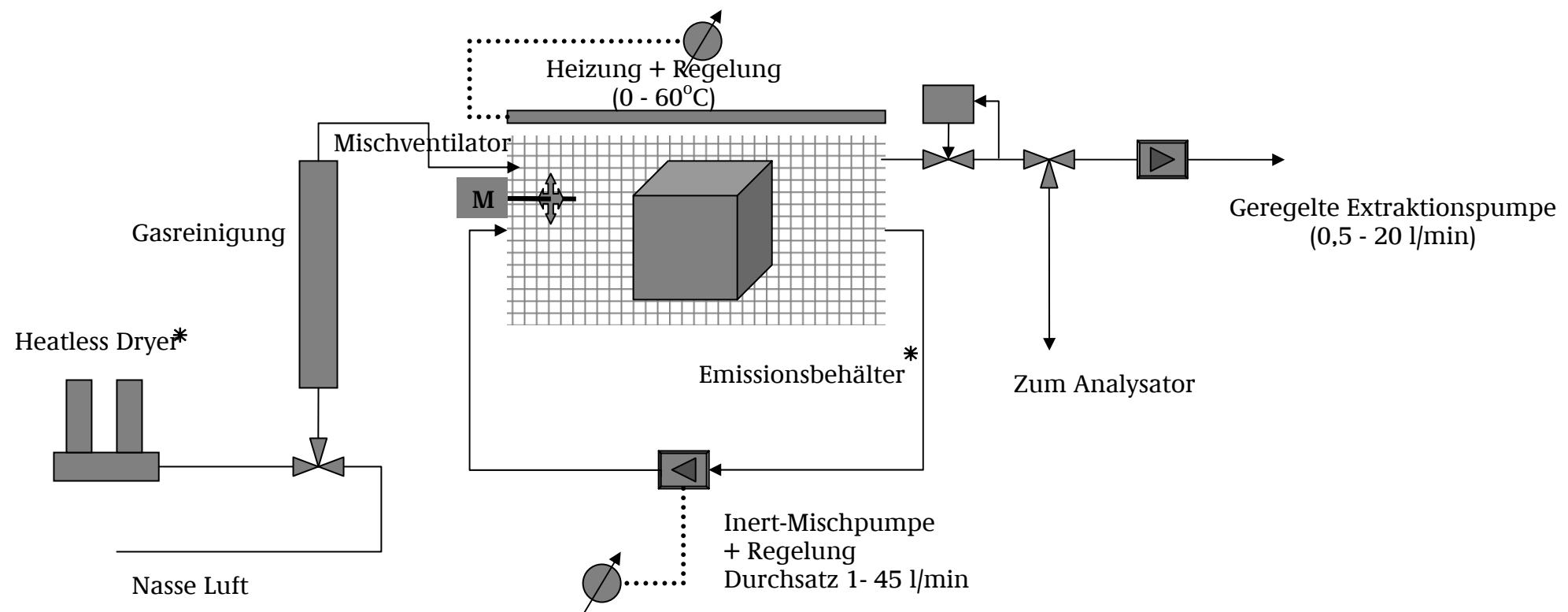
Nachstehend folgt ein Foto der leeren Emissionskammer.

Abbildung 5.1: Emissionskammer



Die folgende Seite zeigt eine schematische Darstellung.

Abbildung 5.2: Schema Emissionsbehälter-Konfiguration



Anlage 6 Messungen der Schädlingsbekämpfungsmittel-Konzentration in der Emissionskammer

- Methylbromid, Chlorpikrin, 1,2-Dichlorethan und Sulfurylfluorid

Zur Verfolgung des Konzentrationsverlaufs von Verbindungen (Methylbromid, Chlorpikrin, 1,2-Dichlorethan und Sulfurylfluorid) in der Luft in der Emissionskammer wurde jede halbe Stunde mit Hilfe einer Ansaugpumpe eine Luftprobe (50 ml) aus der Emissionskammer in einen Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer gezogen.

Die Luftprobe wird anschließend sofort analysiert entsprechend der in Anlage 4 beschriebenen Analysemethode.

- Phosphin

Die Phosphin-Konzentration in der Luft in der Emissionskammer wurde mittels eines anderen Verfahrens verfolgt. Dazu wurde alle 30 Minuten ein Thermosorptionsrohr (Air Toxic-Tube) mit einer Luftprobe von 62,5 ml aus der Emissionskammer beaufschlagt. Anschließend wurde das Rohr analysiert in einem Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer mit Thermodesorptions-Sampler, wobei ein Blindwert und zwei Phosphin-Standards (28 ppb und 500 ppb) benutzt wurden.

Anlage 7 Theoretischer Hintergrund der Restgasabgabe-Messungen in der Emissionskammer

Bei der Bestimmung der in dem zu prüfenden Material verfügbare Begasungsmittel-Menge wird von dem Grundsatz ausgegangen, dass gegebenenfalls im Material festgehaltenes Begasungsmittel in einer Art und Weise verfügbar wird, aus der sich verschiedene Merkmale dieser Prozesse ableiten lassen.

Die Grundlage bilden eine gut kontrollierte Umgebung, in die das Material eingebracht wird, und der Luftstrom, mit dem desorbiertes Begasungsmittel abgeführt wird. Indem die Temperatur des Materials und die Geschwindigkeit des Luftstroms innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden, werden die Prozesse, durch die das Begasungsmittel vom Material abgegeben wird, konstant gehalten.

Es wird angenommen, dass die Abgabeprozesse unter diesen Bedingungen nur noch von der im Material verfügbaren Begasungsmittel-Menge bestimmt werden. Weil die Begasungsmittel-Menge im Laufe der Zeit durch die Abgabe abnimmt, wird auch die Abgabe selbst abnehmen. Durch die Ausführung regelmäßiger Messungen der Konzentrationen in der das Material rundum umgebenden Luft kann diese Abnahme sichtbar gemacht werden, und damit auch Charakteristiken der Abgabeprozesse.

Die Art der Abgabeprozesse kann nicht mittels dieser Charakteristiken festgestellt werden. In dieser Untersuchung werden drei Abgabeprozesse unterschieden, und zwar ein schneller Prozess (A), ein langsamer Prozess (B) und ein sehr langsamer Prozess (C). Im Allgemeinen werden diese Prozesse bestehen aus Desorption (einem relativ schnellen Prozess), Diffusion und Migration (langsamem Prozesse). Bei diesem Ansatz wird von verschiedenen Annahmen ausgegangen, die mit Hilfe des Modellkonzepts kontrolliert werden, mit dessen Hilfe die Charakteristiken der Prozesse berechnet werden.

Anhand der Charakteristiken können die insgesamt verfügbare Begasungsmittel-Menge, die von jedem dieser Prozesse abgegeben wird, sowie die Geschwindigkeit, mit der dies unter den eingestellten Bedingungen geschieht (gekennzeichnet von der Halbwertzeit), berechnet werden.

Die Entwicklung der Emissionskammer und die Methodik der Emissionsmessungen aus Gütern wird beschrieben in dem (in Vorbereitung befindlichen) RIVM-Bericht „Assessment of emission of fumigants from consumerproducts“ (Beurteilung der Begasungsmittel-Emissionen aus Verbraucherprodukten), von H.J.T. Bloemen, M.R. Ramlal, J.W. Uiterwijk, E.M. van Putten.

Anlage 8 Liste aller untersuchten Objekte

Neben dem Foto der einzelnen Objekte werden auch ganz kurz die Ergebnisse der Restgasabgabe-Untersuchung aufgeführt. Im Abgabeverlauf werden drei Prozesse unterschieden; in den Ergebnissen wird für das jeweilige Objekt angegeben, welche Prozesse in welchem Grad eine Rolle spielen.

Objekt 1: Pantoffeln



Gesamtabgabe:
Methylbromid: 2,6 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
85% schnell, $T_{1/2} = 3$ Std.
15% sehr langsam, $T_{1/2} = 3$ Std.

Objekt 2: Deko-Murmeln



Gesamtabgabe:
Methylbromid: 8,6 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
6% schnell, $T_{1/2} = 8$ Std.
94% langsam, $T_{1/2} = 236$ Std.

Objekt 3: Puff



Gesamtabgabe:
Methylbromid: 39 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
100% schnell, $T_{1/2} = 1$ Std.

Objekt 4: Arzneimittel

Gesamtabgabe:
Keine Abgabe

Abgabeverlauf:
Nicht zutreffend

Objekt 5: Bambus-Windspiel

Gesamtabgabe:
Methylbromid: 0,4 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
64% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 2$ Std.
36% sehr langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 46$ Std.

Objekt 6: Schuhe

Gesamtabgabe:
Methylbromid: 3,6 mg/kg
Chlorpikrin: 13 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
5% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 3$ Std.
76% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 27$ Std.
19% sehr langsam, $T = 255$ Std.
Chlorpikrin:
14% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 60$ Std.
86% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 2080$ Std.

Objekt 7: Tischläufer

Gesamtabgabe:
Methylbromid: 0,03 mg/kg
Chlorpikrin: 1 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
100% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 2$ Std.
Chlorpikrin:
23% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 9$ Std.
77% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 108$ Std.

Objekt 8: Matratze**Gesamtabgabe:**

Methylbromid: 11 mg/kg
Chlorpikrin: 12 mg/kg

Abgabeverlauf:

Methylbromid:

47% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 9$ Std.
5% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 61$ Std.
48% sehr langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 7620$ Std.

Chlorpikrin

60% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 43$ Std.
40% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 147$ Std.

Objekt 9: Kissen**Gesamtabgabe:**

Methylbromid: 1 mg/kg

Abgabeverlauf:

Methylbromid:

100% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 4$ Std.

Objekt 10: Trockenblumen**Gesamtabgabe:**

Methylbromid: 0,1 mg/kg

Abgabeverlauf:

Methylbromid:

8% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 2$ Std.
92% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 96$ Std.

Objekt 11: Kunststoff-Bausteine**Gesamtabgabe:**

Keine Abgabe

Abgabeverlauf:

Nicht zutreffend

Objekt 12: Polyresin-Figuren



Gesamtabgabe:
Dichlorethan: sehr hoch

Abgabeverlauf:
Dichlorethan
Abgabedaten passen nicht in Modell.

Objekt 13: Täschchen



Gesamtabgabe:
Chlorpikrin: 43 mg/kg

Abgabeverlauf:
Chlorpikrin:
96% schnell, $T_{\frac{1}{2}} = 4$ Std.
4% langsam, $T_{\frac{1}{2}} = 65$ Std.

Objekt 14: Fotoalben



Gesamtabgabe:
Methylbromid: sehr hoch
Chlorpikrin: sehr hoch

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
Abgabedaten passen nicht in Modell.
Chlorpikrin:
Abgabedaten passen nicht in Modell.

Objekt 15: Dekorationsmaterial



Gesamtabgabe:
Keine Abgabe

Abgabeverlauf:
Nicht zutreffend

Objekt 16: Schmuckschachtel

Gesamtabgabe:
Keine Abgabe

Abgabeverlauf:
Nicht zutreffend

Objekt 17: Pistazien

Gesamtabgabe:
Methylbromid: 2,5 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
100% schnell, $T_{1/2} = 28$ Std.

Objekt 18: Kerzenhalter

Gesamtabgabe:
Keine Abgabe

Abgabeverlauf:
Nicht zutreffend

Objekt 19: Weihnachtsmann-Figur

Gesamtabgabe:
Dichlorethan: 0,8 mg/kg

Abgabeverlauf:
Dichlorethan:
15% schnell, $T_{1/2} = 3$ Std.
4% langsam, $T_{1/2} = 9$ Std.
81% sehr langsam, $T_{1/2} = 139$ Std.

Objekt 20: Schiffsmodell



Gesamtabgabe:
Methylbromid: 0,01 mg/kg

Abgabeverlauf:
Methylbromid:
54% schnell, $T_{1/2} = 2$ Std.
46% langsam, $T_{1/2} = 14$ Std.

Objekt 21: Rucksäcke



Gesamtabgabe:
Methylbromid: 0,08 mg/kg

Abgabeverlauf
Methylbromid:
50% schnell, $T_{1/2} = 3$ Std.
50% langsam, $T_{1/2} = 21$ Std.

Anlage 9 Untersuchung von begasten Arzneimitteln

Am 13. April 2004 wurden Proben von Arzneimitteln aus einem begasten Container entnommen. Außerdem wurde eine Probe der Luft aus diesem Container in einem Tedlarbeutel entnommen.

Die Analyse der Luftprobe zeigte eine Methylbromid-Konzentration von 7 mg/m³ und eine Chlorpikrin-Konzentration von 0,27 mg/m³, außerdem zahlreiche andere chlorierte Kohlenwasserstoffe. Aufgrund dieser Analyseergebnisse wurde geschlossen, dass der Container mit Methylbromid mit Chlorpikrin-Beigabe begast worden war. Chlorpikrin wird Methylbromid oft als Geruchsstoff beigegeben.

Die Begasung hätte zur Folge haben können, dass Schädlingsbekämpfungsmittel in das Innere der im Container befindlichen Produkte durchgedrungen waren. Eine Untersuchung der Abgabe von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus den Arzneimitteln in der Emissionskammer führte zu nicht messbaren Methylbromid- und Chlorpikrin-Konzentrationen.

Dies könnte bedeuten, dass:

- a. die Schädlingsbekämpfungsmittel entweder NICHT in die Arzneimittel durchgedrungen waren, oder dass
- b. die Schädlingsbekämpfungsmittel unumkehrbar in die Arzneimittel aufgenommen worden waren.

Diese Annahmen haben zu der nachstehend beschriebenen eingehenderen Untersuchung der Zusammensetzung der begasten Arzneimittel geführt.

Untersuchungsziel

Feststellung, ob eine Kontamination der Arzneimittel stattgefunden hat infolge der Methylbromid-Begasung der Container, in denen die Arzneimittel verschifft wurden.

Untersuchungsmaterial

Das Untersuchungsmaterial bestand aus Arzneimitteln mit dem Markennamen Haloperidol mit der Wirksubstanz Butyrophenon. Vor dieser Kontaminationsuntersuchung wurde das Untersuchungsmaterial in der Emissionskammer analysiert. In der Emissionskammer wurden keine messbaren Methylbromid- und Chlorpikrin-Konzentrationen festgestellt.

Nach Angabe des Lieferanten des Arzneimittels enthält Haloperidol keine bromhaltigen Verbindungen.

Ausführung der Untersuchung

Screening auf den Gesamt-Bromgehalt

Als Anhaltspunkt für ein eventuelles Vorkommen von Methylbromid in dem fraglichen Arzneimittel wurde der Gesamt-Bromgehalt mit Hilfe der XRF-Analyse (Röntgenfluoreszenz) ermittelt.

Die Ergebnisse dieser indikativen Untersuchung bildeten den Anlass für eine quantitative Bestimmung der Methylbromid-Konzentration in den Arzneimitteln.

Bestimmung des Methylbromid-Gehalts

Für die quantitative Bestimmung des Methylbromid-Gehalts in Arzneimitteln war keine validierte Analysemethode verfügbar. Es wurde ein Purge-and-Trap-Verfahren benutzt, bei dem flüchtige organische Substanzen, unter andere Methylbromid, aus

der Probe desorbiert und auf einem geeigneten Adsorbens festgehalten werden. Das Adsorbens wurde anschließend nach thermischer Desorption mittels GC-MS auf flüchtige organische Verbindungen analysiert.

Ergebnisse der Untersuchung

Tabelle 9.1 zeigt die Ergebnisse der zwecks Screening durchgeföhrten XRF-Analyse auf den Brom-Gehalt von zwei Arzneimittel-Proben (Haloperidol) dargestellt. Im Durchschnitt wurden 30 mg Brom pro kg Arzneimittel nachgewiesen.

Tabelle 9.1: Ergebnisse der XRF-Analyse des Gesamt-Bromgehalts

Probe	Gesamt-Bromgehalt (mg Br/kg Produkt)
A	28,8
B	30,7
Gesamt-Bromgehalt	30

Die quantitative Analyse des Methylbromidgehalts in Haloperidol zeigte, dass Haloperidol kein Methylbromid enthielt.

Erörterung der Ergebnisse

Es ist glaubhaft, dass der mit Hilfe der XRF-Analyse in Haloperidol, das nach Angaben des Lieferanten kein Brom enthält, festgestellte Bromgehalt von 30 mg/kg verursacht wurde durch die Aufnahme von Methylbromid, mit dem der Container begast wurde. Diese Verbindung kann jedoch nicht in dem Arzneimittel nachgewiesen werden.

Es ist denkbar, dass Methylbromid eine Reaktion mit der Wirksubstanz (Butyrophenon) von Haloperidol eingegangen ist; eine eingehendere Untersuchung mittels der Protonen-NMR-Analyse zeigte eine Verunreinigung des Arzneimittels, die theoretisch durch eine Methylierung von Butyrophenon verursacht sein könnte.

Schlussfolgerungen

Das Arzneimittel Haloperidol, wovon eine Probe aus einem mit Methylbromid begasten Container entnommen wurde, ist wahrscheinlich mit Methylbromid kontaminiert. Der Kontaminant ist möglicherweise eine Reaktion mit der Wirksubstanz des Arzneimittels eingegangen, wodurch sich die Zusammensetzung des Arzneimittels verändert haben kann.

Anlage 10 Untersuchung von begasten Lebensmitteln

Am 19. November 2004 wurden drei Proben von Lebensmitteln aus einem begasten Container entnommen. Außerdem wurde eine Probe der Luft aus diesem Container in einem Tedlarbeutel entnommen.

Eine Analyse der Luftprobe zeigte eine Methylbromidkonzentration von 0,186 mg/m³. Chlorpikrin wurde nicht oberhalb der Nachweisgrenze von 0,025 mg/m³ festgestellt.

Aufgrund dieser Analyseergebnisse wurde geschlossen, dass der Container mit Methylbromid begast worden war. Eine Beigabe von Chlorpikrin zum Methylbromid konnte nicht bestätigt werden.

Aus einer früheren Untersuchung hatte sich bereits gezeigt, dass Methylbromid in begasten Produkten (unumkehrbar) aufgenommen werden und möglicherweise mit Bestandteilen dieser Produkte reagieren kann (siehe RIVM-Briefbericht 2004 0959 IMD mhb). Aus diesem Grund bestand die Notwendigkeit, eine eingehendere Untersuchung einer eventuellen Kontamination der begasten Lebensmittel-Produkte, von denen Proben entnommen worden waren, durchzuführen.

Untersuchungsziel:

Feststellung einer eventuellen Kontamination von Lebensmittel-Produkten infolge einer Begasung mit Methylbromid.

Untersuchungsmaterial

Für diese Untersuchung wurden Proben von drei Lebensmittel-Produkten entnommen:

- 1 Beutel Mie-Nudeln (Rice Sticks), Probencode FSCU 767919-2 A
- 12 Kunststoff-Spielzeug-Becher, gefüllt mit Süßwaren, Probencode FSCU 76919-2 B
- 1 Schachtel Schokoladenkekse, Probencode FSCU 76919-2 C

Die Proben werden gezeigt in den Abbildungen 10.1, 10.2 und 10.3.



Abbildung 10.1: Mie-Nudeln (FSCU 767919-2 A)



Abbildung 10.2: Becher mit Süßwaren (FSCU 767919-2 B)



Abbildung 10.3: Schokoladen-Kekse (FSCU 767919-2C)

Ausführung der Untersuchung

Screening auf den Gesamt-Brom- und Chlorgehalt

Als Anhaltspunkt für ein eventuelles Vorkommen von Methylbromid und/oder Chlorpikrin in dem fraglichen Lebensmittel wurden der Gesamt-Bromgehalt und der Gesamt-Chlorgehalt in den Lebensmitteln mit Hilfe der XRF-Analyse (Röntgenfluoreszenz) ermittelt.

Bestimmung des Methylbromid- und Chlorpikrin-Gehalts

Parallel zum Screening der Proben von Lebensmittel-Produkten wurden Zusammensetzungsanalysen mit Hilfe der Headspace-Analyse durchgeführt. Dabei handelt es sich um indikative Analysen, weil zurzeit noch keine validierte Analysemethode für diese Verbindungen in festen Stoffen verfügbar ist. Für die Headspace-Analyse wird Probenmaterial eingebracht in einen gasdicht verschlossenen Behälter, der anschließend in einen Ofen bei 80°Celsius eingestellt wurde. Nach der Gleichgewichtseinstellung der Analyten in der Gasphase und in der Feststoff-Phase wurde ein Headspace-Teilvolumen mittels GC-MS analysiert.

Ergebnisse der Untersuchung

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der zu Screening-Zwecken durchgeföhrten XRF-Analyse von drei Proben von Lebensmittelprodukten auf Brom und Chlor.

Tabelle 10.1: Ergebnisse der XRF-Analyse des Gesamt-Bromgehalts und des Gesamt-Chlorgehalts

Probencode (Beschreibung)	Gesamt-Bromgehalt (mg /kg Produkt)	Gesamt-Chlorgehalt (mg /kg Produkt)
FSCU 76919-2 A (Mie-Nudeln)	12	72
FSCU 76919-2 A (Mie-Nudeln)	11	93
FSCU 76919-2 B (Süßwaren)	3	227
FSCU 76919-2 B (Süßwaren)	3	212
FSCU 76919-2 B (Süßwaren)	3	109
FSCU 76919-2 C (Kekse)	4	156
FSCU 76919-2 C (Kekse)	4	206
<i>Blindwert Mie-Nudeln</i>	<1	6

Tabelle 10.2 zeigt die Ergebnisse der Headspace-Analysen von drei Proben von Lebensmittel-Produkten.

Tabelle 10.2: Ergebnisse der Headspace-Analysen auf Methylbromid und Chlorpikrin von Lebensmittel-Produkten

Probencode (Beschreibung)	Methylbromid (µg/kg Produkt)	Chlorpikrin (µg/kg Produkt)
FSCU 76919-2 A (Mie-Nudeln)	0,1	< DL
FSCU 76919-2 B (Süßwaren)	2,8	< DL
FSCU 76919-2 C (Kekse)	29,3	< DL

Erörterung der Ergebnisse

In den Proben von Lebensmittel-Produkten wurden mittels XRF-Analyse Brom und Chlor nachgewiesen. Die gemessenen Gehalte von maximal 12 mg/kg Brom und 227 mg/kg Chlor bilden einen Anhaltspunkt für die Aufnahme von Methylbromid und Chlorpikrin in die Lebensmittel-Produkte. Im Hinblick auf die Probe von Mie-Nudeln wurde ein vergleichbares Produkt beschafft, das als Blindwert untersucht wurde und in dem Brom und Chlor nur auf dem Nachweisgrenzen-Niveau festgestellt wurde.

Die Headspace-Analyse hat in allen drei Proben von Lebensmittel-Produkten Methylbromid nachgewiesen.

Chlorpikrin wurde nicht über der Nachweisgrenze der Messmethode gemessen. In Anbetracht der gemessenen erhöhten Gesamt-Chlorgehalte könnte eine Erklärung dafür darin liegen, dass Chlorpikrin unumkehrbar in die Produkte aufgenommen wurde beziehungsweise eine Reaktion mit Bestandteilen des Produkts eingegangen ist.

Die Kontamination der Lebensmittel-Produkte mit Methylbromid ist damit nachgewiesen; eine Kontamination der Lebensmittel-Produkte mit Chlorpikrin kann nicht ausgeschlossen werden.

Schlussfolgerungen

Die Methylbromid-Kontamination von drei Lebensmittel-Produkten aus einem mit Methylbromid begasten Container wurde nachgewiesen. Eine Kontamination dieser Lebensmittel-Produkte mit Chlorpikrin, das Methylbromid oft zugefügt wird, wurde

nicht nachgewiesen, kann aber auf der Basis der Untersuchungsergebnisse nicht ausgeschlossen werden.