



Rapport 609021093/2009

E. Schols et al.

# Die Risiken umweltgefährdender Stoffe in Importcontainern

Die Sachlage 2007

RIVM-Bericht 609021093/2009

## **Die Risiken umweltgefährdender Stoffe in Importcontainern**

### Die Sachlage 2007

E. Schols  
J. Bakker  
J.E. Delmaar  
J. van Dijk  
J.G.M. van Engelen  
E.A. Hogendoorn  
P.J.C.M. Janssen

Ansprechpartner:  
Emile Schols  
[emile.schols@rivm.nl](mailto:emile.schols@rivm.nl)

Die vorliegende Untersuchung wurde im Auftrag der VROM-Inspektion im Rahmen des Projektes M/609021 'Ondersteuning VROM-Inspektion 2007' ausgeführt.  
Der vorliegende Bericht ist eine Übersetzung des RIVM-Berichtes 609121091 mit dem Titel 'De risico's van milieugevaarlijke stoffen in importcontainers'

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Staatlich-niederländisches Institut für Gesundheit und Umwelt)

© RIVM 2009

Teile dieser Veröffentlichung dürfen unter der Bedingung der Quellenangabe: ‘Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)’, sowie Titel und Jahr der Veröffentlichung übernommen werden.

## Exzerpt

### Die Risiken umweltgefährdender Stoffe in Importcontainern

Die Sachlage 2007

In den niederländischen Häfen werden jährlich etwa 2,5 Mio. Container mit Waren aus aller Welt eingeführt. Messungen haben ergeben, dass in diesen Containern hohe Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe gefunden werden können, und zwar als Folge der Begasung der Containern oder weil diese flüchtigen organischen Stoffe im Herstellungsverfahren der Waren als Lösemittel benutzt worden sind.

Das niederländische Ministerium für Wohnungsbau, Raumordnung und Umwelt (VROM) hat das Staatlich-niederländische Institut für Gesundheit und Umwelt (RIVM) beauftragt, ihm die Risiken dieser Gase in Containern für Mensch und Umwelt einsichtig zu machen. Auftrag war, diese Risikoanalyse auf bereits vorhandenen Informationen über Begasung und Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe zu basieren. Die Analyse der Risiken für die Arbeitnehmer war nicht Teil dieses Auftrags.

Aus der Beurteilung der Daten geht hervor, dass die Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe in Containern so hoch sein können, dass Umstehende beim Öffnen der Container sowie generell bei einer Exposition an diese Konzentrationen Gesundheitsschäden erleiden können.

Auch Verbraucher können diesen Substanzen ausgesetzt werden, wenn sie die Waren aus den begasten Containern benutzen. Dies kann dadurch geschehen, dass die Waren innerhalb des Hauses ausdünsten, aber auch durch Einnahme begaster Nahrungsmittel und Arzneimittel.

Es stellte sich heraus, dass die vorhandenen Informationen über Konzentrationen in und das Ausdünsten aus Waren sehr beschränkt ist; die Informationen stammten überwiegend aus früheren von VROM an das RIVM in Auftrag gegebenen Studien an Forschungsobjekten. So lagen Daten über das Ausdünsten aus etwa zwanzig Produkttypen und das Nachgasen aus zwei Matratzen und einem Paar Schuhe vor. In diesen spezifischen Fällen erwartete das RIVM keine Risiken oberhalb der Grenzen, von denen normalerweise bei staatlichen Regelungen ausgegangen wird. Auf dieser Grundlage lassen sich jedoch Risiken in anderen Fällen weder quantifizieren noch ausschließen. Dafür ist die Zahl der möglichen Situationen und sind die Unsicherheiten einfach zu groß.

Aus der Sicht der Umweltverträglichkeit ist besonders Methylbromid von Bedeutung, weil es die Ozonschicht schädigen kann und bei Containerbegasungen relativ häufig eingesetzt wird.

Stichwörter:

Importcontainer, Methylbromid, 1,2-Dichlorethan, Begasungsmittel, Biozide, Umstehende, Phosphin, Risikobeurteilung



## Abstract

### The risks of environmentally hazardous substances in import containers

State of affairs 2007

Approximately 2.5 million containers carrying goods from all over the world arrive each year in Dutch harbours. Measurements revealed that containers may contain high concentrations of volatile organic compounds (VOCs). The presence of these substances can be explained by their use in gassing containers and/or their use in the production process of the goods being carried – as either a constituent or a solvent.

The Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment of the Netherlands (VROM) commissioned the RIVM to analyse the risks of the concentrations of VOCs in containers to human health and the environment. The risk assessment was based on existing data due to the need for an answer within a very short period of time. The risks to employees in their work places were not included in the assessment.

One of the conclusions of the assessment is that the concentrations of VOCs may be high enough to lead to an increased risk of acute health effects in those people in the immediate surroundings of a container when it is opened, or shortly thereafter, and who are subsequently exposed to the substances.

Consumers may also be exposed to VOCs when they use goods from gassed containers. This may occur when these substances vaporize from the goods during use in the home or when gassed food or medicines are ingested.

The information available on the concentrations of VOCs in goods and the extent of their vaporization from goods was limited and mainly derived from an earlier assessment carried out by the RIVM on a number of products made available for testing by the VROM. As such, vaporization data were available on only twenty different products, and exposure data were available for only two mattresses and one pair of shoes. Based on the measurements in these specific cases, the RIVM expects that the risks will not surpass those considered to be acceptable according to currently applied public health standards. Due to the limited data available, however, it was not possible to quantify the risks or to exclude them in other cases.

In terms of the environment, serious consideration must be given to the use of methyl bromide for gassing containers worldwide as it is a potent ozone layer-depleting substance, and it is used in great amounts.

Key words:

import container, methyl bromide, 1,2-dichloroethane, fumigants, biocides, bystanders, phosphine, risk assessment



# Inhalt

<b>Zusammenfassung</b>	<b>9</b>
<b>Liste der verwendeten Begriffe und Abkürzungen</b>	<b>11</b>
<b>1 Gegenstand dieses Berichtes</b>	<b>13</b>
1.1 Anlass zu dieser Untersuchung	13
1.2 Auftrag und Untersuchungsfragen	14
1.3 Vorgehensweise für diese Untersuchung	14
1.4 Struktur dieses Berichtes	14
<b>2 Die Ursache der Problematik</b>	<b>15</b>
2.1 Container mit Schadstoffen	15
2.2 Begasung gegen Verschleppung schädlicher Organismen	15
2.3 Produktionsmittel	17
2.4 In Seecontainern vorgefundene Stoffe	17
<b>3 Nationale und europäische Politik</b>	<b>19</b>
3.1 Nationale und europäische Umweltpolitik	19
3.2 Nationale und europäische Politik bezüglich Produktsicherheit	20
<b>4 Die Risiken für Personen</b>	<b>21</b>
4.1 Expositionspfade	21
4.2 Expositionsdaten	23
4.2.1 Exposition von Umstehenden	23
4.2.2 Exposition von Verbrauchern durch Nachgasen	24
4.3 Beurteilung des toxikologischen Risikos	27
4.3.1 Erläuterung	27
4.3.2 Risikobeurteilung für Umstehende	28
4.3.3 Risikobeurteilung für Verbraucher durch Restgasabgabe aus Matratzen	33
4.3.4 Risikobeurteilung für Verbraucher durch Restgasabgabe aus Schuhen	36
4.4 Einfluss der Restgasabgabe auf das Innenraumklima	36
4.5 Risikocharakterisierung für Nahrungsmittel und Arzneimittel	37
<b>5 Risiken für die Umwelt</b>	<b>39</b>
5.1 Einfluss auf die Umwelt	39
5.2 Die zusätzlichen Emissionen in den Niederlanden	39
5.3 Die Auswirkungen dieser Emissionen	41
5.3.1 Die Belastung mit flüchtigen organischen Stoffen	41
5.3.2 Die Belastung mit Benzol und Toluol	41
5.3.3 Die Belastung mit Methylbromid	42
5.3.4 Die Belastung mit 1,2-Dichlorethan und Chlorpirkin	42
<b>6 Schlussfolgerungen und Empfehlungen</b>	<b>43</b>
6.1 Risiken für Umstehende	43
6.2 Risiken für Verbraucher	43
6.3 Zusätzliche Emissionen in den Niederlanden	44
6.4 Umwelteffekte durch Emissionen	45
6.5 Europäische und niederländische Politik	45
6.6 Anstrengungen, deren Ergebnis aufgehoben wird	46
6.7 Folgen für das Innenraumklima	46

6.8	Vorhersehbare Entwicklungen	46
6.9	Optionen zur Verringerung der Risiken	47
<b>Literatur</b>		<b>49</b>
<b>Anlage 1</b>	<b>Umweltpolitik bezüglich spezifischer Schadstoffe</b>	<b>51</b>
<b>Anlage 2</b>	<b>Toxikologische Profile</b>	<b>61</b>

## Zusammenfassung

In den niederländischen Häfen werden jährlich etwa 2,5 Mio. Container mit Waren aus aller Welt eingeführt. Forschung hat ergeben, dass in diesen Containern hohe Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe gefunden werden können. Diese umweltgefährdenden Stoffe befinden sich in Containern, um die Ware zu desinfizieren und vor Fäulnis zu schützen. Auch können diese Stoffe in Container gelangen, weil sie im Herstellungsverfahren als Bestandteil oder als Lösemittel benutzt wurden. Anschließend dünsten sie dann aus den Erzeugnissen aus.

Das RIVM hat sich mit den Risiken befasst, die sich daraus für Mensch und Umwelt ergeben können. Risiken für den Menschen können auftreten, wenn Menschen zu hohen Konzentrationen ausgesetzt sind, wie beim Öffnen von Containern oder wenn die Produkte nach ihrem Ankauf in Wohnungen ausdünsten. Umweltrisiken können auftreten, weil die für die Entseuchung der Container benutzten Stoffe grundsätzlich auf Organismen einwirken, jedoch auch andere Wirkungen haben können. So ist Methylbromid auch ein die Ozonschicht abbauender Stoff.

Gesundheitsrisiken am Arbeitsplatz waren nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Die Konzentrationen *in* Containern können so hoch sein, dass Umstehende Gesundheitseffekte erfahren können, wenn sie diesen Konzentrationen beim Öffnen von Containern ausgesetzt sind.

Hinsichtlich der Risiken der Restgasabgabe (auch: Ausdünstung und Nachgasen) in Innenräumen hat das RIVM die Ausdünstung aus mehreren Gütern bestimmt und die Restgasabgabe aus zwei Matratzen und einem Paar Schuhe auf Gesundheitsrisiken beurteilt. Aus den Matratzen dünsten einerseits Methylbromid und 1,2-Dichlorethan und andererseits einige Lösemittel aus, während es sich bei den Schuhen um Toluol handelte. In diesen Fällen erwartet das RIVM im Bereich oberhalb der in der Umweltpolitik üblichen Normalwerte keine Risiken. Von den etwa zwanzig auf die Restgasabgabe untersuchten Gütern betrachtet das RIVM Matratzen als das sorgenreichste Erzeugnis angesichts der potentiellen Exposition von Personen handelt. Dennoch beschränkt das Ergebnis der ausgeführten Risikobeurteilung sich auf zwei Matratzen. Dies ist eine beschränkte Anzahl im Vergleich zur Gesamtheit der Produkte und Expositionszenarien. In der Praxis handelt es sich um viele und sehr unterschiedliche in Containern beförderte Produkte, aus denen die umweltgefährdenden Stoffe nachgasen können. Beim Ausdünsten ist Exposition über die Einatmung (Inhalation), die Haut (dermal) oder die Aufnahme durch den Mund (oral) möglich. Der Umfang der Exposition ist von den Eigenschaften der Stoffe, der Menge, der Kontaktzeit, den Matrixeigenschaften und dem physischen Abstand vom Verbraucher zum ausdünstenden Erzeugnis abhängig. Die möglichen Risiken lassen sich nicht quantifizieren, weil zu wenig faktische Daten vorliegen. Das RIVM kann nicht ausschließen, dass in anderen Situationen Gesundheitseffekte auftreten.

Die Umwelteffekte sind anscheinend gering, weil die Mengen der emittierten Stoffe im Vergleich zu den nationalen Emissionen gering sind. Wohl weist das RIVM darauf hin, dass die außerhalb der Niederlande für die Begasung von Containern benutzte Methylbromid-Menge die Gesamtemission in den Niederlanden um ein Vielfaches übersteigt. Methylbromid ist ein die Ozonschicht schädigender Stoff. Der Methylbromid-Einsatz für die Behandlung von Holz ist in internationalen Regeln festgelegt, aber der Einsatz für die Desinfektion von Containern ist umfangreicher als tatsächlich notwendig ist.

Wenn erwogen werden sollte, die Risiken zu verringern, sieht das RIVM nachfolgende Möglichkeiten:

- darauf hinwirken, dass die Hersteller dafür verantwortlich sind, dass sichere Erzeugnisse auf den Markt gebracht werden. Zu diesem Zweck können gute Spezifikationen, Produktanforderungen und Vereinbarungen über den Transport der Waren aufgestellt werden. Eine solche Vorgehensweise an der Quelle verringert auch die Risiken am Arbeitsplatz.
- analysieren der Handelskette, um die politischen Mittel und Durchsetzungsinstrumente auszuwerten und Möglichkeiten zu signalisieren, damit die Lage wirksam verbessert wird. An dieser Analyse sollten sich alle Parteien, also auch die Marktparteien, beteiligen können.
- sich mit Herstellern und Importeuren über wirksame Maßnahmen beraten, um zu vermeiden, dass Personen beim Öffnen von Containern den Schadstoffen ausgesetzt werden. Denkbar wären unter anderem eine Probenahme und Analyse von Containern bevor sie geöffnet werden, im Zusammenhang mit Maßnahmen bei überhöhten Konzentrationen im Container.

## Liste der verwendeten Begriffe und Abkürzungen

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AEGL	Acute Exposure Guideline Levels (Störfallbeurteilungswerte)
AMvB	Algemene Maatregel van Bestuur (Allgemeine Verwaltungsanordnung)
CBS	Centraal Bureau voor de Statistiek (vgl. Statistisches Bundesamt)
Ctgb	Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen (Ausschuss für die Zulassung von Schädlingsbekämpfungsmitteln)
DCE	1,2-Dichlorethan ( $C_2H_4Cl_2$ )
EPA	Environmental Protection Agency (staatliche Umweltbehörde der USA)
GPSD	Europäische Richtlinie über die allgemeine Produktsicherheit
KG	Körpergewicht
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level - niedrigste Dosis, bei der eine toxische Wirkung nachgewiesen wird
MAK-Wert	Maximale Arbeitsplatzkonzentration eines Stoffes. Dieser Wert gibt die maximal zulässige Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf, Nebel oder als Schwebstoff in der (Atem)luft am Arbeitsplatz an, bei deren Einatmen während der Arbeitszeit im Allgemeinen keine negativen Folgen für die Gesundheit der Arbeitnehmer und ihrer Nachkommen-schaft auftreten
MeBr	Methylbromid ( $CH_3Br$ )
MTR	Höchstzulässiges Risiko
NeR	Niederländische Emissionsrichtlinien
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level - höchste Dosis, bei der noch keine schädliche Wirkung beobachtet wird
RAPEX	Schnellwarnsystem der EU für gefährliche Konsumgüter
RAPV	Richtlinie 2001/95/EG über die allgemeine Produktsicherheit
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Staatlich-nieder-ländisches Institut für Gesundheit und Umwelt)
TEU	Twenty Foot Equivalent Unit (Zwanzig-Fuß-Containergrößeneinheit)
VWA	Voedsel- en Waren-Autoriteit (niederländische Behörde für Nahrungsmittel- und Produktsicherheit)
VI	VROM-Inspektion
VR	Vernachlässigbares gesundheitspolizeiliches Schutzniveau
VROM	Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt
VRW	Informationsrichtwert
VOC	Flüchtige organische Stoffe
VWS	Ministerium für Gesundheit, Wohlfahrt und Sport
Wms	Wet milieugevaarlijke stoffen (Gesetz umweltgefährdende Stoffe)



# 1 Gegenstand dieses Berichtes

## 1.1 Anlass zu dieser Untersuchung

In den vergangenen Jahren wurden im Auftrag der VROM-Inspektion die Folgen von Containerbegasungen mit Schädlingsbekämpfungsmitteln untersucht. Diese Behandlung wird vorgenommen, um die Verschleppung schädlicher Organismen zu verhindern beziehungsweise um die Ware im Container gegen Fäulnis zu schützen. Die eingesetzten Schädlingsbekämpfungsmittel<sup>1</sup> sind auch für Menschen und Umwelt schädlich. Methylbromid ist eines der benutzten und für diesen Zweck zugelassenen Mittel. Methylbromid ist bei Einatmung schädlich für den Menschen und schädigt die Ozonschicht.

In 2002 wurden in Untersuchungen in einem von fünf Importcontainern in Rotterdam Schädlingsbekämpfungsmittel wie Methylbromid, Phosphin und Formaldehyd nachgewiesen (Knol-de Vos, 2003). In weiterführenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese Mittel in die in den Containern beförderten Erzeugnisse eindringen und dann allmählich wieder abgegeben werden können (Nachgasen). Dadurch können die Mittel in die Wohnungen der Verbraucher gelangen und können demnach Personen diesen Stoffen ausgesetzt sein (Knol et al., 2005a und 2005b). 2005 wurde eine Risikoanalyse durchgeführt, in der das RIVM zur nachfolgenden Schlussfolgerung gelangte (Knol et al., 2005b): ‘Das potentielle Risiko, das dadurch [das heißt als Folge der Restgasabgabe beim Verbraucher] auftritt, ist im Rahmen der üblichen Risikopolitik anscheinend gering und akzeptabel (das heißt unter dem für vernachlässigbar gehaltenen Niveau). Dies ist als ein Signal zu betrachten. Die Untersuchung basiert nämlich auf Stichproben aus der Vielfalt von Containern und aus großen Produktmengen. Dazu kommt noch, dass vornehmlich die Effekte von hauptsächlich Methylbromid betrachtet worden sind und wenig über die Risiken anderer Schädlingsbekämpfungsmittel bekannt ist.’

Eine der Empfehlungen aus der genannten Untersuchung war, die Lage zu überwachen und die Entwicklungen weiter zu verfolgen. Diese Empfehlung wurde befolgt, und 2007 sind die Ergebnisse dieses Monitoring bis einschließlich 2006 präsentiert worden (De Groot, 2007). Eine Schlussfolgerung daraus war – kurzgefasst –, dass mehr Container mit Schadstoffen in den Häfen gefunden werden. Eine zweite Schlussfolgerung war, dass nicht nur typische Schädlingsbekämpfungsmittel gefunden werden, sondern auch Stoffe wie Benzol und Toluol, die nicht als Begasungsmittel eingesetzt werden, sondern im Herstellungsverfahren als (Löse)mittel benutzt worden waren.

Auf Grund dieser Ergebnisse hat der Minister für Gesundheit, Raumordnung und Umwelt der Zweiten Kammer des Parlaments eine Risikoanalyse zugesagt. Das RIVM wurde beauftragt, diese Risikoanalyse zu erstellen und gibt diese in diesem Bericht wieder.

Nach dieser Zusage im Frühjahr 2007 kam die Problematik verstärkt an die Öffentlichkeit, als ein Bettengeschäft Matratzen vom Markt zurückrief, die in einem Container befördert worden waren, in

---

<sup>1</sup> In diesem Bericht werden die für Begasungen eingesetzten Mittel ‘Schädlingsbekämpfungsmittel’ genannt. Ganz richtig ist das nicht. Erstens handelt es sich hier um *gasbildende* Mittel und nicht um zum Beispiel pulver- oder kornförmige Mittel. Zweitens differenziert man in der Politik zwischen dem landwirtschaftlichen und dem nicht-ländlichen Einsatz dieser Mittel. Im einen Fall handelt es sich dann um Pflanzenschutzmittel, im anderen Falle um Biozide. Dieser Bericht behandelt einen nicht-ländlichen Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln und somit von Bioziden. Dieser Begriff ist kaum gängig, und deswegen haben wir uns hier für den besser verständlichen Begriff ‘Schädlingsbekämpfungsmittel’ entschieden.

dem man hohe Schädlingsbekämpfungs- und Lösemittelkonzentrationen nachgewiesen hatte. Diese Öffentlichkeit hat den Ruf nach einer Risikoanalyse erheblich verstärkt.

## 1.2 Auftrag und Untersuchungsfragen

Die VROM-Inspektion hat das RIVM beauftragt, vor Ende 2007 eine Risikoanalyse auszuführen. Diese Risikoanalyse soll die Aspekte in den Bereichen Gesundheit, Umwelt und Innenraumklima behandeln. Aspekte der Arbeitssicherheit, also die Risiken für Arbeitnehmer, brauchen darin nicht berücksichtigt zu werden.

Auf Grund dieses Auftrags formuliert das RIVM folgende Untersuchungsfragen:

1. Stellen die Stoffe in den Konzentrationen, die beim Monitoring von Importcontainern festgestellt werden, eine akute Gefährdung für Personen dar, wenn diese Personen den Stoffen unerwartet, vorübergehend und ohne Schutzmittel beim Öffnen eines Containers ausgesetzt werden?
2. Inwieweit stellen die Stoffe in den Erzeugnissen, die beim Monitoring von Importcontainern festgestellt werden, ein Gesundheitsrisiko für Personen dar? Dabei ist eine Aussage wünschenswert, für welche Stoffe das Risiko das höchstzulässige Risiko über- oder untersteigt beziehungsweise das vernachlässigbare Schutzniveau über- oder untersteigt.
3. Wie groß ist die Menge der Stoffe, die in dieser Weise in den Niederlanden eingeführt werden und in welchem Verhältnis steht die entsprechende Emission zu den in den Niederlanden bekannten Emissionen (nach der niederländischen Emissionsregistrierung)?
4. Inwieweit wirken sich diese Stoffe in den unter Ziffer 3 bestimmten Mengen auf die Umwelt, insbesondere auf die Natur, aus?
5. Wie sieht die niederländische und die europäische Politik in Bezug auf diese Stoffe für niederländische, europäische oder außereuropäische Hersteller aus?
6. Inwieweit wird das Ergebnis von Anstrengungen von niederländischen und europäischen Herstellern aufgehoben?
7. In welchem Umfang tragen die Güter mit den festgestellten Konzentrationen von Schädlingsbekämpfungs- und Produktionsmitteln an den Konzentrationen im Innenraumklima bei, wobei dies auf die in niederländischen Wohnungen gefundenen Konzentrationen bezogen wird?
8. Gibt es auf Grund der festgestellten Trends Erwartungen für weitere künftige Entwicklungen?
9. Welche Maßnahmen können zu einer Verringerung erhöhter Risiken beitragen?

## 1.3 Vorgehensweise für diese Untersuchung

Für diese Risikoanalyse wurden bestehende Daten herangezogen. Es wurden keine zusätzlichen Untersuchungen durchgeführt. Obwohl die Daten beschränkt vorhanden waren, wie sich auch in dieser Risikoanalyse herausstellen wird, war der Zeitraum für diese Risikoanalyse für zusätzliche Forschungsaufgaben zu knapp.

## 1.4 Struktur dieses Berichtes

In diesem Bericht wird in Kapitel 2 auf die allgemeine Problematik und in Kapitel 3 auf die niederländische und die europäische Politik eingegangen. Die Kapitel 4 und 5 enthalten die tatsächliche Risikobeurteilung, wobei sich Kapitel 4 mit den Risiken für Menschen und Kapitel 5 mit den Umweltrisiken befasst. Der Bericht endet mit Empfehlungen und Schlussfolgerungen.

## 2 Die Ursache der Problematik

### 2.1 Container mit Schadstoffen

In den vergangenen Jahren hat es sich bei mehreren Kontrollen herausgestellt, dass hohe Konzentrationen umweltgefährdender Stoffe in Seecontainern vorkommen. Dies sind dann einerseits Stoffe, die als Maßnahme gegen die Verschleppung schädlicher Organismen oder gegen Fäulnis der Ware in die Container gebracht wurden. Diese Stoffe werden im Volksmund Schädlingsbekämpfungsmittel (formell: *Biozide*, s. Fußnote auf Seite 13) genannt. Andererseits handelt es sich um Stoffe, die im Herstellungsverfahren beispielsweise als Lösemittel benutzt werden. Diese Stoffe werden *Produktionsmittel* genannt. Obwohl diese Einteilung übersichtlich aussieht, stellt es sich heraus, dass die Stoffe nicht unbedingt in einer dieser Kategorien fallen müssen. So wird von Benzol, das typisch als ein Produktionsmittel (Löse- und Reinigungsmittel) betrachtet wird, beispielsweise auch berichtet, dass Schuhe damit behandelt werden, um diese frei von Pilzen zu halten.

### 2.2 Begasung gegen Verschleppung schädlicher Organismen

Der weltweite Warentransport verursacht den Wunsch, dass Maßnahmen gegen die Verschleppung schädlicher Organismen oder Fäulnis der Güter ergriffen werden.

Es gibt keine Vorschriften, die dazu verpflichten, dass Container mit Gütern zur Abtötung schädlicher Organismen zu behandeln sind. Es gibt allerdings eine internationale Regelung mit Anforderungen für das benutzte Holzverpackungsmaterial. Desinfektion dieses Holzes ist Vorschrift und darf durch Erhitzen oder mittels Methylbromid stattfinden. Eine einmalige Behandlung reicht für einen lebenslänglichen Schutz. Der Methylbromid-Einsatz für die Desinfektion von Holzverpackungsmaterial ist eine Ausnahme zum Verbot vom Methylbromid-Einsatz in der Europäischen Union (VROM-Inspectie, 2005). Im Montrealer Protokoll (1987) wurde ein weltweites Verbot des Methylbromid-Einsatzes ab 2015 vereinbart. Die EU hat dieses Verbot um zehn Jahre verfrüht. Ausnahmen sind jedoch Begasungen für Exportzwecke (Quarantänebehandlung und Behandlungen vor dem Versand) und sogenannte kritische Anwendungen.

Die Praxis zeigt, dass das Holzverpackungsmaterial in vielen Importcontainern nicht separat behandelt wird, sondern dass der ganze Container samt Güter desinfiziert wird. Man könnte sich vorstellen, dass dies auch als Schutz gegen Fäulnis der beförderten Güter notwendig sei. Dazu gibt es keine Regeln und das kann dazu führen, dass sehr unterschiedliche Mittel oder Stoffe eingesetzt werden. In früheren Untersuchungen wurde festgestellt, dass viele Container auch dann mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt wurden, wenn der Inhalt aus nicht-verderblichen Waren bestand (Computer u.dgl.). Auch können Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden, um einer unbeabsichtigten und ungewünschten Einschleppung von Insekten und Ungeziefer vorzubeugen.

Ein Beispiel einer unerwünschten Verbreitung ist die Verschleppung der Asiatischen Tigermücke (*Aedes albopictus*). Die Tigermücke findet im Großen und Ganzen ihren Ursprung in Ländern rundum den Indischen Ozean (von Japan bis Madagaskar), wo Infektionskrankheiten wie Siebentage-Fieber (Dengue-Fieber) vorkommen. Wenn diese Mücke eingeführt wird, bringt das deswegen das Risiko der Einschleppung solcher Tropenkrankheiten mit sich. Die Mücke hat sich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts über andere Kontinente verbreitet. Weil die Asiatische Tigermücke auch andere Infektionskrankheiten verbreiten kann, stellt die Einwanderung dieser Mücke ein Risiko für die Volksgesundheit dar. In Italien hat sich die Asiatische Tigermücke nach der Einfuhr alter Flugzeugreifen sesshaft gemacht. Wahrscheinlich hat die Mücke als Larve in einer Wasserschicht in den Reifen überlebt. Im

August/September 2007 sind in Norditalien Menschen durch das Chikungunya-Virus erkrankt, das von einer infizierten Person aus Indien eingeführt und anschließend von der Asiatischen Tigermücke verbreitet worden war.

Internationale Übereinkommen werden vorbereitet. Die Verhütung der Verbreitung dieser Mücke dürfte den Wunsch laut werden lassen, dass Container mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt werden. Der niederländische Beitrag könnte dazu führen, dass eine richtige Arbeitsweise bei der Bekämpfung der Mücke gewählt wird (denn nicht alle Mittel eignen sich für die Bekämpfung von Eiern, Larven und Mücken) und auch dass die Risiken für Verbraucher beschränkt werden, gerade dank des Einsatzes dieser Schädlingsbekämpfungsmittel.

Auch in den Niederlanden werden für den Export vorgesehene Container desinfiziert. Eine Behandlung mit Schädlingsbekämpfungsmitteln wird jedoch nur vorgenommen, wenn das Importland solches vorschreibt und wenn außerdem keine alternative Bekämpfungsweise möglich ist. In den Niederlanden ist die Behandlung mit diesen Mitteln wegen der Risiken in Vorschriften geregelt, deren Einhaltung sorgfältig beachtet wird. In der niederländischen Praxis wird der Container zuerst entlüftet, bis er kein Schädlingsbekämpfungsmittel mehr enthält und er als 'gasfrei' freigegeben werden kann. Erst dann darf der Container befördert werden.

Container die noch Schädlingsbekämpfungsmittel enthalten, dürfen jedoch international durchaus verschifft werden. Diese Container sollen dann mit Warnungsaufklebern und Begleitdokumenten versehen sein, woraus die Begasung hervorgeht. In der Praxis stellt es sich heraus, dass nur 2% der Container mit solchen Aufklebern versehen sind (Knol-de Vos, 2003). Die strikten Regeln, die in den Niederlanden für die Begasung von Exportcontainern gelten, gelten nicht für Importcontainer, bei denen sich herausstellt, dass sie Schädlingsbekämpfungsmittel enthalten.



Bild 1: Warnzeichen an einem begasten Container

## 2.3

### Produktionsmittel

Die VROM-Inspektion verfolgt die Entwicklungen mit der Begasung von Seecontainern bereits seit einigen Jahren. Dies geschieht unter anderem durch Monitoring. Über die Ergebnisse dieses Monitoring wurde 2007 berichtet (De Groot, 2007). Das Monitoring betraf fünf bekannte Begasungsmittel. Die Untersuchung umfasste auch andere Stoffe wie Benzol, Toluol und Xylole. Diese Stoffe kommen in vielen Herstellungsverfahren vor, beispielsweise als Löse- oder Reinigungsmittel oder als Bestandteil von Mischungen von Stoffen. In der Analyse der Monitoringdaten hat es sich in den letzten Jahren herausgestellt, dass die Konzentration dieser Stoffe in Seecontainern zunahm und dass Konzentrationen höher als die maximale Arbeitsplatz-Konzentration eines Stoffes (MAK-Wert) vorkamen. 2006 wurden nachfolgende Stoffe in Konzentrationen oberhalb des MAK-Wertes in einem oder mehreren Containern vorgefunden: Benzol, Toluol, Xylol, Chlormethan und Tetrachlormethan.

Die Stoffe Benzol und Tetrachlormethan stehen auf der Schwarzen Liste. Die Politik der Europäischen Union zielt darauf hin, dass Personen nur zu einem Mindestmaß diesen Mitteln ausgesetzt sein dürfen.

Diese Stoffe werden in der hier vom RIVM beschriebenen Risikoanalyse berücksichtigt. Beschrieben wird, in welchem Umfang diese Mittel nachgewiesen wurden, wie die Politik für diese Stoffe aussieht und was über die Risiken dieser Stoffe für Mensch und Umwelt gesagt werden kann.

## 2.4

### In Seecontainern vorgefundene Stoffe

2002 wurde eine Untersuchung nach Stoffen, die in Seecontainern im Rotterdamer Hafen gefunden wurden, durchgeführt (Knol-de Vos, 2003). In einer Zufallsstichprobe von 300 Containern wurden in über 20% der Container Methylbromid, Phosphin oder Formaldehyd nachgewiesen. In 5% der Container überschritt die Konzentration den MAK-Wert. In einer Trendanalyse (De Groot, 2007) ist die Tendenz für den Zeitraum von 2003 bis einschl. 2006 gegeben. Die Schlussfolgerungen dieser Analyse sind:

- es gibt eine steigende Tendenz der Zahl der mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelten Container;
- von den Schädlingsbekämpfungsmitteln wurde Methylbromid am häufigsten nachgewiesen. Es wurde keine Änderung im Prozentsatz der mit diesem Mittel behandelten Container festgestellt;
- die Zunahme ist besonders der zugenommenen Zahl der mit 1,2-Dichlorethan behandelten Container zuzuschreiben;
- auch andere umweltgefährdende Stoffe wurden nachgewiesen, wovon im Laufe der Zeit die Häufigkeit der Meldungen von Benzol, Toluol, Xylole, Chlormethan und Tetrachlormethan zunimmt.

In Deutschland wurde im Hamburger Hafen eine ähnliche Untersuchung durchgeführt (Bauer et al., 2007). Dabei wurden in einer Zufallsstichprobe mehr als 2000 Container untersucht. Diese Untersuchung betraf die nachgewiesenen Stoffe, die Art der Ware und das Ursprungsland. Die Ergebnisse für die nachgewiesenen Schädlingsbekämpfungsmittel und deren Prozentsätze entsprechen den Ergebnissen für den Rotterdamer Hafen. Im Hamburger Hafen wurde festgestellt, dass in 14% der Container Schädlingsbekämpfungsmittel wie Methylbromid, Phosphin, Formaldehyd und 1,2-Dichlorethan anwesend waren und in 17% der Container andere umweltgefährdende Stoffe wie Benzol, Dichlormethan und Toluol. Diese Stoffe wurden besonders in Containern mit Textilien und Schuhen aus Südostasien gefunden.



### 3 Nationale und europäische Politik

#### 3.1 Nationale und europäische Umweltpolitik

Die hier behandelten Stoffe sind flüchtige organische Stoffe (VOC). Für diese Stoffe wurden aus unterschiedlichen Gründen umweltpolitische Maßnahmen entwickelt. Relevant sind hier die Maßnahmen für Pflanzenschutzmittel und Biozide, die Maßnahmen für flüchtige Kohlenwasserstoffe und die stoffspezifischen Maßnahmen für verschiedene Stoffe. In Anlage 1 wird eine ausführliche Beschreibung der Umweltpolitik gegeben. Hier folgt eine Zusammenfassung.

##### *Politik bezüglich Pflanzenschutzmittel und Biozide*

Die für die Behandlung von Containern eingesetzten Stoffe sollen Ungeziefer töten und sind schon deswegen umweltgefährdende Stoffe. Von der Politik her werden diese Stoffe als *Biozide* angedeutet; beim Einsatz dieser Stoffe in der Landwirtschaft nennt man sie Schädlingsbekämpfungsmittel oder Pflanzenschutzmittel. Viele dieser Stoffe sind auch für den Menschen gefährlich, teilweise auch wegen der hohen Konzentrationen, in denen sie benutzt werden.

In den Niederlanden gelten Vorschriften für den Einsatz dieser Stoffe. Der Ausschuss für die Zulassung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Bioziden (Ctgb) urteilt über die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden auf Grund des europäischen harmonisierten Gemeinschaftsrechtes. Dieses europäische Regelwerk schreibt vor, dass bei internationalen Transporten benutztes Stauholz und Verpackungsmaterial gegen die mögliche Verschleppung von Ungeziefer behandelt sein muss. Vorgeschrriebene Behandlungsmethoden sind Erhitzung und Begasung mit Methylbromid. Im Fernen Osten wählt man oft die einfachste und billigste Methode: Begasung.

Für den Schutz von Waren in Containern können auch andere Mittel benutzt werden (obwohl auch behandelte Container gesehen sind, die keine verderblichen Waren enthielten). Grundsätzlich liegen keine internationalen Vorschriften vor. In den Niederlanden reguliert der Ctgb-Ausschuss, welche Mittel für welche Anwendungen eingesetzt werden dürfen.

##### *Politik bezüglich flüchtiger organischer Stoffe*

Für flüchtige organische Stoffe konzentriert die europäische Umweltpolitik sich auf Verringerung der Emissionen. Flüchtige organische Stoffe tragen ja an der Smogbildung bei. Innerhalb der EU sind in Richtlinie 2001/81/EG Abmachungen über die nationalen Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftsabdstoffe festgelegt worden.

##### *Stoffspezifische Politik*

*Methylbromid* ist ein die Ozonschicht abbauender Stoff und ist schädlich für Mensch und Umwelt. Der Einsatz ist untersagt, außer für kritische Anwendungen, wie die Behandlung von Stauholz und Holzverpackungsmaterial, die für internationale Transporte benutzt werden. In Abschnitt 2.2 wird beschrieben, dass es internationale Regeln für die Methylbromid-Behandlung von Holzverpackungsmaterial gibt (International Standards for phytosanitary measures, Nummer 15).

Der Einsatz von *Phosphin* ist in Gebrauchsvorschriften geregelt.

Der Einsatz von 1,2-Dichlorethan und Chlorpirrin ist in den Niederlanden untersagt.

Tetrachlormethan ist ein Stoff der Schwarzen Liste. Dafür gelten Begrenzungen hinsichtlich der Vermarktung und Benutzung in Stoffen und Präparaten.

Benzol ist ein Karzinogen. Die Europäische Union hat Grenzwerte für die Benzol-Konzentration in der Luft zum Schutz der Bevölkerung gegen die Effekte einer Langzeit-Exposition festgelegt.

## 3.2 Nationale und europäische Politik bezüglich Produktsicherheit

Für den Ausstoß spezifischer Stoffe aus Verbrauchsgütern gibt es nicht viele Vorschriften. Die meisten Vorschriften zur Beschränkung der Ausdünstung flüchtiger organischer Stoffe fallen unter dem niederländischen Umweltschutzgesetz (Lösemittelbeschluss zur Umsetzung der EG-VOC-Umweltschutzrichtlinie; Beschluss Holz- und Bauunternehmen) und dem Gesetz umweltgefährdende Stoffe. Wenn Vorschriften für Verbrauchsgüter festgelegt worden sind, betrifft dies besonders Inhaltsanforderungen (zum Beispiel im Spielwarenbeschluss Warengesetz, Warengesetzbeschluss Pentachlorphenol, Warengesetzbeschluss Formaldehyd in Textilwaren, Warengesetzbeschluss Azo-Farbstoffe, Erlass über Holzfaserplatten; Warengesetz).

Mehr im Allgemeinen ist in Europa und auch in den Niederlanden die Sicherheit von Verbrauchsgütern in der Europäischen Richtlinie 2001/95/EG über die allgemeine Produktsicherheit (RAPV) geregelt.

Für zahlreiche Erzeugnisse existieren bereits europäische Sonderrichtlinien; Beispiele hierfür sind Niederspannung, Spielwaren und Kosmetika. Die Vorschriften aus der Richtlinie über die allgemeine Produktsicherheit treffen auch für diese Produkte zu, wenn diese Vorschriften nicht explizit oder hinreichend in den Sonderrichtlinien abgesichert sind.

Der Kern der Richtlinie 2001/95/EG über die allgemeine Produktsicherheit ist die Verpflichtung, dass Unternehmen ausschließlich sichere Produkte auf den Markt bringen. Der Informationsaustausch zwischen den Behörden der EU-Mitgliedstaaten ist über ein EU-Schnellwarnsystem für alle gefährlichen Konsumgüter (RAPEX) geregelt. Auch gilt für Unternehmen eine Meldepflicht für gefährliche Produkte, die auf den Markt gebracht worden sind und wofür Maßnahmen erforderlich sind, um Risiken vorzubeugen.

Die Unternehmen sind also selber verantwortlich dafür, dass sie sichere Produkte auf den Markt bringen. Sie müssen überwachen und beurteilen, ob ihre Produkte den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. Außerdem gibt die Gesetzgebung Bezugsrahmen, um die Produktsicherheit beurteilen zu können, zum Beispiel die fakultativen europäischen und nationalen Normen.

Ein Hersteller hat auch Einfluss auf die Sicherheitsmerkmale des Produktes, während ein Vertreiber einen solchen Einfluss in den meisten Fällen nicht hat. Hersteller und ihre Vertreter in der Europäischen Union oder die ersten Importeure in der Europäischen Union werden als Hersteller gesehen.

## 4 Die Risiken für Personen

### 4.1 Expositionspfade

#### *Unterschied zwischen Umstehenden und Verbrauchern*

Container mit umweltgefährdenden Stoffen können Personen in zweierlei Weisen gefährden. Erstens können Personen als ‘Umstehende’ beim Öffnen von Containern anwesend sein, die Container betreten und dann den Stoffen, die sich in der Containerluft befinden, ausgesetzt sein. Die in Abschnitt 1.2 verfasste erste Untersuchungsfrage betrifft eine Risikobeurteilung für Umstehende.

Zweitens können Personen als Verbraucher bei der Restgasabgabe aus gekauften Gütern, die aus einem Container mit hohen Schadstoff-Konzentrationen kommen, den Gasen ausgesetzt sein. Die zweite Untersuchungsfrage befasst sich mit diesen Risiken. Bei der spezifischen Fragestellung handelt es sich an erster Stelle um die Inhalationsexposition (Atmung), aber bei bestimmten Produkten kann auch orale (Aufnahme durch den Mund) und dermale (Aufnahme durch die Haut) Exposition auftreten.

#### *Die Methodik einer Risikobeurteilung für Umstehende*

Die Exposition von Umstehenden ist möglich, wenn Personen beim Öffnen von Containern mit eingeschlossenen Begasungs- oder Lösemitteln in Berührung kommen. Diese Exposition findet großenteils über die Einatmung statt und ist von kurzer Dauer (akut). Bei der Risikobeurteilung für Umstehende gehen wir davon aus, dass sie den gemessenen Konzentrationen der unterschiedlichen Stoffe in der Containerluft ausgesetzt sind. Solche Konzentrationen gibt es für alle Begasungsmittel und Lösemittel. Wenn diese Vorgehensweise auf Grund des schlimmsten denkbaren Falles dazu führt, dass die Risiken im Bereich der normalerweise eingehaltenen Risiken akzeptabel sind, dann sind keine weiteren Maßnahmen nötig. Wenn diese Vorgehensweise jedoch zu inakzeptablen Risiken führt, dann ist eine weitere Ausarbeitung erforderlich. Dazu gehört auch die Erwägung, ob und wie oft sich eine solche Exposition tatsächlich ergeben kann.

#### *Die Methodik einer Risikobeurteilung für Verbraucher*

Die Exposition als Folge der Restgasabgabe aus Verbrauchsgütern dauert (potentiell) länger. In früheren Untersuchungen (Knol et al., 2005a) hat es sich herausgestellt, dass die Restgasabgabe in die Umgebungsluft in mehreren Phasen verläuft. So gibt es eine schnelle Phase mit Halbwertzeiten von einigen Stunden, eine langsame Phase mit Halbwertzeiten bis einige Tage und eine sehr lange Phase mit Halbwertzeiten, die bis zu einem Jahr dauern können. Die Quantität eines Stoffes, die in den drei Phasen abgegeben werden kann, sind pro Erzeugnis verschieden. Der Zeitraum einer potentiellen Exposition bei der Restgasabgabe aus Verbrauchsgütern ist auf Grund der Halbwertzeiten als zwischen subakut und semichronisch anzusehen. In dieser Untersuchung wurden etwa zwanzig Erzeugnisse (Nippes, Kleidung, Verbrauchsgüter) auf ihr Nachgase-Verhalten untersucht. Das schlimmste Ergebnis hatte eine Matratze (siehe Abschnitt 4.2.2).

Der Pfad der Restgasabgabe-Exposition hängt von dem Erzeugnis, aus der die Nachgasung stattfindet, ab. Erwartungsgemäß stellt die *Einatmung* den wichtigsten Expositionspfad für weitaus die meisten Produkte dar. Um die Gesundheitsrisiken dieses Pfades beurteilen zu können, müssen Höhe und Dauer der Exposition bekannt sein. Dies wird von mehreren variablen Größen beeinflusst. Die große Verschiedenheit von Verbrauchsgütern, je mit den eigenen Merkmalen und Gebrauchszielen, macht die Einschätzung der möglichen inhalativen Exposition zu einer komplexen Frage. Eine ausschlaggebende Lücke ist hier die Knappheit an Messdaten über die Ausdünstung von Begasungs- und Lösemitteln aus Verbrauchsgütern in dem Moment, dass der Verbraucher mit diesen Produkten in Berührung kommt

(also nachdem sie nach dem Transport aus dem Container ausgeladen sind). Konzentrationswerte, die im Container gemessen worden sind, eignen sich nicht für eine Einschätzung der inhalativen Exposition des Verbrauchers. Manche Verbrauchsgüter werden nur wenig vom vorhandenen Gas aufnehmen, andere dagegen recht viel. Auf Grund von nur einer Konzentrationsmessung im Container kann keine Aussage über die Emission von Stoffen aus Verbrauchsgütern in der Gebrauchsphase gemacht werden.

In einem früheren Bericht (Knol et al., 2005b) wird die Risikobeurteilung für Verbraucher an einer Kindermatratze durchgeführt, weil bei diesem Produkt die höchste Exposition auftreten dürfte. Diese Erwartung basierte auf in der Praxis gefundenen begasten Matratzen, der längeren Berührungszeit eines Verbrauchers mit einer ausdünstenden Matratze, dem geringen Abstand zwischen Quelle und Atmungszone und der Menge, der in einer Matratze nachgewiesenen Schädlingsbekämpfungsmittel. Auch für den vorliegenden Bericht ist eine begaste Matratze auf Grund der untersuchten begasten Erzeugnisse immer noch das beste Beispiel der schlimmsten Situation, um die Risikobeurteilung für Verbraucher vorzunehmen.

*Dermale* Exposition ist unter anderem bei Kleidung, Matratzen, Schuhen, Möbeln, Kuscheltieren, Kissen, Zierobjekten und Taschen möglich. Inwieweit dieser Pfad eine signifikante Körperbelastung verursacht, ist von der Intensität der Berührung und von der Dauer des Kontaktes wie auch vom Vermögen des vorhandenen Schadstoffes, um durch die Haut zu penetrieren, abhängig. Am relevantesten wird der dermale Pfad für solche Erzeugnisse sein, die intensiv und bei vorhandenem Schweiß mit der Haut in Berührung kommen. Um diese Exposition einschätzen zu können, werden Daten über die Auslaugung der anwesenden Schadstoffen gebraucht. Solche Daten liegen noch nicht vor.

Für Nahrungsmittel und Arzneimittel wird die *orale* Exposition zutreffen. Orale Exposition durch Nuckeln an Gegenständen kann für manche spezifische Erzeugnisse (Kuscheltiere) relevant sein, wird für weitaus die meisten Erzeugnisse im Vergleich zur inhalativen und dermalen Exposition jedoch vernachlässigbar sein. Für die mögliche orale Exposition wegen der Restgasabgabe aus Nahrungsmitteln und Arzneimitteln liegen nur alte Daten vor. Diese wurden bereits im früheren Bericht beurteilt (Knol et al., 2005b) und werden hier deswegen nur kurz besprochen. Die mögliche Exposition als Folge von Nuckeln ist nicht quantifizierbar, weil keine relevanten Daten vorliegen.

Wie aus Obigem hervorgeht, liegen nur beschränkte Daten für das Nachgasen von Schadstoffen (Schädlingsbekämpfungsmitteln und Produktionsmitteln) aus Verbrauchsgütern vor. Für den dermalen Pfad fehlen relevante Daten. Für den oralen Pfad sind nur die Daten für Nahrungsmittel verfügbar, über die früher Knol et al. (2005b) berichtet haben. Die Schlussfolgerung jenes Berichtes war, dass die vorhandenen Daten nicht auf ein Risiko wegen anwesenden Methylbromid- und Bromidrückstände hindeuteten. Für den möglichen oralen Pfad durch Nuckeln liegen im Moment keine relevanten Daten vor. Folglich lassen wir im vorliegenden Bericht den orale Pfad außer Betracht.

Für den Inhalationspfad liegen die Daten für Methylbromid aus Matratzen vor, wie sie früher von Knol et al. (2005b) beurteilt wurden. Die Restgasabgabe aus diesem Erzeugnis wurde und wird in einer Untersuchung der Restgasabgabe aus unterschiedlichen Erzeugnissen (Knol et al., 2005a) als schlimmsten Fall angesehen. In den nachfolgenden Abschnitten gehen wir auf neue (im Vergleich mit der vorigen Risikobeurteilung, Knol et al., 2005b) Expositionsdaten ein, wie sie auch weiter in der vorliegenden Risikobeurteilung benutzt werden. Zusätzlich wurden Schuhe aus einem Container mit hohen Toluolkonzentrationen untersucht. Auch dies wird in der vorliegenden Risikobeurteilung berücksichtigt.

## 4.2 Expositionsdaten

### 4.2.1 Exposition von Umstehenden

Seit 2003 führt die VROM-Inspektion regelmäßige Kontrollen nach den Gehalten an Schädlingsbekämpfungsmitteln und anderen schädlichen Gasen in Containern durch. In den meisten Fällen ist die Herkunft der festgestellten Stoffe nicht bekannt. Manche Stoffe dürfen für die Begasung der Container benutzt gewesen sein, während andere Stoffe aus bestimmten Verbrauchsgütern oder deren Komponenten ausgedünstet sein können.

Neulich wurden Ergebnisse der im Zeitraum 2003-2006 in Containerluft ausgeführten Messungen analysiert und veröffentlicht (De Groot, 2007). Die vorliegende Risikobeurteilung umfasst die in Containern nachgewiesenen Schädlingsbekämpfungsmittel Methylbromid, Phosphin, 1,2-Dichlorethan und Chlorpikrin.

Von den nachgewiesenen Produktionsmitteln werden Benzol, Toluol, Xylol und Chlormethan in dieser Risikoanalyse berücksichtigt, weil deren Konzentrationen in Containern manchmal den MAK-Wert überstiegen (Jahr 2006).

Tabelle 1 gibt die in Containern für die ausgewählten Stoffe gemessenen Durchschnitts- und Höchstwerte wieder (De Groot, 2007).

**Tabelle 1: Übersicht über nachgewiesene Mittel und Konzentrationen in Containern  
(alle Konzentrationen in mg m<sup>-3</sup>)**

Komponente	MAK-Wert	2003		2004		2005		2006		Höchstwert (Jahr, wenn gemessen)
		i.D.	Med.	i.D.	Med.	i.D.	Med.	i.D.	Med.	
<b>Schädlingsbekämpfungsmittel</b>										
Methylbromid	1	1	0,4	61	2	5	1,5	11	0,4	1.100 (2004)
Phosphin	0,1	-	-	n.a.	n.a.	*	*	*	*	0,3 (2005)
1,2-Dichlorethan	7	1	0,7	7	1	12	0,6	22	2	270 (2006)
Chlorpikrin	0,7	-	-	2	1	n.a.	n.a.	*	*	5 (2004)
Sulfurylfluorid	10	n.a.	-							
<b>Andere flüchtige organische Stoffe</b>										
Benzol	3	0,3	0,1	0,8	0,09	5,8	0,1	3,2	0,3	75 (2005)
Toluol	150	5	0,6	21	0,5	19	0,5	127	1,4	650 (2006)
m/p-Xylol	210	12	2	2,6	0,4	3,4	0,2	10	0,3	280 (2006)
Chlormethan (Methylchlorid)	52	5,9	0,4	8,4	0,1	1,3	0,3	73	0,3	790 (2006)
Tetrachlormethan	3	*	*	0,1	0,1	*	*	*	*	4 (2006)
Chlorbenzol	23	n.a.	n.a.	0,2	0,1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	23 (2003)

i.D. = im Durchschnitt; durchschnittliche Konzentration in positiven Proben

Med. = Medianwert über positive Proben

n.a.= nicht angetroffen; \* = zu wenig positive Proben ( $\leq 3$ )

Die maximal im Container gemessenen Konzentrationswerte wurden für die Risiko-Einschätzung für Umstehende verwendet. Die Exposition der Umstehenden wird ja die Konzentration im Container nicht übersteigen. Die Dauer dieser Exposition wird gering sein. Als Annahme für den schlimmsten Fall wird von der Dauer einer Stunde ausgegangen. In der Praxis wird dies erheblich kürzer sein, weil man im

Allgemeinen schnell die hohen Konzentrationen wahrnehmen wird und weil außerhalb des Containers im Freien die Konzentration durch Verdünnung beziehungsweise Verwehung abnimmt.

#### 4.2.2

### Exposition von Verbrauchern durch Nachgasen

Um die inhalative Exposition des Verbrauchers einschätzen zu können, muss mehr über die Emission von Stoffen aus den Verbrauchsgütern bekannt sein, vorzugsweise über den Zeitraum, dass der Verbraucher mit diesen Erzeugnissen in Berührung ist (das heißt nachdem sie aus dem Container ausgeladen und zum Verbraucher befördert worden sind). Im Moment liegen Emissionsdaten für eine geringe Anzahl von Produkten und Stoffen vor, und zwar für zwei Matratzen, wovon eine aus einem mit Methylbromid begasten Importcontainer und eine aus einem mit 1,2-Dichlorethan begasten Importcontainer. Dies bedeutet, dass nur die Emission aus diesen zwei Matratzen für die vorliegende Risikobeurteilung brauchbar ist, was (selbstverständlich) eine schmale Grundlage für Aussagen über die Risiken dieser Problematik insgesamt darstellt. Es handelt sich ja um nur zwei untersuchte Matratzen aus zwei Containern aus einer potentiell großen Menge Matratzen, die in dieser Weise befördert wurden und, dazu, aus einer Vielfalt von anderen in dieser Weise beförderten Gütern. Matratzen werden wohl als schlimmsten Fall betrachtet (siehe Abschnitt 4.1). Die Repräsentanz der untersuchten Matratzen im Vergleich zu anderen Matratzen in Containern und also zu anderen Containern und anderen Erzeugnissen ist unbekannt.

#### Methylbromid

Die Ergebnisse, wie sie im früheren Bericht (Knol et al., 2005b) für Methylbromid aus Matratzen gemeldet werden, lassen sich wie folgt zusammenfassen. Aus Messungen des Ausdünstungsverhaltens in einer Emissionskammer aus einer Matratze, die aus einem gegasten Container herkam, wurden Luftkonzentrationen in einem kleinen Kinderzimmer berechnet. Unter der Annahme, dass das Gas sich ziemlich schnell durch das Zimmer verbreitet, sagte die Modellberechnung eine maximale Raumkonzentration von etwa  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  voraus. Diese Berechnung ging von einer geringen Ventilation aus ( $0,5$  Luftwechsel pro Stunde). Nach den ersten etwa 100 Stunden nahm die berechnete Luftkonzentration bis zu etwa  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ab, welches Niveau lange Zeit beibehalten blieb. Nach 10.000 Stunden ( $\approx 400$  Tage) war das berechnete Niveau bis auf  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zurückgegangen. Bei einer stärkeren Ventilation wären diese Werte sicherlich niedriger gewesen. Aus einer Annahme als schlimmsten Fall, dass Methylbromid in einer Luftsicht etwa 20 cm über der Matratze hängen bleibt, wurden mit demselben Modell in dieser Luftsicht maximale Konzentrationswerte von 20 bis  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  hergeleitet, die schnell bis zu einem mehr oder weniger stabilen Niveau von etwa  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 400 Stunden abnahmen. Die Konzentrationen im Rest des Zimmers waren selbstverständlich niedriger.

In einem nachher durchgeföhrten Validierungsexperiment wurden nach einem Tag in einer Höhe von 2 cm über einer mit Methylbromid behandelten Matratze Konzentrationen von 300 bis  $450 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gemessen. In zwei Tagen (50 Stunden) war dieser Wert auf 50-150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und in sechs Tagen (140 Stunden) auf 30 bis  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zurückgegangen. Auf Grund des Ausdünstungsverhaltens ließ sich vorhersagen, dass die Konzentrationen unmittelbar über der Matratze im anschließenden Zeitraum bis zu einem Bereich von 10 bis  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  absinken würden. Die Konzentrationen in einer größeren Entfernung als 2 cm von der Matratze waren niedriger (Knol et al., 2005b).

#### 1,2-Dichlorethan und Lösemittel

Im Frühling 2007 wurde bei einer Kontrolle ein Container mit Matratzen mit hohen 1,2-Dichlorethan- und Lösemittel-Konzentrationen gefunden. Eine Matratze aus dieser Partie wurde vom RIVM auf Restgasabgabe und in Hamburg beim *Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin* auf Konzentrationen in der Matratze untersucht. Auf Grund der RIVM-Nachgasungs-Analyse können die Luftkonzentrationen von 1,2-Dichlorethan und anderen vorhandenen Stoffen, wie diese in einem Schlafzimmer auftreten können, geschätzt werden.

Von der Matratze wurden beim *Zentralinstitut für Arbeitsmedizin und Maritime Medizin* innerhalb weniger Tage nach der Entladung dem Innern der Matratze Luftproben entnommen. Diese Luftproben wurden auf flüchtige organische Stoffe untersucht. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die in der Matratze nachgewiesenen Stoffe sind nicht an die Matratze gebunden und werden schnell ausdünsten. Da es einen gewissen Zeitraum zwischen Entladung und Ingebrauchnahme der Matratze gibt, ist es nicht realistisch anzunehmen, dass die gefundenen Konzentrationen indikativ für die Exposition des Benutzers der Matratze sind.

**Tabelle 2: Stoffe, die kurz nach Entladung aus dem Container in der Matratze nachgewiesen wurden**

Stoff	Konzentration	
	(ppb)	(mg m <sup>-3</sup> )
1,2-Dichlorethan	> 10.000	>45
Benzol	194	0,7
Toluol	1.106	4,5
Dichlormethan	5.744	22
1,2,4-Trichlorbenzol	72	0,6

### Nachgasen aus der Matratze

Das RIVM hat die Emission von Stoffen aus der Matratze in der Emissionskammer gemessen (Ganec, s. Knol et al., 2005a). Es wurde ein Ausschnitt der Matratze (0,5 kg) in die Emissionskammer gelegt. Die Emissionskammer hatte ein Volumen von 200 l und wurde mit einer Luftwechselzahl von 1,33 l/min = 80 l/Stunde = 0,4 Luftwechsel pro Stunde gelüftet. Die Temperatur in der Emissionskammer war auf 35 °C eingestellt. In der abgeführtten Luft wurden alle 30 Minuten Luftproben genommen, die auf Schädlingsbekämpfungsmittel und flüchtige organische Stoffe analysiert wurden. In dieser Weise wurde der Verlauf der Luftkonzentration (Konzentrationsprofil) für die nachgewiesenen Stoffe bestimmt, wie angegeben in Bild 2.

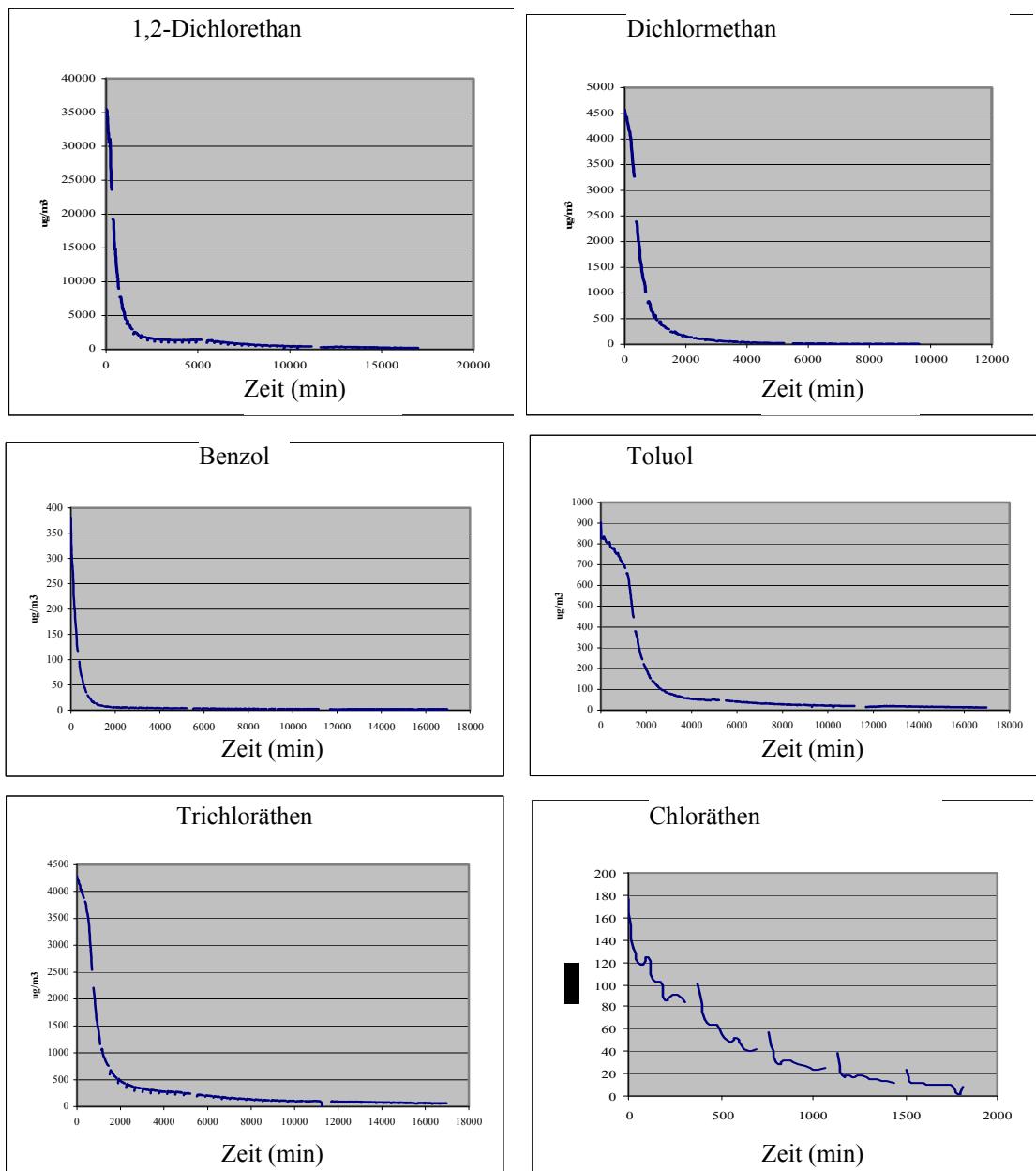
Auf Grund der emittierten Mengen wurden nachfolgende Stoffe als relevanteste für eine Risiko-beurteilung selektiert: 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Benzol, Toluol, Trichloräthen und Vinylchlorid.

Über die Hochrechnung der Konzentrationsprofile auf eine realistische Exposition ist Folgendes zu bemerken. Zuerst stimmt die Lüftung in der Emissionskammer mehr oder weniger mit der eines mäßig gelüfteten Raums überein. Daneben wird die Luftkonzentration (C) proportional mit der Menge der Matratze (M) und umgekehrt proportional zum Raum (V) sein, wo sich die Matratze befindet:

$$C_{Zimmer} = C_{Emissionskammer} \times \frac{M_{Matratze, \text{insgesamt}}}{M_{Matratze, \text{Probe}}} \times \frac{V_{Emissionskammer}}{V_{Zimmer}} = C_{Emissionskammer} \times F_{Maßstab}$$

Für eine Matratze von zum Beispiel 20 kg könnte man auf Grund dieser Hochrechnung in einem Raum von 8 m<sup>3</sup> eine vergleichbare Konzentration erwarten, was in der gleichen Größenordnung als ein

kleines Zimmer ist. Die Konzentrationsprofile sind dadurch als eine ungefähre Schätzung der Konzentrationen, die sich in einer tatsächlichen Expositionslage ergeben können und der ein Verbraucher ausgesetzt werden kann, brauchbar. Dies ist nachdrücklich als eine Indikation für das mögliche Expositionsniveau zu betrachten.



**Bild 2: Luftkonzentrationen von Stoffen ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) als Folge von Emissionen aus einer Matratze**

Bei den Konzentrationsprofilen sind folgende Randbemerkungen zu machen: In dieser Simulation wurde nicht einkalkuliert, dass die Ausdüstung in der Emissionskammer wegen der in den Experimenten eingehaltenen verhältnismäßig hohen Temperatur schneller als unter typischen Innenverhältnissen verlaufen dürfte. Auch wurde nicht berücksichtigt, dass die Luft innerhalb eines Zimmers nicht

homogen gemischt ist, und dass Konzentrationen unmittelbar über der Matratze im Durchschnitt höher als im Rest des Raumes sein dürften. Ohne ergänzende Experimente lässt sich keine Aussage darüber machen, wie diese beiden Effekte das Endergebnis beeinflussen. Zu erwarten ist, dass besonders die Langzeit-Konzentrationen höher als die in der obigen Abschätzung vorhergesagten Werte sein werden, weil die Ausdünung langsamer verläuft.

Hinzu kommt, dass die Matratzen sofort nach der Entladung aus dem Container in einen kalten (4 °C) Raum gebracht wurden. Dadurch ist die während Transport und Lagerung ausgedünste Menge geringer als in einer Praxislage und wird die Emission also höher als in der Praxislage sein.

Eine weitere Unsicherheit betrifft die Tatsache, dass der Matratze nur eine einzige Probe entnommen worden ist. Ohne ergänzende Daten ist keine Aussage über die Repräsentativität dieser Probe für alle Matratzen (und eventuell andere Verbrauchsgüter), woraus Emissionen stattfinden können, möglich.

### **Toluol in Schuhen**

Im September 2007 hat die VROM-Inspektion einen Container mit einer hohen Toluol-Konzentration in der Containerluft getroffen (über 1500 mg m<sup>-3</sup>). Der Container war mit Schuhen geladen, die von der ‘Voedsel- en Waren-Autoriteit’, der niederländischen Behörde für Nahrungsmittel- und Produktsicherheit, auf den Gehalt dieses Stoffes analysiert wurde. Das Ergebnis war eine extrahierbare Konzentration (Extraktionsmittel: Pentan) im Schuhmaterial von 170 bis 260 mg/kg. Das Gewicht der Schuhe war 220 g (das Paar).

Nicht bekannt ist, wie viel Toluol und mit welcher Geschwindigkeit dies aus den Schuhen ausdünsten wird und wie stark sich dadurch die Konzentrationen in Aufenthaltsräumen erhöhen würden. Auch unbekannt ist, wie hoch die dermale Belastung als Folge der Auslaugung auf die Haut und in die sich darauf befindliche wässrige Schweißmatrix sein kann.

Auf Grund des Gesamtgehalts von Toluol wurde die höchstmögliche Körperbelastung berechnet und mit einer relevanten toxikologischen Norm verglichen. Dies bedeutet eine Prüfung der maximalen Exposition, die als Folge einer inhalativen und dermalen Aufnahme möglich ist.

## **4.3 Beurteilung des toxikologischen Risikos**

### **4.3.1 Erläuterung**

Anlage 2 enthält Informationen über die toxikologischen Eigenschaften von Stoffen. Für jeden der selektierten Stoffe wird eine kurze Übersicht über die relevanten toxikologischen Daten gegeben, wobei insbesondere eine Beschreibung der kritischen Gesundheitseffekte bei akuten, subakuten und semichronischen inhalativen Expositionen und bei verfügbaren toxikologischen Bezugswerten (Grenzwerten) für solche Expositionen gegeben wird. Auf dermale und orale Toxizität wird kurz eingegangen.

In der Risikobeurteilung wird wie üblich von medizinischen Grenz- oder Bezugswerten ausgegangen. Ein wichtiger Wert in der niederländischen Umweltpolitik für chemische Stoffe ist der Grenzwert des sogenannten ‘höchstzulässigen Risikos’ (MTR). Mit diesem Grenzwert wird in verschiedenen Rahmen beurteilt, inwieweit eine Verringerung der Exposition notwendig beziehungsweise gewünscht ist. Das MTR bezieht sich auf die Langzeit-Exposition und ist, wie im vorliegenden Fall bei Umstehenden, für Kurzzeit-Expositionen weniger geeignet. Wie in früheren Abschnitten schon erklärt, geht man für die Umstehenden von einer akuten Exposition von höchstens einer Stunde aus.

MAK-Werte waren Grenzwerte für den Arbeitsplatz, die sich auf die Langzeit-Exposition von Arbeitnehmern beziehen. Inzwischen hat sich die Politik derart geändert, dass die MAK-Werte von einer beschränkteren Reihe öffentlicher Grenzwerte ersetzt wurden, und müssen Arbeitnehmer und Arbeitgeber sich über sichere Werte für den Arbeitsplatz einigen. Dieser Bericht greift auf die ehemaligen MAK-Werte zurück, trotz der Tatsache, dass die MAK-Werte wegen der Elemente ‘Langzeit’ und ‘Arbeitnehmer’ für die Risikobeurteilung für Umstehende auch weniger geeignet sind.

Die geeigneten Grenzwerte für Umstehende sind die akuten Grenzwerte wie sie in einem anderen Zusammenhang hergeleitet werden. Auch hier kann Zurückhaltung erforderlich sein, zum Beispiel wenn diese Grenzwerte sich auf akute Expositionen im Kalamitätenfall beziehen. Die Sicherheitsspannen in solchen Grenzwerten sind nämlich bewusst klein gehalten, und somit sind sie nicht unmittelbar für andersartige Expositionsfälle anwendbar.

Wenn keine akuten oder vorübergehenden Grenzwerte vorliegen, lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich schädliche Effekte für den Umstehenden ergeben werden, auf Grund vorhandener Informationen über Dosis-Effekt-Beziehungen für den diesbezüglichen Stoff möglichst gut einschätzen.

Wie in Abschnitt 4.2.1 erörtert, bezieht die Beurteilung für Umstehende sich auf nachfolgende Stoffe: Methylbromid, Phosphin, 1,2-Dichlorethan, Chlorpirrin, Benzol, Toluol, Xylol und Chlormethan.

Für die Nachgasung und die sich daraus ergebende Exposition des Verbrauchers ist auf Grund der Konzentrationsprofile, wie in Abschnitt 4.2.2 vorgeführt, mit einer hohen Kurzzeit-Exposition von einigen Stunden bis Tagen mit anschließend einer Periode mit einer niedrigeren Exposition von möglicherweise einigen Wochen (subakut bis subchronisch) zu rechnen. Wegen der Bedeutung des MTR in der Umweltpolitik ist es relevant, dass Überschreitungen dieses chronischen Grenzwerts gemeldet werden. Daneben geben wir so gut wie möglich an, wie plausibel tatsächliche Gesundheitseffekte für den Verbraucher durch Überschreitung des MTR sind; dazu werden dann wie üblich akute oder vorübergehende Grenzwerte als Hilfsmittel benutzt oder, wenn solche Grenzwerte fehlen, wird auf die vorhandene Information über die toxikologische Dosis-Effekt-Beziehung zurückgegriffen. Wie in Abschnitt 4.2.2 erörtert, bezieht sich die Beurteilung für den Verbraucher auf die nachfolgenden Stoffe: 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Benzol, Toluol, Trichloräthen und Vinylchlorid. Das Auswahlkriterium hier war die Überschreitung des MTR für Luft.

In den folgenden Abschnitten werden nacheinander die Exposition von Umstehenden und anschließend die Exposition von Verbrauchern auf Grund der vorhandenen Daten beurteilt. Informationen über die toxikologischen Eigenschaften von Stoffen werden dabei nur kurz erwähnt.

### 4.3.2 Risikobeurteilung für Umstehende

#### Methylbromid

Neurotoxizität ist die empfindlichste toxikologische Wirkung von Methylbromid bei Einatmung. Für die akute (1-stündige) Exposition benutzt das Umweltministerium (VROM) den Grenzwert von  $10 \text{ mg/m}^3$  (MTR im Stundendurchschnitt). Das MTR im Jahresdurchschnitt beträgt  $100 \mu\text{g/m}^3$ .

Für Methylbromid wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa  $61 \text{ mg/m}^3$  (Jahr 2004) und ein Höchstwert von  $1.146 \text{ mg/m}^3$  gefunden. Eine 1-stündige Exposition an letztere Konzentration liegt auf dem Niveau einer 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung (AEGL-3, siehe Anlage 1) von  $1.185 \text{ mg/m}^3$ . Ein akuter Grenzwert für irreversible Gesundheitseffekte (AEGL-2) von  $816 \text{ mg/m}^3$  würde überschritten, was bedeutet, dass beim gefundenen Maximum tatsächlich neurologische Effekte (klinische Symptome) erwartet werden können. Der Durchschnittswert von  $61 \text{ mg/m}^3$

liegt weit über dem akuten 1-Stunden-Grenzwert von 10 mg/m<sup>3</sup>, wie diese vom VROM benutzt wird. Die Chance, dass bei einer solchen Konzentration tatsächlich Intoxikationssymptome auftreten, dürfte beschränkt sein, angesichts zum Beispiel der Erwähnung in der toxikologischen Literatur, dass nach einem Methylbromid-Einsatz beim Menschen erst ab 390 mg/m<sup>3</sup> Symptome gemeldet worden sind (und außerdem ist nicht zu erwarten, dass die Umstehenden eine Stunde lang diesem Stoff ausgesetzt werden, siehe Abschnitt 4.2.1).

Die Schlussfolgerung lautet, dass es für Umstehende bei Einatmen der Methylbromid-Konzentrationen, wie in Containern angetroffen, ein deutliches Risiko auf akute Effekte gibt.

### **Phosphin**

Dieser Stoff ist eine Atemgift. Phosphin stört die Zellatmung und bewirkt somit eine innere Erstickung. Für eine 24-stündige Expositionsdauer hat das RIVM einen Grenzwert von 20 µg/m<sup>3</sup> hergeleitet. Für die chronische Exposition über die Luft ist ein Grenzwert (MTR) von 7,5 µg/m<sup>3</sup> vorgeschlagen worden.

Für Phosphin lässt sich aus den verfügbaren Messungen in Containern kein Durchschnittswert herleiten, weil die Zahl der positiven Proben zu gering war. Die höchste, in begasten Containern gemessene Konzentration beträgt 300 µg/m<sup>3</sup>.

Eine 1-stündige Exposition an letztere Konzentration bedeutet eine Exposition an eine Konzentration, die den Wert für den RIVM-Grenzwert von 20 µg/m<sup>3</sup> für Expositionen bis 24 Stunden übersteigt. Die Konzentration liegt jedoch weit unter der geschätzten 1-Stunden-Schwelle zu schwerwiegender akuter Toxizität (AEGL-2) von 2,8 mg/m<sup>3</sup>. Dies deutet darauf hin, dass die Exposition nicht tatsächlich zu einem Gesundheitseffekt führen wird. Ein Vergleich mit dem berichteten NOAEL (= höchste Dosis, bei der noch keine schädliche Wirkung beobachtet wird) beim Menschen von 3,3 mg/m<sup>3</sup>/Stunde weist in dieselbe Richtung.

Die Schlussfolgerung lautet, dass es für Umstehende wahrscheinlich kein Risiko auf akute Effekte bei der Einatmung der in Containern gefundenen Phosphin-Konzentrationen gibt. Längerfristige Auswirkungen sind für Phosphin nicht wahrscheinlich.

### **1,2-Dichlorethan**

Bei einer akuten Einatmung hoher Konzentrationen wirkt dieser Stoff auf das Nervensystem, die Leber und die Nieren. Als Alarmierungsgrenzwert für Expositionen bei Kalamitäten ist eine 1-Stunden-Schwelle von 200 mg/m<sup>3</sup> bekannt, die auf dem Geruch des Stoffes basiert. Für eine längere Exposition über die Luft beträgt das MTR 48 µg/m<sup>3</sup>, welcher Wert auf den genotoxischen und karzinogenen Eigenschaften des Stoffes basiert.

Für 1,2-Dichlorethan wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa 22 mg/m<sup>3</sup> (Jahr 2006) und ein Höchstwert von 270 mg/m<sup>3</sup> (2006) gefunden. Eine 1-stündige Exposition an letztere Konzentration liegt weit unter der geschätzten 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung in der Humanpopulation von 2.000 mg/m<sup>3</sup> (lebensbedrohender Wert im Kalamitätenfall). Beim gefundenen Höchstwert ist eine tödliche Wirkung oder eine schwerwiegende Intoxikation nicht wahrscheinlich. Ob sich bei diesem Niveau toxische Symptome ergeben können, lässt sich wegen der Knappheit an toxikologischen Daten über den akuten Dosis-Effekt nicht mit Sicherheit sagen. Die Höhe des NOAEL in kurzzeitigen Tierversuchen, in Höhe von etwa 430 mg/m<sup>3</sup>, deutet auf nur ein geringes toxisches Risiko hin. Für das karzinogene Risiko bedeuten sowohl der gefundene Durchschnittswert als auch der Höchstwert erheblich höhere Konzentrationen als das MTR als lebenslänglicher Durchschnittswert (Risiko: 1:10.000 pro Leben). Die kurze Dauer dieser Konzentrationen über den MTR-Wert bewirkt, dass das tatsächliche zusätzliche Krebsrisiko pro Leben als Folge dieser Exposition vernachlässigt werden kann (weniger als 1:1.000.000 pro Leben).

Die Schlussfolgerung lautet, dass die Konzentrationen kurzzeitig über dem MTR-Wert liegen. Das zusätzliche Krebsrisiko als Folge der Einatmung der gefundenen Höchstwerte wird jedoch im vernachlässigbaren Bereich bleiben. Schwerwiegende toxische Effekte sind bei den gefundenen Höchstwerten nicht zu erwarten. Auf Grund der Knappheit an Daten über die Schwelle zu leichten akuten toxischen Effekten, können diese jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

### **Chlorpikrin**

Dieser Stoff ist wegen seiner stark reizenden Wirkung auf Augen, Nase und Atemwege bekannt. Auf Grund einer beobachteten Schwelle von  $2 \text{ mg/m}^3$  zur tränenden Wirkung beim Menschen (10-minütige Exposition) ist eine 1-Stunden-Schwelle zu Kalamitätenfällen von  $200 \text{ \mu g/m}^3$  festgestellt worden (Informationsrichtwert). Für den Stoff liegt kein MTR-Wert vor. Der einzige bekannte Grenzwert für Langzeit-Expositionen ist  $0,4 \text{ \mu g/m}^3$ , der von der kalifornischen EPA hergeleitet worden ist.

Für Chlorpikrin wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa  $1,9 \text{ mg/m}^3$  (Jahr 2005) und ein Höchstwert von  $5,6 \text{ mg/m}^3$  (2004) gefunden. Eine 1-stündige Exposition an letztere Konzentration bleibt unter der geschätzten 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung in der Humanpopulation von  $10 \text{ mg/m}^3$  (= lebensbedrohender Wert für Kalamitätenfälle). Beim gefundenen Höchstwert ist eine tödliche Wirkung deswegen nicht wahrscheinlich. Die geschätzte 1-Stunden-Schwelle zu einer schwerwiegenden Augenreizung von  $2 \text{ mg/m}^3$  (als Alarmierungsgrenzwert festgestellt) wird wohl überschritten. Auch beim Durchschnittswert von  $1,9 \text{ mg/m}^3$  kann Tränen der Augen erwartet werden. Auf Grund der verfügbaren toxikologischen Informationen sind für die Umstehenden keine Langzeit-Effekte als Folge von Chlorpikrin zu erwarten.

Die Schlussfolgerung lautet, dass die gefundenen Chlorpikrin-Konzentrationen Reizung von Augen, Nase und Atemwege verursachen können. Sonstige Effekte werden nicht erwartet.

### **Benzol**

Dieser Stoff ist als Humankarzinogen bekannt, und zwar auf Grund arbeitsepidemiologischer Untersuchungen, in denen nach einer chronischen inhalativen Exposition ein erhöhtes Auftreten von Leukämie festgestellt wurde. Aus der genotoxischen und karzinogenen Wirkung hat das RIVM ein MTR-Wert von  $20 \text{ \mu g/m}^3$  hergeleitet. Gemäß der Begriffsbestimmung des MTR stimmt dieser Grenzwert mit einem zusätzlichen Krebsrisiko von 1:10.000 pro Leben bei lebenslänglicher Exposition überein. Für die akute Toxizität sind neurologische Effekte am empfindlichsten. Zu schwerwiegenden neurologischen Wirkungen ist eine 1-Stunden-Schwelle von  $2.590 \text{ mg/m}^3$  (AEGL-2) und zum spürbaren Unwohlsein eine Schwelle von  $168 \text{ mg/m}^3$  (AEGL-1) bekannt.

Für Benzol wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa  $5,8 \text{ mg/m}^3$  (Jahr 2005) und ein Höchstwert von  $75 \text{ mg/m}^3$  (2005) gefunden. Eine 1-stündige Exposition an letztere Konzentration bleibt weit unter der geschätzten Schwelle zu leichten neurologischen Effekten in der Humanpopulation ( $168 \text{ mg/m}^3$ ).

Die Schlussfolgerung lautet, dass die genannten höchsten Konzentrationen erwartungsgemäß keine akuten Gesundheitseffekte bei Umstehenden hervorrufen werden. Für das karzinogene Risiko bedeuten sowohl der gefundene Durchschnittswert als auch der Höchstwert erheblich höhere Konzentrationen als der MTR-Wert als lebenslänglicher Durchschnitt. Die kurze Dauer, dass diese Konzentrationen über dem MTR-Wert für eine lebenslängliche Exposition liegen, macht das zusätzliche Krebsrisiko pro Leben als Folge dieser Exposition vernachlässigbar (weniger als 1:1.000.000 pro Leben).

**Toluol**

Auch Toluol wirkt bei akuter Einatmung neurotoxisch. Bei letalen Konzentrationen ergibt sich die tödliche Wirkung nach einer schwerwiegenden Depression des Nervensystems. Für eine 1-Stunden-Exposition liegt die geschätzte Schwelle zur tödlichen Wirkung bei der Humanpopulation auf 10.875 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-3), während die Schwelle zum spürbaren Unwohlsein auf Grund von Beobachtungen in Experimenten mit Freiwilligen 750 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-1) beträgt. Das MTR für Toluol in der Luft ist 0,4 mg/m<sup>3</sup>, basiert auf neurologischen Beobachtungen in arbeitstoxikologischen Studien mit chronischer Exposition. Im Großen und Ganzen ist Toluol viel weniger toxisch als das hämatotoxische und karzinogene Benzol.

Für Toluol wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa 127 mg/m<sup>3</sup> (Jahr 2006) und ein Höchstwert von 649 mg/m<sup>3</sup> (2006) gefunden. Eine 1-stündige Exposition an diese Konzentrationen liegt unter dem geschätzten Schwellenwert zu leichten neurologischen Effekten bei der Humanpopulation (750 mg/m<sup>3</sup>).

Die Schlussfolgerung lautet, dass nicht zu erwarten ist, dass die genannten höchsten Konzentrationen akute Gesundheitseffekte bei Umstehenden hervorrufen werden. Die sich ergebenden Konzentrationen sind zeitweilig erheblich höher als der MTR-Wert, bringen jedoch kein akutes Gesundheitsrisiko mit sich. Langfristige Auswirkungen werden nicht erwartet.

**Xylol**

Die akute toxische Wirkung von Xylol ist der von Toluol ähnlich. Letale Konzentrationen bewirken eine schwerwiegende Depression des zentralen Nervensystems, mit tödlichem Ausgang. Für Xylole beträgt die geschätzte 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung in der Humanpopulation 4.000 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-3). Anders als bei Toluol wirken die Xylole in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen auch reizend auf die Atemwege. Die geschätzte 1-Stunden-Schwelle zu dieser Wirkung in der Humanpopulation entspricht einem Wert von 560 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-1). Das MTR für Xylole beträgt 0,87 mg/m<sup>3</sup>, ein Wert, der auf Grund eines LOAEL (niedrigster Dosis, bei der eine toxische Wirkung nachgewiesen wird - Lower Observed Adverse Effect Level) von 870 mg/m<sup>3</sup> für Verhaltensänderungen bei Nachkommen in einem Tierversuch an Ratten (kurzzeitige Exposition). Angesichts der Herleitung aus einer Kurzzeitstudie ist dieses MTR als Kurzzeitwert zu interpretieren.

Für Xylol wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa 12 mg/m<sup>3</sup> (Jahr 2003) und ein Höchstwert von 276 mg/m<sup>3</sup> (2006) gefunden. Eine 1-stündige Exposition an diese Konzentrationen bleibt weit unter der geschätzten 1-Stunden-Schwelle zum leichten Augenreiz in der Humanpopulation (560 mg/m<sup>3</sup>).

Die Schlussfolgerung lautet, dass nicht erwartet wird, dass die genannten höchsten Konzentrationen akute Gesundheitseffekte bei Umstehenden hervorrufen. Die sich ergebenden Konzentrationen sind zeitweilig erheblich höher als der MTR-Wert, bringen aber kein akutes Gesundheitsrisiko mit sich. Langzeit-Effekte werden auch nicht für Xylol erwartet.

**Chlormethan**

Akute Einatmung von Chlormethan verursacht neurologische Effekte. Die 1-Stunden-Schwelle zu schwerwiegenden neurologischen Wirkungen in der Humanpopulation wird auf 1.035 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-2) geschätzt. Die entsprechende Schwelle zu leichten neurologischen Abweichungen beträgt 207 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-1). Für Chlormethan ist kein MTR für Luft hergeleitet worden. Der einzige verfügbare chronische Grenzwert für Luft beträgt 0,09 mg/m<sup>3</sup> und ist aus einem NOAEL von 104 mg/m<sup>3</sup> als Ergebnis einer kurzlaufenden Studie mit Mäusen nach einer von diesem Stoff verursachten Hirnbeschädigung hergeleitet worden. Wie beim MTR für Xylol ist auch dieser Wert als Kurzzeit-Wert zu verstehen.

Für Chlormethan wurden in Containern ein höchster Durchschnittswert von etwa 73 mg/m<sup>3</sup> (Jahr 2006) und ein Höchstwert von 785 mg/m<sup>3</sup> gefunden (2006). Eine 1-stündige Exposition an letztere Konzentration überschreitet die geschätzte Schwelle zu leichten neurotischen Effekten in der Humanpopulation (207 mg/m<sup>3</sup>) und nähert sich der Schwelle zu schwerwiegenden neurologischen Effekten (1.035 mg/m<sup>3</sup>). Der höchste Durchschnittswert bleibt unter beiden genannten Schwellen und bringt also kein akutes toxikologisches Risiko mit sich. Chlormethan hat in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen (NOAEL = 310 mg/m<sup>3</sup>) toxische Effekte auf die Fortpflanzung gezeigt. Für Entwicklungstoxizität, mehr insbesondere die Auslösung von Herzabweichungen bei Mäusen, beträgt das NOAEL 206 mg/m<sup>3</sup>. Nicht auszuschließen ist, dass eine einmalige Exposition zum genannten, für Umstehende im Szenario definierten Höchstwert ein Risiko für diesen toxikologischen Endpunkt mit sich bringt.

Die Schlussfolgerung lautet, dass die gefundenen höchsten Konzentrationen neurologische Abweichungen mit sich bringen, die mäßig schwerwiegend sein dürften. Außerdem lassen sich die Effekte auf Entwicklung und Fortpflanzung nicht ganz ausschließen. Die in Containern festgestellte höchste Konzentration bringt also ein Gesundheitsrisiko mit sich.

### Zusammenfassung

Tabelle 3 ist eine zusammenfassende Übersicht über die Effekte bei Umstehenden.

**Tabelle 3: Zusammenfassende Übersicht über die Risikobeurteilung für Umstehende**

<b>Stoff</b>	<b>Gemessene Konzentrationen in Containern*</b>	<b>Beurteilung</b>
Methylbromid	Maximal 1.100 mg/m <sup>3</sup>	Gesundheitseffekte möglich (Wert liegt zwischen AEGL2 und AEGL3)
	Durchschnitt 61 mg/m <sup>3</sup>	Über Grenzwert während einer Stunde, aber keine Gesundheitseffekte zu erwarten
Phosphin	Maximal 300 µg/m <sup>3</sup>	Unter Effektiveaus, also kein inakzeptables Gesundheitsrisiko zu erwarten
1,2-Dichlorethan	Maximal 270 mg/m <sup>3</sup>	Keine schwerwiegenden Gesundheitseffekte zu erwarten. Leichte, akute Effekte können nicht ausgeschlossen werden
	Durchschnitt 22 mg/m <sup>3</sup>	
Chlorpirkin	Maximal 5,6 mg/m <sup>3</sup>	Reizwirkung an Augen, Nase und Atemwegen zu erwarten
	Durchschnitt 1,9 mg/m <sup>3</sup>	
Benzol		Kein akutes oder langfristiges Gesundheitsrisiko zu erwarten
Toluol		
Xylol		
Chlormethan	Maximal 785 mg/m <sup>3</sup>	Gesundheitseffekte möglich
	Durchschnitt 73 mg/m <sup>3</sup>	

\* Wo die durchschnittliche Konzentration angegeben ist, betrifft dies die durchschnittliche Konzentration in Containern, wo der Stoff nachgewiesen wurde, und handelt es sich um den höchsten Durchschnittswert über vier einzelne Jahre (s. Tabelle 1)

#### 4.3.3 Risikobeurteilung für Verbraucher durch Restgasabgabe aus Matratzen

Wie in Abschnitt 4.1 dargelegt, liegen nur für zwei Matratzen brauchbare Daten vor. Es wurden Matratzen gewählt, weil dies, was die Exposition anbelangt, geeignete Produkte für den schlimmsten Fall sind. 2005 wurden für Methylbromid Messungen an einer Matratze, mit anschließend einem Validierungsexperiment, durchgeführt. 2007 wurden für 1,2-Dichlorethan und Lösemittel Messungen an einer Matratze durchgeführt.

##### Methylbromid

Die verfügbaren Ergebnisse für diesen Stoff wurden früher bereits von Knol et al. (2005b) beurteilt. Eine Modellberechnung ergab Konzentrationen von 0,02 bis 0,12 mg/m<sup>3</sup> in der Luftsicht unmittelbar über der Matratze (siehe Abschnitt 4.2.2), die in 400 Stunden bis auf ein mehr oder weniger stabiles Niveau von etwa 0,1 mg/m<sup>3</sup> absanken. Validierungsmessungen deuteten auf etwas höhere Anfangskonzentrationen von 0,3 bis 0,45 mg/m<sup>3</sup> unmittelbar über der Matratze, die in zwei Tagen bis auf 0,05 bis 0,1 mg/m<sup>3</sup> und in sechs Tagen bis auf 0,01 bis 0,03 mg/m<sup>3</sup> abnahmen. Das MTR für Methylbromid in der Luft beträgt 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Die laut Berechnungen und Messungen gefundenen Konzentrationen liegen etwa zwei Tage lang über diesen MTR-Wert. Die sich ergebenden Konzentrationen sind während einer kurzen Zeit auch höher als der semichronische Grenzwert von 0,3 mg/m<sup>3</sup> für Luft für Methylbromid; wegen der kurzen Dauer hat dies keine weitere Bedeutung für die Gesundheit.

Die Schlussfolgerung lautet, dass die modellierten und gemessenen Konzentrationen kurzzeitig auf höhere Werte als der MTR-Wert hindeuten, dass dies jedoch kein inakzeptables Gesundheitsrisiko mit sich bringt (Knol et al., 2005b).

##### 1,2-Dichlorethan

Das Konzentrationsprofil für diesen Stoff aus der im Jahre 2007 mittels Proben untersuchten Matratze (Abschnitt 4.2.2) zeigt anfänglich eine Konzentration von etwa 35 mg/m<sup>3</sup>. In etwa einem Tag nimmt diese Konzentration bis unter 5 mg/m<sup>3</sup> ab. Anschließend nimmt sie in eineinhalb Tagen bis unter 3 mg/m<sup>3</sup> und in sieben Tagen bis unter 0,7 mg/m<sup>3</sup> ab. Für die akute bis subakute Exposition liegen nur beschränkt toxikologische Daten vor. Grenz- oder Schwellenwerte für solche Expositionszeiten fehlen. Die Daten deuten darauf hin, dass Auswirkungen auf die Leber am empfindlichsten sind. Bei Versuchstieren ist für solche Effekte ein NOAEL von 400 mg/m<sup>3</sup> bekannt. Im Lichte dieses Wertes ist es als nicht wahrscheinlich zu beurteilen, dass während eines oder mehrerer Tage toxische Effekte in Konzentrationen von 5 bis 35 mg/m<sup>3</sup>, wie es ungefähr aus dem Konzentrationsprofil hervorgeht, auftreten würden. Die geschätzten Konzentrationen sind höher als der MTR-Wert von 0,048 mg/m<sup>3</sup> für 1,2-Dichlorethan. Letzteres deutet auf ein erhöhtes Krebsrisiko angesichts der genotoxischen und karzinogenen Eigenschaften dieses Stoffes. Das zusätzliche Krebsrisiko bei dieser Exposition liegt jedoch im vernachlässigbaren Bereich, wie aus der Berechnung hervorgeht<sup>2</sup>.

Die Schlussfolgerung lautet, dass die als Folge der Restgasabgabe auftretenden Konzentrationen von 1,2-Dichlorethan den MTR-Wert einige Tage lang überschreiten wird. Es wird nicht erwartet, dass dies tatsächlich zu toxischen Gesundheitsschäden führen wird. Das geschätzte zusätzliche Krebsrisiko als Folge dieser erhöhten Exposition liegt im vernachlässigbaren Bereich.

---

<sup>2</sup> Das zusätzliche Krebsrisiko für die über die Zeit integrierte Exposition, das heißt die Fläche unterhalb der Zeit-Konzentrations-Kurve, wie in Abschnitt 4.2.2 wiedergegeben, kann auf Grund der risikospezifischen Konzentration auf 1:10.000 pro Leben von 0,048 mg/m<sup>3</sup> (=MTR) berechnet werden. Das Ergebnis ist ein geschätztes zusätzliches Risiko von etwa 2:1.000.000 pro Leben.

### **Dichlormethan**

Das Konzentrationsprofil für diesen Stoff (Abschnitt 4.2.2) gibt anfänglich eine Konzentration bis etwa  $4,5 \text{ mg/m}^3$ . In etwa einem Tag nimmt diese Konzentration auf weniger als  $1 \text{ mg/m}^3$  und in eineinhalb Tagen auf weniger als  $0,3 \text{ mg/m}^3$  ab. Das MTR für Luft beträgt  $3 \text{ mg/m}^3$ . Dieses MTR basiert auf der Kohlenmonoxid-Bindung am Hämoglobin (COHb-Bildung) im Blut, der kritische Effekt für diesen Stoff. Das MTR gibt das Niveau an, dass eine Zunahme von 0,1% COHb bewirken wird, was angesichts der normalen Schwankungen dieses Parameters bei allerhand gangbaren Expositionen eine sehr geringe Zunahme ist. Bei Nichtrauchern ist bekannt, dass eine 8-stündige Exposition an etwa  $13 \text{ mg/m}^3$  eine Zunahme in COHb von 0,1% bewirkt. Angesichts dieser Tatsache wird Einatmung der vorliegenden Konzentrationen (1 bis  $4,5 \text{ mg/m}^3$  während höchstens einem Tag) nur eine marginale Zunahme des COHb-Gehalts verursachen (weniger als 0,1%) und somit kein Gesundheitsrisiko mit sich bringen. Dichlormethan ist nicht genotoxisch oder karzinogen, und von diesem Stoff werden deswegen keine Langzeiteffekte erwartet.

Die Schlussfolgerung lautet, dass die sich ergebenden Konzentrationen als Folge von Nachgasen von Dichlormethan während weniger als einem Tag über dem MTR-Wert liegen. Es wird nicht erwartet, dass dies tatsächlich zu toxischen Gesundheitsschäden führen wird. Langzeiteffekte werden nicht erwartet.

### **Benzol**

Das Konzentrationsprofil für diesen Stoff zeigt anfänglich eine Konzentration von etwa  $0,3 \text{ mg/m}^3$ . In etwa einem Tag nimmt diese Konzentration auf etwa  $0,02 \text{ mg/m}^3$ , dem MTR-Niveau für Benzol, ab. Vergleichen mit verfügbaren subakuten NOAEL bei Versuchstieren für Benzol von  $32$  und  $129 \text{ mg/m}^3$  für die kritischen toxischen Effekte auf das Blutbildungssystem beziehungsweise auf die embryonale Entwicklung zeigt breite Margen, sodass solche Effekte als sehr unwahrscheinlich zu beurteilen sind. Weil Benzol ein genotoxisches Karzinogen ist, bringt die erhöhte Exposition ein zusätzliches Krebsrisiko mit sich. Dieses zusätzliche Krebsrisiko als Folge dieser Exposition liegt jedoch, wie aus der Berechnung hervorgeht, im vernachlässigbaren Bereich.<sup>3</sup>

Die Schlussfolgerung lautet, dass die sich ergebenden Konzentrationen kurze Zeit über dem MTR-Wert liegen. Das errechnete zusätzliche Krebsrisiko ist vernachlässigbar.

### **Toluol**

Das Konzentrationsprofil für diesen Stoff zeigt eine Anfangskonzentration von etwa  $0,8 \text{ mg/m}^3$ . In einem Tag nimmt diese Konzentration bis zu weit unter  $0,4 \text{ mg/m}^3$ , dem MTR für Toluol, ab. Mit Toluol sind mehrere kurzlaufende Experimente mit Freiwilligen durchgeführt worden, die einen Wert von  $150 \text{ mg/m}^3$  als NOAEL für neurologische Effekte (den empfindlichsten Effekt bei einer Kurzzeit-Exposition) ergaben. Ein Grenzwert für Expositionszeiten bis zwei Wochen auf dieser Grundlage belief sich auf  $3,8 \text{ mg/m}^3$ . Dieser Grenzwert wird innerhalb des gefundenen Konzentrationsprofils (bis  $0,8 \text{ mg/m}^3$ ) nicht überschritten. Deswegen werden für die untersuchte Matratze auf Grund der festgestellten Konzentrationen, die kurze Zeit höher als der MTR-Wert sind, keine Gesundheitseffekte erwartet.

### **Trichloräthen**

Das Konzentrationsprofil für diesen Stoff zeigt anfänglich eine Konzentration von etwa  $4,5 \text{ mg/m}^3$ . In etwa eineinhalb Tagen nimmt diese Konzentration bis zu etwa  $0,5 \text{ mg/m}^3$  ab. Das MTR für Luft von

---

<sup>3</sup> Ähnlich wie für 1,2-Dichlorethan (s. vorige Fußnote) lässt sich das zusätzliche Krebsrisiko für die über die Zeit integrierte Exposition errechnen (das heißt die Fläche unterhalb der Zeit-Konzentrations-Kurve, wie in Abschnitt 4.2.2 wiedergegeben), und zwar auf Grund der risikospezifischen Konzentration für 1:10.000 pro Leben von  $0,020 \text{ mg/m}^3$  (=MTR). Das Ergebnis ist ein geschätztes zusätzliches Risiko von etwa 2:100.000.000 pro Leben.

0,2 mg/m<sup>3</sup> für Trichloräthen wird in etwa vier Tagen erreicht. Das MTR für Trichloräthen basiert auf Lebereffekten und Depression des Nervensystems, wofür aus Tierversuchen ein NOAEL von 200 mg/m<sup>3</sup> hergeleitet wurde. Auch mit Trichloräthen sind mehrere Experimenten mit Freiwilligen bei einer Kurzzeit-Exposition durchgeführt worden. Dabei stellte sich heraus, dass bei Konzentrationen ab 1.074 mg/m<sup>3</sup> geringe neurologische Änderungen auftreten. Aus diesem Niveau wurde ein Grenzwert von 10,8 mg/m<sup>3</sup> für Expositionszeiten bis zwei Wochen hergeleitet. Dieser Grenzwert wird innerhalb des gefundenen Konzentrationsprofils (bis 4,5 mg/m<sup>3</sup>) nicht überschritten, und deswegen werden keine Gesundheitseffekte erwartet.

Die Schlussfolgerung lautet, dass Trichloräthen-Konzentrationen einige Tage über dem MTR-Wert liegen. Dieses Niveau ist jedoch nicht derart, dass sich tatsächlich ein Gesundheitsrisiko ergeben würde.

### **Chloräthen (Vinylchlorid)**

Das Konzentrationsprofil für diesen Stoff zeigt anfänglich eine Konzentration von etwa 0,16 mg/m<sup>3</sup>. In etwa einem Tag nimmt diese Konzentration bis etwa 0,1 mg/m<sup>3</sup> und anschließend in einem Zeitraum von einigen Stunden zu noch niedrigeren Niveaus ab, die um das MTR von 0,0036 mg/m<sup>3</sup> für Luft für diesen Stoff liegen. Für Vinylchlorid ist nachgewiesen worden, dass es ein Humankarzinogen ist, und wie bei Benzol und 1,2-Dichlorethan hat das MTR ein zusätzliches Krebsrisiko von 1:10.000 pro Leben. Weil Vinylchlorid genotoxisch und karzinogen ist, bringt die geschätzte Exposition aus der Matratze ein zusätzliches Krebsrisiko mit sich. Dieses zusätzliche Risiko liegt jedoch im vernachlässigbaren Bereich, wie aus der Berechnung hervorgeht.<sup>4</sup> Das Risiko auf toxischen Gesundheitsschäden als Folge der Tatsache, dass die sich ergebenden Konzentrationen kurze Zeit über dem MTR-Wert liegen (nicht-karzinogene Wirkung) schätzen wir als niedrig ein. Effekte auf Leber, Nieren und Nervensystem, wie diese für Chloraliphaten üblich sind, ergeben sich erst bei sehr hohen Konzentrationen nach einer kurzen Vinylchlorid-Exposition. Effekte auf die embryonale Entwicklung können jedoch bei viel niedrigeren Konzentrationen auftreten. Aus einem NOAEL von 130 mg/m<sup>3</sup> für die Fetotoxizität bei Mäusen wurde ein Grenzwert von 1,3 mg/m<sup>3</sup> für Expositionszeiten bis zwei Wochen hergeleitet. Dieser Grenzwert wird innerhalb des gefundenen Konzentrationsprofils (bis 0,16 mg/m<sup>3</sup>) nicht überschritten und deswegen werden keine toxischen Gesundheitseffekte erwartet. Das errechnete zusätzliche Krebsrisiko als Folge von Nachgasen von Vinylchlorid aus der untersuchten Matratze ist vernachlässigbar, wie gesagt.

### **Zusammenfassung**

Tabelle 4 enthält eine zusammenfassende Übersicht über die Effekte bei Verbrauchern.

**Tabelle 4: Zusammenfassende Übersicht über die Risikobeurteilung für Verbraucher als Folge von Nachgasen**

<b>Stoff</b>	<b>Beurteilung</b>
Methylbromid	Messwerte kurze Zeit über dem stoffspezifischen MTR-Wert (für lebenslängliche Exposition). Die Exposition ist vorübergehend, die Norm bezieht sich auf lebenslängliche Exposition und deswegen besteht für die betrachteten Fälle kein inakzeptables Gesundheitsrisiko
1,2-Dichlorethan	
Dichlormethan	
Benzol	
Toluol	
Trichloräthen	
Vinylchlorid	

<sup>4</sup> Ähnlich wie für 1,2-Dichlorethan und Benzol (s. vorige Fußnote) lässt sich das zusätzliche Krebsrisiko für die über die Zeit integrierte Exposition errechnen (das heisst die Fläche unterhalb der Zeit-Konzentrations-Kurve, wie in Abschnitt 4.2.2 wiedergegeben), und zwar auf Grund der risikospezifischen Konzentration für 1:10.000 von 0,0036 mg/m<sup>3</sup> (=MTR). Das Ergebnis ist ein geschätztes zusätzliches Risiko von etwa 5:100.000.000 pro Leben.

#### 4.3.4

### Risikobeurteilung für Verbraucher durch Restgasabgabe aus Schuhen

#### Toluol

Der maximale Toluol-Gehalt in den Schuhen war 260 mg/kg. Bei einer vorausgesetzten Gebrauchsperiode der Schuhe (Gewicht 250 g) von einem halben Jahr, bedeutet dies für eine Person von 60 kg eine maximale tägliche Körperdosis von 0,006 mg/kg Körpergewicht/Tag<sup>5</sup>. Dies ist eine Einschätzung für den schlimmsten Fall, denn ausdünstendes Toluol wird natürlicherweise zum übergroßen Teil in die Umgebung verflüchtigen.

Für Toluol geht das RIVM von einem chronischen oralen Grenzwert (MTR) von 0,223 mg/kg KG/Tag aus. Wegen der hohen oralen Aufnahme kann dieses MTR zugleich als Körperdosis betrachtet werden (innere Dosis).

Die Schlussfolgerung lautet, dass die höchst mögliche Körperdosis durch das Tragen dieser kontaminierten Schuhe weit unter dem MTR zurückbleibt; deswegen erwarten wir für diese Schuhe keine Gesundheitsrisiko.

## 4.4

### Einfluss der Restgasabgabe auf das Innenraumklima

Die Ausdünstung flüchtiger organischer Stoffe aus Verbrauchsgütern findet teilweise in der Wohnung statt. Das beeinflusst die Konzentrationen im Innenraumklima. Für das Innenraumklima hat das RIVM gesundheitskundliche Richtwerte hergeleitet. Für Stoffe wie 1,2-Dichlorethan, Benzol, Toluol und Xylole bestehen Richtwerte. Für eingesetzte Begasungsmittel wie Methylbromid, Chlorpirin und Phosphin liegen keine Richtwerte vor, auch nicht für Chlormethan.

Für eine Risikobeurteilung der Stoffe in Verbrauchsgütern im Zusammenhang mit dem Innenraumklima sind zwei Aspekte relevant. Erstens gibt es für den am meisten untersuchten Stoff (Methylbromid) keinen Richtwert als Bezugsmöglichkeit. Wohl gibt es für Methylbromid viele toxikologische Informationen (siehe Anlage 2) und Normen für die direkte Nachprüfung der Exposition von Menschen. Dies wurde in den vorigen Abschnitten so gut wie möglich gemacht und eine Betrachtung der Methylbromid-Konzentrationen im Innenraumklima trägt nichts Wesentliches dazu bei.

Zweitens ist es nicht machbar, auf Grund der gemessenen Emissionen von einer beschränkten Anzahl Erzeugnissen eine gute Konzentration im Innenraumklima zu berechnen. Die Konzentration im Innenraumklima wird durch die Gesamtheit aller im Innenraum anwesenden Quellen bestimmt. Zurzeit gibt es keine Einsicht darin, welche Quellen (Produkte oder andere Quellen) möglicherweise daran beitragen. Jeder Versuch, die Konzentration im Innenraumklima zu schätzen, ist also spekulativ.

In der vorigen Risikobeurteilung (Knol et al., 2005b) wurde eine Risikocharakterisierung für Kuscheltiere gemacht, die aus den Regalen des Großhandels stammen. Das Ergebnis war, dass das Risiko der Ausdünstung für den Verbraucher vernachlässigbar war. Eine Unsicherheit in dieser Untersuchung war, dass es nicht deutlich war, ob die untersuchten und aus den Regalen genommenen Kuscheltiere jemals in begasten Containern transportiert worden waren. Diese Untersuchung war also nicht auf den schlimmsten Fall bezogen.

---

<sup>5</sup> Ein Wert von 260 mg/kg bedeutet 260/4 mg pro Schuhpaar von 250 g. Wenn dies durch den Körpergewicht von 60 kg und durch 183 Tage für ein halbes Jahr dividiert wird, ergibt sich daraus eine Exposition von 0,006 mg/kg KG/Tag.

2005 wurde über das Nachgasen der verschiedenen Erzeugnisse berichtet (Knol et al., 2005a). Für manche Erzeugnisse, wie Slippers, Nippes, Murmeln und Taschen, sind Daten über den Methylbromid-Gehalt im Material verfügbar. Die größte Menge per kg Erzeugnis hatte ein Puff (39 mg Methylbromid pro kg Erzeugnis); die größte absolute Menge hatte eine Matratze (11 mg Methylbromid pro kg Erzeugnis). Manche Erzeugnisse enthielten neben Methylbromid auch Chlorpikrin. Auch wurden zwei Erzeugnisse untersucht, die 1,2-Dichlorethan enthielten.

Diese Daten sind brauchbar für eine Risikobeurteilung für das Innenraumklima. Der Puff hatte eine Halbwertzeit von einer Stunde. Der Einfluss davon auf die Konzentrationen im Innenraumklima ist vernachlässigbar, weil die Zeit zwischen Entladen aus dem Container und Verkauf und Verbringen in die Wohnung viel länger ist.

Die Risikobeurteilung von Matratzen für den Verbraucher ist in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, wobei auch eine Beschreibung der im Innenraumklima zu erwartenden Konzentrationen gegeben wird.

Denkbar ist, und das wurde auch in der Praxis festgestellt, dass ein ganzes Inventar von Immigranten in einem begasten Container transportiert wird. In der vorigen Risikobeurteilung (Knol et al., 2005b) wurde diese Personengruppe als Risikogruppe angedeutet. Szenarios um den tatsächlichen Einfluss auf das Innenraumklima zu berechnen, sind spekulativ und wurden deswegen nicht ausgeführt.

## 4.5

### Risikocharakterisierung für Nahrungsmittel und Arzneimittel

Über die Risiken begaster Nahrungsmittel und Arzneimittel wurde bereits berichtet (Knol et al., 2005b). Seitdem wurden keine Forschungsberichte für diesen Bereich veröffentlicht. Die früheren Schlussfolgerungen hinsichtlich Nahrungs- und Arzneimitteln waren, dass in begasten Nahrungsmitteln Rückstände der Schädlingsbekämpfungsmittel sowie Änderungen in der Zusammensetzung von Arzneimitteln nachgewiesen wurden. Direkte Gesundheitsrisiken als Folge von Methylbromid- und Bromgehalten sind nicht zu erwarten. Unbekannt sind die Wirkungen anderer Schädlingsbekämpfungsmittel, wie auch die Folgen (Reaktionen) von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf zum Beispiel Arzneimittel.



## 5 Risiken für die Umwelt

### 5.1 Einfluss auf die Umwelt

Die in Containern nachgewiesenen Stoffe beeinflussen die Umwelt unterschiedlich. Über die Umwelt wirken diese Stoffe auf Mensch und/oder Natur ein. Flüchtige organische Stoffe tragen zur Smogbildung bei, die Schädlingsbekämpfungsmittel wirken auf die Natur ein und manche Stoffe schädigen die Ozonschicht (Methylbromid). Diese Effekte werden in diesem Kapitel behandelt. Die Politik für diese Stoffe und in den Niederlanden registrierten Emissionen werden in Anlage 1 beschrieben

### 5.2 Die zusätzlichen Emissionen in den Niederlanden

Nach Angaben des CBS haben Seeschiffe 2006 etwa 2,5 Millionen beladene Container in die niederländischen Häfen gebracht (CBS, 2007). Dies entspricht etwa 5 Millionen TEU-Container (1 TEU-Container ist  $33\text{ m}^3$ )<sup>6</sup>.

In 2002 wurden 300 Container in den Rotterdamer Häfen auf Anwesenheit der einzelnen Stoffe untersucht. Ab 2003 führt die VROM-Inspektion ein Monitoringprogramm durch, wonach jährlich etwa 100 Container selektiert werden, um die darin enthaltenen Konzentrationen der einzelnen Stoffe zu bestimmen. Im Laufe der Jahre ist die Auswahlmethode dieselbe geblieben. Die Auswahl wird von den Zollbehörden aus nicht-umwelthygienischen Gründen vorgenommen. Über diese Container wurde 2007 eine Trendanalyse vorgenommen (De Groot, 2007). In dieser Trendanalyse wurde der jährliche Prozentsatz der Container bestimmt, in denen die Stoffe anwesend waren (Schädlingsbekämpfungsmittel und andere flüchtige organische Stoffe). Weil dieselbe Auswahlmethode benutzt wird, lassen sich Aussagen über Trends machen. Allerdings besagt die absolute Größe nichts über die Gesamtheit der Container. 2002 betrug der Prozentsatz der Container mit Methylbromid-Konzentrationen über den MAK-Wert 2%. Bei der nicht-stochastischen Stichprobe in den Jahren 2003 – 2006 wurden höhere Prozentsätze festgestellt, nämlich 7%, 20%, 13% beziehungsweise 11%. Inwieweit es eine steigende Tendenz (2002 im Vergleich mit den anderen Jahren) gibt oder die Auswahlmethode die Ergebnisse beeinflusst, ist nicht bekannt.

Die Trendanalyse enthält detaillierte Daten über die Zahl der Container, in denen die verschiedenen Stoffe gefunden wurden und über die Höhe der Konzentrationen. Mit diesen Daten wurde untenstehende Einschätzung der sich dadurch in den Niederlanden ergebenden Emissionen aufgestellt. Wegen der nicht-stochastischen Auswahlmethode dürften die errechneten Emissionen eine Überschätzung der wirklichen Werte sein. Auch andere Faktoren wurden so gewählt, dass die Emission zu hoch geschätzt wird. Dies betrifft unter anderem die Tatsache, dass keine Korrektur für das Gütervolumen in Containern vorgenommen wurde. Sollte die Schlussfolgerung lauten, dass die Emission wenig zu den Emissionen aus übrigen Quellen beiträgt, dann gibt es kein Problem. Sollte es sich herausstellen, dass die Emission verhältnismäßig hoch ist, dann empfiehlt sich eine eingehendere Betrachtung.

---

<sup>6</sup> In den Daten des CBS werden auch die Containerzahlen in TEU angegeben. In der Praxis stellt es sich heraus, dass der Umrechnungsfaktor etwa 2 ist. Ein Container von 1 TEU ist 20 Fuß lang und hat einen Inhalt von  $33,1\text{ m}^3$ .

Anderseits ist diese Berechnungsweise eine Unterschätzung von dem, was in den Niederlanden anlandet wird. Es wird ja nur die Konzentration in der Luft berücksichtigt. Die in den Produkten anwesenden und später freigesetzten Mengen bleiben außer Acht. Für Schädlingsbekämpfungsmittel, die für die Desinfektion eingesetzt wurden und in die Produkte eindringen, dürfte noch eine Obergrenze für diese Menge als Größenordnung geschätzt werden. Für Methylbromid ist die eingesetzte Menge in Abschnitt 5.3.3 eingeschätzt, und das ist natürlich auch die Obergrenze von dem, was in Erzeugnissen absorbiert sein kann. Andere flüchtige organische Stoffe, wie Benzol, Toluol und Xylole, sind in Erzeugnissen anwesend oder werden zum Beispiel als Lösemittel benutzt. Für diese Stoffe liegen keine Daten über den Gehalt in den Produkten vor, wodurch keine Mengen berechnet werden können.

In Tabelle 5 wird wiedergegeben, in wie vielen Containern die einzelnen flüchtigen organischen Stoffe nachgewiesen worden sind, wie auch die durchschnittliche Konzentration darin. An Hand dieser Daten wurde berechnet, welche Belastung dadurch in die Niederlande eingeführt worden ist. Es wird davon ausgegangen, dass diese eingeführte Belastung in den Niederlanden emittiert wurde. Für diese Berechnung sind die obigen CBS-Daten über die Zahlen der Container erwähnt. Ein Beispiel der Berechnung ist in einer Fußnote<sup>7</sup> ausgearbeitet.

**Tabelle 5: Mengen der Stoffe in Containern**

Stoff	In Containern nachgewiesen (Prozentsatz)	Durchschnittliche Konzentration mg m <sup>-3</sup>	Belastung* kg	Jahr	Gesamtemission in den Niederlanden (2004)** kg
Benzol	54%	3,2	283	2006	2.983.000
Toluol	85%	127	17.866	2006	7.857.000
Xylole	70%	9,7	1.124	2006	
Chlormethan	35%	73	4.229	2006	
	33%	1,3	71	2005	
Tetra	9%	0,066	1	2004	
Chlorbenzol	9%	0,07	1	2006	
Methylbromid	28%	10,9	505	2006	6.400
1,2-Dichlorethan	33%	22,2	1.212	2006	38.000
Chlorpikrin	8%	1,9	25	2004	

\* Die Einschätzung der Belastung basiert nur auf der Konzentration in der Luft. Die Quantität eines in den Gütern absorbierten Stoffes kann viel größer sein, besonders hinsichtlich auch bei der Herstellung benutzten Stoffe wie Benzol und Toluol. Auch diese Mengen können auf niederländischem Gebiet freigesetzt werden.

\*\* Siehe Anlage 1.

---

<sup>7</sup> Die Methylbromid-Belastung wird folgenderweise berechnet: 2006 wurde in 28% der Container Methylbromid in einer durchschnittlichen Konzentration von 10,9 mg/m<sup>3</sup> nachgewiesen. In den Häfen der Niederlande wurden 5 Millionen TEU Container eingeführt. Ein TEU-Container hat einen Volumen von 33 m<sup>3</sup>. Die Belastung folgt aus der Zahl der TEU-Container \* Volumen der TEU-Container \* Prozentsatz der Container mit Methylbromid \* durchschnittliche Konzentration \* Einheitskorrekturfaktoren.

## 5.3 Die Auswirkungen dieser Emissionen

### 5.3.1 Die Belastung mit flüchtigen organischen Stoffen

In 2005 belief sich die Emission von flüchtigen organischen Stoffen (VOC) in den Niederlanden auf 171.000 t (Emissionsregistrierung, 2007). Die hier geschätzte Emission von flüchtigen organischen Stoffen beträgt 20 bis 30 t und beläuft sich also auf 0,2 %. Dadurch leisten flüchtige organische Stoffe einen sehr geringen Beitrag an Umwelteffekten. Die Menge dürfte wohl eine Unterschätzung sein, weil aus den Erzeugnissen selber noch flüchtige organische Stoffe ausdünsten werden. Diese Menge lässt sich nicht quantifizieren, besonders nicht, wenn es um Stoffe geht, die ursprünglich bereits in den (Halb)fabrikaten anwesend sind, oder im Fertigungsverfahren benutzt wurden. Eine um einen Faktor 100 größere Menge in Erzeugnissen verursacht einen Beitrag von 1 bis 2%, aber es liegen keine Mengenangaben für Erzeugnisse im Vergleich mit der Menge in der Luft vor.

Die Emissionen im lokalen Bereich, wie im Gebiet Rijnmond, sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Auch in Bezug auf die lokalen Emissionen ist die Belastung aus Containern vernachlässigbar gering (0,2%). Die Emission von Kohlenwasserstoffen durch die Seeschifffahrt im Rotterdamer Hafen wird im Jahr 2000 auf 400 t geschätzt (EG, 2002).

**Tabelle 6: Emissionen in Luft durch Großbetriebe im Rijnmondbereich (Daten DCMR, 2007)**

Geschäftszweig	Emission (t pro Jahr)
Chemische Industrie	2.832
Raffinerien	7.671
Lagerung und Umschlag	4.789
Energie	245
Müll	6
Total	15.542

### 5.3.2 Die Belastung mit Benzol und Toluol

Die in den Niederlanden eingeführten Mengen Benzol und Toluol belaufen sich auf 0,28 beziehungsweise 18 t pro Jahr. Dies dürfte eine Unterschätzung der wirklichen Werte sein, weil diese Stoffe wahrscheinlich in den Erzeugnissen anwesend sind und daraus ausdünsten. Das Verhältnis zwischen der Menge im Erzeugnis und der Konzentration in der Luft ist unbekannt und wird von der Art des Erzeugnisses abhängen. Die Ausdünstung dieser nicht-quantifizierbaren Menge wird überwiegend verstreut über die Niederlande stattfinden.

Die Benzolemission in den Niederlanden beträgt etwas weniger als 3.000 t (Daten: Emissionsregistrierung, siehe Anlage B1.8), wobei die Zielgruppe ‘Verkehr & Transport’ für etwa 65% der Emission verantwortlich ist. Der berechnete Beitrag aus Containern (0,28 t) ist vernachlässigbar.

Für Benzol gibt es auch Anforderungen an die Luftqualität. Die Emission aus Containern findet verstreut über die Seehäfen der Niederlande statt. Der Beitrag an der lokalen Luftqualität dürfte im Vergleich mit dem Beitrag des lokalen Verkehrs klein sein. In den Wohngebieten wird es keine wesentliche Zunahme der lokalen Konzentrationen als Folge der eingebrachten Container geben.

Die Toluol-Emission in den Niederlanden beläuft sich auf etwa 8.000 t (siehe Anlage B1.9), wobei die größten Beiträge von den Zielgruppen ‘Verkehr & Transport’ (55%) und ‘Industrie’ (20%) geleistet werden. Die berechnete Toluol-Belastung von 18 t pro Jahr beträgt weniger als 0,5%. Im Hinblick auf die anderen Toluol-Quellen wird die Emission aus Containern in der industriellen Umwelt, wo mit Containern gearbeitet wird, eine nicht-merkliche Zunahme der lokalen Konzentrationen verursachen.

### 5.3.3 Die Belastung mit Methylbromid

2006 wurde innerhalb der Gruppe der ausgewählten Container in 28% der Fälle Methylbromid nachgewiesen. Dies sieht wie eine Überschätzung der wirklichen Anzahl aus. 2002 wurde in der stochastischen Stichprobe ein Wert von 6% gefunden (Knol-de Vos, 2003); in Hamburg wurde ein vergleichbarer Prozentsatz gefunden (Bauer et al., 2007). Bei einem Wert von 6%, einer durchschnittlichen Konzentration wie in Tabelle 5 angegeben, und 2,5 Millionen beladenen Containern werden 50 kg Methylbromid in den Niederlanden eingeführt, das ist ohne Berücksichtigung der Menge, die noch aus der Ware ausdünsten kann. Bei einem Wert von 28% sind das 500 kg. Dies sind 1 bis 10% der in den Niederlanden stattfindenden Emission (siehe Anlage B1.2).

Methylbromid wird zielbewusst für Begasungszwecke in Containern eingesetzt. Bei einer Begasung wird eine bestimmte Menge Methylbromid eingebracht, sodass eine Konzentration von 40 bis 50 g m<sup>-3</sup> entsteht. Wenn 6% der Container - die Zahl der stochastischen Stichprobe – in den Niederlanden eingeführt werden, mit Methylbromid behandelt worden sind, bedeutet dies einen Methylbromid-Verbrauch von:

$$6\% * 5 \text{ Millionen TEU-Container} * \text{Volumen eines TEU-Containers (33 m}^3\text{)} * 45 \text{ g} = \\ 300 \text{ t Methylbromid.}$$

Dies bedeutet, dass für den Transport von Containern in die Niederlande eine um 50 Mal höhere Emission als die jetzt in den Niederlanden bestehenden Emission entsteht. Sogar die Emission in den Niederlanden in der Zeit bevor stringente Maßnahmen gegen Methylbromid in Kraft getreten waren (71 t in 1990), ist um einen Faktor vier kleiner als die Menge, die jetzt für die Desinfektion von für die Niederlande bestimmten Produkten eingesetzt wird.

Methylbromid ist ein die Ozonschicht abbauender Stoff, dessen Einsatz über das Montrealer Protokoll beschränkt worden ist, um die Emissionen zu senken. Die Behandlung von Stauholz und Holzverpackungsmaterial unterliegt nicht diesem Protokoll. Wenn man jedoch bedenkt, dass ganze Container damit behandelt werden, während nur das Stauholz einmalig zu behandeln ist, dann ist der Einsatz (und damit die Emission) großenteils vermeidbar.

### 5.3.4 Die Belastung mit 1,2-Dichlorethan und Chlorpikrin

In den Niederlanden beträgt die Emissionen von 1,2-Dichlorethan in die Luft 38 t pro Jahr (siehe Anlage B1.4). Das Freiwerden von Luft aus Containern könnte diesen Wert um 1 t pro Jahr (2 bis 3%) zunehmen lassen. Es wird nicht erwartet, dass diese Emission Probleme mit den Luftqualitätsnormen verursachen wird.

Für Chlorpikrin gibt es keine Daten über die Umweltqualität oder über Normen, auf die die geschätzte Emission bezogen werden könnte.

## 6 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Auf Grund der verfügbaren Daten über die Stoffe und die sich in Importcontainern auftretenden Konzentrationen hat das RIVM die Daten beurteilt und für eine Risikobeurteilung für Mensch und Umwelt verwendet. Das RIVM war nicht damit beauftragt, die Arbeitsrisiken, also die Risiken für Arbeitnehmer, darzustellen und hat sich in dieser Risikobeurteilung auch nicht damit befasst.

Das RIVM kommt an Hand der Untersuchungsfragen zu den nachstehenden Schlussfolgerungen.

### 6.1 Risiken für Umstehende

Untersuchungsfrage 1: *Stellen die Stoffe in den Konzentrationen, die beim Monitoring von Importcontainern festgestellt werden, eine akute Gefährdung für Personen dar, wenn diese Personen den Stoffen unerwartet, vorübergehend und ohne Schutzmittel beim Öffnen eines Containers ausgesetzt werden?*

Schlussfolgerungen: Aus der jetzigen Risikobeurteilung geht hervor, dass die hohen Konzentrationen von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Containern für Personen, die den Stoffen ausgesetzt sind, ein akutes Gesundheitsrisiko darstellen. Dieses Risiko läuft man, wenn man einen gerade geöffneten Container betritt oder sich in dessen unmittelbarer Nähe aufhält. Die Exposition kann mit dadurch unerwartet und hoch sein, wenn mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelte Container nicht mit Aufklebern versehen sind. Nur 2% der behandelten Container tragen Aufkleber (Knol-de Vos, 2003).

Als schlimmsten Fall erwarten wir bei Umstehenden bei einer Exposition an in Containern anwesende Konzentrationen für Methylbromid tatsächliche neurologische Symptome, für 1,2-Dichlorethan möglicherweise leichte akute neurologische Abweichungen (nicht ganz sicher zu bestimmen), für Chlorpirrin Reizung von Augen, Nase und Atemwegen und für Chlormethan neurologische Abweichungen in einem wahrscheinlich mäßig ernsthaften Ausmaß und möglicherweise Auswirkungen auf Entwicklung und Fortpflanzung. Für Benzol, Toluol und Xylole erwarten wir auf Grund der festgestellten Höchstwerte für Umstehende keine Auswirkungen.

### 6.2 Risiken für Verbraucher

Untersuchungsfrage 2: *Inwieweit stellen die Stoffe in den Erzeugnissen, die beim Monitoring von Importcontainern festgestellt werden, ein Gesundheitsrisiko für Personen dar? Dabei ist eine Aussage wünschenswert, für welche Stoffe das Risiko das höchstzulässige Risiko über- oder untersteigt beziehungsweise das vernachlässigbare Schutzniveau über- oder untersteigt.*

Schlussfolgerungen: Die verfügbaren Daten über das Nachgasen aus Verbrauchsgütern sind sehr beschränkt. Für den *oralen* Pfad deuten die früher beurteilten Daten (Knol et al., 2005b) nicht auf ein Gesundheitsrisiko der gefundenen Methylbromid- und Bromidionen-Rückstände hin. Für andere Produkte und andere Stoffe fehlen in dieser Hinsicht diverse Daten über den Umfang der Exposition. Für manche Produkte könnte Nuckeln ein relevanter Pfad der oralen Exposition sein. Weil diesbezügliche Daten fehlen, lassen sich keine Aussagen über das Risiko machen.

Ähnliches trifft für den *dermalen* Pfad zu, der besonders für manche Produkte, die intensiv mit der transpirierenden Haut in Kontakt kommen, relevant sein kann.

Wie bereits in der früheren Berichterstattung von Knol et al. (2005b) angegeben ist, sehen wir Matratzen als ein Erzeugnis des schlimmsten Falles, das wegen der intensiven und längeren potentiellen Exposition eingehender zu betrachten ist. Auch für Matratzen sind nur beschränkt Daten über die sich ergebende Exposition verfügbar. Nur zwei kontaminierte Matratzen aus der großen Menge der importierten Matratzen wurden auf die Restgasabgabe untersucht. Wie repräsentativ diese Matratzen sind, ist nicht bekannt. Deswegen lassen sich im vorliegenden Bericht keine endgültigen Aussagen über die Risiken durch Ausdünnung in Innenräumen bei Verbrauchern machen.

Das mögliche Gesundheitsrisiko durch Nachgasen von Methylbromid aus einer Matratze wurde in einem früheren Bericht von Knol et al. (2005b) beurteilt. Für diese Matratze als Erzeugnis des schlimmsten Falls wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass bei der gemessenen Restgasabgabe kein Gesundheitsrisiko zu erwarten ist. Diese Schlussfolgerung wurde auf Grund nur einer untersuchten Matratze gezogen. Neue Daten betreffen nur eine andere Matratze, die aus einem Container mit hohen Konzentrationen von 1,2-Dichlorethan und verschiedenen Lösemitteln stammte. Auf Grund der ausgeführten Messungen schätzen wir als schlimmsten Fall, dass die Konzentrationen für sechs aus dieser Matratze ausdünstende Schadstoffe in dem Raum, wo sich die Matratze befindet, den Wert des höchstzulässigen Risikos (MTR-Wert) einige Tage lang überschreiten wird. Dies trifft besonders für die 1,2-Dichlorethan-Konzentrationen zu. Aus einer näheren toxikologischen Beurteilung ist hervorgegangen, dass keine Gesundheitseffekte zu erwarten sind, weil die hohe Exposition verhältnismäßig kurz gedauert hat. Das für 1,2-Dichlorethan errechnete zusätzliche Krebsrisiko pro Leben war in diesem Bereich, der im Rahmen der gängigen Risikomaßnahmen als vernachlässigbares Risikoniveau betrachtet wird. Für übrige gefundene Schadstoffe trifft ebenfalls die Schlussfolgerung zu, dass kein tatsächliches Gesundheitsrisiko als Folge der Restgasabgase aus der untersuchten Matratze zu erwarten ist.

Die Beurteilung der beiden untersuchten Matratzen deutet darauf hin, dass die Restgasabgabe aus Verbrauchsgütern aus kontaminierten/begasten Containern Konzentrationen in der Innenluft hervorrufen kann, die den MTR-Wert kurze Zeit erheblich überschreiten. Weil die Expositionszeit im Vergleich mit der Zeit, wofür das MTR zutrifft, gering ist, sind für diese zwei Matratzen keine Gesundheitsrisiken über dem vernachlässigbaren Risikoniveau zu erwarten. Ob diese Schlussfolgerung auch für Matratzen überhaupt und für andere Begasungs- und Lösemittel gelten kann, ist nicht klar. Für mehr Sicherheit in dieser Hinsicht ist weiterführende Forschung nötig. In den Empfehlungen (siehe Abschnitt 6.9) behandelt das RIVM die Notwendigkeit und Möglichkeiten einer solchen weiterführenden Forschung.

## 6.3 Zusätzliche Emissionen in den Niederlanden

Untersuchungsfrage 3: *Wie groß ist die Menge der Stoffe, die in dieser Weise in den Niederlanden eingeführt werden und in welchem Verhältnis steht die entsprechende Emission zu den in den Niederlanden bekannten Emissionen (nach der niederländischen Emissionsregistrierung)?*

Schlussfolgerung: Wenn von der in der Containerluft festgestellten Mengen ausgegangen wird, ist die Belastung mit flüchtigen organischen Stoffen, die in dieser Weise in den Niederlanden eingeführt werden, im Vergleich zu den nationalen und lokalen Emissionen gering. Besonders für Stoffe, die im Herstellungsverfahren benutzt werden, war es bei der Quantifizierung nicht möglich, die in den Erzeugnissen anwesenden und von dort aus langsam ausdünstenden Mengen zu berücksichtigen. Diese Mengen sind möglicherweise viel größer als die Menge, die in der Luft anwesend ist. Ausreichende Daten darüber fehlen. Die in den Produkten enthaltene Menge sollte um einen Faktor 100 größer als in

der Luft sein, um die zusätzliche Menge der flüchtigen organischen Stoffe einige Prozente der bestehenden Emission erreichen zu lassen.

## 6.4 Umwelteffekte durch Emissionen

Untersuchungsfrage 4: Inwieweit wirken sich diese Stoffe in den unter Ziffer 3 bestimmten Mengen auf die Umwelt, insbesondere auf die Natur aus?

Schlussfolgerung: Auf Grund der Zahl der Container, wo Methylbromid nachgewiesen wurde, ist die für die Behandlung der Container eingesetzten Menge Methylbromid quantifiziert worden. Für die in den Niederlanden eingeführten Container ist bei der Begasung eine Methylbromid-Dosis eingesetzt, die um viele Male größer ist als die jetzige nationale Emission (300 t gegen 6 t). Methylbromid ist ein die Ozonschicht abbauender Stoff, dessen Einsatz über das Montrealer Protokoll beschränkt worden ist. Die Anwendung für die Behandlung von Stauholz und Holzverpackungsmaterial ist zugelassen, aber die Art und Weise, wie dies international geschieht, führt zu zusätzlichen Emissionen. Das Holz braucht nur einmalig behandelt zu werden, und ist es nicht nötig, den ganzen Container zu behandeln.

Auf Grund des Umfangs im Vergleich mit der nationalen Emission und dem Ort, wo die Emission stattfindet (industrielle Umgebung) sind von der Freisetzung anderer Stoffe aus den Containern keine Auswirkungen zu erwarten.

## 6.5 Europäische und niederländische Politik

Untersuchungsfrage 5: Wie sehen die niederländische und die europäische Politik in Bezug auf die Stoffe für niederländische, europäische oder außereuropäische Hersteller aus?

Schlussfolgerung: In den Niederlanden, und in Europa überhaupt, unterliegt die Sicherheit von Verbrauchsgütern der europäischen Richtlinie über die allgemeine Produktsicherheit. Kern dieser Richtlinie ist die Verpflichtung, dass Unternehmen ausschließlich mit sicheren Produkten handeln. Die Unternehmen sind also dafür verantwortlich, dass sie sichere Produkte auf den Markt bringen. Sie müssen überwachen und beurteilen, ob ihre Erzeugnisse den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. Außerdem gibt die Gesetzgebung Bezugsrahmen für die Beurteilung der Produktsicherheit an, wie die unverbindlichen europäischen und nationalen Normen. Ein Hersteller hat Einfluss auf die Sicherheitsmerkmale des Produkts, ein Vertreiber meistens nicht. Hersteller beziehungsweise ihre Vertreter innerhalb der Europäischen Union oder die ersten Importeure innerhalb der Europäischen Union werden als Hersteller angesehen.

Die Politik für die Behandlung von Holzverpackungen und Stauholz ist im internationalen Standard für pflanzengesundheitliche Maßnahmen (International Standardized Phytosanitary Measures - ISPM) Nr. 15 wiedergegeben. Der besagt, dass dieses Holz einer Hitzebehandlung oder aber einer Methylbromid-Behandlung unterzogen sein muss, um einer internationalen Verschleppung von Ungeziefer vorzubeugen.

## 6.6

### Anstrengungen, deren Ergebnis aufgehoben wird

Untersuchungsfrage 6: Inwieweit wird das Ergebnis von Anstrengungen von niederländischen und europäischen Herstellern aufgehoben?

*Schlussfolgerung:* Bereits in einer früheren Phase getroffene Maßnahmen gegen Stoffe, deren Einsatz aus gesundheits- oder umweltpolitischer Hinsicht unerwünscht oder gefährlich ist, können durch einen Mangel an vergleichbarer (Selbst)regulierung für Hersteller in anderen Weltteilen untergraben werden. In der letzten Zeit hat es Vorfälle gegeben, die auf ein möglicherweise breiteres Problem mit der Sicherheit eingeführter Produkte als Folge von Kontaminationen in Herstellungsverfahren hinweisen, welche teilweise mit dem Einsatz von in westlichen Ländern phasenweise abgebauten Stoffen zusammenhängen. Auch können Stoffe für unvorhergesehene Anwendungen eingesetzt werden, wie die im vorliegenden Bericht erwähnte wahrscheinliche Eintauchung von Schuhen in Toluol. Eine systematische Analyse dieses Problems fehlt jedoch, sodass der Umfang fürs Erste noch unbekannt ist.

## 6.7

### Folgen für das Innenraumklima

Untersuchungsfrage 7: In welchem Umfang tragen die Güter mit den festgestellten Konzentrationen von Schädlingsbekämpfungs- und Produktionsmitteln an den Konzentrationen im Innenraumklima bei, wobei dies auf die in niederländischen Wohnungen gefundenen Konzentrationen bezogen wird?

*Schlussfolgerung:* Es liegen zu wenig Daten vor, um Vergleichungen mit den festgestellten Konzentrationen im Innenraumklima oder mit den dazu vorhandenen Richtwerten anstellen zu können. Es gibt zwar einige Angaben über die Methylbromid-Ausdünstung aus einigen Produkten, aber nicht bekannt ist, wie repräsentativ diese Angaben für vergleichbare oder andere Produkte sind. Daneben sollten für die Berechnung der Situation im Innenraumklima Szenarien über die in der Betrachtung zu berücksichtigenden Quellen zur Verfügung kommen müssen. Solche Szenarien gibt es aber nicht und sie würden auch wenig ergänzende Informationen hinsichtlich der Betrachtung der Auswirkungen der Nachgasung bei Untersuchungsfrage 2 erbringen.

## 6.8

### Vorhersehbare Entwicklungen

Untersuchungsfrage 8: Gibt es auf Grund der festgestellten Trends Erwartungen für weitere künftige Entwicklungen?

*Schlussfolgerung:* Aus den Trends geht hervor, dass die Entwicklungen nicht vorhergesagt werden können. Es wurde nicht ausführlich erforscht, warum die Konzentrationen flüchtiger organischer Stoffe zugenommen haben. Deutliche Gründe wurden auch nicht festgestellt, und es sieht danach aus, dass im einen Fall ein Stoff häufiger eingesetzt wird und im anderen Fall ein anderer. Trotz der bescheidenen Stichproben sind die Meldungen über Container in den Rotterdamer und den Hamburger Häfen auffallend übereinstimmend.

Auf Grund der Monitoringdaten stellt das RIVM fest, dass sich die Lage in einem beschränkten Zeitraum (Größenordnung: einige Jahre) ändern kann. Der Eindruck besteht, dass es seit 2006 mehr Löse- oder Produktionsmittel in Containern gibt, ohne dass ein Grund dafür nachweisbar ist. Auch besteht der Eindruck, dass sich die eingesetzten Mittel ohne deutliche Gründe ändern.

Das RIVM signalisiert eine aktuelle Diskussion über die Asiatische Tigermücke in Containern. Die Tigermücke kann tropische Krankheiten von Mensch zu Mensch übertragen. Die Mücken, die Larven oder deren Eier überleben in Containern in einer wässrigen Umgebung. Das RIVM empfiehlt dem Ministerium für Wohlfahrt, Gesundheit und Kultur (VWS), sofern in internationalen Gremien über Maßnahmen gegen die Verbreitung der Tigermücke verhandelt wird und, wenn Begasungen in Betracht gezogen werden, diese Gremien mit Informationen über die möglichen Konsequenzen von Begasungen auszustatten. Ziel sollte sein, ohne weitere Konsequenzen zu einer guten Vorgehensweise zur Verhinderung der Verbreitung der Tigermücke zu kommen.

## 6.9 Optionen zur Verringerung der Risiken

Untersuchungsfrage 9: *Welche Maßnahmen können zu einer Verringerung erhöhter Risiken beitragen?*

Das RIVM signalisiert Gesundheitsrisiken beim Öffnen von Containern. Zugleich gibt es eine zunehmende Exposition an umweltgefährdende Stoffe durch Ausdünstung (Nachgasen) aus Importprodukten. Gesundheitsrisiken dadurch sind nicht nachgewiesen worden, aber das RIVM kann solche auch nicht ausschließen. Unten werden mehrere Optionen zur Verringerung der Exposition gegeben.

*Option: Verringerung an der Quelle, anzufangen mit einer Analyse der Handelskette*

Die sinnvollste Vorgehensweise dürfte sein, dass Maßnahmen an der Quelle vorgenommen werden. Maßnahmen an der Quelle beeinflussen die ganze Kette und helfen die Exposition von Arbeitnehmern und Verbrauchern verringern. Die Option dazu ist, eine Analyse der Handelskette auf Möglichkeiten, um mit Herstellern und Importeuren zu einem geringeren Einsatz umweltgefährdender Stoffe zu kommen. Sie sind ja in der Lage, Anforderungen an die Stoffe bei der Entseuchung von Containern oder bei den Produkten zu stellen.

Die Empfehlung, Hersteller zu einer Verringerung des Einsatzes anzuregen, wurde früher schon gegeben (Knol et al., 2005b). Auf Grund der steigenden Tendenz muss geschlossen werden, dass der Effekt ungenügend ist. Das RIVM hat nicht untersucht, an welchen Stellen Hindernisse in der Kette anwesend sind. Möglicherweise bietet die Politik zu wenig Möglichkeiten, an das Problem heranzugehen. Es sind ja noch keine inakzeptablen Risiken für einzelne Produkte nachgewiesen, und dann gibt es kaum Gründe, Hersteller auf ihre Verantwortlichkeit, um sichere Produkte auf den Markt zu bringen, anzusprechen. Möglicherweise fehlt es an Kenntnissen über die Problematik und ist Aufklärung nötig, oder gibt es andere (wirtschaftliche) Hindernisse. Mit einer Analyse der Handelskette mit besonderer Beachtung der politischen Maßnahmen und Durchsetzungsinstrumente, zum Beispiel nach Verfahren wie der Methode der ‘Tafel von Elf’ (Van Reenen, 2000), dürften die Hindernisse dieser Art ans Licht kommen.

*Option: kurzfristige Maßnahmen*

Längerfristig kann obige Option Verbesserungen bewirken. Kurzfristig dürften daraus keine Verbesserungen zu erwarten sein. Besonders wenn sich Personen in Container begeben und den manchmal hohen Konzentrationen ausgesetzt werden, ergeben sich Gesundheitsrisiken. Es gibt mehrere Optionen für den Umgang damit.

In 2007 hat das RIVM einen Bericht über zu beobachtenden *Zonen* beim Öffnen von Importcontainern, wo Menschen nur mit Atemschutz kommen dürfen, herausgebracht (Schols und Van Putten, 2007).

Dies könnte für zutreffend erklärt werden, wo Personen beim Öffnen von Containern anwesend sind. Ausnahmen können jene Container sein, von denen feststeht, dass sie nicht mit Entseuchungsmitteln behandelt worden sind. Dies lässt sich im Moment übrigens nur durch Messungen feststellen. Man kann dann immer noch hohen Konzentrationen von ausdünstenden Produktionsmitteln oder Bestandteilen ausgesetzt sein, aber davon sind noch keine akuten Risiken nachgewiesen worden.

Eine andere Option ist die *Intensivierung der Kontrolle*. Das RIVM signalisiert jedoch, dass es sich um große Containeranzahlen, sehr unterschiedliche Güter und sich ständig ändernde Situationen handelt. Forschungen nach Differenzierung risikovoller Container auf Grund der Art oder Herkunft der Güter hat keine Ergebnisse erbracht. Eine intensivere Kontrolle von Containern wird einigen Vorfällen vorbeugen können, aber nur mit großen Anstrengungen werden sich die Risiken damit beherrschen lassen.

#### *Option: Überwachung der Entwicklungen*

Um Trends zu signalisieren und um festzustellen, ob eventuelle Abmachungen mit Herstellern und Importeuren effektiv sind, ist Überwachung (Monitoring) eine Option. Diese könnte regelmäßig mit stochastischen Stichproben stattfinden. Die Überwachung sollte nicht nur eine festgelegte Zahl von Stoffen betreffen, sondern auch Trends in neu eingesetzten Stoffen. Europäische Zusammenarbeit, unter anderem mit Hamburger Behörden, ist eine gute Möglichkeit.

## Literatur

Bauer, X., T. Ollesch, B. Poschadel, L.T. Budnik, S. Finger, G. Matz, 2007. Begasungsmittelrückstände und toxische Industriechemikalien in Import-Containern. Ordinariat und Zentralinstitut für Arbeitsmedizin, Hamburg.

CBS, 2007. [www.cbs.nl](http://www.cbs.nl), befragt im Oktober 2007.

DCMR, 2007. Emissies naar lucht van koolwaterstoffen door grote bedrijven in het Rijnmondgebied (Emissionen in die Luft von Kohlenwasserstoffen aus Großbetrieben im Rijnmondgebiet), befragt im November 2007 über [www.dcmr.nl](http://www.dcmr.nl).

Dusseldorf, A., M. van Bruggen, J. Douwes, P.J.C.M. Janssen, G. Kelfkens, 2004. Gezondheidkundige advieswaarden binnenmilieu (Gesundheitskundliche Richtwerte für das Innenraumklima). RIVM-Bericht 609021029. RIVM, Bilthoven.

EC, 2002. Quantification of emissions from ships associated with ship movements between ports in the European Community, Final Report July 2002. Prepared for the European Commission (EC) by Entec UK Limited. Verfügbar über: <http://ec.europa.eu/environment/air/background.htm#transport>

Emissieregistratie, 2007. Realisatie Milieudoelen voortgangsrapport 2007 (Realisierung der Umweltziele, Tätigkeitsbericht 2007), Anlage 1 Tabellen.doc. Erhalten über [www.mnp.nl](http://www.mnp.nl), November 2007.

Groot, G.M. de, 2007. Trendanalyse schadelijke gassen in containers (Trendanalyse über Schadgase in Containern). RIVM-Bericht 609321001. RIVM, Bilthoven.

Knol-de Vos, T., 2003. Gasmetingen in importcontainers (Gasmessungen in Importcontainern). RIVM-Bericht 609021024. RIVM, Bilthoven.

Knol, T., M.H. Broekman, E.M. van Putten, J.W. Uiterwijk, M.R. Ramlal, H.J.T. Bloemen, 2005a. Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus Containergütern. RIVM-Bericht 609021034. RIVM, Bilthoven.

Knol, T., E. Schols, H.J.T. Bloemen und M.T.M. van Raaij, 2005b. De risico's voor consumenten en werknemers als gevolg van gassing van importcontainers mit bestrijdingsmiddelen (Die Risiken für Verbraucher und Arbeitnehmer von Importcontainer-Begasungen mit Schädlingsbekämpfungsmitteln). RIVM-Bericht 609021035. RIVM, Bilthoven.

RIVM, 2007. [http://www.rivm.nl/rvs/Stoffe/prio/totale\\_prior\\_Stoffelijst.jsp](http://www.rivm.nl/rvs/Stoffe/prio/totale_prior_Stoffelijst.jsp), befragt im Oktober 2007

Reenen, P. van (Herausg.), 2000. De Tafel van Elf, SDU Uitgevers, Den Haag.

Schols, E. und E.P. van Putten, 2007. Die Verteilung von Begasungsmitteln in der Umgebung von mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelten Containern. RIVM-Bericht 609021042. RIVM, Bilthoven.

VROM-Inspectie, 2005. Gasvrij III, Handhaving gegaste ladingen in 2002 und 2003 (Gasfrei III, Umgang mit begasten Ladungen, 2002 und 2003). VROM-Inspektion der Region Südwest.



## Anlage 1 Umweltpolitik bezüglich spezifischer Schadstoffe

Die verfügbaren Angaben über die nationale und die europäische Politik, Normen und Emissionen für die bei dieser Untersuchung berücksichtigten Stoffe werden in dieser Anlage einzeln erwähnt. Der Eindeutigkeit halber beginnt die Beschreibung mit Informationen über die Politik für flüchtige organische Verbindungen (VOC), wozu all diese Stoffe gehören. Ein Teil dieser Daten stammen aus den Merkblättern über die Stoffe, wie sie in der niederländischen Liste prioritärer Stoffe aufgenommen worden sind (RIVM, 2007). Die spezifischen Kennzeichen und die Problematik hinsichtlich der Begasungen, wofür eine Anzahl der Stoffe benutzt werden, sind einzeln in Abschnitt A1.11 beschrieben.

### A1.1 Umweltpolitik bezüglich flüchtiger organischer Stoffe (VOC)

Flüchtige organische Stoffe unterliegen europäischen Vereinbarungen über die pro Mitgliedstaat zu erzielende Emissionsbegrenzung. Diese Begrenzung wird teilweise über produktorientierte und teilweise über emissionsorientierte Maßnahmen erzielt. Beispiele des Regelwerks, mit dem die Begrenzung erzielt werden soll, sind der Lösemittelbeschluss (EG-VOC-Richtlinie 1999/13/EG), der Beschluss über organische Lösemittel in Farben und Lacken Gesetz umweltgefährdende Stoffe - Wms (EG-Richtlinie für Anstrichstoffe 2004/42/EG) und die Richtlinie zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Stoffe (VOC-Emissionen) bei der Lagerung von Ottokraftstoff und seiner Verteilung von den Auslieferungslagern bis zu den Tankstellen (94/63/EG). Letztere Richtlinie ist in den Niederlanden über den Beschluss Umweltschutz bei Tankstellen, die Umweltvorschriften für Lagerung, Umschlag und Verteilung von Ottokraftstoff und die Vorschriften für den Transport von Ottokraftstoff in mobilen Behältern umgesetzt worden. Auch die 8.40 AMvB (Durchführungsbestimmungen im Rahmen des Umweltschutzgesetzes) enthalten VOC-Maßnahmen.

Ein wichtiger Teil der Durchführung von Maßnahmen verläuft über Vereinbarungen mit den Zielgruppen und über die Abgabe von Genehmigungen unter Anwendung der Emissionsanforderungen, wie diese in den niederländischen Emissions-Richtlinien (NeR) festgelegt sind.

1999 wurde in Göteborg im Rahmen der UN-ECE ein Abkommen über Emissionshöchstmengen pro Land für SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> und VOC für das Jahr 2010 erzielt. Für die Niederlande ist darin eine maximale Emission für VOC von 191 Mio. kg aufgenommen. Anschließend wurde 2001 die Richtlinie 2001/81/EG über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschaadstoffe (2001/81/EG; NEC-RL) beschlossen, in der für die Niederlande ab 2010 eine Emissionshöchstmenge für VOC von 185 Mio. kg aufgenommen ist.

## A1.2 Umweltpolitik bezüglich Methylbromid

### *Politik*

Im Sinne des Montrealer Protokolls (1987) hat 2001 der Einsatz von Methylbromid im Vergleich mit 1991 um mindestens 50% abgenommen, und ab 2005 ist der Einsatz - mit Ausnahme von kritischen Anwendungen – untersagt.

Eine Ergänzung zum Montrealer Protokoll ist Verordnung (EG) Nr. 2037/2000 über Stoffe die zum Abbau der Ozonschicht führen. Darin sind Vereinbarungen über Herstellung, Einfuhr, Ausfuhr, Einsatz und Ausnahmen für kritische Anwendungen festgelegt. Die kritischen Anwendungen betreffen unter anderem die Lagerung und den Transport von Waren. So ist zum Beispiel in Entscheidung 2001/219/EG der Europäischen Kommission bestimmt, dass Holz mit Ursprung aus bestimmten Ländern gegen Ungeziefer behandelt sein muss. Diese Behandlung kann durch Hitze oder durch Begasung stattfinden. Letztere Methode ist billiger.

Die Zulassung von Methylbromid als Biozid und Schädlingsbekämpfungsmittel unterliegt dem Gesetz über Pflanzenschutzmittel und Biozide (dem Nachfolger des Schädlingsbekämpfungsmittelgesetzes). Alle Zulassungen für Methylbromid sind ab Dezember 2001 erloschen und durch eine neue Zulassung ersetzt worden (Zulassungsnummer 6476 N). Die Zulassungen betreffen die Behandlungen vor dem Versand (bei Ausfuhr), Behandlungen bei Quarantäne (bei Einfuhr) und die kritische Anwendung gemäß den Kriterien des Montrealer Protokolls und der Verordnung (EG) Nr. 2037/2000.

### *Normen und Emissionen*

Es liegen für Methylbromid keine Umweltqualitätsnormen vor. Es wird erwartet, dass diese in Kürze verfügbar kommen werden.

In den Niederlanden werden die Emissionen in die Luft als Folge des Methylbromid-Einsatzes in der Emissionsregistrierung erfasst. 2003 lag der Verbrauch bei etwa 5 t pro Jahr (Zielgruppe Handel, Dienste & sonstige). Die VROM-Inspektion erwartet, dass die Anwendung für Quarantänezwecke bei Lagerung und Transport von Waren in der (Container)schifffahrt und für Begasungen von Schiffsräumen in den kommenden Jahren zu einem Emissionsniveau bis möglicherweise 30 t pro Jahr zunehmen wird (VROM-Inspektion, 2005).

**Tabel A1. 1: Emission von Methylbromid in Luft im Zeitraum 1990-2004 in den Niederlanden in t pro Jahr**

Zielgruppe	1990	2001	2002	2003	2004
Industrie (chemische und sonstige)	6,9	6,4	3,9	1,4	1,7
Handel, Dienste & sonstige	64	6,0	4,1	5,0	4,5
Insgesamt	71	12	8,0	6,4	6,4

## A1.3 Umweltpolitik bezüglich Phosphin

### *Politik*

Die Zulassung von Phosphin als Biozid und Pflanzenschutzmittel unterliegt in den Niederlanden dem Gesetz über Pflanzenschutzmittel und Biozide. Für Phosphin sind nachfolgende gesetzliche Vorschriften anwendbar:

- die gesetzliche Gebrauchsspezifikation für die Ablieferung und den Einsatz von Degesch Plates (Zulassungsnummer 8418 N),
- die gesetzliche Gebrauchsspezifikation für die Ablieferung und den Einsatz von Magtoxin Pellets (Zulassungsnummer 8420 N),
- die gesetzliche Gebrauchsspezifikation für die Ablieferung und den Einsatz von Detia Gas-Ex-B (Zulassungsnummer 9485 N)

Phosphin ist in der ‘Niet-limitatieve lijst voor toxische en extreem toxische stoffen’ (Nicht-limitativen Liste für toxische und extrem toxische Stoffe) in der politischen Leitlinie Arbo/AIS 0174663 des Arbeitsschutzgesetzes eingetragen.

### *Normen und Emissionen*

Soweit bekannt, liegen für Phosphin keine Umweltqualitäts- und Emissionsdaten vor.

## A1.4 Umweltpolitik bezüglich 1,2-Dichlorethan

### *Politik*

1,2-Dichlorethan ist ein Stoff der Schwarzen Liste (76/464/EWG) und unterliegt in den Niederlanden der ‘Regeling milieukwaliteitseisen gevaarlijke stoffen oppervlaktewateren’ (Regelung der Umweltqualitätsanforderungen für gefährliche Stoffe - Oberflächenwasser) des Umweltschutzgesetzes wie auch der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG).

Für Ableitungen von Abwässern mit diesem Stoff ist Richtlinie 90/415/EEG anwendbar.

Das Inverkehrbringen und die Anwendung von 1,2-Dichlorethan als Pflanzenschutzmittel oder Biozid ist gemäß Richtlinie 87/181/EWG untersagt oder beschränkt.

### *Normen und Emissionen*

Die Umweltqualitätsnormen für 1,2-Dichlorethan sind in Tabelle A1.2 aufgeführt.

**Tabel A1. 2: Umweltqualitätsnormen für 1,2-Dichlorethan**

<b>Luft</b>		<b>Wasser</b>		<b>Boden</b>
Höchstzulässiges Risiko (ng/m <sup>3</sup> )	Sollwert (ng/m <sup>3</sup> )	Höchstzulässiges Risiko (µg/l)	Sollwert (µg/l)	Sollwert (mg/kg)
100	1	700	7	0,02

Emissionen von 1,2-Dichlorethan finden in allen Kompartimenten statt und stammen fast vollständig von der Zielgruppe Industrie. 2004 belief die Emission in die Luft sich auf etwa 38 t (siehe Tabelle A1.3).

**Tabelle A1.3: Emission von 1,2-Dichlorethan in Luft im Zeitraum 1990-2004 in den Niederlanden in t pro Jahr**

Zielgruppe	1990	2001	2002	2003	2004
Industrie (chemische)	1 228	60	76	53	37
Handel, Diensten und sonstige	18	1	1	1	1 <sup>1</sup>
Insgesamt	1 246	60	77	54	38

1) Prognose auf Grund der Emission im Jahre 2003

## A1.5 Umweltpolitik bezüglich Chlorpikrin

### *Politik*

In den Niederlanden ist Chlorpikrin nicht als Biozid zugelassen. Der Stoff wird in Verordnung (EG) Nr. 2032/2003 erwähnt, in der die Anforderungen für das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten aufgeführt werden.

### *Normen und Emissionen*

Soweit bekannt liegen für Chlorpikrin keine Umweltqualitätsdaten vor.

## A1.6 Umweltpolitik bezüglich Chlormethan

### *Politik*

Chlormethan ist ein flüchtiger organischer Stoff, für den die in Abschnitt A1.1 aufgeführte Politik zutrifft. Für Chlormethan gibt es keine spezifische nationale oder internationale Politik.

### *Normen und Emissionen*

Soweit bekannt liegen für Chlormethan keine Umweltqualitäts- und Emissionsdaten vor.

## A1.7 Umweltpolitik bezüglich Tetrachlormethan

### *Politik*

Tetrachlormethan (Tetra) ist ein Stoff der Schwarzen Liste (76/464/EWG) und unterliegt in den Niederlanden der 'Regeling milieukwaliteitseisen gevaarlijke stoffen oppervlakteswateren' (Regelung der Umweltqualitätsanforderungen für gefährliche Stoffe - Oberflächengewässer) des Umweltschutzgesetzes wie auch der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG).

Im Rahmen des Montrealer Protokolls wurde der Gebrauch von Tetra ab dem 1. Januar 1995 innerhalb der Europäischen Union eingeschränkt. Übrigens darf aus Recycling gewonnenes Tetra noch nach dem 1. Januar 1995 benutzt werden (Verordnung (EG) Nr. 3093/94). Wenn für ein Herstellungsverfahren die Unentbehrlichkeit dieses Stoffes nachgewiesen werden kann, kann Dispens erteilt werden (Verordnung (EG) Nr. 2037/2000).

Tetrachlormethan unterliegt der Richtlinie 76/769/EWG zur Beschränkung des Inverkehrbringens und Einsatzes bestimmter gefährlicher Stoffe und Präparate. Der Stoff darf nicht in Konzentrationen von 0,1 Massenprozent oder mehr in Stoffen und Präparaten verwendet werden, die für den Verkauf an das breite Publikum und/oder für Anwendungen, wobei die diesbezüglichen Stoffe verflüchtigen, wie Oberflächenreinigung und Textilreinigung, auf den Markt gebracht werden. Verpackungen von Stoffen und Präparaten mit mehr als 0,1 Massenprozent dieser Stoffe müssen

mit der Warnung: ‘Uitsluitend bestemd voor gebruik in industriële installaties’ (Ausschließlich für Gebrauch in industriellen Anlagen bestimmt) versehen sein. Letztere Vorschrift trifft nicht für Arzneimittel und kosmetische Produkte zu (94/60/EG; 96/55/EG).

Die Bestimmungen der Richtlinie 94/60/EG über chlorierte Kohlenwasserstoffe sind zunächst mittels einer Änderung in der Warenge setzgebung für allgemeine chemische Produktsicherheit in niederländischen Vorschriften umgesetzt worden. Bei der Umsetzung der Richtlinie 96/55/EG sind die diesbezüglichen Bestimmungen für diese Stoffe in den Beschluss über die Umsetzung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe/Gesetz über umweltgefährdende Stoffe (der 1998 in den Beschluss über die Umsetzung der EG-Verbotsrichtlinie Wms umbenannt wurde) übertragen worden.

#### *Normen und Emissionen*

Die Umweltqualitätsnormen für Tetra sind in Tabelle A1.4. aufgeführt

**Tabelle A1.4: Umweltqualitätsnormen für Tetrachlormethan**

<b>Luft</b>		<b>Wasser</b>		<b>Boden</b>
Höchstzulässiges Risiko ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Sollwert ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Höchstzulässiges Risiko ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Sollwert ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Sollwert ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
60	1	1100	11	0,4

Emissionen von Tetrachlormethan finden besonders in Luft statt und stammen hauptsächlich von der Zielgruppe ‘Industrie’, siehe Tabelle A1.5.

**Tabelle A1.5: Emission von Tetrachlormethan in Luft im Zeitraum 1990-2004 in den Niederlanden in t pro Jahr**

Zielgruppe	1990	2001	2002	2003	2004
Industrie	307	12	5,6	2,8	3,1
Handel, Diensten und sonstige	6				
Insgesamt	313	12	5,6	2,8	3,1

## A1.8 Umweltpolitik bezüglich Benzol

### *Politik*

Benzol ist ein flüchtiger organischer Stoff, auf der die in Abschnitt A1.1 genannte Politik zutrifft. In europäischem Zusammenhang werden an die Zusammensetzung von Treibstoffen immer striktere Anforderungen gestellt (unter anderem für den Gehalt an Aromaten und den Ausstoß dieser Stoffe). Diese Anforderungen sind enthalten in der Europäischen Emissionsreglementierung für neue leichte Fahrzeuge (Personenkraftwagen und leichte Betriebsfahrzeuge), die in der Richtlinie 70/220/EWG festgelegt sind.

Auf Grund der EU-Luft-Rahmenrichtlinie trat im November 2000 eine Tochterrichtlinie (2000/69/EG) mit einem Grenzwert von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für Benzol als Jahresdurchschnitt für das Zieljahr 2010 in Kraft.

Auf Grund von Richtlinie 82/806/EWG dürfen Spielwaren oder Teile von Spielwaren nicht in den EU-Mitgliedstaaten vermarktet werden, wenn die Konzentration des freien Benzols einen Wert von 5 mg/kg übersteigt. Richtlinie 89/677/EWG fügt dem hinzu, dass Benzol nicht in einer Konzentration von oder höher als 0,1 Gewichtsprozenten in vermarkteten Stoffen und Präparaten zugelassen ist, mit Ausnahme von Treibstoffen und Abfallstoffen, wie auch von Stoffen und Präparaten, die für den Einsatz in industriellen Verfahren bestimmt sind, wobei eine eventuelle Benzolemission die in der bestehenden Gesetzgebung vorgesehenen Werte nicht übersteigen darf.

Die Anforderungen für Benzol in Spielwaren aus Richtlinie 82/806/EWG sind im Warengesetzbeschluss Spielwaren aufgenommen worden. Die Bestimmungen für Benzol aus Richtlinie 89/677 sind mittels einer Änderung des ‘Besluit implementatie EG-stoffenrichtlijn Wms’ (Beschluss über die Umsetzung der EG-Stoffrichtlinie) (jetzt: ‘Besluit implementatie EG-verbodsrichtlijn Wms’ - Beschluss über die Umsetzung der EG-Verbotsrichtlinie) in niederländisches Recht umgesetzt worden. Letztere Umsetzung hat nicht rechtzeitig stattgefunden, unter anderem als Folge von Ungewissheit über die richtige Auslegung einer der Bestimmungen der Richtlinie.

Benzol ist in Anlage I zur Richtlinie 67/548/EWG über die Einteilung, Verpackung und Merkmale gefährlicher Stoffe aufgeführt. Benzol unterliegt auch der Wasser-Rahmenrichtlinie (2000/60/EG), wobei Forderungen an die höchstzulässigen Konzentrationen in Oberflächenwasser und Bodensatz gestellt werden.

Auf nationaler Ebene wurden im KWS-2000-Projekt Vereinbarungen über eine Emissionsbegrenzung in der Erdölkette (Lagerung und Umschlag von Erdöl und Treibstoffen) und in der graphischen Industrie (Begrenzung des Einsatzes von Aromaten) gemacht.

#### *Normen und Emissionen*

Die Umweltqualitätsnormen für Benzol sind in Tabelle A1.6. aufgeführt.

**Tabelle A1.6: Umweltqualitätsnormen für Benzol**

<b>Luft</b>		<b>Wasser</b>		<b>Boden</b>
Höchstzulässiges Risiko ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Sollwert ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Höchstzulässiges Risiko (mg/l)	Sollwert (mg/l)	Sollwert (mg/kg)
30	1	240	2	0,01

Für die meisten Emissionen sind die Zielgruppen ‘Verkehr & Transport’, ‘Industrie’, ‘Verbraucher’ und ‘Handel, Dienste & sonstige’ verantwortlich (siehe Tabelle A1.7).

**Tabelle A1.7: Emission von Benzol in Luft im Zeitraum 1990-2004 in den Niederlanden in t pro Jahr**

Zielgruppenbezeichnung	1990	2001	2002	2003	2004
Verkehr & Transport	5.830	2.384	2.221	2.116	1.956
Verbraucher	703	540	527	514	513
Handel, Dienste & sonstige	605	81	94	97	156
Industrie	940	137	126	135	148
Seeschifffahrt	64	75	77	80	80
Energiesektor	39	49	21	28	50
Landwirtschaft	44	38	38	38	38
Raffinerien	203	19	20	18	33
Müllentsorgungsunternehmen	11	11	7	6	9
Baugewerbe	2	1	2	2	1
Wasserwerke	0	0	0	0	0
<b>Insgesamt</b>	<b>8.442</b>	<b>3.336</b>	<b>3.133</b>	<b>3.034</b>	<b>2.983</b>

## A1.9 Umweltpolitik bezüglich Toluol

### *Politik*

Toluol ist ein flüchtiger organischer Stoff, für den die in Abschnitt A1.1 genannte Politik gilt.

Toluol wird in Anlage I zur Richtlinie 67/548/EWG hinsichtlich Einteilung, Verpackung und Merkmale gefährlicher Stoffe erwähnt. Sowohl national als auch international gibt es den Wunsch, die Emissionen zu beschränken, und es werden dafür auch Investitionen getätigt; eine spezifische Politik in diesem Sinne gibt es jedoch nicht.

### *Normen und Emissionen*

Die Umweltqualitätsnormen für Toluol sind in Tabelle A1.8. aufgeführt

**Tabelle A1.8: Umweltqualitätsnormen für Toluol**

Luft		Wasser		Boden
Höchstzulässiges Risiko ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Sollwert ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Höchstzulässiges Risiko ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Sollwert ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	Sollwert (mg/kg)
300	3	730	7	0,01

Die Gesamtemission von Toluol für 2004 belief sich auf fast 8.000 t, wovon 55% von der Zielgruppe ‘Verkehr & Transport’ ausgestoßen wurden, siehe Tabelle A.1.9.

**Tabelle A1.9: Emission von Toluol in Luft im Zeitraum 1990-2004 in den Niederlanden in t pro Jahr**

<b>Zielgruppenbezeichnung</b>	<b>1990</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
Verkehr & Transport	14.565	5.503	5.026	4.736	4.325
Industrie	18.436	2.100	2.619	1.493	1.696
Verbraucher	1.374	602	597	543	568
Handel, Dienste & sonstige	2.913	486	506	471	485
Baugewerbe	1.482	462	453	369	332
Müllentsorgungsunternehmen	189	119	112	105	101
Seeschifffahrt	47	55	56	58	58
Energiesektor	108	39	45	65	47
Landwirtschaft	44	38	38	37	37
Raffinerien	1.330	355	151	240	20
Wasserwerke	0	0	0	0	0
<b>Insgesamt</b>	<b>40.488</b>	<b>9.759</b>	<b>9.605</b>	<b>8.118</b>	<b>7.857</b>

## A1.10 Xylol

### *Politik*

Die Isomeren von Xylol sind flüchtige organische Stoffe, für die die in Abschnitt A1.1 erwähnte Politik zutrifft.

### *Normen und Emissionen*

Für Xylole liegen keine spezifischen Umweltqualitätsnormen vor.

Die wichtigsten Emissionsquellen sind die Zielgruppen ‘Baugewerbe’ und ‘Verkehr & Transport’, siehe Tabelle A1.10.

**Tabelle A1.10: Emission von Xylolen in Luft im Zeitraum 1990-2004 in den Niederlanden in t pro Jahr**

<b>Zielgruppenbezeichnung</b>	<b>1990</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
Verkehr & Transport	9.409	3.753	3.490	3.300	3.027
Baugewerbe	4.252	1.506	1.469	1.132	1.001
Verbraucher	3.045	881	795	568	695
Handel, Dienste & sonstige	2.065	440	489	497	499
Übrige Industrie	3.188	269	386	273	407
Chemische Industrie	534	111	117	90	106
Seeschifffahrt	64	75	77	80	80
Müllentsorgungsunternehmen	0	0	0	0	4
Energiesektor	2	0	1	0	0
Landwirtschaft	0	0	0	0	0
Raffinerien	2	0	0	0	0
<b>Insgesamt</b>	<b>22.562</b>	<b>7.035</b>	<b>6.823</b>	<b>5.940</b>	<b>5.817</b>

## A1.11 Der Einsatz von Mitteln für Begasungszwecke

Begasungsmittel können sowohl für die Desinfektion von Transporten als auch für die Desinfektion von Lagerräumen für Nahrungsmittel und/oder Waren eingesetzt werden. Die Freisetzung dieser Mittel wird in der Emissionsregistrierung als Emission in Luft in der Emissionsregistrierung eingetragen. In der Emissionsregistrierung werden die Emissionen dieser Stoffe aus Speichern und Lagerhäusern erfasst. Diese Emissionen beziehen sich nicht auf Begasungen, sondern wahrscheinlich auf die Lagerung dieser Chemikalien bei Lagerhausgesellschaften und Umschlagunternehmen. Dies dürfte auch für die Emissionen von 1,2-Dichlorethan und Tetrachlormethan zutreffen, welche bekannterweise kombiniert für die Desinfektion von Nahrungsmitteln (wie Getreide und Nüsse) benutzt werden.

Für die Desinfektion von Transporten werden in der Emissionsregistrierung nur Methylbromid-Emissionen berücksichtigt. Emissionen von Phosphin für Entseuchungszwecke werden nicht in der Emissionsregistrierung aufgezeichnet. Ebenso wenig enthält die Emissionsregistrierung rezente Emissionsdaten aus anderen Quellen für Phosphin. Nur für Methylbromid werden die Emissionen für die Desinfektion von Transporten eingetragen. 1990 belief die emittierte Menge Methylbromid etwa 65.000 kg. 2004 hatte diese Menge bis auf 4.500 kg abgenommen.

**Tabelle A1.11: Emissionen von Stoffen an Hand der Emissionsregistrierung für die Zielgruppe, wo die Begasungen ausgeführt werden (kg pro Jahr)**

Stoff	Speicher und Lagerhäuser (SBI 63.1)		Desinfektion von Transporten		
	Jahr	1990	2004	1990	2004
Benzol		400.630	74.988		
Methylbromid				64.470	4.500
1,2-Dichlorethan		17.816			
Formaldehyd		0,1			
Tetrachlormethan		5.879			
Toluol		1.576.923			
Xylole		21.011			



## Anlage 2 Toxikologische Profile

### A2.1 Toxikologische Daten für Methylbromid

Methylbromid ist ausführlich in zahlreichen Studien auf die akute, subakute und (semi)chronische Toxizität untersucht worden. Auch liegen Angaben über Genotoxizität, Karzinogenität, Fortpflanzungstoxytät und Teratogenität vor. Beurteilungen dieser Angaben wurden vom RIVM (1987) und von ATSDR (1992) und neulich von OEHHA (1999) und US-EPA/AEGL (2004) vorgenommen. Ziel der beiden letzteren Beurteilungen war es, daraus akute Grenzwerte für Luft herzuleiten. Zurzeit läuft im europäischen Rahmen eine ausführliche Auswertung für den Stoff als Schädlingsbekämpfungsmittel (Begasungsmittel).

Für Methylbromid wurden bei Ratten und Mäusen inhalative LC<sub>50</sub>-Werte von 300 bis 480 ppm (bei 4- oder 8-stündiger Exposition) (1.185 bis 1.896 mg/m<sup>3</sup>) aufgezeichnet. Aus der akuten Toxizitätsforschung geht eine sehr rasch ansteigende letale Dosis-Effekt-Kurve hervor, was bedeutet, dass es einen scharfen Übergang gibt von Konzentrationen ohne Wirkung nach Konzentrationen, die eine 100%ige Letalität verursachen. Die wichtigsten Symptome bei Versuchstieren sind neurologisch. Daneben verursacht der Stoff auch Beschädigungen der Atemwege, besonders der olfaktorischen Schleimhaut in der Nase.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Vergiftungsfällen mit Methylbromid beschrieben. Es handelt sich dabei um unabsichtliches Einatmen hoher Methylbromid-Konzentrationen durch Arbeitnehmer oder Umwohner von Unternehmen, wo mit dem Stoff gearbeitet wurde (nach den heutigen Einsichten handelt es sich hier um unsachgemäßen Gebrauch). In großen Zügen stellen diese Daten die Dosis-Effekt-Beziehung für Methylbromid beim Menschen dar. Beim Menschen hat es bei Konzentrationen von 33.000 mg/m<sup>3</sup> und höher (Expositionsduer unbekannt) Fälle mit tödlichem Ausgang gegeben. Bei diesen fatalen Intoxikationen tritt Gewebebeschädigung im Gehirn auf. Andere Vergiftungserscheinungen können sich bereits bei viel niedrigeren Konzentrationen ergeben. Beim Menschen sind ab einer Konzentration von 390 mg/m<sup>3</sup> Symptome gemeldet worden. Die wichtigsten toxischen Effekte betreffen dann das Nervensystem (Betäubungsscheinungen, Tremore, epileptische Anfälle, Koordinationsstörungen), die Lunge (Reizung, Ödem, Entzündung) und die Nieren. Auch Augen- und Nasenreizzungen und Beeinträchtigung des Sehvermögens kommen vor. Die Symptome können verzögert auftreten: erst nach einigen beschwerdefreien Stunden zeigen sich die schädlichen Folgen einer Exposition. Für Letalität als toxikologischen Endpunkt hat die US-EPA/AEGL (2004) einen Schwellenwert von 300 ppm (1.185 mg/m<sup>3</sup>) als Schutzwert für die ganze Humanpopulation bei einer 1-stündigen Exposition hergeleitet (AEGL-3-Wert). In derselben Beurteilung wurde eine 1-Stunden-Schwelle zum Schutz gegen schwerwiegende Nervensystemeffekte (AEGL-2) von 210 ppm (817 mg/m<sup>3</sup>) vorgeschlagen, die auf einem NOAEL von 200 ppm für Neurotoxizität bei Ratten und Mäusen in einer einmaligen 4-stündigen Exposition basiert.

Neurotoxizität ist der empfindlichste Effekt bei akuter Inhalation. Der geltende MTR-Stundendurchschnitt von 10 mg/m<sup>3</sup>, wie vom Umweltministerium (VROM) benutzt, basiert auf einem Marginal-Effekt-Niveau für neurologische Effekte von 70 mg/m<sup>3</sup> in einem vierwöchigen Inhalations-Experiment mit Ratten, wie in RIVM (1987) beschrieben. In der rezenten Beurteilung durch das OEHHA (1999) wurde ein LOAEL für neurologische Effekte (Anorexia, Übelkeit, Kopfschmerzen) von 35 ppm aus einer arbeitstoxikologischen Studie beim Menschen in der Ableitung eines 1-Stunden-Grenzwertes von 3,9 mg/m<sup>3</sup> benutzt.

Die semichronische inhalative Toxizität von Methylbromid wurde vom RIVM für den früheren Zwischenbericht für Methylbromid beurteilt (Knol-de Vos, 2005a). Nach den verfügbaren Forschungsergebnissen sind zwei Effekte am empfindlichsten: Beschädigung der Nasenschleimhaut, ein lokaler Effekt, und Neurotoxizität, ein systemischer Effekt. Auf Grund eines NOAEL für beide Effekte von 233 mg/m<sup>3</sup> aus einer 13-wöchigen Studie an Ratten ergab sich ein semichronischer humaner Grenzwert von 0,3 mg/m<sup>3</sup>.

Die verfügbaren Forschungsergebnisse zeigen keine karzinogene Wirkung für Methylbromid. Daten über die Genotoxizität deuten wohl auf ein mögliches Risiko (RIVM, 1987, US-EPA/AEGL, 2004).

Forschung nach der inhalativen chronischen Toxizität ergab einen kritischen Effekt auf die Nasenschleimhaut. Die niedrigste Prüfkonzentration von 11,7 mg/m<sup>3</sup> war das Marginal-Effekt-Niveau. Auf dieser Grundlage hat das RIVM (1987) einen chronischen Grenzwert von 0,1 mg/m<sup>3</sup> vorgeschlagen. Dieser Wert wurde vom Umweltministerium (VROM) als jahresdurchschnittliches MTR festgelegt.

Für Methylbromid gilt ein MAK-Wert von 1 mg/m<sup>3</sup>. Dieser Wert wurde aus einem chronischen NOAEL von 11,7 mg/m<sup>3</sup> hergeleitet. Dies ist dasselbe NOAEL, auf dem das jahresdurchschnittliche MTR von 0,1 mg/m<sup>3</sup> basiert.

Forschung nach der oralen Toxizität (semichronisch, chronisch) ergab Hyperplasie im Vormagen als kritischen Effekt. Dazu ist ein semichronisches NOAEL von 1,4 mg/kg KG/Tag verfügbar. Auf dieser Grundlage hat das RIVM einen semichronischen Grenzwert von 0,014 mg/kg KG/Tag vorgeschlagen (RIVM, 2005).

Für den dermalen Pfad liegen keine Versuchstierdaten vor. Humane Daten deuten darauf hin, dass ein akzidenteller dermaler Kontakt mit sehr hohen Konzentrationen Hautreizung verursachen kann, besonders an Stellen, wo Schweiß vorhanden ist (Achseln, Leistenbeuge, Genitalien, unter dem Hosenbund). Weitere Daten liegen nicht vor.

## Literatur

ATSDR (1992) Toxicological profile for Bromomethane.

OEHHA (1999) Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants - Methyl Bromid. (befragt am 26.09.2007).

RIVM (1987) Samenvatting humaan-toxiologie (Zusammenfassung Humantoxikologie): Methylbromide. Vom Toxikologie-Beratungsgremium am 9. Januar 1987 akkordiert.

RIVM (2005) Blootstellingsschatting en risico-evaluatie methylbromide en broom in foelie (Expositionseinschätzung und Risikoevaluierung für Methylbromid und Brom in Muskatblüten. RIVM-SIR-Beratungsbericht 25.05.2005.

US-EPA/AEGL (2004) Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs) for methyl bromide (CAS reg. no. 74-83-9). NAC/Draft 1: 03/2004.

VROM (1999) Stoffen en Normen – Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid (Stoffe und Normen – Übersicht über wichtige Stoffe und Normen in der Umweltpolitik). Generaldirektorat Umweltschutz des Ministeriums für Wohnungswesen, Raumordnung und Umweltschutz (VROM).

## A2.2 Toxikologische Daten für Phosphin

Die Toxikologie von Phosphin ist in zahlreichen Studien erforscht worden. Beurteilungen der Ergebnisse wurden von RIVM (1987, 1996), US-EPA (1995) und US-EPA/AEGL (2007) ausgeführt. Phosphin (Synonym: Phosphorwasserstoff) ist ein Gas mit einer kräftigen respiratorischen toxischen Wirkung. Mit diesem Stoff ist keine Forschung nach der oralen Toxizität ausgeführt worden.

Phosphin ist primär ein Stoffwechselgift: Es wirkt auf wichtige Enzyme in der Zellatmung ein, was ein inneres Ersticken bewirkt. Außerdem kann bei Einatmung ein örtlicher Effekt auf die Atemwege erwartet werden.

Die akute Toxizität von Phosphin ist verhältnismäßig ausführlich in Tierversuchen untersucht worden. Die 4-Stunden-LC<sub>50</sub> für Ratten beträgt 15,5 mg/m<sup>3</sup>. In einer Reihe von Experimenten aus den sechziger Jahren wurde an mehreren Versuchstierarten der Zusammenhang zwischen Letalität und Expositionsdauer (Dosis-Effekt-Beziehung) untersucht. Bei Konzentrationen über 7 mg/m<sup>3</sup> stellte es sich heraus, dass die letale Konzentration bei einer Verlängerung der Expositionsdauer linear abnahm. Bei Konzentrationen unter 7 mg/m<sup>3</sup> ergab sich jedoch keine tödliche Wirkung, wie lange die Exposition auch dauerte. Die Symptome bei letalen Konzentrationen sind: Abnahme des Blutdrucks und Kollaps. Bei etwas niedrigeren Konzentrationen tritt Lungenödem auf, das auch letal sein kann. Ansonsten können sich bei akuten Intoxikationen ernsthafte Abweichungen im Gehirn, im Herz, in der Leber und in den Nieren ergeben. Für Letalität als toxikologischen Endpunkt leitet die US-EPA/AEGL (2007) eine Grenze von 5,1 mg/m<sup>3</sup> ab als Schutzwert für die Humanpopulation bei einer 1-stündigen Exposition (AEGL-3-Wert) ab.

Die verfügbaren Daten über die toxischen Effekte beim Menschen umfassen Fallstudien von Vergiftungen und einige arbeitstoxikologische Studien. Nicht genau bekannt ist, bei welchen Konzentrationen (und Expositionszeiten) sich die ersten akuten Symptome beim Menschen ergeben werden. Meldungen über Vergiftungsfälle beim Menschen, nachdem Phosphin als Lagerschutz eingesetzt worden war, deuten darauf hin, dass bereits niedrige Konzentrationen (1,1 bis 1,4 mg/m<sup>3</sup>) akute Atmungsprobleme bewirken können. Die Zuverlässigkeit dieser Angaben ist jedoch beschränkt. 1994 wurden in einer arbeitstoxikologischen Forschung bei Arbeitnehmern, die schon viele Jahre mit Phosphin arbeiteten, bei Konzentrationen bis 3,3 mg/m<sup>3</sup>/Stunde (Exposition während 8 Stunden/Tag) keine Gesundheitseffekte festgestellt. Für akute Phosphin-Expositionen mit einer Dauer von höchstens 24 Stunden hat das RIVM (1996) für die allgemeine Bevölkerung einen Grenzwert von 0,02 mg/m<sup>3</sup> hergeleitet. Dieser Wert basiert auf dem NOAEL von 3,3 mg/m<sup>3</sup>/Stunde aus obiger Forschung unter Arbeitnehmern. Dieses NOAEL, umgerechnet nach einer kontinuierlichen Exposition, entsprach einem Wert von 0,2 mg/m<sup>3</sup>. Anschließend wurde diese Konzentration für den Schutz empfindlicher Gruppen in der Bevölkerung durch einen Faktor 10 dividiert.

Die verfügbaren Daten über die Toxizität von Phosphin deuten darauf, dass die akute Toxizität hier der kritische Faktor ist. Sofern bei wiederholter Verabreichung toxische Effekte gefunden wurden, lassen diese sich auf den auch für die akute toxische Wirkung verantwortlichen Mechanismus zurückführen. In einem 13-wöchigen Versuch mit Mäusen (Verabreichung: 6 Stunden/Tag, 5 Tage/Woche) war Wachstumsverzögerung bei 6,3 mg/m<sup>3</sup> (der höchsten Prüfkonzentration) der einzige Effekt, während es bei 1,4 mg/m<sup>3</sup> keine Abweichungen gab. Diese Wachstumsverzögerung ist wahrscheinlich der Wirkung als Zellgift zuzuschreiben. In einem subchronischen Experiment mit Ratten mit Prüfkonzentrationen bis 4,2 mg/m<sup>3</sup> (Verabreichung: 6 Stunden/Tag, 5 Tage/Woche während 13 Wochen) war überhaupt keine nachteilige Wirkung wahrnehmbar. In einem chronischen Experiment mit Ratten, auch mit 4,2 mg/m<sup>3</sup> als höchste Prüfkonzentration (Verabreichung: 6 Stunden/Tag, 5 Tage/Woche während 2 Jahre), wurden ebenfalls keine nachteiligen Wirkungen beobachtet. In Sonderversuchen an Ratten nach den Effekten auf die Entwicklung von Fetusen waren nur bei der höchsten Prüfkonzentration von

10,4 mg/m<sup>3</sup> Effekte wahrnehmbar (Letalität unter Muttertieren und Resorption von Embryonen) während eine Dosis von 7,0 mg/m<sup>3</sup> und weniger keine schädlichen Effekte ergaben. Die ausgeführte Genotoxizitätsforschung an Versuchstieren (*in vivo*) deutet nicht auf eine toxische Wirkung auf das Erbmaterial hin. Zum Schluss ergaben sich in Sonderforschung nach Effekten auf das Nervensystem (13-wöchige Studie mit Ratten) keine Effekte bei Konzentrationen bis 4,2 mg/m<sup>3</sup> (höchste Prüfkonzentration).

Für Phosphin-Expositionen während höchstens zwei Wochen hat das RIVM für die allgemeine Bevölkerung einen Grenzwert von 0,017 mg/m<sup>3</sup> hergeleitet. Dieser Wert basiert auf einem NOAEL aus einem kurzlaufenden Tierversuch (Teratogenitätsforschung an Ratten). Dieses NOAEL belief sich auf 7 mg/m<sup>3</sup>. Bei einer Umrechnung nach 24 Stunden, 7 Tage/Woche, entspricht dieses NOAEL einem Wert von 1,7 mg/m<sup>3</sup>. Dann wird diese Konzentration durch einen Faktor 100 dividiert (10 für die Hochrechnung von Versuchstier zum Menschen und 10 für den Schutz empfindlicher Gruppen in der Bevölkerung).

Für die chronische (bis lebenslängliche) Phosphin-Expositionen hat das RIVM einen Grenzwert für die allgemeine Bevölkerung von 0,00025 mg/m<sup>3</sup> festgestellt, der auf einem NOAEL von 1,4 mg/m<sup>3</sup> aus dem (obengenannten) 13-wöchigen Experiment mit Mäusen basiert. Bei der Umrechnung nach einer kontinuierlichen Exposition entspricht dieses NOAEL einem Wert von 0,25 mg/m<sup>3</sup>. Diese Konzentration wird anschließend durch einen Faktor 1000 dividiert (10 für die Hochrechnung von Versuchstier zum Menschen, 10 für den Schutz empfindlicher Gruppen in der Bevölkerung und 10 für die beschränkte Dauer der Forschung). Als dieser Grenzwert hergeleitet wurde, war das Ergebnis der Forschung nach der chronischen Toxizität bei Ratten noch nicht bekannt. Das NOAEL aus letzterer Forschung ergibt eine bessere Grundlage für die Herleitung eines chronischen Grenzwerts und würde einen höheren Grenzwert von 0,0075 mg/m<sup>3</sup> bewirken.

Der MAK-Wert für Phosphin beträgt 0,4 mg/m<sup>3</sup> (8-Stunden-Durchschnitt) mit dazugehörigem 15-minütigem Spitzenwert von 1,5 mg/m<sup>3</sup>. Dieser Wert basiert auf dem geschätzten Niveau ohne Effekte für die akute Toxizität bei Versuchstieren.

## Literatur

RIVM (1987) Samenvatting van de toxicologische gegevens voor fosfine (Zusammenfassung der toxikologischen Daten für Phosphin) RIVM/CSR TOXBANK-Zusammenfassung vom 9. Januar 1987.

RIVM (1996) Containerontsmettingen met fosfine - Afleiding van inhalatoire grenswaarden (Containerentseuchungen mit Phosphin – Herleitung inhalativer Grenzwerte), Ad-hoc-Empfehlung RIVM/CSR, April 1996.

US-EPA (1995) IRIS-file voor phosphine. Derivation of RfC, letzte Revision 07/01/95.

US-EPA (1999) Pesticide Fact Sheet – Phosphine. Date Issued: December 1999. US-EPA Office of Pesticide Programs. Dokument verfügbar über <http://www.epa.gov/pesticides/>

US-EPA/AEGL (2007) Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs) for phosphine (CAS reg. no. 7803-51-2).

WGD (1984) Werkgroep van deskundigen van de Nationale MAC-Commissie (Expertengruppe der nationalen MAK-Kommission). Bericht über den Grenzwert für Phosphine. Bericht-Nr. 1/80.

## A2.3 Toxikologische Daten für 1,2-Dichlorethan

Die Toxizität von 1,2-Dichlorethan (Äthylendichlorid) wurde in mehreren Forschungsprojekten an Versuchstieren untersucht, vornehmlich mit Inhalation als Verabreichungspfad. Angaben für die humane Toxizität sind verhältnismäßig knapp. Toxikologische Auswertungen sind vom Gezondheidsraad (Gesundheitsrat) (1997), von WHO (1998), IARC (1999), WHO (2000), RIVM (2001) und ATSDR (2001) ausgeführt worden.

Zielorgane bei akuter Einatmung sehr hoher Konzentrationen sind das Nervensystem, die Leber und die Nieren. Bei Versuchstieren wurden LC<sub>50</sub>-Werte von  $\geq 1060 \text{ mg/m}^3$  (bei 6- oder 7-stündiger Exposition) gefunden. Nach Einatmung subletaler Konzentrationen während sechs Tage (7 Stunden/Tag) ergaben sich bei Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Hunden und Schweinen Degeneration und Nekrose in Leber und Nieren, kombiniert mit Blutungen in Lunge und Nebennieren (WHO, 1998, 2000). Für 1,2-Dichlorethan ist für den Endpunkt Letalität ein niederländischer Interventionswert für Kalamitäten von 2000 mg/m<sup>3</sup> (1-Stunden-Exposition) hergeleitet worden (VROM, 2005).

Aus den verfügbaren Inhalationsdaten wird nicht ganz deutlich, welcher Effekt bei akuter Einatmung am empfindlichsten ist. In der niederländischen Beurteilung, um Interventionswerte für Kalamitäten herleiten zu können, wurde ein Grenzwert (Informationsrichtwert) von 200 mg/m<sup>3</sup> vorgeschlagen, der auf Geruch basiert (1-stündige Exposition) (VROM, 2005).

In kurzlaufenden Inhalationsversuchen an Ratten, Mäusen und Meerschweinchen ergaben sich ab 730 mg/m<sup>3</sup> Effekte auf Leber und Nieren. In diesen Versuchen wurden bei einer Konzentration von 430 mg/m<sup>3</sup> keine schädlichen Effekte mehr beobachtet. In einem beschränkten Inhalationsexperiment an Ratten über ein bis eineinhalb Jahre ergaben sich Änderungen, die bei einer Konzentration von 602 mg/m<sup>3</sup> auf Lebertoxizität schließen ließen (kein Effekt bei 202 mg/m<sup>3</sup>). Generell, so stellte die WHO (2000) fest, deuten diese Untersuchungen auf ein NOAEL von 400 mg/m<sup>3</sup> und ein LOAEL für Lebereffekte von 700 mg/m<sup>3</sup>. Auf Grund dieses LOAEL kam die WHO (2000) auf einen Grenzwert für Luft von 700 µg/m<sup>3</sup>. Die ATSDR (2001) hat auf Grund eines NOAEL für Lebereffekte von 250 mg/m<sup>3</sup> aus einer beschränkten 2-jährigen Untersuchung an Ratten (nur eine Prüfkonzentration) einen chronischen Grenzwert für Luft von 3000 µg/m<sup>3</sup> aufgestellt.

Die Beurteilung von Karzinogenitätsdaten für 1,2-Dichlorethan durch IARC (1999) hat zu einer Einteilung in Gruppe 2B (mögliche Karzinogenität für den Menschen) geführt. Orale Versuche an Ratten und Mäusen haben erhöhte Tumoraufkommen gezeigt, unter anderem im Vormagen, in der Lunge, in der Leber und in den Lymphknoten. In vorhandenen Inhalationsstudien waren Beschränkungen gemeldet. Genotoxizitätsdaten deuten auf Aktivität *in vitro* und auch *in vivo* hin. Wie unter anderem der Gezondheidsraad (1997) und das RIVM (2001) bemerken, ist 1,2-Dichloräthaan als ein genotoxisch wirkendes Karzinogen zu betrachten. Diese beiden Stellen haben auf Grund des oralen Experiments an Ratten quantitative Krebsrisikoschätzungen für Luft aufgestellt. Das RIVM (2001) hat in dieser Weise eine risikospezifische Konzentration für 1:10.000 (MTR) von 48 µg/m<sup>3</sup> auf Grund einer lebenslänglichen Exposition aufgestellt.

In oralen Versuchen stellte die Lebertoxizität der kritische Effekt dar. Semichronische Experimente ergaben erhöhte Lebergewichte bei Konzentrationen von  $\geq 49\text{--}82 \text{ mg/kg KG/Tag}$  (WHO, 1998). Das RIVM (2001) hat für den oralen Pfad auf Grund einer oralen Forschung mit Ratten eine risikospezifische Dosis für 1:10.000 (MTR) von 14 µg/kg KG/Tag berechnet.

Der MAK-Wert für 1,2-Dichlorethan beträgt 7 mg/m<sup>3</sup> (8-Stunden-Durchschnitt). Dieser Wert basiert auf einer quantitativen Krebsrisikoeinschätzung auf Grund eines oralen Experiments mit Ratten (Gezondheidsraad, 1997).

Für den dermalen Pfad liegen keine brauchbaren Toxizitätsangaben vor.

#### Literatur

ATSDR (2001) Toxicological profile for 1,2-dichloroethane. September 2001.

Gezondheidsraad (1997) 1,2-Dichloroethane: Health-based calculated occupational cancer risk values. Report of the Dutch Expert Committee on Occupational Standards, Bericht Nr. 1997/01 WGD, Rijswijk, Niederlande.

IARC (1999) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans – Vol. 71.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025

VROM (2005) Interventiewaarden Gevaarlijke Stoffen (Interventionswerte für gefährliche Stoffe – 2006. VROM Stafafdeling Crisismanagement.

WHO (1998) 1,2-Dichloroethane. WHO/IPCS, CICAD Nr. 1.

WHO (2000) Air Quality Guidelines for Europe – Second edition.

[http://www.euro.who.int/document/aiq/5\\_6dichloroethane.pdf](http://www.euro.who.int/document/aiq/5_6dichloroethane.pdf) (befragt am 09.10.2007).

## A2.4 Toxikologische Daten für Chlorpirrin

Die Toxizität von Chlorpirrin wurde in mehreren Tierexperimenten untersucht. Anekdotische Daten über die humane Toxizität liegen vor, weil dieses stark reizende Gas als Kampfgas im Ersten Weltkrieg eingesetzt worden war. Toxikologische Evaluierungen sind von OEHHA (1999, 2001), ERPG (1999) und WHO (2003) ausgeführt worden.

Chlorpirrin ist ein flüchtiger Stoff, der bei Einatmung stark reizend auf Augen, Nase, Hals und Atemwege wirkt. Auffallend ist die tränende Wirkung. Einatmung von Chlorpirrin kann weiter auch Übelkeit und Erbrechen verursachen. Lungenschäden ergeben sich besonders in den mittelgroßen und kleinen Bronchien; Lungenödem ist meistens die Todesursache. Eine Exposition kann auch zu einer inhalativen Sensibilisierung führen. Für Ratten und Mäuse sind LC<sub>50</sub>-Werte von 96 beziehungsweise 66 mg/m<sup>3</sup> bekannt. Zur tödlichen Wirkung hat ERPG (1999) eine 1-Stunden-Schwelle von 10 mg/m<sup>3</sup> hergeleitet. Einatmung dieser Konzentration würde, wie erwartet eine sehr ernsthafte Reizung verursachen, jedoch nicht zum Tode führen (ERPG, 1999).

Zur tränenden Wirkung von Chlorpirrin wird eine Schwelle von 2 mg/m<sup>3</sup> (10-minütige Exposition) geschätzt. Auf Grund davon wurde bei der niederländischen Herleitung ein Interventionswert für Chlorpirrin (VRW) eingeschätzt, dass der Augenreiz bei einem Niveau von 200 µg/m<sup>3</sup> (1-stündige Exposition) minimal sein würde (GGD, 2000). Auf Grund derselben geschätzten Schwelle von

2 mg/m<sup>3</sup> schlägt ERPG (1999) für ernsthafte Augenreizung in der Humanpopulation eine 1-Stunden-Schwelle von 2 mg/m<sup>3</sup> vor.

An Ratten und Mäusen wurde die (semi-)chronische Inhalationstoxikologie von Chlorpikrin untersucht. Dort war die Reizung der Atemwege mit einem NOAEL von 0,67 mg/m<sup>3</sup> (LOAEL: 3,4 mg/m<sup>3</sup>) der empfindlichste Effekt, bei sowohl Ratten als Mäusen. In den chronischen Experimenten wurden keine Hinweise auf eine karzinogene Wirkung gefunden. Aus diesen Studien hat OEHHA (2001) einen chronischen Grenzwert für Luft von 0,4 µg/m<sup>3</sup> hergeleitet (OEHHA, 2001). Für Chlorpikrin wurden kein MTR festgestellt.

Für den dermalen Pfad liegen keine Daten vor.

Für Chlorpikrin galt bisher ein MAK-Wert von 700 µg/m<sup>3</sup> (Untermauerung ACGIH). Ab 1.1.2007 gilt dieser Wert jedoch nicht mehr.

### Literatur

ERPG (1999) Emergency Response Planning Guidelines – Chloropicrin. Document revised 1999. AIHA Press 1999.

GGD (2000) Beknopte stofdocumenten interventiewaarden gevaarlijke stoffen: chloorpicrine (Kurze Stoffdokumente Interventionswerte gefährliche Stoffe: Chlorpikrin) (Version 2000, S. 84). GGD Rotterdam.

OEHHA (1999) Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants, March 1999: Chloropicrin (*trichloronitromethane; nitrochloroform; nitrochloromethane*), CAS Registry Nr: 76-06-2.

OEHHA (2001) Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels, Batch 2B, December 2001: Chloropicrin (*trichloronitromethane; nitrochloroform; nitrochloromethane*) CAS Registry Nr: 76-06-2.

WHO (2003) Chloropicrin in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/52.

## A2.5 Toxikologische Daten für Benzol

Die toxikologischen Eigenschaften von Benzol wurden in zahlreichen Studien untersucht. Die vielen Ergebnisse wurden von OEHHA (1999), RIVM (2001), US-EPA (2003), US-EPA/AEGL (2003) und ATSDR (2005) ausgewertet.

Der kritische Effekt bei akuter Einatmung von Benzol ist die Neurotoxizität. Reizung von Augen und Schleimhaut ergibt sich erst bei höheren Konzentrationen. Für Benzol sind LC<sub>50</sub>-Werte von ≥ 31.000 mg/m<sup>3</sup> bekannt (4- bis 6-stündige Exposition). Dies deutet auf eine verhältnismäßig geringe akute inhalative Toxizität für diesen Stoff. Für Letalität als Endpunkt hat US-EPA/AEGL (2003) eine 1-Stunden-Schwelle von 12990 mg/m<sup>3</sup> als Schutzwert für die Humanpopulation aufgestellt (AEGL-3 Wert). Zu schwerwiegender Neurotoxizität (AEGL-2) hat dieselbe Organisation eine 1-Stunden-Schwelle von 2590 mg/m<sup>3</sup> geschätzt, basiert auf der Abwesenheit einer ernsthaften Depression des Nervensystems bei 12960 mg/m<sup>3</sup> von Versuchstieren bei einer 4-stündigen Exposition.

Benzol ist wegen der toxischen Wirkung auf das Blutbildungssystem des Körpers bekannt. Dieser Effekt kann sich bereits nach einer kurzen inhalativen Exposition ergeben. Die ATSDR (2005) gibt 10 ppm (32,4 mg/m<sup>3</sup>) als niedrigsten Konzentrationswert an, bei dem dieser Effekt bei Mäusen in Erscheinung tritt (Expositionsduer: 6 Stunden/Tag, 6 Tage). Kurz andauernde Einatmung von Benzol kann sich auch störend auf die Entwicklung *in utero* auswirken. Hierzu hat OEHHA (1999) bei Ratten bei einer Expositionsduer von 6 Stunden/Tag über 5 Tage ein NOAEL von 40 ppm (129 mg/m<sup>3</sup>) hergeleitet.

Bei einer längeren Exposition betrifft der wichtigste schädliche Effekt von Benzol das Blutbildungssystem des Körpers. Der Stoff stört die Knochenmarkfunktion, was zu ernsthaften Abweichungen im Blut führt. Dies verursacht auch Leukämie (Blutkrebs). Bei Arbeitnehmern in der Industrie, die hohen Benzolkonzentrationen ausgesetzt gewesen waren, wurde ein erhöhtes Auftreten dieser Krebsart nachgewiesen. Auf dieser Grundlage hat die Weltgesundheitsorganisation Benzol als einen nachgewiesenen Krebserreger beim Menschen eingeteilt. Die Qualität der verfügbaren Angaben über die humane Toxizität waren hinreichend für eine quantitative Krebsrisikoeinschätzung. Das RIVM (2001) hat auf Grund einer lebenslänglichen Exposition eine risikospezifische Konzentration für 1:10.000 (MTR) von 20 µg/m<sup>3</sup> berechnet.

Für den oralen Pfad sind die toxikologischen Angaben verhältnismäßig knapp. Es wird erwartet, dass die für Benzol nachgewiesenen systemischen Effekte nach Einatmung (Hämatotoxizität, Genotoxizität, Karzinogenität) sich auch nach oraler Aufnahme ergeben. Das RIVM (2001) hat auf Grund des inhalativen MTR von 20 µg/m<sup>3</sup> ein vorläufiges orales MTR von 3,3 µg/kg KG/Tag vorgeschlagen.

Für den dermalen Pfad ist bekannt, dass Benzol bei hohen Konzentrationen Hautreizung verursachen kann. Die Daten über die Dosis-Effekt-Beziehung für diesen Effekt sind jedoch sehr beschränkt (ATSDR, 2005).

Der MAK-Wert für Benzol beträgt 3,25 mg/m<sup>3</sup> (8-Stunden-Durchschnitt). Dieser Wert basiert auf einer quantitativen Krebsrisikoschätzung auf Grund einer epidemiologischen Studie mit inhalativer Exposition (SER, 1994).

## Literatur

ATSDR (2005) Toxicological profile for benzene. Draft for Public Comment, September 2005.

OEHHA (1999b) Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants March 1999 – Benzene. [http://www.oehha.ca.gov/air/acute\\_rels/pdf/71432A.pdf](http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/pdf/71432A.pdf) (befragt am 9.10.2007).

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025.

SER (1994) Wettelijke grenswaarde voor benzeen, ethyleenoxide en PVC-stof. Brief van SER-Subcommissie MAC-waarden aan de Staatssecretaris van Sociale Zaken en Werkgelegenheid (Gesetzlicher Grenzwert für Benzol, Äthylenoxid und PVC-Staub. Brief vom SER-Unterausschuß für MAK-Werte an den Staatssekretär für Soziales und Arbeit). MAC/530 98-23 73-19 139-13, vom 8. Dezember 1994.

US-EPA (2003) IRIS-file voor benzeen (IRIS-Bestand für Benzol) Oral RfD Assessment, last revised 04/17/2003, Inhalation RfC Assessment, last revised 04/17/2003, Carcinogenicity Assessment, last revised 01/09/2000.

US-EPA/AEGL (2003) Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs) for Benzene (CAS Reg. No. 71-43-2). NAC/AEGL proposed 1: Oktober 2003.

## A2.6 Toxikologische Daten für Toluol

Die Toxikologie von Toluol wurde in vielen Experimenten an Versuchstieren und Menschen untersucht. Die neuesten Auswertungen sind von OEHHA (1999), ATSDR (2000), RIVM (2001), US-EPA/AEGL (2002), EU-RAR (2003) und US-EPA (2005) aufgestellt worden.

Toluol ist neurotoxisch bei akuter Einatmung. Bei letalen Konzentrationen erfolgt der Tod nach einer ernsthaften Depression des zentralen Nervensystems. Für Ratten sind letale 2-Stunden-NOAEL von 5.000 und 6.250 ppm (18.750 und 23.400 mg/m<sup>3</sup>) bekannt. Auf Grund dieser Werte schlug die US-EPA/AEGL (2002) für Letalität als Endpunkt eine 1-Stunden-Schwelle von 10.875 mg/m<sup>3</sup> als Schutzwert für die Humanpopulation (AEGL-3-Wert) vor. Für leichte neurologische Effekte wurde auf Grund von humanen Freiwilligenversuchen eine 1-Stunden-Schwelle von 750 mg/m<sup>3</sup> (AEGL-1) geschätzt.

Mit Toluol wurden viele Freiwilligenexperimente mit kurzzeitiger inhalativer Exposition durchgeführt. In diesen Experimenten ergab sich Neurotoxizität als der kritische Effekt, der in manchen Fällen von einem geringen sensorischen Reiz begleitet wurde, und in manchen Fällen auch nicht. OEHHA (1999), ATSDR (2000) und EU-RAR (2003) kamen zu dem Schluss, dass 40 ppm (150 mg/m<sup>3</sup>) das 6-Stunden-NOAEL aus diesen Studien war. Die ATSDR (2000) schlug auf Grund dieses NOAEL einen 2-Wochen-Grenzwert für Luft von 3,8 mg/m<sup>3</sup> vor.

Aus den verfügbaren Ergebnissen geht keine karzinogene Wirkung durch Toluol hervor. Angaben für die Genotoxizität deuten auf Abwesenheit von Aktivität für diesen Endpunkt (EU-RAR 2003).

Auch bei einer chronischen inhalativen Aufnahme ist Neurotoxizität der kritische Effekt. In arbeitstoxikologischen Versuchen wurden für neurologische Änderungen nach einer Toluolexposition variable NOAEL/LOAEL gefunden. In der neuesten Analyse all dieser Studien kam die US-EPA zu dem Schluss, dass das durchschnittliche NOAEL 34 ppm (128 mg/m<sup>3</sup>) betrug. Nach einer Korrektur für eine beschränkte Expositionsduer im Experiment und Einsatz eines Sicherheitsfaktors von 10 ergab sich eine chronische Luftnorm von 5000 µg/m<sup>3</sup> (US-EPA 2005). Früher schlug das RIVM einen chronischen Grenzwert für Luft von 400 µg/m<sup>3</sup> vor, die auf einem LOAEL von 332 mg/m<sup>3</sup> aus einer arbeitstoxikologischen Studie basierte.

Für den oralen Pfad liegen erheblich weniger Daten vor als für den Inhalationspfad. Kritische Effekte wie sich diese aus Tierstudien ergeben, sind Nieren- und Lebertoxizität. Ein erhöhtes Nieren- und Lebergewicht wurde in einem semichronischen oralen Studium für Dosierungen ab 223 mg/kg KG/Tag (LOAEL) festgestellt. Auf Grund dieses LOAEL schlug das RIVM (2001) eine duldbare tägliche Aufnahmemenge von 223 µg/kg KG/Tag vor.

Für den dermalen Pfad liegen nur wenig Daten vor. In qualitativem Sinne ist bekannt, dass Toluol bei hohen Konzentrationen reizend auf die Haut wirken kann. Nähere Daten über die Dosis-Effekt-Beziehung für diesen Effekt fehlen jedoch.

Der MAK-Wert für Toluol beträgt 40 ppm (150 mg/m<sup>3</sup>) (8-Stunden-Durchschnitt). Dieser Wert basiert auf arbeitstoxikologischen Studien (weitere Einzelheiten liegen nicht vor) (SER, 1994).

## Literatur

ATSDR (2000) Toxicological profile for Toluene. September 2000.

EU-RAR (2003) European Union Risk Assessment Report – Volume 30. European Commission - Joint Research Centre. Report no. EUR 20539 EN

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025.

OEHHA (1999) Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants, March 1999 C - 325 – Toluene (*methyl benzene, methyl benzol, phenyl methane, toluol*) CAS Registry Number: 108-88-3. [http://www.oehha.ca.gov/air/acute\\_rels/pdf/108883A.pdf](http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/pdf/108883A.pdf) (befragt am 16.10.2007).

SER (1994) <http://www.ser.nl/nl/Grenzwerte/Toluol.aspx> (befragt am 16.10.2007).

US-EPA (2005) IRIS-file Toluene. Oral RfD Assessment, last revised 09/23/2005, Inhalation RfC Assessment, last revised 09/23/2005, Carcinogenicity Assessment, last revised 09/23/2005.

US-EPA/AEGL (2002) Acute exposure guideline levels (AEGLs) for toluene (CAS reg. no. 108-88-3). NAC/Draft 5: 11/2002.

## A2.7 Toxikologische Daten für Xylol

Die Toxikologie von Xylolen (3 Isomere) wurde in mehreren Experimenten an Versuchstieren und Menschen untersucht. Die neuesten Datenauswertungen wurden von WHO (1997), OEHHA (1999), US-EPA/AEGL (2000), RIVM (2001), US-EPA (2003) und ATSDR (2005) durchgeführt.

Bei einer akuten inhalativen Exposition an Versuchstieren und Menschen hat es sich herausgestellt, dass hohe Xylol-Konzentrationen Neurotoxizität und Reizung der Atemwege verursachen. Bei letalen Konzentrationen entsteht eine ernsthafte Depression des zentralen Nervensystems (Narkose), mit tödlichem Ausgang. Für Ratten und Mäuse sind LC<sub>50</sub>-Werte von 3900 ppm (16960 mg/m<sup>3</sup>) und höher (4- oder 6-stündige Exposition) veröffentlicht worden. Auf Grund einer Konzentration von 2800 ppm (12150 mg/m<sup>3</sup>) (4-stündige Exposition), die bei Ratten zu einer ernsthaften Depression des zentralen Nervensystems führt, hat das US-EPA/AEGL (2000) für Letalität als toxikologischen Endpunkt eine 1-Stunden-Schwelle von 4000 mg/m<sup>3</sup> als Schutzwert für die Humanpopulation (AEGL-3) vorgeschlagen.

In zahlreichen Versuchen mit Freiwilligen wurde der Effekt einer kurzzeitigen Einatmung von Xylol untersucht. In diesen Experimenten erwies Reizung der Atemwege sich als die kritischer Auswirkung. Wenn überhaupt anwesend, wurden nur leichte neurologische Effekte beobachtet. US-EPA/AEGL (2000) gibt für einen leichten Augenreiz ein LOAEL von 400 ppm (1736 mg/m<sup>3</sup>) bei einer 30-minütigen Exposition. Auf Grund dieses Niveaus hat diese Organisation eine 1-Stunden-Schwelle von 560 mg/m<sup>3</sup> für leichte Reizeffekte bei der Humanpopulation (AEGL-1) geschätzt. Für eine Expositionsdauer bis zwei Wochen hat die ATSDR (2005) ein LOAEL von 50 ppm für geringe Reizung und leichte neurologische Symptome aus einem Experiment mit Freiwilligen (Expositionsdauer: bis 2 Stunden) selektiert. Aus diesen Niveaus hat die ATSDR ein Grenzwert von 2 ppm (8,68 mg/m<sup>3</sup>) für zwei Wochen hergeleitet.

Langdauernde Einatmung von Xylol bei Arbeitnehmern hat zu einer erhöhten Frequenz neurologischer Beschwerden geführt. Auf der Grundlage einer arbeitstoxikologischen Studie hat die ATSDR (2005) dafür ein LOAEL von 61 mg/m<sup>3</sup> aufgestellt. Ein anderer Effekt, der sich nach der Einatmung von Xylol ergeben kann, ist eine Entwicklungsstörung der ungeborenen Frucht. Bei Ratten ergaben sich ab 500 mg/m<sup>3</sup> ein vermindertes Fetusgewicht und eine verzögerte Knochenbildung. In einer Folgestudie wurden nach der Exposition an 870 mg/m<sup>3</sup> bei den Nachkommen trächtiger Ratten Verhaltensänderungen beobachtet. Auf Grund dieses LOAEL hat die WHO (1997) einen chronischen Grenzwert von 870 µg/m<sup>3</sup> vorgeschlagen. Das RIVM (2001) hat diese Vorgehensweise übernommen.

Die verfügbaren Studien zeigen keine karzinogene Wirkung für Xylol. Genotoxizitätsangaben deuten darauf, dass keine Aktivität für diesen Endpunkt vorhanden ist (RIVM, 2001; US-EPA, 2003).

Bei oraler Verabreichung verursacht Xylol Nieren- und Leberschäden, bei hohen Dosen auch Neurotoxizität. Die verfügbaren Versuchsergebnisse für den oralen Pfad sind beschränkt, weil es keinen vollwertigen chronischen Versuch gibt. Auf Grund eines marginalen LOAEL von 150 mg/kg KG/Tag aus einem 90-tägigen Experiment mit Verabreichung durch eine Magensonde hat das RIVM (2001) einen chronischen oralen Grenzwert von 150 µg/kg KG/Tag vorgeschlagen.

Unverdünntes Xylol reizt die Haut, wie aus Erfahrungen mit dem Einsatz dieses Stoffes als industrielles Lösemittel und aus Tierexperimenten bekannt ist. Weitere diesbezügliche Daten über die Dosis-Effekt-Beziehung fehlen jedoch.

Für Xylol gilt ein MAK-Wert von 210 mg/m<sup>3</sup> (50 ppm) (8-Stunden-Durchschnitt). Dieser Wert basiert auf kurzzeitigen Experimenten mit Freiwilligen, aus welchen ein NOAEL von 100 ppm hergeleitet wurde, das wegen des größeren zeitbezogenen Atemvolumens in der Arbeitsumgebung durch 2 geteilt wurde (WGD, 1990).

## Literatur

ATSDR (2005) Toxicological profile for Xylenes. Draft for public comment, September 2005.

OEHHA (1999) Determination of Acute Reference Exposure Levels for Airborne Toxicants March 1999 C - 354 – Xylenes (technical xylene (o-, m-, p-), xylol) (o-xylene, ortho-xylene, 1,2-dimethylbenzene, 2-xylene) (m-xylene, meta-xylene, 1,3-dimethylbenzene, 3-xylene) (p-xylene, para-xylene, 1,4-dimethylbenzene, 4-xylene) CAS Registry Numbers: 1330-20-7 (technical), 95-47-6 (o-), 108-38-3 (m-), 106-42-3 (p-). [http://www.oehha.ca.gov/air/acute\\_rels/pdf/XylenesA.pdf](http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/pdf/XylenesA.pdf) (befragt am 17.10.2007).

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025.

US-EPA (2003) IRIS-file Xylenes. Oral RfD Assessment, last revised 02/21/2003, Inhalation RfC Assessment, last revised 02/21/2003, Carcinogenicity Assessment, last revised 02/21/2003.

US-EPA/AEGL (2000) Acute exposure guideline levels (AEGLs) for xylenes (CAS reg. no. 108-88-3). NAC/Draft 1: 12/2000.

WGD (1990) Health-based recommended occupational exposure limit for Xylene. Dutch expert Committee for occupational standards.

WHO (1997) Environmental Health Criteria no. 190 – Xylenes. WHO, IPCS.

## A2.8 Toxikologische Daten für Chlormethan

Toxikologische Beurteilungen für diesen Stoff wurden von ATSDR (1998), IARC (1999), WHO (2000), US-EPA (2001) und US-EPA/AEGL (2003) ausgeführt. Die einzige Beurteilung vom RIVM stammt aus 1988 (RIVM, 1988).

Bei einer akuten inhalativen Exposition und hinreichend hohen Konzentrationen verursacht Chlormethan (auch als Methylchlorid bezeichnet) neurologische Abweichungen. Die einzigen verfügbaren LC<sub>50</sub>-Werte gelten für Mäuse, aber diese Sorte dürfte, wie die US-EPA/AEGL (2003) angibt, für den Menschen nicht repräsentativ sein. Der Grund dafür sind das höhere Atemvolumen und die höheren Glutathionpegel bei den Mäusen (mechanistische Forschung hat ergeben, dass die Neurotoxizität von Methylchlorid mit einer Glutathionkonjugation zusammenhängt). Bei einer 5-tägigen Exposition (6 Stunden/Tag) belief sich das NOAEL zur tödlichen Wirkung bei Ratten auf 5000 ppm, so schloss die US-EPA/AEGL (2003). Für Letalität als Endpunkt schätzte diese Organisation eine Untergrenze von >2000 ppm (4140 mg/m<sup>3</sup>), über die die Humanpopulation bei einer 1-stündigen Exposition gefährdet ist (AEGL-3-Wert). Zu schwerwiegenden neurologischen Wirkungen hat man für die Humanpopulation eine 1-Stunden-Schwelle von 500 ppm (1035 mg/m<sup>3</sup>) (AEGL-2) geschätzt.

In mehreren kurzzeitigen Versuchen mit Freiwilligen nach der inhalativen Toxizität wurden Konzentrationen bis 200 ppm geprüft. In diesen Experimenten wurden keine Hinweise auf neurologische oder andere Effekte festgestellt. Auf Grund dieser Studien hat die US-EPA/AEGL (2003) eine 1-Stunden-Schwelle von 100 ppm (207 mg/m<sup>3</sup>) (AEGL-1) vorgeschlagen. Um einen 2-Wochen-Grenzwert für Luft herzuleiten, ging die ATSDR hingegen von einem NOAEL aus einem Versuch an Mäusen aus. Die Maus als empfindliche Sorte, besonders bei kontinuierlicher Exposition, wurde als geeignetes Modell für den Menschen betrachtet. Auf Grund eines NOAEL von 50 ppm für motorische Koordination und Zellschäden im Gehirn schlug die ATSDR einen 2-Wochen-Grenzwert von 0,5 ppm (1.035 mg/m<sup>3</sup>) vor (ATSDR (1998)).

Auch bei einer Langzeitexposition ist das Nervensystem das Zielorgan von Methylchlorid. In einem Inhalationsexperiment mit Mäusen zur Frage der chronischen Toxizität ergab sich bereits ab einem Wert von 50 ppm ein histopathologischer Schaden im Rückenmark, wie die WHO (2000) angibt. Degeneration des Cerebellums ergab sich in diesem Studium erst bei 1000 ppm. Die US-EPA (2001) schließt, dass Cerebellumschäden den kritischen Effekt für Methylchlorid darstellen und dass der Mäusestamm in diesem chronischen Studium für diesen Effekt verhältnismäßig unempfindlich war. Deswegen geht man dort von einem NOAEL von 50 ppm aus, wie dieses auch in einem 11-tägigen Experiment mit einem anderen Mäusestamm für die Herleitung einer Norm für die chronische Inhalation gefunden wurde (LOAEL: 100 ppm). Dies ist dasselbe Experiment, das die ATSDR für die Herleitung des 2-Wochen-Grenzwertes benutzt hat. Somit hat die US-EPA (2001) einen chronischen Grenzwert für Luft von 90 µg/m<sup>3</sup> berechnet.

Methylchlorid ist toxisch für die Fortpflanzung und stört die Entwicklung, wie aus Tierversuchen hervorgeht. In einem chronischen Experiment mit Ratten ergaben sich bei 1000 ppm (2064 mg/m<sup>3</sup>) Testesschäden. Für die Fortpflanzungstoxizität ist ein NOAEL von 150 ppm (310 mg/m<sup>3</sup>) bekannt. In Mäusenexperimenten, in denen Methylchlorid während der Tragezeit verabreicht wurde, stellte es sich heraus, dass Methylchlorid Herzabweichungen bei den Nachkommen verursacht. Das NOAEL für Entwicklungstoxizität belief sich auf 100 ppm (206 mg/m<sup>3</sup>) (WHO, 2000).

Angesichts der Karzinogenität wurden in den verfügbaren chronischen Studien mit Ratten und Mäusen nur im Nierenkortex männlicher Mäuse Tumoren gefunden, in Kombination mit Hyperplasie und

Karyomegalie im Nierenkortex. Genotoxizitätsdaten weisen auf eine deutliche *In-vitro*-Aktivität, während *In-vivo*-Daten höchstens auf eine schwache Potenz deuten (WHO, 2000).

Für Methylchlorid liegen keine adäquaten oralen Daten über die Toxizität vor (US-EPA, 2001). Methylchlorid wirkt nicht reizend auf die Haut. Berührung mit der Flüssigkeit kann jedoch Hautbeschädigung wegen lokalem Gefrieren verursachen (DECOS, 1995).

Der MAK-Wert für Methylchlorid beträgt 52 mg/m<sup>3</sup> (8-Stunden-Durchschnitt), aber dieser Wert gilt seit dem 1.1.2007 nicht mehr. Die Grundlage für diesen Wert ist ein chronisches NOAEL von 224 ppm (464 mg/m<sup>3</sup>) bei Ratten und Mäusen (DECOS, 1995).

#### Literatur

ATSDR (1998) Toxicological Profile for Chloromethane. Dezember 1998.

DECOS (1995) Methyl chloride - Health-based recommended occupational exposure limit. Dutch Expert Committee for Occupational Standards.

IARC (1999) Volume 71 Re-Evaluation of some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide.

RIVM (1988) Methylchloride - Korte evaluatie humane toxiciteit (Methylchlorid – Kurze Auswertung der humanen Toxizität). RIVM/ACT, Anlage zum Brief 736/88 ACT Kn/aol vom 23. Juni 1988.

US-EPA (2001) IRIS-file Methyl chloride. Oral RfD Assessment, last revised 07/17/2001, Inhalation RfC Assessment, last revised 07/17/2001, Carcinogenicity Assessment, last revised 07/17/2001.

US-EPA/AEGL (2003) Acute exposure guideline levels (AEGLs) for methyl chloride (CAS Reg. No. 74-87-3). NAC/Draft 1: 11/2003.

WHO (2000) Concise International Chemical Assessment Document 28: Methyl chloride.

## A2.9 Toxikologische Daten für Trichloräthenen

Die Toxikologie von Trichloräthenen wurde in zahlreichen Experimenten an Versuchstieren und Menschen untersucht. Beurteilungen sind von ATSDR (1997), RIVM (2001) und US-EPA/AEGL (2002) ausgeführt worden.

Trichloräthen hat bei der akuten inhalativen Exposition eine neurotoxische Wirkung. Einatmung sehr hoher Konzentrationen kann eine sehr ernsthafte Depression des zentralen Nervensystems verursachen, die zu Narkose, Koma und den Tod führt. US-EPA/AEGL (2002) hat geschlossen, dass 4.600 ppm (24.700 mg/m<sup>3</sup>) das letale NOAEL bei Versuchstieren (4-stündige Expositionsdauer) war. Auf Grund dieses NOAEL hat die Organisation eine 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung in der Humanpopulation von 3.800 ppm (20.400 mg/m<sup>3</sup>) vorgeschlagen. Eine einmalige Exposition an niedrigeren Konzentrationen bewirkt mildere Effekte auf das Nervensystem. Für die 1-Stunden-Schwelle zu schwerwiegenden akuten Wirkungen (AEGL-2) benutzte die US-EPA/AEGL (2002) das Ergebnis eines Versuchs mit Freiwilligen nach akuten Auswirkungen, in dem bei 1.000 ppm Schwindelgefühl und Lethargie beobachtet wurden (2-stündige Exposition). Auf dieser Grundlage war die geschätzte

1-Stunden-Schwelle 450 ppm (2.400 mg/m<sup>3</sup>) (AEGL-2). Für geringe neurologische Effekte ergab sich aus Versuchen an Freiwilligen ein akutes NOAEL von 300 ppm (2-stündige Exposition). Aus diesem Niveau wurde eine 1-Stunden-Schwelle für geringe neurologische Effekte in der Humanpopulation von 130 ppm (700 mg/m<sup>3</sup>) (EPA/AEGL (2002) hergeleitet. In einem inhalativen Freiwilligenversuch mit einer Exposition während 7 Stunden/Tag über 5 Tage betrug das LOAEL 200 ppm (1.074 mg/m<sup>3</sup>). Auf dieser Grundlage hat die ATSDR (1997) einen Grenzwert für Expositionen bis 14 Tage von 10,8 mg/m<sup>3</sup> aufgestellt.

Trichloräthen wird auf Grund der Forschungsergebnisse für Karzinogenität und Genotoxizität als ein genotoxisches Karzinogen betrachtet, aber für die spezifische, dadurch induzierte genotoxische Aktivität (numerische Chromosomenaberrationen) wird eine Wirkungsschwelle angenommen (RIVM, 2001).

In länger laufenden Inhalationsversuchen an Versuchstieren waren Effekte auf das Nervensystem und auf die Leber am empfindlichsten. Dazu hat das RIVM (2001) ein LOAEL von 200 mg/m<sup>3</sup> hergeleitet. Der auf dieser Grundlage vorgeschlagene chronische Grenzwert (MTR) für Luft betrug 200 µg/m<sup>3</sup> (RIVM, 2001).

Für den oralen Pfad sind Auswirkungen auf die Leber am empfindlichsten. Dafür beläuft sich das subchronische NOAEL auf 50 mg/kg KG/Tag. Auf dieser Grundlage ist ein chronischer oraler Grenzwert (MTR) von 0,05 mg/kg KG/Tag festgestellt worden (RIVM, 2001).

Für den dermalen Pfad liegen nur sehr beschränkte Angaben vor. Der unverdünnte Stoff wirkt reizend auf Haut und Augen. Dermaler Kontakt mit dem unverdünnten Stoff hat bei den berichteten Fällen von Trichloräthen-Intoxikationen im Arbeitsbereich an der inneren Exposition beigetragen. Weitere Angaben fehlen (ATSDR, 1997).

### Literatur

ATSDR (1997) Toxicological Profile for Trichloroethylene. September 1997.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025.

US-EPA/AEGL (2002) Acute exposure guideline levels (AEGLs) for trichloroethylene (CAS Reg. No. 71-43-2). Proposed 01.

## A2.10 Toxikologische Daten für Chloräthen (Vinylchlorid)

Die Toxikologie von Vinylchlorid wurde in Experimenten an Versuchstieren und Menschen untersucht. Beurteilungen sind von RIVM (2001), US-EPA/AEGL (2004) und ATSDR (2006) ausgeführt worden.

Vinylchlorid ist besonders wegen seiner human-karzinogenen Wirkung (Induktion von Leberangiosarkomen bei Arbeitnehmern in der PVC-Industrie) bekannt. Bei einer akuten Exposition an hohen Konzentrationen ist die Wirkung des Stoffes mit der Wirkung anderer Chloraliphaten mit Effekten auf Leber, Nieren, Nervensystem und Herz (kardiale Sensibilisierung) vergleichbar. Bei Versuchstieren verursachte die akute Exposition narkotische Effekte, kardiale Sensibilisierung und Hepatotoxizität. Bei Versuchstieren wurde aus einem NOAEL zur tödlichen Wirkung nach einer Behandlung mit Norepinephrin (kardiale Sensibilisierungsprüfung) von 50.000 ppm (5-minütige Expositionsduer) eine 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung in der Humanpopulation von

4.800 ppm (12.000 mg/m<sup>3</sup>) hergeleitet. Die 1-Stunden-Schwelle zu schwerwiegenden Wirkungen (AEGL-2) wurde auf pränarkotischen Effekten, wie diese in freiwilligen Humanversuchen beobachtet wurden, basiert. Ein LOAEL von 12.000 ppm ergab ein AEGL-2 von 1.200 ppm (3.100 mg/m<sup>3</sup>) (1 Stunde). Die 1-Stunden-Schwelle zum spürbaren Unwohlsein (AEGL-1) basierte auf einer Konzentration von 491 ppm, wobei Freiwillige nach einer 3,5- oder 7,5-stündigen Exposition leichte Kopfschmerzen meldeten. Die geschätzte 1-Stunden-Schwelle betrug 250 ppm (650 mg/m<sup>3</sup>) (US-EPA/AEGL, 2004). Der kritische Effekt der subakuten Exposition ist der Effekt auf die Nachkommenschaft, schloss die ATSDR (2006). Aus einem NOAEL von 50 ppm (130 mg/m<sup>3</sup>) für die Induktion einer verzögerten fetalen Entwicklung bei Mäusen wurde ein Grenzwert für die Exposition von 0,5 ppm (1,3 mg/m<sup>3</sup>) während maximal 14 Tage hergeleitet (ATSDR, 2006).

Von Vinylchlorid ist, wie bereits angegeben wurde, eine human-karzinogene Wirkung nachgewiesen. Die ausgeführte Genotoxizitätsforschung zeigt einen genotoxischen Wirkungsmechanismus. Die quantitative Schätzung karzinogener Risiken ergab ein Risikoniveau von 1:10.000 pro Leben (=MTR) von 3,6 µg/m<sup>3</sup> für den Inhalationspfad. Für den oralen Pfad wurde in ähnlicher Weise ein MTR von 0,6 µg/kg KG/Tag (zusätzliches Krebsrisiko von 1:10.000 pro Leben) geschätzt.

Für den dermalen Pfad liegen nur sehr beschränkte Daten vor. Der unverdünnte Stoff wirkt stark reizend auf Haut und Augen. Weitere Angaben liegen nicht vor (ATSDR, 2006).

#### Literatur

ATSDR (2006) Toxicological Profile for Vinyl chloride. September 2006.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025.

US-EPA/AEGL (2004) Acute exposure guideline levels (AEGLs) for vinyl chloride (CAS Reg. No. 75-01-4). PROPOSED 2: 03/2004.

## A2.11 Toxikologische Daten für Dichlormethan

Die Toxikologie von Dichlormethan (Methylenchlorid) wurde in zahlreichen Experimenten an Versuchstieren und Menschen untersucht. Beurteilungen sind von ATSDR (2000), RIVM (2001) und US-EPA/AEGL (2005) ausgeführt worden.

Dichlormethan hat bei einer akuten inhalativen Exposition eine neurotoxische Wirkung. Daneben, als Folge einer metabolischen Umsetzung, induziert der Stoff die Bildung von COHb (Kohlenmonoxid-Bindung am Hämoglobin). Letzterer Effekt ist derselbe wie bei der bekannten Kohlenmonoxid-vergiftung.

Einatmung sehr hoher Konzentrationen kann zu einer ernsthaften Depression des zentralen Nervensystems führen, mit Narkose und Koma mit dem Tod oder Herzstillstand als Folge der COHb-Bildung. Die US-EPA/AEGL (2005) schloss, dass bei Versuchstieren 11.000 ppm (38.830 mg/m<sup>3</sup>) das NOAEL zur tödlichen Wirkung war (4-stündige Expositionsduer). Auf Grund dieses NOAEL hat diese Organisation eine 1-Stunden-Schwelle zur tödlichen Wirkung in der Humanpopulation von 24.375 mg/m<sup>3</sup> vorgeschlagen. Eine einmalige Exposition zu niedrigeren Konzentrationen führt zu mildereren Effekten auf Nervensystem und COHb-Bildung. Für die 1-Stunden-Schwelle zu schwerwiegenden akuten Wirkungen (AEGL-2) ist US-EPA/AEGL (2005) von einer zulässigen 4%igen

COHb-Zunahme ausgegangen. Mit einem Modell wurde berechnet, bei welchem Niveau der inhalativen Exposition diese COHb-Zunahme erzielt wurde, sowohl für normale Individuen als auch für die empfindliche Gruppe der sog. Nicht-Konjugatoren. Das Ergebnis war eine geschätzte 1-Stunden-Schwelle von 560 ppm ( $1977 \text{ mg/m}^3$ ) (AEGL-2). In einer früheren Beurteilung (RIVM, 1997) hat das RIVM einen akuten Grenzwert für eine 4-stündige Exposition von  $25 \text{ mg/m}^3$  vorgeschlagen, welcher Wert auf der Beobachtung aus arbeitstoxikologischen Forschungsarbeiten basiert, dass bei Nichtrauchern eine 8-stündige Exposition an etwa  $13 \text{ mg/m}^3$  eine 0,1%ige COHb-Zunahme verursacht. Auch das MTR für Dichlormethan basiert auf einer akzeptierten 0,1%igen COHb-Zunahme. Das MTR wurde aus dem arbeitstoxikologischen Ergebnis hochgerechnet, dass bei Arbeitnehmern eine 7,5-stündige Exposition an  $90 \text{ mg/m}^3$  eine 1%ige COHb-Zunahme verursacht. Das Ergebnis war ein MTR von  $3 \text{ mg/m}^3$  (RIVM, 2001).

Dichlormethan wird auf Grund der Forschungsarbeiten nach Karzinogenität und Genotoxizität nicht als genotoxisches Karzinogen betrachtet (RIVM, 2001).

Für den oralen Pfad sind Effekte auf die Leber am empfindlichsten. Dazu beträgt das chronische NOAEL  $6 \text{ mg/kg KG/Tag}$ . Auf dieser Grundlage wurde ein chronischer oraler Grenzwert (MTR) von  $0,06 \text{ mg/kg KG/Tag}$  festgestellt (RIVM, 2001).

Für den dermalen Pfad liegen nur sehr beschränkte Daten vor. Der unverdünnte Stoff wirkt stark reizend auf Haut und Augen. Dermaler Kontakt mit dem unverdünnten Stoff hat bei den gemeldeten Intoxikationen mit Dichlormethan im Arbeitsbereich an der inneren Exposition beigetragen. Weitere Angaben liegen nicht vor (ATSDR, 2000).

## Literatur

ATSDR (2000) Toxicological Profile for Methylene Chloride. September 2000.

RIVM (1997) Dichloormethaan - reactie op door industrie geleverde gegevens. Brief van Dr. W.H. Könemann (RIVM/CSR) aan Ir. M. Bovenkerk (Dichlormethan – Antwort auf von der Industrie gelieferten Daten. Brief von Dr. W.H. Könemann (RIVM/CSR) an Ir. M. Bovenkerk (VROM)) vom 15.01.1997.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht 711701025.

US-EPA/AEGL (2003) Acute exposure guideline levels (AEGLs) for methylene chloride (CAS Reg. No. 75-09-2). NAC/AEGL Proposed 1: 01/2005.

**RIVM**

Rijksinstituut  
voor Volksgezondheid  
en Milieu

Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)