

Benzol – Erarbeitung und Praxiserprobung eines Messverfahrens mit Bezug zu dem neuen Risikowert und der Exposition-Risiko-Beziehung für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen

D. Breuer, R. Ngazi, S. Herrmann, W. Schneider, A. Moritz, U. Lewin-Kretzschmar

Zusammenfassung Arbeitsplätze, an denen heute noch Benzol-expositionen auftreten können, stehen überwiegend im Zusammenhang mit der Versorgung bzw. Verwendung von Ottokraftstoffen. In der Bekanntmachung zu Gefahrstoffen 910 „Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ wird für Benzol eine Akzeptanzkonzentration von 0,2 mg/m³ (ab 2014) genannt, die voraussichtlich 2018 auf 0,02 mg/m³ abgesenkt wird. Diese Grenzwerte sind deutlich niedriger als die bisher genannten Arbeitsplatzgrenzwerte (BOELV 3,25 mg/m³) und können mit dem derzeit im MGU eingesetzten Verfahren nicht gemessen werden. Daraufhin entwickelte das IFA ein neues Thermodesorptionsverfahren. Die Probenahme erfolgt in einem mit Carbopack B und Carbopack X gefüllten Edelstahlröhrchen. Nach thermischer Desorption werden die Proben gaschromatographisch aufgetrennt, die Analyse erfolgt massenspektrometrisch. Das Verfahren erfüllt in seinem Arbeitsbereich (0,002 bis 0,2 mg/m³) alle Anforderungen der DIN EN 482. Nach der Laborerprobung wurde das Verfahren bei 22 Messungen in neun Betrieben der chemischen Industrie, in Tanklagern, an Tankstellen sowie in Werkstätten überprüft. Die Messungen zeigten, dass die Methode geeignet ist. Die Ergebnisse sind nicht repräsentativ, doch liegen die Konzentrationen für Benzol in den untersuchten Arbeitsbereichen in der Regel deutlich unterhalb der Akzeptanzkonzentration von 0,2 mg/m³.

1 Einleitung

Benzol ist ein humankarzinogener Stoff. So haben sowohl die International Agency for Research on Cancer (IARC) als auch die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft Benzol als krebserzeugend für den Menschen eingestuft [1; 2]. Doch obwohl dieser gesundheitsschädliche Effekt von Benzol schon seit vielen Jahren bekannt ist, wurden 2005 weltweit ca. 32 Mio. t produziert, davon ca. 2,3 Mio. t in Deutschland. Auch weiterhin ist Benzol eine unverzichtbare Grundchemikalie. Mehr als 90 % der Benzolproduktion werden zur Herstellung von Ethylbenzol, Cumol, Cyclohexan und Nitrobenzol verwendet [3].

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer, Rachid Ngazi, Sina Herrmann, Dipl.-Ing. Wolfgang Schneider, Andreas Moritz,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Dr. Uta Lewin-Kretzschmar,
Analytisches Labor Leuna der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, Leuna.

Benzene – Development and practical testing of a measuring method relating to the new risk figure and to the exposure-risk relationship for activities with carcinogenic hazardous substances

Abstract Workplaces at which benzene exposure can arise today are mainly associated with the supply and use of petrol. The Announcement on Hazardous Substance 910 "Risk figures and exposure-risk relationships in activities involving carcinogenic hazardous substances" quotes an acceptance concentration of 0.2 mg/m³ (from 2014) for benzene which will probably be reduced to 0.02 mg/m³ in 2018. These limit values are much lower than the workplace limit values (BOELV 3.25 mg/m³) quoted so far and cannot be measured with the method currently used within the MGU. The IFA has therefore developed a new thermal desorption method. Samples are collected in a stainless steel tube filled with Carbopack B and Carbopack X. After thermal desorption, the samples are separated by gas chromatography, while analysis is performed by mass spectrometry. The method with its working range (0.002 to 0.2 mg/m³) meets all the requirements of DIN EN 482. After laboratory testing, the method was checked in 22 measurements in nine plants of the chemical industry, in tank farms, at petrol stations and in workshops. The measurements have demonstrated method's suitability. The results are not representative, although the concentrations for benzene in the investigated working areas are for the most part well below the acceptance concentration of 0.2 mg/m³.

Der Einsatz von Benzol in der chemischen Industrie erfolgt in der Regel in geschlossenen Anlagen, daher spielt die Verwendung von Reinbenzol oder von Gemischen mit hohem Benzolgehalt an Arbeitsplätzen nur eine untergeordnete Rolle. Benzol wird jedoch auch in anderen Arbeitsbereichen als Zusatzstoff eingesetzt. Im Umweltbereich gilt seine Freisetzung beim Betrieb von Motoren mit Fremdzündung als wesentliche Quelle [4]. In Ottokraftstoffen sind gemäß Richtlinie 98/70/EG bis zu 1 % (v/v) Benzol zulässig [5]. In der Umwelt gilt ein Jahresmittelwert von 5 µg/m³ als Grenzwert für Benzol in der Luft.

Die Versorgung der Bevölkerung mit Ottokraftstoffen führt auch an Arbeitsplätzen zu Benzolexpositionen. Arbeitsbereiche, in denen möglicherweise erhöhte Benzolexpositionen zu erwarten sind, stehen damit im Zusammenhang: Tankfahrzeuge, Tankstellen etc. Weiterhin ist in allen Arbeitsbereichen der Instandhaltung von Kraftfahrzeugen oder von anderen mit Motoren mit Fremdzündung betriebenen Geräten eine potenzielle Benzolbelastung nicht auszuschließen. Eine wesentliche Benzolbelastung an Arbeitsplätzen war in der Vergangenheit durch das Rauchen gegeben.

Im Jahr 2008 veröffentlichte das Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) ein neues vom Ausschuss für

Tabelle 1. Verfahrenskenndaten der Methode.

Validierter Arbeitsbereich in mg/m ³	0,002 bis 0,2
Mittlere Wiederfindung im Arbeitsbereich in %	102
Bestimmungsgrenze ¹ für ein Probeluftvolumen von 2 l in mg/m ²	0,002
Verfahrensvariationskoeffizient ¹ in %	3,5
Variationskoeffizient ² bei	
0,002 mg/m ³ in %	7,3
0,010 mg/m ³ in %	3,8
0,020 mg/m ³ in %	2,7
0,180 mg/m ³ in %	1,2
Erweiterte Messunsicherheit bei	
0,002 mg/m ³ in %	24,6
0,010 mg/m ³ in %	24,8
0,020 mg/m ³ in %	24,0
0,180 mg/m ³ in %	24,8
Relative Luftfeuchte im Bereich von 20 bis 80 %	kein Einfluss
Lagerfähigkeit vor der Probenahme	zwei Wochen
Lagerfähigkeit nach der Probenahme	zwei Wochen
Probenträgerkapazität	abgesichert bis zu einer Konzentration von 0,2 mg/m ³ bei einem Probeluftvolumen von 2 l

¹ Berechnet aus der Leerwertmethode nach DIN 32645 [15]

² Berechnet aus jeweils sechs Einzelmessungen aus Probenahmen an der dynamischen Prüfgasstrecke

Gefahrstoffe (AGS) erarbeitetes Konzept zur Festlegung risikobasierter Grenzwerte für krebserzeugende Stoffe. Die Bekanntmachung zu Gefahrstoffen (BekGS) 910 „Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ enthält neben den grundlegenden Voraussetzungen für dieses Konzept auch Beurteilungswerte für zahlreiche krebserzeugende Stoffe und somit auch für Benzol [6]. Als Risikoschwellen wurden für Benzol

- 1,9 mg/m³ (0,6 ppm) für ein Toleranzrisiko von 4 : 1 000 und
- 0,2 mg/m³ (0,06 ppm) für ein Akzeptanzrisiko von 4 : 10 000 veröffentlicht.

Darüber hinaus ist vorgesehen, das Akzeptanzrisiko bis 2018 auf einen Wert von 4 : 100 000 abzusenken, was für Benzol eine Reduzierung der Akzeptanzkonzentration auf 0,02 mg/m³ bedeuten würde.

Diese neuen Grenzwerte stellen, zumindest für das Akzeptanzrisiko, eine deutliche Absenkung der bis dahin veröffentlichten Grenzwerte dar. Für Benzol gibt es einen von der Europäischen Union veröffentlichten Binding Occupational Exposure Limit Value (BOELV) von 3,25 mg/m³ (1 ppm), in anderen Staaten innerhalb und außerhalb Europas bewegen sich die Arbeitsplatzgrenzwerte in einer ähnlichen Größenordnung [7].

2 Verfahrensentwicklung

Zur Messung von Benzol in Arbeitsbereichen setzte das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) im Messsystem Gefährdungsermittlung der UV-Träger (MGU) bisher ein Messverfahren ein, bei dem Benzol in einem Aktivkohleröhrchen gesammelt und nach Desorption mit Schwefelkohlenstoff gaschromatographisch mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert wurde [8]. Dieses Messverfahren war auf die Anforderungen der bisherigen Grenzwerte – wie den BOELV – zugeschnitten und hat einen Messbereich von 0,1 bis 15 mg/m³. Vergleicht man diesen Messbereich mit den neuen risikobasierten Grenzwerten und berücksichtigt gleichzeitig die Anforder-

ungen gemäß DIN EN 482 [9], so zeigt sich, dass diese Methode nicht für Messungen im Bereich der Akzeptanzkonzentration geeignet ist. Auch andere in der Literatur beschriebene Messverfahren für Benzol in Arbeitsbereichen erfüllen die Anforderungen nicht [10].

Da das im MGU eingesetzte Verfahren auch keine weitere Steigerung der Nachweisstärke erlaubt, musste eine völlig neue Messmethode entwickelt werden.

2.1 Grundlagen des neuen Messverfahrens

Zur Bewertung der Arbeitsbereiche müssen sowohl die Toleranz- als auch die Akzeptanzkonzentration berücksichtigt werden, daher sollte ein neues Messverfahren einen weiten Konzentrationsbereich abdecken. Die Einhaltung der Toleranzkonzentration kann jedoch mit dem bisherigen Messverfahren gut überwacht werden. Eine Ausweitung des Messbereiches für das neue Messverfahren auf mehr als 1 mg/m³ wurde aus diesem Grund von vornherein nicht in Betracht gezogen.

Die Entwicklung des Messverfahrens sollte unter Berücksichtigung der Anforderungen gemäß DIN EN 482 und entsprechend den Vorgaben der DIN EN 1076 [11] erfolgen. Mit Blick auf die voraussichtliche weitere Absenkung bis 2018 sollte die Methode auch für eine Akzeptanzkonzentration von 0,02 mg/m³ die Anforderungen gemäß DIN EN 482 erfüllen. Eine Bestimmungsgrenze von 0,002 mg/m³ wurde daher angestrebt.

2.2 Auswahl des Adsorptionsmaterials

Der angestrebte Konzentrationsbereich legte nahe, auf eine Lösemitteldesorption zu verzichten. Da die Thermodesorption im IFA seit vielen Jahren erfolgreich für Innenraummessungen eingesetzt wird, wurde geprüft, ob zur Probenahme von Benzol geeignete Materialien zur Verfügung stehen. Tenax TA, das für Innenraummessungen verwendet wird, ist aufgrund seines Adsorptionsverhaltens eher für schwerer flüchtige Stoffe geeignet und hat für Benzol ein recht niedriges Durchbruchvolumen von 15 l bei einer Füllmenge von 200 mg [12]. Auch andere organische Polymere

Tabelle 2. Parameter des Temperaturprogramms und der massenspektroskopischen Detektion.

Temperaturprogramm	Anfangstemperatur 50 °C, 8 min halten; 3 °C/min auf 70 °C aufheizen; 3 min halten; 10 °C/min auf 120 °C aufheizen; 1 min halten. Unter diesen Trennbedingungen hat Benzol eine Retentionszeit von 8,27 min, der interne Standard eluiert nach 14,28 min	
Source Temperatur in °C	220	
GC Line Temperatur in °C	220	
Type	MS Scan	
Ion Mode	El+	
MS Scan (TIC)	Mass:	Start 28/End 200
	Times:	Start 0/End 25
	Scan Duration:	Scan Time 1 s/Inter Scan Delay 0,10 s
SIR (SIM) (parallel)	Channels:	Mass 78, Dwell 0,1 Mass 98, Dwell 0,1

haben nur ein mäßiges Rückhaltevermögen für Benzol, z. B. erreicht Chromosorb 106 ein Durchbruchvolumen von 57 l bei 300 mg Füllmenge. Demgegenüber haben Materialien aus grafitisiertem Kohlenstoff für Benzol deutlich höhere Aufnahmekapazitäten: 300 mg Carbopack X ergeben ein Durchbruchvolumen von 10 800 l [13].

Für die Probenahme von Benzol wurde eine Kombination von zwei verschiedenen Materialien aus grafitisiertem Kohlenstoff ausgewählt. Für die vordere Schicht wurden 200 mg Carbopack B (40/60 mesh) eingesetzt, das Material ist auch für schwer flüchtige Komponenten geeignet; für die hintere Schicht 270 mg Carbopack X (40/60 mesh), das insbesondere für leicht flüchtige Stoffe ein sehr gutes Adsorptionsverhalten aufweist.

2.3 Vorbereitung der Probenröhrer und Probenahme

Da Benzol bei der gaschromatographischen Trennung nicht von allen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere den C₇-Aliphaten, abgetrennt werden kann, hat die Auswertung der Proben massenspektrometrisch zu erfolgen. Für die quantitative Bestimmung sind die Proben vor der Probenahme mit einem internen Standard (IS) zu dotieren, verwendet wird D₈-Toluol.

Zur Vorbereitung der Probenahme werden die Edelstahl-Thermodesorptionsröhrchen (Länge: 8,9 cm, Außendurchmesser: 0,63 cm) über einen kurzen Schlauch mit einer Pumpe verbunden und die Pumpe wird unter Beachtung der Ansaugrichtung eingeschaltet. 2 µl IS-Standardlösung (Konzentration: 18,86 ng/µl in Methanol, entspricht 37,72 ng D₈-Toluol) werden auf das Röhrchen gegeben und unmittelbar danach wird zur Vermeidung einer Kontamination ein

Aktivkohleröhrchen – ebenfalls über einen kurzen Schlauch – mit der Saugseite des Röhrchens verbunden. Anschließend wird 15 min bei 0,033 l/min Luft durch das Röhrchen gezogen. Danach werden die Thermodesorptionsröhrchen mit den dafür vorgesehenen Messingverschraubungen bis zur Probenahme dicht verschlossen.

Für die Probenahme sind geeignete durchflusstabilisierte Pumpen nach ISO FDIS 13137 einzusetzen [14]. Mithilfe eines repräsentativen Probenröhrers der gleichen Herstellungsladung wird der Volumenstrom auf 2 l/h (0,033 l/min) eingestellt. Unmittelbar vor der Probenahme werden die Messingverschraubungen geöffnet und das Thermodesorptionsröhrchen wird mit der Pumpe verbunden. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt 60 min. Direkt nach der Probenahme wird das Röhrchen wieder mit den Messingverschraubungen verschlossen und möglichst rasch dem Analysenlabor zugeleitet.

Die mit internem Standard vorbereiteten Röhrchen können vier Wochen eingesetzt werden. Für diesen Zeitraum ist gesichert, dass die Menge an internem Standard auf dem Probenröhrer unverändert bleibt. Im MGU wird aus diesem Grund eine maximale Lagerzeit vor der Probenahme von zwei Wochen vorgegeben, die Analyse hat dann wiederum innerhalb von zwei Wochen zu erfolgen (vgl. Tabelle 1).

2.4 Analytische Bedingungen

Für die Analyse der Proben werden die Messingverschraubungen geöffnet, gegen Teflonkappen ausgetauscht und die Röhrchen auf den Probenhalter des Thermodesorbers (ATD Turbomatrix 650) gestellt. Sie werden bei 300 °C für 15 min in einem Heliumstrom (Helium 5.0) desorbiert und die frei-

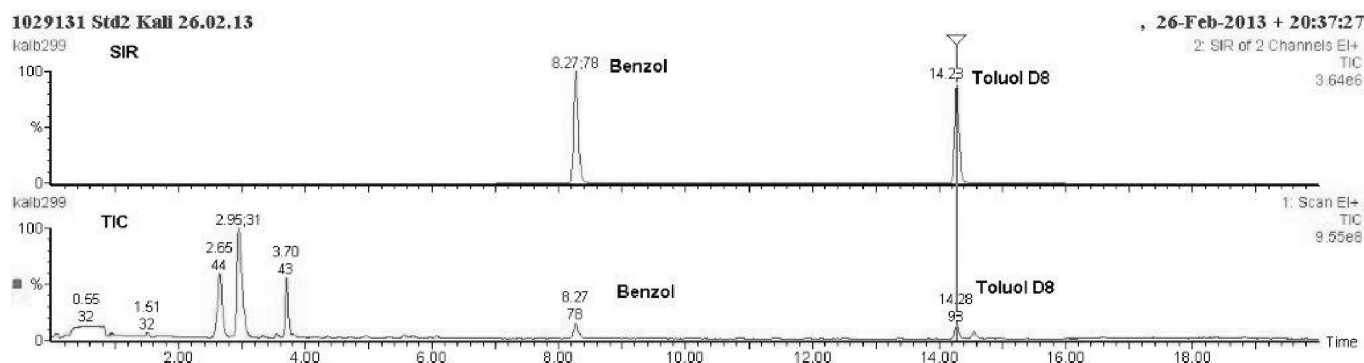


Bild 1. Beispielchromatogramm eines Kalibrierpunktes (Konzentration 21,09 µg/m³ bezogen auf 2 l Probeluftvolumen); oben: single ion mode (SIM), unten: MS Vollscan (TIC).

Tabelle 3. Messergebnisse für Benzol an Tankstellen.

Messort	Benzol ¹ in mg/m ³	Standardabweichung in %	Ergebnisse des Vergleichslabors Benzol in mg/m ³
<i>Tankstelle 1</i>			
Verkaufsraum – Messung 1	0,0029	13,8	
Verkaufsraum – Messung 2	0,0014	22,1	
Zapfsäule – Messung 1	0,0027	5,9	
Zapfsäule – Messung 2	0,0021	26,5	
Werkstatt – Messung 1	0,013	6,9	
Werkstatt – Messung 2	0,0052	16,5	
<i>Tankstelle 2</i>			
Verkaufsraum – Messung 1	0,0042	9,5	< 0,010 ²
Verkaufsraum – Messung 2	0,0057	15,5	
Zapfsäule – Messung 1	0,0047	8,4	< 0,010 ²
Zapfsäule – Messung 2	0,0046	13,9	

¹ Mittelwerte aus jeweils sechs Einzelmessungen

² Aktivkohle, Lösemitteldesorption, GC-MS (SIM), die parallel im IFA ausgewerteten Proben (Aktivkohle, Lösemitteldesorption, GC-FID) lagen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/m³.

werdenden Stoffe werden in der Kühlfalle bei -30 °C aufgefangen. Anschließend wird die Kühlfalle sehr schnell auf 300 °C erhitzt und die Stoffe werden über die Transferleitung (Temperatur: 220 °C) in den Gaschromatographen geleitet (Desorptionsfluss Helium, 30 ml/min).

Die gaschromatographische Trennung erfolgt auf einer unpolaren Trennsäule (Rxi-5 Sil MS, Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 1 µm) bei 2 ml/min Helium als Trägergas. Die Parameter des Temperaturprogramms und der massenspektroskopischen Detektion zeigt **Tabelle 2**.

2.5 Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden die mit internem Standard vorbereiteten Edelstahl-Thermodesorptionsröhrchen über einen kurzen Schlauch mit einer Pumpe verbunden (Ansaugrichtung beachten) und die Pumpe wird eingeschaltet.

Danach werden die entsprechenden Mengen an Standardlösung mittels Mikroliterspritze bei laufender Pumpe auf die Thermodesorptionsröhrchen gegeben. Unmittelbar danach wird zur Vermeidung einer Kontamination ein Aktivkohleröhrchen, ebenfalls über einen kurzen Schlauch, mit der Saugseite des Röhrchens verbunden. Anschließend wird 60 min bei 0,053 l/min Luft durch das Röhrchen gesaugt. Danach werden die Thermodesorptionsröhrchen mit den dafür vorgesehenen Messingverschraubungen bis zur Analyse dicht verschlossen. Ein beispielhaftes Chromatogramm zeigt **Bild 1**.

Zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten gemäß DIN 32645 [15] wurde eine Zehnpunktkalibrierung im Konzentrationsbereich von 3,15 bis 31,7 ng Benzol/Röhrchen vorgenommen. Dies entspricht bei einem Probeluftvolumen von 2 l einem Konzentrationsbereich von 1,6 bis 16 µg/m³. Als

Tabelle 4. Messergebnisse für Benzol in Reparaturwerkstätten.

Messort	Benzol ¹ in mg/m ³	Standardabweichung in %	Ergebnisse des Vergleichslabors Benzol in mg/m ³
<i>Autohaus</i>			
Verkaufsraum – Messung 1	0,013	2,9	
Verkaufsraum – Messung 2	0,012	3,7	
Werkstatt – Messung 1	0,027	4,1	
Werkstatt – Messung 2	0,013	5,6	
<i>Motorradverkauf und Werkstatt</i>			
Verkaufsraum – Messung 1	0,0082	11,5	0,011 ³
Verkaufsraum – Messung 2	0,0070	15,0	
Werkstatt – Messung 1	0,028	13,0	0,024 ³
Werkstatt – Messung 2	0,0050	7,3	
<i>Gartengeräteverkauf und Werkstatt</i>			
Verkaufsraum – Messung 1	0,025	14,9	0,033 ³
Verkaufsraum – Messung 2	0,028	5,0	
Werkstatt – Messung 1	1,48 ²	12,7	1,4 ³
Werkstatt – Messung 2	1,32 ²	10,7	1,3 ⁴

¹ Mittelwerte aus jeweils sechs Einzelmessungen

² Die Belegung der Thermodesorptionsröhrchen lag außerhalb des kalibrierten Bereiches, die Proben wurden anhand einer Einpunktkalibrierung ausgewertet.

³ Aktivkohle, Lösemitteldesorption, GC-MS (SIM), Messzeit 2 h

⁴ Aktivkohle, Lösemitteldesorption, GC-FID, Messzeit 2 h

Arbeitskalibrierung wird eine Sechspunktkalibrierung im Konzentrationsbereich von 3,15 bis 380 ng Benzol pro Röhrchen verwendet. Dies entspricht einem Konzentrationsbereich von 1,6 bis 190 µg/m³.

2.6 Kenndaten des Verfahrens

Das Verfahren wurde einer vollständigen Validierung gemäß DIN EN 1076 [12] nach dem Muster der in der IFA-Arbeitsmappe beschriebenen Vorgehensweise unterzogen [16]. Die Methode erfüllt alle Anforderungen gemäß DIN EN 482 und DIN EN 1076 (Tabelle 1).

Die Probenahmen zur Ermittlung der Wiederfindungsrate, zur Berechnung der Variationskoeffizienten im Mindestmessbereich, zur Abhängigkeit von der Luftfeuchte und zur Lagerung fanden an der dynamischen Prüfgasstrecke [17] des IFA statt.

3 Praxiserprobung des Messverfahrens

Nachdem die Laborprüfung des Messverfahrens abgeschlossen war, sollte im Rahmen einer Messserie an Arbeitsplätzen seine Praxistauglichkeit nachgewiesen werden. Dabei sollten möglichst alle wesentlichen Arbeitsbereiche, in denen mit dem Auftreten von Benzol zu rechnen ist, berücksichtigt werden. Messungen wurden in folgenden Arbeitsbereichen durchgeführt:

- Raffinierung von Benzol,
- Verwendung von Benzol in der chemischen Industrie,
- Tanklager, Betankung von Tankwagen, Schiffen, Kesselwagen,
- Tankstellen,
- Reparaturwerkstätten.

Insgesamt fanden 22 Messungen in neun Betrieben statt. Alle Messungen wurden stationär durchgeführt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Parallelproben zu gewährleisten. Bei jeder Messung wurden jeweils sechs Proben parallel gezogen und zwei Probenahmen mit einstündiger Probenahme hintereinander durchgeführt. Über den gesamten Zeitraum von zwei Stunden wurden parallel zwei Proben mit dem früheren Verfahren [9] gezogen. Bei einigen Messungen

Tabelle 5. Messergebnisse für Benzol in Tanklagern.

Messort	Benzol ¹ in mg/m ³	Standardabweichung in %
<i>Tanklager 1</i>		
Befüllen von Kesselwagen – Messung 1	0,0064	25,4
Befüllen von Kesselwagen – Messung 2	0,0040	25,4
Befüllen von Tankwagen – Messung 1	0,0075	11,0
Befüllen von Tankwagen – Messung 2	0,0039	9,3
<i>Tanklager 2</i>		
Befüllen von Kesselwagen – Messung 1	0,013	4,1
Befüllen von Kesselwagen – Messung 2	0,0021	13,8
Befüllen von Tankwagen – Messung 1	0,027	16,7
Befüllen von Tankwagen – Messung 2	0,024	10,8

¹ Mittelwerte aus jeweils sechs Einzelmessungen

Tabelle 6. Messergebnisse für Benzol in der chemischen Industrie.

Messort	Benzol ¹ in mg/m ³	Standardabweichung in %	Ergebnisse des Vergleichslabors Benzol in mg/m ³
<i>Raffinerie 1</i>			
Messwarte 1 – Messung 1	0,0041	4,8	
Messwarte 1 – Messung 2	0,0037	8,1	
Messwarte 2 – Messung 1	< 0,002		
Messwarte 2 – Messung 2	< 0,002		
Labor – Messung 1	0,020	5,7	
Labor – Messung 2	0,020	6,9	
Analystenstation – Messung 1	0,20	10,8	
Analystenstation – Messung 2	0,20	7,7	
Pumpenschlosserei – Messung 1	0,0025	13,8	
Pumpenschlosserei – Messung 2	0,0024	5,2	
Mess- und Regelwerkstatt – Messung 1	0,034	5,3	
Mess- und Regelwerkstatt – Messung 2	0,040	7,6	
<i>Raffinerie 2</i>			
Blindrohr – Messung 1	0,018	23,5	0,012 ³
Blindrohr – Messung 2	< 0,002		
Filterreinigung – Messung 1	0,0023	18,4	< 0,010 ³
Öl-Wasser-Abscheider – Messung 1	0,0053	8,3	
Öl-Wasser-Abscheider – Messung 2	0,0069	7,7	< 0,010 ³
Oberhalb Abwasserbecken – Messung 1	0,83 ²	8,8	0,74 ³
Oberhalb Abwasserbecken – Messung 2	0,71 ²	10,8	0,54 ⁴

¹ Mittelwerte aus jeweils sechs Einzelmessungen

² Die Belegung der Thermodesorptionsröhrchen lag außerhalb des kalibrierten Bereiches, die Proben wurden anhand einer Einpunktkalibrierung ausgewertet.

³ Aktivkohle, Lösemitteldesorption, GC-MS (SIM), Messzeit 2 h

⁴ Aktivkohle, Lösemitteldesorption, GC-FID, Messzeit 2 h



Bild 2. Versuchsaufbau bei den Praxiserprobungen des Messverfahrens.

wurden zu Vergleichszwecken weitere Proben auf Aktivkohle genommen, die ein anderes Labor untersuchte. Dieses Labor verwendete für die Probenahme und Probenaufbereitung das frühere Verfahren des IFA, setzt jedoch einen massenspektrometrischen Detektor im „single ion mode“ (SIM) ein und weist eine Bestimmungsgrenze von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aus.

Ebenfalls parallel genommen wurden Referenzproben der Außenluft. Diese Messungen erwiesen sich jedoch als wenig hilfreich. Sie sind stark von den Umgebungsbedingungen beeinflusst. So war es z. B. bei Tanklagern und in der chemischen Industrie praktisch nicht möglich, in der Nähe des Messortes eine unbeeinflusste Außenluftprobe zu erhalten. Hier hätte man bis zu mehreren Kilometern entfernt Proben entnehmen müssen. Bei anderen Messungen lagen die Resultate im gleichen Konzentrationsbereich wie die vom Umweltbundesamt berichteten [5]. Demnach ist davon auszugehen, dass je nach Lage des Messortes eine Hintergrundbelastung für Benzol von ca. 1 bis $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vorliegt.

Die Resultate der Messungen sind in den **Tabellen 3 bis 6** dargestellt; Beispiele für den Probenahmeaufbau zeigen die **Bilder 2 und 3**.

4 Diskussion der Ergebnisse und Fazit

Die Methodenentwicklung sowie die Praxiserprobung haben gezeigt, dass das neue Messverfahren gut geeignet ist, Benzol in einem Konzentrationsbereich von $0,002$ bis $0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ zu messen. Das Messverfahren erfüllt alle Anforderungen nach DIN EN 482. Es ist zur Überwachung von Arbeitsplätzen hinsichtlich der neuen Akzeptanzkonzentration für Benzol geeignet.

Die Praxismessungen haben darüber hinaus gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Resultate sehr zufriedenstellend ist. Unterschiede bei den nacheinander durchgeführten Messungen sind in allen Fällen erklärbar. So wurden z. B. bei den Messungen im Tanklager 2 beim Befüllen von Kesselwagen in der ersten Messstunde die Anschlusschläuche angebracht, was die deutlich höheren Resultate in diesem Zeitraum erklärt. Bei der Messung im Werkstattbereich des Motorradhauses fand während der zweiten Messstunde eine halbständige Arbeitspause der Mitarbeiter statt, was die niedrigeren Werte erklärt.

Das Verfahren wurde nur bis zu einer Konzentration von $0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ im Labor validiert, die Resultate aus den Praxismessung zeigen aber, dass die Kapazität des Probenträger

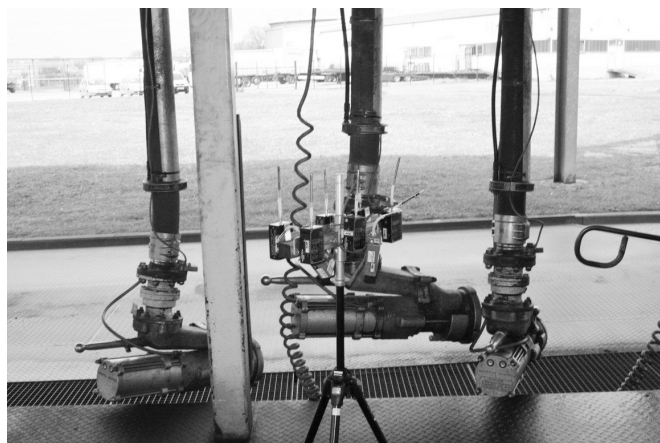


Bild 3. Versuchsaufbau an der Abfüllstation für Tankwagen.

durchaus die Messung deutlich höherer Konzentrationen erlauben würde. Jedoch wird empfohlen, in derartigen Arbeitsbereichen auch weiterhin die Methode mit Aktivkohle und Flammenionisationsdetektion einzusetzen, da eine Kalibrierung des Thermodesorptionsverfahrens über den großen Bereich von beinahe drei Zehnerpotenzen nicht praktikabel ist.

Die Methode wurde bereits im MGU eingeführt. Bis Ende 2014 sollen im Rahmen eines Sondermessprogramms zahlreiche weitere Messungen in Arbeitsbereichen mit Benzolexposition erfolgen. Ziel ist die Erstellung einer Informationsschrift der Unfallversicherungsträger mit einer Bestandsaufnahme darüber, in welchen Arbeitsbereichen bei Berücksichtigung der Exposition-Risiko-Beziehung möglicherweise weitere Schutzmaßnahmen notwendig werden. Die Methode wird derzeit zur Veröffentlichung in den entsprechenden Methodensammlungen vorbereitet.

Literatur

- [1] Some industrial chemicals and dyestuffs. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans. Vol. 29. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, Frankreich 1982.
- [2] MAK- und BAT-Werte-Liste 2013: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Hrsg.: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley VCH 2013. http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/homepage/access_to_the_list_of_mak_and_bat_values.htm
- [3] Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Heitmann, K.: Datenblatt Benzol. In: Hillenbrand, T.; Marscheider-Weidemann, F.; Strauch, M.; Heitmann, K.; Schaffrin, D.: Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie – Stoffdatenblätter. Texte 29-07. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2006. www.umweltbundesamt.de/publikationen/fpdf-l/3312.pdf
- [4] Informationen zum Luftschadstoff Benzol. Informationsblatt Benzol – Stand: Dezember 2010, letzte Änderung: 23. Mai 2013. Hrsg.: Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/benzol.htm

- [5] Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates. ABl. EG (1998) Nr. L 350, S. 58-68; zul. geänd. ABl. EU (2011) Nr. L 147, S. 15.
- [6] Bekanntmachung zu Gefahrstoffen: Risikowerte und Exposition-Risiko-Beziehungen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (BekGS 910). GMBL. (2008) Nr. 43/44, S. 883-935; zul. geänd. GMBL. (2012) Nr. 40, S. 717. www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/Bekanntmachung-910.html
- [7] GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. www.dguv.de/ifa/gestis-limit-values
- [8] Breuer, D.: Benzol (Kennzahl 6265). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 35. Lfg. X/2005. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989. www.ifa-arbeitsmappedigital/6265
- [9] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2012.
- [10] GESTIS-Analysenverfahren für chemische Substanzen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. www.dguv.de/ifa/gestis-methods
- [11] DIN EN 1076: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Gasen und Dämpfen mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [12] DIN EN ISO 16017: Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe. Berlin: Beuth 2001.
- [13] Confirming sorbent tube retention volumes and checking for analyte breakthrough (Application Note TD TS 20, Version 8). Hrsg.: Marks international, Pontyclun, Großbritannien.
- [14] ISO/FDIS 13137: Workplace atmospheres – Pumps for personal sampling of chemical and biological agents – Requirements and test methods. Hrsg.: International Organization for Standardization, Genf, Schweiz, 2013.
- [15] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth 2008.
- [16] Breuer, D.; Heckmann, P.: Abschätzung der Messunsicherheit von Messverfahren zur Ermittlung der Konzentration von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz – Vorgehensweise im MGU, Teil 6: Im IFA durchgeführte Versuche zur Ermittlung der Messunsicherheit für Gase und Dämpfe (Kennzahl 1680/6). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 50. Lfg. XI/2012. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989. www.ifa-arbeitsmappedigital/1680.6
- [17] Breuer, D.; Moritz, A.: Qualitätssicherung durch Ringversuche – Ringversuche an der Prüfgasstrecke im BGIA (Kennzahl 1631). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 41. Lfg. X/2008. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989. www.ifa-arbeitsmappedigital/1631