

RIVM-Bericht 609021042/2007

Die Verteilung von Begasungsmitteln in der
Umgebung von mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelten Containern

E. Schols, E.M. van Putten

Kontaktperson:

E. Schols

Centrum Inspectieonderzoek, Milieuongevallendienst en Drinkwater

e-mail: emile.schols@rivm.nl

Die vorliegende Untersuchung wurde im Auftrag und auf Kosten der VROM-Inspektion im Rahmen des Projektes M/609021 'Ondersteuning handhaving VROM-Inspectie' (Unterstützung der Durchführung der VROM-Inspektion) ausgeführt. Der vorliegende Bericht ist eine Übersetzung des RIVM-Berichtes 609021040/2007 mit dem Titel 'De verspreiding van begassingsmiddelen rond containers'.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid und Milieu

(RIVM, Staatlich-niederländisches Institut für Gesundheit und Umwelt),

Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, Telefon: (+31) 30 274 91 11; Fax: (+31) 30 274 29 71

Abstract

The dispersion of detergents around containers treated for pest control

The National Institute for Public Health and the Environment advises establishing a restricted area around containers treated with detergents. No one should be allowed to enter this area without breath protection equipment. A restricted area of 50 metres around the containers should be established for large amounts of detergents, such as up to 5 kg methyl bromide or vikane. When smaller amounts (up to 1 kg for methyl bromide) are applied or occur, an area of 20 metres will be sufficient. Within these distances, concentrations may occur that are harmful to human health. This advice has been given to the Dutch Inspectorate of Housing, Spatial Planning and the Environment in response to the request made by the Inspectorate to simplify the existing rules on distances that vary depending on the substance and the use.

High concentrations of detergents exist in containers for export to foreign countries. The recommended distances should be applied for the use of methyl bromide, phosphine and vikane. Containers under the present rules are only treated with these detergents when the receiving country requires such a treatment. In the Netherlands the use of these substances is only applicable under strict regulations. The restricted areas should be established at the start of the treatment because of possible leakage from the containers. Before shipment of the containers they are cleared of the detergents by opening the doors and letting the detergents evaporate. This process causes concentrations around the containers that are harmful to human health.

Import containers may also contain detergents. In practice, other detergents than the three used for export containers are found in import containers in the Dutch harbours. Since the concentrations in import containers are substantially lower, a distance of 20 metres will be sufficient to protect people from hazardous concentrations due to leakage or evaporation.

Another recommendation is to prohibit (starting) the release of the detergents under calm weather conditions. High concentrations may then occur for some time and at longer distances.

Key words: methyl bromide, phosphine, vikane, pest control, containers

Kurzfassung

Die Verteilung von Begasungsmitteln in der Umgebung von mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelten Containern

Das RIVM empfiehlt der VROM-Inspektion, eine Zone um 'begaste' Hafencontainer einzurichten, zu der nur Personen mit Atemschutzgerät Zutritt haben. Für große Mengen Schädlingsbekämpfungsmittel (bis zu 5 kg für Methylbromid und Sulfurylfluorid) gilt eine Schutzentfernung von 50 m um den Container. Bei kleineren Mengen (unter 1 kg) genügt eine Entfernung von 20 m. Innerhalb dieser Zonen sind die Konzentrationen entweichender Gase gesundheitsgefährdend. Anlass für diese Empfehlung war der Wunsch, die Entgasungsvorschriften zu vereinfachen und so ihre Durchsetzung zu verbessern.

Hohe Konzentrationen werden meistens bei Exportcontainern gefunden. Diese müssen manchmal vor dem Abtransport mit Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt werden, um den Inhalt oder die Packungsmaterialien zu desinfizieren (Begasung). Diese Maßnahme gilt ab dem Zeitpunkt des Beginns der Begasung. Die entstandenen Gase werden dann entfernt (Entgasung), bevor die Container den Hafen verlassen.

Die genannten Entfernungen leiten sich von den Konzentrationen, die in den Niederlanden beim Be- und Entgasen freigesetzt werden. Wenn internationale Vorschriften den Einsatz von Methylbromid, Phosphin und Sulfurylfluorid vorschreiben, gelten in den Niederlanden gesetzliche Verwendungsvorschriften.

In Importcontainern, die manchmal noch Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln enthalten, sind die Konzentrationen niedriger und genügt eine Entfernung von 20 m, so die Empfehlung. Diese kleineren Mengen sind jedoch noch so hoch, dass sie gesundheitsgefährdend sind, so dass ein gewisser Mindestabstand zum Container geboten ist. Kurz nachdem die Entgasung anfängt, können nämlich verhältnismäßig hohe Konzentrationen auftreten. Außerdem können Gase aus den noch geschlossenen Containern lecken, was in der Umgebung zu hohen Konzentrationen führen kann.

Außerdem wird empfohlen, die Entgasung bei Windstille zu verbieten. Dadurch soll vermieden werden, dass Gase in hohen Konzentrationen auf dem Gelände zurückbleiben.

Diese Untersuchung wurde im Auftrag der VROM-Inspektion ausgeführt.

Stichwörter: Begasung, Entgasung, Importcontainer, Exportcontainer, Methylbromid, Sulfurylfluorid, Phosphin, Abstandsforderung, Verwendungsvorschriften

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	7
LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	8
1. EINFÜHRUNG.....	9
1.1 BEDEUTUNG DER UNTERSUCHUNG	9
1.2 UNTERSUCHUNGS-AUFTRAG UND UNTERSUCHUNGSZIEL.....	9
1.3 UNTERSUCHUNGSFRAGEN.....	9
1.4 STRUKTUR DIESES BERICHTES	10
2. VORHANDENE DATEN.....	11
2.1 UNTERSUCHUNGEN VON BEGASUNGEN	11
2.2 GESUNDHEITSNORMEN FÜR BEGASUNGSMITTEL	11
2.3 BESTEHENDE RECHTSVORSCHRIFTEN	13
3. MESSMETHODEN.....	15
3.1 EINSATZ VERSCHIEDENER MESSMETHODEN.....	15
3.2 BADGES KOMBINIERT MIT DER GC-MS-ANALYSE.....	15
3.3 TEDLAR-BEUTEL KOMBINIERT MIT DER GC-MS-ANALYSE	16
3.4 KANISTER KOMBINIERT MIT DER GC-MS-ANALYSE	17
3.5 AKTIVKOHLE-RÖHRCHEN KOMBINIERT MIT DER GC-MS-ANALYSE.....	17
3.6 SENSOREN	18
4. VERSUCHSPLAN	19
4.1 ÜBERBLICK	19
4.2 VERSUCHSAUFBAU FÜR DIE ENTGASUNG AKTIV BEGASTER CONTAINER.....	19
4.3 VERSUCHSAUFBAU BEI DER UNTERSUCHUNG AN IMPORTCONTAINERN	23
5. ERGEBNISSE	25
5.1 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE BEI AKTIV BEGASTEN CONTAINERN.....	25
5.1.1 <i>Untersuchungsergebnisse am 17. August 2006.....</i>	<i>25</i>
5.1.2 <i>Untersuchungsergebnisse am 30. August 2006.....</i>	<i>28</i>
5.2 ERGEBNISSE BEI IMPORTCONTAINERN	31
5.2.1 <i>Untersuchungsergebnisse mit den Methylbromid-Badges</i>	<i>31</i>
5.2.2 <i>Messergebnisse bei Importcontainern am 19. September 2006</i>	<i>33</i>
5.2.3 <i>Messergebnisse bei Importcontainern am 30. September 2006</i>	<i>34</i>
5.2.4 <i>Messergebnisse bei Importcontainern am 27. Oktober 2006</i>	<i>35</i>
6. INTERPRETATION UND BESPRECHUNG.....	39
6.1 VERLAUF DER GASKONZENTRATIONEN BEI AKTIV BEGASTEN CONTAINERN.....	39
6.2 VERGLEICH DER MESSMETHODEN	39
6.3 GEMESSENE KONZENTRATIONEN IM HINBLICK AUF ABSTAND UND NORMEN.....	41
6.3.1 <i>Messungen am 17. August 2006</i>	<i>41</i>
6.3.2 <i>Messungen am 30. August 2006</i>	<i>42</i>
6.3.3 <i>Messungen mit Badges rund um Importcontainer.....</i>	<i>42</i>
6.3.4 <i>Messungen am 19 und 30. September 2006 und 27. Oktober 2006</i>	<i>43</i>
6.4 DIE VERTEILUNG MODELLIERT	43
7. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN.....	49
7.1 SCHLUSSFOLGERUNGEN	49
7.2 EMPFEHLUNGEN	52

LITERATUR	55
ANLAGE 1 ÜBERSICHT ÜBER DIE MESSERGEBNISSE	56
ANLAGE 2 METHYLBROMID: GIFTIGKEIT FÜR MENSCH UND UMWELT.....	58
ANLAGE 3 ERGEBNISSE DER OLM-MESSUNGEN AM 30. AUGUST 2006	62
ANLAGE 4 MODELLEINFUHRDATEN.....	65
ANLAGE 5 WETTERDATEN WÄHREND DER UNTERSUCHUNG AN IMPORTCONTAINERN	66

Zusammenfassung

Das RIVM hat im Auftrag der VROM-Inspektion die Begasungsmittel-Konzentrationen in der Umgebung entgasender Container untersucht. Bei der Entgasung werden Container, in denen sich schädlingsbekämpfende Gase befinden, geöffnet, damit diese Gase aus dem Container 'verwehen'. In der Untersuchung sollte die Entfernung festgestellt werden, in der die Konzentration dieser Gase die Normen zum Schutze der Bevölkerung nicht mehr übersteigen. Es wurden sowohl Exportcontainer als auch Importcontainer untersucht.

Bei den Untersuchungen in der Nähe von *Exportcontainern* wurde zwei Mal ein Gruppe von drei (leeren) Containern mit Methylbromid, Phosphin und Sulfurylfluorid eingegast, wie dies normalerweise bei Exportcontainern geschieht. Nach mindestens 24 Stunden wurden die Türen geöffnet und fing die Entgasung an. Die Konzentrationen wurden an der Leeseite gemessen. Es stellte sich heraus, dass der Hauptteil der Begasungsmittel kurze Zeit nach Öffnen der Container freigesetzt wird, was während einiger Minuten leeseitig zu hohen Konzentrationen führt. Um herauszufinden, bis zu welchen Entfernungen die Konzentrationen die Normen übersteigen können, wurden die Messergebnisse mit Modellberechnungen ergänzt. Konzentrationen um den Grenzwert können sich bis zu einem Abstand von 20 m ergeben (Phosphin). In einer Entfernung von 50 m liegen die Konzentrationen bereits auf maximal 20 % der Normwerte.

Bei *Importcontainern* sind die Mengen im Container geringer, doch gibt es hier mehr Unsicherheiten, wie beispielsweise die Art der benutzten Gase.

Das RIVM hat die Entfernungen zu entgasenden Containern abgeleitet, innerhalb derer Personen sich nicht ohne Schutzvorrichtungen (Atemschutz) aufhalten dürfen. Das RIVM empfiehlt, diese Entfernung von der im Container eingesetzten Stoffmengen abhängen zu lassen. Die Empfehlung lautet:

- 20 m, wenn die per Container eingesetzte Menge Methylbromid oder Sulfurylfluorid unter 1 kg, bzw. die von Phosphin unter 10 g liegt;
- 50 m, wenn sie pro Container bei 5 kg Methylbromid bzw. Sulfurylfluorid bzw. unter 60 g Phosphin liegt;
- Entgasung mit größeren Mengen darf nur nach Rücksprache mit der VROM-Inspektion stattfinden.

Diese Abstände gelten so lange, bis sich in den Containern keine Rückstände der eingesetzten Stoffe mehr befinden (sie also für 'gasfrei' erklärt worden sind).

Die Schlussfolgerungen gelten für Wetterbedingungen mit ausreichender Luftbewegung. Das RIVM empfiehlt, bei ungünstigen Wetterbedingungen, nämlich bei einer durchschnittlichen Windgeschwindigkeit unter 0,5 m/s (Windgeschwindigkeit 0 auf der Beaufortskala in den aktuellen Wettermeldungen), ein Entgasungsverbot zu verhängen.

Liste der verwendeten Abkürzungen

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry, s. http://www.atsdr.cdc.gov/
CTB	Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen (Ausschuss für die Zulassung von Schädlingsbekämpfungsmitteln)
ECT	Europe Container Terminals
GC-MS	Gaschromatograph - Massenspektrometer
MAK-Wert	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration eines Stoffes. Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) gibt <i>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 Nachkommenschaft auftreten.</i>
MeBr	Methylbromid
MTR	Höchstzulässiges Risiko
NIOSH	US National Institute for Occupational Safety and Health
OLM	On-Line Monitoring-Apparatur
PH ₃	Phosphin
PHAST	Process Hazard Analysis Software Tool
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Staatlich-niederländisches Institut für Gesundheit und Umwelt)
SO ₂ F ₂	Sulfurylfluorid (Vikane)
VI	VROM-Inspektion
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (Niederländisches Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umweltschutz)

1. Einführung

1.1 Bedeutung der Untersuchung

Container mit Exportgütern müssen in manchen Fällen gegen Fäulnis oder Zersetzung von Waren, Paletten und/oder Stauholz behandelt werden. Manche Länder schreiben eine Behandlung mit Schädlingsbekämpfungsmitteln wie Methylbromid oder Phosphin vor. Wenn Container in den Niederlanden begast werden sollen, gelten strenge Vorschriften, damit Arbeitnehmer und die Bevölkerung nicht zu hohen Konzentrationen dieser schädlichen Stoffe ausgesetzt werden. So gibt es Bestimmungen für den Abstand zwischen begasten Containern und den Wohn- bzw. Aufenthaltsräumen von Personen. Diese Abstandsforderungen beruhen größtenteils auf Modellrechnungen. Verteilungsmodelle sind jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet, wenn sie für eine Berechnung der Verteilung eines Stoffes über geringe Entfernungen mit Hindernissen verwendet werden sollen.

Für die Entgasung begaster *Import*container gelten keine Abstandsnormen. Die Entgasung begaster oder vermutlich begaster Importcontainer findet vorzugsweise an einem sicheren Ort und in sicherer Weise statt. In der Praxis stellt sich heraus, dass Importcontainer mit unterschiedlichen Wirkstoffen, manchmal auch Mischungen davon, begast worden sind.

Es gibt also wenig konkrete Daten über die Konzentrationen, die in der Praxis in der Nähe der Container anzutreffen sind, und damit liegen auch nur wenige Daten darüber vor, ob die gestellten Abstandsforderungen in der Praxis ausreichen.

1.2 Untersuchungsauftrag und Untersuchungsziel

Die VROM-Inspektion ist um eine bessere Einsicht in die Konzentrationen bemüht, die beim Entgasen von Export- und Importcontainern tatsächlich auftreten können. Mit diesem Wissen kann die VROM-Inspektion dann beurteilen, ob die Abstandsrichtlinie der Volksgesundheit genügend Schutz bietet. Die VROM-Inspektion hat das RIVM gebeten, ein Messprogramm aufzustellen, das während der Entgasung von Export- und Importcontainern in verschiedenen Entfernungen Einsicht in die auftretenden Konzentrationen bietet.

1.3 Untersuchungsfragen

Das RIVM hat im Rahmen dieser Untersuchung folgende Fragen formuliert:

- in Bezug auf Exportcontainer:

1. Welche Begasungsmittel-Konzentrationen ergeben sich, besonders leeseitig, bei zu entgasenden Exportcontainern?
2. Lassen sich Unterschiede in der Verteilung der einzelnen Begasungsmittel feststellen?
3. Wie verhalten sich die Konzentrationen zu den verfügbaren und geltenden Normen für die Exposition von Zivilpersonen?

4. Ab welchen Abständen liegen die Konzentrationen, unter Berücksichtigung der Wetterverhältnisse während der Messungen, unterhalb dieser Normen?
5. Sind die unter den geltende Praxisbedingungen gesammelten Ergebnisse brauchbar, um die Situation bei anderen Witterungsbedingungen und für einen repräsentativen Teil der Zeit einschätzen zu können?

- in Bezug auf Importcontainer:

6. Welche Begasungsmittel-Konzentrationen ergeben sich in der Praxis auf dem Betriebsgelände der Europe Container Terminals (ECT) in der Nähe von Importcontainern zum Zeitpunkt der Entgasung?
7. Wie verhalten sich diese Konzentrationen zu den verfügbaren und geltenden Normen für die Exposition von Zivilpersonen?
8. Ab welchen Abständen liegen, unter Berücksichtigung der Wetterverhältnisse während der Messungen, die Konzentrationen unterhalb dieser Normen?
9. Sind die unter den geltenden Praxisbedingungen gesammelten Ergebnisse brauchbar, um die Situation bei anderen Witterungsbedingungen und für einen repräsentativen Teil der Zeit einschätzen zu können?
10. Sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Probenahme und Analysetechniken für Methylbromid untereinander gut vergleichbar?

- in Bezug auf entgasende Container:

11. Welche Abstandsrichtlinien können gestellt werden, damit die geltenden Schutznormen für Zivilpersonen eingehalten werden?

1.4 Struktur dieses Berichtes

Im vorliegenden Dokument wird über praktische Untersuchungen zur Stoffverteilung in der Nähe entgasender Container berichtet. In Kapitel 2 sind vorhandene Daten zusammengestellt, wie die Ergebnisse früherer Untersuchungen, die Vorschriften für die Begasungen und die für die Begasungsmittel geltenden Normen. Kapitel 3 enthält eine Beschreibung der verfügbaren Messmethoden für die einzelnen Begasungsmittel. Kapitel 4 beschreibt den Versuchsplan, Kapitel 5 die Ergebnisse, während Kapitel 6 eine Interpretation dieser Ergebnisse enthält. Im letzten Kapitel werden die Schlussfolgerungen beschrieben.

2. Vorhandene Daten

2.1 Untersuchungen von Begasungen

Das RIVM hat in der Vergangenheit mehrere Untersuchungen an begasten Containern durchgeführt.

2000 wurden die Methylbromid-Konzentrationen in der Nähe eines begasten Containers und die Leckdichtheit von Containern untersucht (Knol, 2000a und 2000b).

In der Untersuchung der Methylbromid-Konzentrationen in der Nähe eines entgasenden Containers wurden zwei Container begast (Dosierung 45 g m^{-3}). Der Verlauf der Methylbromid-Konzentration in den Containern wurde bestimmt, indem die Konzentration im geschlossenen Container während 24 Stunden regelmäßig festgestellt wurde. Außerdem wurde in einer Entfernung von 10 bzw. 50 m vom Container die Methylbromid-Konzentration gemessen. In einem Container wurden nach 24 Stunden noch 5 % der eingesetzten Gasmenge festgestellt, im anderen Container 100 %. Während des Entgasens waren bei einem Container die Methylbromid-Konzentrationen in 10 m Entfernung höher als der MAK-Wert und in einer Entfernung von 50 m niedriger als der MAK-Wert.

In der Untersuchung der Leckdichtheit von Containern (Knol, 2000b) wurden zwei beliebig ausgewählte Container mit Methylbromid begast, wobei die Dosierung 45 g m^{-3} betrug.

Während einer Periode von 24 Stunden wurden die Konzentrationen in den Containern gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten, dass:

- das eingeführte Methylbromid erst einige Stunden nach dem Eingasen gleichmäßig im Container verteilt war;
- im einen Container die Konzentration auf 62 % der ursprünglichen Konzentration abnahm, im anderen Container auf 4 %;
- die anscheinend völlig identischen Container also eine unterschiedliche Luftwechselzahl hatten.

Aus anderen Untersuchungen ist bekannt, dass Waren in begasten Containern die Begasungsmittel absorbieren und während einer langen Zeit 'nachgasen' können (Knol, 2005a und 2005b).

2.2 Gesundheitsnormen für Begasungsmittel

Was die Exposition und deren Effekte betrifft, handelt es sich bei der Situation in der Umgebung entgasender Container um die Exposition von Zivilpersonen für einige Minuten bis zu einigen Stunden. Außerdem werden natürlich auch die Arbeitnehmer den Schadstoffen ausgesetzt. Tabelle 1 enthält die geltenden Normen für die untersuchten Begasungsmittel. In die Tabelle sind die diesbezüglichen Normen aufgenommen, neben anderen Normen wie den Interventionswerten (für die Exposition bei Kalamitäten. Quelle: VROM-Inspektion, 2006), den MAK-Werten (für den Schutz von Arbeitnehmern während des ganzen Arbeitslebens) oder den (sub)chronischen Normen.

Für Methylbromid gibt es eine Norm mit einer Höchstdosis, der Zivilpersonen für kurze Zeit ausgesetzt werden dürfen. Sie liegt bei einer Stundendurchschnitts-Konzentration von 10 mg m^{-3} . Dieser Wert beruht auf akuten Auswirkungen an Zivilpersonen und ist dadurch für diese Untersuchung als Bezugswert geeignet.

Für Chlorkipkrin, 1,2-Dichloräthan und Sulfurylfluorid gibt es keine Normen für die Exposition von Zivilpersonen für einige Minuten bis Stunden unter normalen Arbeitsbedingungen. Es liegen nur Interventionswerte für Kalamitäten und arbeitshygienische Normen (MAK-Werte) vor.

Die beste verfügbare Norm für Phosphin ist die Norm für die 24-Stunden-Exposition.

Tabelle 1 Übersicht über gesundheitliche Normen

Stoff	Konzentration		Normen für den Schutz von Zivilpersonen
	ppm	mg m^{-3}	
Methylbromid	2,5	10	Höchstzulässiger Stundendurchschnitt für die Bevölkerung (s. Anlage 2)
	25	100	Informationsrichtwert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	50	200	Alarmierungsgrenzwert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	250	1000	Lebensbedrohender Wert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	0,075	0,3	<u>Übrige, weniger geeignete Normen:</u> subchronische Exposition (Knol, 2005b)
	0,02	0,1	chronische Exposition (MTR ³)
	0,25	1	MAK-Wert ⁴ (mit Hautindikation)
Chlorkipkrin	0,03	0,2	Informationsrichtwert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	0,3	2	Alarmierungsgrenzwert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	1,5	10	Lebensbedrohender Wert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	0,1	0,7	<u>Übrige, weniger geeignete Normen:</u> MAK-Wert
1,2-Dichloräthan	40	200	Informationsrichtwert (Interventionswert, 1 St.)
	120	500	Alarmierungsgrenzwert (Interventionswert, 1 St.)
	480	2000	Lebensbedrohender Wert (Interventionswert, 1 St.)
	0,01	0,05	<u>Übrige, weniger geeignete Normen:</u> Chronischer Grenzwert (Baars et al, 2001)
	1,5	7	MAK-Wert
	3	14	MAK-Wert, 15-min-Durchschnitt
Sulfurylfluorid	3	12	Kurzdauernder Grenzwert für Umstehende (EU, 2006)
	5	20	<u>Übrige, weniger geeignete Normen:</u> MAK-Wert ²
Phosphin	0,01	0,02	Grenzwert für 24-stündige Exposition (RIVM, 2000)
	0,01	0,017	Grenzwert für 2-wöchige Exposition (RIVM, 2000)
	1	2	Alarmierungsgrenzwert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	7	10	Lebensbedrohender Wert ¹ (Interventionswert, 1 St.)
	0,0002	0,00025	<u>Übrige, weniger geeignete Normen:</u> Chronischer Grenzwert (RIVM, 2000)
	0,1	0,14	MAK-Wert
	0,2	0,28	MAK-Wert, 15-min-Durchschnitt

¹ Interventionswerte sind Werte, die im Kalamitätsfall angewendet werden; diese gelten also nicht als akzeptierte Expositions-Konzentrationen bei regulären Tätigkeiten (VROM-Inspektion, 2006)

² Vom niederländischen Rat für das Gesundheitswesen wird vorgeschlagen, den MAK-Wert auf 2,4 ppm (10 mg m^{-3}) herabzusetzen (Gezondheidsraad, 2004)

³ Höchstzulässiges Risiko (VROM, 1999)

⁴ Maximale Arbeitsplatzkonzentration eines Stoffes

2.3 Bestehende Rechtsvorschriften

Die Rechtsvorschriften für Methylbromid (Wettelijk gebruiksvoorschrift voor methylbromide - Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen, 2006) enthalten drei Abstandsforderungen für den Raum, innerhalb dessen sich während der ganzen Begasungs- und Entgasungsperiode keine Personen aufhalten dürfen. Die Standardforderung ist 100 m. Dabei gelten zwei Ausnahmen:

- Bei Begasungen von Containern sind im Freien auf dem eigenen Betriebsgelände zwischen 10 und 100 m vom Begasungsstandort alle Arbeiten gestattet, vorausgesetzt, dass die Methylbromid-Konzentration den gesetzlichen Grenzwert von 0,25 ppm (1 mg m^{-3}) nicht überschreitet.
- Wenn für die Begasung weniger als 25 kg Methylbromid eingesetzt wird, darf an Standorten, wo nicht öfter als sechs Mal im Jahr eine solche Begasung durchgeführt wird, die Abstandsforderung von 100 m auf 50 m herabgesetzt werden.

Für Begasungen mit Phosphin gilt eine Abstandsforderung von 100 m (Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen, 2006). Wenn weniger als 1 kg Phosphin eingesetzt wird, darf auf Standorten, wo nicht öfter als sechs Mal im Jahr eine solche Begasung durchgeführt wird, der Abstand auf 50 m herabgesetzt werden.

Begasungen mit Sulfurylfluorid sind im Moment noch nicht zugelassen (Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen, 2006). Ein Zulassungsantrag wird z.Z. behandelt. Der Antragsteller schlägt für alle Begasungen mit diesem Mittel eine Abstandsforderung von 10 m vor, weil dieser Abstand vom Antragsteller als sicher angesehen wird.

3. Messmethoden

3.1 Einsatz verschiedener Messmethoden

Im Zuge dieser Untersuchung wurden mehrere Methoden eingesetzt, um die Konzentration der einzelnen Begasungsmittel zu messen. Tabelle 2 enthält eine Übersicht dieser Methoden.

Tabelle 2 Übersicht über die verwendeten Messmethoden

Probenahmemethode	Komponente	Analysemethode
Badges	Methylbromid	GC-MS
Tedlar-Beutel	Methylbromid, Chlorpikrin, 1,2-Dichloräthan, Phosphin, Sulfuryldifluorid	GC-MS
Kanister	Methylbromid, Chlorpikrin, 1,2-Dichloräthan, Phosphin, Sulfuryldifluorid	GC-MS
Aktivkohleröhrchen	Methylbromid, 1,2-Dichloräthan,	GC-MS
Sensoren	Methylbromid	Sensoren

In diesem Kapitel werden diese Methoden beschrieben. Für Methylbromid gibt es mehrere Messmethoden. Nebenziel war, diese Methoden untereinander zu vergleichen.

3.2 Badges kombiniert mit der GC-MS-Analyse

Mit 3M3500 Organic Vapor Monitors (“Badges”) können passive Probenahmen durchgeführt werden. Die Technik liefert zeitdurchschnittliche Konzentrationswerte für flüchtige organische Komponenten. Der große Vorteil dieser Messmethode ist, dass die Badges einfach zu handhaben, leicht, handlich und bei der Probenahme ohne Strombedarf sind.

Ein Badge besteht aus einem Aktivkohlebett hinter einer halbdurchlässigen Membran. Die Membran sorgt dafür, dass die einzelnen Gase mit einer bekannten Diffusionsgeschwindigkeit die Aktivkohle erreichen. Die Dauer der Probenahme kann einige Stunden bis zu einigen Wochen betragen.



Abbildung 1 Ein Badge für die passive Probenahme

Aufarbeitung der Proben und Analyse

Einem beladenen Badge wird 1,6 ml kaltes Dichlormethan zugegeben. Die Extraktion dauert eine halbe Stunde, wobei das Badge regelmäßig bewegt wird. Anschließend wird ein Teil des Extrakts in 2 ml-Glasfläschchen mit Gummistopfen abgefüllt und anschließend die GC-MS-Analyse durchgeführt.

Kenndaten

Kenndaten dieser Technik sind:

- Zeitdurchschnittswerte über Stunden bis Wochen;
- handliche Probenahme;
- geeigneter Konzentrationsbereich in der Größenordnung von $\mu\text{g m}^{-3}$ bis zu mg m^{-3} .

3.3 Tedlar-Beutel kombiniert mit der GC-MS-Analyse



Ein Tedlar-Beutel ist ein Beutel von 0,7 l aus inertem Material, in dem Luft mit Hilfe einer handbedienten Pumpe, dem Vac-U-Tube, gesammelt werden kann. Die so erhaltene Probe kann mit Hilfe der GC-MS auf mehrere Stoffe, unter anderen die meisten flüchtigen Kohlenwasserstoffe, analysiert werden.

Eine Probenahme dauert wenige Sekunden, und die ermittelten Messwerte entsprechen demnach den momentanen Konzentrationen.

Abbildung 2 Ein Vac-U-Tube mit Tedlar-Beutel

Analyse

Von der im Tedlar-Beutel anwesende Luft werden 50 ml über eine Kühlfalle angesaugt, wonach die Proben durch thermische Desorption mit GC-MS analysiert werden.

Kenndaten

Kenndaten dieser Technik sind:

- momentane und handliche Probenahme und Eignung zur Konzentrationsmessung im Bereich von $\mu\text{g m}^{-3}$ bis zu mg m^{-3} ;
- keine Probenvorbehandlung erforderlich;
- geeignet für die Bestimmung mehrerer Stoffe in ähnlichen Konzentrationen (z.B. in einem geschlossenen Raum).

3.4 Kanister kombiniert mit der GC-MS-Analyse

Diese Kanister sind Metallkugeln, die luftleer gesaugt werden können, wobei das Metall an der Innenseite mit einer Schutzschicht versehen ist, an der keine Stoffe absorbiert werden. Durch Öffnen eines Ventils, wird Luft angesaugt und das Vakuum aufgehoben. Ein Drosselventil an der Saugleitung ist für diese Experimente so eingestellt, dass die Probenahme etwa 2 Stunden dauert. Auf einem Manometer kann abgelesen werden, ob der Kanister noch unter Vakuum steht. Steht der Kanister am Boden, so befindet sich die Saugstelle in 35 cm Höhe.

Analyse

Die Analyse findet ähnlich wie beim Tedlar-Beutel statt.



Abbildung 3 Ein Kanister

Kenndaten

Kenndaten dieser Technik sind:

- momentane und handliche Probenahme und Eignung zur Konzentrationsmessung im Bereich von $\mu\text{g m}^{-3}$ bis zu mg m^{-3} ;
- keine Probenvorbehandlung erforderlich.

3.5 Aktivkohleröhrchen kombiniert mit der GC-MS-Analyse



Abbildung 4 Aktivkohleröhrchen mit Saugpumpe

Die Probenahme mit Aktivkohleröhrchen wurde nach der NIOSH-Methode 2520 mit SKC-226-38-02 "Petroleum charcoal-set"-Röhrchen durchgeführt. Diese Röhrchen sind besonders für die Bestimmung der Methylbromid-Konzentration geeignet. Mit Hilfe von Sidekick-Pumpen wurde 2 Stunden lang Luft mit einer Geschwindigkeit von zunächst $1.000 \text{ ml min}^{-1}$ und später 50 ml min^{-1} durch die Aktivkohleröhrchen gesaugt. Die relative Luftfeuchte ist höher als 50 %, aber es war nicht nötig, vor den Probesonden einen Trockner anzubringen.

Kenndaten dieser Technik: zeitdurchschnittliche und handliche Probenahme; Eignung zur Konzentrationsmessung im Bereich von $\mu\text{g m}^{-3}$ bis zu mg m^{-3} .

Aufarbeitung der Proben und Analyse

Ein beladenes Aktivkohleröhrchen wird geöffnet und sein Inhalt zur Gänze in ein 10 ml-Glasfläschchen gebracht. Je nach Aktivkohlemenge (400 mg oder 200 mg) werden 4 bzw. 2 ml kaltes Dichlormethan zugegeben, wonach das Fläschchen mit einem Quetschverschluss (Crimp Cap) abgeschlossen wird. Nach einer halben Stunde, in der das Fläschchen regelmäßig bewegt wird, wird ein Teil der Flüssigkeit in ein 2-ml-Fläschchen gebracht, wonach mit Hilfe von GC-MS die Analyse stattfindet.

3.6 Sensoren

In dieser Untersuchung wurden die Ergebnisse der Messungen mit obiger Apparatur mit den Ergebnissen von *On-Line Monitoring-Apparatur* (im Weiteren "OLM-Einheit" genannt) verglichen. Diese Apparatur wird von der Firma ECT im Rahmen der Überwachung in der Nähe begaster Container auf ihre Eignung zur Messung hoher Begasungsmittel-Konzentrationen getestet. Die Messungen wurden vom Lieferanten vorgenommen.

Eine hier eingesetzte OLM-Einheit enthält vier verschiedene Halbleitersensoren.



Abbildung 5 Ein OLM-Einheit bei Containern (Bild: Comon Invent)

Diese Halbleitersensoren reagieren - unspezifisch – auf niedrige Konzentrationen oxidierender und/oder reduzierender Gase. Wenn mehrere Halbleitersensoren nebeneinander eingesetzt werden, lassen sich mithilfe eines Fingerprint-Verfahrens doch Aussagen über die Konzentration eines Einzelstoffes machen. Die eingesetzten OLM-Einheiten waren für Methylbromid 'charakterisiert'.

Kenndaten

Kenndaten dieser Messmethode sind:

- kontinuierliche Messmethode mit ununterbrochener Anzeige der Konzentration;
- schnelle Reaktion auf Konzentrationsänderungen;
- gedacht als Überwachungsinstrument;
- empfindlich für andere Stoffe.

4. Versuchsplan

4.1 Überblick

Ziel des Messprogramms war, Einsicht in die bei Entgasungen auftretenden Konzentrationen zu erhalten.

Es wurde eine Untersuchung an *aktiv begasten Containern* durchgeführt, wobei die Begasung in ähnlicher Weise wie bei *Exportcontainern in den Niederlanden* stattfand. Diese Untersuchung wurde unter so weit wie möglich kontrollierten Umständen vorgenommen. Es wurden drei Container mit Methylbromid, drei mit Phosphin und drei mit Sulfurylfluorid (Vikane) nach der praxisüblichen Methode begast. Ein anerkanntes Begasungsunternehmen hat die Begasungen vorgenommen. Während der Entgasung wurden die Begasungsmittel-Konzentrationen an der Leeseite in verschiedenen Entfernungen (bis etwa 50 m) bestimmt. Es wurde eine Versuchsanordnung gewählt, bei der drei Container gleichzeitig mit dem gleichen Mittel begast wurden, um eine Situation mit den ungünstigsten Bedingungen herzustellen: der Abstand, in dem an der Leeseite bestimmte Konzentrationen nachgewiesen werden, wird dann - unter ähnlichen Wetterverhältnissen - maximal sein. Nur bei anderen Witterungsbedingungen könnten andere und möglicherweise größere Abstände zu messen sein.

Die Untersuchung bei *Importcontainern* wurde unter Praxisbedingungen durchgeführt. In einem Zeitraum von sieben Wochen wurden in einem Begasungsfach¹ bei der Firma ECT die zeitdurchschnittlichen Methylbromid-Konzentrationen bestimmt. An verschiedenen Tagen wurden weitere Messungen durchgeführt, um ein Bild der Verteilung in der Umgebung der Container zu erhalten. Die Untersuchung befasste sich mit den Konzentrationen bekannter Begasungsmittel wie Methylbromid, Phosphin, Sulfurylfluorid, 1,2-Dichloräthan und Chlorpikrin.

4.2 Versuchsaufbau für die Entgasung aktiv begaster Container

Bei der Firma ECT auf dem Maasvlakte-Gelände bei Rotterdam wurden drei Gruppen von je drei Containern aufgestellt. Diese Container waren vom üblichen Containertyp und wurden von der VROM-Inspektion gemietet. Die Container waren leer, enthielten also keine Waren. Die Container wurden von anerkannten Begasungsunternehmen (Holland Fumigation für Methylbromid und Phosphin, SGS-Sanitec für Sulfurylfluorid) nach der Standardarbeitsweise mit Methylbromid, Sulfurylfluorid und Phosphin begast. Die Begasungen mit Phosphin fanden am 9. und am 20. August 2006 statt und die Begasungen mit Methylbromid und Sulfurylfluorid am 16. und am 28. August 2006. Die angestrebten Konzentrationen in jedem Container betragen 48 g m^{-3} für Methylbromid und 65 g m^{-3} für Sulfurylfluorid. Im mit Phosphin begasten Container wurden zwei Stränge eingeführt, aus denen je 30 g Phosphin gebildet wurden. In einem 66-m^3 -Container sollte dies einer maximalen Konzentration von 1 g m^{-3} entsprechen.

¹ Ein abgestecktes und abgesperrtes Gebiet, wo Begasungsmittel enthaltende Container derart entgast werden, dass dort keine Personen überhöhten Konzentrationen ausgesetzt werden können.



Abbildung 6 Containeraufstellung im Experiment, wobei links die drei Gruppen von jeweils drei Containern gezeigt werden und rechts eine Gruppe von drei geöffneten Containern

Am 17. und am 30. August 2006, also acht bzw. zehn Tage nach den Begasungen mit Phosphin und einen bzw. zwei Tage nach der Begasung mit Methylbromid und Sulfurylfluorid, wurde mit der Entgasung begonnen. In den mit Phosphin begasten Containern wurden an mehreren Tagen mit einem Tedlar-Beutel Luftproben genommen, um den Konzentrationsverlauf innerhalb der Container zu verfolgen. Vor der Begasung waren Maßnahmen getroffen worden, um Luftproben für die Überwachung der Phosphin-Konzentrationen in den Containern sammeln zu können, ohne dass die Container geöffnet werden mussten.

Während der Entgasung wurden mehrere Messmethoden (s. Kapitel 3) benutzt, um die Begasungsmittel-Konzentrationen an der Leeseite zu ermitteln. Kurze Zeit vor der Entgasung wurden mit Tedlar-Beuteln Luftproben aus den Containern entnommen, um die Konzentrationen in den Containern zu bestimmen. Weil bei der ersten Messreihe am 17. August an der Rückseite mancher Container hohe Konzentrationen festgestellt wurden, kam die Vermutung auf, dass einige Container undicht seien. Deswegen wurden bei der zweiten Messreihe am 30. August Luftproben an der Rückseite der Container genommen, bevor die Container geöffnet wurden. Die Probenahme fand mit dem Vacu-Tube in Tedlar-Beuteln statt, die Analyse mit GC-MS.

Während der Entgasung wurden die Konzentrationen der einzelnen Stoffe an der Leeseite gemessen. Für Methylbromid wurden Badges, Aktivkohleröhrchen, Kanister und Sensoren (OLM-Einheiten) benutzt. Für Phosphin und Sulfurylfluorid wurden Kanister benutzt. Die Messhöhe lag zwischen 40 und 60 cm.

Abgesehen von der Zahl der verfügbaren Geräte war die Messaufstellung hauptsächlich auf die Windrichtung hin ausgerichtet. Für den 17. August war ein Südostwind vorhergesagt worden, und für den 30. August ein Westwind. In Abbildung 7 und Abbildung 8 sind die Messaufstellungen schematisch dargestellt. Die Messaufstellung für den 17. August war auf Grund des vorhergesagten Südostwindes gewählt worden. Doch bereits beim Aufstellen der Apparatur wurde die Messstrategie dem vor Ort festgestellten Südwind angepasst. Später hat sich herausgestellt, dass der Wind auch weiterhin aus dem Süden kam.

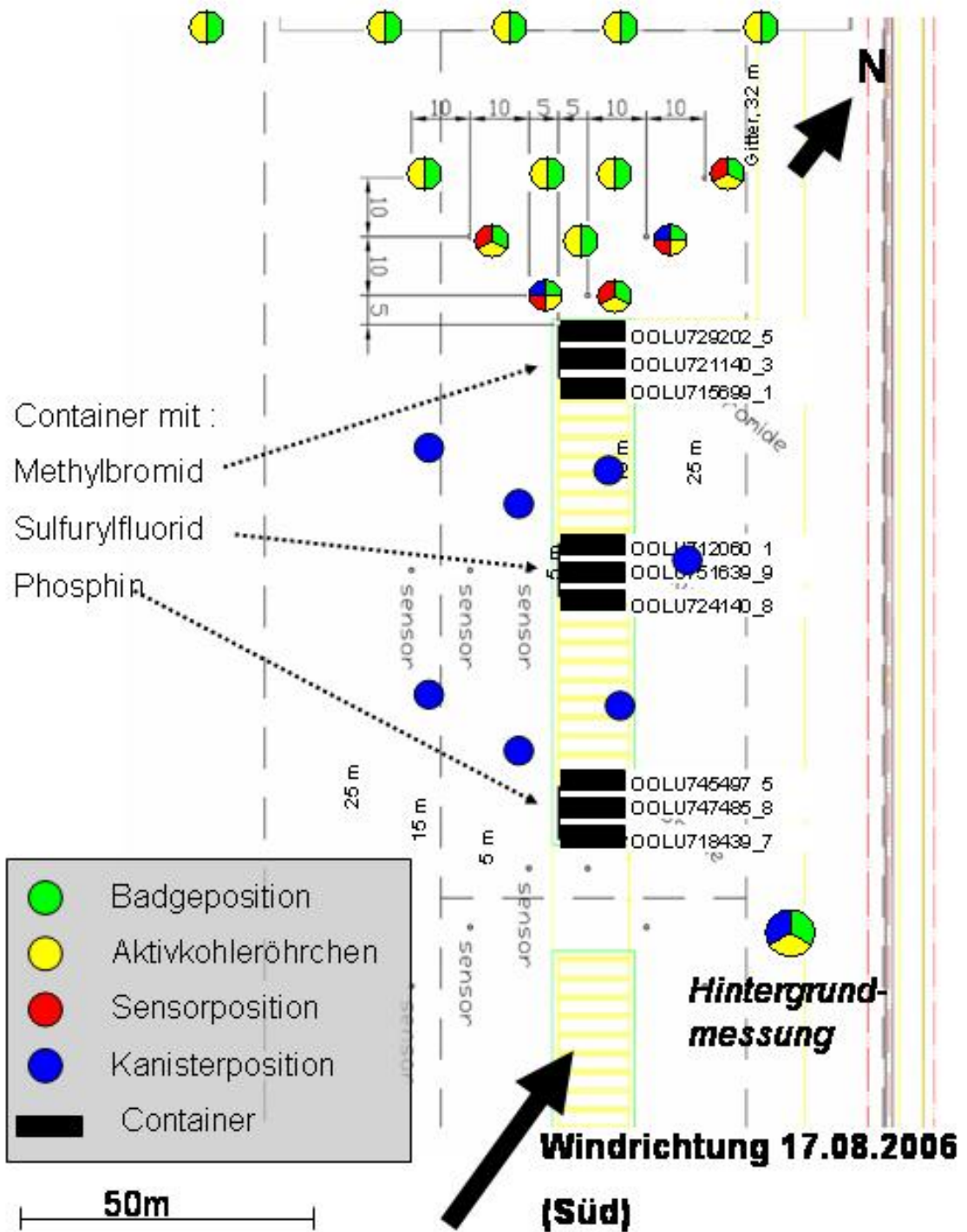


Abbildung 7 Aufstellung der Probenahmeapparatur am 17. August 2006

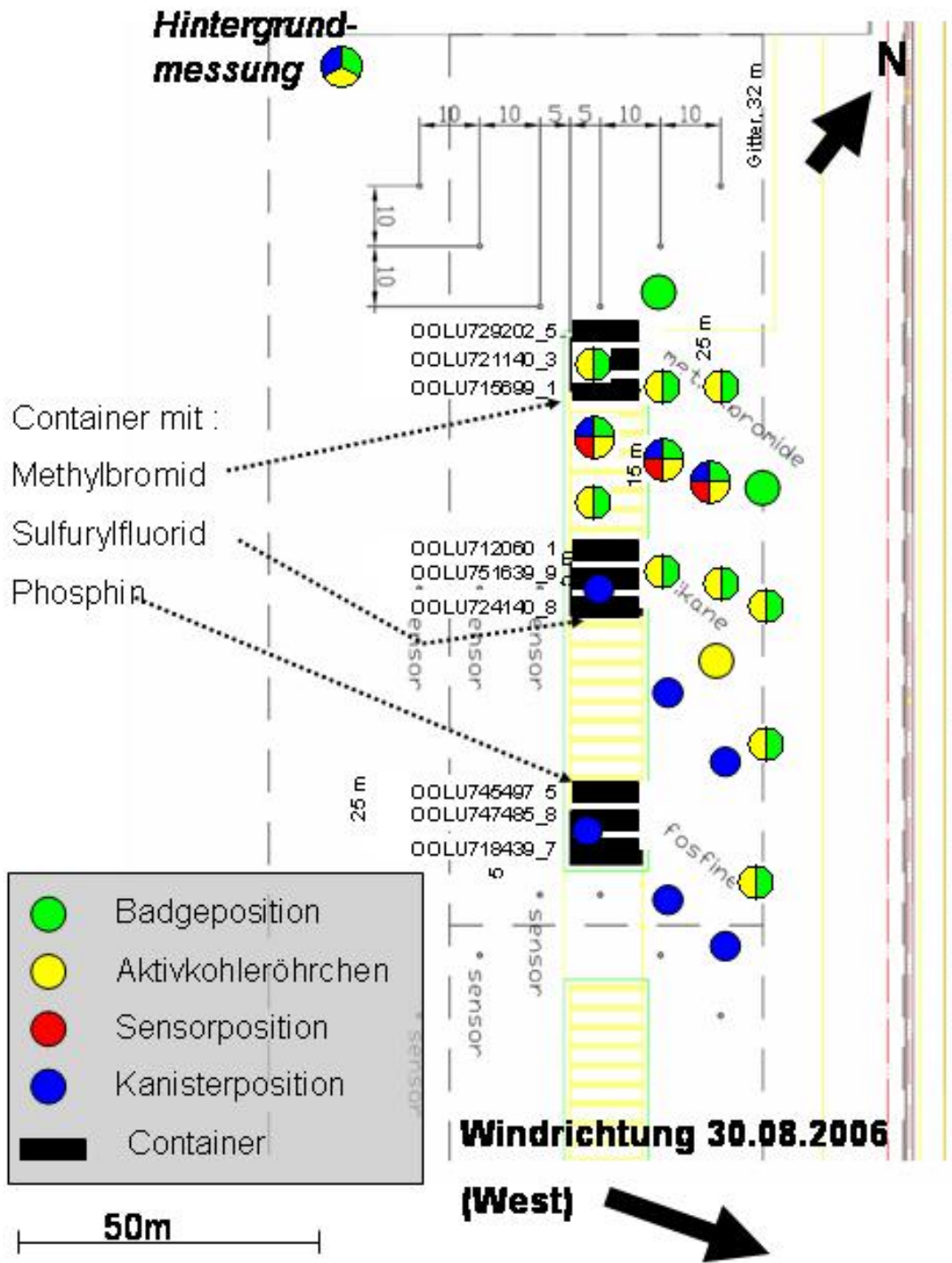


Abbildung 8 Aufstellung der Probenahmeapparatur am 30. August 2006

4.3 Versuchsaufbau bei der Untersuchung an Importcontainern

Die Messungen an Importcontainern wurden an entgasenden Containern unter Praxisbedingungen durchgeführt. Ziel der Untersuchung war, näherungsweise die Verbreitung in der Nähe entgasender Importcontainer festzustellen. Zwei verschiedene Messstrategien wurden benutzt.

Erstens wurden in verschiedenen Abständen von den entgasenden Containern Badges (s. Abschnitt 3.2) aufgehängt. Die Badges nahmen einige Wochen lang kontinuierlich Luftproben aus der Umgebung der Container auf und vermittelten damit ein Bild der durchschnittlichen Methylbromid-Konzentrationen während der Messzeit. In Abbildung 9 ist angegeben, wo die Badges positioniert waren. Es wurde während zweier aufeinanderfolgender Perioden von drei bzw. vier Wochen gemessen, und zwar vom 7. bis zum 28. September und vom 28. September bis zum 27. Oktober 2006.

Die Badges waren am Gitter des Geländes (etwa 150 cm hoch), an Stativen (etwa 50 cm hoch) und an Betonblöcken (etwa 40 cm hoch) aufgehängt. Um die Badges waren trichterförmige Regenhauben gehängt, wodurch die Probenahme jedoch nicht beeinflusst wurde. In den genannten Perioden hat die VROM-Inspektion registriert, welche Container dort abgestellt waren und welche Begasungsmittel sich in diesen Containern befanden.

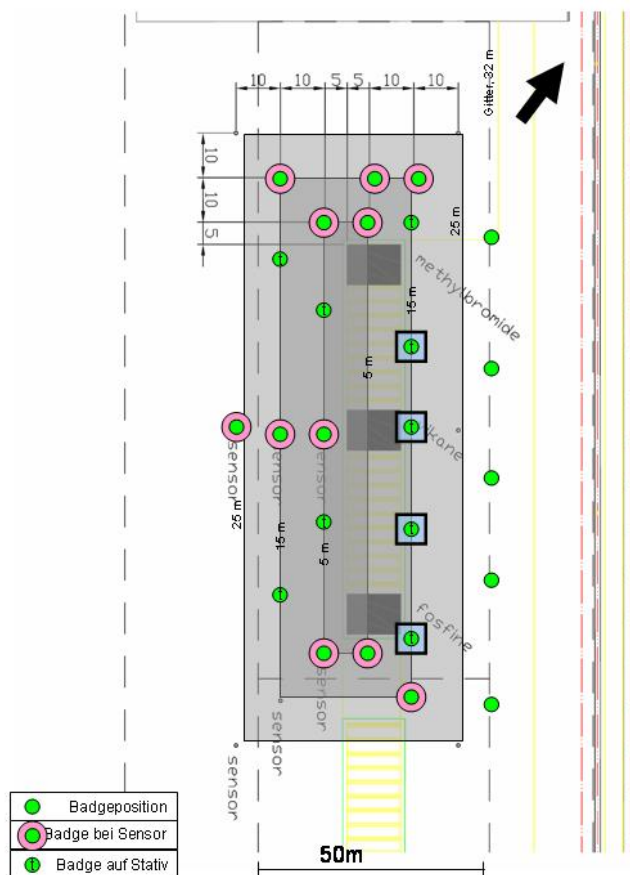


Abbildung 9 Anordnung der Badges zur Bestimmung der Methylbromid-Konzentrationen

Zweitens wurden Messungen der Begasungsmittel-Konzentrationen im Begasungsfach durchgeführt. Dies wurde zweimal leeseitig bei gerade geöffneten Containern mit hohen Konzentrationen bestimmter Mittel und einmal bei Containern, die bereits einige Tage entgast wurden, vorgenommen. Es handelte sich um folgende Messungen:

- Messungen in der Umgebung eines entgasenden Containers mit einer hohen Chlorpikrin-Konzentration (19. September 2006);
- Messungen um einen entgasenden Container mit einer hohen Phosphin-Konzentration (30. September 2006). In diesem 33-m³-Container wurde Phosphid als Bekämpfungsmittel für Maulwürfe befördert. Die Verpackung war mangelhaft, denn im Container wurden hohe Phosphin-Konzentrationen gemessen;
- Messungen um entgasende Container, die schon längere Zeit geöffnet waren (27. Oktober 2006).

Die Probenahme für Chlorpikrin am 19. September und für Phosphin am 30. September wurde mit Kanistern (der einzig verfügbaren Zeitdurchschnitts-Messmethodik für diese Stoffe) durchgeführt. Bei der Probenahme am 27. Oktober wurden auch Aktivkohleröhrchen eingesetzt, um andere Komponenten zu detektieren. Die Messaufstellungen sind gemeinsam mit den Ergebnissen in Abschnitt 5.2 wiedergegeben.

5. Ergebnisse

5.1 Untersuchungsergebnisse bei aktiv begasten Containern

5.1.1 Untersuchungsergebnisse am 17. August 2006

Abbildung 10 zeigt den Verlauf der gemessenen Phosphin-Konzentrationen in den drei begasten Containern im Zeitraum vom 10. bis zum 17. August. Die Begasung fand am 9. August 2006 statt.

Die gemessenen Konzentrationen in den Containern kurze Zeit vor ihrer Öffnung sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

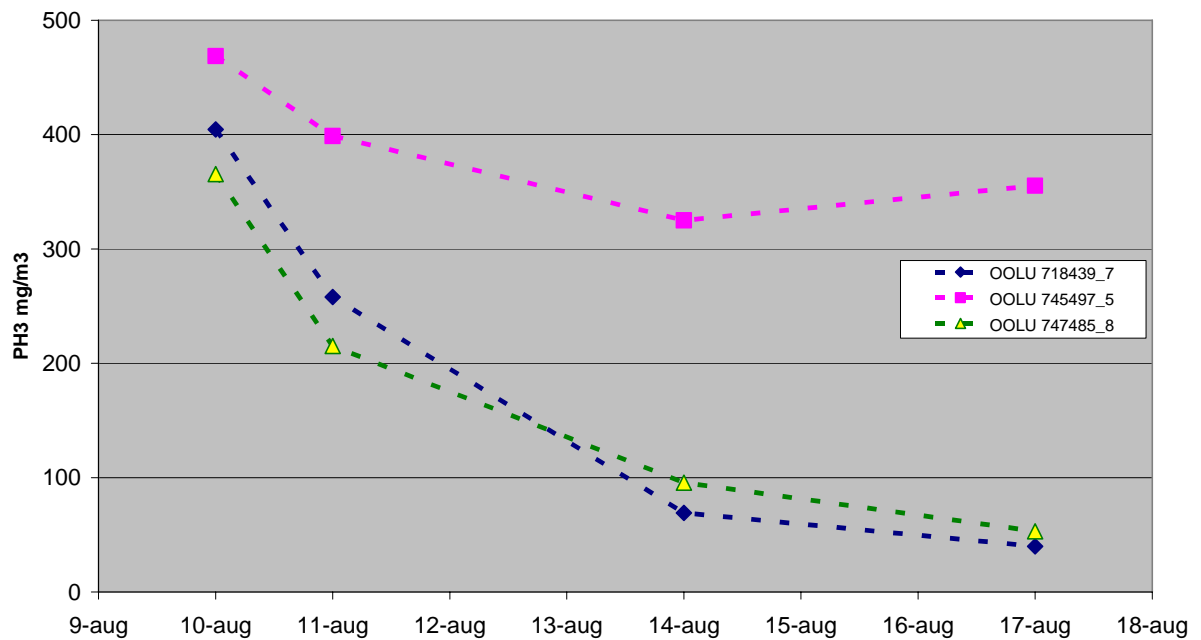


Abbildung 10 Verlauf der gemessenen Phosphin-Konzentrationen (in mg m^{-3}) in den begasten Containern ab der Begasung bis zur Entgasung, erste Reihe, Zeitraum vom 8. bis zum 17. August 2006

Tabelle 3 Gemessene Konzentrationen in den Containern am 17. August 2006, kurze Zeit vor ihrer Öffnung

Begast mit	Container	Konzentration (g m ⁻³)	Menge im Container (66 m ³)
Methylbromid	OOLU729202_5	69	4,6 kg
	OOLU721140_3	37	2,4 kg
	OOLU715699_1	34	2,2 kg
Sulfurylfluorid	OOLU712060_1	28	1,8 kg
	OOLU751639_9	78	5,1 kg
	OOLU724140_8	49	3,2 kg
Phosphin	OOLU745497-5	0,05	3 g
	OOLU747485-8	0,04	3 g
	OOLU718439-7	0,36	24 g

Wetterdaten

Die Wetterverhältnisse waren:

Windrichtung : Süd
 Windgeschwindigkeit : Stärke 3 (Beaufort) (4 m s⁻¹)
 Temperatur : 22°C
 Niederschlag : keiner
 Bedeckungsgrad : stark bewölkt bis bedeckt (6/8 bis 8/8).

Ergebnisse der Messungen um den Container

Für alle Messmethoden betrug die Probenahmedauer etwa zwei Stunden. In Anlage 1 werden die Messergebnisse in einer Tabelle zusammengefasst. In Abbildung 11 werden die gemessenen Konzentrationen wiedergegeben. Nur Konzentrationen, die über der Nachweisgrenze liegen, sind darin angegeben.

Auf drei Badges wurden Methylbromid-Konzentrationen über der Nachweisgrenze (etwa 0,02 mg m⁻³) festgestellt. Diese Badges liegen leeseitig in einer Linie mit den mit Methylbromid begasten Containern. Die ermittelten Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen betragen in einer Entfernung von etwa 10 m: 3 mg m⁻³ bis in einer Entfernung von etwa 35 m sind sie unter 1 mg m⁻³.

Wo mit dem Badge eine Methylbromid-Konzentration von 1,5 mg m⁻³ gemessen wurde, wurde mit dem Kanister eine Konzentration von 2,6 mg m⁻³ ermittelt. Dieser Unterschied entspricht dem Faktor 1,7.

Keine der Messungen mit den Aktivkohleröhrchen ergab Methylbromid-Konzentrationen über der Nachweisgrenze (0,02 mg m⁻³). Dies kann durch die Methode der Probenahme verursacht sein, nämlich dadurch, dass die benutzte Sauggeschwindigkeit zu hoch war. Der Vorteil einer hohen Sauggeschwindigkeit ist, dass mehr des zu messenden Stoffes an die Aktivkohle gelangt und absorbiert wird, sodass die Nachweisgrenze niedriger wird. Methylbromid ist jedoch eine flüchtige Verbindung, die möglicherweise auch desorbiert. Bei Untersuchungen, mit bekannten Methylbromid-Konzentrationen hat sich tatsächlich herausgestellt, dass bei der benutzten Sauggeschwindigkeit von 1.000 ml min⁻¹ zu niedrige Konzentrationen und manchmal gar kein Methylbromid mehr gemessen wird. Bei einer Sauggeschwindigkeit von 50 ml min⁻¹ wurden

hingegen die richtigen Konzentrationen gemessen. Daraufhin wurden diese niedrigeren Sauggeschwindigkeit bei allen weiteren Untersuchungen angehalten.

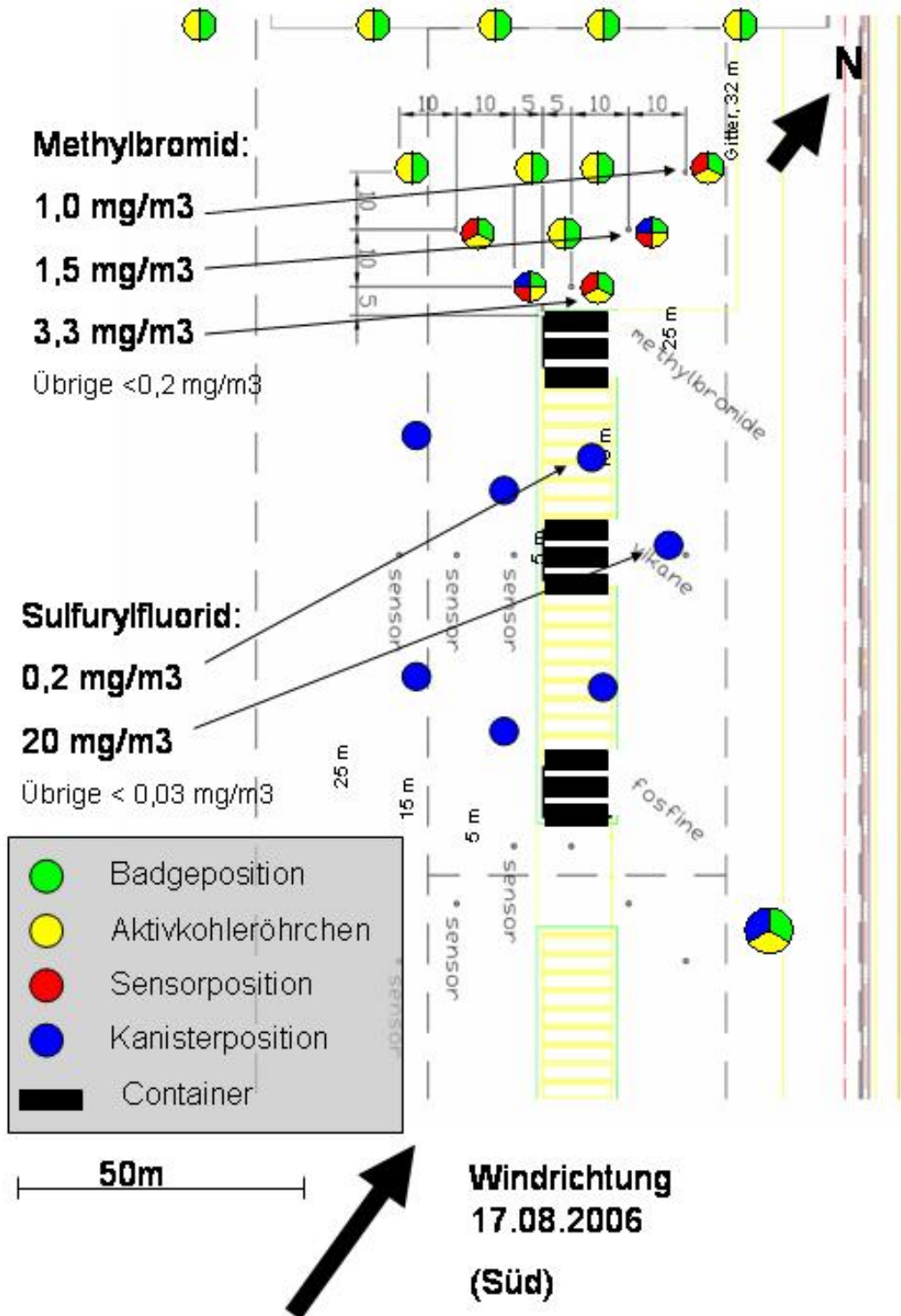


Abbildung 11 Gemessene Konzentrationen am 17. August 2006, Mittelwerte einer Probenahmezeit von 2 Stunden, Konzentrationen in mg m⁻³

Mit den Kanistern wurden an zwei Stellen an der Leeseite der mit Sulfurylfluorid begasten Container Konzentrationen nachgewiesen, die die Nachweisgrenze (etwa $0,02 \text{ mg m}^{-3}$) überstiegen. Gleich hinter den Containern wurde eine Konzentration von 20 mg m^{-3} gemessen; und in einer Entfernung von etwa 10 m von den geöffneten Türen des Containers wurde eine Konzentration von $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ festgestellt.

An keiner Stelle wurde eine Überschreitung der Nachweisgrenze für Phosphin (etwa $0,02 \text{ mg m}^{-3}$) nachgewiesen.

5.1.2 Untersuchungsergebnisse am 30. August 2006

Konzentrationen in den begasten Containern

Die Konzentrationen innerhalb der Container kurze Zeit vor der Entgasung (Aufmachen der Türen) sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Kurze Zeit vor der Entgasung wurde bei jeder Gruppe von drei Containern an der Rückseite der Container in einem Tedlar-Beutel eine Luftprobe genommen. Der Grund dafür war, dass bei der ersten Messreihe hinter den mit Sulfurylfluorid begasten Containern hohe Sulfurylfluorid-Konzentrationen angetroffen wurden. In Tabelle 4 sind diese Messungen ebenfalls wiedergegeben.

Tabelle 4 Gemessene Konzentrationen in und hinter den Containern (in g m^{-3} bzw. in mg m^{-3}) am 30. August 2006, kurze Zeit, bevor sie geöffnet wurden

Begast mit	Container	Konzentration im Container (g m^{-3})	Menge im Container (66 m^3)	Konzentration hinter den Containern (mg m^{-3})
Methylbromid	OOLU729202_5	33	2,2 kg	0,3
	OOLU721140_3	3	0,2 kg	
	OOLU715699_1	59	3,9 kg	
Sulfurylfluorid	OOLU712060_1	15	1,0 kg	0,4
	OOLU751639_9	36	2,4 kg	
	OOLU724140_8	10	0,7 kg	
Phosphin	OOLU745497_5	0,10	7 g	0
	OOLU747485_8	0,01	1 g	
	OOLU718439_7	0,003	0 g	

Wetterdaten

Die Wetterverhältnisse waren:

Windrichtung : West

Windgeschwindigkeit : Stärke 3 (Beaufort) (4 m s^{-1})

Temperatur : 16°C

Niederschlag : keiner

Bedeckungsgrad : stark bewölkt bis bedeckt (6/8 bis 8/8).

Ergebnisse der Messungen mit Badges, Aktivkohleröhrchen und Kanistern

Für alle Messmethoden betrug die Probenahmedauer etwa zwei Stunden. In Anlage 1 werden die Messergebnisse in einer Tabelle zusammengefasst. Aus Tabelle B.1.3 ist Folgendes ersichtlich:

- Der Unterschied zwischen den Duplomessungen der Badges ist nicht größer als $0,1 \text{ mg m}^{-3}$;

- Die mit den Badges in Entfernungen bis zu 25 m bestimmten Methylbromid-Konzentrationen betragen etwa die Hälfte der mit den Aktivkohleröhrchen gemessenen Konzentrationen. In einer Entfernung von 50 m sind die Konzentrationen vergleichbar;
- Die mit den Kanistern bestimmten Methylbromid-Konzentrationen sind um einen Faktor 4 höher als die mit den Aktivkohleröhrchen bestimmten Konzentrationen.

In Abbildung 12 sind die mit Aktivkohleröhrchen näherungsweise ermittelten Methylbromid-Konzentrationen in einem Lageplan wiedergegeben.

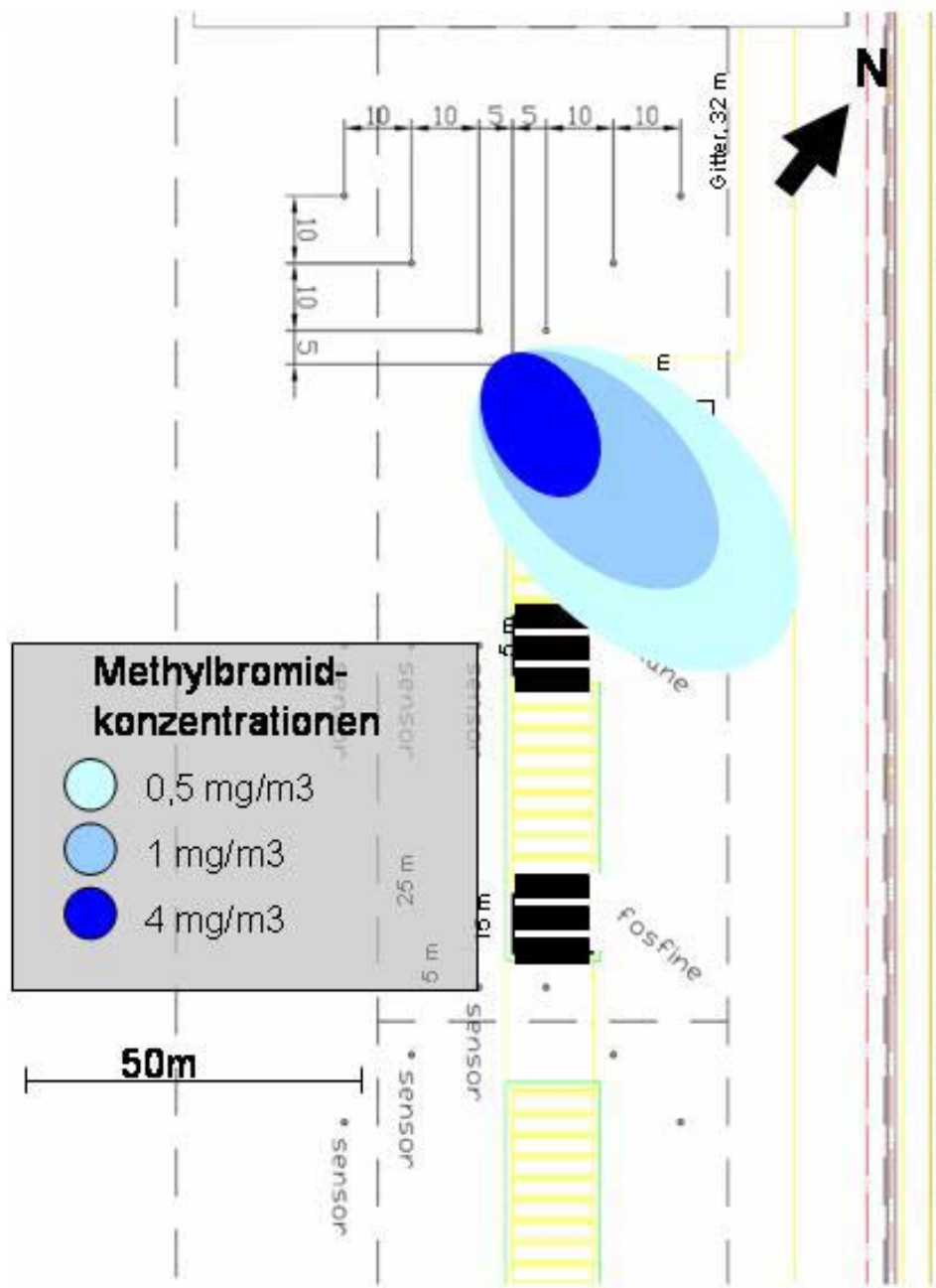


Abbildung 12 Gemessene Methylbromid-Konzentrationen (mg m^{-3}) am 30. August 2006, auf Grund der Messungen mit den Aktivkohleröhrchen, Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen

Auf Grund der Messungen mit Aktivkohleröhrchen kann Folgendes über die Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen gesagt werden:

- Bis zu einer Entfernung von 15 m liegen die Konzentrationen im Bereich von einigen mg m^{-3} Methylbromid;
- In einer Entfernung von 50 m betragen die Methylbromid-Konzentrationen etwa $0,5 \text{ mg m}^{-3}$.

Tabelle 5 fasst die mit Kanistern gemessenen Sulfurylfluorid-Konzentrationen zusammen. Die Zweistunden-Durchschnittswerte liegen im Bereich von einigen mg m^{-3} .

Es wurden keine Phosphin-Konzentrationen über $25 \mu\text{g m}^{-3}$ nachgewiesen.

Tabelle 5 Mit Kanistern gemessene Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen für Sulfurylfluorid (in mg m^{-3})

Abstand zum Container (m)	Konzentration (mg m^{-3})
5	10
20	4
30	2

Messergebnisse von OLM-Einheiten

In Abbildung 13 ist das Ergebnis einer der OLM-Einheiten wiedergegeben; Anlage 3 enthält die Ergebnisse aller Einheiten (s. Abschnitt 3.6). Die vier Einheiten, deren Ergebnisse wiedergegeben sind, standen in Entfernungen von 5, 10, 15 und 20 m an der Leeseite der mit Methylbromid gefüllten Container.

Abbildung 13 gibt die Daten der vier Sensoren, aus denen eine OLM-Einheit besteht, wieder. In der Abbildung sind die Daten der einzelnen Sensoren im Zeitraum von 12.15 bis 12.25 Uhr wiedergegeben. Man erkennt, dass:

- die Daten der vier Sensoren einer OLM-Einheit im Laufe der Zeit vergleichbar sind;
- das Signal ab 12.17 Uhr (Öffnen der Container) rasch ansteigt und ab 12.19 Uhr (2 min nach dem Öffnen) langsam abnimmt;
- das Signal um 12.25 Uhr (also 8 min nach Öffnen der Container) noch etwa die Hälfte des Spitzenwertes hat.

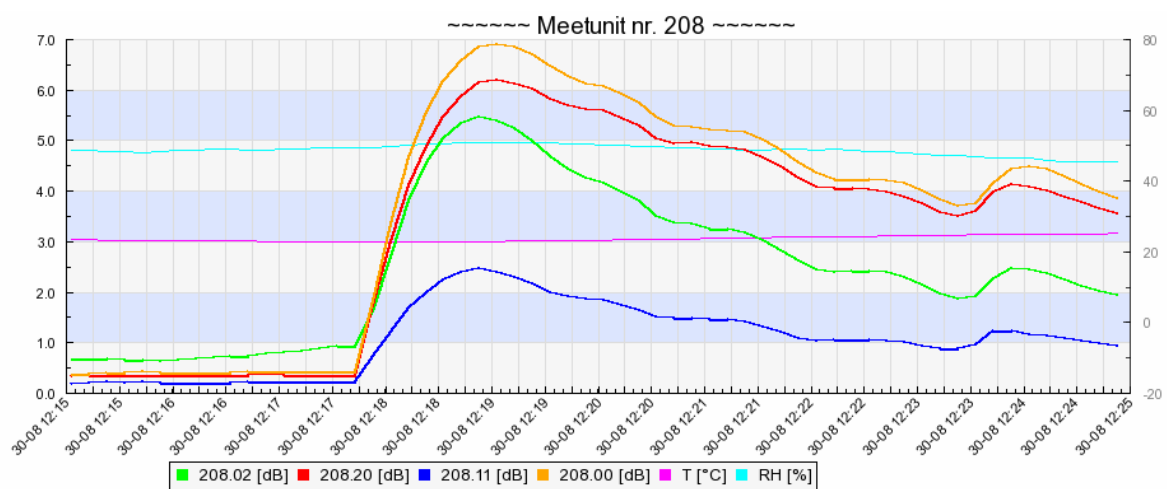


Abbildung 13 Messergebnis einer OLM-Einheit am 30. August 2006 (Zeitachse von 12.15 bis 12.25 Uhr)

Tabelle 6 Methylbromid-Konzentrationen, die durch die OLM-Einheiten zwischen 12.18 und 12.20 Uhr ermittelt wurden (Spitzenkonzentrationen)

Abstand zum Container m	Methylbromid-Konzentration	
	mg m ⁻³	ppm
5	800	200
10	140	35
15	100	25
20	28	7

Vom Lieferanten der OLM-Einheiten wurden aus diesen Signalen für die Zeit zwischen 12.18 und 12.20 Uhr die Methylbromid-Konzentration abgeleitet (Bootsma, 2006). Die Ergebnisse davon sind in Tabelle 6 ersichtlich.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde aus Abbildung 13 eine Zweistunden-Durchschnittskonzentration bestimmt, indem zunächst der durchschnittliche Signalwert in einem Zeitraum bestimmt wurde, ein linearer Zusammenhang zwischen dem Signal und der Konzentration, wie in Tabelle 6 gegeben, unterstellt wurde und anschließend eine Mittelung vorgenommen wurde. Dies ist in Anlage 3 ausgearbeitet. In dieser Weise wurde in einer Entfernung von 5 m vom Container eine Zweistunden-Durchschnittskonzentration von mehr als 50 mg m⁻³ ermittelt.

In Anlage 3, Abbildung B3.1, ist ersichtlich, dass die vier OLM-Einheiten einen ähnlichen zeitlichen Verlauf aufweisen, wobei die Spitzenwerte mit dem Abstand zum Container abnehmen. In Anlage 3, Abbildung B3.2, ist ersichtlich, dass:

- die Sensoren zur Zeit der Containeröffnung (um etwa 12.17 Uhr) rasch reagieren;
- das Sensorsignal eine Stunde nach dem Öffnen noch 20 % des Spitzenwertes beträgt;
- das Sensorsignal vier Stunden nach dem Öffnen der Container wieder den Ausgangswert erreicht hat.

5.2 Ergebnisse bei Importcontainern

5.2.1 Untersuchungsergebnisse mit den Methylbromid-Badges

Im Zeitraum vom 7. bis zum 28. September und vom 28. September bis zum 27. Oktober 2006 wurden in der Umgebung von entgasenden Containern Badges zur Bestimmung der Methylbromid-Konzentrationen angebracht. In Abbildung 9 sind die Positionen dieser Badges angegeben. Die Badges befanden sich in Entfernungen zwischen 5 und 50 m von den Containern.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Container, die sich während der Untersuchung im Begasungsfach befanden. Die VROM-Inspektion hat in Tedlar-Beuteln Proben aus mehreren Containern genommen, um die Begasungsmittel und deren Konzentration zu bestimmen. Mehrere Container, von denen keine Proben genommen wurden, haben weniger als einen Tag im Begasungsfach gestanden. Es ist anzunehmen, dass diese Container keine relevanten Mengen Begasungsmittel enthielten.

Tabelle 7 Übersicht über die im Begasungsfach abgestellten entgasenden Importcontainer

Container	Eingangsdatum	Ausgangsdatum	Verbleibsdauer (Tage)	Vorsatznummer	Begasungsmittel (vor Anfang der Entgasung)	
1	31.8.2006	4.9.2006	4	SEAU 867270-4	Nicht relevant, Abtransport vor Anfang	
2	29.8.2006	6.9.2006	8	TRIU 592153-0	Nicht relevant, Abtransport vor Anfang	
3	4.9.2006	7.9.2006	3	UESU 456228-3	Nicht relevant, Abtransport vor Anfang	
4	6.9.2006	7.9.2006	1	CLHU 221301-2	Nicht relevant, Abtransport vor Anfang	
5	22.8.2006	14.9.2006	23	CBHU 176013-9	Alle Komponenten <25 ppm	
6	13.9.2006	18.9.2006	5	PONU 049401-7		
7	13.9.2006	18.9.2006	5	TGHU 414266-0		
8	13.9.2006	18.9.2006	5	PONU 950569-0		
9	6.9.2006	20.9.2006	14	TTNU 314298-5		Toluol, Äthylbenzol und 1-Äthyl-3-Methylbenzol
10	18.9.2006	20.9.2006	2	HJCU 802551-7		Benzol und Toluol
11	22.9.2006	22.9.2006	0	GATU 123411-0		
12	21.9.2006	25.9.2006	4	XXXX 005647-4		
13	29.8.2006	29.9.2006	31	UESU 463584-1		
14	18.9.2006	3.10.2006	15	TCKU 254402-5		
15	18.9.2006	3.10.2006	15	YMLU 497287-4		
16	2.10.2006	5.10.2006	3	XINU 119793-4		
17	2.10.2006	5.10.2006	3	TGHU 41 0828-5		
18	4.10.2006	5.10.2006	1	EMCU 317382-0		
19	9.10.2006	9.10.2006	0	KKFU 159514-9	Keine Analysedaten	
20	9.10.2006	9.10.2006	0	KKFU 140337-5		
21	2.10.2006	10.10.2006	8	GSTU 432714-7		
22	10.10.2006	14.10.2006	4	TEXU 360046-1		
23	26.9.2006	18.10.2006	22	NIOU 217725-4		
24	26.9.2006	18.10.2006	22	CCLU 420627-0		
25	19.10.2006	20.10.2006	1	CBHU 182163-5		
26	19.10.2006	20.10.2006	1	TRLU 466588-7		
27	24.10.2006	26.10.2006	2	PONU 760679-9		
28	25.10.2006	26.10.2006	1	MSKU 283745-5	Alle Komponenten <25 ppm	
29	25.10.2006	26.10.2006	1	KNLU 431880-8		
30	25.10.2006	27.10.2006	2	OBOU 602379-3		
31	14.9.2006	31.10.2006	47	GLDU 402540-9		Chlormethan (50 mg m ⁻³), Methylbromid (656 mg m ⁻³), Tetrachlormethan (0,4 mg m ⁻³), 1,2-Dibromäthan (2 mg m ⁻³)

Aus der Übersicht geht hervor, dass sich in diesem Zeitraum nur ein Container (GLDU 402540-9) im Begasungsfach befand, der Methylbromid enthält. Dieser Container mit Methylbromid wurde an einem Tag mit Ostnordostwind in das Begasungsfach abgestellt. Bei diesem Wind war in etwa 10 m Abstand zum Container leeseitig ein Badge angebracht.

Abbildung 14 gibt für diesen Zeitraum die tagesdurchschnittlichen Windrichtungen wieder; Anlage 5 bietet eine detaillierte Übersicht über die Wetterdaten. Während der Untersuchung hat sich die Windrichtung in normaler Weise geändert. Dies bedeutet, dass sich die Badges ab und zu auch an der Leeseite entgasender Container befunden haben.

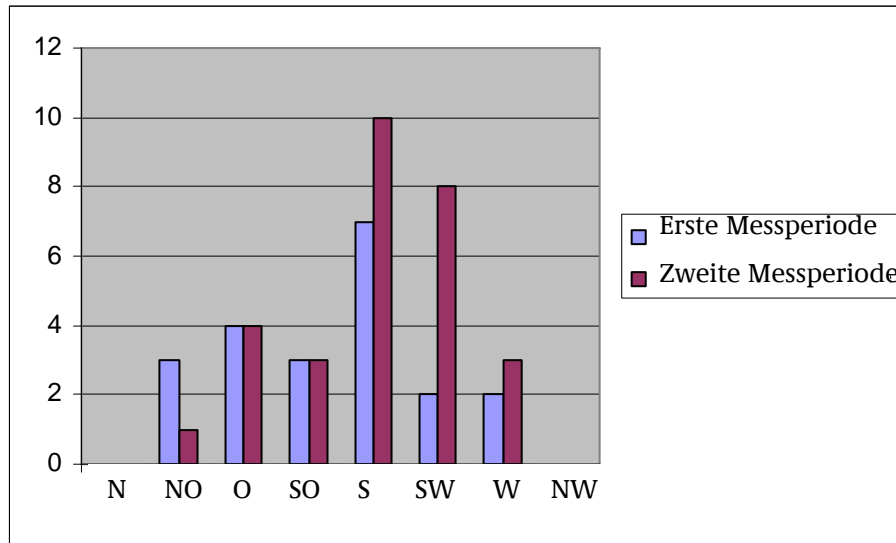


Abbildung 14 Zahl der Tage in der ersten Messperiode (7. – 28. September) und der zweiten Messperiode (29. September – 27. Oktober) mit tagesdurchschnittlichem Wind aus den angegebenen Richtungen

Nachdem die Badges analysiert worden waren, stellte sich heraus, dass auf keinem einzigen Badge die Methylbromid-Konzentrationen über der Nachweisgrenze von $0,001 \text{ mg m}^{-3}$ lag. Auch auf dem Badge an der Leeseite des Methylbromid enthaltenden Containers GLDU 402540-9 wurden keine nachweisbaren Methylbromidmengen gefunden.

5.2.2 Messergebnisse bei Importcontainern am 19. September 2006

Am 19. September 2006 wurden die Methylbromid- und Chlorpikrin-Konzentrationen in der Umgebung zweier Importcontainer, in denen diese Stoffe eingesetzt worden waren, bestimmt (Probenahme mit Tedlar-Beuteln). Die Konzentrationen in den Containern sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8 Gemessene Begasungsmittel in den Importcontainern am 19. September 2006

	Konzentrationen in den Containern (mg m^{-3})		Menge in den Containern (g)	
	Methylbromid	Chlorpikrin	Methylbromid	Chlorpikrin
Container 1 (66 m^3)	54		3,6	
Container 2 (33 m^3)	320	1,5	11	0,05

Wetterdaten während der Messungen:

Windgeschwindigkeit : 3 (Beaufort) (4 m/s)
 Windrichtung : Südwest (225 Grad)
 Temperatur : 18°C
 Niederschlag : keiner
 Bedeckungsgrad : halb bewölkt (4/8)

Abbildung 15 gibt die gemessenen Konzentrationen in der Umgebung der Container wieder. Die Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen für Methylbromid in einer Entfernung bis zu 25 m betragen $0,01$ bis $0,04 \text{ mg m}^{-3}$. Für Chlorpikrin wurde bei 25 m eine Konzentration von $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ gefunden; andere Messpunkte lagen unterhalb der Nachweisgrenze für Chlorpikrin.

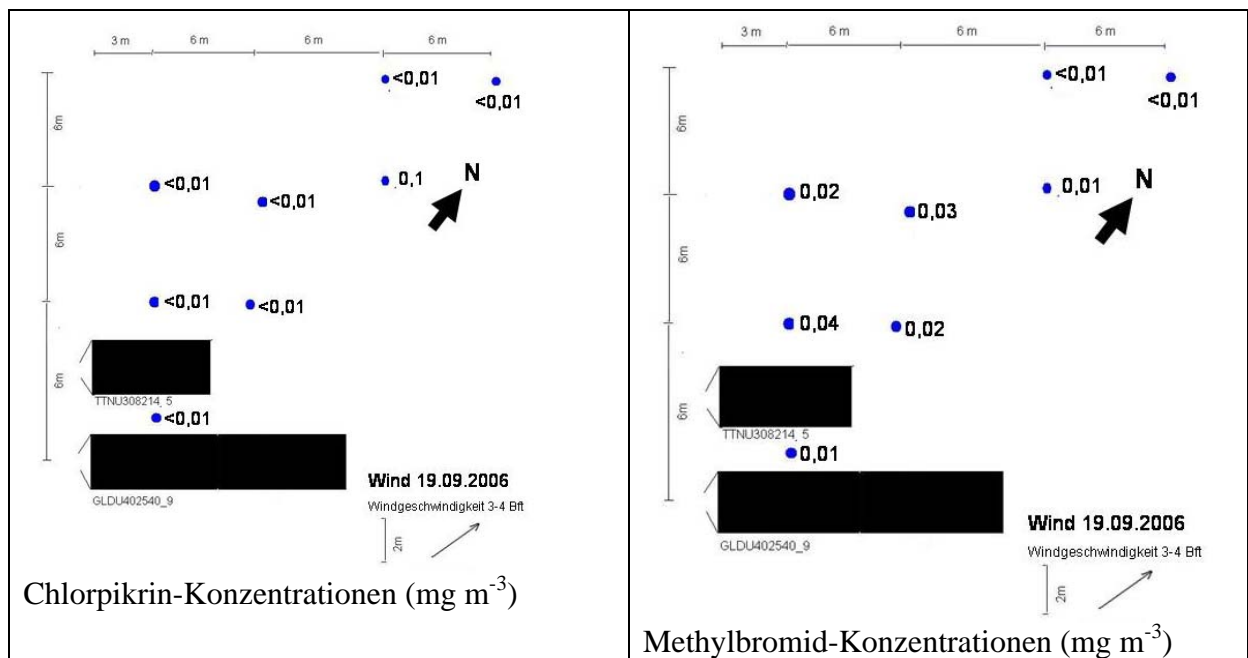


Abbildung 15 Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen für Chlorpikrin und Methylbromid (mg m^{-3}) an der Leeseite entgasender Importcontainer

5.2.3 Messergebnisse bei Importcontainern am 30. September 2006

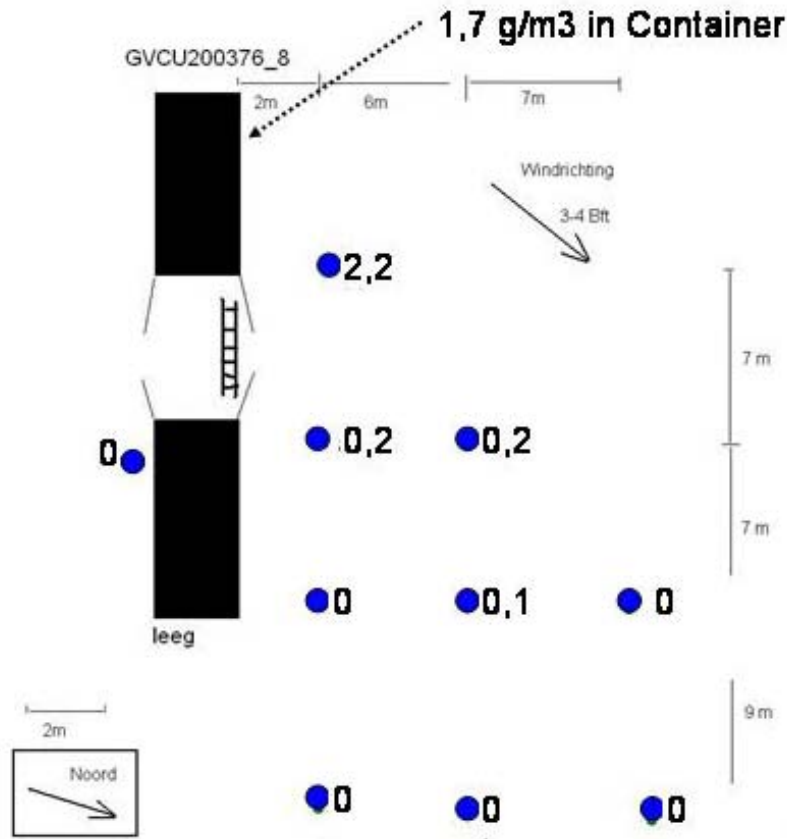
Am 30. September 2006 wurden die Phosphin-Konzentrationen in der Umgebung eines geöffneten Importcontainers bestimmt. In diesem Importcontainer (33 m^3) befanden sich 56 g Phosphin ($1,7 \text{ g m}^{-3}$). Diese große Menge stammte allerdings aus dem Transportprodukt dieses Containers (Phosphid). Ein Leck hatte zur Bildung von Phosphin geführt. Das Phosphin stammte also nicht aus einer Begasung, sondern aus dem Transportgut.

Die Konzentrationsmessungen wurden während des Umladens des Transportguts in einen anderen Container durchgeführt. Mit den Messungen wurden kurze Zeit vor dem Öffnen des Containers begonnen.

Wetterdaten während der Messungen:

Windgeschwindigkeit : 3 (Beaufort) (4 m/s)
 Windrichtung : Südsüdwest (200 Grad)
 Temperatur : 20°C
 Niederschlag : keiner
 Bedeckungsgrad : halb bewölkt (3/8)

In Abbildung 16 sind die gemessenen Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen für Phosphin wiedergegeben. Innerhalb eines 5-m -Radius wird eine Konzentration von über 2 mg m^{-3} gemessen. In 15 bis 20 m Entfernung betragen die Konzentrationen noch etwa $0,1 \text{ mg m}^{-3}$.



● Kanisterposition

Abbildung 16 Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen für Phosphin (mg m^{-3}) an der Leeseite eines geöffneten Importcontainers am 30. September 2006

5.2.4 Messergebnisse bei Importcontainern am 27. Oktober 2006

Am 27. Oktober 2006 wurden im Begasungsfach mit entgasenden Containern die Konzentrationen mehrerer Begasungsmittel bestimmt. Die Container wurden schon längere Zeit entgast.

Wetterdaten:

Windgeschwindigkeit : 3 (Beaufort) (4 m/s)
 Windrichtung : Westsüdwest (245 Grad)
 Temperatur : 12 °C
 Niederschlag : keiner
 Bedeckungsgrad : halb bewölkt (4/8)

Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die Container und Begasungsmittel, die sich zu jedem Zeitpunkt im Begasungsfach befanden.

In Abbildung 17 ist ein Lageplan der Container und der Messapparatur wiedergegeben. Messmittel waren Kanister und Aktivkohleröhrchen. Der Abstand zu den Containern betrug 5 bis 25 m. Die Messdauer war zwei Stunden. Mit keiner Messmethode wurden Konzentrationen von Methylbromid, Phosphin, 1,2-Dichlorethan oder Chlorpikrin über der Nachweisgrenze von etwa $0,02 \text{ mg m}^{-3}$ festgestellt.

Tabelle 9 Aufgestellte Container und festgestellte Begasungsmittel

Eingangsdatum	Ausgangsdatum	Vorsatznummer	Festgestellte Begasungsmittel
		CRXU457593-2	Keine
		TRLU315343-8	Keine
		HJCU769522-1	Keine
		PONU815353-1	Phosphin
		TTNU308214-5	Keine
14.9.2006	31.10.2006	GLDU 402540-9	Chlormethan, Methylbromid, Tetrachlormethan, 1,2-Dibromäthan
		MSKU619728-1	Methylchlorid, Methylbromid

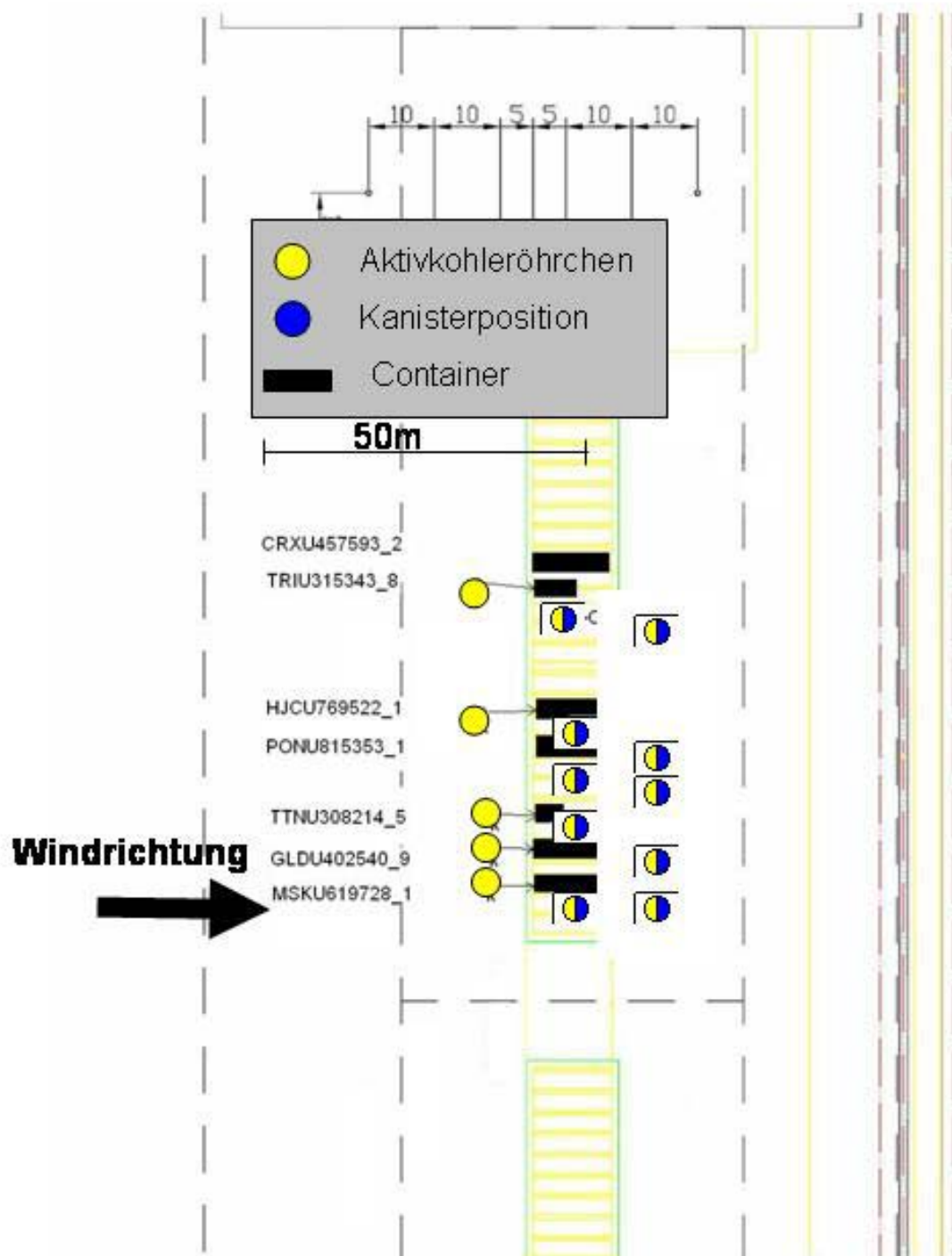


Abbildung 17 Messaufstellung bei entgasenden Importcontainern am 27. Oktober 2006

6. Interpretation und Besprechung

6.1 Verlauf der Gaskonzentrationen bei aktiv begasten Containern

Beim aktiven Begasen von Containern sind die Begasungen als gelungen zu betrachten. Am 17. August beliefen sich die Methylbromid-Konzentrationen im Durchschnitt auf 97 % der Begasungskonzentration und bei Sulfurylfluorid auf 79 %. Am 30. August waren diese Prozentsätze niedriger, nämlich 66 % bzw. 31 %. Wie ein normaler Verlauf der Begasungskonzentration in der 24-Stunden-Wartezeit aussieht, ist nicht bekannt. Für den Unterschied zwischen der beabsichtigten und der wirklichen Konzentration gibt es mehrere Erklärungen:

- das Eingasen wird nicht genau ausgeführt, so dass die tatsächliche Begasungskonzentration stark von der beabsichtigten abweichen kann. Dies geht auch daraus hervor, dass einer der mit Methylbromid begasten Container eine um fast 50 % *höhere* Konzentration aufwies – sogar einen Tag nach der Begasung – als die beabsichtigte Begasungskonzentration;
- bei Containern können Leckagen auftreten, wie sich in früheren Experimenten und auch in diesem Versuch gezeigt hat. In diesem Experiment hat sich herausgestellt, dass Container undicht sein können: Hinter einem mit Sulfurylfluorid begasten Container wurden Konzentrationen in Höhe von einigen mg m^{-3} festgestellt, während die Container noch unter Gas standen und geschlossen waren.

Auch die Begasungen mit Phosphin sind größtenteils gelungen. Die Phosphin-Konzentrationen beim Öffnen der Container lagen zwischen wenigen mg m^{-3} und einigen Hunderten von mg m^{-3} . Bei der ersten Begasung wurden dem Container in den Tagen, als sie unter Gas standen, Luftproben entnommen, in denen die Phosphin-Konzentration bestimmt wurde. Die Konzentration war einen Tag nach der Begasung am höchsten und betrug etwa 500 mg m^{-3} , oder aber 50 % der maximal erreichbaren Konzentration.

6.2 Vergleich der Messmethoden

In dieser Untersuchung wurden mehrere Messmethoden eingesetzt, um deren Ergebnisse vergleichen zu können. In untenstehenden Abschnitten werden die Ergebnisse besprochen.

Im ersten Experiment vom 17. August konnte mit den Aktivkohleröhrchen kein Methylbromid nachgewiesen werden, wo dies wohl zu erwarten gewesen wäre und es mit den anderen Methoden auch tatsächlich festgestellt werden konnte, also weit über der Nachweisgrenze lag. Bei näherer Betrachtung stellte sich heraus, dass dies der eingestellten Sauggeschwindigkeit zuzuschreiben war. Die Sauggeschwindigkeit war zu hoch, wodurch das flüchtige Methylbromid ungenügend an der Aktivkohle absorbiert wurde. Nachdem die Sauggeschwindigkeit herabgesetzt worden war, wurden im Labor und im Felde wieder gute Ergebnisse erzielt.

Im Experiment vom 17. August (Dauer der Messungen: 2 Stunden) gab es zwei Messpunkte, wo mit Badges und Kanistern gleichzeitig gemessen wurde. An einem Messpunkt lagen die Methylbromid-Konzentrationen unter der Nachweisgrenze (nach Beendung des Experiments

stellte sich heraus, dass die Windrichtung anders war, als erwartet). Am anderen Messpunkt belief sich die Konzentration auf dem Badge auf etwa 60 % der Kanisterkonzentration (Unterschiedsfaktor <2). Dieses Ergebnis ist akzeptabel.

Im Experiment am 30. August (Dauer der Messungen: 2 Stunden) wurden mehrere Duplo-messungen mit Badges durchgeführt. Die Ergebnisse davon waren sehr gut, indem die Duplo-messungen sich untereinander nicht mehr als $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ unterschieden. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Aktivkohleröhrchen war akzeptabel (weniger als ein Faktor 2). Der Unterschied mit den Kanister-Ergebnissen war jedoch groß: vom Aktivkohleröhrchen zum Kanister betrug der Faktor 4, vom Badge zum Kanister also etwa 8. Die Abweichung scheint hier systematisch zu sein. Bekanntermaßen ist Methylbromid ein schweres Gas und kann es also am Boden in erhöhten Konzentrationen vorliegen. Der Unterschied in der Ansaughöhe betrug – wie beim Experiment am 17. August – weniger als 30 cm. Möglicherweise wurden die Ergebnisse auch von der Luftfeuchte beeinflusst, gegen die die Aktivkohleröhrchen und Badges empfindlich sind, die Probenahme mit den Kanistern jedoch nicht. Andere Ursachen, die die Unterschiede erklären könnten, gibt es nicht.

Bei den Messungen an Importcontainern waren während einiger Wochen Badges in der Nähe entgasender Container aufgehängt worden. Auf keinem dieser Badges wurden Konzentrationen über der Nachweisgrenze gefunden. Dies ist hauptsächlich dadurch zu erklären, dass im Zeitraum von sieben Wochen nur ein einziger Container mit einer hohen Methylbromid-Konzentration im Begasungsfach abgestellt worden war. An der Leeseite dieses Containers befand sich ein Badge in 10 m Entfernung. Aber auch auf diesem Badge wurde kein Methylbromid festgestellt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich dieses Badge in dem Moment, als die größten Mengen freikamen, nicht in einer Linie mit dem Container befand. Dies lässt sich nicht herausfinden, denn die verfügbaren Daten sind nicht detailliert genug.

Die verfügbaren Messungen für die OLM-Einheiten deuten auf Folgendes hin:

- die Sensoren geben kurze Zeit nach dem Öffnen begaster Container schnell ein Signal, das einer Änderung der Methylbromid-Konzentration entspricht;
- ausgehend von der geschätzten Spitzenkonzentration und dem Konzentrationsverlauf am 30. August (Abbildung B3.2), wurde für OLM-Einheit 208 eine Zweistunden-Durchschnittskonzentration für Methylbromid ermittelt, die um etwa einen Faktor 25 höher liegt als die mit den Badges und Kanistern ermittelten Konzentrationen (siehe Anlage 3).

Die Sensoren reagieren offenbar rasch auf eine Konzentrationsänderung. Die absoluten gemessenen Konzentrationsniveaus weichen allerdings stark von den mit den anderen Methoden erzielten Ergebnissen ab. Das RIVM hat nicht untersucht, ob der untere Messbereich dafür ausreicht, bei Überschreitung relevanter Normen eine Warnung auszugeben; das RIVM hat auch nicht das Signal auf die anderen Komponenten berücksichtigt.

6.3 Gemessene Konzentrationen im Hinblick auf Abstand und Normen

6.3.1 Messungen am 17. August 2006

Im Experiment vom 17. August war die Windrichtung anders als erwartet. Daraus erklärt sich, dass bei der Aufstellung um die mit Methylbromid begasten Container nur bei den äußersten Messpositionen Konzentrationen festgestellt worden sind, die über der Nachweisgrenze lagen. Die ermittelten Konzentrationen waren im Bereich von mg m^{-3} . Die nächsten Messpunkte befanden sich in einer Entfernung von etwa 10 m. Dies bedeutet, dass sich eine schmale Fahne gebildet hatte, die einige Messaufstellungen berührte und andere nicht. Die Messdauer war zwei Stunden, so dass bei konstanter Emission und schwankender Windrichtung normalerweise ein Teil des emittierten Methylbromids auch andere Messpunkte erreichen hätte sollen. Wir folgern, dass innerhalb kurzer Zeit die Hauptmenge emittiert gewesen sein muss. Die Messdaten der OLM-Einheiten im Experiment am 30. August, die auf die Emission einer großen Menge aus den Containern innerhalb einer halben Stunde nach dem Öffnen der Container hindeuten, bestätigen dies.

Die für Methylbromid gefundenen Konzentrationen werden mit der Norm für den höchsten für die Bevölkerung geltenden Stundendurchschnitt verglichen. Aus den OLM-Daten vom 30. August wurde geschlossen, dass die Zweistunden-Durchschnittskonzentration zu 90 % von den Konzentrationen in der ersten Stunde bestimmt wird (siehe Anlage 3). Die Durchschnittskonzentration in der ersten Stunde liegt also 1,8 Mal über der Zweistunden-Durchschnittskonzentration. Dies ergibt in etwa 10 m Entfernung eine Stundendurchschnittskonzentration von 6 mg m^{-3} und in 30 m Entfernung von 2 mg m^{-3} . Dies ist viel, wenn man es mit der Norm für die maximale Stundendurchschnittskonzentrationen von 10 mg m^{-3} vergleicht (60 % bzw. 20 % der Norm). Die Norm wird jedoch nicht überschritten.

Im Vergleich mit dem MAK-Wert dürfen die Zweistunden-Durchschnittskonzentrationen durch vier geteilt werden, weil der MAK-Wert für Achtstunden-Durchschnittswerte gilt. Die Konzentration in 10 m Entfernung liegt demnach etwa um den MAK-Wert (1 mg m^{-3}) und in 30 m Entfernung auf etwa 25 % des MAK-Wertes, wobei der (geringe) Beitrag in den übrigen sechs Stunden außer Betracht bleibt.

Für Sulfurylfluorid gibt es keine Expositionsnormen für die Bevölkerung. Die Sulfurylfluorid-Konzentration in 10 m Entfernung an der Leeseite des Containers beträgt $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ und liegt damit um einen Faktor 10 unter dem MAK-Wert (ohne Umrechnung der Zweistunden-Durchschnittskonzentration in eine Achtstunden-Durchschnittskonzentration).

Der Konzentrationswert gleich hinter dem Container in Höhe von 20 mg m^{-3} entspricht dem MAK-Wert, wobei die Expositionsdauer außer Betracht bleibt. Die Höhe dieser Konzentration wird einer Undichtigkeit eines oder mehrerer Container zugeschrieben. Wenn es sich um eine Leckage handelt, so kann die ermittelte Konzentration in der Umgebung des Containers auftreten, solange der Container 'unter Gas steht'.

Die gemessenen Phosphin-Konzentrationen sind bei den aktiv begasten Containern niedriger als die Normen. Die Nachweisgrenze der Messmethode entspricht etwa der Bevölkerungsnorm für den 24-Stunden-Grenzwert. Der Container mit leckendem Phosphid, an dem am 30. September gemessen wurde, enthielt mehr Phosphin als die aktiv begasten Container. Bei diesem

Container wurden in Entfernungen bis zu 20 m Konzentrationen um den Grenzwert ermittelt (siehe Abschnitt 6.3.4).

Die Verdünnung der Methylbromid-Menge in den drei Containern (9,2 kg) in 10 m Entfernung an der Leeseite beträgt $0,4 \times 10^{-6}$ (siehe Fußnote ²). Für Sulfurylfluorid (10,2 kg) beträgt die Verdünnung $0,02 \times 10^{-6}$ und für Phosphin mehr als $0,7 \times 10^{-6}$ (nicht genau messbar).

6.3.2 Messungen am 30. August 2006

Das zweite Experiment hat mehr Messdaten geliefert, weil die Windrichtung nicht von der Vorhersage abwich. Die Verteilung des Methylbromids in der Umgebung der begasten Container ist mit den Ergebnissen des Experiments am 17. August vergleichbar: In etwa 10 m Entfernung lagen die (mit Aktivkohleröhrchen gemessenen) Konzentrationen bei etwa 4 mg m^{-3} und in 30 m Entfernung bei etwa 1 mg m^{-3} . Die Interpretation wird dadurch erschwert, dass die Ergebnisse der Badges (akzeptabel) niedriger waren und die der Kanister höher (Faktor 4).

Die Messungen mit den OLM-Einheiten deuten darauf hin, dass die Entgasung nur kurze Zeit in Anspruch nimmt: sofort nach dem Öffnen gibt es einen hohen Spitzenwert von einigen Hunderten von mg m^{-3} (in Entfernungen bis zu 15 m). Eine weitere Stunde werden dann noch leicht erhöhte Konzentrationen wahrgenommen und in vier Stunden befindet das Sensorsignal sich bereits wieder auf der Basislinie. Im Zeitdurchschnitt deuten die OLM-Einheiten auf höhere Methylbromid-Konzentrationen hin als die anderen Messmethoden.

Die leeseitigen Sulfurylfluorid-Konzentrationen in 5 m Entfernung betragen etwa 10 mg m^{-3} und sinken in 30 m Entfernung bis auf 2 mg m^{-3} ab. Auch am 30. August wurden hinter dem dichten Container Konzentrationen über 0 gemessen. Die Konzentrationen waren allerdings niedriger als am 17. August ($0,4$ gegenüber 20 mg m^{-3}).

Wegen der geringen Phosphin-Menge im Container wurden auch hier keine Phosphin-Konzentrationen ermittelt.

Die Verdünnung der Methylbromid-Menge in den drei Containern (6,3 kg) in 10 m Entfernung beträgt an der Leeseite $0,6 \times 10^{-6}$ (Konzentration etwa 4 mg m^{-3}). Für Sulfurylfluorid (4 kg) beträgt diese Verdünnung $2,5 \times 10^{-6}$ und für Phosphin mehr als $2,5 \times 10^{-6}$ (nicht genau messbar).

6.3.3 Messungen mit Badges rund um Importcontainer

Die Messungen der Methylbromid-Konzentrationen mit Badges bei den Importcontainern haben keine nützlichen Ergebnisse erbracht. In der Zeitspanne von sieben Wochen, als die Untersuchungen durchgeführt wurden, wurde nur ein Container mit einer hohen Methylbromid-Konzentration abgestellt. Beim Öffnen dieses Containers befand sich nur ein einziges Badge einigermaßen an der Leeseite, u.z. in 10 m Entfernung. Angesichts der anderen Experimente hätte auf diesem Badge Methylbromid angezeigt werden müssen, da das Badge sich leeseitig vom Container befand. Es wurde jedoch kein Methylbromid nachgewiesen. Eine Erklärung dafür ist, dass auch bei dieser Entgasung die Emission der Hauptmenge des Methylbromids in kurzer Zeit stattgefunden hat und dabei dieses Badge nicht erreicht worden ist.

² Masse zu 9,2 kg x Verdünnungszahl = Konzentration zu $3,3 \text{ mg m}^{-3}$

6.3.4 Messungen am 19 und 30. September 2006 und 27. Oktober 2006

Beim Experiment am 19. September wurden in einem Radius von 25 m um den Container Methylbromid-Konzentrationen über $0,01 \text{ mg m}^{-3}$ festgestellt. Diese Werte liegen unter den Normen für die akute bis subchronische Exposition (siehe Tabelle 1). In den zwei Containern zusammen befanden sich insgesamt etwa 14 g Methylbromid.

In 25 m Entfernung wurde eine Chlorpikrin-Konzentration von $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ gefunden. Der Container enthielt etwa 0,1 g Chlorpikrin. In kürzeren Entfernungen vom Container wurden keine Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze ($0,02 \text{ mg m}^{-3}$) gefunden. Die gemessene Konzentration ist um einen Faktor 10 höher als der Messwert am selben Punkt für Methylbromid, obwohl 100 Mal weniger Chlorpikrin als Methylbromid im Container vorhanden war. Deswegen lassen diese Ergebnisse Zweifel am Wert dieser Messung aufkommen, wenn auch analytisch keine Besonderheiten festzustellen waren.

Sollte der Wert stimmen, dann liegt er - unter Berücksichtigung der Messdauer und der einstündigen Mittelungszeit - in der Nähe des Informationsrichtwertes im Falle von Kalamitäten.

Unter den am 30. September untersuchten Containern gab es einen, in dem sich als Folge eines leckenden Produktes 56 g Phosphin gebildet hatten. In diesem Container muss ständig Phosphin gebildet und aus der Verpackung entwichen sein. Somit ist diese Quelle nicht mit den anderen zu vergleichen. In der Nähe des Containers (in etwa 5 m Entfernung) wurden Phosphin-Konzentrationen von einigen mg m^{-3} und in 20 m Entfernung von etwa $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ gemessen. Diese Werte überschreiten den 24-Stunden-Grenzwert und liegen im Bereich der Alarmierungsgrenzwerte.

Die Wetterverhältnisse waren zum Zeitpunkt der Messung leicht instabil (Pasquill-Klasse B). Bei neutraleren oder stabilen Wetterverhältnissen kommen auch in größeren Abständen noch hohe Konzentrationen vor.

Das Experiment am 27. Oktober war bei Containern ausgeführt, deren Entgasung bereits einige Zeit (über einen Tag) in Gang war. In diesem Experiment wurden keine Konzentrationen unterschiedlicher Begasungsmittel oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt. Dies bestätigt das Bild, dass die Exposition von Personen in der Umgebung in erster Linie von den Konzentrationen unmittelbar nach dem Öffnen bestimmt wird.

6.4 Die Verteilung modelliert

Auf Basis der Daten beim Experiment vom 30. August wurde die Verteilung in der Umgebung der Container modelliert. Die Berechnungen wurden mit dem Model PHAST (DNV, 2004) ausgeführt. Rechenmodelle geben für solche Fälle (Verteilung innerhalb von 100 m mit Hindernisse) in den relevanten Abständen nur ein Bereich der zu erwartenden Konzentrationen wieder. Diese Berechnungen sind nur als Orientierungshilfe über die Verteilung gedacht. In diesem Fall sind die Emissionsmengen und die meteorologischen Daten als Basisdaten eingegeben. Es wurde untersucht, bei welchen Modellierungsparametern für die Hindernisse die Ergebnisse in 10 m Containerentfernung an das Messergebnis herankamen. Anschließend wurde die Verteilung für andere Wetterverhältnisse berechnet.

Abbildung 18 zeigt die modellierten Ergebnisse der Verteilung für das ausgeführte Experiment, wobei das Ergebnis den Versuchsergebnissen entspricht. In Anlage 4 sind die Einfuhrdaten wiedergegeben. In der Nähe (< 20 m) der Container (12 m lang) beträgt die Konzentration etwa 4 mg m^{-3} (1 ppm). In einer Entfernung von 80 m ist die Konzentration 4 mal und in 300 m Entfernung 20 mal so gering.

Abbildung 19 und Abbildung 20 geben die Verteilung für zwei andere Witterungsverhältnisse wieder: Stabilitätsklasse A mit einer Windgeschwindigkeit von 3 m s^{-1} sowie die Stabilitätsklasse D mit einer Windgeschwindigkeit von 6 m s^{-1} . Stabilere Wetterverhältnisse (Stabilitätsklasse E und F) wurden nicht gewählt, weil – soweit bekannt ist – abends und nachts keine Entgasungen durchgeführt werden. Die beiden anderen Wetterverhältnisse wurden gewählt, weil die Stabilitätsklasse D mit solchen Windgeschwindigkeiten häufig vorkommt; die Stabilitätsklasse A wurde hinzugefügt, um die Verteilung auch unter instabilen Verhältnissen kennen zu lernen.

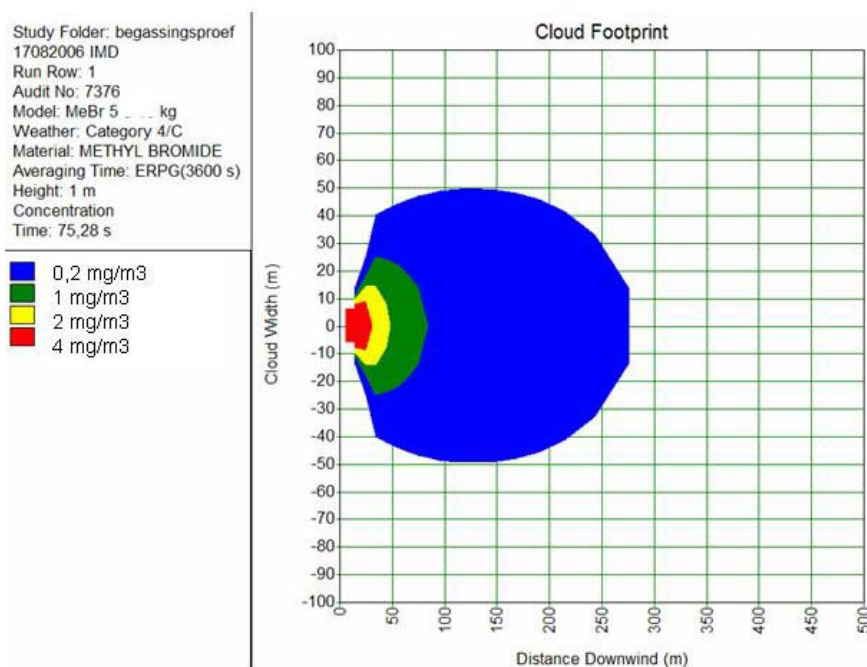


Abbildung 18 Berechnete Verteilung im Zusammenhang mit Messdaten (Stabilitätsklasse C und Windgeschwindigkeit von 4 m s^{-1} , Konzentrationen in mg m^{-3})

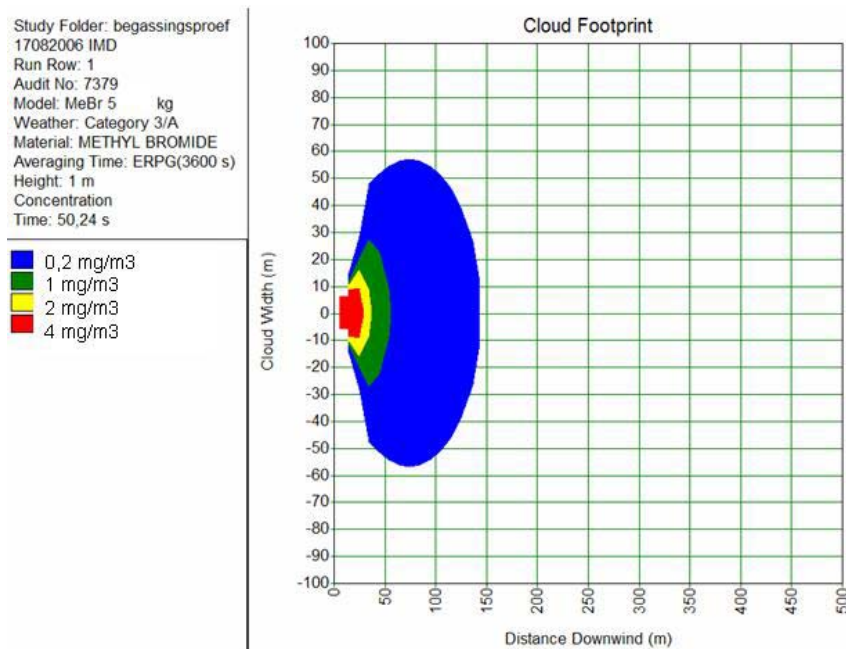


Abbildung 19 Verteilung bei Stabilitätsklasse A und Windgeschwindigkeit von 3 m s^{-1} (Konzentrationen in mg m^{-3})

Ersichtlich ist, dass die Verteilung bei Stabilitätsklasse A einen kürzeren Abstand der maximalen Konzentrationen und bei Stabilitätsklasse D größere Abstände der maximalen Konzentrationen bewirkt.

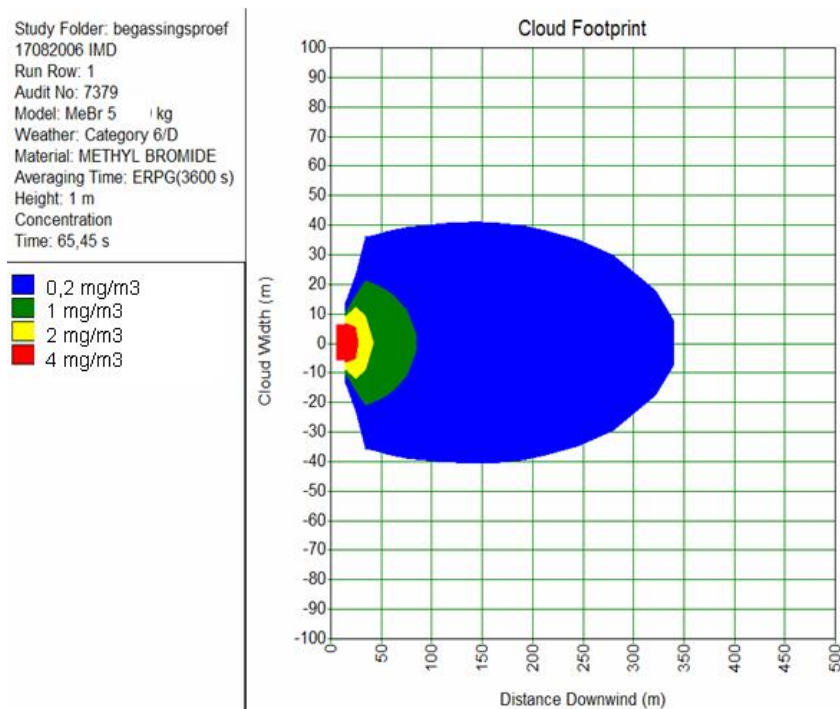


Abbildung 20 Verteilung bei Stabilitätsklasse D und Windgeschwindigkeit von 6 m s^{-1} (Konzentrationen in mg m^{-3})

In Tabelle 10 sind die Abstände wiedergegeben, bis zu denen bestimmte Methylbromid-Konzentrationen an der Leeseite von Containern bei unterschiedlichen Wetterverhältnissen auftreten. Diese Abstände nehmen zu, je stabiler die Atmosphäre ist. Für die nicht in die Berechnungen aufgenommenen stabilen Wetterverhältnisse (Klassen E und F) werden sie demnach größer sein.

Tabelle 10 Die Abstände, bis zu denen die erwähnten Einstunden-Durchschnittskonzentrationen in der Nähe entgasender Container mit 5 kg Begasungsmittel vorkommen

Konzentration	Stabilität A Windgeschwindigkeit 3 m s ⁻¹	Stabilität C Windgeschwindigkeit 3 m s ⁻¹	Stabilität D Windgeschwindigkeit 6 m s ⁻¹
10 mg m ⁻³	<20 m	<20 m	<20 m
4 mg m ⁻³	<20 m	20 m	20 m
2 mg m ⁻³	30 m	50 m	50 m
1 mg m ⁻³	60 m	80 m	90 m
0,2 mg m ⁻³	150 m	280 m	350 m

Dazu möchten wir Folgendes bemerken:

- Die Abstände in Tabelle 10 entstehen bei der Verteilung einer Methylbromid-Menge von 5 kg. Diese Menge kann in einem für den Export begasten Container vorkommen (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4). Auch Sulfurylfluorid kann bei der Begasung eines Containers in einer Menge von 5 kg eingesetzt werden (siehe Tabelle 3).
- Die Konzentrationen in Tabelle 10 können auf die Norm für die maximale Stundendurchschnittskonzentration für Methylbromid bezogen werden. Konzentrationen, die der Norm entsprechen oder sie übersteigen, werden anscheinend nur direkt bei den Containern gefunden. Die Konzentrationen betragen in 20 m Entfernung maximal etwa 40 % und in 50 m Entfernung etwa 20 % der Norm.
- Für Sulfurylfluorid gilt 12 mg m⁻³ als Norm für eine kurzdauernde Exposition. Von diesem Wert ausgehend ist die Situation mit der des Methylbromids vergleichbar.
- Die Phosphin-Menge in begasten Containern ist geringer (60 g). Bei den Experimenten mit aktiv begasten Containern wurden keine Konzentrationen über der Nachweisgrenze festgestellt. Wohl liegen Daten für das Experiment am 30. September über die Entgasung eines Containers mit 56 g Phosphin vor. Formal gesehen war dies kein begaster Importcontainer, sondern ein Container mit einem leckenden Produkt, in dem Phosphin gebildet wurde. Bei den vorherrschenden – instabilen – Wetterverhältnissen entsprachen die Konzentrationen in 20 m Entfernung dem Grenzwert für die 24-Stunden-Durchschnittskonzentrationen. Dies würde bedeuten, dass die Konzentrationen in 50 m Entfernung unter neutraleren Wetterbedingungen (Klasse D) auf 20 % der Norm gesunken sind.
- Für Chlorpikrin gibt es wenig geeignete Normen, die für diese Studie benutzt werden können. Die wenigen definierten Normen für Chlorpikrin (MAK-Wert und Interventionswerte für Kalamitäten) sind in der gleichen Größenordnung als die für Phosphin. Chlorpikrin wird in den Niederlanden nicht als Begasungsmittel benutzt und kommt nur in Importcontainern vor. Die Menge beträgt maximal 5 % der Methylbromid-Menge. Die Norm gibt also niedrigere Konzentrationen an als für Methylbromid, während die benutzte Menge geringer ist. Diese entgegengesetzten Effekte sind dafür verantwortlich, dass die Normen in vergleichbaren Entfernungen als bei Methylbromid überschritten werden.

-
- Die Modellberechnungen wurden nur unter günstigen Verteilungsbedingungen ausgeführt. Bekanntermaßen sind Modellberechnungen nicht für die Modellierung der Verteilung bei windstillem Wetter geeignet (Windgeschwindigkeit unter $0,5 \text{ m s}^{-1}$). In solchen Fällen wäre es denkbar, dass 'Wolken' mit hohen Begasungsmittel-Konzentrationen sich nicht in eine eindeutige Richtung und ohne wesentliche Verdünnung über größere Entfernungen als in der Tabelle angegeben, verteilen. Dies wäre eine unerwünschte Situation.
 - Die angegebenen Konzentrationen sind Stundendurchschnittswerte. Die Experimente haben ergeben, dass diese Konzentrationen durch einen hohen Spitzenwert gleich nach dem Öffnen eines Containers entstehen und anschließend allmählichen absinken. Im Experiment am 30. August überschritt die Konzentration den Stundendurchschnittswert während einer oder zwei Minuten um einen Faktor 8 bis 10. Dies ist eine wesentlich andere Situation als eine Stundendurchschnittskonzentration, die sich bei einer gleichmäßigen Quelle und wechselndem Wind ergibt. Die meisten Normen beruhen auf dieser letzten Situation.
 - In 20 m Entfernung belaufen sich die Konzentrationen auf maximal 40 % der Norm für Methylbromid und Sulfurylfluorid und entsprechen etwa der Norm für Phosphin. Bei einer zehn Mal so kleinen Menge im Container beträgt die Konzentration in einer Entfernung von weniger als 20 m maximal 20 % der relevanten Normen.
Diese Aussage ist jedoch einigermaßen unsicher, weil es in diesen kurzen Abständen spezielle Windströmungen um die Container geben kann. Daneben wurde festgestellt, dass bei Containern Leckagen auftreten können: dies kann in dieser Entfernung bei Containern bis 12 m Länge auch die Konzentrationswerte beeinflussen.

7. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

7.1 Schlussfolgerungen

Das RIVM zieht die folgenden Schlussfolgerungen hinsichtlich der für diese Untersuchung formulierten Fragen:

In Bezug auf entgasende Exportcontainer:

Welche Begasungsmittel-Konzentrationen ergeben sich, besonders leeseitig, bei zu entgasenden Exportcontainern? (Frage 1)

Zweimal wurde die Verteilung in der Umgebung der Container, die, wie bei Exportbegasungen üblich, begast worden waren, dargestellt. Die Container enthielten zusammen 5 bis 10 kg eines Begasungsmittels; die Höchstmenge in einem Container betrug etwa 5 kg. Im Entfernungsbereich zwischen 5 und 30 m von den Containern wurden bei der Entgasung einige Minuten lang hohe Methylbromid- und Sulfurylfluorid-Konzentrationen (Größenordnung 10 – 100 mg m⁻³) und Stunden-Durchschnittskonzentrationen in der Größenordnung einiger mg m⁻³ festgestellt. Dies dürften die höchst-möglichen Ergebnisse sein, weil:

- die Messungen an Gruppen von drei Containern vorgenommen wurden;
- die Berechnungen auf der in einem Container maximal gefundene Menge beruhen;
- die Container ansonsten leer waren, sodass kein Gas an Waren absorbiert sein konnte.

Wegen dieses letzten Effektes dürfte die im Experiment anfänglich freikommende Menge größer sein und zu höheren Maximalkonzentration führen als in der normalen Entgasungspraxis, während die Folgeeffekte geringer sind (die Container sind schneller leer).

Lassen sich Unterschiede in der Verteilung der einzelnen Begasungsmittel feststellen? (Frage 2)

In dieser Untersuchung wurden für die einzelnen Begasungsmittel in etwa gleichen Entfernungen unterschiedliche Verdünnungsfaktoren gefunden. Die Messungen in unterschiedlichen Höhen ergaben Anhaltspunkte dafür, dass Methylbromid sich tatsächlich so verhält, wie es von einem schweren Gas zu erwarten ist.

Die Position, von der aus eine Probe entnommen wird, hat sich als sehr kritisch erwiesen. Messapparaturen können eine hohe Konzentration gerade noch oder gerade nicht mehr messen. Insgesamt können Aussagen über Unterschiede in der Verteilung der Begasungsmittel ungenügend untermauert werden.

Wie verhalten sich die Konzentrationen zu den verfügbaren und geltenden Normen für die Exposition von Zivilpersonen (Frage 3) und ab welchen Abständen liegen die Konzentrationen, unter Berücksichtigung der Wetterverhältnisse während der Messungen, unterhalb dieser Normen? (Frage 4)

Die meisten Daten wurden für Methylbromid erhalten. Die gemessenen Konzentrationen wurden auf die Norm, die für diesen Stoff hinsichtlich der maximalen Stunden-Durchschnittskonzentration gilt (10 mg m⁻³), bezogen. Konzentrationen im Bereich dieser Norm werden nur bei den Containern gefunden (<20 m Entfernung). Modellberechnungen für diese Stoffe haben

ergeben, dass bei unterschiedlichen Wetterverhältnissen Konzentrationen über 2 mg m^{-3} – also 20 % der Methylbromid-Norm – bis in 50 m Entfernung vom Container auftreten können. Bei der Betrachtung möglicher Effekte sind auch sehr hohe Konzentrationen während einiger Minuten nach dem Öffnen eines Containers zu berücksichtigen.

Diese Ergebnisse gelten für Container mit Methylbromid in einer Menge von etwa 5 kg. Container können eine vergleichbare Sulfurylfluorid-Menge enthalten. Die leeseitig auftretenden Konzentrationen dieser Stoffe sind also gleich hoch. Die Norm für Sulfurylfluorid ist mit der für Methylbromid vergleichbar, womit auch die Abstände, an denen die Norm überschritten wird, vergleichbar sind.

Für einen Container mit Phosphin in Mengen, wie sie bei Exportbegasungen auftreten können, wurden in Entfernungen bis zu 20 m Konzentrationen gemessen, die etwa dem Grenzwert entsprechen. In 50 m Entfernung lagen die Konzentrationen nur mehr bei etwa 20 % der Norm.

Sind die unter den geltenden Praxisbedingungen gesammelten Ergebnisse brauchbar, um die Situation bei anderen Witterungsbedingungen und für einen repräsentativen Teil der Zeit einschätzen zu können? (Frage 5)

Modellberechnungen geben an, dass auch bei anderen Witterungsbedingungen die Konzentrationen für Methylbromid in Entfernungen über 20 m von den Containern nicht die Stundendurchschnittswert-Norm überschreiten können. In 50 m Entfernung betragen die Konzentrationen 20 % der Norm oder weniger (je nach Wetterverhältnissen), allerdings nur dann, wenn nicht bei Windstille, abends oder nachts entgast wird.

In den Untersuchungen wurde die Verteilung abends und nachts (unter stabilen atmosphärischen Verhältnissen) nicht berücksichtigt, weil dann – sofern uns bekannt ist – keine Entgasungen vorgenommen werden. Weiter ist die Verteilung bei windstillem Wetter nicht modellierbar und wäre es denkbar, dass ‘Wolken’ mit hohen Konzentrationen sich dann über größere Strecken ausbreiten. Entgasungen bei windstillem Wetter sind deswegen nicht erwünscht.

Für Phosphin wurden in 20 m Entfernung Konzentrationen in der Größenordnung der Norm für Tagesdurchschnittswerte gemessen. In 50 m Entfernung sind die Konzentrationen maximal 20 % der Norm.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass auch erhebliche Konzentrationen in der Umgebung geschlossener ‘unter Gas stehender’ Container nachgewiesen wurden. Container können also undicht sein, wie sich auch schon in früheren Untersuchungen gezeigt hat. Leckagen aus Containern ‘unter Gas’ führen in der unmittelbaren Nähe des Containers zu Konzentrationen in der Größenordnung relevanter Normen. Das RIVM erwartet, dass die Gesamtmenge als Folge der drucklosen Verteilung gering ist, so dass die Konzentration in einer gewissen Entfernung vom Container (etwa im Bereich über 10 m) erheblich geringer sein wird.

In Bezug auf die Entgasung von Importcontainern kommt das RIVM zu den folgenden Schlussfolgerungen:

Welche Begasungsmittel-Konzentrationen ergeben sich in der Praxis auf dem Betriebsgelände der Europe Container Terminals (ECT) in der Nähe von Importcontainern zum Zeitpunkt der Entgasung und später und wie verhalten sich diese Konzentrationen zu den verfügbaren und geltenden Normen für die Exposition von Zivilpersonen? (Fragen 6 und 7)

Die Untersuchungen haben wenig Messdaten über die Konzentrationen in der Nähe entgasender Container erbracht. Die Ursachen dafür sind 1) die geringe Zahl der Methylbromid enthaltenden Importcontainer in der sieben Wochen dauernden Untersuchungsperiode und 2) die Tatsache, dass bei den drei Untersuchungen an Einzelcontainern ein Container kein begaster Container war, sondern ein leckendes Begasungsmittel emittierte.

Es ist klar geworden, dass die Mengen in den aktiv begasten (Export-)Containern viel höher liegen (um einen Faktor 100) als die Mengen in *begasten Importcontainern*; deswegen liegen auch die Konzentrationen bei der Entgasung aktiv begaster Container höher.

Ab welchen Abständen liegen, unter Berücksichtigung der Wetterverhältnisse während der Messungen, die Konzentrationen unterhalb dieser Normen und sind die unter den geltenden Praxisbedingungen gesammelten Ergebnisse brauchbar, um die Situation bei anderen Witterungsbedingungen und für einen repräsentativen Teil der Zeit einschätzen zu können? (Fragen 8 und 9)

Wie erwähnt, haben sich nur wenige Messungen an den Importcontainer als brauchbar erwiesen. Aus der Untersuchung an aktiv begasten Containern wurde Folgendes abgeleitet: Wenn sich in Containern 5 kg Methylbromid, 5 kg Sulfurylfluorid oder 60 g Phosphin befinden, dann sind die Konzentrationen in 20 m Entfernung maximal in der Größenordnung der verfügbaren Norm für Zivilpersonen. Bei einer Menge, die um einen Faktor 10 kleiner ist, betragen die Konzentrationen 10 % der Norm.

Von einer kürzeren Entfernung als 20 m wird aus den folgenden drei Gründen abgeraten:

1. Bei einem solchen Abstand sind die Strömungen um den Container zu berücksichtigen ('Hindernisströmung');
2. Leckagen von Containern sind möglich und können zu hohen Konzentrationen führen;
3. Die Entgasung findet auch nachts, also unter stabileren Wetterverhältnissen, statt.

Sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Probenahme- und Analysetechniken für Methylbromid untereinander gut vergleichbar? (Frage 10)

In den Untersuchungen ergaben sich Unterschiede in den mit den verschiedenen Messmethoden festgestellten Konzentrationen. Im ersten Experiment scheiterten die Messungen mit den Aktivkohleröhrchen. Nach Anpassung der Sauggeschwindigkeit lagen die Ergebnisse der Aktivkohleröhrchen und der Badges nur mehr um einen Faktor 2 auseinander. Für Feldversuche mit unterschiedlichen Messtechniken ist das akzeptabel. Die Ergebnisse mit Kanistern waren im ersten Experiment mit denen der Aktivkohleröhrchen und Badges gut vergleichbar. Im zweiten Experiment wiesen die Kanister jedoch systematisch höhere Konzentrationen auf. Dieser Unterschied lässt sich möglicherweise durch den Einfluss der Luftfeuchte oder den geringen Unterschied in der Messhöhe erklären.

Die OLM-Sensoren geben noch viel höhere Konzentrationen an. Wir erwarten, dass die Sensoren gut auf Konzentrationsänderungen ansprechen und haben diese Ergebnisse daher auch als Untermauerung der Schlussfolgerungen benutzt. Aus dem Experiment ist jedoch hervorgegangen, dass die Sensoren im Vergleich zu den anderen, besser validierten Messmethoden eine zu hohe Methylbromid-Konzentration angeben. Relevant für den Gebrauch von Sensoren für Überwachungszwecke ist, dass die höchsten Konzentrationen in schmalen Fahnen auftraten und dass für Überwachungszwecke also ein dichtes Netz von Sensoren nötig ist.

7.2 Empfehlungen

Der Auftrag zu dieser Untersuchung ergab sich aus dem Bedarf, die Erfüllung von Normen in der Nähe begaster Container zu vereinfachen. In der Praxis stellt es sich heraus, dass die für jedes Begasungsmittel unterschiedlichen Bestimmungen und die Ausnahmeregelungen die Erfüllung der Vorschriften erschweren. Dahinter verbirgt sich die Frage, ob sich für entgasende Container eine einzige Abstandsforderung definieren lässt und wenn ja, welche? (*Frage 11*). Bei der Betrachtung dieser Frage sind zumindest zwei Aspekte zu berücksichtigen: einerseits die Wetterverhältnisse und andererseits das Verhältnis zwischen Begasungsmittel-Menge in den Containern, den Konzentrationen in der Umgebung und der Normen.

Was die Wetterverhältnisse betrifft, gibt es Situationen, in denen sich die Begasungsmittel schlecht zerstreuen. Dies ist besonders bei windstillem Wetter der Fall. Entgasung ist dann nicht zu empfehlen, weil sich unter solchen Umständen 'Wolken' mit hohen Konzentrationen nahezu unverdünnt verbreiten können. Eine Verbotsbestimmung auf Entgasung bei windstillem Wetter (bei einer durchschnittlichen Windgeschwindigkeit unter $0,5 \text{ m s}^{-1}$, oder bei Beaufortgrad 0) wäre empfehlenswert.

Bezüglich der Begasungsmittel-Mengen und der Normen ist zu bemerken, dass die Mengen in Exportcontainern um einen Faktor 100 oder mehr höher liegen als die in begasten Importcontainern und dass ihre Auswirkungen bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen auftreten. Letzteres spiegelt sich in den unterschiedlichen Konzentrationen der gestellten Normen wieder. Es sieht nicht logisch aus, wenn für solche Unterschiede dieselben Abstandsforderungen angestrebt werden. Es gibt sicherlich Unterschiede³ zwischen Export- und Importcontainern, aber für die Exposition von Personen kommt es darauf an, welche Stoffe in welchen Mengen eingesetzt worden sind, wie auch auf die Wetterbedingungen während der Verteilung. Der Vorschlag des RIVM ist, die Abstandsforderung von dem Stoff und der Menge im Container abhängen zu lassen.

Das RIVM gelangt zur folgenden Empfehlung:

Gesamtmenge in zu entgasenden Containern (maximale Konzentration, wenn diese Menge sich in einem 66-m^3 -Container befindet)	Abstand vom Container, innerhalb dessen sich Zivilpersonen nicht ohne persönliche Schutzmittel befinden dürfen, bis der Container für 'gasfrei' erklärt worden ist
Methylbromid bis 1 kg (15 g m^{-3}) oder Sulfurylfluorid bis 1 kg (15 g m^{-3}) oder Phosphin bis 10 g ($0,2 \text{ g m}^{-3}$)	20 m
Methylbromid bis etwa 5 kg (75 g m^{-3}) oder Sulfurylfluorid bis etwa 5 kg (75 g m^{-3}) oder Phosphin bis etwa 60 g (1 g m^{-3})	50 m
Methylbromid mehr als 10 kg ($>150 \text{ g m}^{-3}$) oder Sulfurylfluorid mehr als 10 kg ($>150 \text{ g m}^{-3}$) oder Phosphin mehr als 100 g ($>1,5 \text{ g m}^{-3}$)	Entgasung nur in Rücksprache mit und unter Beaufsichtigung der VROM-Inspektion

Eine Entgasung darf nicht bei windstillem Wetter (Beaufortgrad 0) begonnen werden.

Das RIVM basiert diese Empfehlung auf Folgendes:

³ In den Niederlanden begaste Exportcontainer enthalten höhere Konzentrationen bekannter und zugelassener Stoffe. Begaste Importcontainer enthalten niedrigere Konzentrationen von allerhand Stoffen.

1. Die Entgasung kennzeichnet sich durch sehr hohe Konzentrationen während einiger Minuten nach dem Beginn mit anschließend einem allmählichen Rückgang. Bei der Ableitung der Normen wurde diese nicht-normale Änderung im Stundenverlauf nicht berücksichtigt. Eine toxikologische Betrachtung dieser kurzdauernd erhöhten Konzentrationen ist zu empfehlen und kann möglicherweise zu einer Anpassung des Abstands führen.
2. Angesichts der Unsicherheiten und der hohen Konzentrationen kurz nach Beginn der Entgasung haben wir beim Schutz von Zivilpersonen die empfohlenen Abstände auf der Grundlage von 20 % der Grenzwerte erstellt. Dies wurde in Analogie mit dem häufig benutzten Aktionsniveau zum Schutz von Arbeitnehmern von 20 % des MAK-Wertes getan. Oberhalb des Aktionsniveaus werden Maßnahmen ergriffen, um Arbeitnehmer vor Expositionen über dem MAK-Wert zu schützen.
3. Es gibt – selbstverständlich – Unsicherheiten in den Messwerten. Wie bei jedem Feldversuch ergeben verschiedene Messmethoden auch unterschiedliche Messwerte. In der Betrachtung haben wir die höheren Messwerte mit einbezogen, wie zum Beispiel die Messwerte der Aktivkohleröhrchen am 30. August. Diese Werte waren erheblich höher als die Messwerte der Badges. Sie waren jedoch erheblich niedriger als die Messwerte der Kanister und der OLM-Sensoren.
4. Bei geschlossenen Containern können Leckagen auftreten, was hohe Konzentrationen um die Container verursacht. Dass Zivilpersonen zu hohen Konzentrationen ausgesetzt werden, wird vermieden, wenn auch bei geschlossenen Containers von einem Mindestabstand von 20 m ausgegangen wird.

Es könnte erwogen werden, den Schutzabstand nach einigen Stunden zu verringern, weil bei den Experimenten die Hauptmenge innerhalb kurzer Zeit freigesetzt wurde. Die Experimente wurden allerdings mit leeren Containern ausgeführt, und vielleicht verläuft die Emission bei Containern mit Ladung langsamer und dauert sie länger. Nach welcher Zeit der Abstand verkleinert werden kann, wäre ein Thema für weitere Untersuchungen.

Literatuur

ATSDR (2006). Minimal Risk Levels. <http://www.atsdr.cdc.gov/mrls.html>, 31. Okt. 2006.

Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., Apeldoorn M.E. van, Meijerink M.C.M., Verdam L., Zeilmaker M.J. 2001. Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM-Bericht-Nr. 711701025, März 2001.

Bootsma, S. 2006. Metingen in het quarantainevak op 30 augustus jl. Comon Invent. Bericht über E-Mail erhalten.

Commissie Toelating Bestrijdingsmiddelen. 2006. Wettelijke gebruiksvoorschriften gassingsmiddelen. Via www.ctb-wageningen.nl, Oktober 2006

DNV, 2004. Safeti 6.42. London (UK): Det Norske Veritas.

EU, Richtlinie 2006/140/EG zur Änderung der Richtlinie 98/8/EG über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten zwecks Aufnahme des Wirkstoffs Sulfurylfluorid in Anhang I.

Gezondheidsraad, 2004, Health-based Reassessment of Administrative Occupational Exposure Limits Sulphuryl difluoride. No. 2000/15OSH/141 Den Haag.

Knol, T. 2000a. Metingen in en rondom containers tijdens gassing en ontgassing met methylobromide. Bericht RIVM/IMD 436/00 IEM/TK

Knol, T. 2000b. Proefgassing van twee zeecontainers met methylobromide in Montfoort. Bericht RIVM/IMD 437/00 IEM/TK

Knol T., Broekman M.H., Putten E.M. van, Uiterwijk J.W., Ramlal M.R., Bloemen H.J.T. 2005a. Nachgasen von Schädlingsbekämpfungsmitteln aus Containergrütern. RIVM-Bericht 609021032

Knol T., Schols E., Bloemen H.J.T., Raaij M.T.M. van. 2005b. De risico's voor consumenten en werknemers als gevolg van gassing van importcontainers met bestrijdingsmiddelen. RIVM rapport 609021034

RIVM. 2000. Toxicologisch profiel voor Fosfine. Ad hoc-advies RIVM/CSR, 20. September 2000.

VROM. 1999. Stoffen en Normen - Overzicht van belangrijke stoffen en normen in het milieubeleid. Directoraat-Generaal Milieubeheer - Ministerie Ordening en Milieubeheer. Samson Alphen aan den Rijn 1999.

VROM-Inspectie. 2006. Interventiewaarden gevaarlijke stoffen 2006. Den Haag

Anlage 1 Übersicht über die Messergebnisse

Übersicht über die Messergebnisse vom 17. August 2006

Tabelle B.1.1 Mit Badges gemessene Methylbromid-Konzentrationen (mg m^{-3}), 17. August 2006

	Konzentration
Badge 1	< 0,2
Badge 2	< 0,2
Badge 3	3,3
Badge 4	< 0,2
Badge 5	< 0,2
Badge 6	1,5
Badge 7	< 0,2
Badge 8	< 0,2
Badge 9	< 0,2
Badge 10	1
Badge 11	< 0,2
Badge 12	< 0,2
Badge 13	< 0,2
Badge 14	< 0,2
Badge 15	< 0,2

Auf Grund der Dauer der Probenahme konnten keine Konzentrationen unter $200 \mu\text{g m}^{-3}$ nachgewiesen werden.

Bei keinem der Aktivkohlröhrchen wurden Methylbromid-Konzentrationen festgestellt, die über der Nachweisgrenze von $15 \mu\text{g m}^{-3}$ lagen.

Tabelle B.1.2 Mit Kanistern gemessene Konzentrationen

	Konzentrationen (mg m^{-3})		
	Sulfurylfluorid	MeBr	Phosphin
Kanister 1	0,2	< 0,03	< 0,03
Kanister 2	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 3	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 4	20	< 0,03	< 0,03
Kanister 5	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 6	< 0,03	2,7	< 0,03
Kanister 7	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 8	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 9	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 10	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Übersicht über die Messergebnisse vom 30. August 2006

Tabelle B.1.3 Am 30. August 2006 gemessene Methylbromid-Konzentrationen (mg m^{-3})

Messpunkt	Messmethode: Badges	Messmethode: Aktivkohleröhrchen	Messmethode: Kanister
	Erstes/zweites Badge (Duplomesung)		
5m1	0,7 / 0,6	1,1	
5m2	2,4 / 2,4	4,2	17
5m3	< 0,2 / < 0,2	< 0,015	
15m1	< 0,2 / < 0,2		
15m2	0,6 / 0,7	1,4	
15m3	0,7 / 0,6	1,2	5
15m4	< 0,2		
25m1	< 0,2 / < 0,2	1,4	
25m2	0,4 / 0,4	1,7	6
25m3	< 0,2 / < 0,2	0,3	
25m4	< 0,2	< 0,015	
50m1	0,7	0,6	
50m2	0,2	0,1	
50m3	< 0,2		
50m4	< 0,2		
Blindprobe	< 0,2	< 0,015	
Feldblindprobe		< 0,015	

Auf Grund der Probenahmedauer konnten bei den Badges und Aktivkohleröhrchen keine Konzentrationen unter 0,2 bzw. 0,015 mg m^{-3} nachgewiesen werden.

Tabelle B.1.4 Mit Kanistern gemessene Konzentrationen, 30. August 2006

Messpunkt	Konzentrationen (mg m^{-3})		
	Sulfurylfluorid	MeBr	Phosphin
Kanister 1	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 2	< 0,03	17	< 0,03
Kanister 3	10	< 0,03	< 0,03
Kanister 4	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 5	< 0,03	5	< 0,03
Kanister 6	3,6	< 0,03	< 0,03
Kanister 7	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Kanister 8	< 0,03	6	< 0,03
Kanister 9	1,7	< 0,03	< 0,03
Kanister 10	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Anlage 2 Methylbromid: Giftigkeit für Mensch und Umwelt

Einführung

Methylbromid (CH_3Br) ist als Flüssiggas im Handel. Bei Zimmertemperatur ist es ein farb- und geruchloses Gas. Bei der Ungezieferbekämpfung im Lagerschutz wird der Stoff mit Hilfe eines Verdampfungsgeräts in einen gasdichten Raum (Silo, Laderaum) gebracht. Die Dauer einer solchen Begasung (die Zeit, die das Gas im Raum verbleibt) schwankt von etwa 5 Stunden bis zu einigen Tagen. Nach der Begasung soll das Gas aus dem Raum entweichen. Dazu werden Fenster, Türen und Luftschächte geöffnet. Dadurch sinkt die Methylbromid-Konzentration ab, bis der Raum schließlich für gasfrei erklärt werden kann.

Während der Begasung sind die Konzentrationen im begasten Raum recht hoch. Bei den meisten Begasungen werden ein Wert von $>10.000 \text{ mg/m}^3$ (Milligramm pro Kubikmeter) erreicht. Für die Rattenbekämpfung in Laderäumen reichen etwas niedrigere Konzentrationen (4000 mg/m^3).

Gesundheitsrisiko

Informationen über die toxikologischen Eigenschaften von Methylbromid kommen aus Tierversuchen und aus arbeitstoxikologischen Beobachtungen an Menschen.

In der Literatur werden viele Vergiftungsfälle mit Methylbromid beschrieben. Es handelt sich dabei um hohe Methylbromid-Konzentrationen, die versehentlich von Arbeitnehmern oder Anwohnern von Betrieben, in denen der Stoff eingesetzt wurde, eingeatmet wurden (nach heutigen Normen wäre das bei nicht sachgerechtem Gebrauch). Diese Daten ergeben nur ein ungefähres Bild der Dosis-Effekt-Beziehung für Methylbromid⁴. Beim Menschen waren Konzentrationen von 33.000 mg/m^3 und darüber letal (wobei die Expositionsdauer unbekannt ist). Bei solchen akuten Vergiftungen tritt im Gehirn Gewebebeschädigung auf. Andere Vergiftungssymptome können bereits bei viel niedrigeren Konzentrationen auftreten. Beim Menschen sind ab einer Konzentration von 390 mg/m^3 bereits Symptome beschrieben worden. Die wichtigsten toxischen Effekte ergeben sich hier beim Nervensystem (Betäubungserscheinungen, Muskelzittern, epileptische Anfälle, Koordinationsstörungen), an der Lunge (Reizung, Ödem, Entzündung) und an den Nieren. Auch Reizung der Augen und der Nase sowie eine Beeinträchtigung des Sehvermögens kommen vor. Die Symptome können verzögert auftreten, indem sich die schädlichen Folgen der Exposition erst nach einigen beschwerdefreien Stunden offenbaren.

Übrigens ist Einatmung von Methylbromid nicht der einzige wichtige Expositionsweg. Es sind Fälle belegt, in denen Hautkontakt mit Methylbromid beim Menschen zu ernsthaften Vergiftungserscheinungen geführt hat.

⁴ Die Dosis-Effekt-Beziehung ist in der Toxikologie ein zentraler Begriff. Die schädliche Wirkung chemischer Stoffe ist von der Dosis abhängig. Bei Einatmung wird die Dosis durch die eingeatmete Konzentration und die Einatmungsdauer (Expositionsdauer) bestimmt. Mit der Dosis-Effekt-Kurve wird angegeben, wie die Intensität der toxischen Reaktionen bei höheren Dosierungen zunimmt. Eine steile Dosis-Effekt-Kurve bedeutet, dass eine verhältnismäßig geringe Zunahme der eingeatmeten Konzentration (und der Expositionsdauer) ausreicht, um ernsthafte toxische Reaktionen hervorzurufen. Wie im Text erklärt, hat Methylbromid eine so steile Dosis-Effekt-Kurve.

Die an Versuchstieren erzielten Ergebnisse unterstützen die Daten beim Menschen. Aus dem gesamten Paket der Forschungsdaten (bei Versuchstieren) lässt sich schließen, dass die unmittelbaren (akuten) Effekte von Methylbromid bei dieser Substanz am gefährlichsten sind. Langzeiteffekte wie Krebs sind nicht zu erwarten. Der LC₅₀-Wert während einer Stunde bei Versuchstieren⁵ beträgt $\geq 4680 \text{ mg/m}^3$. Aus Untersuchungen der Toxizität geht hervor, dass die Dosis-Reaktionszeit von Methylbromid sehr steil ist, d.h. dass es einen scharfen Übergang von Konzentrationen ohne Effekt zu Konzentrationen mit 100%iger Mortalität gibt⁶. Wie beim Menschen waren bei Versuchstieren neurologische Effekte die wichtigsten Symptome. Nicht genau bekannt ist, wo die Grenze zwischen den Konzentrationen (und der Expositionsdauer), mit und ohne nachteilige Folgen liegt⁷. Bei Ratten war bei einer Einatmung von 63 mg/m^3 während 8 Stunden kein Effekt wahrnehmbar (wohl aber bei einer Dosis von 122 mg/m^3). Bei einer Dauerexposition an eine Dosis von 20 mg/m^3 von drei Wochen ließ sich bei Ratten kein neurologischer Effekt feststellen, bei einer Dosis von 40 mg/m^3 hingegen wohl.

Aus den Gesamtpaket toxikologischer Daten (Mensch und Versuchstiere) werden von Stellen wie dem RIVM toxikologische Grenzwerte abgeleitet. Ein solcher Grenzwert ist eine Schätzung der Konzentration, die mit großer Sicherheit als unbedenklich angesehen werden kann. Beim Festlegen eines Grenzwertes wird immer ein angemessener Sicherheitsbereich eingehalten. Dieser Bereich ist eine Folge der benötigten Extrapolationsstufen, um von einem Niveau, das unter den kontrollierten Bedingungen der Versuchstiere keine nachteiligen Effekte verursacht, zu einem für die gesamte menschliche Bevölkerung (einschließlich empfindlicher Gruppen) sicheren Grenzwert zu gelangen. Für Methylbromid sind nachstehende toxikologische Grenzwerte für die allgemeine Bevölkerung bekannt:

- Maximaler Durchschnittswert während einer Stunde: 10 mg/m^3
- Maximum für einige Wochen: $0,7 \text{ mg/m}^3$
- Maximum für ein ganzes Jahr: $0,1 \text{ mg/m}^3$.

Der MAK-Wert, die maximale Arbeitsplatz-Konzentration (40 Stunden pro Woche während 40 Jahre) beträgt 1 mg/m^3 .

Aus einem Vergleich der für die Ungezieferbekämpfung benötigten Konzentrationen ($\geq 10.000 \text{ mg/m}^3$) mit den Niveaus, die bei den Menschen und Versuchstieren toxische Reaktionen verursachen, geht hervor, dass im praktischen Einsatz von Konzentrationen ausgegangen wird, die als Folge einer irrtümlichen Exposition auf Grund unsachgemäßen Einsatzes zu erheblichen Gesundheitseffekten führen können. Die steile Dosis-Effekt-Kurve für Methylbromid – d.h. die geringe Spanne zwischen den Konzentrationen, bei denen sich nur geringe Effekte ergeben, und den Konzentrationen, die zu sehr ernsthaften, lebensbedrohenden

⁵ Der LC₅₀-Wert ist ein Standardmaß für die akute Toxizität bei Versuchstieren. Der LC₅₀-Wert ist die Konzentration, bei der 50% der behandelten Tiere sterben, wenn sie die zu prüfende Substanz während der spezifizierten Periode – hier 1 Stunde - einatmen.

⁶ So ergab sich bei Ratten bei einer 4-stündigen Exposition an eine Dosis von 2720 mg/m^3 eine Letalität von 0%, während sie bei 3110 mg/m^3 bereits 100% betrug.

⁷ Dies ist keine Ausnahmerecheinung in der Toxikologie. In Tierversuchen werden immer drei oder mehr Konzentrationen in separaten Tiergruppen untersucht. Während der Untersuchung werden die Konzentrationen gleich gehalten. Das Ergebnis der Versuche ist ein sog. NOAEL-Wert (No Observed Adverse Effect Level - höchste Dosis, bei der noch keine schädliche Wirkung beobachtet wird). Als Folge dieser Vorgehensweise gibt es immer eine gewisse Spanne zwischen dem NOAEL-Wert und der niedrigsten Dosis, bei der eine toxische Wirkung nachgewiesen wird (dem Lowest Observed Adverse Effect Level - LOAEL). Wie im Text angegeben: für Methylbromid, bei einer einmaligen Exposition von 8 Stunden beträgt der NOAEL-Wert 63 mg/m^3 und der LOAEL-Wert 122 mg/m^3 ; bei einer längeren Exposition sind die Werte 20 mg/m^3 bzw. 40 mg/m^3 .

Effekten führen – macht die Aufrechterhaltung von Sicherheitsvorschriften zur Vorbeugung von Unfällen äußerst wichtig.

Umweltrisiko

1992 wurde Methylbromid im Rahmen des Montrealer Protokolls der Liste der zu einem Abbau der Ozonschicht führenden Stoffe zugefügt. Im gleichen Rahmen wurden Vereinbarungen getroffen, um die weltweite Produktion von Methylbromid zu drosseln.

Methylbromid wird besonders als Insektizid (Insektenbekämpfungsmittel) eingesetzt. Insekten sind für diesen Stoff sehr empfindlich. Die unmittelbaren schädlichen Effekte *kurzdauernder* Expositionen anderer Tierarten sind unterschiedlich: so ist Methylbromid mäßig giftig für Vögel, giftig für Algen und Wasserflöhe und sehr giftig für Fische, kleine Säugetiere und Regenwürmer. Untersuchungen mit einer *längerdauernden Exposition* – bei denen meist Brom-Ionen als wichtigstes Umsetzungsprodukt von Methylbromid auftreten – deuten meistens auf eine verhältnismäßig geringe Toxizität hin, wobei es danach aussieht, dass die Rückstände weniger giftig sind als die Ausgangssubstanz.

Methylbromid ist giftig für Pflanzen⁸. Besonders Salat ist empfindlich. Die Konzentration in der unmittelbaren Nähe eines begasteten Raumes oder einer speziellen Begasungsanlage sollte einen Wert von 400 mg/m^3 daher auch nicht überschreiten, nachdem der Raum gasfrei gemacht worden ist. In den Niederlanden wird jedoch ein Abstand von 100 m vorgeschrieben, innerhalb dessen sich keine Wohnungen (aber beispielsweise auch keine Schrebergärten) befinden dürfen. Probleme mit der Vegetation in der Umgebung kommen daher im Allgemeinen nicht vor.

Auf Grund der gesetzlichen Vorschriften für den Einsatz von Methylbromid in geschlossenen Räumen oder bei speziellen Begasungsanlagen ist es nicht wahrscheinlich, dass schädliche Effekte an Flora und Fauna auftreten werden. Bei unsachgemäßem oder rechtswidrigem Einsatz können solche Probleme jedoch durchaus auftreten. In solchen Situationen kann die akute Giftigkeit für Flora und Fauna schädliche Effekte verursachen (z.B. bei Direkteinleitung, Abfuhr giftigen Kondensats in Oberflächengewässer oder Nicht-Beachtung des vorgeschriebenen Abstands).

Ing. P.J.C.M Janssen

Drs. B.J.W.G. Mensink

Zentrum für Stoffe und Risikobeurteilung,

RIVM, Bilthoven

RIVM/CSR, 21. April 2000

Nachtrag:

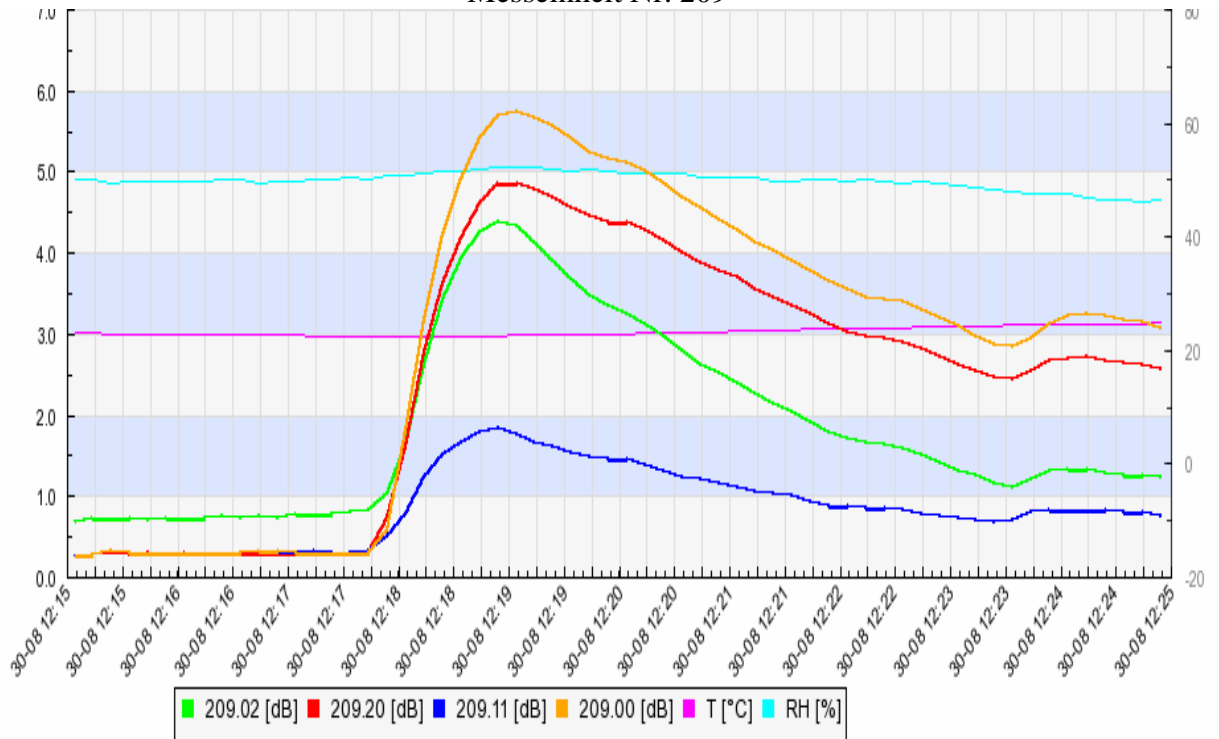
Die Norm für Methylbromid von 10 mg m^{-3} beruht auf akuten Effekten bei Personen im Allgemeinen. Der MAK-Wert von 1 mg m^{-3} beruht auf chronischen Effekten bei Arbeitnehmern und gilt als gesetzlicher Grenzwert für eine durchschnittliche Exposition von acht Stunden. Bei einer einstündigen Exposition einer Person an eine Dosis von 9 mg m^{-3} Methylbromid wird die Norm für akute Effekte nicht überschritten, der MAK-Wert hingegen wohl. Eine einmalige Überschreitung des MAK-Wertes wird nicht zu Gesundheitseffekten führen, weil sich die Effekte von Methylbromid auf eine chronische Exposition beziehen, weil

⁸ Bei der Begasung von Saatgut, Pflanzgut, Pflanzen und Pflanzteilen wird dies berücksichtigt.

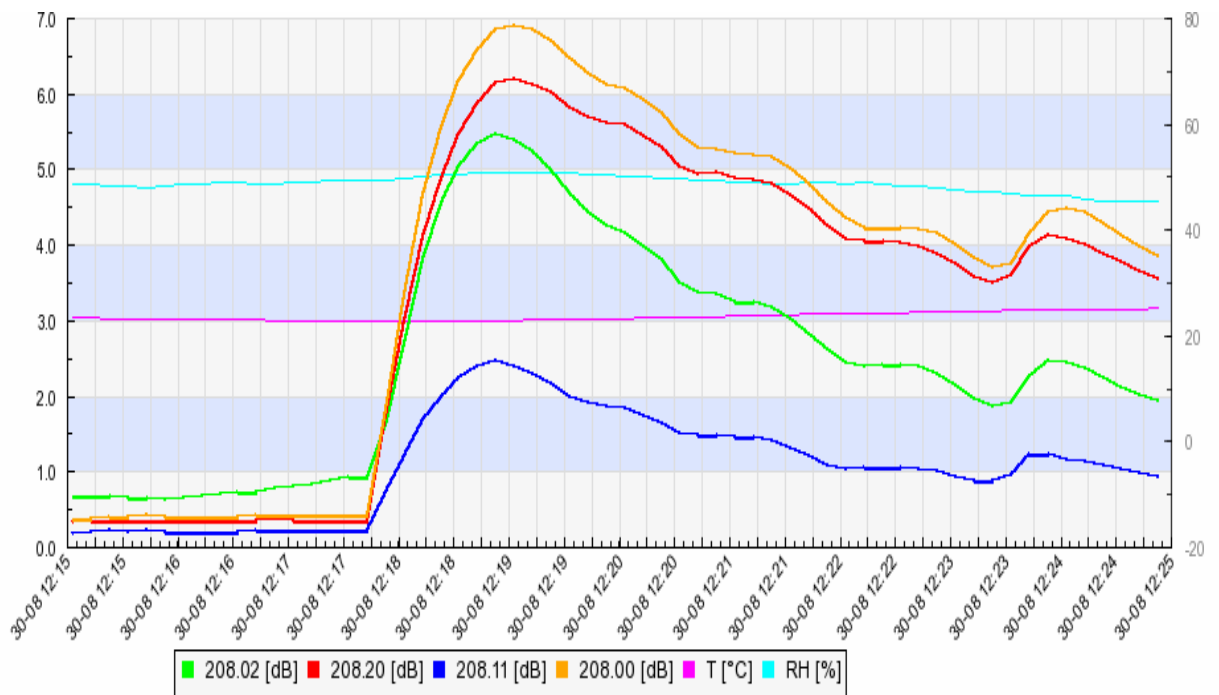
der maximale Stundendurchschnittswert nicht überschritten wird und die durchschnittliche Konzentration während des gesamten Arbeitslebens unter dem genannten Normwert liegt.

Anlage 3 Ergebnisse der OLM-Messungen am 30. August 2006

Messeinheit Nr. 209



Messeinheit Nr. 208



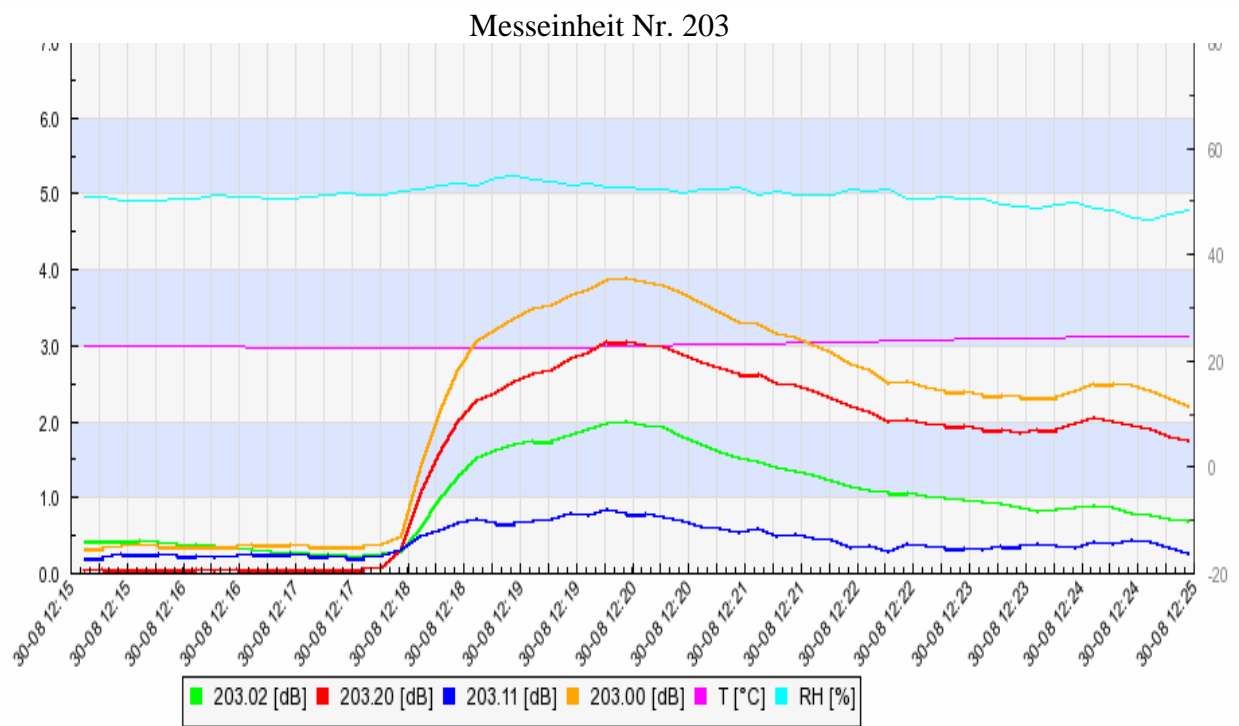
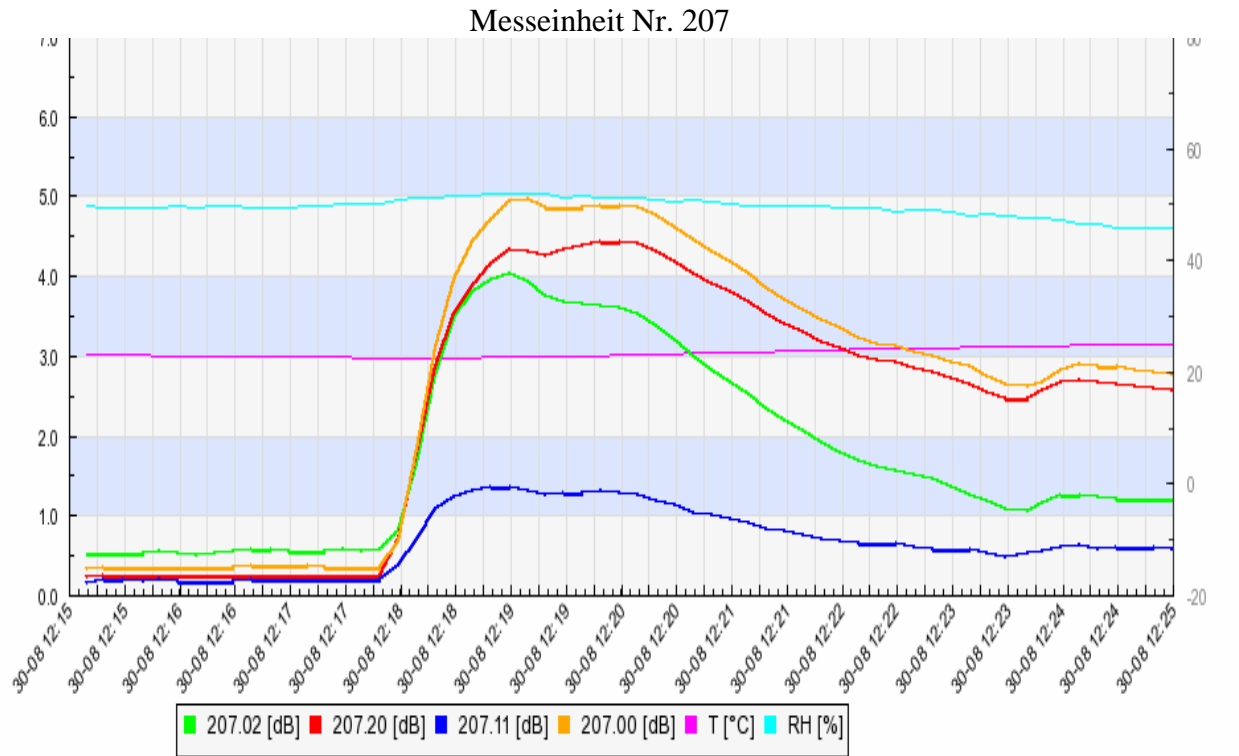


Abbildung B3.1 Ergebnisse von vier OLM-Einheiten an der Leeseite von mit Methylbromid begasten Containern (30. August von 12.15 bis 12.25 Uhr)

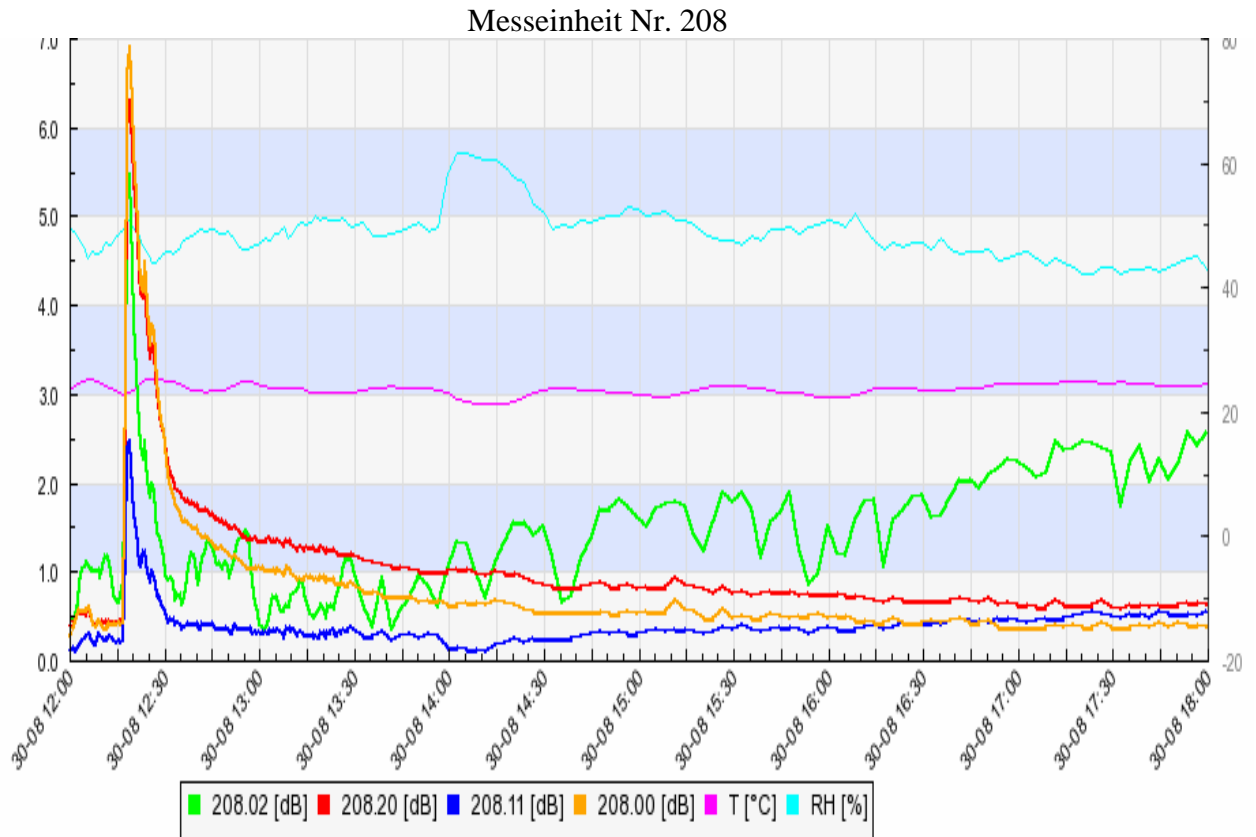


Abbildung B3.2 Signale der OLM-Einheit Nr. 208 am 30. August 2006 zwischen 12.00 und 18.00 Uhr (Quelle: Comon Invent, Website am 16. November 2006)

Auf Grund von Abbildung B3.2 wird die durchschnittliche Konzentration im Zeitraum von 12.15 bis 14.15 Uhr wie folgt geschätzt:

Anfangszeit	Zeit bis	Abgelesenes Signal für Messeinheit Nr. 208	Konzentration auf der Basis des Signals (mg m^{-3})	Dauer in min	Konzentrationsbeitrag am 2-Stunden-Durchschnitt ($\text{mg m}^{-3} \text{ min}$)
12:18	12:20	67	800	2	1600
12:20	12:22	52	621	2	1242
12:22	12:24	41	380	2	760
12:24	12:30	30	170	6	1021
12:30	13:00	17	43	30	1295
13:00	14:18	11	7	78	553
INSGESAMT:				120 min	Durchschnittliche Konzentration: 54 mg m^{-3}

Anlage 4 Modelleinfuhrdaten

MeBr 5 kg, Base Case

Data

Begasungsversuch 17082006 IMD\Study\MeBr 5 bis10 kg

Material

Material Identifier	METHYL BROMIDE
Type of Vessel	Pressurized Gas
Pressure Specification	Pressure specified
Discharge Pressure (gauge)	0.01 bar
Discharge Temperature	22 °C
Mass Inventory of material to discharge	5 kg

Scenario

Type of Event	Fixed duration release
Phase	Vapor
Building Wake Option	Roof/Lee
Duration for fixed duration scenario	1800 s

Location

Elevation	2 m
Dispersion Concentration of Interest	0.05 ppm
Averaging time associated with Concentration	User-defined
ERPG selection	ERPG is set
User Defined Averaging	User defined averaging time supplied
User-Defined Average Time	3600 s

Bund

Status of Bund	No bund present
[Type of Bund Surface	Concrete]
[Bund Height	0 m]
[Bund Failure Modeling	Bund cannot fail]

Indoor/Outdoor

Building Height	4 m
Building Length	12 m
Building Width	12 m
Building Angle	0 °
Wind Angle	0 °
Outdoor Release Direction	Vertical

Flammable

Method to use for explosions	TNT
Jet Fire Method	Shell

Dispersion

Ignition Location	No ignition location
Mass Inventory of material to Disperse	5 kg

Fireball Parameters

[Mass Modification Factor	3]
[Calculation method for fireball	DNV Recommended]
[Temperature of fireball	1727 °C]

[Note: Data in square brackets are defaulted values]

Anlage 5 Wetterdaten während der Untersuchung an Importcontainern

Quelle: Daten des KNMI (des niederländischen Wetterdienstes), Übersicht über die Tagesmittel der Wetterdaten, Wetterstation Rotterdam

	Tgem	Tmax	Tmin	Bedeckungsgrad	Niederschlagsmenge	Niederschlagsdauer	Windrichtung		Windgeschwindigkeit
	°C	°C	°C	Okta	mm	Stunde	Strich	Grad	m/s
7. Sep	16,6	20,2	12,1	4	0,2	0,5	NNW	332	5
8. Sep	14,4	19,4	9,8	1	0	0	NNO	23	2,7
9. Sep	14,6	20,6	7,6	0	0	0	O	87	4,3
10. Sep	16,6	23,2	10,1	0	0	0	O	89	2,3
11. Sep	19	27	11	0	0	0	O	88	1
12. Sep	20	28	13	0	0	0	SO	129	2
13. Sep	22	26	16	0	0	0	SSO	161	3
14. Sep	22	27	18	5	0	0	SO	141	3
15. Sep	21	27	16	2	0	0	NO	52	3
16. Sep	20	26	15	1	0	0	NNO	34	2
17. Sep	17	19	14	6	0	0	WNW	285	2
18. Sep	18	22	14	6	0	0	SW	233	3
19. Sep	16	19	13	4	3	3	SW	226	5
20. Sep	17	22	12	0	0	0	S	185	5
21. Sep	20	25	14	0	0	0	SO	138	5
22. Sep	20	25	18	4	0	0	SSO	163	5
23. Sep	18	22	15	6	3	2	O	80	2
24. Sep	20	23	17	8	0	1	SSO	157	3
25. Sep	18	22	17	7	1	3	S	190	4
26. Sep	16	20	12	6	1	1	W	268	3
27. Sep	16	20	13	6	0	0	S	192	4
28. Sep	18	22	15	7	0	0	SSW	199	4
29. Sep	19	22	15	6	0	0	S	183	5
30. Sep	17	21	12	3	0	0	SSW	197	4
1. Okt	17	21	14	7	3	1	S	192	5
2. Okt	15	17	13	8	30	12	SSW	212	8
3. Okt	15	18	12	7	10	4	WSW	247	4
4. Okt	13	16	8	6	10	3	WSW	250	3
5. Okt	14	17	9	6	10	8	SSW	209	6
6. Okt	16	17	14	8	15	8	SSW	211	9
7. Okt	14	16	12	6	1	0	W	262	6
8. Okt	14	18	11	3	0	0	S	187	4
9. Okt	14	18	9	3	0	0	S	183	4
10. Okt	16	19	10	7	1	1	OSO	108	3
11. Okt	16	20	13	2	0	0	OSO	113	3
12. Okt	14	18	7	5	1	0	W	262	2
13. Okt	13	18	6	2	0	0	NO	48	2
14. Okt	13	17	8	5	0	0	ONO	69	4
15. Okt	10	13	7	2	0	0	O	67	5
16. Okt	11	16	5	0	0	0	O	103	3
17. Okt	13	17	8	2	0	0	SSO	150	3
18. Okt	14	16	12	8	3	3	S	171	3
19. Okt	15	18	13	7	2	1	SSO	158	5

	Tgem	Tmax	Tmin	Bedeckungs- grad	Niederschlags- menge	Niederschlags- dauer	Windrichtung		Windgeschwindig- keit
	°C	°C	°C	Okta	mm	Stunde	Strich	Grad	m/s
20. Okt	15	17	13	8	0	1	S	187	6
21. Okt	15	17	14	6	1	1	SSW	197	6
22. Okt	15	17	12	7	18	7	S	184	6
23. Okt	15	18	11	7	13	4	SW	213	5
24. Okt	13	16	7	6	2	2	SW	233	5
25. Okt	12	15	8	6	2	1	SO	132	5
26. Okt	18	21	14	7	0	0	SSW	212	7
27. Okt	12	15	9	4	0	0	WSW	245	4

Tgem = durchschnittliche Tagestemperatur

Tmax = maximale Tagestemperatur

Tmin = minimale Tagestemperatur