



Messung von Hautbelastungen durch chemische Stoffe bei der Imprägnierung mit Holzschutzmitteln

A. Schäferhenrich, R. Hebisch, D. Holthenrich, K. Krutz, Th. Göen

**Forschung
Projekt F 2053**

A. Schäferhenrich
R. Hebisch
D. Holthenrich
K. Krutz
Th. Göen

**Messung von Hautbelastungen
durch chemische Stoffe bei der
Imprägnierung mit Holzschutzmitteln**

Dortmund/Berlin/Dresden 2012

Diese Veröffentlichung ist der Abschlussbericht zum Projekt „Messung von Hautbelastungen durch chemische Stoffe bei der Imprägnierung mit Holzschutzmitteln“ – Projekt F 2053 – im Auftrag der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Autoren: Dr. Anja Schäferhenrich
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin
Schillerstr. 25/29, 91054 Erlangen
Telefon 09131 8526272
anja.schaeferhenrich@ipasum.med.uni-erlangen.de

Dr. Ralph Hebisch
Dr. Dagmar Holthenrich
Dr. Kristina Krutz
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

PD Dr. Thomas Göen
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin
Schillerstr. 25/29, 91054 Erlangen
Telefon 09131 8526121
thomas.goen@ipasum.med.uni-erlangen.de

Titelfoto: Dr. Anja Schäferhenrich
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Umschlaggestaltung: Rainer Klemm
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

Herstellung: Bonifatius GmbH, Paderborn

Herausgeber: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
Friedrich-Henkel-Weg 1 – 25, 44149 Dortmund
Telefon 0231 9071-0
Fax 0231 9071-2454
poststelle@buaa.bund.de
www.buaa.de

Berlin:
Nöldnerstr. 40 – 42, 10317 Berlin
Telefon 030 51548-0
Fax 030 51548-4170

Dresden:
Fabricestr. 8, 01099 Dresden
Telefon 0351 5639-50
Fax 0351 5639-5210

Alle Rechte einschließlich der fotomechanischen Wiedergabe und des auszugsweisen Nachdrucks vorbehalten.
Aus Gründen des Umweltschutzes wurde diese Schrift auf chlorfrei gebleichtem Papier gedruckt.

ISBN 978-3-88261-723-8

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzreferat	7
Abstract	8
1 Einleitung	9
2 Literaturrecherche zu Probenahme- und Analyseverfahren	11
2.1 Literaturrecherche zu Probenahmeverfahren	11
2.1.1 Surrogate-Skin-Methoden	11
2.1.2 Removal-Methoden	17
2.1.3 Fluoreszenzmarker-Methode	20
2.1.4 Vergleich der zur Bestimmung der dermalen Exposition genutzten Probenahmethode	21
2.1.5 Bestimmung der potenziellen und tatsächlichen dermalen Exposition	23
2.1.6 Unterschiede zwischen einzelnen Arbeitern und verschiedenen Körperbereichen	24
2.2 Literaturrecherche zur PAK-Extraktion und Quantifizierung	26
2.3 Literaturrecherche zur Verfahrensvalidierung	27
2.4 Arbeitsplatzrelevante Expositionsdeterminanten: TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“	28
2.5 Auswahl von Probenahme- und Analyseverfahren	30
2.5.1 Probenahmeverfahren	30
2.5.2 Analyseverfahren	31
2.6 Fazit	31
3 Optimierung und Validierung des Messverfahrens	36
3.1 Validierung der quantitativen PAK-Bestimmung	36
3.1.1 Methode und Anwendungsbereich	36
3.1.2 Geräte und Chemikalien	39
3.1.3 Kenndaten der Methode	41
3.2 Validierung des Probenahmeverfahrens	46
3.2.1 Methode und Anwendungsbereich	46
3.2.2 Materialien	46
3.2.3 Allgemeines zur Versuchsdurchführung	47
3.2.4 Versuchsreihen zur Extraktion	48
3.2.5 Versuchsreihen zur Beladung des Probensammlermaterials	50
3.2.6 Versuchsreihen zur Lagerung dotierten Probensammlermaterials	51
3.2.7 Versuchsreihen zu unterschiedlichen Expositionssituationen	53
3.3 Zusammenfassung zum Messverfahren	55
4 Anwendung des validierten Messverfahrens in holzimprägnierenden Betrieben	57
4.1 Arbeitsplatzmessungen	57
4.2 Betrieb A	59
4.2.1 Betriebsbeschreibung	59

4.2.2	Arbeitsbereiche	59
4.2.3	Messergebnisse	68
4.2.4	Zusammenfassung	70
4.3	Betrieb B	82
4.3.1	Betriebsbeschreibung	82
4.3.2	Arbeitsbereiche	82
4.3.3	Messergebnisse	83
4.3.4	Zusammenfassung	86
4.4	Betrieb C	94
4.4.1	Betriebsbeschreibung	94
4.4.2	Arbeitsbereiche	94
4.4.3	Messergebnisse	96
4.4.4	Zusammenfassung	99
4.5	Betrieb D	108
4.5.1	Betriebsbeschreibung	108
4.5.2	Arbeitsbereiche	109
4.5.3	Messergebnisse	117
4.5.4	Zusammenfassung	119
5	Zusammenfassende Auswertung	132
5.1	Auswertung der Fragebögen	132
5.2	Auswertung der Beobachtungsbögen	133
5.2.1	Besonderheiten bei den PAK-Belastungen der Overalls	133
5.2.2	Besonderheiten bei den PAK-Gesamtbelastungen	134
5.3	Teerölszusammensetzung	135
5.4	Datenauswertung	136
5.5	TNSG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“	140
5.5.1	Zuordnung der Tätigkeiten zu Vorbereitungs-, Anwendungs- und Nachbereitungsphase	140
5.5.2	Statistische Auswertung der Daten	141
5.5.3	Fazit	150
5.6	Auswertungsaspekt Tätigkeiten	150
5.6.1	Statistische Auswertung der Daten	150
5.6.2	Fazit	157
5.7	OECD-Richtlinie	159
5.7.1	Zuordnung der PAK-Belastungen zu den Körperbereichen gemäß OECD	159
5.7.2	Gesamtauswertung der PAK-Belastung der Körperbereiche nach OECD-Richtlinie	169
5.7.3	Fazit	170
5.8	Vergleich der im Rahmen diese Studie erhaltenen Daten mit Literaturdaten	170
5.8.1	Creosote Council America: CREOSOTE COUNCIL II-Studie (2001)	170
5.8.2	Creosote Council Europe: FIOH-Studie (2008)	172
5.8.3	Studien der Arbeitsgruppe VAN ROOIJ et al. (1993; 1994)	172
5.8.4	Fazit	173

6	Zusammenfassung und Ausblick	175
	Literatur	179
	Anhang	188

Messung von Hautbelastungen durch chemische Stoffe bei der Imprägnierung mit Holzschutzmitteln

Kurzreferat

Kreosot wird als Imprägnieröl zur industriellen Imprägnierung von Hölzern verwendet, wobei die Richtlinie RL 2001/90/EG den Einsatz von Steinkohlenteerimprägnierölen als Holzschutzmittel nur für gewerbliche und industrielle Zwecke erlaubt. Zur Herstellung von Masten, Schwellen, Pfosten, Zäunen usw. darf Holz mit Kreosot behandelt und in Verkehr gebracht werden.

Kreosot ist ein komplexes Gemisch und kann bis zu 50 % aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bestehen, die leicht als Dampf über die Atemwege bzw. als Dampf oder Flüssigkeit über die Haut aufgenommen werden. So treten bei der industriellen Anwendung von Steinkohlenteerimprägnierölen neben inhalativen vor allem auch dermale PAK-Belastungen der Arbeitnehmer auf.

Zur Erfassung der potenziellen dermalen PAK-Belastung der Beschäftigten wurde ein Messverfahren unter Verwendung von Ganzkörperoveralls aus Polyethylen und Schutzhandschuhen aus Rindsspaltleder als Probensammler entwickelt und validiert. Als Analyten wurden die 16 US-EPA PAK sowie 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin erfasst und quantifiziert.

Die erfolgreich validierte Messmethode wurde in vier holzprägnierenden Betrieben angewendet, um sie auf ihre Praxistauglichkeit hin zu überprüfen. Die in den einzelnen Betrieben gewonnenen Messergebnisse wurden systematisch hinsichtlich Betriebsgröße und Imprägniergut sowie hinsichtlich Tätigkeiten und Arbeitsphasen zusammengefasst und ausgewertet.

Schlagwörter:

Holzschutzmittel, Teeröl, Kreosot, PAK, Arbeitsplatzmessungen, dermale Belastung

Determination of the dermal exposure to hazardous substances during impregnation with wood preservatives

Abstract

Creosote is used as wood preservative for industrial treatment of timber. The EU directive 2001/90/EG allows the application of creosote for wood preservation by professional users only. For the preservation of poles, railroad cross-ties, posts and fences wood may be treated with creosote and placed on the market.

Creosote is a complex mixture and consists of up to 50 % polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). These can be taken up via inhalation or can be absorbed as vapour or liquid through the skin. So workers' exposure to PAH during the application of creosote occurs by inhalation and mainly by dermal contact.

To estimate levels of potential dermal exposure a method, using whole body polyethylene overalls and leather gloves as dosimeters, was developed and validated. The levels of the sixteen US-EPA priority PAH and of 1-methyl- and 2-methylnaphthalene were determined and quantified.

The practicability of the successfully validated measuring method was tested in four wood impregnation plants. The measurement results obtained in the field were summarized, analysed and interpreted with regard to plant size, impregnation process, job tasks and working phase.

Key words:

wood preservatives, tar oils, creosote, PAH, workplace measurements, dermal exposure

1 Einleitung

Mit der Richtlinie RL 98/8/EG (1998) über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten wird die Zulassung von Bioziden auf europäischer Ebene harmonisiert und in der VERORDNUNG (EG) Nr. 1896/2000 sowie VERORDNUNG (EG) Nr. 2032/2003 (2003) die Anforderung gestellt, dass die unter die Biozidrichtlinie fallenden Holzschutzmittel im Rahmen des Prüfprogramms prioritär bewertet werden.

Kreosot wird durch fraktionierende Destillation von Steinkohlenteer gewonnen und stellt ein Gemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Teersäuren und Teerbasen dar. Die Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) liegen über 50-Gew.-%. Kreosot wird als Imprägnieröl zur industriellen Imprägnierung von Hölzern verwendet, wobei die Richtlinie 2001/90/EG den Einsatz von Steinkohlenteerimprägnierölen als Holzschutzmittel nur für gewerbliche und industrielle Zwecke erlaubt. Zur Herstellung von Masten, Schwellen, Pfosten, Zäunen usw. darf Holz in Imprägnieranlagen mit Kreosot behandelt und in Verkehr gebracht werden.

Die zugelassenen Steinkohlenteeröle der Klassen WEI B und C dürfen Benzo[a]pyren mit einer Massenkonzentration von weniger als 0,005 % und wasserlösliche Phenole mit einer Massenkonzentration von weniger als 3 % enthalten. Eine Studie des Fraunhofer-Instituts für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover zeigt jedoch, dass die krebserzeugende Wirkung von Kreosot auch mit einem Benzo[a]pyrengehalt von weniger als 0,005 % größer ist, als bisher angenommen. Neben dem Benzo[a]pyren weisen auch die meisten anderen im Kreosot enthaltenen PAK mutagene und /oder kanzerogene Eigenschaften auf (FRAUNHOFER ITEM, 1998).

Bei der industriellen Anwendung biozidhaltiger Holzschutzmittel treten neben inhalativen auch dermale Belastungen der Arbeitnehmer auf. Zu diesem Resultat kommen auch HEBISCH et al. (2009). Die Erkenntnisse betreffen dabei insbesondere die Kesseldruckimprägnierung mit Kupfer- und Chromsalzen und die verschiedenen Imprägnierverfahren mit Steinkohlenteerimprägnierölen. In der Literatur gibt es Hinweise, dass der dermale Aufnahmeweg für Kreosot der Hauptaufnahmeweg ist. Sowohl BORAK et al. (2002) als auch ELOVAARA et al. (1995) untersuchten Pyren als PAK-Leitsubstanz und kamen zu dem Schluss, dass die dermale Exposition zu über 90 % zur Gesamtbelastung beiträgt. Aus diesem Grund ist eine quantitative Erfassung der bei der Anwendung dieser Holzschutzmittel auftretenden Hautbelastung von großer Bedeutung für die Risikobeurteilung.

Da in der Literatur kaum Daten zur dermalen Exposition von Arbeitern bei der Kesseldruckimprägnierung von Hölzern vorliegen, sind gemäß des vom Europäischen Chemikalienbüro hierfür veröffentlichten Leitfadens (ECB 2007) Untersuchungen zur Belastung der Beschäftigten an den Arbeitsplätzen durchzuführen.

Dies nahm die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) zum Anlass im Rahmen eines Forschungsprojektes entsprechende Untersuchungen und umfangreiche Arbeitsplatzmessungen zur dermalen Kreosotexposition der Beschäftigten bei beruflichem Umgang mit Teeröl durchführen zu lassen.

Das Projekt beinhaltete eine Literaturrecherche zu den vorhandenen Messmethoden zur Erfassung potenzieller und tatsächlicher dermalen Exposition. Die in den wissenschaftlichen Publikationen beschriebenen Verfahren wurden einander vergleichend gegenübergestellt und hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur Erfassung der dermalen Kreosotexposition in holz imprägnierenden Betrieben beurteilt.

Eine geeignete Messmethode wurde anhand der wissenschaftlichen Literatur ausgewählt und validiert. Dazu wurden die Sammelmedien einer vergleichenden Prüfung unterzogen und die Aufbereitungsverfahren hinsichtlich Wiederfindungsrate, Reproduzierbarkeit und Bestimmungsgrenze charakterisiert. Zudem wurde ein geeignetes Probenahmeprotokoll unter Berücksichtigung der arbeitsplatzrelevanten Expositionsdeterminanten und der zugehörigen Messparameter entwickelt.

Die erfolgreich validierte Messmethode wurde in vier holz imprägnierenden Betrieben angewendet, um sie auf ihre Praxistauglichkeit hin zu überprüfen. Dies galt auch für das Probenahmeprotokoll. Die in den einzelnen Betrieben gewonnenen Messergebnisse wurden systematisch hinsichtlich Betriebsgröße und Imprägniergut sowie hinsichtlich Tätigkeiten und Arbeitsphasen zusammengefasst und ausgewertet. Durch Bildmaterial wurden Arbeitsabläufe und mögliche Belastungssituationen dokumentiert.

Die in den vier Betrieben ermittelten potenziellen dermalen Belastungen wurden den bisher verfügbaren Literaturdaten gegenübergestellt und vergleichend diskutiert. Ergänzend zur Bestimmung der potenziellen dermalen Belastung wurden inhalative Exposition und innere Belastung gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in separaten Publikationen veröffentlicht.

2 Literaturrecherche zu Probenahme- und Analyseverfahren

Im Rahmen der Literaturrecherche wurden wissenschaftliche Veröffentlichungen ausgewertet, die sich vor allem mit der dermalen Belastung von Arbeitern durch Teerölprodukte, Kreosot sowie PAK befassen. Die in den wissenschaftlichen Veröffentlichungen beschriebenen Sammelmedien, Mess- und Analysemethoden wurden einander vergleichend gegenübergestellt und bewertet. Die Auswertung nicht vollständig veröffentlichter Industriestudien konnte nur auf Grundlage der zugänglichen Zusammenfassungen geschehen.

2.1 Literaturrecherche zu Probenahmeverfahren

Im Bereich der dermalen Exposition existieren verschiedene Probenahmemethoden, die z. T. auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien beruhen. FENSKE (1993) hat die Methoden zur Erfassung der dermalen Exposition zusammengestellt und drei großen Gruppen zugeordnet:

- „Surrogate-Skin-Methoden“, die die Haut durch absorbierende Materialien nachstellen (Verwendung von Pads, Handschuhen oder Ganzkörperoveralls als Probensammler)
- „Removal-Methoden“, bei der Substanzen von der Haut entfernt und später analysiert werden (durch Waschen, Wischen oder „Tape-Stripping“)
- „Fluoreszenzmarker-Methoden“, bei denen Haut- oder Oberflächenbelastungen unter langwelligem UV-Licht durch Fluoreszenz visualisiert werden

Eine Übersicht über die Einflussparameter sowie die Vor- und Nachteile der zur dermalen Expositionsbestimmung angewendeten Probenahmemethoden gibt Tabelle 2.1.

2.1.1 Surrogate-Skin-Methoden

Bei den Surrogate-Skin-Methoden werden Pads, Handschuhe oder Ganzkörperoveralls als Probensammler verwendet.

2.1.1.1 Verwendung von Pads als Sammelmedien

Bei der Pad-Methode werden definierte Bereiche des Körpers beprobt, indem Pads aus Zellulose oder anderen Materialien stichprobenartig auf bestimmte Hautareale oder Arbeitskleidungspositionen angebracht werden. Die an die Sammelmedien gebundenen Substanzen werden nach Probenahme chemisch analysiert und die dermale Belastung von den Padflächen auf die jeweiligen Körperregionen und schließlich auf die gesamte Körperoberfläche hochgerechnet (FENSKE, 1993; NESS, 1994).

Tab. 2.1 Übersicht über Einflussparameter sowie die Vor- und Nachteile der zur dermalen Expositionsbestimmung angewendeten Probenahmemethoden (ergänzt nach NESS, 1994).

Probenahmemethode	Einflussparameter	Vorteile der Methode	Nachteile der Methode
Pad-Methode	<ul style="list-style-type: none"> • Material der Pads • Stoffeigenschaften des Pads • Größe und Anzahl der Pads • Ort der Anbringung 	<ul style="list-style-type: none"> • einfach und schnell • relativ kostengünstig • Beprobung spezifischer Körperbereiche 	<ul style="list-style-type: none"> • kleine Probenahmefläche • Pad-Material ähnelt nicht der Haut
Handschuhe/ Ganzkörperoverall	<ul style="list-style-type: none"> • Material der Kleidungsstücke • Stoffeigenschaften • Größe der Kleidungsstücke 	<ul style="list-style-type: none"> • Beprobung ganzer Körperbereiche • gute Wiedergabe der dermalen Exposition 	<ul style="list-style-type: none"> • Absorptionseigenschaften des Beprobungsmaterials entsprechen nicht der Haut • Extraktion ganzer Overalls schwierig und zeitintensiv
Händewaschen	<ul style="list-style-type: none"> • Art des Waschmediums • Volumen des Waschmediums • Waschmedium stehend oder fließend • Waschen oder Abspülen • Dauer des Waschvorgangs • Wiederholung des Waschvorgangs 	<ul style="list-style-type: none"> • einfach und schnell • kostengünstig • erfasst Material, das sich direkt auf der Haut befindet • erfasst auch Substanzen unter den Fingernägeln 	<ul style="list-style-type: none"> • Hautbelastung durchs Waschmedium • wiederholte Beprobung derselben Hautareale ist begrenzt • bereits absorbiertes Material wird nicht erfasst • Untersuchungssubstanz lässt sich evtl. nicht vollständig abwaschen
Abwischen der Haut	<ul style="list-style-type: none"> • Material und Größe der Wischpads • Art des Wischmediums • Dauer des Wischvorgangs • Wiederholung des Wischens • Fläche der beprobten Haut • Druck beim Wischen 	<ul style="list-style-type: none"> • einfach und schnell • kostengünstig • erfasst Material, das sich direkt auf der Haut befindet 	<ul style="list-style-type: none"> • Hautbelastung durchs Wischmedium • wiederholte Beprobung derselben Hautareale ist begrenzt • bereits absorbiertes Material wird nicht erfasst • Untersuchungssubstanz lässt sich evtl. nicht vollständig abwischen

Tab. 2.1 (Fortsetzung) Übersicht über Einflussparameter sowie die Vor- und Nachteile der zur dermalen Expositionsbestimmung angewendeten Probenahmemethoden (ergänzt nach NESS, 1994).

Probenahmemethode	Einflussparameter	Vorteile der Methode	Nachteile der Methode
Tape-Stripping	<ul style="list-style-type: none"> • Art des Klebestreifens • Druck beim Aufbringen • Verweildauer auf der Haut 	<ul style="list-style-type: none"> • einfach und schnell • kostengünstig • erfasst Material, das sich direkt auf der Haut befindet 	<ul style="list-style-type: none"> • wiederholte Beprobung derselben Hautareale ist begrenzt • bereits absorbiertes Material wird nicht erfasst • Untersuchungssubstanz lässt sich evtl. nicht vollständig entfernen
Fluoreszenzmarker-Methode	<ul style="list-style-type: none"> • Verwendete Fluoreszenzmarker • Fading im Tageslicht • Quenching-Prozesse • Hintergrundfluoreszenz der Haut 	<ul style="list-style-type: none"> • schnelle qualitative Erfassung exponierter Körperbereiche • Erfassung nicht homogen verteilter Expositionen (Spritzer, Tropfen) • Erfassung sekundärer Expositionsquellen am Arbeitsplatz 	<ul style="list-style-type: none"> • UV-Licht ist krebserregend • Hautsensibilisierung durch UV-Licht möglich • Interferenz mit andern fluoreszierenden Substanzen • Zusatz von Fluoreszenzmarkern nicht immer praktikabel • Fluoreszenzmarker oft toxisch • teures Equipment

Die Pad-Technik wurde ursprünglich zur Bestimmung der akuten Toxizität phosphororganischer Insektizide entwickelt (DURHAM und WOLFE, 1962) und ist später Standardmethode zur Bestimmung der dermalen Biozidexposition geworden (WHO, 1982; US-EPA, 1986; OECD, 1997; HSE, 1999). Auch fand sie bald Anwendung zur Analyse von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz, wie beispielsweise von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) (JONGENELEN et al., 1988). Die Probenahme mittels Pads beruht auf der Annahme, dass die Depositionsrates auf dem jeweiligen Pad repräsentativ für die dazugehörige Körperregion ist. Die Gültigkeit dieser Annahme ist allerdings nie systematisch untersucht worden, so dass es fraglich ist, ob die Substanzmengen auf dem Pad-Sammler die Substanzmengen widerspiegeln, die auf der Haut zur Resorption zur Verfügung stehen. Zudem unterscheiden sich die Expositionsmuster verschiedener Arbeitsabläufe, so dass zufällig oder systematisch deplazierte Pads zu fehlerhaften Expositionsabschätzungen führen.

Pads als Sammelmedien für PAK

Die Verwendung von Pads zur Bestimmung der dermalen PAK-Belastung wurde erstmals von JONGENELEN et al. (1988) beschrieben. Sie quantifizierten die Hautbelastung von Straßenbauarbeitern, indem sie Polypropylenpads an fünf unterschiedlichen Körperstellen anbrachten und nach Arbeitsende auf Pyren als PAK-Leitsubstanz hin untersuchten. Die zur Analyse herangezogene Padfläche betrug jeweils 1,77 cm². Die höchste Pyrenkonzentration wurde am Handgelenk gemessen, hier wurden durchschnittlich 12,4 ng/cm² gefunden. In den folgenden Jahren nutzte die Arbeitsgruppe um Jongeneelen die Pad-Methode zur Bestimmung von PAK bei Aluminiumarbeitern (VAN ROOIJ et al., 1992), Kreosotarbeitern (VAN ROOIJ et al., 1993a) und Hochofenarbeitern (VAN ROOIJ et al., 1993b). In diesen Untersuchungen wurden die bei JONGENELEN et al. (1988) beschriebenen Polypropylenpads verwendet, wobei drei (VAN ROOIJ et al., 1992) oder sechs (VAN ROOIJ et al., 1993a und b) Pads an unterschiedlichen Körperstellen angebracht wurden. Die gemessene Hautbelastung der Arbeiter war stets an den Handgelenken am größten und lag durchschnittlich bei 82 ng/cm² (VAN ROOIJ et al., 1993a) bzw. 6,4 ng/cm² (VAN ROOIJ et al., 1993b). Die hochgerechnete tägliche Gesamtbelastung mit Pyren betrug 89-1867 µg/d, 47-1500 µg/d und 21-166 µg/d für die Arbeiter, die in einer Aluminiumfabrik arbeiteten, Holz mit Kreosot imprägnierten bzw. in einer Kokerei arbeiteten (VAN ROOIJ et al., 1992; VAN ROOIJ et al., 1993a und b).

QUINLAN et al. (1995) untersuchten die Auswirkung neuer Arbeitskleidung auf die dermale PAK-Belastung. Sie nutzten ebenfalls die von JONGENELEN et al. (1988) beschriebene Methode und brachten zwei Pads unter der Arbeitskleidung an (Vorfuß und Leistengegend). Im Rahmen ihrer Studie rechneten QUINLAN et al. (1995) die auf den Pads gemessenen Pyren- und Benzo(a)pyrenkonzentrationen allerdings nicht auf eine dermale Gesamtbelastung hoch, sondern begnügten sich mit dem Ergebnis, dass neue Arbeitsschutzkleidung die dermale PAK-Belastung reduziert.

Nach dem Jahr 2000 wurde die Pad-Methode zur PAK-Bestimmung von verschiedenen Arbeitsgruppen genutzt. Sie alle variierten die 1988 beschriebene Methode von JONGENELEN et al., und untersuchten dermale PAK-Belastungen in unterschiedlichsten Arbeitsbereichen. So wurden Arbeiter in der Rußherstellung untersucht (TSAI et al., 2001), Straßenbauarbeiter (MCCLEAN et al., 2004; WEKER et al., 2004; CIRLA et al., 2005; VÄÄNÄNEN et al., 2005; VÄÄNÄNEN et al. 2006) und Ar-

beiter in einer Schraubenfabrik (CHEN et al., 2008). Als Sammelmedien wurden stets Polypropylenpads verwendet, wobei sowohl die Anzahl als auch die Größe der Pads variierte. McClean et al. (2004), WEKER et al. (2004) und VÄÄNÄNEN et al. (2005 und 2006) befestigten jeweils nur zwei Pads an den Handgelenken, während CIRLA et al. (2005) sechs, TSAI et al. (2001) neun und CHEN et al. (2008) elf Probenahmepads an unterschiedlichen Körperstellen befestigten. Die Größe der Pads betrug 6,6 cm² (VÄÄNÄNEN et al., 2005; VÄÄNÄNEN et al., 2006), 7 cm² (CIRLA et al., 2005), 8,7 cm² (MCCLEAN et al., 2004), 10,5 cm² (WEKER et al., 2004) und 100 cm² (TSAI et al., 2001; CHEN et al., 2008).

TSAI et al. (2001) fanden bei der Rußherstellung eine dermale Gesamtbelastung mit den 21 von ihnen untersuchten PAK von 105 µg/d. MC CLEAN et al. (2004), und VÄÄNÄNEN et al. (2005 und 2006) analysierten Pyren als PAK-Leitsubstanz und fanden auf den Pads an den Handgelenken Pyrengelhalte von durchschnittlich 5,7 ng/cm² (MCCLEAN et al., 2004), 0,5-20 ng/cm² und 0.19 ng/cm² (VÄÄNÄNEN et al., 2005 und 2006). WEKER et al. (2004) quantifizierten auf den Handgelenkpads der von ihnen untersuchten Straßenbauarbeiter die 16 EPA-PAK und fanden bis zu 2,4 µg/cm². Diese an den Handgelenken erfassten Werte lassen laut Autoren keine Rückschlüsse auf die gesamte dermale Belastung der Arbeiter zu. Hingegen wurde bei den Straßenbauarbeitern, die CIRLA et al. (2005) untersuchten, ebenfalls die 16 EPA-PAK bestimmt und die gefundenen PAK-Mengen von den sechs Pads auf die gesamte Körperoberfläche hochgerechnet. Die durchschnittliche dermale Belastung betrug laut dieser Studie 49,6 ng/cm². CHEN et al. (2008) bestimmten neben den 16 EPA-PAK noch fünf weitere und fanden eine durchschnittliche dermale Gesamtbelastung der untersuchten Arbeiter von 5440 µg/d bzw. von 1,31 µg/cm².

2.1.1.2 Verwendung von Handschuhen und Ganzkörperoveralls als Sammelmedien

Die Nachteile der Pad-Technik können vermieden werden, indem ganze Körperregionen oder der gesamte Körper beprobt werden. In der Literatur ist die Verwendung von Handschuhen und Ganzkörperoveralls aus unterschiedlichen Materialien beschrieben. Baumwollhandschuhe werden häufig genutzt, um die Exposition der Hände durch Werkzeug- oder Materialhandhabung zu quantifizieren (DAVIS et al., 1983; FENSKE et al., 1989; BROUWER et al., 1992). Die Ganzkörperprobenahme mittels Overalls findet am häufigsten zur Bestimmung von Biozidexposition Anwendung (FRENICH et al., 2002; MACHERA et al., 2003; MARIN et al., 2004; HUGHES et al., 2006; HUGHES et al., 2008). ROSS et al. (1990) schlugen diese Methode auch als Standard zur Bestimmung der dermalen Biozidbelastung von Arbeitern in der industriellen Holzimprägnierung vor.

Die Verwendung von Kleidungsstücken als Sammelmedien hat den Vorteil, dass man keine Annahmen über die Verteilung der untersuchten Substanzen machen muss, ein Verfahren für alle Körperregionen genutzt werden kann und die Probenahme bei unterschiedlichen dermalen Expositionsmustern vergleichbar ist. Als Nachteil stellt sich dar, dass es beim An- und Ausziehen der Overalls eventuell zu Querkontamination kommen kann, das An- und Ausziehen der Kleidungsstücke als umständlich empfunden wird und dass die Extraktion von Ganzkörperoveralls zeit-

aufwendig und schwierig ist. Zudem können Unterschiede in den Kleidergrößen bei Overalls zu Fehlern führen (VAN ROOIJ 1994).

Normale Arbeitskleidung wird ebenfalls als Sammelmedium zur Bestimmung der dermalen Exposition genutzt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass keine Extralage Stoff die tatsächliche dermale Belastung beeinflusst (CHESTER, 1995).

Handschuhe und Ganzkörperoveralls als Sammelmedien für PAK

Die Verwendung von Handschuhen und/oder Ganzkörperoveralls als Sammelmedien für PAK wurde von VAN ROOIJ (1994) und in der Studie des CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) beschrieben. Sowohl die Untersuchungen von VAN ROOIJ (1994), als auch die des CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) wurden in Betrieben durchgeführt, in denen Holz mit steinkohlenteerhaltigen Holzschutzmitteln imprägniert wurde. VAN ROOIJ nutzte Overalls aus Tyvek, einem nicht gewebten Polyethylenmaterial, während bei der CREOSOTE COUNCIL II-Studie (1998 und 2001) Ganzkörpersammler und Handschuhe aus Baumwolle verwendet wurden. VAN ROOIJ analysierte Pyren als Leitsubstanz für die im Kreosot enthaltenen PAK, während in der Studie vom CREOSOTE COUNCIL II 10 PAK quantifiziert wurden. VAN ROOIJ ermittelte eine Pyrenbelastung der Arbeiter von durchschnittlich 1,59 mg/d (0,34-3,9 mg/d), wobei nicht zwischen einzelnen Tätigkeiten oder Arbeitsbereichen unterschieden wurde. Die dermale Belastung der Arbeiter in der CREOSOTE COUNCIL II-Studie betrug durchschnittlich 23,5 mg/d (1,8-65 mg/d). In dieser Studie wurden verschiedene Tätigkeiten bei der industriellen Imprägnierung von Hölzern mit Kreosot charakterisiert und zwölf Arbeitsbereiche getrennt untersucht. Hinsichtlich der unterschiedlichen Arbeitsbereiche kam die CREOSOTE COUNCIL II-Studie zu dem Schluss, dass die dermale PAK-Belastung der Arbeitnehmer umso geringer wird, je weiter der Arbeitsplatz von Imprägnierkessel entfernt ist. Zudem verringerte sich die dermale PAK-Belastung in moderneren Imprägnieranlagen (CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001).

2.1.1.3 Bewertung der Surrogate-Skin-Methoden

Sowohl die Pad-Methode als auch die Verwendung von Handschuhen oder Ganzkörperoveralls als Sammelmedien gehen von der Annahme aus, dass die verwendeten Materialien in ihrem Retentionsvermögen der Haut bzw. der Arbeitskleidung gleichen, die untersuchten Substanzen also in gleichem Maße absorbieren und zurückhalten wie die menschliche Haut. Die Richtigkeit dieser Annahme ist in keiner Publikation systematisch untersucht und belegt worden. Ein Manko dieser Untersuchungsmethoden ist das Fehlen standardisierter Sammelmedien. In der Literatur werden Pads, Handschuhe und Overalls aus ganz unterschiedlichen Materialien (Baumwolle, Polypropylen, Polyethylen, Zellulose) und mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften (Gewebezusammensetzung, -dichte und -gewicht, Behandlung des Gewebes) verwendet, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse schwierig macht. Ferner kann es bei der Verwendung von Pads, Handschuhen und Overalls zu Sättigung bzw. Substanzdurchbruch kommen. Dieses Problem muss durch rechtzeitigen Wechsel der Sammelmedien vermieden werden.

Bei der Verwendung von Pads, Kleidungsstücken oder Ganzkörperoveralls als Proben-sammler müssen auf alle Fälle die Leistungsfähigkeit der Methode im Labor und

im Feld sowie Wiederfindungsraten und Substanzstabilitäten geprüft werden (FENSKE, 1993; NESS, 1994; SOUTAR et al., 2000).

2.1.2 Removal-Methoden

Weitere Methoden zur Probenahme nach dermalen Exposition sind das Händewaschen, das Abwischen der Haut und das Tape-Stripping. Alle drei Methoden beruhen auf dem Entfernen der zu untersuchenden Substanzen von der Haut durch Einwirkung chemischer und/oder mechanischer Kräfte.

Im Anschluss an das Händewaschen bzw. Abwischen der Haut werden Waschmedium oder Reinigungshilfsmittel (Tücher, Wattebäusche, etc.) auf den Analyten hin untersucht. Beim Tape-Stripping werden die mit einer Zellschicht von der Hornhaut entfernten Substanzen analysiert. Da die Removal-Methoden wenig kosten und einfach anwendbar sind (ANON, 1998), werden sie weit verbreitet genutzt. Meistens wurden Händewaschen und Hautabwischen zur Bestimmung dermalen Biozidexposition genutzt (DURHAM und WOLFE, 1962; DAVIS et al., 1983; FENSKE, 1993; NESS, 1994). Darüber hinaus fanden beide Methoden auch zur Bestimmung der dermalen Belastung mit PAK (siehe unten) und PCB (NIOSH, 1986) Anwendung.

2.1.2.1 Händewaschen als Probenahmemethode

Es lassen sich Prozeduren des klassischen Händewaschens (mechanische und chemische Effekte) von Prozeduren des Händeabspülens (chemische Effekte) unterscheiden, wobei die Dauer des Vorgangs oder die Häufigkeit bestimmter Bewegungen vorgegeben ist. Als Waschwasser werden Leitungswasser bzw. dest. Wasser mit und ohne Detergenzienzusatz verwendet sowie Ethanol bzw. Isopropanol in reiner Form oder als 10 % bzw. 40 %ige Lösungen in Wasser. Ferner lässt sich noch unterscheiden, ob die Hände unter fließendem Wasser oder in einem vorgegebenen Volumen in einem Beutel (250 bzw. 500 ml) gewaschen/abgespült werden. Der Vorgang des Händewaschens bzw. -abspülens wird meistens zweimal wiederholt.

Es wird empfohlen, die Probenahmeeffektivität beim Händewaschen im Labor zu testen (FENSKE und LU, 1994; FENSKE et al., 1998; OECD, 1997), wobei bislang noch kein Standardverfahren festgelegt wurde. Entweder wurden die Hände freiwilliger Versuchspersonen mit wasserlöslichen Testsubstanzen (Bioziden) dotiert, um eine Exposition gegenüber flüssigen Substanzen nachzustellen (BROUWER et al., 2000a; BROUWER et al., 2000b) oder es wurde durch Anfassen dotierter Oberflächen und anschließende Massebilanz die Exposition gegenüber festen Substanzen nachempfunden (FENSKE und LU, 1994; FENSKE et al., 1998).

Weitere wichtige Parameter, die die Probenahmeeffektivität beeinflussen, sind Expositionsdauer und Substanzmenge (FENSKE und LU, 1994; FENSKE et al., 1998; BROUWER et al., 2000a; BROUWER et al., 2000b). Die Effizienz, mit der sich Substanzen von der Haut abwaschen lassen, verringert sich mit Expositionsdauer und kleiner werdenden Substanzmengen. FENSKE und LU (1994) und FENSKE et al. (1998) fanden beispielsweise, dass die Biozide Chlorpyrifos bzw. Captan direkt nach Exposition zu 43 % bzw. 78 % durch Händewaschen entfernt werden, eine Stunde nach Exposition jedoch nur noch zu 23 % bzw. 68 %.

Händewaschen als Probenahmemethode für PAK

CHENG (1981) sowie KEENAN und COLE (1982) beschreiben eine Aerosolsprühvorrichtung mit Sammelbehälter, um dermale PAK-Belastungen zu erfassen. Hierbei kann eine Hautfläche von 5 cm² beprobt werden, Cyclohexan wird als Lösemittel verwendet. Nähere Angaben zur Methodvalidierung stehen nicht zur Verfügung.

Die Bestimmung der dermalen PAK-Belastung der Hände durch Händewaschen wird erstmals von JONGENELEN et al. (1988) beschrieben. Die untersuchten Straßenbauarbeiter wuschen ihre Hände vor Schichtbeginn einmal und nach Schichtende zweimal mit jeweils 5 ml Sonnenblumenöl. Nach einer Minute wurde das Sonnenblumenöl mit Zellstoff aufgenommen und die PAK nach Extraktion quantifiziert. Die Hände der von JONGENELEN et al. (1988) untersuchten Straßenbauarbeiter wiesen Pyrengehalte auf, die vor Arbeitsbeginn im Mittel bei 5,5 µg (<Bestimmungsgrenze (BG)-183 µg) und nach Arbeitsende bei 70,4 µg (<BG-560 µg) lagen. VÄÄNÄNEN et al. (2005) modifizierten die Methode von JONGENELEN et al. (1988), indem sie nur 3 ml Öl verwendeten und kleine Änderungen in der Probenaufarbeitung vornahmen. Die Hände der Arbeiter wurden vor und nach der Arbeit nur einmal gewaschen. Die gemessene Pyrenbelastung lag bei 3,4 µg (1,6-9,0 µg) bzw. 18,9 µg (6,7-67,2 µg).

BOENIGER et al. (2008) untersuchten die dermale Belastung von Automechanikern durch PAK-haltiges Altöl, indem sie ebenfalls eine nach JONGENELEN et al. (1988) modifizierte Methode nutzten. Die Mechaniker wuschen sich mit 2 ml Maisöl für 15 s die Hände, danach wurden diese mit Zellulosefiltern oder Polyestermaterial abgewischt. Diese Waschprozedur wurde dreimal wiederholt. Zellulosefilter ergaben eine bessere Wiederfindungsrate. Die Pyrenbelastung der Hände lag bei maximal 1,06 µg.

2.1.2.2 Abwischen der Haut als Probenahmemethode

Die in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen zur Hautbeprobung durch Abwischen beruhen in den meisten Fällen auf den Methoden, die durch die US-EPA (1986) oder die OSHA (1990) publiziert wurden. Die Abwischmethode kann auch auf andere Körperregionen als die Hände angewendet werden, wobei meistens Fingerspitzen, Handflächen, Unterarme, Gesicht, Hals oder Nacken beprobt werden.

Zur Beprobung werden oft Baumwollpads als Sammelmedium verwendet, wobei diese mit dest. Wasser, Detergenzienlösung oder reinem Ethanol bzw. Isopropanol angefeuchtet sind. Aber auch andere Materialien kommen zum Einsatz. So werden in der Literatur zum Abwischen kontaminierter Unterarme neben wassergetränkten Baumwollpads ethanolgetränktes Filterpapier (FOGH et al., 1999) oder ethanolgetränkte Wattepads (MEULING et al., 1991) beschrieben. Zum Abwischen kontaminierter Hände verwendeten GENO et al. (1996) isopropanolgetränkte Schwämme und FENSKE et al. (1999) Baumwollpads, die mit 1 %-iger Detergenzienlösung getränkt waren. Zur Probenahme werden meistens Schablonen genutzt, die den beprobten Hautbereich beeinflussen. Es sind runde, rechteckige oder quadratische Vorlagen beschrieben, deren Fläche vom untersuchten Körperteil abhängt (MEULING et al., 1991; FOGH et al., 1999; CAMPBELL et al., 2000).

Wie beim Händewaschen ist die Probenahmeeffektivität auch hier der kritische Punkt. Um die Effektivität der Probenahme zu bestimmen, wurden bei dieser Technik ebenfalls die Hände freiwilliger Versuchspersonen direkt (MEULING et al., 1991) oder Oberflächen dotiert, um den Substanzübertritt von Oberflächen auf die Haut zu simulieren (GENO et al., 1996). FENSKE und LU (1994) und FENSKE et al. (1998) konnten zeigen, dass die Verweilzeit der dotierten Substanzen sowie unterschiedliche Substanzmengen die Wiederfindungsrate definieren. Für sieben Pestizide wurde die Effektivität der Probenahme durch Wischtechnik bestimmt. Es ergaben sich bei unterschiedlicher Vorgehensweisen Wiederfindungsraten von 36 % bis 104 % (MEULING et al., 1991; GENO et al., 1996; CAMPBELL et al., 2000).

Weitere Faktoren, die die Probenahme beeinflussen, sind die Anzahl der Wischbewegungen über die definierte Oberfläche und die Variabilität zwischen den Probennehmern, wobei diese vor allem auf unterschiedlichem Druck beim Abwischen beruht. Unterschiede der beprobten Haut müssen ebenfalls berücksichtigt werden (MEULING et al., 1991; GENO et al., 1996). Ferner bestimmt das Flächenverhältnis zwischen Probenahmepad und beprobter Fläche die Substanzmenge, die von der Hautoberfläche entfernt werden kann. Wenn nur kleine Hautflächen mittels Schablone beprobt werden, kann auch hier die Extrapolation auf die Gesamtfläche der Körperregion zur Unter- bzw. Überschätzung der Exposition führen (BROUWER et al., 2000a).

Abwischen der Haut als Probenahmemethode für PAK

CHENG (1981) beschrieb erstmals das Abwischen der Haut zur PAK-Bestimmung unter Verwendung von Filterpapier, das mit Aceton oder Isopropanol angefeuchtet war. WOLFF et al. (1989) untersuchten die dermale PAK-Belastung von Dachdeckern. Die dermale Exposition wurde erfasst, indem vor und nach der Arbeit eine 9 cm² große Fläche auf der Stirn mit Zellulosefiltern abgewischt wurde. Die Pyrenwerte betragen vor Schichtbeginn 1,9 ng/cm², nach Schichtende 19 ng/cm². Die Werte für die insgesamt bestimmten acht PAK betragen 8,3 (0,4-26,1) bzw. 96,3 (11,8-345) ng/cm².

KULJUKKA et al. (1996) untersuchten die PAK-Exposition von estnischen Kokereiarbeitern. Um die dermale Belastung zu erfassen, wurden vor und nach der Arbeit Wischproben an der Innenseite des linken Handgelenks genommen. Dazu verwendeten sie Wischtücher, ohne nähere Angabe zu Material der Wischtücher, Wischmedium oder beprobter Fläche zu machen. Die analytische Bestimmung ergab nach Arbeitsende durchschnittlich 1,6 ng/cm² für Pyren (0,1-9,0 ng/cm²) und 1,3 ng/cm² (0-7,4 ng/cm²) für Benzo(a)pyren.

WILSON et al. (2003) nutzten die Methode des Hautabwischens, um die Innenraumbelastung mit PAK nachzuweisen. Sie wuschen zweimal am Tag die Hände von Kindergartenkindern mit Wischtüchern aus Baumwollgaze ab, die zu Probenahmезwecken mit Isopropanol/Wasser (50/50) angefeuchtet waren. Nach Extraktion wurden die Wischtücher auf 20 PAK untersucht, die Ergebnisse allerdings in ng/Tuch angegeben, so dass die Daten dieser Studie nicht mit denen der anderen hier zitierten wissenschaftlichen Arbeiten vergleichbar sind.

2.1.2.3 Tape-Stripping

Tape-Stripping ist eine Methode zur Beprobung des Organs Haut. Es gibt jedoch nur eine geringe Anzahl Veröffentlichungen, die diese Methode zur Bestimmung dermalen Belastung nutzen. Die zu untersuchenden Substanzen werden – zusammen mit der äußersten Zellschicht – mittels Klebestreifen von der Hornhaut entfernt. Die Tape-Stripping-Methode wurde für Acrylate (SURAKKA et al., 1999; SURAKKA et al., 2000; NYLANDER-FRENCH, 2000) und Metalle (CULLANDER et al., 2000) angewendet. Bislang wurde diese Methode nur genutzt, um Hand- und Unterarmexpositionen zu testen. ROFF et al. (2001) haben angemerkt, dass das Tape-Stripping, ähnlich wie das Abwischen der Haut, wegen unterschiedlicher Vorgehensweise der untersuchenden Personen keine so guten Ergebnisse erzielt wie das Händewaschen.

Eine Anwendung des Tape-Strippings zur Quantifizierung dermalen PAK-Belastung ist in der Literatur nicht beschrieben.

2.1.2.4 Bewertung der Removal-Methoden

Die Removal-Methoden erfassen nur die Substanzmengen, die sich zum Probenahmezeitpunkt von der Haut entfernen lassen. Diese entsprechen nicht unbedingt der gesamten dermalen Belastung. Generelle Unsicherheit ergibt sich aus unterschiedlicher Probenahmeeffektivität aufgrund unterschiedlicher Hautbeschaffenheit, Unterschiede zwischen der Laborsituation und der vor-Ort-Situation (Einfluss von Verunreinigungen o. ä.) und durch den Grad, in dem der Probenahmeprozess standardisiert ist. Beim Händewaschen und Abwischen der Haut beeinflussen organische Lösemittel die Hauteigenschaften, so dass diese Methoden nicht für wiederholte Messungen geeignet sind (FENSKE, 1993; NESS, 1994; BROUWER et al., 2000a).

2.1.3 **Fluoreszenzmarker-Methode**

2.1.3.1 Fluoreszenzmarker-Methode

Bei der Fluoreszenzmarker-Methode werden auf Haut oder Arbeitskleidung gelangte fluoreszierende Substanzen direkt mit einem geeigneten Detektionssystem erfasst. Weisen die untersuchten Substanzen keine natürliche Fluoreszenz auf, so werden Fluoreszenzmarker zugesetzt. Dabei wird die Annahme zugrunde gelegt, dass sich die Fluoreszenzmarker hinsichtlich Deposition und Retention wie die untersuchten Substanzen verhalten. Langwelliges UV-Licht (320-400 nm) dient zur Identifizierung und Charakterisierung der Exposition (FENSKE 1988a und b; FENSKE 1990). VO-DINH und GAMMAGE (1981) nutzten die natürliche Fluoreszenz von PAK zur qualitativen Bestimmung dermalen Belastung durch Steinkohlenteer am Arbeitsplatz. Der verwendete Fluoreszenzdetektor ermöglichte es zwar, kontaminierte Hautbereiche schnell zu detektieren, ließ aber keine integrale Expositionsbestimmung über größere Oberflächen zu. FENSKE et al. (1986a und b) nutzten empfindliche Videokameras in Kombination mit computergestützten Bildauswertungssystemen um größere kontaminierte Bereiche zu erfassen.

Die erste quantitative Fluoreszenzmarker-Methode wurde von FENSKE et al. (1986a und b) beschrieben und unter der Abkürzung VITAE (Video Imaging Technique for

Assessing Dermal Exposure) bekannt. Diese Technik wurde anschließend in anderen Laboratorien weiterentwickelt (ARCHIBALD et al., 1994; BIERMANN et al., 1998). Die quantitative Fluoreszenzmarker-Methode wertet die Fluoreszenzintensität der Tracer auf Arbeitskleidung oder kontaminierter Haut aus und ermöglicht gleichzeitig eine Aussage über die exponierte Fläche. KROMHOUT et al. (1999) nutzten die Fluoreszenztechnik in Kombination mit Pad-Probenahme bzw. Abwischen der Haut. Hierbei diente die Fluoreszenzmarker-Methode zur qualitativen Identifizierung der kontaminierten Oberfläche, die anschließend weiter beprobt wurde.

Fluoreszenzmarkermethode zur Bestimmung von PAK

Sowohl CHEN (1981) als auch VO-DINH und GAMMAGE (1981) nutzten die Fluoreszenzmarker-Methode zur schnellen qualitativen Detektion von PAK am Arbeitsplatz. Die dermale PAK-Belastung durch Steinkohlenteer konnte von ihnen allerdings nicht über größere Hautareale quantitativ erfasst werden. HILL (1984) versuchte eine quantitative Bestimmung der dermalen PAK-Belastung mittels Fluoreszenzmessung. Der von ihm verwendete Spill Spotter wurde mittels Benzo(a)pyrenstandard kalibriert und erfasste auf 1,8 cm² großen Hautarealen die Summe aller fluoreszierenden Kontaminanten. Die Fluoreszenzmethode wurde schließlich von VAN ROOIJ et al. (1993c) verwendet, um die dermale PAK-Resorption an freiwilligen Testpersonen zu verfolgen. VAN ROOIJ et al. (1993c) verwendeten einen Fluoreszenzdetektor nach VO-DINH und GAMMAGE (1981) und erfassten die Resorption von Pyren auf den untersuchten Hautflächen ohne absolute Konzentrationsbestimmung.

2.1.3.2 Bewertung der Fluoreszenzmarkermethode

Die Fluoreszenzmarker-Methode als qualitative Messmethode bietet den Vorteil, dass Kontaminationsmuster am Arbeitsplatz erfasst werden können (KROMHOUT et al., 2000). Auch die quantitative Bestimmung von Hautbelastungen mit Hilfe der Fluoreszenzmarker-Technik wird seit vielen Jahren durchgeführt. Doch ist die Methode nur anwendbar, wenn die untersuchte Substanz an den Arbeitsplätzen in nur einer Konzentration verwendet wird und wenn es sich um nur wenig flüchtige Substanzen handelt. Da sich fast alle Fluoreszenzmarker durch geringe Flüchtigkeit und effektive Bindung an die Haut auszeichnen, können sich die Tracer in Transportprozessen möglicherweise anders verhalten als die untersuchte Substanz. Als weiterer Nachteil stellt sich dar, dass es bei vielen industriellen Prozessen nicht praktikabel ist, den untersuchten Substanzen Fluoreszenzmarker zuzusetzen. Zudem muss man für die quantitative Analyse mit hohen Anschaffungskosten für Geräte und Software von ca. 75000 Euro rechnen (NESS et al., 1994; CHERRIE et al., 2000).

2.1.4 Vergleich der zur Bestimmung der dermalen Exposition genutzten Probenahmethode

VAN WENDEL DE JOODE et al. (2005) fanden bei Untersuchungen zur Exposition mit synthetischen Metallschmiermitteln mit Pad-Sammlern eine geringere dermale Belastung als mit Sammelhandschuhen. In einer anderen Studie unterschätzten allerdings die von Pads hochgerechneten Werte die mittels Ganzkörperoverall bestimmte dermale Kupferexposition um 28 % bis 82 % (WHEELER und WARREN, 2002). In vergleichenden Studien (Handschuhe vs. Händewaschen) wurde festgestellt, dass die Handschuhmethode höhere Expositionsabschätzungen ergab (DAVIS

et al., 1983; FENSKE et al., 1989; FENSKE 1993; FENSKE et al., 1999). Es wurden auf Handschuhen aber auch geringere Expositionen im Vergleich zum Händewaschen gefunden (ZWEIG et al., 1985). Das Abwischen der Haut als Probenahmemethode führt nach FENSKE et al. (1999) zu niedrigen Expositionsschätzungen. Diese lagen um das Zehnfache unter den durch Händewaschen bzw. mit Handschuhen als Sammelmedien erhaltenen Werten.

In drei Studien wurde die Expositionsabschätzung mittels Fluoreszenzmarkern in den Methodenvergleich miteinbezogen. In einer Studie fanden sich große Unterschiede zwischen Fluoreszenzmarker-Methode und Expositionsbestimmung mittels Ganzkörperoveralls (BROUWER et al., 2000b). In der zweiten Studie fanden sich recht gute Übereinstimmungen beim Vergleich der Fluoreszenzmarker-Methode mit dem Händewaschen (ROFF et al., 1997). FENSKE (1988a und b) fand beim Vergleich von Fluoreszenzmarker- und Pad-Methode zur Bestimmung dermalen Malathionbelastung zehnfach bis hundertfach höhere Expositionswerte auf den Pads.

Eine tabellarische Übersicht über den in diesem Abschnitt dargestellten Vergleich der Probenahmemethoden gibt Tabelle 2.2.

Tab. 2.2 Vergleich der zur Bestimmung der dermalen Exposition genutzten Probenahmemethoden.

Substanz	Probenahmemethoden	Literatur
Synth. Metallschmiermittel	Handschuhe > Pads	VAN WENDEL DE JOODE et al., 2005
Kupferhaltige Pestizide	Overall > Pads	WHEELER und WARREN, 2002
Azinphosmethyl (Guthion)	Handschuhe > Händewaschen	DAVIS et al., 1983
Captan	Handschuhe > Händewaschen	FENSKE et al., 1989
Captan, Vinclozolin, Carbaryl, Methiocarb	Händewaschen > Handschuhe	ZWEIG et al., 1985
Azinphosmethyl (Guthion)	Handschuhe > Händewaschen > Hautabwischen	FENSKE et al., 1999
Fluoreszenz-/Metalltracer	Fluoreszenzmarker = Händewaschen	ROFF et al., 1997
Malathion	Pad > Fluoreszenzmarker	FENSKE, 1988a und b

Vergleich der zur Bestimmung der dermalen PAK-Exposition genutzten Probenahmemethoden

In einer niederländischen Fabrik, in der Holz mit Kreosot imprägniert wurde, wurden drei Methoden getestet, um die dermale PAK-Exposition abzuschätzen (VAN ROOIJ, 1994). Die Pad-Methode, die Ganzkörpermethode mit Overalls und das Hautabwischen wurden miteinander verglichen. Pyren wurde als Leitsubstanz für die im Kreosot enthaltenen PAK genutzt. Die Ergebnisse der Wischmethode waren doppelt so hoch wie die der Pads und die Ergebnisse der Ganzkörperbeprobung fünfmal so hoch wie die der Pads (VAN ROOIJ 1994). VAN ROOIJ et al. (1993a und b) haben aus ihren Untersuchungen zur 1-Hydroxypyrenausscheidung im Urin die Schlussfolgerung gezogen, dass die tatsächliche Gesamtbelastung der Haut mit Pyren etwa neunmal so hoch sein muss, wie die mittels Pads gemessene Belastung. Die geschätzte Pyrenbelastung betrug 3,1 (0,4-13,6) mg/d, 3,9 (0,8-16,8) mg/d und 0,6 (0,2-1,5) mg/d für Arbeiter, die Holz mit Kreosot imprägnieren, in einer Aluminiumfabrik bzw. einer Kokerei arbeiten (VAN ROOIJ et al., 1993a und b; VAN ROOIJ, 1994).

2.1.5 Bestimmung der potenziellen und tatsächlichen dermalen Exposition

Nicht alle der aufgeführten Probenahmemethoden lassen sich zur Bestimmung der potenziellen sowie der tatsächlichen dermalen Exposition anwenden. Die Übersicht in Tabelle 2.3 zeigt, dass sich das Abwischen der Haut sowie das Tape-Stripping nicht zur Bestimmung der potenziellen dermalen Exposition eignen.

In der Literatur finden sich nur wenige Veröffentlichungen, die sich dezidiert mit der potenziellen und tatsächlichen dermalen Belastung befassen. Eine Übersicht über die für diesen Abschnitt ausgewerteten Publikationen gibt Tabelle 2.4.

Die in diesen Publikationen untersuchten Substanzen lassen sich drei Gruppen zuordnen. Es werden Biozide, Schwermetalle und Holzschutzmittel untersucht. Die Gruppe der Biozide umfasst die meisten Publikationen. Häufig verwendete Methodenkombinationen zur Erfassung der potenziellen und tatsächlichen dermalen Belastung sind Schutzhandschuhe und Händewaschen (FENSKE et al., 1990; FRANSMAN et al., 2004; FRANSMAN et al., 2005), Schutzhandschuhe und Sammelhandschuhe (GARROD et al., 1999) sowie Pads bzw. Overalls über und unter der Arbeitskleidung (FENSKE et al., 1990; GARROD et al., 1990; DE VREEDE et al., 1998; FRANSMAN et al., 2005; VITALI et al., 2008). Die Kombinationen von Pads auf der Arbeitskleidung mit Sammelhandschuhen (PHILLIPS und GARROD, 2001) bzw. von Pads auf der Arbeitskleidung mit Händewaschen (MÄKINEN und LINNAINMAA, 2004a; MÄKINEN und LINNAINMAA, 2004b) sind nicht nachvollziehbar, da unterschiedliche Körperbereiche beprobt wurden.

Bestimmung der potenziellen und tatsächlichen dermalen PAK-Exposition

In allen ausgewerteten Publikationen zur dermalen PAK-Belastung von Arbeitern wurde die tatsächliche Exposition gemessen. Die potenzielle Hautexposition mit PAK wird in keiner der Studien untersucht und somit auch nie potenzielle und tatsächliche Belastung miteinander verglichen.

Tab. 2.3 Übersicht über Probenahmemethoden zur Bestimmung der potenziellen und/oder tatsächlichen dermalen Exposition.

Probenahmemethode		potenzielle Belastung	tatsächliche Belastung
Surrogate-Skin-Methoden	Pad-Methode	Anbringung der Pads auf der Arbeitskleidung	Anbringung der Pads auf unbedeckter Haut oder unter der Arbeitskleidung
	Handschuhe	Sammelhandschuhe über den Schutzhandschuhen oder analyt. Auswertung der Schutzhandschuhe	Sammelhandschuhe unter den Schutzhandschuhen
	Ganzkörperoverall	Overall über der Arbeitskleidung oder analyt. Auswertung der Arbeitskleidung	Overall unter der Arbeitskleidung
Removal-Methoden	Händewaschen	Händewaschen mit Schutzhandschuhen	Händewaschen nach Ausziehen der Schutzhandschuhe
	Abwischen der Haut		Abwischen unbedeckter Hautbereiche oder von Hautbereichen unter der Arbeitskleidung
	Tape-Stripping		Anbringen und Abziehen von Klebestreifen auf bedeckter oder unbedeckter Haut
Fluoreszenzmarker-Methode	Fluoreszenzmarker-Methode	Auswertung der Arbeitskleidung	Auswertung der Haut unter der Arbeitskleidung

2.1.6 Unterschiede zwischen einzelnen Arbeitern und verschiedenen Körperbereichen

Stellt man die Frage, ob die Arbeiter in den Industriebetrieben, in denen Holz mit Kreosot behandelt wird, aufgrund unterschiedlicher Tätigkeiten unterschiedlich belastet sind, so kommen die wissenschaftlichen Studien zu uneinheitlichen Ergebnissen. VAN ROOIJ et al. (1993a) untersuchten die dermale Belastung von zehn Arbeitern in einem holzprägnierenden Betrieb in den Niederlanden. Von den untersuchten Arbeitern arbeiteten vier direkt am Imprägnierkessel, die übrigen sechs im weiteren Umkreis in der Fabrikhalle. Der Unterschied hinsichtlich der dermalen Pyrenbelastung dieser beiden Gruppen war nicht signifikant. Hingegen kam die vom CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) durchgeführte Studie zu dem Schluss, dass die dermale PAK-Belastung der Arbeiter anstieg, je mehr Arbeiten in direkter Nähe zum Imprägnierkessel durchgeführt wurden.

Tab. 2.4 Übersicht über die ausgewerteten Veröffentlichungen zur potenziellen und tatsächlichen dermalen Belastung.

Substanz-kategorie	untersuchte Substanz	Bestimmung der potenziellen dermalen Belastung	Bestimmung der tatsächlichen dermalen Belastung	Bestimmung der äußeren und inneren Belastung	Literatur
Pestizide	Acetamiprid	Overall		Inhalative Exposition Metabolite im Urin	MARÍN et al. (2004)
	Alachlor, Azinphos, Dicamba, Dimethoate, Terbutylazine	Pads, Handschuhe	Pads, Händewaschen	Inhalative Exposition	VITALI et al. (2009)
	Pestizidanwendung	Pads	Handschuhe		PHILLIPS und GARROD (2001)
	Cyclophosphamid	Handschuhe	Händewaschen		FRANSMAN et al. (2004)
	Cyclophosphamid	Pads, Handschuhe	Pads, Händewaschen, Hautabwischen		FRANSMAN et al. (2005)
	Fentanyl		Handabwischen	Inhalative Exposition	VAN NIMMEN et al. (2006)
	Lindan	Pads, Handschuhe	Pads, Händewaschen	Inhalative Exposition	FENSKE et al. (1990)
	Malathion	Overall		Inhalative Exposition Metabolite im Urin	CRUZ MÁRQUEZ et al. (2001)
	Methomyl	Overall	Wäsche unter dem Overall, Handschuhe		DE VREEDE et al. (1998)
Holz-schutz-mittel	Holzschutzmittel (CCA-bzw. permethrinhaltig)	Overall, Handschuhe	Pads unter Overall, Handschuhe	Inhalative Exposition	GARROD et al. (1999)
	Lackfarbe (Silvatane®)	Fluoreszenzmarker	Fluoreszenzmarker		BROUWER et al. (2000b)
Metalle	Cr(IV)	Pads	Händewaschen	Inhalative Exposition	MÄKINEN und LINNAINMAA (2004a)
	Cr-haltige Stäube	Pads	Händewaschen	Inhalative Exposition	MÄKINEN und LINNAINMAA (2004b)

KROMHOUT und VERMEULEN (2001) untersuchten in einer Metaanalyse die dermale Belastung mit Bioziden in der Landwirtschaft und in Industriebetrieben. Für die Industriearbeiter fanden sie die höchste Variabilität zwischen verschiedenen Körperbereichen. Am zweitgrößten war die Variabilität innerhalb der jeweiligen Arbeiten gefolgt von der Variabilität zwischen den Arbeitern. Auch VAN ROOIJ (1994) fand bei seinen Untersuchungen zur dermalen PAK-Belastung eine hohe Variabilität sowohl zwischen den unterschiedlichen Körperbereichen der einzelnen Arbeiter als auch zwischen den einzelnen Arbeitern.

Was die Belastung verschiedener Körperbereiche anbelangt, so untersuchten GARROD et al. (1999) die Imprägnierung von Hölzern im Hochdruckvakuumverfahren mit CCA-Salzen und fanden, dass die dermale Belastung beim Hochdruckvakuumverfahren zu 90 % die Beine und ansonsten vor allem Arme und Brustkorb betrifft. Übereinstimmend kommen HEBISCH et al. (2009) zu dem Schluss, dass bei der Imprägnierung von Hölzern vor allem Ober- und Unterschenkel, Hände und Unterarme sowie Oberkörper belastet sind.

2.2 Literaturrecherche zur PAK-Extraktion und Quantifizierung

Vergleicht man die wissenschaftlichen Publikationen hinsichtlich der Probenaufarbeitung und Analytik, so finden sich Unterschiede bei der Anzahl der Analyten, bei der PAK-Extraktion und bei der PAK-Quantifizierung.

Die Arbeitsgruppe um JONGENELEN (JONGENELEN et al., 1988; VAN ROOIJ et al., 1992; VAN ROOIJ et al., 1993a und b und VAN ROOIJ 1994) extrahierte die PAK aus Pads mit Dichlormethan im Ultraschallbad und quantifizierte Pyren als PAK-Leitsubstanz mittels HPLC-FD. QUINLAN et al. (1995) und VÄÄNÄNEN et al. (2005) hielten sich bei der Aufarbeitung ihrer Pads an JONGENELEN et al. (1988), wobei erstere Pyren sowie Benzo(a)pyren und letztere die 16 EPA-PAK quantifizierten. CIRLA et al. (2005) bestimmten ebenfalls die 16 EPA-PAK und zitierten hinsichtlich der Aufarbeitung ihrer Pads die Arbeitsgruppe Jongeneelen, doch finden sich in ihrer Publikation keine expliziten Angaben zum Extraktionsschritt. MCCLEAN et al. (2004) und BOENINGER et al. (2008) nutzten ebenfalls die HPLC-Analytik mit Fluoreszenzdetektion zur Bestimmung von Pyren, verwendeten allerdings DMSO als Lösemittel zur Extraktion der Pads (MCCLEAN et al., 2004) bzw. Wischtücher (BOENINGER et al., 2008). Als weitere Lösemittel für die PAK-Extraktion mit sich anschließender HPLC-FD-Analytik wurden n-Hexan (KULJUKKA et al., 1996), Acetonitril (WOLFF et al., 1989) bzw. Toluol (WEKER et al., 2004) zur Quantifizierung von Pyren/Benzo(a)pyren sowie acht bzw. 16 PAK verwendet.

Als zweite Methode wird zur PAK-Bestimmung die GC-MS-Analytik verwendet. Dabei wurden die PAK durch Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan/Dichlormethan (TSAI et al., 2001; CHEN et al., 2008) oder mit n-Hexan/Diethylether (WILSON et al., 2003) aus Pads bzw. Wischmedien extrahiert. Alternativ wurde der Extraktionsschritt im Ultraschallbad durchgeführt und Cyclohexan/Dichlormethan (VÄÄNÄNEN et al., 2005 und 2006) bzw. Acetonitril/Dichlormethan (CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001) als Lösemittel verwendet, um die Analyten von Pads bzw. Handschuhen und Overalls zu extrahieren. Die Anzahl der quantifizierten PAK variiert bei der GC-MS-Methode von 10 (CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001) über 16 (VÄÄNÄNEN et al., 2005 und

2006), 18 (WILSON et al., 2003) bis hin zu 21 (TSAI et al., 2001) und 22 (CHEN et al., 2008) PAK. Die in diesem Abschnitt diskutierten Extraktions- und Analyseverfahren sind als Übersicht in Tabelle 2.5 dargestellt.

HPLC-FD und GC-MS als Analysemethoden werden in keiner der zitierten Publikationen miteinander verglichen. Was die im Extraktionsschritt verwendeten Lösemittel anbelangt, so vergleichen WEKER et al. (2004) Hexan, Methanol, Dichlormethan und DMSO und kommen zu dem Schluss, dass sich für die PAK-Analyse im Asphalt DMSO am besten eignet. Im Validierungsdokument zur DIN 38414-23 (2002) (Bestimmung von 15 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion) werden die Ergebnisse bei Extraktion im Ultraschallbad unter Verwendung von Tetrahydrofuran, Acetonitril und Butanol miteinander verglichen. Bei der Extraktion von gefriergetrockneten Klärschlammproben wurden mit Tetrahydrofuran die höchsten Wiederfindungsraten erzielt. In einer weiteren Vergleichsuntersuchung wurde an einem Klärschlamm festgestellt, dass die Wiederfindungsrate weniger von der Ultraschallbehandlung, sondern hauptsächlich von der Extraktionstemperatur und der Durchmischung der Probe mit dem Extraktionsmittel abhängig ist. Die Erhöhung der Temperatur bei der Extraktion auf 80 °C führt - abhängig von der Probe - zu bis zu 10 % höheren Wiederfindungen. Andererseits werden aber überproportional mehr Begleitstoffe extrahiert, die besonders bei Naphthalin, Fluoren und Phenanthren zu stärkeren Störungen führen (DIN 38414-23, 2002).

Das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) hat drei unterschiedliche Standardmethoden zur Quantifizierung von PAK veröffentlicht. Nach der NIOSH-METHODE 5506 werden Sorptionsmaterialien mit Acetonitril im Ultraschallbad extrahiert und mittels HPLC-FD analysiert (NIOSH METHOD 5506). Die NIOSH-METHODE 5515 empfiehlt hingegen das Testen unterschiedlicher Extraktionsmittel (Acetonitril, Benzen, Cyclohexan, Dichlormethan) und Analytik mittels GC-FID (NIOSH METHOD 5515). In der dritten NIOSH-Methode werden die PAK als Summenparameter mittels FD bestimmt, hier wird eine Extraktion mit n-Hexan empfohlen (NIOSH METHOD 5800). In der vom CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) veröffentlichten Studie werden die PAK aus den Baumwolloveralls mit einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan extrahiert. In der Studie selbst werden keine Extraktionsmittel miteinander verglichen, jedoch wurde vom CREOSOTE COUNCIL II eine Methodvalidierung zur Bestimmung von Kreosotrückständen in Baumwollgewebe in Auftrag gegeben (CREOSOTE COUNCIL II, 1996). Diese Studie wird im Bericht des CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) zitiert, ist als solche jedoch nicht zugänglich.

2.3 Literaturrecherche zur Verfahrensvalidierung

Die Validierung der Probenahme- und Analyseverfahren ist in den wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Industriestudien unterschiedlich gut dokumentiert. In etlichen Publikationen werden überhaupt keine Angaben zur Verfahrensvalidierung gemacht (KULJUKKA et al., 1996; MCCLEAN et al., 2004; WEKER et al., 2004; CIRLA et al., 2005) oder es wird auf andere Publikationen verwiesen (QUINLAN et al., 1995; WILSON et al., 2003; VÄÄNÄNEN et al., 2006). Für Pads als Sammelmedien wird Pyren mit einer Rate von $82 \pm 5 \%$ (JONGENELEN et al., 1988), 92 % (VAN ROOIJ et al.,

1993a), 80 % (VAN ROOIJ et al., 1993b) und 76 ± 13 % (VÄÄNÄNEN et al., 2005) wiedergefunden. Für Naphthalin und Phenanthren sind Wiederfindungsraten von 50 ± 11 % bzw. 72 ± 12 % publiziert (VÄÄNÄNEN et al., 2005), während VAN ROOIJ et al. (1993b) Benzo(a)pyren zu 100 % wiederfinden. Für die Summe von 21 bzw. 22 PAK bestimmten TSAI et al. (2001) bzw. CHEN et al. (2008) die Wiederfindungsraten zu 85,3 % und $86,5 \pm 5,13$ %.

Für Baumwollhandschuhe und -overalls als Probensammler liegen nur Daten aus der CREOSOTE COUNCIL II-Studie (1998 und 2001) vor. Hier liegen die publizierten Wiederfindungsraten für die 10 untersuchten PAK bei $89,1 \pm 11,7$ % (Handschuhe) und $87,2 \pm 7,4$ % (Overalls). Für das Händewaschen liegen nur die von VÄÄNÄNEN et al. (2005) veröffentlichten Daten vor. Hier wurden Naphthalin, Pyren und Phenanthren zu 75 ± 14 %, 60 ± 9 % bzw. 83 ± 9 % wiedergefunden. Für das Hautabwischen als Probenahmemethode wurden von BOENIGER et al. (2008) Pyrenwiederfindungsraten publiziert. Diese lagen bei der Verwendung von Zellulose als Wischmedium bei 69 ± 34 %, bei der Verwendung von Polyestermaterial als Wischmedium bei 59 ± 7 %. WOLFF et al. (1989) bestimmten die Wiederfindung der von ihnen untersuchten acht PAK zu 78 ± 13 %. Die hier beschriebenen Daten sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Die ausführlichste Validierung des Probenahme- und Analyseverfahrens wurde in der CREOSOTE COUNCIL II-Studie (1998 und 2001) zur Bestimmung der dermalen PAK-Belastung von Arbeitern, die in Industriebetrieben Holz mit Kreosot imprägnieren, durchgeführt. Mit dem in dieser Studie publizierten Verfahren werden auch sehr gute Wiederfindungsraten erzielt.

2.4 Arbeitsplatzrelevante Expositions-determinanten: TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“

Um bei der Zulassung von Biozidprodukten auf europäischer Ebene abgestimmt vorzugehen, wurde im Auftrag der EU-Kommission ein einschlägiges technisches Regelwerk (Technical Notes for Guidance (TNsG) „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“) erstellt und 2003 verabschiedet (ECB 2007). Das Dokument behandelt die Ermittlung der dermalen Belastung durch Biozidprodukte im Zusammenhang mit ihrer Verwendung durch Arbeitnehmer und Verbraucher. Bei der Beurteilung der Exposition spielen gemäß der TNsG neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften der biozidhaltigen Produkte vor allem die Verwendungsmuster, die betroffenen Anwendergruppen, die Aufnahmewege und die aus den Verwendungsmustern resultierende jeweilige Höhe der Exposition eine Rolle.

In physikalisch-chemischer Hinsicht sind die im Rahmen dieses Projektes untersuchten kreosothaltigen Holzschutzmittel recht gut charakterisiert. Was die Verwendungsmuster anbelangt, so ist der Einsatz von Steinkohlenteerimprägnierölen als Holzschutzmittel nach Richtlinie RL 2001/90/EG nur für gewerbliche und industrielle Zwecke zugelassen. Zur Herstellung von Masten, Schwellen, Pfosten, Zäunen usw. darf Holz in Kesseldruckimprägnieranlagen mit Kreosot behandelt und in Verkehr gebracht werden. Was die exponierten Anwendergruppen anbelangt, so kommen bei der ausschließlich gewerblich-industriellen Nutzung der Steinkohlenteerimprägnieröle nur die Arbeitnehmer in den Imprägnierbetrieben (primäre und sekundäre Exposition)

sowie Gleisbauarbeiter und Mastenaufsteller (sekundäre Exposition) in Betracht. Die Arbeitnehmer in den Imprägnierbetrieben sind als Anwender der kreosothaltigen Biozidprodukte unmittelbar oder primär exponiert. Zudem sind Beschäftigte im Gefahrenbereich mittelbar oder sekundär exponiert, sofern sie sich während der Applikation des Biozidproduktes im Gefahrenbereich befinden oder nach Anwendung durch Kontakt mit Produktrückständen in Berührung kommen, z. B. durch Kontakt mit imprägniertem Holz oder kontaminiertem Werkzeug.

Hinsichtlich der Aufnahmewege treten bei der industriellen Anwendung kreosothaltiger Holzschutzmittel neben inhalativen vor allem dermale Belastungen der Arbeitnehmer auf. Dabei sind die aus den unterschiedlichen Arbeitstätigkeiten resultierenden Unterschiede in der Exposition zu berücksichtigen. Die jeweilige Tätigkeitsart, -dauer und -häufigkeit vor, während und nach der Holzschutzmittelanwendung ist einzeln zu berücksichtigen. Insgesamt muss eine Vielzahl verschiedener Tätigkeiten betrachtet werden, die in den verschiedenen Arbeitsphasen anfallen. Die TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“ unterscheidet dabei Vorbereitungsphase, eigentliche Anwendungsphase und Nachbereitungsphase (ECB 2007).

Die Vorbereitungsphase beinhaltet die Anlieferung und Handhabung großer Mengen des gebrauchsfertigen oder konzentrierten Produktes, die Verdünnung des Konzentrates und/oder das Einfüllen des Produktes in die Maschinen. Die eigentliche Anwendungsphase beinhaltet jegliche Verwendung des Biozidproduktes und die Nachbereitungsphase beinhaltet die Exposition durch Reinigung und Instandhaltung der Maschinen, der Ausrüstung und Werkzeuge. In der Praxis beziehen sich die Expositionsdaten meistens auf eine 8-Stunden-Schicht und beinhalten somit alle drei Anwendungsphasen. Letztendlich ist es wichtig, dass jede Anwendungsphase bei der Expositionsabschätzung berücksichtigt wird.

Die verschiedenen Tätigkeiten, die mit der Imprägnierung von Hölzern mit Teeröl einhergehen, lassen sich gemäß TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“ zuordnen. Eine Zuordnung der einzelnen Tätigkeiten zu Vorbereitungsphase, eigentlicher Anwendungsphase und Nachbereitungsphase könnte dabei wie folgt aussehen:

Vorbereitungsphase

- Anlieferung von Teeröl
- Funktionskontrolle der Anlage
- Vorbereitung der Holzchargen
- Stapeln des unbehandelten Holzes
- Sicherung des unbehandelten Holzes gegen Ausschimmen

eigentliche Anwendungsphase

- Einbringen der Holzchargen in den Imprägnierkessel/ in das Becken
- Schließen der Kesseltüren/Abdecken des Beckens
- Handhabung und Überprüfung der Ventile und Kontrollanzeigen
- Öffnen der Kesseltüren/des Beckens

- Herausfahren der Holzchargen aus dem Imprägnierkessel/Herausholen des Imprägnierguts aus dem Becken
- Lösen von Chargenspanngurten
- Transport des behandelten Holzes zum Lagerplatz
- Entfernen von Ablagerungen an der Kesseltür

Nachbereitungsphase

- Reinigung des Kessels/des Beckens
- Instandhaltung des Kessels/des Beckens
- Instandsetzung der Kesseltür/des Beckens
- Entnahme von Bohrkernen
- Aufplattung der Bahnschwellen
- Paketieren des behandelten Holzes
- Verladen des behandelten Holzes zum Abtransport
- Einsammeln und Entsorgen behandelter Holzabfälle, Entfernen von Ausschuss
- Aufräum- und Reinigungsarbeiten im Imprägnierbereich
- Entfernen von Kreosot und anderen Verunreinigungen aus Sicker- und Abwasser
- Kontrolle und Reinigung der Abwasserbehandlungsanlage

2.5 Auswahl von Probenahme- und Analyseverfahren

2.5.1 Probenahmeverfahren

Betrachtet man die Probenahmeverfahren unter dem Aspekt der PAK-Wiederfindungsraten, so sprechen diese eher für eine Surrogate-Skin-Methode (Wiederfindungsraten zwischen 80 und 100 %) als für eine Removal-Methode (Wiederfindungsraten zwischen 59 und 75 %). Die Fluoreszenzmethoden scheiden komplett aus, da keine Publikation die erfolgreiche quantitative Erfassung von PAK belegt. Zudem ist festzuhalten, dass sich nur vier Publikationen direkt mit der Quantifizierung von PAK-Expositionen in Betrieben befassen, in denen Holz mit Kreosot imprägniert wurde (VAN ROOIJ et al., 1993a; VAN ROOIJ 1994; CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001). In diesen Publikationen wird die Belastung der Haut entweder mit Pads (VAN ROOIJ et al., 1993a), Pads, Hautabwischen und Ganzkörperoveralls aus Tyvek (VAN ROOIJ 1994) oder mit Handschuhen und Ganzkörperoveralls aus Baumwolle (CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001) quantifiziert. VAN ROOIJ et al. (1993a und b) kamen anhand von 1-Hydroxypyrenmessungen im Urin zu dem Schluss, dass die gesamte dermale Belastung der Arbeiter am ehesten durch die Ganzkörperbeprobung korrekt erfasst wird. Ebenso hat sich die US-EPA im Zusammenhang mit der Reevaluierung von Kreosot mit dem CREOSOTE COUNCIL II auf die Ganzkörperbeprobung mittels Baumwolloveralls geeinigt.

Die Materialwahl ist allerdings weder in den Veröffentlichungen von VAN ROOIJ (1994) noch in den Studien des CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) begründet worden.

2.5.2 Analyseverfahren

Was die Aufarbeitung der Surrogate-Skin-Probensammler anbelangt, so ist festzuhalten, dass die Extraktion mit Dichlormethan im Ultraschallbad, Acetonitril/Dichlormethan im Ultraschallbad bzw. die Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan/Dichlormethan zu PAK-Wiederfindungsraten zwischen 76 und 92 % (Pyren), 87 und 89 % (10 PAK) bzw. 85,3 und 86,5 % (21-22 PAK) führt (Tabelle 2.6). Auch die vom CREOSOTE COUNCIL II (1998 und 2001) beschriebene Methode zur PAK-Extraktion aus kreosotkontaminiertem Baumwollgewebe ergibt sehr gute Wiederfindungsraten. Zu der von VAN ROOIJ (1994) durchgeführten Extraktion von Tyvek[®]-Overalls mit Dichlormethan im Ultraschallbad liegen keine Wiederfindungsraten vor.

In den Publikationen zur Erfassung dermalen PAK-Belastung von Arbeitern wurden entweder einzelne Substanzen wie beispielsweise Pyren oder Benzo(a)pyren als PAK-Leitsubstanzen quantifiziert oder es wurden bis zu 22 unterschiedliche PAK erfasst.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde eine Messmethode für die 16 EPA-PAK sowie in Anlehnung an HEBISCH et al. (2009) für 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin entwickelt.

2.6 Fazit

Vor dem Hintergrund der ausgewerteten Literatur wurde eine Entscheidung für Ganzkörperoveralls und Handschuhe als Probensammler getroffen, da diese eine repräsentative Erfassung der potenziellen dermalen Belastung sicherstellen. Zudem wurde entschieden, dass die 16 EPA-PAK sowie 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin mittels GC-MS-Analytik quantifiziert werden sollen.

Was die Extraktion anbelangt, so sollte im Rahmen der Methodvalidierung eine Entscheidung für Extraktionsmittel und Extraktionsart getroffen werden.

Tab. 2.5 Übersicht über die ausgewerteten Messmethoden hinsichtlich Probenahme, Analyt und gemessene dermale Belastung.

Arbeitsplatz	Probenahmemethode	Analyt	gemessene Belastung	Literatur
Straßenbau	Pads (5x 1,77 cm ²)	Pyren	12,4 ng/cm ² (Handgelenk)	JONGENELEN et al., 1988
Holzimprägnierung mit Kreosot	Pads	Pyren	Publikation liegt nur in Zusammenfassung vor	VAN ROOIJ 1994
Aluminiumfabrik	Pads (3x 1,77 cm ²)	Pyren	Publikation liegt nur in Zusammenfassung vor	VAN ROOIJ et al., 1992
Holzimprägnierung mit Kreosot	Pads (6x 1,77 cm ²)	Pyren	82 ng/cm ² (Handgelenk)	VAN ROOIJ et al., 1993a
Hochofen	Pads (6x 1,77 cm ²)	Pyren	6,4 ng/cm ² (Handgelenk)	VAN ROOIJ et al., 1993b
Kohleverflüssigung	Pads (2x 1,77 cm ²)	Pyren; Benzo(a)pyren	---	QUINLAN et al., 1995
Rußherstellung	Pads (9x 100 cm ²)	21 PAK	105 µg/d (gesamter Körper)	TSAI et al., 2001
Straßenbau	Pads (2x 8,7 cm ²)	Pyren	5,7 ng/cm ² (Handgelenk)	MCCLEAN et al., 2004
Straßenbau	Pads (2x 10,5 cm ²)	16 PAK	n.d.-2,4 ng/cm ² (Handgelenk)	WEKER et al., 2004
Straßenbau	Pads (6x 7 cm ²)	16 PAK	49,6 ng/cm ² (gesamter Körper)	CIRLA et al., 2005
Straßenbau	Pads (2x 6,6 cm ²)	Pyren	0,5-20 ng/cm ² (Handgelenk)	VÄÄNÄNEN et al., 2005

Tab. 2.5 (Fortsetzung) Übersicht über die ausgewerteten Messmethoden hinsichtlich Probenahme, Analyt und gemessene dermale Belastung.

Arbeitsplatz	Probenahmemethode	Analyt	gemessene Belastung	Literatur
Straßenbau	Pads (2x 6,6 cm ²)	Pyren	0,19 ng/cm ² (Handgelenk)	VÄÄNÄNEN et al., 2006
Schraubenfabrik	Pads (11x 100 cm ²)	22 PAK	1310 ng/cm ² = 5,4 mg/d	CHEN et al., 2008
Holzimprägnierung mit Kreosot	Ganzkörperoveralls (Tyvek)	Pyren	3,1 mg/d (gesamter Körper)	VAN ROOIJ, 1994
Holzimprägnierung mit Kreosot	Ganzkörperoveralls und Handschuhe (Baumwolle)	10 PAK	23,5 mg/d (gesamter Körper)	CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001
Straßenbau	Händewaschen (1 min mit 5 ml Sonnenblumenöl)	Pyren	70,4 µg (Hände)	JONGENELEN et al., 1988
Straßenbau	Händewaschen (1 min mit 3 ml Sonnenblumenöl)	Pyren	18,9 µg (Hände)	VÄÄNÄNEN et al., 2005
Autoreparatur	Händewaschen (15 s mit 2 ml Maisöl)	Pyren	1,06 µg (Hände)	BOENIGER et al., 2008
Dachdecker	Hautabwischen	Pyren; 8 PAK	19 ng/cm ² ; 96,3 ng/cm ² (Stirn)	WOLFF et al., 1989
Holzimprägnierung mit Kreosot	Hautabwischen	Pyren	Publikation liegt nur in Zusammenfassung vor	VAN ROOIJ, 1994
Kokerei	Hautabwischen	Pyren; Benzo(a)pyren	1,6 ng/cm ² ; 1,3 ng/cm ² (Handgelenk)	KULJUKKA et al., 1996
Kindergarten	Hautabwischen	20 PAK	---	WILSON et al., 2003

Tab. 2.6 Übersicht über die ausgewerteten Veröffentlichungen Extraktion der Proben Sammler und analytische PAK-Bestimmung.

Probenahmemethode	Extraktionsmittel	Analyseverfahren	Wiederfindungsrate	Literatur
Pads	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	82 ± 5 % (Pyren)	JONGENELEN et al., 1988
Pads	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	92 % (Pyren) 100 % (Benzo(a)pyren)	VAN ROOIJ et al., 1993a
Pads	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	80 % (Pyren)	VAN ROOIJ et al., 1993b
Pads	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	Verweis auf JONGENELEN et al., 1988	QUINLAN et al., 1995
Pads	Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan/Dichlormethan	GC-MS	85,3 % (21 PAK)	TSAI et al., 2001
Pads	DMSO	HPLC-FD	keine Angaben	MCCLEAN et al., 2004
Pads	Toluen	HPLC-FD	keine Angaben	WEKER et al., 2004
Pads	Jongeneelen et al., 1988 zitiert	HPLC-FD	keine Angaben	CIRLA et al., 2005
Pads	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	50 ± 11 % (Naphthalin) 76 ± 13 % (Pyren) 72 ± 12 % (Phenanthren)	VÄÄNÄNEN et al., 2005
Pads	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	Verweis auf VÄÄNÄNEN et al., 2005	VÄÄNÄNEN et al., 2006

Tab. 2.6 (Fortsetzung) Übersicht über die ausgewerteten Veröffentlichungen Extraktion der Probensammler und analytische PAK-Bestimmung.

Probenahmemethode	Extraktionsmittel	Analyseverfahren	Wiederfindungsrate	Literatur
Pads	Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan/Dichlormethan	GC-MS	86,5 ± 5,1 % (22 PAK)	CHEN et al., 2008
Handschuhe	Acetonitril/Dichlormethan im Ultraschallbad	GC-MS	89,1 ± 11,7 % (10 PAK)	CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001
Ganzkörperoveralls	Acetonitril/Dichlormethan im Ultraschallbad	GC-MS	87,2 ± 7,4 % (10 PAK)	CREOSOTE COUNCIL II, 1998 und 2001
Händewaschen	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	keine Angaben	JONGENEELLEN et al., 1988
Händewaschen	Dichlormethan im Ultraschallbad	HPLC-FD	75 ± 14 % (Naphthalin) 60 ± 9 % (Pyren) 83 ± 9 % (Phenanthren)	VÄÄNÄNEN et al., 2005
Händewaschen	Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan/Diethylether	GC-MS	keine Angaben	WILSON et al., 2003
Hautabwischen	Acetonitril	HPLC-FD	78 ± 13 % (8 PAK)	WOLFF et al., 1989
Hautabwischen	n-Hexan	HPLC-FD	keine Angaben	KULJUKKA et al., 1996
Hautabwischen	DMSO	HPLC-FD	69 ± 34 % (Pyren mit Zellulose) 59 ± 7 % (Pyren mit Polyester)	BOENIGER et al., 2008

3 Optimierung und Validierung des Messverfahrens

Im Rahmen der Methodvalidierung wurden folgende Punkte bearbeitet:

Validierung der quantitativen PAK-Bestimmung in Extraktionslösungen durch:

- Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze
- Bestimmung des linearen Arbeitsbereiches
- Bestimmung der Präzisionsdaten

Validierung des gesamten Messverfahrens durch:

- Vergleich von Tyvek und Spaltleder als Probenahmematerialien hinsichtlich Sättigung bzw. Substanzdurchbruch
- Überprüfen der Korrelation von aufgebrachtener Kreosotmenge, und kreosotkontaminierter Gewebefläche bzw. von kreosotkontaminierter Gewebefläche und nach Extraktion analytisch erfassbaren PAK
- Vergleich von Tyvek und Spaltleder als Probenahmematerialien hinsichtlich PAK-Wiederfindungsrate
- Bestimmung der PAK-Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der aufgetragenen Kreosotmenge
- Bestimmung der PAK-Wiederfindungsrate nach Aufbewahrung von dotiertem Probensammlermaterial bei 4 °C und -20 °C
- Bestimmung der PAK-Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der Art der Kreosotaufbringung

3.1 Validierung der quantitativen PAK-Bestimmung

3.1.1 Methode und Anwendungsbereich

Die als Analyten vorgesehenen 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sowie 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin wurden durch Gaschromatographie (GC) und massenspektrometrische Detektion (MS) bestimmt. Das Chromatogramm in Abbildung 3.1 zeigt anhand eines PAK-Standards (1mg/l) die chromatographische Trennung der 16 EPA-PAK sowie von 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin. Isotopenmarkierte Verbindungen wurden als interne Standards verwendet, um Volumenfehler im Laufe des Verfahrens auszugleichen und damit eine verbesserte Präzision zu erreichen. Die als interner Standard verwendeten deuterierten PAK eluieren direkt vor den entsprechenden PAK, ohne dass sich die Substanzen bei der Auswertung im SI-Modus gegenseitig störten. Die Peakflächen der Methylnaphthaline wurden auf die des deuterierten Naphthalins bezogen.

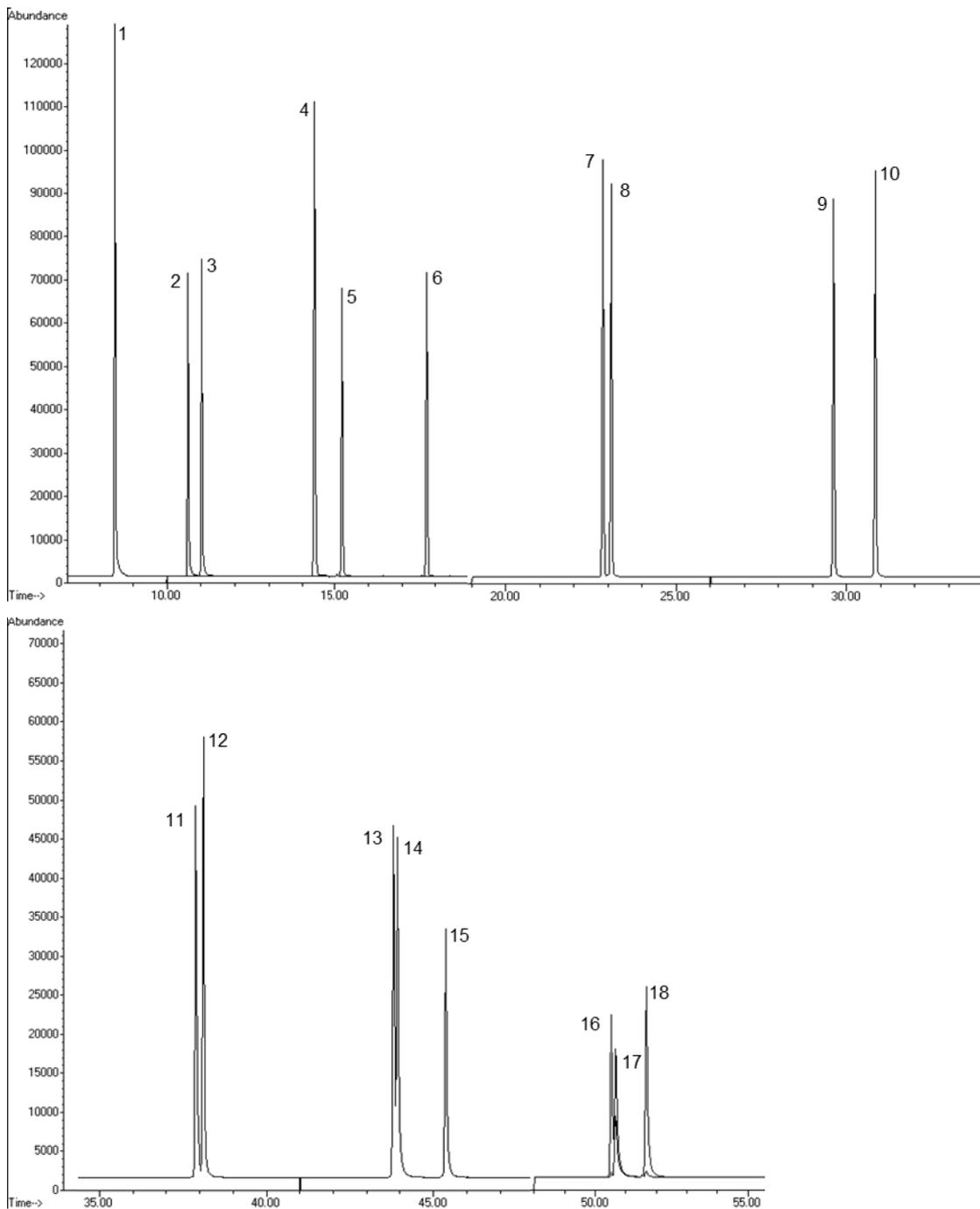


Abb. 3.1 Gaschromatographische Trennung der 16 EPA-PAK sowie von 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin (1 mg/l in Toluol).
 Legende: 1 Naphthalin, 2 2-Methylnaphthalin, 3 1-Methylnaphthalin, 4 Acenaphthylen, 5 Acenaphthen, 6 Fluoren, 7 Phenanthren, 8 Anthracen, 9 Fluoranthen, 10 Pyren, 11 Benzo(a)anthracen, 12 Chrysen, 13 Benzo(b)fluoranthen, 14 Benzo(k)fluoranthen, 15 Benzo(a)pyren, 16 Indeno(1,2,3-c,d)pyren, 17 Dibenzo(a,h)anthracen, 18 Benzo(g,h,i)perylen

Das Analyseverfahren wurde für die Quantifizierung der 18 ausgewählten Analyten in teerölhaltigen Holzschutzmitteln validiert. Die komplexe Zusammensetzung des teerölhaltigen Holzschutzmittels zeigte sich im Full-Scan-Chromatogramm in einer Vielzahl sich zum Teil überlagernder Peaks. Eine selektive und sensitive Bestimmung der PAK in einem komplexen Substanzgemisch wie Kreosot war durch Einzelmassenregistrierung (SIM-Technik) möglich. Störungen durch Begleitstoffe (Peaküberlagerungen) traten im Fall des Kreosots bei der zur Quantifizierung verwendeten Einzelmassenregistrierung nicht auf. Ein mit der SIM-Technik aufgenommenes Chromatogramm einer 100 mg/l Kreosotlösung zeigt Abbildung 3.2. Zur besseren Darstellung wurden die einzelnen Peaks aus dem Chromatogramm herauskopiert und in eine zeitlich geraffte Abbildung zusammengefügt. Es lässt sich erkennen, dass die im Kreosot mit einem Massenanteil $>0,15\%$ vorliegenden 9 PAK gut aufgetrennt und nicht durch weitere Kreosotinhaltsstoffe überlagert wurden. Acenaphthylen, Benzo(a)anthracen und Chrysen waren in der 100 mg/l Kreosotlösung quantifizierbar, ließen sich in der Abbildung 3.2 jedoch nicht darstellen.

Die Identität der einzelnen PAK im Kreosot wurde durch die Retentionszeiten sowie durch Erfassung von Quantifier- und Qualifierionen bestätigt. Die zur Identifizierung herangezogenen Retentionszeiten, Ionenmassen und Intensitätsverhältnisse der Quantifier-Qualifierionen sind in Tabelle 3.1 gegeben. Die für die isotoopenmarkierten Standards verwendeten Massenspuren sind in der Tabelle 3.2 gegeben. Die Retentionszeiten der einzelnen PAK ließen sich gut reproduzieren. Unter den verwendeten Bedingungen konnte eine Abweichung der Retentionszeiten von $\pm 0,05$ s ohne Schwierigkeiten eingehalten werden.

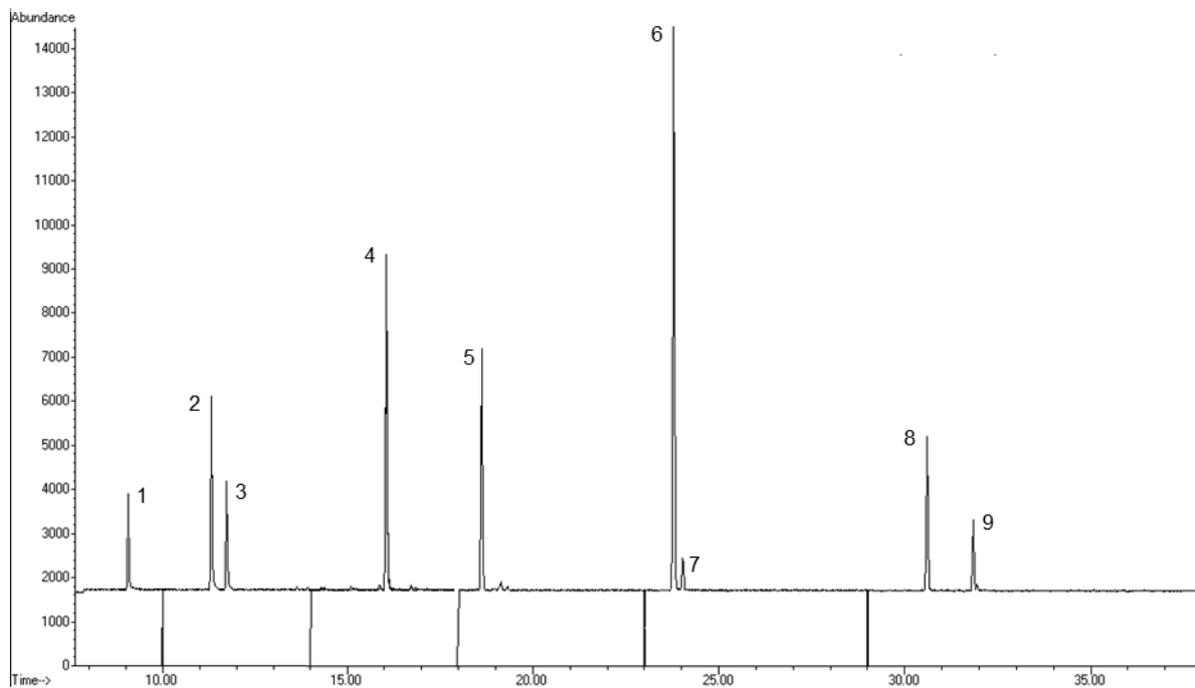


Abb. 3.2 SIM-Chromatogramm einer 100 mg/l Kreosotprobe. Dargestellt sind die mit einem Masseanteil $>0,2\%$ im Kreosot vorliegenden Analyten.

Legende: 1 Naphthalin, 2 2-Methylnaphthalin, 3 1-Methylnaphthalin, 4 Acenaphthen, 5 Fluoren, 6 Phenanthren, 7 Anthracen, 8 Fluoranthen, 9 Pyren

Tab. 3.1 Übersicht über die Retentionszeiten sowie Qualifier- und Quantifierionen der nicht deuterierten PAK.

	Retentionszeit [min]	Quantifierion [m/z]	Qualifierion [m/z]	Intensität Qualifier [%]
Naphthalin	9,2	128	64	6,7
2-Methyl-naphthalin	11,6	142	71	6,3
1-Methyl-naphthalin	12,0	142	71	8,6
Acenaphthylen	15,4	152	76	15,3
Acenaphthen	16,3	154	77	13,0
Fluoren	18,9	166	83	10,3
Phenanthren	24,1	178	89	11,9
Anthracen	24,4	178	89	13,4
Fluoranthen	31,0	202	101	13,3
Pyren	32,2	202	101	14,7
Benzo(a)-anthracen	39,3	228	114	13,4
Chrysen	39,5	228	114	12,1
Benzo(b)-fluoranthen	45,2	252	126	14,0
Benzo(k)-fluoranthen	45,4	252	126	14,3
Benzo(a)pyren	46,8	252	126	14,1
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	52,2	276	138	11,6
Dibenzo(a,h)-anthracen	52,3	278	139	13,3
Benzo(g,h,i)-perylen	53,5	276	138	18,0

3.1.2 Geräte und Chemikalien

GC-MS

Der zur Bestimmung der PAK eingesetzte Gaschromatograph ist ein HP 5890 Serie II (Fa. Agilent), das Massenspektrometer ein HP 5989 B (Fa. Agilent). Die verwendete Säule ist unpolar vom Typ HP-5MS (60m x 0,25mm x 0,25µm; Fa. Agilent). Als Trägergas wurde Helium (Reinheit 5.0) verwendet, der Fluss betrug 1 ml/min.

Das Temperaturprogramm war wie folgt: 1 min bei 90 °C; 90 °C bis 125 °C mit 25 °C/min; 1 min bei 125 °C; 125 °C bis 310 °C mit 4 °C/min; 10 min bei 310 °C. Die Injektortemperatur betrug 280 °C und die Detektortemperatur 300 °C. Jeweils 2 µl Probe wurden zur Analyse eingespritzt.

Standardsubstanzen

Als Standard wurde der PAK-Mix 9 der Firma Dr. Ehrenstorfer verwendet. Dabei handelte es sich um eine Lösung der 16 EPA-PAK in Cyclohexan (100 mg/l). Der Standard für 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin wurde ebenfalls von der Firma Dr. Ehrenstorfer bezogen. Dabei handelte es sich um eine Lösung der Substanzen in Cyclohexan (10 mg/l).

Als Interner Standard wurde eine Lösung deuterierter EPA-PAK verwendet, die auch bei der Firma Dr. Ehrenstorfer bezogen wurde. Die deuterierten PAK waren in einer Konzentration von 10 mg/l in Cyclohexan gelöst.

Lösemittel

Die verwendeten Lösemittel wurden von der Fa. Merck bezogen und waren p.a.-Qualität.

Tab. 3.2 Übersicht über die Retentionszeiten sowie die Massenspuren der ISTD.

	Retentionszeit [min]	Massenspur für ISTD [m/z]	Massenspur zur Absicherung [m/z]
Naphthalin-d₈	9,15	136	68
Acenaphthylen-d₈	15,33	160	80
Acenaphthen-d₁₀	16,14	164	82
Fluoren-d₁₀	18,73	176	88
Phenanthren-d₁₀	23,96	188	94
Anthracen-d₁₀	24,23	188	94
Fluoranthren-d₁₀	30,84	212	106
Pyren-d₁₀	32,08	212	106
Benzo(a)- anthracen-d₁₂	39,14	240	120
Chrysen-d₁₂	39,36	240	120
Benzo(b)- fluoranthren-d₁₂	45,10	264	132
Benzo(k)- fluoranthren-d₁₂	45,26	264	132
Benzo(a)pyren-d₁₂	46,69	264	132
Indeno(1,2,3-c,d)- pyren-d₁₂	52,05	288	144
Dibenzo(a,h)- anthracen-d₁₂	52,17	290	145
Benzo(g,h,i)- perylen-d₁₂	53,32	288	144

3.1.3 Kenndaten der Methode

Bestimmungsgrenze nach DIN 32645

Die Bestimmungsgrenzen der 16 EPA-PAK sowie von 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin wurden für den Konzentrationsbereich 5-100 µg/l nach DIN 32645 bestimmt ($\alpha=0,05$; $n=3$). Die Bestimmungsgrenzen lagen zwischen 6,6 µg/l für Pyren und 12,3 µg/l für Dibenz(a,h)anthracen. Die Bestimmungsgrenzen aller 18 Analyten sind mit weiteren Kenndaten der Kalibrierung in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Kalibrierung und linearer Bereich

Im Rahmen der Validierung des Analyseverfahrens wurden Kalibrationsreihen im Konzentrationsbereich 0,1 mg/l bis 2 mg/l gemessen. Die Kalibriergeraden verlaufen für die 16 EPA-PAK und auch für 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin linear bis 2 mg/l ($r^2 > 0,99$). Tabelle 3.4 gibt die Kenndaten der Kalibrierung wieder.

Im Rahmen der Validierung des Analyseverfahrens wurden für die 16 EPA-PAK zusätzlich Kalibrierreihen mit sieben Konzentrationsniveaus über einen Arbeitsbereich von 0,2 mg/l bis 30 mg/l gemessen. Die Kalibriergeraden verlaufen für 11 der 16 EPA-PAK linear bis 30 mg/l ($r^2 > 0,99$). Für Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren sowie Benzo(g,h,i)perylen ist die Linearität der Ausgleichsgeraden mit $r^2 > 0,99$ bis zu einer Konzentration von 20 mg/l gegeben. Diese zuletzt genannten Substanzen weisen unter den gewählten Detektionsbedingungen eine hohe Response auf (Steigung der Ausgleichsgeraden $b > 1,84$), was bei höheren Konzentrationen dazu führt, dass das Messsignal keine Linearität zur Konzentration mehr zeigt. Als Grund hierfür kommen Quencheffekte aber auch Geräteinflüsse in Frage.

Tabelle 3.5 gibt die Kenndaten dieser Kalibrierung wieder. Für 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin ließ sich ein erweiterter linearer Arbeitsbereich bis 9 mg/l verifizieren. Bei der Festlegung des Arbeitsbereiches ist zusätzlich zur Linearität sicherzustellen, dass die höchste zu messende Konzentration noch innerhalb des kalibrierten Messbereiches liegt. Extrakte von Proben, die höhere Konzentrationen an PAK enthalten, müssen entsprechend verdünnt werden.

Tab. 3.3 Kenndaten der Kalibration im Konzentrationsbereich 0,005-0,1 mg/l.

	Bestimmungs- grenze [$\mu\text{g/l}$]	Ordinaten- abschnitt a	Steigung der Ausgleichs- geraden b	Regressions- koeffizient r^2
Naphthalin	9,0	-0,0005	0,939	0,998
2-Methyl- naphthalin	11,4	0,0009	0,444	0,999
1-Methyl- naphthalin	11,7	0,0001	0,480	0,997
Acenaphthylen	7,5	0,0012	0,927	0,998
Acenaphthen	9,6	0,0011	1,024	0,997
Fluoren	10,8	0,0008	1,113	0,997
Phenanthren	8,7	0,0000	1,081	0,998
Anthracen	11,4	0,0007	1,096	0,996
Fluoranthen	11,1	0,0004	1,050	0,996
Pyren	6,6	0,0002	1,030	0,999
Benzo(a)- anthracen	10,5	0,0021	1,165	0,997
Chrysen	7,5	0,0013	1,060	0,998
Benzo(b)- fluoranthen	10,5	0,0007	1,186	0,997
Benzo(k)- fluoranthen	8,7	0,0008	1,172	0,998
Benzo(a)pyren	6,9	0,0016	1,178	0,998
Indeno(1,2,3- c,d)pyren	10,8	0,0054	0,921	0,997
Dibenzo(a,h)- anthracen	12,3	0,0014	1,217	0,996
Benzo(g,h,i)- perylen	8,4	0,0040	1,003	0,998

Tab. 3.4 Kenndaten der Kalibration im Konzentrationsbereich 0,1-2 mg/l.

	linearer Bereich [mg/l]	Ordinaten-Abschnitt a	Steigung der Ausgleichsgerade b	Regressionskoeffizient r^2
Naphthalin	0,1 - 2	0,046	0,824	0,999
2-Methylnaphthalin	0,1 - 2	-0,036	0,611	0,998
1-Methylnaphthalin	0,1 - 2	-0,036	0,679	0,999
Acenaphthylen	0,1 - 2	0,004	1,161	0,999
Acenaphthen	0,1 - 2	-0,006	1,080	0,999
Fluoren	0,1 - 2	-0,015	1,111	0,999
Phenanthren	0,1 - 2	-0,001	1,075	0,999
Anthracen	0,1 - 2	-0,013	1,154	0,999
Fluoranthren	0,1 - 2	-0,041	1,314	0,999
Pyren	0,1 - 2	-0,043	1,332	0,999
Benzo(a)anthracen	0,1 - 2	-0,121	1,737	0,996
Chrysen	0,1 - 2	-0,027	1,109	0,999
Benzo(b)fluoranthren	0,1 - 2	-0,080	1,847	0,998
Benzo(k)fluoranthren	0,1 - 2	-0,103	1,580	0,998
Benzo(a)pyren	0,1 - 2	-0,183	1,904	0,994
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,1 - 2	-0,117	1,585	0,992
Dibenzo(a,h)anthracen	0,1 - 2	-0,1699	1,757	0,992
Benzo(g,h,i)perylen	0,1 - 2	-0,159	1,600	0,993

Tab. 3.5 Kalibrationskenndaten für die 16 EPA-PAK (Konzentrationsbereich 0,2-20 mg/l bzw. 30 mg/l).

	linearer Bereich [mg/l]	Ordinatenabschnitt a	Steigung der Ausgleichsgerade b	Regressionskoeffizient r^2
Naphthalin	0,2 - 30	0,352	0,612	0,998
Acenaphthylen	0,2 - 30	0,739	0,823	0,992
Acenaphthen	0,2 - 30	0,352	0,612	0,998
Fluoren	0,2 - 30	0,398	0,880	0,998
Phenanthren	0,2 - 30	0,529	0,768	0,997
Anthracen	0,2 - 30	0,594	0,843	0,996
Fluoranthen	0,2 - 30	0,367	1,086	0,998
Pyren	0,2 - 30	0,529	1,046	0,997
Benzo(a)-anthracen	0,2 - 20	0,008	1,844	0,999
Chrysen	0,2 - 30	0,328	0,910	0,995
Benzo(b)-fluoranthen	0,2 - 20	-0,125	2,055	0,999
Benzo(k)-fluoranthen	0,2 - 30	0,105	1,470	1,000
Benzo(a)pyren	0,2 - 20	-0,611	2,516	0,999
Indeno(1,2,3-c,d)-pyren	0,2 - 20	-1,239	2,475	0,998
Dibenzo(a,h)-anthracen	0,2 - 30	-0,633	2,220	0,997
Benzo(g,h,i)-perylen	0,2 - 20	-0,390	1,989	0,999

Präzision

Die Präzision in Serie wurde für alle 16 EPA-PAK sowie für 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin bestimmt. Dazu wurden Lösungen, die 1 mg/l PAK sowie 1 mg/l deuterierte PAK enthielten, an einem Tag zehnmal hintereinander vermessen. Für die Präzision von Tag zu Tag wurden die 1 mg/l PAK-Lösungen an acht aufeinanderfolgenden Tagen gemessen. Die Präzision von Tag zu Tag ist nur für die 12 im Kreosot enthaltenen PAK angegeben. In Tabelle 3.6 und 3.7 sind als Präzisionsdaten Mittelwert und Standardabweichungen der Messreihen angegeben.

Die Präzision in Serie zeigt sehr gute Standardabweichungen, die für fast alle PAK unter 5 % liegen. Auch bei der Präzision von Tag zu Tag werden für die im Kreosot

enthaltenen PAK gute Standardabweichungen mit einem Maximalwert von 6,1 % erhalten. Diese Präzisionsdaten zeigen, dass die Analysenmethode stabil läuft und vergleichbare Werte liefert.

Tab. 3.6 Präzision in Serie, 1 mg/l PAK, (n=10).

	Mittelwert der Responsefaktoren	Standardabweichung	Standardabweichung [%]
Naphthalin	0,930	0,015	1,61
2-Methylnaphthalin	0,504	0,019	3,94
1-Methylnaphthalin	0,504	0,011	2,08
Acenaphthylen	1,347	0,069	5,16
Acenaphthen	1,445	0,024	1,67
Fluoren	1,423	0,020	1,40
Phenanthren	1,351	0,019	1,44
Anthracen	1,502	0,026	1,72
Fluoranthen	1,567	0,024	1,53
Pyren	1,586	0,019	1,22
Benzo(a)anthracen	2,013	0,037	1,86
Chrysen	1,610	0,039	2,40
Benzo(b)-fluoranthen	1,851	0,037	1,97
Benzo(k)-fluoranthen	2,042	0,077	3,77
Benzo(a)pyren	1,819	0,034	1,90
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	1,915	0,067	3,50
Dibenzo(a,h)-anthracen	1,903	0,060	3,15
Benzo(g,h,i)perylene	2,052	0,034	1,68

Tab. 3.7 Präzision von Tag zu Tag für die im Kreosot enthaltenen PAK; 1 mg/l PAK; (n=8).

	Mittelwert der Responsefaktoren	Standard-abweichung	Standard-abweichung [%]
Naphthalin	0,975	0,040	4,06
2-Methylnaphthalin	0,497	0,017	3,46
1-Methylnaphthalin	0,501	0,016	3,09
Acenaphthylen	1,315	0,074	5,65
Acenaphthen	1,328	0,034	2,58
Fluoren	1,361	0,061	4,52
Phenanthren	1,244	0,050	4,05
Anthracen	1,366	0,052	3,80
Fluoranthren	1,365	0,084	6,13
Pyren	1,376	0,073	5,33
Benzo(a)anthracen	1,967	0,121	6,14
Chrysen	1,265	0,039	3,12

3.2 Validierung des Probenahmeverfahrens

3.2.1 Methode und Anwendungsbereich

Zur Erfassung der dermalen PAK-Belastung bei der Imprägnierung von Hölzern mit Kreosot sollten Ganzkörperoveralls aus Polyethylenmaterial (Tyvek®) sowie Schutzhandschuhe aus Rindsspaltleder verwendet werden.

Eine Aussage über ein geeignetes Extraktionsverfahren und die Wiederfindungsraten einzelner PAK wurde durch Dotierung der Sammlermaterialien mit Kreosot und sich anschließende Extraktion erhalten. Eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren mit internem Standard wurde nicht weiter verfolgt.

3.2.2 Materialien

Kreosot

Kreosot stellt ein komplexes Gemisch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Teersäuren und Teerbasen dar. Für die durchgeführten Versuche wurde ein Teeröl vom

Typ WEI B verwendet. Die GC-Analysen zeigten, dass keine höhermolekularen PAK (> 228 g/mol) in dem verwendeten Kreosot vorlagen. Es ist anzunehmen, dass der Hersteller aufgrund der gesetzlichen Vorgaben zum Benzo[a]pyren, die Fraktion der höhermolekularen PAK abgetrennt hat.

Im Kreosot nachweisen ließen sich Naphthalin, 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)anthracen und Chrysen. Die Gehalte dieser zwölf PAK entsprechen einem Masseanteil von etwa 50 % des gesamten Kreosots, wobei Naphthalin einen Anteil von 0,47 % hat, Acenaphthylen von 0,03 %, Acenaphthen von 7,80 %, Fluoren von 6,30 %, Phenanthren 17,8 %, Anthracen von 1,01 %, Fluoranthren von 6,14 %, Pyren von 3,33 %, Benzo(a)anthracen von 0,12 % und Chrysen von 0,08 %. 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin liegen mit einem Masseanteil von 2,53 % und 4,77 % im verwendeten Teeröl vor.

Probensammler

Das für die Validierung verwendete Probensammlermaterial war Polyethylenmaterial aus Tyvekfüßlingen sowie Leder der Schutzhandschuhe, die in den Betrieben zum Einsatz kamen. Bei den Schutzhandschuhen handelte es sich um Handschuhe aus reinem Rindspaltleder ohne Baumwollapplikationen oder Baumwollinnenfutter.

3.2.3 Allgemeines zur Versuchsdurchführung

Dotierung

Tyvekfüßlinge und Lederhandschuhe wurden in 5x5 cm große Stücke geschnitten und gewogen. Kreosot vom Typ WEI B wurde auf die Außenseite des Probensammlermaterials aufgebracht und die exakte aufgebrachte Kreosotmenge durch Wägen bestimmt.

Sättigung und Substanzdurchbruch

Tyvek und Spaltleder als Probenahmematerial wurden hinsichtlich Sättigung bzw. Substanzdurchbruch verglichen. Beim Tyvekmaterial kam es aufgrund der geringeren Materialdicke eher zu Sättigung und Substanzdurchbruch. So war eine Sättigung des Materials mit Kreosot bei etwa 20 mg/cm² erreicht, beim Spaltleder erst bei etwa 50 mg/cm².

Extraktion

Die Materialstücke wurden entweder in dicht schließenden Glasgefäßen im Ultraschallbad oder in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die Extraktionen im Ultraschallbad wurden mit zweimal 25 ml Extraktionsmittel durchgeführt, wobei die Extraktionsdauer jeweils 30 min betrug und die Temperatur des Ultraschallbades zwischen 25 und 32 °C konstant gehalten wurde. Die Extrakte der ersten und zweiten Extraktion wurden getrennt aufgearbeitet und analysiert.

Bei der Soxhlet-Extraktion wurden 150 ml Lösemittel im Kolben vorgelegt. Der Soxhlet-Aufsatz fasste ein Volumen von 70 ml. Extraktproben wurden nach zwei, fünf und zehn Extraktionszyklen genommen, aufgearbeitet und analysiert.

Extraktaufreinigung

Bei der Extraktion von kreosotdotiertem Leder kam es zu Materialabrieb, der sich als leichte Trübung des Extraktionsmittels äußerte. Da sich diese feinsten Materialpartikel nur teilweise abzentrifugieren ließen, wurden die Kreosotextrakte einer Festphasenextraktion unterzogen. Dazu wurden 4 ml Extrakt über eine mit 400 mg aktiviertem Silikagel gefüllte Festphasensäule gegeben. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu sichern wurden sowohl Leder- als auch Tyvekextrakte über SPE aufgereinigt. Die so aufgereinigten Extrakte wurden gegebenenfalls verdünnt und vor der GC-MS-Messung mit internem Standard versetzt.

Massebilanz des Tyvek- und Ledermaterials

Das Tyvek- bzw. Ledermaterial wurde im Anschluss an die Extraktion unter dem Abzug bei Raumtemperatur trocknen gelassen (ca. 1 h) und ausgewogen. Die Differenz im Materialgewicht betrug bei den 25 cm² großen Tyvekstücken durchschnittlich $\pm 0,025$ mg. Beim Leder kam es während der Extraktion zu Materialabrieb. Der durch Trübung der Extrakte deutlich erkennbare Materialverlust betrug für die 25 cm² großen Lederstücke durchschnittlich 289 mg.

Auswertung der Chromatogramme und Bestimmung der Wiederfindungsrate

Die Berechnung der Analytkonzentrationen in den Proben erfolgte auf Basis der Kalibriergeraden. Die ermittelte Peakfläche des jeweiligen Analyten wurde durch die Peakfläche des internen Standards dividiert. Mit dem so erhaltenen Quotienten ließ sich über die Kalibrierfunktion die zugehörige Konzentration des Analyten errechnen. Parallel zu jeder Versuchsreihe wurden nichtdotierte Probesammlermaterialien zur Erfassung von Blindwerten mitgeführt. Lösemittel, Chemikalien, Tyvek und Leder waren frei von den untersuchten PAK.

Die im Folgenden angegebenen Wiederfindungsraten beziehen sich auf die zwölf im Kreosot vorliegenden PAK. Der nominale Anteil dieser zwölf PAK wurde gleich 100 % gesetzt.

3.2.4 Versuchsreihen zur Extraktion

Extraktionsmittel

In Vorversuchen zur Extraktion wurden verschiedene in der Literatur beschriebene Lösemittel bzw. Lösemittelgemische getestet. Insgesamt wurden vier unterschiedliche Lösemittel bzw. Lösemittelgemische miteinander verglichen. Diese waren Dichlormethan, Hexan/Dichlormethan (V:V; 50:50), Acetonitril/Dichlormethan (V:V; 90:10) und Toluol.

In den Vorversuchen wurde Tyvekmaterial (5x5 cm) mit 100 µl Kreosot dotiert und anschließend zweimal mit je 10 ml des jeweiligen Lösemittels extrahiert. Aufgrund der geringen Lösemittelvolumina lagen die Wiederfindungsraten über beide Extraktionsschritte bei diesen Vorversuchen deutlich unter 80 % und betrugen für Dichlormethan $71,02 \pm 0,81$ %, für Toluol $69,02 \pm 1,62$ %, für Acetonitril/Dichlormethan (V:V; 90:10) $64,67 \pm 2,00$ % und für Hexan/Dichlormethan (V:V; 50:50) $68,46 \pm 7,11$ %. Toluol erwies sich als Lösemittel für die Soxhlet-Extraktion als ungeeignet, da sich das Tyvekmaterial im heißen Toluol auflöste. Acetonitril/Dichlormethan (V:V; 90:10) wurde als Extraktionsmittel wegen der schlechten mittleren Wiederfindungsrate nicht weiter untersucht.

Extraktionsart

In den sich anschließenden Versuchsreihen wurden Dichlormethan bzw. Hexan/Dichlormethan (V:V; 50:50) als Extraktionsmittel in beiden Extraktionsverfahren getestet. Die Ergebnisse von drei unabhängigen Versuchsreihen mit kreosotdotiertem Tyvek bzw. Leder sind in Tabelle 3.8 und graphisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Angegeben sind die mittleren Wiederfindungsraten nach zwei Extraktionsschritten im Ultraschallbad bzw. nach fünf Extraktionszyklen in der Soxhlet-Apparatur (s. Abschnitt 3.2.3). Auch wenn statistisch signifikante Aussagen bei nur drei Wiederholungsmessungen nicht möglich waren, ließen die mittleren Wiederfindungsraten durchaus Tendenzen erkennen.

Tab. 3.8 PAK-Wiederfindungsraten nach Extraktion kreosotdotierten Tyvek- und Ledermaterials. Vergleich von Ultraschall- und Soxhlet-Extraktion als Extraktionsart sowie von Dichlormethan und Hexan/Dichlormethan (50:50) als Extraktionsmittel.

Extraktionsart	Material	Extraktionsmittel	PAK-Wiederfindungsrate MW \pm SD [%]
Ultraschall	Tyvek	Dichlormethan	$95,7 \pm 10,5$
		Hexan/Dichlormethan	$90,0 \pm 7,38$
	Leder	Dichlormethan	$87,9 \pm 9,87$
		Hexan/Dichlormethan	$89,5 \pm 6,24$
Soxhlet	Tyvek	Dichlormethan	$74,1 \pm 2,87$
		Hexan/Dichlormethan	$73,2 \pm 7,13$
	Leder	Dichlormethan	$72,8 \pm 5,80$
		Hexan/Dichlormethan	$66,6 \pm 7,18$

Die Ultraschallextraktion lieferte tendenziell bessere Wiederfindungsraten als die Soxhlet-Extraktion. Die Verwendung von Dichlormethan führte zu tendenziell besseren Wiederfindungsraten als die Verwendung von Hexan/Dichlormethan. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Entscheidung für Dichlormethan als Extraktionsmittel und für die Ultraschallextraktion als Extraktionsart gefällt.

Die besseren Wiederfindungsraten nach Ultraschallextraktion lassen sich wahrscheinlich auf den zusätzlichen Energieeintrag durch die Ultraschalleinwirkung zurückführen sowie auf den längeren ganzflächigen Kontakt mit dem Lösemittel. Die Ultraschallmethode bietet zudem den Vorteil, dass für die Extraktion weniger Lösemittel verbraucht wird und mehrere Extraktionen parallel laufen können.

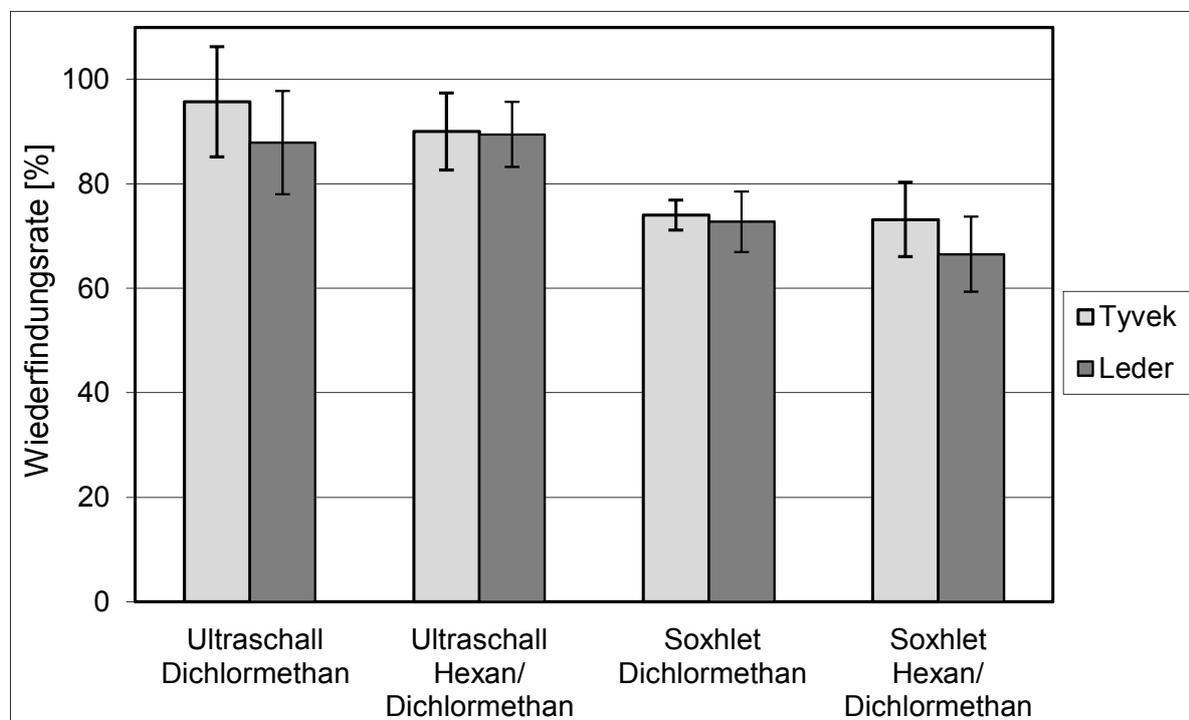


Abb. 3.3 Wiederfindungsraten nach Extraktion kreosotdotierten Tyvek- und Ledermaterials. Vergleich von Ultraschall- und Soxhlet-Extraktion als Extraktionsart sowie von Dichlormethan und Hexan/Dichlormethan (50:50) als Extraktionsmittel.

3.2.5 Versuchsreihen zur Beladung des Probensammlermaterials

In dieser Versuchsreihe wurde die Auswirkung von unterschiedlichen Kreosotmengen je cm² Probensammlermaterial auf die Wiederfindungsrate untersucht. Konkret wurden 5x5 cm Tyvek- und Lederstücke mit 5 mg, 50 mg, 100 mg sowie 500 mg Kreosot dotiert und anschließend mit Dichlormethan im Ultraschallbad extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 und in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Wiederfindungsraten über beide Extraktionsschritte lagen für die getesteten Konzentrationsbereich zwischen $86,20 \pm 2,85 \%$ und $95,41 \pm 0,76 \%$ (Tyvekmaterial) bzw. zwischen $87,54 \pm 0,95 \%$ und $92,81 \pm 4,02 \%$ (Leder). Die Unterschiede in den Wiederfindungsraten waren statistisch nicht signifikant (one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test).

Tab. 3.9 PAK-Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der dotierten Kreosotmenge.

Material	aufgebrachte Kreosotmenge [mg/cm ²]	PAK-Wiederfindungsrate MW ± SD [%]		
		1. Extraktion	2. Extraktion	Gesamt
Tyvek	0,2	97,0 ± 4,1	1,4 ± 0,1	98,4 ± 4,2
	2	93,5 ± 0,6	1,9 ± 0,5	95,4 ± 0,8
	4	90,6 ± 0,7	2,2 ± 1,4	92,8 ± 2,1
	20	85,0 ± 2,9	1,2 ± 0,1	86,2 ± 2,9
Leder	0,2	90,1 ± 4,1	5,5 ± 1,1	95,6 ± 3,6
	2	82,7 ± 1,3	4,8 ± 0,3	87,5 ± 1,0
	4	85,3 ± 4,4	4,4 ± 0,2	89,7 ± 4,5
	20	87,9 ± 3,8	4,9 ± 0,7	92,8 ± 4,0

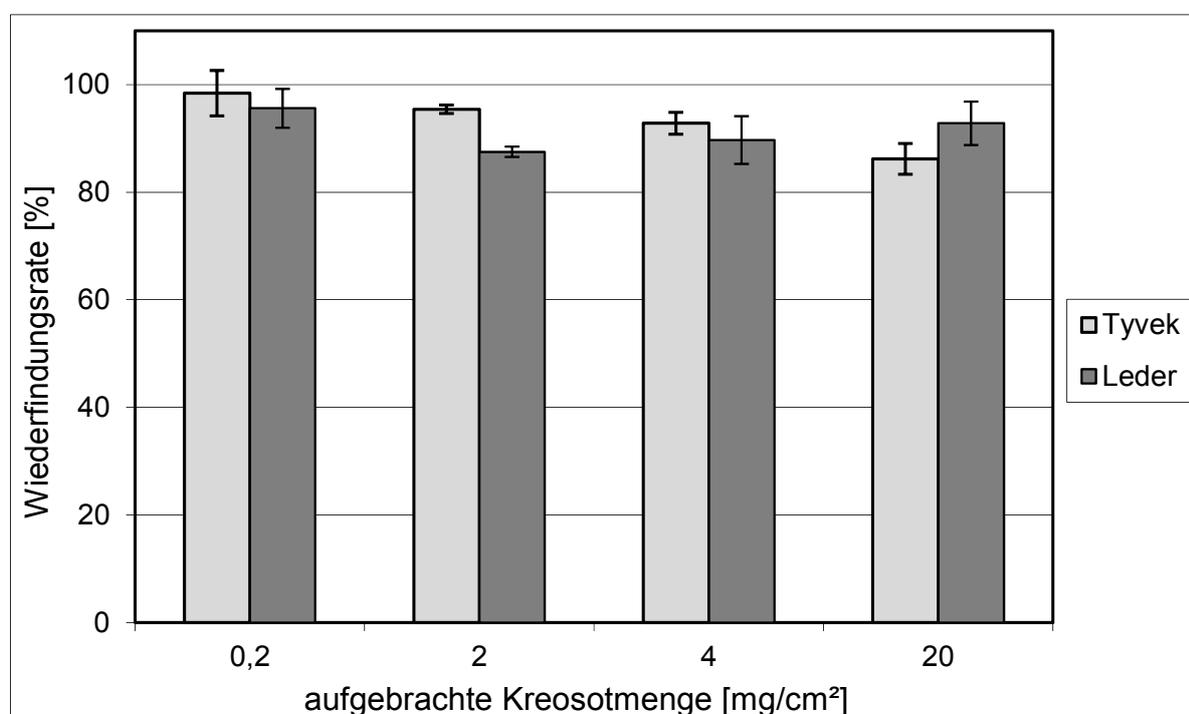


Abb. 3.4 PAK-Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der dotierten Kreosotmenge.

3.2.6 Versuchsreihen zur Lagerung dotierten Probensammlermaterials

Tyvek- und Lederstücke (5x5) wurden mit je 100 mg (4 mg/cm²) Kreosot dotiert und vor Licht geschützt für 0 d, 7 d, 14 d sowie 28 d bei 4 °C bzw. -20 °C gelagert. Nach der Lagerung wurde das Kreosot aus dem Probensammlermaterial extrahiert und die PAK wurden quantifiziert. Es fanden sich keine signifikanten Unterschiede in den PAK-Wiederfindungsraten (Abbildungen 3.5 und 3.6; Tabellen 3.10 und 3.11). Mit Kreosot belastete Proben können ohne PAK-Verluste für bis zu 28 d bei 4 °C oder -20 °C gelagert werden.

Tab. 3.10 PAK-Wiederfindungsraten nach Lagerung dotierten Probensammler-materials bei 4 °C; Kreosotdotierung (4 mg/cm²).

Material	Lagerungs-dauer [d]	PAK-Wiederfindungsrate MW ± SD [%]		
		1. Extraktion	2. Extraktion	gesamt
Tyvek	0	90,6 ± 0,7	2,2 ± 1,4	92,8 ± 2,1
	7	91,0 ± 1,0	1,6 ± 0,6	92,6 ± 1,2
	14	92,0 ± 3,2	1,4 ± 0,6	93,4 ± 3,6
	28	89,2 ± 2,5	0,9 ± 0,1	89,9 ± 2,3
Leder	0	85,3 ± 4,4	4,4 ± 0,2	89,7 ± 4,5
	7	83,5 ± 5,4	4,3 ± 0,3	87,8 ± 5,2
	14	82,1 ± 4,2	6,2 ± 0,7	88,2 ± 3,5
	28	84,5 ± 1,2	3,5 ± 0,1	88,0 ± 1,3

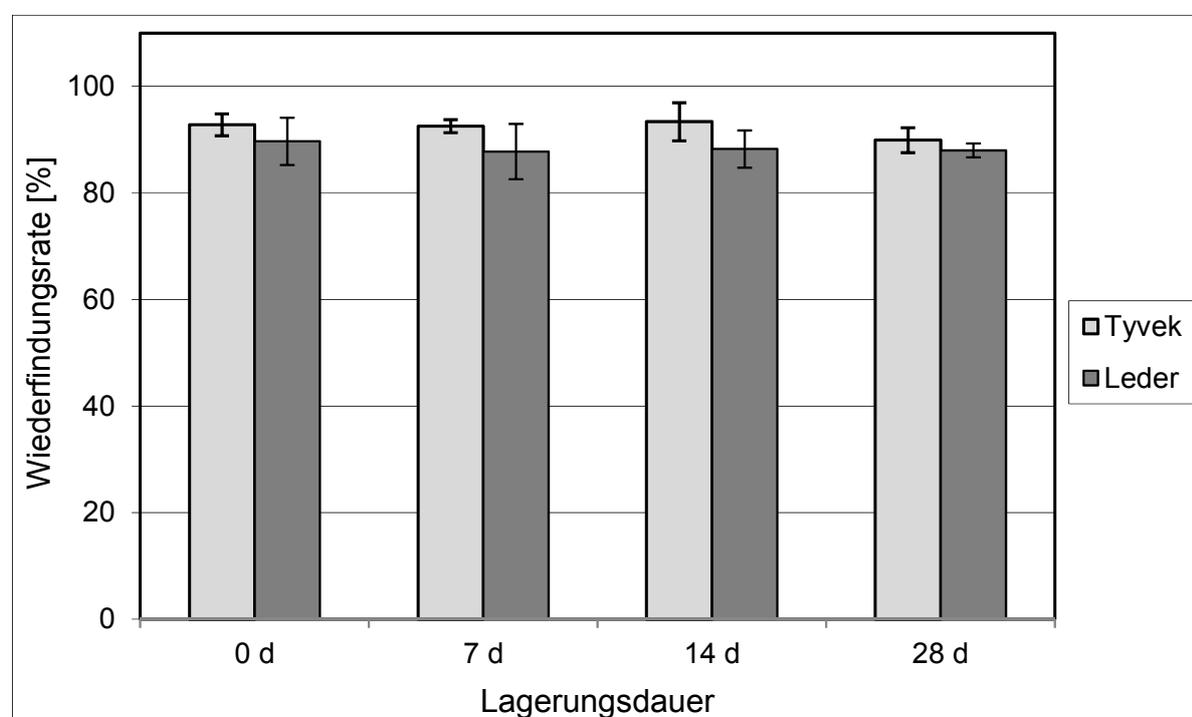


Abb. 3.5 PAK-Wiederfindungsraten nach Lagerung dotierten Probensammler-materials bei 4 °C; Kreosotdotierung (4 mg/cm²).

Tab. 3.11 PAK-Wiederfindungsraten nach Lagerung dotierten Probensammler-materials bei -20 °C; Kreosotdotierung (4 mg/cm²).

Material	Lagerungs-dauer [d]	PAK-Wiederfindungsrate MW ± SD [%]		
		1. Extraktion	2. Extraktion	gesamt
Tyvek	0	90,6 ± 0,7	2,2 ± 1,4	92,8 ± 2,1
	7	90,1 ± 6,1	1,5 ± 0,3	91,9 ± 6,2
	14	92,4 ± 4,5	1,44 ± 0,1	93,8 ± 4,5
	28	86,0 ± 0,9	1,1 ± 0,0	87,1 ± 0,9
Leder	0	85,3 ± 4,4	4,4 ± 0,2	89,7 ± 4,5
	7	85,1 ± 3,3	6,3 ± 0,5	91,4 ± 3,6
	14	90,4 ± 2,5	4,4 ± 0,9	94,8 ± 1,8
	28	89,5 ± 0,1	7,3 ± 0,9	96,7 ± 0,9

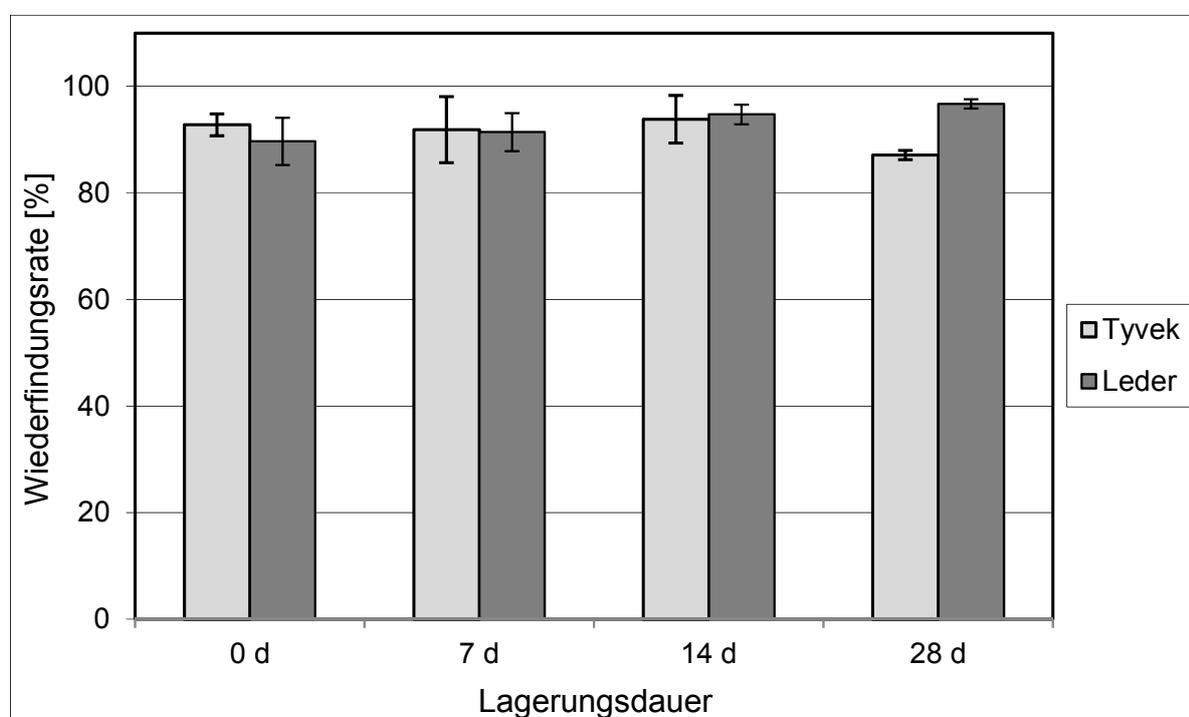


Abb. 3.6 PAK-Wiederfindungsraten nach Lagerung dotierten Probensammler-materials bei -20 °C; Kreosotdotierung (4 mg/cm²).

3.2.7 Versuchsreihen zu unterschiedlichen Expositionssituationen

In diesen Versuchsreihen wurde die dermale Kreosotbelastung durch Wischen über kreosotbehandeltes Material bzw. durch Anfassen von kreosotbehandelten Oberflächen nachgestellt. Zum einen wurden die Analyten durch Wischen der Probensammlerstücke über eine kreosotgesättigte Fläche aufgebracht, zum anderen durch Aufdrücken der Materialstücke auf ebendiese Fläche.

Die angewendeten Drücke entsprechen einer Masse von 22 g (Wischbewegung), 227 g (Druck 1), 407 g (Druck 2) sowie 1344 g (Druck 3), die auf eine Fläche von 25 cm² wirkt. Auf die Fläche der Handinnenseite umgerechnet (130 cm² = ausgemessene Handinnenfläche eines Probensammlerhandschuhs) müsste man eine Anzeige von 100g, 1000g, 4000g oder 7000g durch Druck mit einer Hand auf einer Waage erzeugen. Eine Übersicht über die Versuchsparameter ist in Tabelle 3.12 und 3.13 gegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.14 und Abbildung 3.7 zusammengefasst.

Tab. 3.12 Unterschiedliche Art der Kreosotaufbringung auf Tyvekmaterial: Versuchsparameter.

Aufbringung des Kreosots	angewendeter Druck [Pa]	Dauer der Aufbringung [s]	mittlere aufgebrauchte Kreosotmenge [mg/cm ²] (n=3)	Standardabweichung [mg/cm ²] (n=3)
Wischen	84	4	3,27	0,81
Druck 1	847	15	8,56	0,66
Druck 2	1518	15	7,87	1,13
Druck 3	5005	15	7,45	0,71

Tab. 3.13 Unterschiedliche Art der Kreosotaufbringung auf Ledermaterial: Versuchsparameter.

Aufbringung des Kreosots	angewendeter Druck [Pa]	Dauer der Aufbringung [s]	mittlere aufgebrauchte Kreosotmenge [mg/cm ²] (n=3)	Standardabweichung [mg/cm ²] (n=3)
Wischen	84	4	3,12	1,66
Druck 1	847	15	5,47	0,61
Druck 2	1518	15	6,04	0,36
Druck 3	5005	15	6,43	1,67

Die Tabellen 3.12 und 3.13 zeigen, dass beim Wischen tendenziell weniger Teeröl von einer kreosotgetränkten Oberfläche auf das Probensammlermaterial übertragen wird als bei höheren Drücken. Die Tatsache, dass Tyvekmaterial tendenziell mehr Kreosot aufnimmt, lässt sich durch die glattere Materialoberfläche und somit größere direkte Kontaktfläche erklären. Die Ergebnisse zur Wiederfindung in Tabelle 3.14 und Abbildung 3.7 zeigen, dass das verwendete Extraktionsverfahren unabhängig von der Expositionssituation in der Lage ist, die aufgebrauchten PAK-Mengen nahezu quantitativ zu extrahieren.

In Zusammenhang mit diesen Versuchsreihen lässt sich festhalten, dass die Größe einer kreosotkontaminierten Fläche keinen Rückschluss auf die Höhe der Kreosotbelastung zulässt. So ist bei tropfenweiser Aufbringung von 100 µl Teeröl eine Fläche von ca. 8-10 cm² beladen, bei flächiger Aufbringung ähnlicher Mengen durch Wischen oder Druck eine Fläche von ca. 25 cm².

Tab. 3.14 PAK-Wiederfindungsraten in Abhängigkeit vom Druck, mit dem das Kreosot aufgebracht wurde.

Material	Druck [Pa]	PAK-Wiederfindungsrate MW ± SD [%]		
		1. Extraktion	2. Extraktion	gesamt
Tyvek	84	89,9 ± 4,1	1,2 ± 0,2	91,0 ± 4,2
	847	89,7 ± 4,7	1,2 ± 0,2	90,9 ± 4,8
	1518	95,3 ± 4,8	1,0 ± 0,2	96,2 ± 4,7
	5005	94,3 ± 2,3	1,7 ± 1,5	96,0 ± 3,3
Leder	84	93,1 ± 1,1	6,4 ± 1,8	99,5 ± 1,5
	847	82,4 ± 9,2	5,9 ± 1,3	88,3 ± 10,5
	1518	84,5 ± 6,0	5,5 ± 3,2	90,0 ± 8,6
	5005	88,3 ± 4,3	3,6 ± 0,1	91,8 ± 4,2

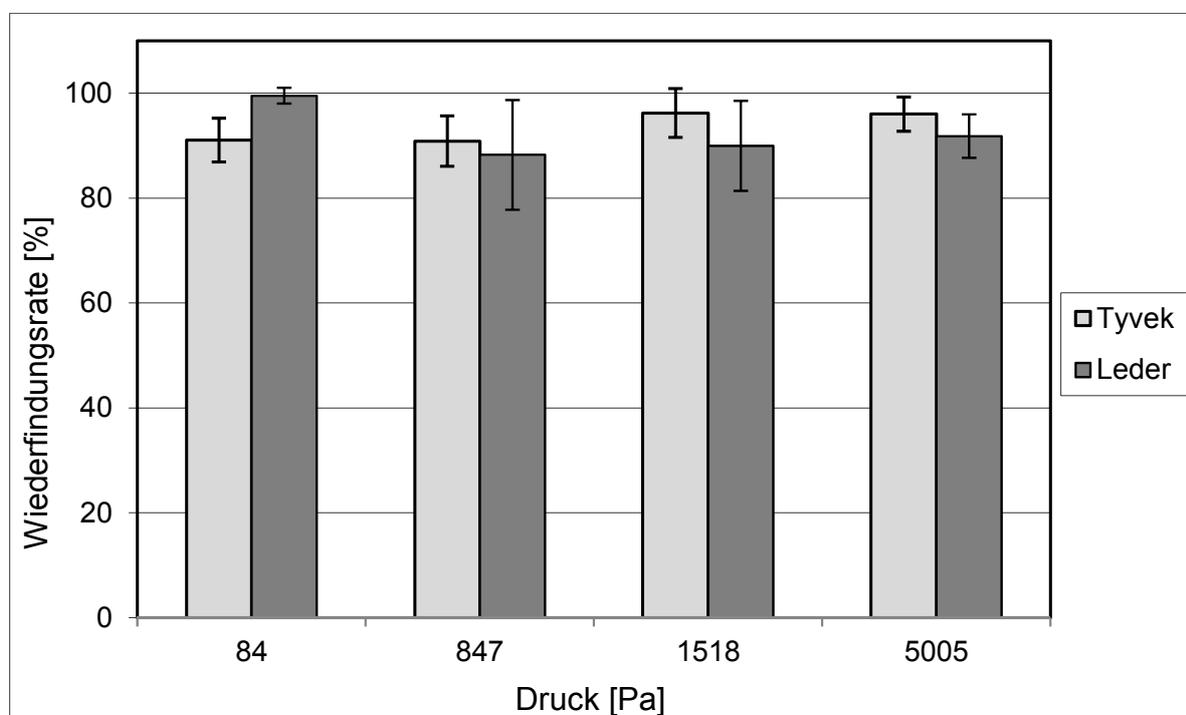


Abb. 3.7 PAK-Wiederfindungsraten in Abhängigkeit vom Druck, mit dem das Kreosot aufgebracht wurde.

3.3 Zusammenfassung zum Messverfahren

Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der PAK in den Lösemittel-extrakten der dermalen Probensammler (Tyvekoverall und Spaltlederhandschuhe) wurde unter Verwendung der GC-MS-Technik aufgebaut. Der Einsatz der kapillargaschromatographischen Trennung ermöglicht die simultane Bestimmung der 18 Analyten und der Einsatz der massenspektrometrischen Detektion eine sehr sensitive und spezifische Quantifizierung der einzelnen Verbindungen selbst in der komplexen Teeröl-

matrix. Das Verfahren wurde für die 16 EPA-PAK sowie für 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin erfolgreich erstellt und validiert. Die nach DIN 32645 ermittelten Bestimmungsgrenzen reichen von 6,6 bis 12,3 µg/l Extraktionslösung, was bei einem Standardextraktionsansatz einer Oberflächenbeladung mit den einzelnen Substanzen von 13 bis 25 ng/cm² entspricht. Darüber hinaus ist durch die Verwendung deuterierter PAK als interne Standards, eine extrem präzise und robuste Quantifizierung der Analyten möglich. Die Präzision in Serie wurde für die verschiedenen PAK mit Variationskoeffizienten im Bereich von 1,2 bis 5,2 % und die Präzision von Tag zu Tag mit Variationskoeffizienten im Bereich von 2,6 bis 6,1 % ermittelt. Der lineare Arbeitsbereich konnte für 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin bis 9 mg/l, für Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren sowie Benzo(g,h,i)perylen bis 20 mg/l und für die anderen PAK bis 30 mg/l Extraktionslösung verifiziert werden.

Die Prüfung verschiedener Extraktionsmittel und Extraktionsverfahren führte zum Ergebnis, dass die Extraktion der Analyten mit Dichlormethan im Ultraschallbad die besten Extraktionsergebnisse erzielt. Die Wiederfindungsraten wurden für sämtliche PAK-Einzelverbindungen größer als 85 % ermittelt. Im Einzelnen ergaben sich durchschnittliche Wiederfindungsraten von 89,84 ± 9,96 % für Naphthalin, von 93,76 ± 6,21 % für 1-Methylnaphthalin, von 96,99 ± 7,94 % für 2-Methylnaphthalin, von 89,39 ± 9,8 % für Acenaphthylen, von 94,25 ± 6,95 % für Acenaphthen, von 88,6 ± 6,33 % für Fluoren, von 92,78 ± 8,52 % für Phenanthren, von 87,13 ± 11,61 % für Anthracen, von 90,04 ± 10,80 % für Fluoranthren sowie von 90,60 ± 12,84 % für Pyren.

Expositionssimulationen ergaben für das Tyvekmaterial, dass ab einer Beladung von 20 mg/cm² Sättigung und Substanzdurchbruch auftraten. Beim Leder traten Sättigung und Substanzdurchbruch ab einer Beladung von 50 mg/cm² auf. Die Versuche zur Expositionssimulation ergaben auch, dass aufgebrachte Kreosotmenge und kreosotbelastete Fläche nicht miteinander korrelieren. Im Umkehrschluss lässt die Größe eines Kreosotflecks keinen Rückschluss auf die nach Extraktion analytisch erfassbaren PAK-Gehalte zu.

In weiteren Versuchsreihen zur Methodvalidierung konnte gezeigt werden, dass die dotierte Kreosotmenge (0,2 – 20 mg/cm²), die Probenlagerung bei 4 °C bzw. -20 °C sowie die Art der Exposition (tropfenweise Exposition, Exposition durch Wischenbewegung, Exposition unter Druck) keinen signifikanten Einfluss auf die PAK-Wiederfindungsraten haben. Stets liegen die Wiederfindungsraten für die 18 Analyten > 87 %.

Die Ergebnisse der Validierung zeigen, dass das entwickelte Messverfahren geeignet ist, mit Tyvek- und Ledermaterial gesammelte PAK-Belastung verlustfrei und reproduzierbar zu extrahieren und mit der entwickelten Analyseverfahren die PAK-Gehalte in den Probesammlerextrakten zuverlässig und genau zu quantifizieren.

4 Anwendung des validierten Messverfahrens in holzimprägnierenden Betrieben

4.1 Arbeitsplatzmessungen

Um die Praxistauglichkeit der entwickelten und validierten Methode zur Erfassung der potenziellen dermalen PAK-Belastung mittels Ganzkörperoveralls aus Polyethylen sowie Schutzhandschuhen aus Spaltleder zu beweisen, wurden Arbeitsplatzmessungen in vier Imprägnierbetrieben durchgeführt.

In den vier untersuchten Betrieben wurden elf unterschiedliche Arbeitsbereiche beprobt und während der Probenahme die Tätigkeiten der Beschäftigten protokolliert. Insgesamt 53 Overalls und 52 Paar Handschuhe wurden von 16 Probanden erhalten (Tabelle 4.1). Zusätzlich wurden in den Betrieben je fünf Tyvekoveralls und Lederhandschuhe als Leerwertprobensammler erhalten, die im Zusammenhang mit den jeweiligen Betrieben besprochen werden und mit „Betrieb-0“ gekennzeichnet sind. Aus Tabelle 4.1 lassen sich auch Art der Imprägnierung und Imprägniergut, verwendete Holzarten und die Klasse des verwendeten Teeröls entnehmen.

Tab. 4.1 Übersicht über die teerölimprägnierenden Betriebe, in denen die Arbeitsplatzmessungen durchgeführt wurden.

Betrieb	Imprägnierung	Imprägniergut	Holzarten	Teerölklasse	Anzahl Probanden	Anzahl Probensammler
A	Kesseldruckimprägnierung	Bahnschwellen	Buche und Eiche	WEI B/ WEI C	6	21
B	Kesseldruckimprägnierung	Pfosten	Kiefer	WEI B	1	6
C	Heiß-Kalt-Einstellung	Pfahlfüße	Kiefer	WEI C	2	8
D	Kesseldruckimprägnierung	Bahnschwellen	Buche und Eiche	WEI C	7	18 (17)

Als Probensammler zur Bestimmung der potenziellen dermalen PAK-Belastung wurden Overalls aus Polyethylen sowie Handschuhe aus Rindsspaltleder verwendet. Die Belastung der Probensammler wurde vor Ort qualitativ beschrieben, indem die Belastung einem Körperbereich zugeordnet und in Art (durch Wischen bzw. Spritzer entstanden) und Stärke (5 Klassen) klassifiziert wurde. Die Probensammler wurden in jeweils 20 Segmente (Overalls) bzw. 6 Segmente (Handschuhpaare) zerlegt (Abbildungen 4.1 und 4.2), luft- und lichtdicht in Alufolie und verschließbare PE-Beutel verpackt und in einer transportablen Kühlbox bei 4 °C gelagert. Die Proben wurden gekühlt ins Labor transportiert und bis zur Aufarbeitung in einem Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

Bei allen Overalls wurde zusätzlich zur visuell offensichtlichen Teerölexposition die Exposition visuell nicht belasteter Bereiche untersucht. Dazu wurden aus den Overalls 10x10cm große, nicht verfärbte Materialstücke aus dem Bauchbereich, dem

rechten Unterarm unten und dem rechten Oberschenkel vorn ausgeschnitten, extrahiert und analysiert. Bei sehr stark belasteten Overalls wurde gegebenenfalls auf benachbarte oder vergleichbare Körperbereiche ausgewichen.

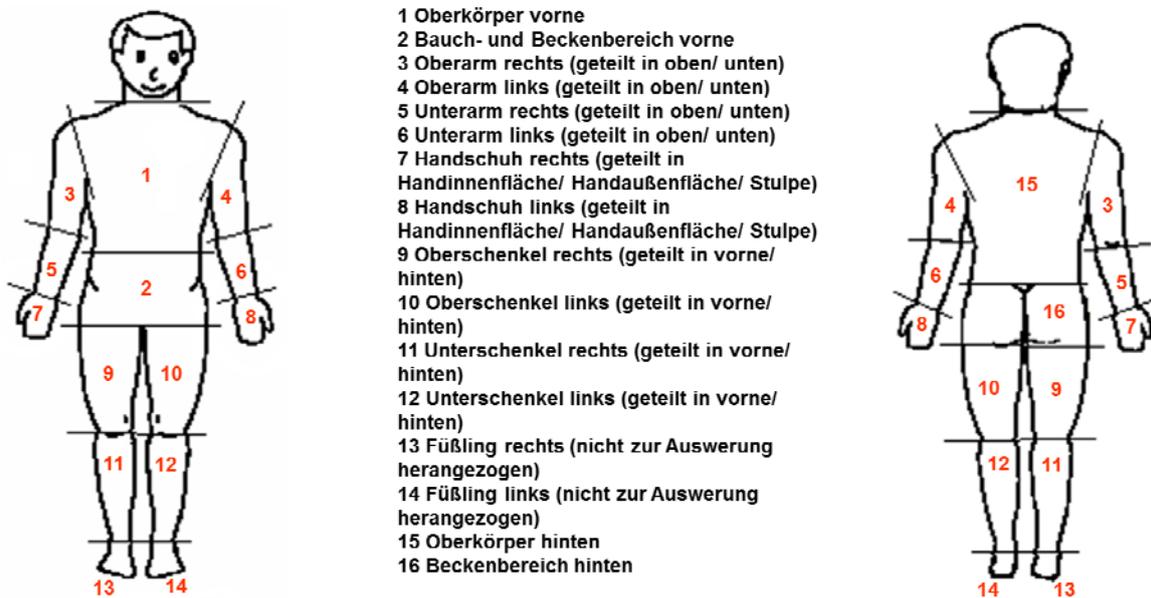


Abb. 4.1 Zuordnung der unterschiedlichen Körperbereiche.

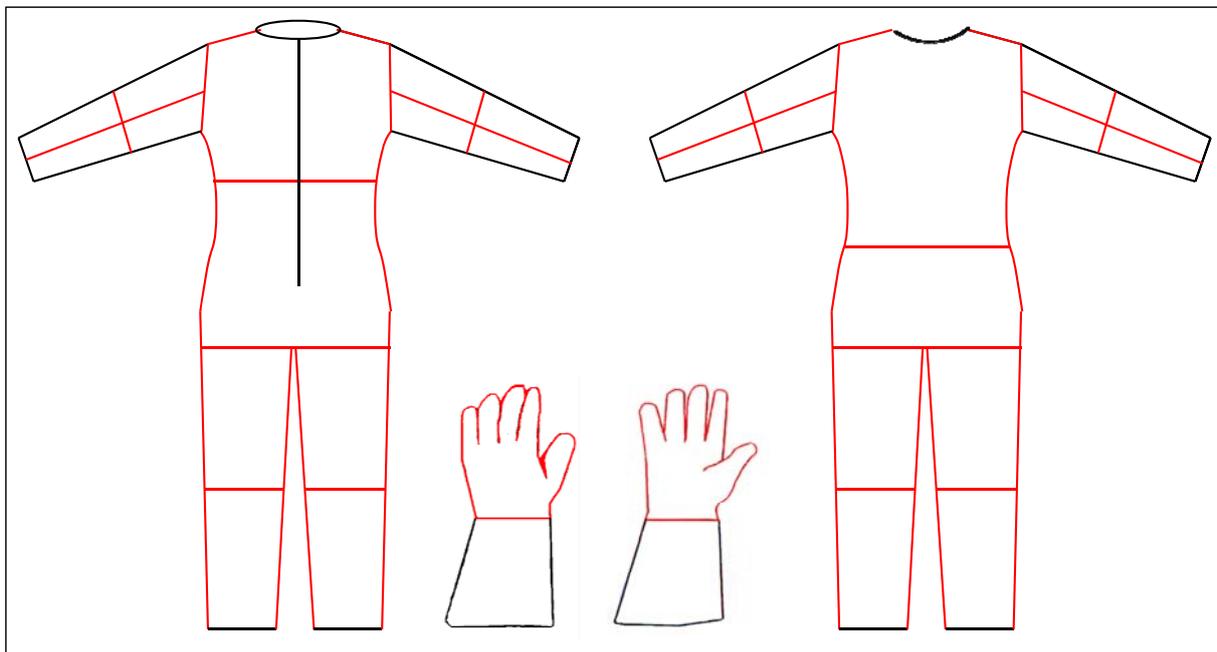


Abb. 4.2 Zerlegung der Probensammler in Segmente. Die Schnittführung ist rot gekennzeichnet.

Die Aufarbeitung der Overalls wurde entsprechend der von uns entwickelten und validierten Methode (Anhang 1 Standardarbeitsanweisung) durchgeführt. Das Extrakti-

onsmittelvolumen wurde der Materialmenge angepasst. Dabei wurden bis zu 0,2 g Tyvekmaterial mit 2x10 ml, bis zu 1,0 g mit 2x25 ml, bis zu 2,0 g mit 2x50 ml und größere Gewebestücke bis zu 6,0 g mit 2x100 ml Dichlormethan extrahiert. Nach der Extraktion mit Dichlormethan im Ultraschallbad wurde der Gehalt der 16 EPA-PAK sowie von 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin mittels GC/MS bestimmt (SCHÄFERHENRICH et al., 2010). Bei den Proben, bei denen eine Aufkonzentrierung der Extrakte notwendig war, um alle Analyten quantifizieren zu können, wurden die Extrakte 5-fach aufkonzentriert. Durch Verwendung von Iso-Octan als Keeper wurden mögliche Verluste leichter flüchtiger PAK vermieden. Parallel zu jeder Versuchsreihe wurde nicht dotiertes Tyvekmaterial zur Erfassung von Blindwerten mitgeführt. Lösemittel, Chemikalien, Tyvek und Leder waren frei von den untersuchten PAK.

Im Folgenden werden die Messergebnisse der einzelnen holzimprägnierenden Betriebe beschrieben, die dann im fünften Abschnitt dieses Berichtes zusammengefasst und ausgewertet werden.

4.2 Betrieb A

4.2.1 Betriebsbeschreibung

Betrieb A bearbeitete und imprägnierte Holz und stellte für Kunden entsprechende fertige Erzeugnisse her, vorrangig Schwellen und Masten. Aufgrund der konjunkturellen Lage erfolgte zum Zeitpunkt der Probenahme teilweise Kurzarbeit. Der Betrieb verfügte über eine Anlage zur Teerölimprägnierung. Die Imprägnierung der Schwellen erfolgte mit Steinkohlenteeröl WEI-B und WEI-C und wurde fünfmal in der Woche durchgeführt. Im Bereich der Teerölimprägnierung wurden Bahnschwellen imprägniert. Unmittelbar diesem Bereich angeschlossen war die Aufplattung. Bei der Aufplattung wurden auf den imprägnierten Bahnschwellen Haltevorrichtungen für die Schienen befestigt.

Im Bereich Teerölimprägnierung arbeiteten zwei Mitarbeiter, die die Imprägnierung durchführten. Sechs Mitarbeiter bearbeiteten die imprägnierten Schwellen (z. B. Transport der imprägnierten Bahnschwellen, Aufplattung, Paketieren, Bandagieren). Von den insgesamt acht Beschäftigten in den Arbeitsbereichen Teerölimprägnierung und Aufplattung wurden sechs hinsichtlich ihrer potenziellen dermalen PAK-Belastung beprobt.

4.2.2 Arbeitsbereiche

4.2.2.1 Arbeitsbereich Teerölimprägnierung

Die Anlage zur Teerölimprägnierung befand sich in einer geschlossenen Halle (Größe ca. 35 m x 35 m x 10 m). Der Imprägnierkessel konnte an beiden Seiten geöffnet werden. Während der Messungen wurden Bahnschwellen aus Eichen- und Buchenholz mit Teeröl vom Typ WEI-B imprägniert. Die Beschäftigten im Bereich Teerölimprägnierung trugen als persönliche Schutzmaßnahmen Schutzhandschuhe aus Leder, Schutzschuhe, Arbeitsanzug und bei der Entleerung und Beschickung des Imprägnierkessels eine Atemschutzmaske (FFP2).

Bei der Teerölimprägnierung wurden die vorbereiteten Schwellen auf Loren in die Anlage eingefahren. Eine Befestigung mit Spanngurten oder Ketten erfolgte nicht, da Buchen- und Eichenholz nicht aufschwimmt. Das Be- und Entladen der Loren erfolgte mit Gabelstaplern. Die Heizung befand sich außerhalb des Kessels (Temperatur des Teeröls im Kessel 110 °C). Im Gegensatz zu Kesseln mit innenliegenden Heizschlangen war bei geöffnetem Kessel eine geringere Dampffreisetzung feststellbar.

Das Öffnen und Schließen des Kessels erfolgte hydraulisch über ein hinter einer Glasscheibe angebrachtes Bedienpult. Unmittelbar nach dem Öffnen des Kessels wurden die mit den zu imprägnierenden Schwellen beladenen Loren mit einem Gabelstapler in den Kessel hineingeschoben und damit gleichzeitig die Loren mit den frisch imprägnierten Bahnschwellen nach hinten hinausgeschoben. Hierbei traten Dämpfe aus dem heißen Kessel aus, ebenso aus dem frisch imprägnierten heißen Holz. Nachdem der Kessel wieder beladen war, entfernte der Imprägnierer Teerrückstände und mit Holzspänen vermischten Kesselschlamm mit einer kurzstieligen Bürste von der Kesseldichtung und verschloss den Kessel durch Betätigen eines elektrisch betriebenen Antriebs.

Beschreibung der Messungen

Der Beschäftigte im Bereich Teerölimprägnierung erhielt zu Beginn der Arbeitswoche einen neuen blauen Arbeitsanzug und vor jeder Messung einen weißen Overall sowie ein paar Handschuhe (Probensammler). Im Arbeitsbereich Teerölimprägnierung wurden sieben Arbeitsplatzmessungen durchgeführt, davon erfolgten fünf Arbeitsplatzmessungen beim Entleeren und Beschicken des Teerölimprägnierkessels, eine Messung bei der Funktionskontrolle der Anlage und eine Messung bei der Anlieferung von Teeröl (WEI B). Bei der Teerölanlieferung wurde das Teeröl in einem Tankwagen angeliefert und in den Vorratskessel gepumpt, um das bei der Imprägnierung verbrauchte Teeröl zu ersetzen. Eine Übersicht über Probenahmeprotokoll und Messergebnisse ist in Tabelle 4.2 gegeben.

Funktionskontrolle der Anlage nach dem Wochenende:

Messung am Beschäftigten (A1) bei vorbereitenden Tätigkeiten für die Teerölimprägnierung, bei der Handhabung von Ventilen und der Überprüfung von Kontrollanzeigen der Anlage, sowie beim Hochheizen des Wasserdampfkessels (Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer A1-1).

Anlieferung von Teeröl (WEI-B) (Abb. 4.3):

Messung am Beschäftigten (A1) beim Anschließen von Schläuchen, beim Unterstellen und wieder Wegräumen einer Ölauffangwanne, bei der Handhabung von Ventilen und der Überprüfung von Kontrollanzeigen der Anlage, während der Wartezeit im Kontrollraum (Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer A1-2).

Teerölimprägnierung (Abb. 4.4):

Messung am Beschäftigten (A1) bei vorbereitenden Tätigkeiten im Kontrollraum, bei der Handhabung von Ventilen und der Überprüfung von Kontrollanzeigen der Anlage, beim Öffnen und Schließen der Kesseltüren (hydraulisch), beim Runter- und Hochfahren der Brücke (hydraulisch), beim Entfernen von Ablagerungen an den Kesseltüren (Messungen erfolgten an fünf Arbeitstagen; Probennummern A1-3 bis A1-7).



Abb. 4.3 Anlieferung von Teeröl



Abb. 4.4 Teerölimprägnierung

4.2.2.2 Arbeitsbereich Aufplattung

Bei der Aufplattung wurden auf den imprägnierten Schwellen die Halterungen für die Schienen befestigt. Nach dem Auflegen der Rippenplatten und dem Einschlagen der Schwellenschrauben wurden die Schrauben am nächsten Arbeitsplatz elektrisch festgezogen. Anschließend wurde eine Zwischenlage aus Gummi auf die Rippenplatten gelegt. SKL12 Spannklemmen wurden mit Hakenschrauben auf den Rippenplatten befestigt. Bei einem Teil der Schwellen wurde ein Risschutz am Kopfende der Schwellen eingeschlagen.

Die Aufplattung erfolgte an zwei Tagen und dauerte etwa 2,5 h. Bei der Aufplattung waren jeweils drei Mitarbeiter (Probandenkennzeichnungen A4, A5, A6) beschäftigt. Ein weiterer Mitarbeiter (Probandenkennzeichnung A2) transportierte die Schwellen mit dem Gabelstapler zur Aufplattung bzw. paketierte die Schwellen nach der Aufplattung und transportierte die Schwellenpakete zum Lager.

Tab. 4.2 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Teerölimprägnierung.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probe-nahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Hand-schuhen	gesamt
A1-1	Funktionskontrolle der Anlage	Overall und Handschuhe	5:50	6:20	30	0,01	0,89	0,90
A1-2	Teerölanlieferung	Overall und Handschuhe	6:16	7:32	76	0,15	182	183
A1-3	Imprägnierung	Overall und Handschuhe	7:10	7:28	18	0,20	4,38	4,57
A1-4	Imprägnierung	Overall und Handschuhe	5:55	6:10	15	13,4	28,4	41,8
A1-5	Imprägnierung	Overall und Handschuhe	5:55	6:10	15	0,18	10,1	10,3
A1-6	Imprägnierung	Overall und Handschuhe	5:58	6:16	18	0,12	4,99	5,11
A1-7	Imprägnierung	Overall und Handschuhe	5:53	6:07	14	0,07	2,78	2,85
A-0	Leerwert	Overall und Handschuhe	5:48	6:48	60	--	--	--

Im engeren Sinne zur Aufplattung gehörte das Sortieren von Weichen. Hierbei wurden Nägel und Längennägel in die Weichenschwellen eingeschlagen. Beim Sortieren von Weichen wurden zwei Mitarbeiter (A4 und A6) beprobt. Der ebenfalls während des Weichensortierens beprobte Beschäftigte A2 transportierte Weichenschwellen mit dem Gabelstapler zur Aufplattung, rückte Schwellen auf dem Transportband der Aufplattung zurecht und schlug auch Längennägel in die Schwellen ein.

Weitere erforderliche Arbeiten im Zusammenhang mit der Aufplattung waren das Paketieren und Bandagieren. Beim Paketieren/Staplerfahren wurden die aufgeplatteten Schwellen mit Spannband zu versandfähigen Paketen gebündelt. Das Paketieren/Staplerfahren wurde an zwei Arbeitstagen (Proband A2 und A3, dabei Proband A2 an nur einem Arbeitstag) beprobt. Die paketierte Schwellen wurden von den Paketierern mit einem Gabelstapler abtransportiert.

Beim Bandagieren handelte es sich um Nachbesserungsarbeiten an bereits imprägnierten und aufgeplatteten Schwellen. Dieser Arbeitsbereich wurde an einem Arbeitstag zweimal beprobt (Proband A6). Gerissene Schwellen wurden an den Enden mittels Spannbändern bandagiert und anschließend der Risschutz wieder eingeschlagen. Schäden an der Oberfläche der Schwellen wurden ggf. durch Auftragen von Teeröl mit einem Pinsel beseitigt. Aufplattung, Weichensortieren und Paketieren/Staplerfahren erfolgten im Freien, wohingegen das Bandagieren der Schwellen am offenen Ende der Bohr- und Hobelhalle (überdacht, Hallengröße: 22 m x 8 m) erfolgte. Die Beschäftigten im Bereich Aufplattung trugen als persönliche Schutzmaßnahmen Schutzhandschuhe aus Leder, Schutzschuhe und Arbeitsanzug.

Beschreibung der Messungen

Die Beschäftigten im Bereich Aufplattung erhielten zu Beginn der Arbeitswoche einen neuen blauen Arbeitsanzug und vor jeder Messung einen weißen Overall sowie ein paar Handschuhe (Probensammler). Im Arbeitsbereich Aufplattung erfolgten 14 Arbeitsplatzmessungen, sechs Messungen bei der Aufplattung, zwei Messungen beim Sortieren von Weichen, vier Messungen beim Paketieren/Staplerfahren und zwei Messungen beim Bandagieren. Eine Übersicht über Probenahmeprotokoll und Messergebnisse ist in den Tabellen 4.3-4.6 gegeben.

Gabelstaplerfahren:

Messung am Beschäftigten A2 beim Staplerfahren; Transport von Weichenschwellen zur Aufplattung; auch Zurechtrücken der Schwellen auf dem Transportband der Aufplattung, Einschlagen von Längennägeln (Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer A2-1).

Paketieren/Staplerfahren 1:

Messung am Beschäftigten A2 beim Staplerfahren; Transport von Schwellen zur Aufplattung, Zurechtrücken der Schwellen auf dem Transportband der Aufplattung, Anbringen der Betriebskennung; Transport von Schwellen zum Paketieren, Paketierung der Schwellen und Abtransport von Schwellenpaketen (Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer A2-2).

Paketieren/Staplerfahren 2:

Messungen am Beschäftigten A3 beim Paketieren von imprägnierten Schwellen und beim Gabelstaplerfahren; Transport von Schwellen zum Paketieren und Abtransport von Schwellenpaketen (Messungen erfolgten an zwei Arbeitstagen; Probennummern A3-1 und A3-2).

Sortieren von Weichen:

Messungen an zwei Beschäftigten (A4, A6) beim Zurechtrücken von Schwellen auf dem Rollenband der Aufplattung, Einschlagen von Nägeln/Längennägeln in die Weichenschwellen (Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummern A4-1 und A6-1).



Abb. 4.5 Staplerfahren



Abb. 4.6 Paketieren

Aufplattung:

Messungen an drei Beschäftigten (A4, A5, A6) (Messungen erfolgten an zwei Arbeitstagen; Probennummer A4-2 und A4-3; A5-1 und A5-2; A6-2 und A6-3)

- Aufplattung 1: Zurechtrücken der Schwellen, Auflegen der Rippenplatten auf die Schwellen, Einschlagen der Schwellenschrauben in die Befestigungsbohrungen (4 Stück/Rippenplatte).
- Aufplattung 2: Zurechtrücken der Schwellen auf dem Rollenband, Anlegen der Spurlehre/Gleislehre, Festziehen der vier Schwellenschrauben mit der elektrischen Schraubmaschine, Herunternehmen der Spurlehre, Handhabung des Bedienpults für das Rollenband; Einschlagen eines Rissschutzes bei Schwellen, die beim Imprägnieren gerissen waren.
- Aufplattung 3: Auflegen einer Zwischenlage aus Gummi auf die Rippenplatten, Befestigen von SKL12 Spannklemmen mit Hakenschrauben auf den Rippenplatten, Einschlagen eines Rissschutzes bei Schwellen, die beim Imprägnieren gerissen waren.

Bandagieren:

Messungen am Beschäftigten (A6) beim Bandagieren von Schwellen; beim erneuten Festnageln des Rissschutzes, auch beim Nachstreichen mit Teeröl (Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummer A6-4 und A6-5).

Die Beprobung des Staplerfahrens ist in Abb. 4.5, die des Paketierens in Abb. 4.6 und die des Bandagierens in Abb. 4.7 dargestellt.



Abb. 4.7 Bandagieren

Tab. 4.3 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Paketieren/Staplerfahren.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Hand-schuhen	gesamt
A2-1	Staplerfahren	Overall und Handschuhe	12:45	14:20	95	0,75	71,0	71,7
A2-2	Paketieren/Stapler-fahren 1	Overall und Handschuhe	9:00	11:40	160	2,74	45,7	48,4
A3-1	Paketieren/Stapler-fahren 2	Overall und Handschuhe	9:00	11:40	160	7,02	214	221
A3-2		Overall und Handschuhe	9:30	11:30	120	1,22	187	189

Tab. 4.4 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Sortieren von Weichen.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Hand-schuhen	gesamt
A4-1	Sortieren von Weichen	Overall und Handschuhe	12:45	14:20	95	13,9	462	476
A6-1	Sortieren von Weichen	Overall und Handschuhe	12:45	14:20	95	15,1	397	412

Tab. 4.5 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Aufplattung.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Hand-schuhen	gesamt
A4-2	Aufplattung 1 (90 min) Aufplattung 3 (70 min)	Overall und Handschuhe	9:00	11:40	160	30,0	261	291
A4-3	Aufplattung 1 (112 min) Aufplattung 2 (17 min) Aufplattung 3 (36 min)	Overall und Handschuhe	9:00	11:45	165	22,0	357	379
A5-1	Aufplattung 1 (70 min) Aufplattung 3 (90 min)	Overall und Handschuhe	9:00	11:40	160	2,84	235	237
A5-2	Aufplattung 1 (36 min) Aufplattung 3 (129 min)	Overall und Handschuhe	9:00	11:45	165	1,62	325	326
A6-2	Aufplattung 2 (160 min)	Overall und Handschuhe	9:00	11:40	160	10,7	374	385
A6-3	Aufplattung 1 (17 min) Aufplattung 2 (148 min)	Overall und Handschuhe	9:00	11:45	165	18,1	436	454

Tab. 4.6 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Bandagieren.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Hand-schuhen	gesamt
A6-4	Bandagieren	Overall und Handschuhe	09:07	11:30	143	173	4512	4685
A6-5	Bandagieren	Overall und Handschuhe	12:55	15:15	140	174	4312	4486

4.2.3 Messergebnisse

4.2.3.1 Substanzspektrum und Hauptkomponenten der dermalen PAK-Belastung

Bei den Messungen in den Arbeitsbereichen Teerölimprägnierung und Aufplattung wurde **kein Benzo[a]pyren** gefunden. In den Proben konnten Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen bestimmt werden.

Die Tabellen 4.7 bis 4.9 stellen das Substanzspektrum der jeweiligen PAK-Belastung aufgeschlüsselt nach Tätigkeit und Probensammlermaterial dar. Für das visuell nicht belastete Tyvekmaterial, das visuell belastete Tyvekmaterial und das visuell belastete Ledermaterial sind die prozentualen Gehalte der einzelnen Analyten aufgeführt.

Nach Be- und Entladen des Imprägnierkessels stellten die leichter flüchtigen PAK die Hauptkomponenten auf dem nicht sichtbar belasteten Overallmaterial dar. Dies waren vor allem 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin sowie Acenaphthen, die zusammen etwa 80 % der gemessenen PAK ausmachten. Bei den entsprechenden Mittelwerten des teerölbelasteten Materials traten die höhermolekularen PAK Phenanthren, Fluoranthen sowie Pyren verstärkt auf. Diese Unterschiede zwischen visuell nicht belastetem und visuell belastetem Probensammlermaterial weisen darauf hin, dass das Tyvekmaterial als Passivsammler fungiert und das visuell nicht belastete Tyvekmaterial die Luftbelastung mit PAK widerspiegelt.

Im Arbeitsbereich Aufplattung war im Substanzspektrum eine weitere Verschiebung zu schwerer flüchtigen PAK zu beobachten, den größten Beitrag zur PAK-Belastung leisteten hier Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Fluoranthen. Diese machten etwa 80 % der gesamten gemessenen PAK aus. Die Unterschiede im PAK-Substanzspektrum zwischen den Arbeitsbereichen fanden sich gleichermaßen bei teerölbelastetem Overall- wie Handschuhmaterial.

4.2.3.2 PAK-Belastung der Overalls

Belastete Körperbereiche

Die Overalls wurden vor Ort in 20 Segmente zerlegt und im Labor getrennt extrahiert und analysiert. In den Tabelle 4.10 und 4.11 ist die absolute und prozentuale PAK-Belastung der Overalls nach unterschiedlichen Körperbereichen aufgeschlüsselt dargestellt. In der letzten Spalte ist die PAK-Gesamtbelastung (=100 %) der Overalls angegeben. Leere Zellen bedeuten dabei, dass die jeweiligen Körperbereiche visuell nicht belastet waren und nicht untersucht wurden.

Die Overalls des Tätigkeitsbereiches Teerölimprägnierung (Proband A1) wiesen keinen einheitlichen Belastungsschwerpunkt auf. Beim Imprägniervorgang kam die Teerölbelastung vor allem durch Spritzer beim Entfernen der Ablagerungen von der Kesseltür zustande. Es handelte sich um singuläre Ereignisse, die Bauchbereich, Unterarme sowie Unterschenkel betrafen. Im Tätigkeitsbereich Aufplattung wiesen 12 der 14 Overalls den Belastungsschwerpunkt im Bauchbereich auf, wo 30-76 % der PAK-Gesamtbelastung der Overalls gefunden wurden. Weitere Belastungsschwerpunkte

dieser Overalls waren die Unterarmunterseiten, die rechte Oberschenkelvorderseite sowie der Gesäßbereich. Die ebenfalls zum Tätigkeitsbereich Aufplattung zählenden Overalls des Beschäftigten A2 (Staplerfahren bzw. Paketieren/Staplerfahren), zeigten keinen Belastungsschwerpunkt im Bauchbereich und ein eher uneinheitliches Belastungsmuster.

Exposition der visuell belasteten Overallbereiche

Die Overalls des Imprägnierers (A1) wiesen (bis auf Overall A1-4, der durch einen großen Teerfleck am Unterarm mit 13,4 mg PAK belastet war) eine insgesamt eher niedrige PAK-Belastung auf, die zwischen 0,010 und 0,20 mg lag. Die Overalls der Paketierer/Staplerfahrer (A2 und A3) zeigten ebenfalls eine eher niedrige Belastung (0,75-7,02 mg), während die PAK-Belastungen der Overalls beim Sortieren der Weichen und beim Aufplatten von Gleisschwellen bei sechs der acht Messungen (Arbeiter A4 und A6) im zweistelligen mg-Bereich lag (10,7-30,0 mg).

Der dritte Beschäftigte (A5) wies trotz vergleichbarer Tätigkeit eine deutlich geringere Belastung der Overalls auf (1,62 und 2,84 mg). Diese niedrigere Overallbelastung des Aufplatters A5 scheint personenspezifisch zu sein. Die höchste PAK-Belastung zeigten die Overalls des Bandagierers A6 mit PAK-Belastungen im dreistelligen mg-Bereich (173 und 174 mg).

Exposition der visuell nicht belasteten Overallbereiche

Die PAK-Belastungen der visuell nicht belasteten Overallbereiche sind in Tabelle 4.12 dargestellt. Nur 14 der 21 Overalls zeigten für alle drei visuell nicht belasteten Bereiche ähnliche PAK-Belastungen, diese lagen zwischen 0,0045 und 0,168 mg/100cm². Die quantifizierten PAK-Belastungen der übrigen sieben Overalls waren uneinheitlicher und lagen für einzelne Körperbereiche z. T. deutlich höher. Für alle Messungen des visuell nicht belasteten Materials ergab sich ein Median von 0,058 mg/100cm² (Q25=0,038 mg/100cm²; Q75= 0,106 mg/100cm²).

Es kann davon ausgegangen werden, dass das Tyvekmaterial als Passivsammler fungiert und luftvermittelte PAK-Belastungen auf dem visuell nicht belasteten Material gefunden werden. Einzelne stark erhöhte PAK-Werte lassen sich durch Kontamination der Materialinnenseite durch Holzstaub (Arbeiter an der Aufplattung) oder durch teerölverunreinigte Arbeitsanzüge unter den Overalls erklären.

4.2.3.3 Exposition der Lederhandschuhe

Die PAK-Belastungen der 21 Handschuhpaare sind in Tabelle 4.13 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind für rechte und linke Hand getrennt nach Stulpe, Handinnenfläche sowie Handrücken aufgeschlüsselt. Angegeben sind ebenfalls die gesamte Belastung der einzelnen Hände sowie die beider Hände. Eine eindeutig höhere Belastung der rechten oder linken Hand ist nicht erkennbar.

Der Tabelle 4.13 lässt sich entnehmen, dass es vor allem die Handinnenflächen waren, die hohe PAK-Belastungen aufwiesen. Dies zeigte sich auch optisch bei der qualitativen Beschreibung der Belastung anhand der Braunfärbung des Leders. Die aufsummierten PAK-Belastungen beider Handschuhe lagen für den Imprägnierer A1

am niedrigsten, mit Werten im ein- und zweistelligen mg-Bereich (0,89-28,4 mg). Bei der Teerölanlieferung (A1-2) wiesen die Hände des Beschäftigten A1 mit 182 mg eine deutlich höhere Belastung auf. Eher niedrig waren die Belastungen der Paketierer/Staplerfahrer, die noch im zweistelligen (A2; 45,7-71,0 mg) oder im niedrigen dreistelligen (A3; 187-214 mg) mg-Bereich lagen. Höhere PAK-Belastungen wiesen die Arbeiter A4, A5 und A6 auf, die an der Aufplattung und beim Sortieren von Weichen gearbeitet hatten. Für diese Tätigkeitsbereiche lag die PAK-Belastung der Handschuhe im mittleren dreistelligen mg-Bereich (235-462 mg). Die mit Abstand höchste potenzielle dermale Belastung der Hände wies der Beschäftigte A6 auf, der bereits imprägnierte Bahnschwellen bandagiert hatte. Hier lag die PAK-Belastung der Handschuhe im vierstelligen mg-Bereich (4312 und 4512 mg).

4.2.4 Zusammenfassung

Die tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse in Tabelle 4.14 macht deutlich, dass die wesentliche potenzielle dermale Belastung den Händen zuzuordnen ist. Bei den insgesamt 21 Messungen trugen die PAK-Belastungen der Overalls mit durchschnittlich nur 4,5 % (0,08 % - 32,0 %) zur PAK-Gesamtbelastung bei. Der hohe Wert von 32 % kam dadurch zustande, dass ein Overall des Imprägnierers durch einen Teerklumpen am rechten Unterarm mit 13,4 mg PAK belastet war. Ferner ist in Tabelle 4.14 zu erkennen, dass die mehrfache Beprobung einer Tätigkeit zu sehr gut übereinstimmenden PAK-Gesamtbelastungen führte, so dass davon auszugehen ist, dass die beprobten Tätigkeiten repräsentativ erfasst wurden.

In den Abbildungen 4.8 bis 4.10 sind die im Betrieb A gemessenen PAK-Belastungen als Box-Plots dargestellt. Um eine Darstellung und statistische Auswertung zu ermöglichen, wurden die PAK-Belastungen auf eine Minute Arbeitszeit bezogen und nach Tätigkeiten differenziert dargestellt. Bei dem Bezug auf eine Minute Arbeitszeit ist zu berücksichtigen, dass es sich um die Mittelung über einen längeren Prozesszeitraum handelt und nicht um eine kontinuierliche Belastung.

Die statistische Auswertung wurde mit one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test [IBM SPSS statistics 19] durchgeführt. In Abbildung 4.8 sind die PAK-Belastungen der Overalls in mg pro Minute dargestellt. Die zur Abbildung 4.8 gehörenden Daten sind in Tabelle 4.15 aufgeführt, zusätzlich sind Mittelwerte und Standardabweichungen gegeben. Es ist zu erkennen, dass das Bandagieren zu der höchsten PAK-Belastung der Overalls führte. Die hohe PAK-Belastung beim Bandagieren kam dadurch zustande, dass beim Festziehen der Spannbänder Teeröl aus den Schwellenköpfen gepresst wurde, das bei anschließendem Schwellenkontakt auf den Overall kam bzw. beim Einschlagen des Rissschutzes auf den Overall spritzte. Diese Belastung der Overalls unterscheidet sich signifikant von der aller übrigen Arbeitsbereiche. Ebenfalls unterscheidet sich die Belastung der Overalls nach Funktionskontrolle der Anlage/Teerölanlieferung von der Overallbelastung der Aufplatter ($p < 0,05$).

Tab. 4.7 Betrieb A: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Funktionskontrolle der Anlage			Teerölanlieferung			Leerwert A-0
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials [%]						
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=1)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=1)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=1)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=1)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)
Naphthalin	1,27	2,23	5,53	0,43	0,64	1,11	2,55
2-Methylnaphthalin	15,9	16,8	18,5	8,08	7,14	8,97	18,5
1-Methylnaphthalin	10,8	11,1	11,9	5,34	4,91	5,95	14,0
Acenaphthylen	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	0,15	0,05	< NWG
Acenaphthen	21,1	23,3	10,6	19,4	15,0	8,25	26,1
Fluoren	13,7	11,4	11,9	15,3	11,4	12,2	14,0
Phenanthren	26,1	23,3	12,6	38,5	35,2	39,8	21,5
Anthracen	0,73	0,63	0,85	1,52	3,8	3,53	1,01
Fluoranthren	6,50	6,98	13,8	7,74	13,9	13,9	1,84
Pyren	3,83	4,28	5,92	3,72	7,57	6,07	0,45
Benzo(a)anthracen	< NWG	< NWG	0,08	0,02	0,10	0,07	< NWG
Chrysen	< NWG	< NWG	8,34	0,04	0,09	0,14	< NWG
Summe	100	100	100	100	100	100	100

Tab. 4.8 Betrieb A: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Imprägnieren			Paketieren/Staplerfahren		
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials MW ± SD [%]					
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=5)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=5)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=5)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=4)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=4)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=4)
Naphthalin	1,98 ± 0,47	1,68 ± 0,31	5,82 ± 0,80	0,21 ± 0,09	0,45 ± 0,16	0,40 ± 0,10
2-Methylnaphthalin	35,8 ± 2,32	25,9 ± 4,07	25,3 ± 1,56	5,79 ± 0,68	5,87 ± 0,89	5,29 ± 0,96
1-Methylnaphthalin	20,4 ± 1,39	14,9 ± 2,09	14,8 ± 1,06	4,12 ± 0,43	4,35 ± 0,66	3,65 ± 0,69
Acenaphthylen	< NWG	0,04 ± 0,09	0,00 ± 0,01	0,06 ± 0,04	0,11 ± 0,02	0,03 ± 0,01
Acenaphthen	24,2 ± 2,24	17,0 ± 2,77	12,9 ± 2,53	19,6 ± 4,17	19,1 ± 3,71	12,7 ± 2,91
Fluoren	8,19 ± 1,19	7,29 ± 1,41	9,14 ± 1,52	15,5 ± 2,58	13,3 ± 2,67	13,5 ± 1,73
Phenanthren	7,16 ± 2,10	14,0 ± 1,61	12,8 ± 3,08	37,0 ± 4,84	34,5 ± 2,26	39,4 ± 2,78
Anthracen	0,34 ± 0,11	0,85 ± 0,10	1,96 ± 1,67	1,64 ± 0,34	1,50 ± 0,25	2,39 ± 0,11
Fluoranthren	1,17 ± 0,79	11,2 ± 3,33	11,2 ± 2,85	11,0 ± 2,43	14,2 ± 3,62	14,6 ± 4,20
Pyren	0,71 ± 0,50	5,97 ± 2,00	5,98 ± 1,38	4,88 ± 1,26	6,57 ± 1,64	7,20 ± 2,83
Benzo(a)anthracen	< NWG	1,00 ± 1,80	< NWG	0,08 ± 0,10	0,09 ± 0,05	0,07 ± 0,01
Chrysen	< NWG	0,15 ± 0,05	0,22 ± 0,27	0,08 ± 0,11	0,08 ± 0,04	0,14 ± 0,13
Summe	100	100	100	100	100	100

Tab. 4.9 Betrieb A: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Aufplattung			Bandagieren		
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials MW ± SD [%]					
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=8)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=8)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=8)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=2)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=2)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=2)
Naphthalin	0,22 ± 0,14	0,31 ± 0,18	0,23 ± 0,10	0,12 ± 0,06	0,12 ± 0,01	0,41 ± 0,04
2-Methylnaphthalin	7,21 ± 5,10	5,98 ± 4,03	4,28 ± 1,19	4,51 ± 0,48	3,25 ± 0,90	5,38 ± 0,18
1-Methylnaphthalin	5,37 ± 3,54	5,21 ± 4,68	3,29 ± 0,93	3,16 ± 0,37	2,36 ± 0,65	3,68 ± 0,11
Acenaphthylen	0,12 ± 0,08	0,17 ± 0,07	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,09	0,04 ± 0,00
Acenaphthen	20,7 ± 4,10	17,8 ± 5,43	13,9 ± 0,97	18,5 ± 2,49	12,4 ± 1,13	14,3 ± 0,74
Fluoren	16,8 ± 1,59	14,6 ± 1,51	15,0 ± 0,58	18,5 ± 0,04	14,5 ± 0,07	15,2 ± 0,64
Phenanthren	35,5 ± 9,77	34,2 ± 9,07	40,5 ± 1,79	38,0 ± 1,79	41,9 ± 0,79	38,7 ± 1,09
Anthracen	2,52 ± 1,74	1,65 ± 0,36	2,62 ± 0,86	2,61 ± 0,55	2,34 ± 0,18	2,15 ± 0,11
Fluoranthren	7,86 ± 1,52	13,4 ± 4,14	13,6 ± 1,01	9,82 ± 1,82	15,5 ± 1,02	13,9 ± 0,07
Pyren	3,45 ± 0,74	6,51 ± 1,94	6,38 ± 0,42	4,58 ± 1,09	7,28 ± 0,75	6,11 ± 0,01
Benzo(a)anthracen	0,19 ± 0,39	0,14 ± 0,09	0,11 ± 0,03	0,06 ± 0,03	0,16 ± 0,05	0,10 ± 0,00
Chrysen	0,11 ± 0,21	0,13 ± 0,09	0,11 ± 0,05	0,03 ± 0,01	0,12 ± 0,04	0,07 ± 0,01

Tab. 4.10 Absolute PAK-Belastung der visuell exponierten Overallbereiche.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: absolute Belastung im jeweiligen Körperbereich [mg]																				gesamt [mg]
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15	16	
A1-1	0,002	--	--	--	--	--	--	0,004	--	--	--	--	--	0,002	0,002	--	--	--	--	--	0,01
A1-2	0,002	0,019	--	--	0,003	--	--	0,021	--	0,024	0,002	--	0,003	--	--	0,023	0,040	--	0,008	0,003	0,15
A1-3	--	0,101	--	--	--	--	--	0,007	--	--	0,006	--	--	--	0,013	0,041	0,033	--	--	--	0,20
A1-4	--	--	0,335	0,140	--	--	13,0	0,091	--	--	--	--	--	--	0,048	--	--	0,035	--	--	13,4
A1-5	--	0,031	--	--	--	--	0,004	--	--	--	0,013	0,006	0,016	--	0,019	0,020	0,079	--	--	--	0,18
A1-6	--	--	--	--	--	--	0,004	0,007	--	0,025	--	--	--	--	0,011	0,059	0,002	0,015	--	--	0,12
A1-7	0,004	--	0,015	--	--	--	0,020	--	--	--	--	--	0,007	--	0,018	0,001	--	0,002	--	--	0,069
A2-1	0,012	0,045	0,002	0,065	0,007	0,004	0,017	0,133	0,015	0,095	0,133	0,007	0,032	0,019	0,033	0,019	0,049	0,048	--	0,021	0,75
A2-2	0,033	0,214	0,015	0,054	0,013	0,014	0,021	0,139	0,025	0,499	0,063	0,028	0,040	0,144	0,625	0,246	0,195	0,334	0,023	0,051	2,74
A3-1	0,017	2,43	0,003	0,016	0,003	0,049	0,015	0,402	0,011	0,184	0,749	0,051	0,629	0,022	0,140	0,127	0,224	0,604	0,247	1,19	7,02
A3-2	--	0,387	--	0,001	0,001	--	0,070	0,086	0,027	0,086	0,159	0,017	0,267	0,020	--	0,028	0,011	--	0,003	0,057	1,22
A4-2	0,932	11,0	0,219	0,723	0,137	0,310	0,275	1,41	0,538	1,33	0,610	0,112	0,633	0,152	0,518	1,39	0,700	0,352	1,11	7,46	30,0
A4-3	0,106	15,6	0,036	0,188	0,068	0,384	0,189	0,545	0,184	0,910	0,315	0,662	0,009	0,216	0,158	0,121	0,068	0,368	1,60	1,78	22,0
A5-1	0,006	1,28	0,023	0,014	0,019	0,015	0,224	0,185	0,135	0,101	0,226	0,007	0,088	0,023	0,080	0,106	0,084	0,070	0,029	0,131	2,84
A5-2	0,034	1,08	--	0,003	0,010	0,053	0,024	0,088	0,017	0,092	0,003	0,004	0,010	0,002	0,009	--	0,012	0,010	0,003	0,181	1,62
A6-2	0,070	3,75	0,072	0,707	0,076	0,004	0,246	1,50	0,813	0,535	0,176	0,188	0,183	0,160	0,241	0,995	0,126	0,415	0,210	0,260	10,7
A6-3	0,087	12,9	--	0,033	0,058	0,171	0,026	0,715	0,403	1,71	1,31	0,009	0,353	0,001	0,021	0,009	0,024	0,016	0,076	0,377	18,1
A4-1	0,164	10,6	0,020	0,097	0,045	0,073	0,121	0,881	0,027	0,180	0,801	0,066	0,160	0,077	0,004	0,092	0,088	0,083	0,072	0,277	13,9
A6-1	0,210	11,4	0,006	0,002	0,038	0,017	0,131	0,405	0,083	0,278	0,255	0,011	0,328	0,022	1,62	0,007	0,126	0,003	0,035	0,306	15,1
A6-4	1,82	98,9	0,601	0,089	0,314	0,657	2,15	2,73	4,63	28,9	5,11	0,153	2,91	0,108	4,74	0,359	1,65	0,340	1,18	15,5	173
A6-5	2,54	117,2	0,566	1,72	0,852	0,311	0,678	2,82	1,55	5,07	19,4	0,489	3,01	0,124	3,67	2,289	1,79	0,190	0,131	9,49	174

Tab. 4.11 Prozentuale PAK-Belastung der visuell exponierten Overallbereiche.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: prozentualer Anteil der Belastung im jeweiligen Körperbereich [%]																				gesamt [mg]
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15	16	
A1-1	20,4	--	--	--	--	--	--	37,8	--	--	--	--	--	21,3	20,5	--	--	--	--	--	0,01
A1-2	1,3	12,8	--	--	1,9	--	--	14,1	--	16,5	1,6	--	1,8	--	--	15,4	27,2	--	5,3	2,3	0,15
A1-3	--	50,2	--	--	--	--	--	3,6	--	--	3,0	--	--	--	6,5	20,4	16,2	--	--	--	0,20
A1-4	--	--	2,4	1,0	--	--	95,2	0,7	--	--	--	--	--	--	0,4	--	--	0,3	--	--	13,4
A1-5	--	16,5	--	--	--	--	2,3	--	--	--	7,2	3,4	8,3	--	10,0	10,4	41,9	--	--	--	0,18
A1-6	--	--	--	--	--	--	3,4	6,0	--	20,0	--	--	--	--	8,8	47,5	2,0	12,3	--	--	0,12
A1-7	6,4	--	22,1	--	--	--	29,4	--	--	--	--	--	10,7	--	26,4	1,6	--	3,4	--	--	0,069
A2-1	1,6	5,9	0,3	8,6	1,0	0,6	2,3	17,6	2,0	12,5	17,6	0,9	4,3	2,6	4,4	2,5	6,4	6,3	--	2,7	0,75
A2-2	1,2	7,7	0,5	1,9	0,5	0,5	0,8	5,0	0,9	18,0	2,3	1,0	1,4	5,2	22,5	8,9	7,0	12,0	0,8	1,8	2,74
A3-1	0,2	34,2	0,0	0,2	0,0	0,7	0,2	5,7	0,1	2,6	10,5	0,7	8,8	0,3	2,0	1,8	3,1	8,5	3,5	16,7	7,02
A3-2	--	31,7	--	0,1	0,1	--	5,8	7,0	2,2	7,1	13,1	1,4	21,9	1,6	--	2,3	0,9	--	0,2	4,7	1,22
A4-2	3,1	36,8	0,7	2,4	0,5	1,0	0,9	4,7	1,8	4,4	2,0	0,4	2,1	0,5	1,73	4,6	2,3	1,2	3,7	24,9	30,0
A4-3	0,5	66,3	0,16	0,8	0,3	1,6	0,8	2,3	0,8	3,9	1,3	2,82	0,0	0,92	0,7	0,51	0,3	1,6	6,8	7,6	22,0
A5-1	0,2	44,9	0,80	0,5	0,67	0,5	7,9	6,5	4,7	3,5	7,9	0,2	3,1	0,8	2,8	3,7	3,0	2,5	1,0	4,6	2,84
A5-2	2,1	66,1	--	0,2	0,6	3,3	1,4	5,4	1,1	5,6	0,2	0,2	0,6	0,1	0,6	--	0,7	0,6	0,2	11,0	1,62
A6-2	0,6	35,0	0,7	6,6	0,7	0,0	2,3	14,0	7,6	5,0	1,6	1,8	1,7	1,5	2,2	9,3	1,2	3,9	2,0	2,4	10,7
A6-3	0,5	70,5	--	0,18	0,3	0,9	0,1	3,9	2,2	9,3	7,2	0,0	1,9	0,0	0,1	0,0	0,1	0,088	0,4	2,1	18,1
A4-1	1,2	76,0	0,1	0,7	0,3	0,5	0,9	6,3	0,2	1,3	5,8	0,5	1,2	0,6	0,0	0,7	0,6	0,6	0,5	2,0	13,9
A6-1	1,4	74,6	0,0	0,0	0,2	0,11	0,9	2,7	0,5	1,8	1,7	0,1	2,1	0,1	10,6	0,0	0,8	0,0	0,2	2,0	15,1
A6-4	1,1	57,2	0,3	0,1	0,2	0,4	1,2	1,6	2,7	16,7	3,0	0,1	1,7	0,1	2,7	0,2	1,0	0,2	0,7	9,0	173
A6-5	1,5	67,4	0,3	1,0	0,5	0,2	0,4	1,6	0,9	2,9	11,1	0,3	1,7	0,1	2,1	1,3	1,0	0,1	0,1	5,5	174

Tab. 4.12 PAK-Belastung visuell nicht exponierter Overallbereiche.

Probennummer	Tätigkeit	Luftvermittelte PAK-Belastung [mg/100cm ²]		
		Bauchbereich	Unterarm (rechts unten)	Oberschenkel (rechts vorn)
A1-1	Funktionskontrolle der Anlage	0,0095	0,0089	0,0094
A1-2	Teerölanlieferung	0,029	0,042	0,029
A1-3	Imprägnierung	0,029	0,0095	0,0045
A1-4		0,089	0,138	0,098
A1-5		0,126	0,168	0,124
A1-6		0,090	0,092	0,086
A1-7		0,023	0,038	0,025
A2-1	Paketieren/ Staplerfahren	0,024	0,024	0,033
A2-2		0,032	0,038	0,024
A3-1		0,062	0,065	0,142
A3-2		0,052	0,049	0,041
A4-2	Aufplattung von Gleisschwellen	0,065	0,070	0,100
A4-3		0,042	0,081	0,047
A5-1		0,041	0,052	0,047
A5-2		0,056	0,029	0,022
A6-2		0,164	0,192	0,059
A6-3		0,061	0,049	0,173
A4-1	Sortieren von Weichen	0,259	0,134	0,053
A6-1		0,371	0,068	0,041
A6-4	Bandagieren	0,081	0,051	0,412
A6-5		0,205	0,516	0,906

Tab. 4.13 Übersicht über die PAK-Belastung der Lederhandschuhe.

Probennummer	Summe PAK [mg] je Handschuhbereich								
	Stulpe rechts	Handinnenfläche rechts	Handrücken rechts	Handschuh gesamt rechts	Stulpe links	Handinnenfläche links	Handrücken links	Handschuh gesamt links	Handschuhe gesamt
A1-1	0,12	0,17	0,15	0,44	0,10	0,14	0,20	0,44	0,89
A1-2	3,6	89,5	35,0	128	0,79	33,7	19,8	54,3	182
A1-3	0,46	0,52	0,45	1,4	0,82	1,2	0,93	2,9	4,38
A1-4	9,9	1,6	2,5	14,0	0,69	5,2	8,5	14,4	28,4
A1-5	1,2	2,2	2,0	5,5	1,00	1,7	2,0	4,6	10,1
A1-6	0,83	1,17	0,86	2,86	0,65	0,75	0,73	2,13	4,99
A1-7	0,21	0,27	0,24	0,72	0,46	0,82	0,78	2,06	2,78
A2-1	2,0	13,8	10,0	25,8	4,1	18,5	22,6	45,2	71,0
A2-2	1,9	16,8	11,4	30,2	1,7	8,7	5,1	15,5	45,7
A3-1	8,4	50,6	45,2	104	12,0	57,2	40,2	109	214
A3-2	9,1	45,6	24,1	78,9	9,1	58,6	40,8	108	187
A4-1	20,1	137	75,1	232	18,5	130	81,3	230	462
A4-2	18,6	65,5	57,8	142	15,4	57,3	46,2	119	261
A4-3	12,3	103	40,8	156	11,5	142	47,7	201	357
A5-1	5,6	67,3	51,5	124	9,9	59,8	40,5	110	235
A5-2	17,7	81,6	67,7	167	14,7	72,6	70,5	158	325
A6-1	29,8	114	68,9	212	19,6	53,2	111	184	397
A6-2	17,7	46,5	101	165	17,8	109	82,8	209	374
A6-3	17,0	76,7	95,6	189	30,9	129	86,5	246	436
A6-4	131	1807	667	2605	128	1241	538	1907	4512
A6-5	80,9	1958	786	2825	116	943	429	1488	4312

Tab. 4.14 PAK-Gesamtbelastung der Probensammler, die im Rahmen der Messungen im Betrieb A gewonnen wurden.

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg]			Anteil des Overalls an der PAK-Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
A1-1	Funktionskontrolle der Anlage	0,010	0,89	0,90	1,56
A1-2	Teerölanlieferung	0,15	182	183	0,08
A1-3	Imprägnierung	0,20	4,38	4,57	4,30
A1-4		13,4	28,4	41,8	32,0
A1-5		0,18	10,1	10,3	1,78
A1-6		0,12	4,99	5,11	2,36
A1-7		0,07	2,78	2,85	2,46
A2-1	Paketieren/ Staplerfahren	0,75	71,0	71,7	1,04
A2-2		2,74	45,7	48,4	5,66
A3-1		7,02	214	221	3,18
A3-2		1,22	187	189	0,65
A4-1	Aufplattung und Sortieren von Weichen	13,9	462	476	2,91
A4-2		30,0	261	291	10,3
A4-3		22,0	357	379	5,80
A5-1		2,84	235	237	1,20
A5-2		1,62	325	326	0,50
A6-1		15,1	397	412	3,67
A6-2		10,7	374	385	2,79
A6-3		18,1	436	454	3,99
A6-4	Bandagieren	173	4512	4685	3,69
A6-5		174	4312	4486	3,87

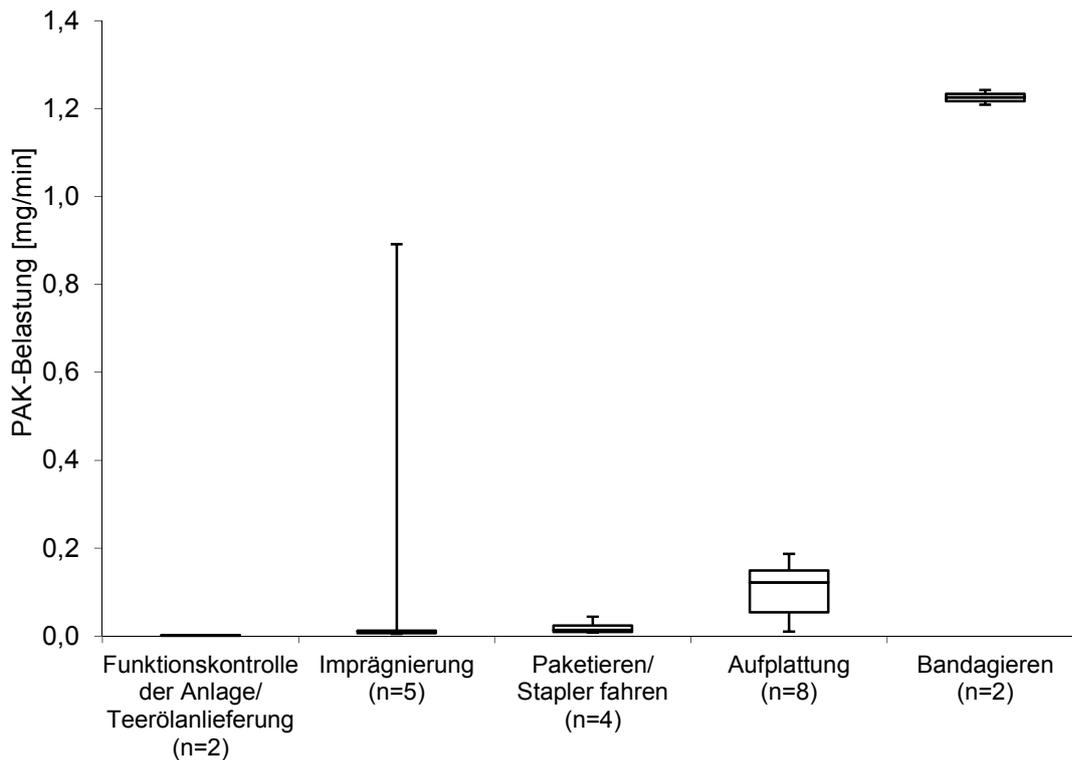


Abb. 4.8 Zusammenfassung Betrieb A: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Overalls. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.15 Zuordnung der PAK-Belastung der Overalls zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abb. 4.8) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]				
	Funktionskontrolle der Anlage/Teerölanlieferung (n=2)	Imprägnierung (n=5)	Paketieren/Staplerfahren (n=4)	Aufplattung (n=8)	Bandagieren (n=2)
Min	0,0005	0,0050	0,0079	0,0098	1,21
Q ₁	0,0008	0,0067	0,0096	0,0547	1,22
Median	0,0012	0,0109	0,0136	0,122	1,23
Q ₃	0,0016	0,0123	0,0238	0,149	1,23
Max	0,0019	0,891	0,0439	0,187	1,24
MW	0,0012	0,185	0,0198	0,104	1,23
SD	0,0010	0,395	0,0165	0,0658	0,0236

Die PAK-Belastungen der Handschuhe in mg pro Minute sind als Box-Plot - differenziert nach den unterschiedlichen Tätigkeiten - in Abbildung 4.9 dargestellt. Die entsprechenden Daten sowie die Mittelwerte der PAK-Belastungen und die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.16 gegeben.

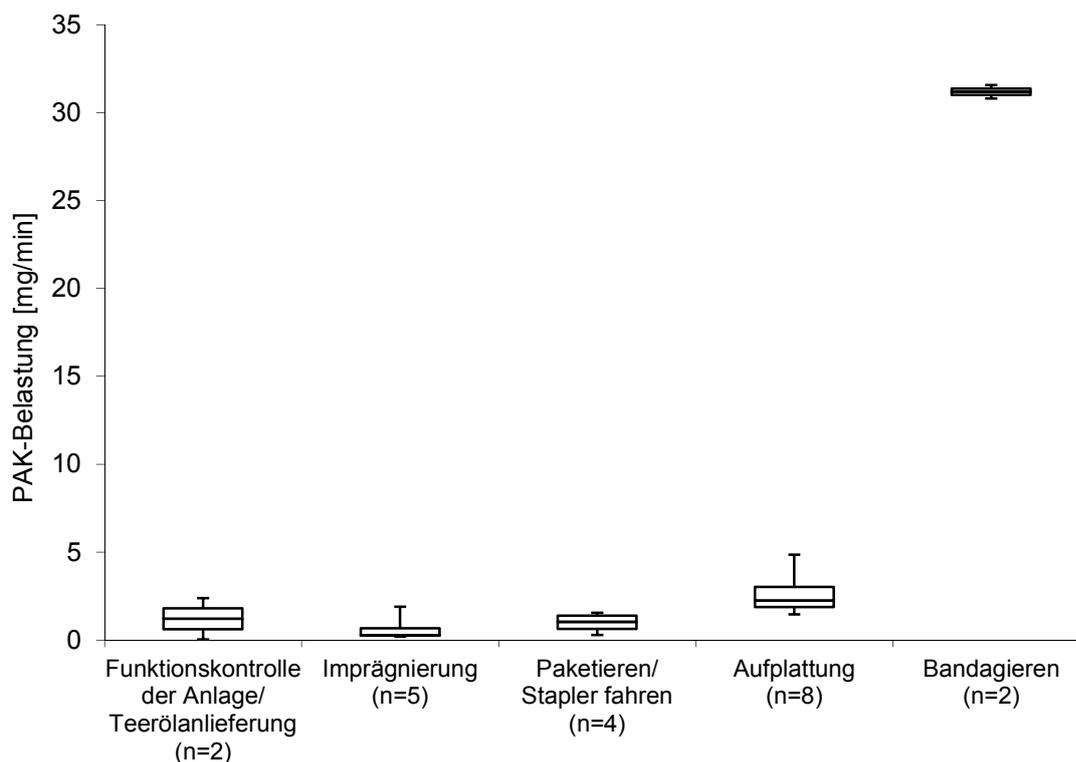


Abb. 4.9 Zusammenfassung Betrieb A: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Handschuhe. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.16 Zuordnung der PAK-Belastung der Handschuhe zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.9) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]				
	Funktionskontrolle der Anlage/Teerölanlieferung (n=2)	Imprägnierung (n=5)	Paketieren/Staplerfahren (n=4)	Aufplattung (n=8)	Bandagieren (n=2)
Min	0,0295	0,201	0,286	1,47	30,8
Q ₁	0,622	0,243	0,632	1,88	31,0
Median	1,21	0,277	1,04	2,25	31,2
Q ₃	1,81	0,676	1,39	3,02	31,4
Max	2,40	1,90	1,56	4,86	31,6
MW	1,21	0,659	0,982	2,66	31,2
SD	1,68	0,717	0,577	1,22	0,531

Es ist zu erkennen, dass auch bei den Handschuhen das Bandagieren zur höchsten PAK-Belastung führte. Die Unterschiede sind im Vergleich mit allen übrigen Tätigkeiten statistisch signifikant ($p < 0,05$). Darüber hinaus unterscheiden sich auch die PAK-Belastungen der Handschuhe nach Imprägnierung bzw. Aufplattung ($p < 0,05$).

Da die PAK-Belastung der Handschuhe den wesentlichen Beitrag zur PAK-Gesamtbelastung leistet, ähnelt die Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung (Abbildung 4.10) der Abbildung 4.9. Auch hier zeigt sich, dass die höchste PAK-Belastung den Tätigkeiten des Bandagierers zuzuordnen ist.

Die Unterschiede zwischen dem Bandagieren und allen übrigen Tätigkeiten sind statistisch signifikant ($p < 0,05$). Die zu Abbildung 4.10 gehörenden Daten sind samt Mittelwert und Standardabweichungen in Tabelle 4.17 gegeben.

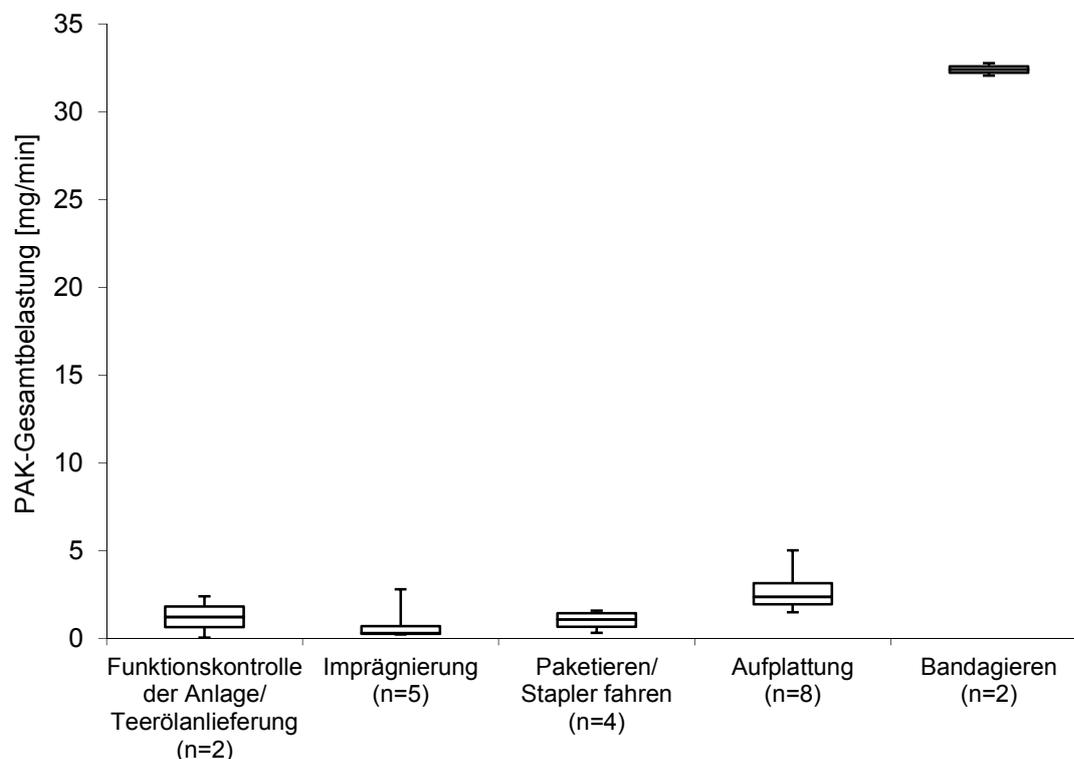


Abb. 4.10 Zusammenfassung Betrieb A: Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.17 Zuordnung der PAK-Gesamtbelastung zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.10) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]				
	Funktionskontrolle der Anlage/Teerölanlieferung (n=2)	Imprägnierung (n=5)	Paketieren/Staplerfahren (n=4)	Aufplattung (n=8)	Bandagieren (n=2)
Min	0,0300	0,206	0,303	1,48	32,0
Q ₁	0,623	0,254	0,642	1,94	32,2
Median	1,22	0,284	1,07	2,35	32,4
Q ₃	1,81	0,688	1,43	3,15	32,6
Max	2,40	2,79	1,57	5,01	32,8
MW	1,22	0,844	1,00	2,76	32,4
SD	1,68	1,10	0,582	1,25	0,507

4.3 Betrieb B

4.3.1 Betriebsbeschreibung

Betrieb B bearbeitete und imprägnierte Holz und stellte für Kunden entsprechende fertige Erzeugnisse her. In der Firma arbeiteten 93 Beschäftigte, davon ein Mitarbeiter in der Teerölimprägnierung. Der Betrieb verfügte über eine Rüping-Anlage zur Teerölimprägnierung. Imprägniert wurden Rundpfosten und Vierkanthölzer aus Kiefernholz, die für den Zaun- und Koppelbau verwendet wurden. Die Imprägnierung erfolgte mit Steinkohlenteeröl WEI-B (Rüttgers Chemicals) und wurde fünfmal in der Woche durchgeführt

4.3.2 Arbeitsbereiche

4.3.2.1 Arbeitsbereich Teerölimprägnierung

Die Anlage für die Teerölimprägnierung war in einer Halle untergebracht (Größe ca. 17 m x 6 m). Die Imprägnierarbeiten fanden in einem nach einer Seite geschlossenen, überdachten Arbeitsbereich statt, der natürlich belüftet wurde. Während der Messungen wurden Zaunpfosten aus Kiefernholz mit Teeröl vom Typ WEI-B imprägniert. Der Beschäftigte im Bereich Teerölimprägnierung trug als persönliche Schutzmaßnahmen Schutzhandschuhe aus Leder, Schutzschuhe sowie Latzhose und Jacke. Die Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz umfassten eine Signallampe, die nach dem Öffnen des Kessels für 15 Minuten leuchtete. Während dieser Zeit sollte sich niemand im Kesselbereich aufhalten. Weitere Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz waren ein Schlot und ein Ventilator über der Kesselöffnung, die die Teerölschwaden nach oben abführten, wodurch die Luftbelastung mit Teeröl vor dem Kessel verringert wurde.

Betrieb B verfügte über eine Rüping-Anlage zur Teerölimprägnierung (12 m lang, Durchmesser 1,6 m; ca. 25 m³). Der Kessel hatte eine Öffnung zum Be- und Entladen, die Anlage war also einseitig beschickbar. Die Imprägnierung erfolgte bei 90-95 °C. In einen m³ Holz wurden dabei etwa 90 kg Teeröl eingebracht. Die Imprägnierarbeiten an der Rüping-Anlage wurden von einem Beschäftigten fünfmal in der Woche durchgeführt. Nach dem insgesamt ca. dreistündigen Imprägniervorgang konnte der Kessel abkühlen, und wurde erst am nächsten Tag in der Frühe geöffnet.

Hierbei traten Dämpfe aus dem noch warmen Kessel aus, ebenso aus dem frisch imprägnierten Holz. Es trat ein intensiver Teerölgeruch auf. Die beladenen Loren wurden mit einem Gabelstapler an einem Stahlseil aus dem Kessel gezogen. Die Ketten, mit denen das Imprägniergut gegen Aufschwimmen an den Loren gesichert war, wurden gelöst und die Loren mit einem Stapler entladen. Nachdem neues Imprägniergut auf die Loren geladen war, wurde das Holz mit Ketten gegen Aufschwimmen gesichert und die Loren wurden in den Kessel geschoben. Der Imprägnierer entfernte Teerrückstände und mit Holzspänen vermischten Kesselschlamm von den Kesseldichtungen und verschloss den Kessel durch Betätigen eines elektrisch betriebenen Antriebs.

Beschreibung der Messungen

Während der Messkampagne im Betrieb B wurden im Bereich Teerölimprägnierung Arbeitsplatzmessungen beim Beschicken und Entleeren des Teerölimprägnierkessels durchgeführt. Diese Tätigkeiten fielen fünfmal wöchentlich zu Beginn der Schicht an. Mit dem Beschicken und Entleeren des Kessels war der Beschäftigte täglich zwischen 50 und 54 Minuten beschäftigt. Wurden Wartung, Kontrolle und Steuerung dazu genommen, summierte sich die Zeit, die sich der Imprägnierer an der Rüsting-Anlage aufhielt, auf etwa 2 Stunden pro Tag.

Der Beschäftigte im Bereich Teerölimprägnierung erhielt zu Beginn der Arbeitswoche einen neuen blauen Arbeitsanzug und vor jeder Messung einen weißen Overall sowie ein paar Handschuhe (Probensammler). Im Bereich Teerölimprägnierung wurden insgesamt sechs Arbeitsplatzmessungen durchgeführt. Je dreimal wurden die mit dem Beschicken und die mit dem Entleeren des Imprägnierkessels verbundenen Tätigkeiten beprobt. Darüber hinaus wurden ein Overall und ein Paar Handschuhe als Leerwertprobensammler gewonnen. Die Leerwertprobensammler wurden bei geöffnetem Kessel für eine Stunde etwa 10 m von der Kesselöffnung entfernt aufgehängt. Eine Übersicht über das Probenahmeprotokoll und die Messergebnisse ist in Tabelle 4.18 gegeben.

Beschicken des Imprägnierkessels:

Messungen am Beschäftigten (B1) beim Heranschaffen neuen Imprägnierguts und Beladen der Loren (Gabelstapler), bei der Befestigung des Imprägnierguts mit Ketten, beim Verstauen des Zugseils im Kessel, beim Hineinschieben der Loren in den Kessel, bei der Entnahme einer Teerölprobe, beim Leeren der Teerölaufangeimer in den Kessel, beim Hochnehmen der Schienenbrücke, beim Säubern der Kesseldichtungen und beim Schließen der Kesseltür (die Messungen erfolgten an drei Arbeitstagen; Probennummer B1-2; B1-4 und B1-6).

Entleeren des Imprägnierkessels:

Messungen am Beschäftigten (B1) beim Öffnen der Kesseltüren (hydraulisch), beim Anlegen der Schienenbrücke, beim Herausholen des Zugseils aus dem Kessel, beim Befestigen des Zugseils am Stapler, beim Herausziehen der Loren aus dem Kessel (Gabelstapler), beim Lösen der Spannketten, beim Entladen der Loren und Verladen des imprägnierten Holzes zum Trockenplatz (Gabelstapler) (die Messungen erfolgten an drei Arbeitstagen; Probennummer B1-1; B1-3 und B1-5).

4.3.3 Messergebnisse

4.3.3.1 Substanzspektrum und Hauptkomponenten der dermalen PAK-Belastung

Bei den Messungen wurde **kein Benzo[a]pyren** gefunden. In den Proben konnten Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen bestimmt werden.

Die Tabelle 4.19 stellt das Substanzspektrum der jeweiligen PAK-Belastung, aufgeschlüsselt nach Tätigkeit und Probensammlermaterial, dar. Für das visuell nicht belastete Tyvekmaterial, das visuell belastete Tyvekmaterial und das visuell belastete

Ledermaterial sind die prozentualen Gehalte der einzelnen Analyten aufgeführt. Bei den visuell nicht belasteten Overallbereichen waren es vor allem die leichterflüchtigen PAK (1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin sowie Acenaphthen), die zusammen 63,4 bzw. 75,0 % der gesamten PAK darstellten. Dies ist insofern nachvollziehbar, als dass sich die leichterflüchtigen Teerölkomponten aufgrund ihres höheren Gaspartialdrucks in der Luft anreichern. Auf dem Leerwertoverall stellen allein 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin über 70 % der gesamten PAK dar. Bei den entsprechenden Mittelwerten des visuell teerölbelasteten Materials war das Substanzspektrum zu den höhermolekularen PAK Phenanthren, Fluoranthen sowie Pyren verschoben. Diese Unterschiede zwischen visuell nicht belastetem und visuell belastetem Probensamm- lermaterial bestärken die Annahme, dass das Tyvekmaterial als Passivsammler fun- gierte und luftgetragene PAK erfasst wurden.

Was die unterschiedlichen Tätigkeiten anbelangt, so findet man beim Beladen des Imprägnierkessels – im Vergleich zum Entladen des Kessels – eine tendenzielle Ver- schiebung im PAK-Substanzspektrum zu höhermolekularen PAK. Dies lässt sich wiederum durch den höheren Anteil leichterflüchtiger PAK in den beim Entladen aus Kessel und Imprägniergut entweichenden Teeröldämpfen erklären.

4.3.3.2 PAK-Belastung der Overalls

Belastete Körperbereiche

In den Tabellen 4.20 und 4.21 ist die absolute bzw. prozentuale PAK-Belastung der Overalls nach den unterschiedlichen Körperbereichen aufgeschlüsselt dargestellt. In der letzten Spalte ist die PAK-Gesamtbelastung (=100 %) der Overalls angegeben. Leere Zellen bedeuten dabei, dass die jeweiligen Körperbereiche visuell nicht be- lastet waren und nicht untersucht wurden.

Die Overalls wiesen Belastungsschwerpunkte an den Unterschenkeln (Körperbereich 11a-12b) sowie am rechten Oberschenkel (Körperbereich 9a-9b) auf. So wurden bei vier von sechs Overalls >50 % der PAK-Gesamtbelastung an den Unterschenkeln gefunden und bei den anderen beiden Overalls >60 % der PAK-Gesamtbelastung am rechten Oberschenkel. Bei Overall B1-3 fand sich als weiterer Belastungs- schwerpunkt Teeröl an der Unterseite des rechten Unterarms (Körperbereich 5b).

Exposition der visuell belasteten Overallbereiche

Nach dem Beschicken des Kessels lag die PAK-Belastung der Overalls über 1 mg PAK, zum Teil deutlich darüber (1,1 – 9,3 mg PAK pro Overall). Nach Entleeren des Kessels wiesen die Overalls des Imprägnierers (bis auf Overall B1-1, der durch einen großen Teerfleck am rechten Unterschenkel mit 20,1 mg PAK belastet war) eine ins- gesamt eher niedrige PAK-Belastung auf, die unter einem mg lag (0,39 bzw. 0,54 mg PAK pro Overall).

Exposition der visuell nicht belasteten Overallbereiche

Die PAK-Belastungen der visuell nicht exponierten Overallbereiche sind in Tabelle 4.22 dargestellt. Die visuell nicht belasteten Bereiche zeigten PAK-Belastungen, die zwischen 0,05-0,33 mg/100cm² lagen, der Median betrug 0,064 mg/100cm²

Tab. 4.18 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Teerölimprägnierung.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Probe-nahme-dauer [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Hand-schuhen	gesamt
B1-2	Beschicken des Imprägnierkessels	Overall und Handschuhe	8:40	8:55	15	2,09	2494	2496
B1-4	Beschicken des Imprägnierkessels	Overall und Handschuhe	9:58	10:20	22	9,33	2341	2351
B1-6	Beschicken des Imprägnierkessels	Overall und Handschuhe	8:38	8:58	20	1,08	2380	2381
B1-1	Entleeren des Imprägnierkessels	Overall und Handschuhe	7:54	8:33	39	20,1	881	901
B1-3	Entleeren des Imprägnierkessels	Overall und Handschuhe	9:22	9:50	28	0,39	774	775
B1-5	Entleeren des Imprägnierkessels	Overall und Handschuhe	8:01	8:33	32	0,54	984	985
B-0	Leerwert	Overall und Handschuhe	7:58	9:02	64	--	--	--

($Q_{25}=0,053 \text{ mg}/100\text{cm}^2$; $Q_{75}=0,131 \text{ mg}/100\text{cm}^2$). Es kann davon ausgegangen werden, dass das Tyvekmaterial als Passivsammler fungiert und luftgetragene PAK-Belastungen auf dem visuell nicht belasteten Material gefunden wurden. Einzelne erhöhte PAK-Werte lassen sich wahrscheinlich durch Kontamination des Materials mit Staub oder Verunreinigungen auf der Materialinnenseite erklären.

Der Leerwertoverall (B0) wies für die Körperbereiche 2, 5b und 9a sehr ähnliche PAK-Belastungen pro 100cm^2 auf, die im Mittel bei $0,12 \pm 0,01 \text{ mg PAK}/100\text{cm}^2$ lagen.

4.3.3.3 PAK-Belastung der Lederhandschuhe

Die PAK-Belastungen der Lederhandschuhe sind in Tabelle 4.23 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind für die rechte und linke Hand getrennt nach Stulpe, Handinnenfläche sowie Handrücken aufgeführt. Angegeben sind zudem die Gesamtbelastungen der einzelnen Hände sowie die beider Hände. Ein Unterschied hinsichtlich der Belastung der rechten oder linken Hand war nicht erkennbar.

Der Tabelle 4.23 lässt sich entnehmen, dass es vor allem die Handinnenflächen waren, die hohe PAK-Belastungen aufwiesen. Dies zeigte sich bereits optisch anhand der Braunfärbung des Leders. Die aufsummierten PAK-Belastungen beider Handschuhe waren beim Beschicken des Imprägnierkessels höher als beim Entleeren des Imprägnierkessels. Beim Beschicken des Kessels wiesen die Handschuhe eine Belastung im vierstelligen mg-Bereich auf. Diese lag bei etwa 2400 mg (2341-2494 mg). Die Belastungen beim Entleeren des Kessels lagen deutlich niedriger bei 774-984 mg.

Die auch visuell offensichtliche höhere Belastung der Handschuhe beim Beschicken des Kessels lag wahrscheinlich daran, dass der Imprägnierer beim Beschicken die Kesseldichtung vor dem Schließen des Kessels mit einem Pinsel reinigte und Teeröl aus Auffangeimern in den Kessel entleerte. Die übrigen Hand-Teeröl-Kontakte beim Leeren und Beschicken des Kessels ähnelten sich (Anlegen – Entfernen der Schienenbrücke, Lösen – Befestigen der Spannketten, Hervorholen und Einklinken – Ausklinken und Verstauen des Zugseils).

4.3.4 **Zusammenfassung**

Die tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse in Tabelle 4.24 macht deutlich, dass die wesentliche potenzielle dermale Belastung den Händen zuzuordnen ist. Bei den insgesamt sechs Messungen trugen die PAK-Belastung der Overalls mit durchschnittlich nur 0,48 % (0,05 % - 2,23 %) zur PAK-Gesamtbelastung bei. Die mehrfache Beprobung einer Tätigkeit führte zu sehr gut übereinstimmenden PAK-Gesamtbelastungen. Man kann davon ausgehen, dass die beprobten Tätigkeiten repräsentativ erfasst wurden.

Die Tätigkeit mit der höheren potenziellen dermalen Belastung war das Beschicken des Kessels. Die höhere dermale PAK-Belastung nach Beschicken des Imprägnierkessels ließ sich gleichermaßen auf den Overalls, auf den Handschuhen und bei der Gesamtbelastung feststellen.

Tab. 4.19 Betrieb B: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Beladen des Kessels			Entleeren des Kessels			Leerwert B-0
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials MW ± SD [%]						
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=3)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=3)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=3)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=3)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=3)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=3)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)
Naphthalin	1,31 ± 0,45	0,52 ± 0,11	0,80 ± 0,05	1,59 ± 0,66	0,64 ± 0,36	1,79 ± 0,22	2,16
2-Methylnaphthalin	27,1 ± 4,51	8,01 ± 1,63	11,6 ± 0,79	33,6 ± 5,01	11,3 ± 6,68	17,2 ± 1,14	46,5
1-Methylnaphthalin	14,8 ± 1,89	4,51 ± 0,87	6,62 ± 0,56	17,8 ± 1,96	6,32 ± 3,45	9,43 ± 0,49	25,1
Acenaphthylen	0,12 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,12 ± 0,03	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,08
Acenaphthen	21,5 ± 3,93	9,06 ± 2,08	22,7 ± 1,58	23,6 ± 3,76	12,4 ± 1,43	21,0 ± 0,65	19,8
Fluoren	11,1 ± 2,50	7,78 ± 0,83	14,1 ± 0,52	8,96 ± 1,80	9,01 ± 2,01	11,72 ± 0,64	4,32
Phenanthren	18,2 ± 2,47	31,0 ± 3,51	30,2 ± 1,26	11,3 ± 2,37	29,1 ± 5,00	26,1 ± 1,05	1,83
Anthracen	1,14 ± 0,34	1,81 ± 0,43	1,41 ± 0,10	0,54 ± 0,08	1,74 ± 0,38	1,39 ± 0,06	0,11
Fluoranthren	3,09 ± 0,94	23,4 ± 0,93	8,47 ± 0,95	1,54 ± 0,40	18,7 ± 2,40	7,39 ± 0,22	0,10
Pyren	1,64 ± 0,60	12,5 ± 0,42	3,77 ± 0,37	0,87 ± 0,21	9,84 ± 1,04	3,51 ± 0,05	0,08
Benzo(a)anthracen	0,02 ± 0,02	0,73 ± 0,03	0,15 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,47 ± 0,05	0,18 ± 0,02	< NWG
Chrysen	0,03 ± 0,03	0,67 ± 0,03	0,17 ± 0,05	0,03 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,30 ± 0,03	< NWG
Summe	100	100	100	100	100	100	100

Tab. 4.20 Absolute PAK-Belastung der teerölbelasteten Overallbereiche. Dargestellt ist die absolute PAK-Belastung des jeweiligen Körperbereichs.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: Absolute PAK-Belastung auf dem jeweiligen Körperbereich [mg]																				gesamt [mg]
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15	16	
B1-2	--	0,048	0,032	0,006	--	0,001	0,086	0,014	0,013	0,007	0,581	0,013	0,091	0,015	1,06	0,038	0,039	0,036	0,006	0,001	2,09
B1-4	0,009	0,053	0,001	0,049	0,015	--	0,057	0,008	0,002	--	0,022	0,018	0,005	0,011	0,091	5,48	2,25	1,23	0,004	0,032	9,33
B1-6	--	0,020	0,007	--	--	--	0,048	0,002	--	0,002	0,900	0,012	0,002	0,002	0,049	0,008	0,013	0,009	--	0,004	1,08
B1-1	0,006	0,174	--	0,040	0,007	0,024	0,152	0,067	0,058	--	0,056	0,010	0,065	0,137	18,9	0,161	0,098	0,091	--	--	20,1
B1-3	--	--	0,003	--	0,015	0,002	--	0,129	0,029	0,001	0,003	--	0,007	--	0,173	0,023	--	0,004	--	--	0,39
B1-5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,269	0,073	--	--	0,013	0,113	0,057	0,014	--	--	0,54

Tab. 4.21 Prozentuale PAK-Belastung der teerölbelasteten Overallbereiche. Dargestellt ist die prozentuale PAK-Belastung des jeweiligen Körperbereichs.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: prozentualer Anteil der Belastung auf dem jeweiligen Körperbereich [%]																				gesamt [mg]
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15	16	
B1-2	--	2,29	1,51	0,30	--	0,05	4,11	0,67	0,62	0,33	27,8	0,60	4,37	0,73	50,9	1,81	1,89	1,74	0,27	0,06	2,09
B1-4	0,10	0,57	0,01	0,52	0,16	--	0,61	0,09	0,03	--	0,24	0,20	0,05	0,12	0,98	58,7	24,1	13,1	0,05	0,35	9,33
B1-6	--	1,83	0,66	--	--	--	4,48	0,17	--	0,15	83,5	1,11	0,20	0,19	4,57	0,71	1,24	0,81	--	0,38	1,08
B1-1	0,03	0,86	--	0,20	0,03	0,12	0,76	0,33	0,29	--	0,28	0,05	0,32	0,68	94,3	0,80	0,49	0,45	--	--	20,1
B1-3	--	--	0,73	--	3,75	0,44	--	33,4	7,41	0,19	0,82	--	1,89	--	44,6	5,86	--	0,99	--	--	0,39
B1-5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	50,0	13,6	--	--	2,37	20,9	10,6	2,66	--	--	0,54

Tab. 4.22 PAK-Belastung visuell nicht exponierter Overallbereiche.

Probennummer	Tätigkeit	Luftvermittelte PAK-Belastung [mg/100cm ²]		
		Bauchbereich	Unterarm (rechts unten)	Oberschenkel (rechts vorn)
B1-2	Beschicken des Imprägnierkessels	0,053	0,260	0,300
B1-4		0,055	0,054	0,076
B1-6		0,033	0,028	0,209
B1-1	Entleeren des Imprägnierkessels	0,075	0,149	0,073
B1-3		0,060	0,065	0,049
B1-5		0,048	0,062	0,333
B-0	Leerwert	0,111	0,132	0,129

Tab. 4.23 Übersicht über die PAK-Belastung der Lederhandschuhe, die im Rahmen der Messungen in Betrieb B gewonnen wurden. Dargestellt ist die Belastung der drei untersuchten Handschuhbereiche sowie die der gesamten Handschuhe.

41

Probennummer	Summe PAK [mg] je Handschuhbereich								
	Stulpe rechts	Hand- innen- fläche rechts	Hand- rücken rechts	Hand- schuh gesamt rechts	Stulpe links	Hand- innen- fläche links	Hand- rücken links	Hand- schuh gesamt links	Hand- schuhe gesamt
B1-2	10	1181	262	1452	15	850	176	1042	2494
B1-4	23	1025	281	1329	21	814	177	1012	2341
B1-6	4	1035	268	1308	9	862	201	1072	2380
B1-1	7	298	128	433	10	325	113	448	881
B1-3	3	306	109	418	3	275	79	357	774
B1-6	5	301	62	368	9	439	168	616	984

Tab. 4.24 PAK-Gesamtbelastung der Probensammler, die im Rahmen der Messungen im Betrieb B gewonnen wurden.

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg]			Anteil des Overalls an der PAK- Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
B1-2	Beschicken des Imprägnierkessels	2,09	2494	2496	0,08
B1-4		9,33	2341	2351	0,40
B1-6		1,08	2380	2381	0,05
B1-1	Entleeren des Imprägnierkessels	20,1	881	901	2,23
B1-3		0,39	774	775	0,05
B1-5		0,54	984	985	0,05

In den Abbildungen 4.11 bis 4.13 sind die im Betrieb B gemessenen PAK-Belastungen als Box-Plots dargestellt. Auch hier wurden, um eine Darstellung und statistische Auswertung zu ermöglichen, die PAK-Belastungen auf eine Minute Arbeitszeit bezogen und nach Tätigkeiten differenziert dargestellt. Bei dem Bezug auf eine Minute Arbeitszeit ist zu berücksichtigen, dass es sich um die Mittelung über einen längeren Prozesszeitraum handelt und nicht um eine kontinuierliche Belastung. Die statistische Auswertung wurde mit dem t-Test bei unabhängigen Stichproben durchgeführt [IBM SPSS statistics 19].

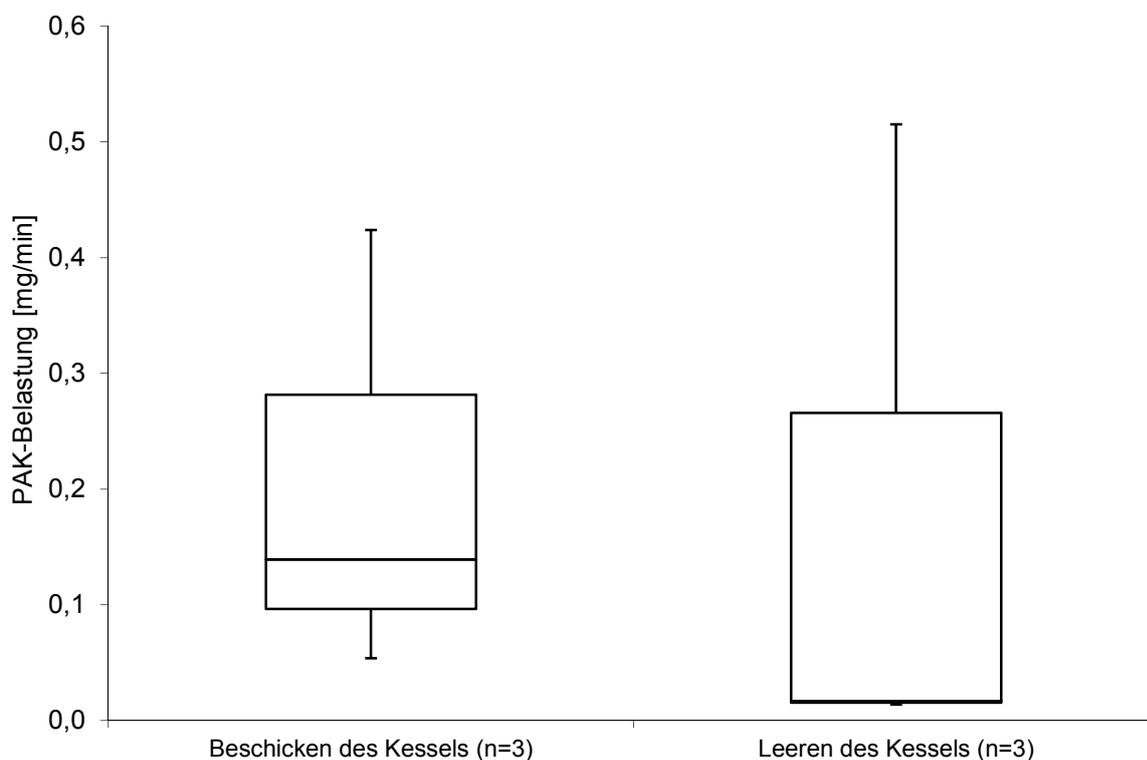


Abb. 4.11 Zusammenfassung Betrieb B: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Overalls. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.25 Zuordnung der PAK-Belastung der Overalls zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.11) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]	
	Beschicken des Kessels (n=3)	Leeren des Kessels (n=3)
Min	0,0538	0,0139
Q ₁	0,0966	0,0153
Median	0,139	0,0168
Q ₃	0,282	0,266
Max	0,424	0,515
MW	0,206	0,182
SD	0,194	0,289

In Abbildung 4.11 sind die PAK-Belastungen der Overalls pro Minute dargestellt. Die zur Abbildung 4.11 gehörenden Daten sind in Tabelle 4.25 aufgeführt. Zusätzlich sind Mittelwerte und Standardabweichungen gegeben. Zwischen dem Beschicken und dem Entleeren des Kessels waren hinsichtlich der PAK-Belastung der Overalls keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

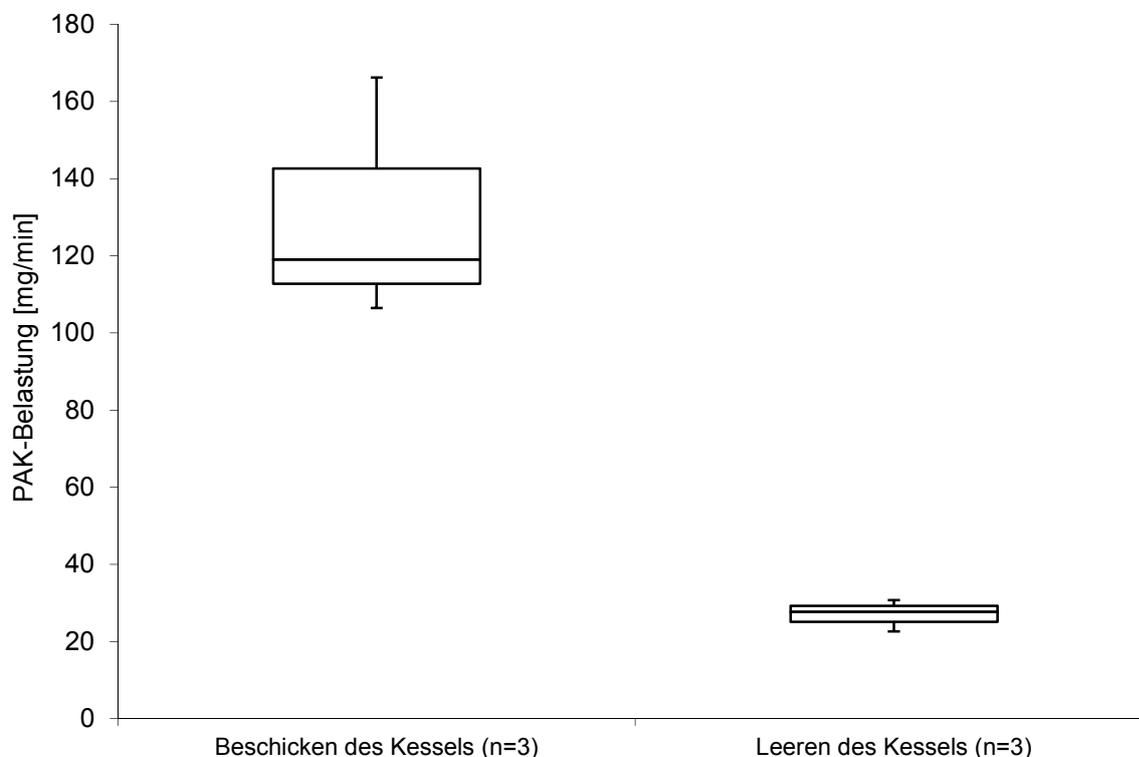


Abb. 4.12 Zusammenfassung Betrieb B: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Handschuhe. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.26 Zuordnung der PAK-Belastung der Handschuhe zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.12) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]	
	Beschicken des Kessels (n=3)	Leeren des Kessels (n=3)
Min	106	22,6
Q ₁	113	25,1
Median	119	27,6
Q ₃	143	29,2
Max	166	30,8
MW	131	27,0
SD	31,5	4,12

Die PAK-Belastungen der Handschuhe sind als Box-Plot - differenziert nach den beiden Tätigkeiten - in Abbildung 4.12 dargestellt. Die entsprechenden Daten sowie die Mittelwerte der PAK-Belastung und die dazu gehörenden Standardabweichungen sind in Tabelle 4.26 gegeben. Es ist zu erkennen, dass das Beschicken des Kessels

zu einer höheren PAK-Belastung der Handschuhe führte. Dieser Unterschied ist statistisch signifikant ($p < 0,05$).

Die PAK-Gesamtbelastungen sind als Box-Plot - differenziert nach den beiden Tätigkeiten - in Abbildung 4.13 dargestellt. Die entsprechenden Daten sowie die Mittelwerte der PAK-Belastung und die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.27 gegeben. Es ist zu erkennen, dass das Beschicken des Kessels zu einer höheren PAK-Gesamtbelastung führte, dieser Unterschied ist statistisch signifikant ($p < 0,05$).

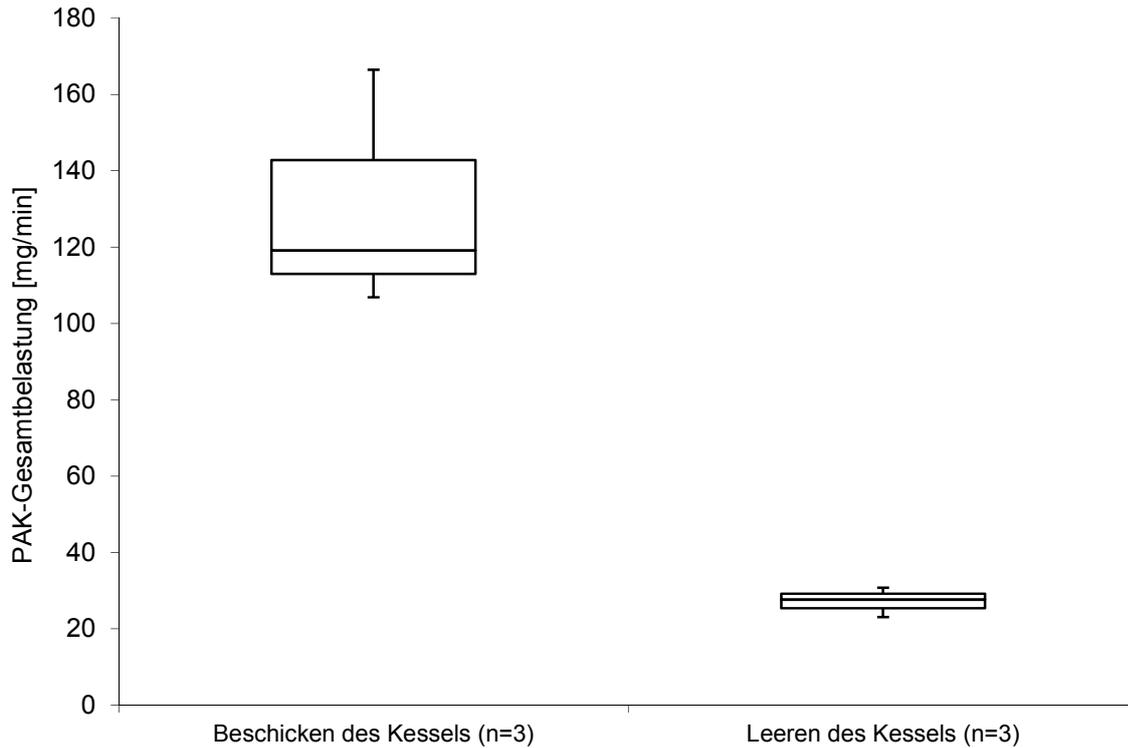


Abb. 4.13 Zusammenfassung Betrieb B: Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.27 Betrieb B: Zuordnung der PAK-Gesamtbelastung zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.13) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]	
	Beschicken des Kessels (n=3)	Leeren des Kessels (n=3)
Min	107	23,1
Q ₁	113	25,4
Median	119	27,7
Q ₃	143	29,2
Max	166	30,8
MW	131	27,2
SD	31,4	3,85

4.4 Betrieb C

4.4.1 Betriebsbeschreibung

Betrieb C bearbeitete und imprägnierte Holz und stellte für Kunden entsprechende fertige Erzeugnisse her. Einschließlich Verwaltung und Vertrieb arbeiteten hier vier Beschäftigte. Bei Bedarf wurden Aushilfskräfte eingestellt. Betrieb C verfügte über eine überdachte Anlage zur Heiß-Kalt-Einstelltränkung. Imprägniert wurden Buchen-, Fichten- und Kiefernholz, vor allem Pfähle für die Verwendung im Weinbau. Die Pfähle erhielten durch die Einstelltränkung einen Teerfuß von ca. 1 m Höhe. Die Imprägnierung erfolgte mit Steinkohlenteeröl CCO 426 (Cindu Chemicals BV) und wurde etwa 20 Mal im Jahr durchgeführt. Zwei Beschäftigte arbeiteten im Bereich Teerölimprägnierung und wurden hinsichtlich ihrer potenziellen dermalen PAK-Belastung beprobt.

4.4.2 Arbeitsbereiche

4.4.2.1 Arbeitsbereich Teerölimprägnierung

Für die Teerölimprägnierung verfügte Betrieb C über eine Anlage zur Heiß-Kalt-Einstelltränkung. Diese befand sich in einer überdachten Halle. Die Anlage bestand aus einem Tauchbecken (ca. 4,5 m x 1,5 m x 1 m), welches bei der Imprägnierung mit einer Haube abgedeckt wurde. Das Tauchbecken befand sich in einer Einhausung (10 m x 2 m x 5 m) mit ca. 4 m hohen Metallflügeltüren. Diese waren während der Imprägnierung geschlossen. Bei den durchgeführten Messungen wurden sechs Metallkörbe mit Holzpfählen bestückt und die Körbe in das Becken gestellt. Der verbleibende Platz im Becken (ca. 40 cm auf der gesamten Breite) wurde mit Pfosten aufgefüllt. Zur Imprägnierung wurde das Becken mit Teeröl gefüllt.

Das Becken zur Heiß-Kalt-Einstelltränkung wurde von der einen Seite beschickt, zur anderen Seite hin wurde entladen. Die Imprägnierung erfolgte bei 105-110 °C. Die Imprägnierarbeiten mittels Heiß-Kalt-Einstelltränkung wurden von zwei Beschäftigten etwa 20 Mal im Jahr durchgeführt. Nach dem insgesamt ca. zweitägigen Imprägniervorgang wurde das Teeröl auf 55 °C abkühlen gelassen und abgepumpt. Erst am nächsten Tag wurden die Bestückungskörbe mit dem Imprägniergut aus dem Becken geholt. Das Öffnen und Schließen der Metallflügeltüren erfolgte manuell. Nach dem Öffnen der Türen wurde die Haube mit einem Kran vom Imprägnierbecken abgehoben. Die Bestückungskörbe wurden mithilfe eines Krans aus dem Becken gehoben und manuell entladen. Die imprägnierten Hölzer wurden paketierrt und mit einem Stapler zum Lagerplatz gebracht. Die Arbeitsplätze im Betrieb C unterschieden sich von denen der anderen Betriebe, weil es sich um eine Anlage zur Heiß-Kalt-Einstelltränkung handelte und viele Arbeiten manuell verrichtet wurden. Dieser hohe Anteil manueller Arbeit ist charakteristisch für die Heiß-Kalt-Einstelltränkung.

Während der Messungen wurden Holzpfähle für den Weinbau mit Teeröl vom Typ CCO 426 (Cindu Chemicals BV) imprägniert. Die Beschäftigten im Bereich Teerölimprägnierung trugen als persönliche Schutzmaßnahmen Schutzhandschuhe aus Leder, Schutzschuhe sowie Lederschürzen. Als Schutzmaßnahme am Arbeitsplatz wurde das Teeröl vor dem Öffnen der Anlage auf ca. 55 °C abkühlen gelassen und

anschließend abgepumpt. Dadurch wurde die Dampffreisetzung minimiert und die Pfähle waren beim Herausnehmen trocken.

Beschreibung der Messungen

Die Beschäftigten im Bereich Teerölimprägnierung erhielten zu Beginn der Arbeitswoche einen neuen blauen Arbeitsanzug und vor jeder Messung einen weißen Overall sowie ein paar Handschuhe (Probensammler). Während der Messkampagne in Betrieb C wurden im Bereich Teerölimprägnierung Arbeitsplatzmessungen beim Beschicken und Entleeren des Tauchbeckens durchgeführt. Das Beschicken des Beckens dauerte 30-60 min, das Entleeren etwa zwei Stunden (s. Abb. 4.14 und 4.15).

Im Bereich Teerölimprägnierung wurden insgesamt acht Arbeitsplatzmessungen durchgeführt. Zweimal wurden die mit dem Beschicken und zweimal die mit dem Entleeren des Beckens verbundenen Tätigkeiten beprobt. Darüber hinaus wurden ein Overall und ein Paar Handschuhe als Leerwertprobensammler gewonnen. Diese Leerwertprobensammler wurden beim Beschicken des Tauchbeckens für 60 min in etwa 10 m Entfernung zum Becken aufgehängt. Eine Übersicht über Probenahmeprotokoll und Messergebnisse ist in Tabelle 4.28 gegeben.

Beschicken des Tauchbeckens 1:

Messung an den Beschäftigten C1 und C2 beim Heranschaffen des Imprägnierguts (Stapler) und Beladen der Bestückungskörbe (manuell), Verschließen der Bestückungskörbe mit je einer Metallstange, Befestigen der Ketten an den Metallkörben, Hineinheben der Metallkörbe in die Anlage und in das Imprägnierbecken, Lösen der Ketten, Bestücken des frei gebliebenen Teils des Beckens mit Pfosten (manuell), Antransport der Haube (Stapler), Aufsetzen der Haube auf das Tauchbecken (Kran), (2 Körbe mit Imprägniergut befanden sich bereits im Imprägnierbecken, 4 leere Bestückungskörbe wurden befüllt) (die Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummer C1-1; C2-1).

Beschicken des Tauchbeckens 2:

Messung an den Beschäftigten C1 und C2 beim Heranschaffen des Imprägnierguts (Stapler) und Beladen der Bestückungskörbe (manuell), Verschließen der Bestückungskörbe mit einer Metallstange, Befestigen der Ketten an den Metallkörben, Hineinheben der Metallkörbe in die Anlage und in das Imprägnierbecken, Lösen der Ketten (2 leere Bestückungskörbe wurden befüllt) (die Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummer C1-3; C2-3).

Entleeren des Tauchbeckens:

Messung an den Beschäftigten C1 und C2 beim Abnehmen der Haube vom Tauchbecken (Kran), Abtransport der Haube (Stapler), Befestigen der Ketten an den Metallkörben, Herausheben der Metallkörbe aus dem Imprägnierbecken und der Anlage, Kippen der Körbe in die Waagerechte, Lösen der Ketten, Entladen der Metallkörbe (manuell), Stapeln und Paketieren der imprägnierten Hölzer, Abtransport der leeren Metallkörbe mit einer Karre, Transport des imprägnierten, paketierte Holz zum Lagerplatz (Stapler) (die Messungen erfolgten an zwei Arbeitstagen; Probennummern C1-2; C1-4; C2-2 und C2-4).



Abb. 4.14 Beladen des Beckens



Abb. 4.15 Entladen der Bestückungskörbe

4.4.3 Messergebnisse

4.4.3.1 Substanzspektrum und Hauptkomponenten der dermalen PAK-Belastung

Bei den Messungen wurde **kein Benzo[a]pyren** gefunden. In den Proben konnten Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen bestimmt werden.

Tab. 4.28 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Teerölimprägung (X = Wert konnte nicht bestimmt werden, da das Probenröhrchen mit dem Extrakt beim Zentrifugieren zerbrochen ist).

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Handschuhen	gesamt
C1-1	Beschicken des Beckens 1	Overall und Handschuhe	13:50	14:40	50	4,52	50,9	55,4
C2-1	Beschicken des Beckens 1	Overall und Handschuhe	13:50	14:40	50	1,27	52,2	53,5
C1-3	Beschicken des Beckens 2	Overall und Handschuhe	11:30	11:57	27	0,68	180	181
C2-3	Beschicken des Beckens 2	Overall und Handschuhe	11:30	11:57	27	15,2	393 + X	408 + X
C1-2	Entleeren des Beckens	Overall und Handschuhe	9:10	11:02	112	183	4737	4920
C2-2	Entleeren des Beckens	Overall und Handschuhe	9:10	11:02	112	287	5256	5544
C1-4	Entleeren des Beckens	Overall und Handschuhe	8:28	10:28	120	142	1657	1799
C2-4	Entleeren des Beckens	Overall und Handschuhe	8:28	10:28	120	180	2137	2317
C-0	Leerwert	Overall und Handschuhe	8:40	9:40	60	--	--	--

Die Tabelle 4.29 stellt das Substanzspektrum der jeweiligen PAK-Belastung aufgeschlüsselt nach Tätigkeit und Probensammlermaterial dar. Für das visuell nicht belastete Tyvekmaterial, das visuell belastete Tyvekmaterial und das visuell belastete Ledermaterial sind die prozentualen Gehalte der einzelnen Analyten aufgeführt. Auf dem nicht sichtbar belasteten Overallmaterial stellten die leichter flüchtigen PAK wiederum die Hauptkomponenten dar. Dies waren vor allem 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen sowie Phenanthren, die zusammen mit etwa 62,5 % zur PAK-Gesamtbelastung beitrugen. Bei den entsprechenden Mittelwerten des teerölbelasteten Materials war eine tendenzielle Verschiebung des Substanzspektrums zu den höhermolekularen PAK zu erkennen. Beim Leerwertoverall machten 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin schließlich über 72 % der gesamten PAK aus.

Was die unterschiedlichen Tätigkeiten anbelangt, so fand man beim Beladen des Beckens – im Vergleich zum Leeren des Beckens – tendenziell eine Verschiebung im PAK-Substanzspektrum zu den höhermolekularen PAK.

4.4.3.2 PAK-Belastung der Overalls

Belastete Körperbereiche

In Tabellen 4.30 und 4.31 ist die absolute sowie die prozentuale PAK-Belastung der acht Overalls nach Körperbereichen aufgeschlüsselt dargestellt. In der letzten Spalte ist die gesamte PAK-Belastung der Overalls in mg (=100 %) angegeben. Leere Zellen bedeuten dabei, dass die jeweiligen Körperbereiche visuell nicht belastet waren und nicht untersucht wurden. Die Overalls des Betriebs C wiesen Belastungsschwerpunkte im Brust- und Bauchbereich (Körperbereich 1 und 2) sowie vorn am rechten Oberschenkel (Körperbereich 9a) auf. So wurden bei sieben von acht Overalls >65 % der PAK-Gesamtbelastung im Brust- und Bauchbereich gefunden und bei dem achten Overall >65 % der PAK-Gesamtbelastung an der rechten Oberschenkelvorderseite.

Es ließen sich weitere Belastungsschwerpunkte (Belastungen ≥ 10 % der PAK-Gesamtbelastung) am rechten Unterarm unten (Overall C1-3, Körperbereich 5b), am linken Oberschenkel vorn (Overall C1-3, Körperbereich 10a) sowie am linken Unterarm vorn (Overall C2-2 Körperbereich 12a) finden.

Exposition der visuell belasteten Overallbereiche

Nach Beschicken des Beckens wiesen die Overalls der Imprägnierer eine insgesamt eher niedrige PAK-Belastung auf, die zwischen 0,68 und 15,2 mg PAK pro Overall lag. Nach Leeren des Beckens lag die PAK-Gesamtbelastung der Overalls im dreistelligen mg-Bereich, zwischen 142 und 287 mg PAK pro Overall.

Exposition der visuell nicht belasteten Overallbereiche

Bei allen Overalls wurde zusätzlich zur visuell offensichtlichen Teerölexposition die Exposition visuell nicht belasteter Bereiche untersucht. Dazu wurden von den Overalls 10x10 cm² große, nicht verfärbte Materialstücke aus dem Bauchbereich, dem rechten Unterarm (unten) und dem rechten Oberschenkel (vorn) gewonnen, extra-

hiert und analysiert. Die PAK-Belastungen dieser Gewebestücke sind in der Tabelle 4.32 dargestellt.

Nach Beschicken des Beckens zeigten die visuell nicht belasteten Bereiche PAK-Belastungen, die zwischen 0,016 – 0,082 mg/100cm² lagen. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Tyvekmaterial als Passivsammler fungierte und luftvermittelte PAK-Belastungen auf dem visuell nicht belasteten Material gefunden wurden. Die erhöhten PAK-Werte beim Leeren des Beckens (0,13–1,34 mg/100cm²) lassen sich wahrscheinlich durch Kontamination des Materials mit Staub oder Verunreinigungen auf der Materialinnenseite erklären. Zusammenfassend ergab sich für alle Messungen des visuell nicht belasteten Materials ein Median von 0,076 mg/100 cm² (Q25 = 0,037 mg/100 cm²; Q75 = 0,270 mg/100 cm²).

Der Leerwertoverall (C-0) wies für die Körperbereiche 2, 5b und 9a sehr ähnliche PAK-Belastungen pro 100 cm² auf, die im Mittel bei 0,031 ± 0,010 mg PAK/100 cm² lagen und damit den Werten des visuell nicht belasteten Materials beim Beladen des Beckens ähnelten.

4.4.3.3 PAK-Belastung der Lederhandschuhe

Die PAK-Belastung der Lederhandschuhe ist in der Tabelle 4.33 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind für rechte und linke Hand getrennt nach Stulpe, Handinnenfläche sowie Handrücken aufgeführt. Angegeben sind zudem die Gesamtbelastungen der einzelnen Hände sowie die PAK-Belastung beider Hände. Ein Unterschied hinsichtlich der Belastung der rechten oder linken Hand war auch hier nicht erkennbar. Für die rechte Handfläche des Handschuhpaares C2-3 kann die PAK-Belastung nicht angegeben werden, da das Probenröhrchen mit dem Extrakt beim Zentrifugieren zerbrochen ist.

Der Tabelle 4.33 lässt sich entnehmen, dass es vor allem die Handinnenflächen waren, die hohe PAK-Belastungen aufwiesen. Dies zeigte sich bereits optisch anhand der Braunfärbung des Leders. Die aufsummierten PAK-Belastungen beider Handschuhe waren beim Entleeren des Imprägnierbeckens deutlich höher als beim Beschicken des Beckens. Die Belastungen beim Beschicken des Beckens lagen im zwei- bis dreistelligen mg-Bereich (50,9 bis >393 mg). Beim Leeren des Beckens wiesen die Handschuhe eine deutlich höhere Belastung auf. Diese lag bei 1657 bis 5256 mg.

4.4.4 **Zusammenfassung**

Die tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse in Tabelle 4.34 macht deutlich, dass die wesentliche potenzielle dermale Belastung den Händen zuzuordnen ist. Bei den insgesamt acht Messungen trugen die PAK-Belastungen der Overall mit durchschnittlich nur 0,37-8,16 % zur gesamten PAK-Belastung bei. Die Tätigkeit mit der geringeren potenziellen dermalen Belastung war die des Beschickens des Imprägnierbeckens. Die PAK-Gesamtbelastung lag zwischen 53,5 und >408 mg. Die trotz kürzer dauernder Tätigkeit höhere PAK-Belastung der Probennehmer C1-3 und C2-3 lässt sich darauf zurückführen, dass das Imprägnierbecken bei hohen Außentemperaturen direkt nach Imprägniervorgang und Leeren des Beckens wieder beschickt wurde.

Tab. 4.29 Betrieb C: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Beschicken des Beckens			Leeren des Beckens			Leerwert C-0
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials MW ± SD [%]						
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=4)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=4)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=4)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=4)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=4)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=4)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)
Naphthalin	0,62 ± 0,49	0,88 ± 0,34	2,32 ± 0,28	0,38 ± 0,19	0,47 ± 0,23	1,95 ± 0,22	1,70
2-Methylnaphthalin	24,2 ± 9,99	19,0 ± 4,16	12,2 ± 5,33	20,4 ± 7,86	16,6 ± 3,60	20,1 ± 2,19	50,3
1-Methylnaphthalin	10,9 ± 4,71	8,55 ± 1,70	5,57 ± 2,70	9,39 ± 3,43	7,60 ± 1,52	9,21 ± 0,74	21,9
Acenaphthylen	0,82 ± 0,18	0,79 ± 0,09	0,63 ± 0,17	1,20 ± 0,14	1,13 ± 0,27	0,82 ± 0,05	0,78
Acenaphthen	16,6 ± 1,33	11,8 ± 1,33	10,1 ± 5,53	23,4 ± 5,14	16,5 ± 1,43	15,5 ± 0,60	14,8
Fluoren	14,1 ± 1,69	9,68 ± 1,69	11,0 ± 2,72	17,8 ± 2,51	13,7 ± 1,34	12,6 ± 0,47	5,99
Phenanthren	20,6 ± 7,05	21,1 ± 4,25	29,6 ± 6,42	19,9 ± 6,72	21,8 ± 3,31	21,3 ± 1,36	3,34
Anthracen	0,88 ± 0,25	1,22 ± 0,67	1,34 ± 0,53	0,65 ± 0,24	0,78 ± 0,06	0,75 ± 0,05	0,12
Fluoranthren	7,10 ± 4,84	16,1 ± 1,51	16,4 ± 5,64	4,34 ± 3,30	13,1 ± 1,49	11,1 ± 1,07	0,65
Pyren	4,10 ± 2,87	10,5 ± 1,00	9,66 ± 3,27	2,56 ± 2,15	8,05 ± 0,79	6,56 ± 0,78	0,41
Benzo(a)anthracen	0,02 ± 0,01	0,19 ± 0,03	0,20 ± 0,09	< NWG	0,13 ± 0,07	0,06 ± 0,01	< NWG
Chrysen	0,02 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,89 ± 0,38	< NWG	0,08 ± 0,05	0,04 ± 0,03	< NWG
Summe	100	100	100	100	100	100	100

Tab. 4.30 Übersicht über die PAK-Belastung der Overalls, die im Rahmen der Messungen im Betrieb C gewonnen wurden; dargestellt ist die absolute Belastung der Körperbereiche 1 bis 16 sowie die PAK-Gesamtbelastung der Overalls.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: absolute PAK- Belastung auf dem jeweiligen Körperbereich [mg]																			gesamt [mg]	
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15		16
C1-1	0,546	0,517	0,002	--	0,003	--	0,078	0,023	0,034	0,098	3,06	0,003	0,025	0,016	0,006	--	0,022	0,011	--	0,081	4,52
C1-3	0,011	0,476	--	--	--	0,003	--	0,068	--	0,001	0,019	--	0,082	--	0,011	--	0,007	0,003	--	--	0,68
C2-1	0,392	0,411	0,001	0,038	--	0,009	0,003	0,064	0,011	0,039	0,083	--	0,078	0,006	0,014	0,020	0,059	--	0,015	0,024	1,27
C2-3	3,39	9,23	--	0,783	--	0,074	--	0,054	0,018	0,097	0,622	0,052	0,240	--	0,047	0,039	0,039	0,051	0,205	0,231	15,2
C1-2	81,4	74,4	0,138	0,090	0,451	0,051	0,265	0,623	1,86	0,596	8,33	1,75	7,85	0,647	0,457	0,516	0,623	0,125	0,328	2,17	183
C1-4	20,7	117	0,015	0,016	0,151	0,004	0,013	0,186	0,300	0,204	1,03	0,071	0,574	0,255	0,161	0,141	0,293	0,179	0,051	0,948	142
C2-2	30,3	162	1,25	0,230	0,454	0,097	1,12	4,44	0,837	0,993	15,6	0,510	11,8	1,17	1,28	0,802	37,5	1,98	6,37	8,62	287
C2-4	44,3	83,7	1,60	0,278	0,649	0,328	0,777	1,07	0,660	4,58	8,93	2,24	8,40	0,998	3,51	2,92	1,75	0,996	0,731	11,8	180

Tab. 4.31 Übersicht über die PAK-Belastung der Overalls, die im Rahmen der Messungen im Betrieb C gewonnen wurden; dargestellt ist die prozentuale Belastung der Körperbereiche 1 bis 16 sowie die PAK-Gesamtbelastung der Overalls.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: prozentualer Anteil der Belastung auf dem jeweiligen Körperbereich [%]																				gesamt [mg]
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15	16	
C1-1	12,1	11,4	0,05	--	0,07	--	1,72	0,51	0,74	2,16	67,6	0,07	0,56	0,36	0,14	--	0,48	0,24	--	1,80	4,52
C1-3	1,54	70,0	--	--	--	0,39	--	10,0	--	0,11	2,75	--	12,1	--	1,63	--	0,96	0,49	--	--	0,68
C2-1	31,0	32,5	0,06	3,01	--	0,68	0,22	5,02	0,86	3,10	6,59	--	6,17	0,48	1,10	1,55	4,69	--	1,15	1,92	1,27
C2-3	22,4	60,8	--	5,16	--	0,49	--	0,36	0,12	0,64	4,10	0,34	1,58	--	0,31	0,26	0,26	0,34	1,35	1,52	15,2
C1-2	44,6	40,7	0,08	0,05	0,25	0,03	0,15	0,34	1,02	0,33	4,56	0,96	4,30	0,35	0,25	0,28	0,34	0,07	0,18	1,19	183
C1-4	14,5	82,3	0,01	0,01	0,11	0,00	0,01	0,13	0,21	0,14	0,72	0,05	0,40	0,18	0,11	0,10	0,21	0,13	0,04	0,67	142
C2-2	10,5	56,4	0,43	0,08	0,16	0,03	0,39	1,54	0,29	0,35	5,44	0,18	4,09	0,41	0,44	0,28	13,1	0,69	2,22	3,00	287
C2-4	24,6	46,4	0,89	0,15	0,36	0,18	0,43	0,59	0,37	2,54	4,95	1,24	4,66	0,55	1,95	1,62	0,97	0,55	0,41	6,54	180

Tab. 4.32 PAK-Exposition visuell nicht belasteter Overallbereiche.

Probennummer	Tätigkeit	Luftvermittelte PAK-Belastung [mg/100cm ²]		
		Bauchbereich	Unterarm (rechts unten)	Oberschenkel (rechts vorn)
C1-1	Beschicken des Beckens	0,025	0,016	0,082
C1-3		0,044	0,051	0,029
C2-1		0,032	0,022	0,035
C2-3		0,076	0,040	0,065
C1-2	Entleeren des Beckens	1,34	0,24	0,32
C1-4		0,83	0,13	0,19
C2-2		0,59	0,27	0,61
C2-4		0,22	0,27	0,43
C-0	Leerwert	0,023	0,043	0,028

Tab. 4.33 Übersicht über die PAK-Belastung der Handschuhe, die im Rahmen der Messungen im Betrieb C gewonnen wurden; dargestellt ist die Belastung der drei Handschuhbereiche sowie die Gesamtbelastung der Handschuhpaare (X = Wert konnte nicht bestimmt werden, da das Probenröhrchen mit dem Extrakt beim Zentrifugieren zerbrochen ist).

Probennummer	Summe PAK [mg] je Handschuhbereich								
	Stulpe rechts	Handfläche rechts	Handrücken rechts	Handschuh gesamt rechts	Stulpe links	Handfläche links	Handrücken links	Handschuh gesamt links	Handschuhe gesamt
C1-1	2,94	33,9	2,98	39,8	1,86	5,57	3,66	11,1	50,9
C1-3	2,73	4,38	18,9	26,0	6,65	137	10,79	154	180
C2-1	2,81	17,5	3,80	24,1	2,17	4,60	21,4	28,2	52,2
C2-3	22,9	X	37,5	60,4 + X	7,22	302	23,0	332	393 + X

Tab. 4.33 (Fortsetzung) Übersicht über die PAK-Belastung der Handschuhe, die im Rahmen der Messungen im Betrieb C gewonnen wurden; dargestellt ist die Belastung der drei Handschuhbereiche sowie die Gesamtbelastung der Handschuhpaare.

Probennummer	Summe PAK [mg] je Handschuhbereich								
	Stulpe rechts	Handfläche rechts	Handrücken rechts	Handschuh gesamt rechts	Stulpe links	Handfläche links	Handrücken links	Handschuh gesamt links	Handschuhe gesamt
C1-2	51,3	1588	186	1825	220	2415	277	2912	4737
C1-4	11,5	702	103	817	22,4	733	84,8	840	1657
C2-2	150	2307	423	2880	92,0	1972	312	2376	5256
C2-4	48,2	1013	99,8	1161	44,2	790	142	976	2137

Tab. 4.34 PAK-Gesamtbelastung der Probensammler, die im Rahmen der Messungen im Betrieb C gewonnen wurden (X = Wert konnte nicht bestimmt werden, da das Probenröhrchen mit dem Extrakt beim Zentrifugieren zerbrochen ist).

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg]			Anteil des Overalls an der PAK-Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
C1-1	Beschicken des Beckens	4,52	50,9	55,4	8,17
C1-3		0,68	180	181	0,37
C2-1		1,27	52,2	53,5	2,37
C2-3		15,2	393 + X	408 + X	< 3,72
C1-2	Entleeren des Beckens	183	4737	4920	3,71
C1-4		142	1657	1799	7,90
C2-2		287	5256	5544	5,19
C2-4		180	2137	2317	7,77

Nach Entleeren des Imprägnierbeckens ließ sich sowohl auf den Overalls als auch auf den Handschuhen eine höhere potenzielle dermale Belastung messen als nach Beschicken des Beckens. Die PAK-Gesamtbelastung lag zwischen 1799 und 5544 mg. Hier zeigten sich deutlich höhere PAK-Gesamtbelastungen der Proben-sammler C1-2 und C2-2. Diese höheren Werte lassen sich dadurch erklären, dass aufgrund hoher Außentemperaturen während dieser beiden Messungen das Teeröl beim Abpumpen noch $>60\text{ °C}$ warm war und nicht die vorgesehene Abpump-temperatur von 55 °C aufwies, wie sonst üblich. Dadurch waren die Holzpfähle beim Entleeren des Beckens nicht so trocken wie eigentlich vorgesehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Messungen 1 und 4 (C1-1, C2-1, C1-4 und C2-4) repräsentativ für den normalen Imprägniervorgang sind.

In den Abbildungen 4.16 bis 4.18 sind die im Betrieb C gemessenen PAK-Belastungen als Box-Plots dargestellt. Um eine Darstellung und statistische Auswertung zu ermöglichen, wurden die PAK-Belastungen auf eine Minute Arbeitszeit bezogen und nach Tätigkeiten differenziert dargestellt. Bei dem Bezug auf eine Minute Arbeitszeit ist zu berücksichtigen, dass es sich um die Mittelung über einen längeren Prozess-zeitraum handelt und nicht um eine kontinuierliche Belastung. Die statistische Auswertung wurde mit t-Test bei unabhängigen Stichproben durchgeführt [IBM SPSS statistics 19].

In Abbildung 4.16 sind die PAK-Belastungen der Overalls dargestellt. Die zur Abbil-dung 4.16 gehörenden Daten sind in Tabelle 4.35 aufgeführt, zusätzlich sind Mittel-werte und Standardabweichungen gegeben. Die PAK-Belastungen der Overalls un-terscheiden sich beim Beschicken und beim Entleeren des Beckens, beim Leeren des Beckens war die PAK-Belastung signifikant höher ($p < 0,05$).

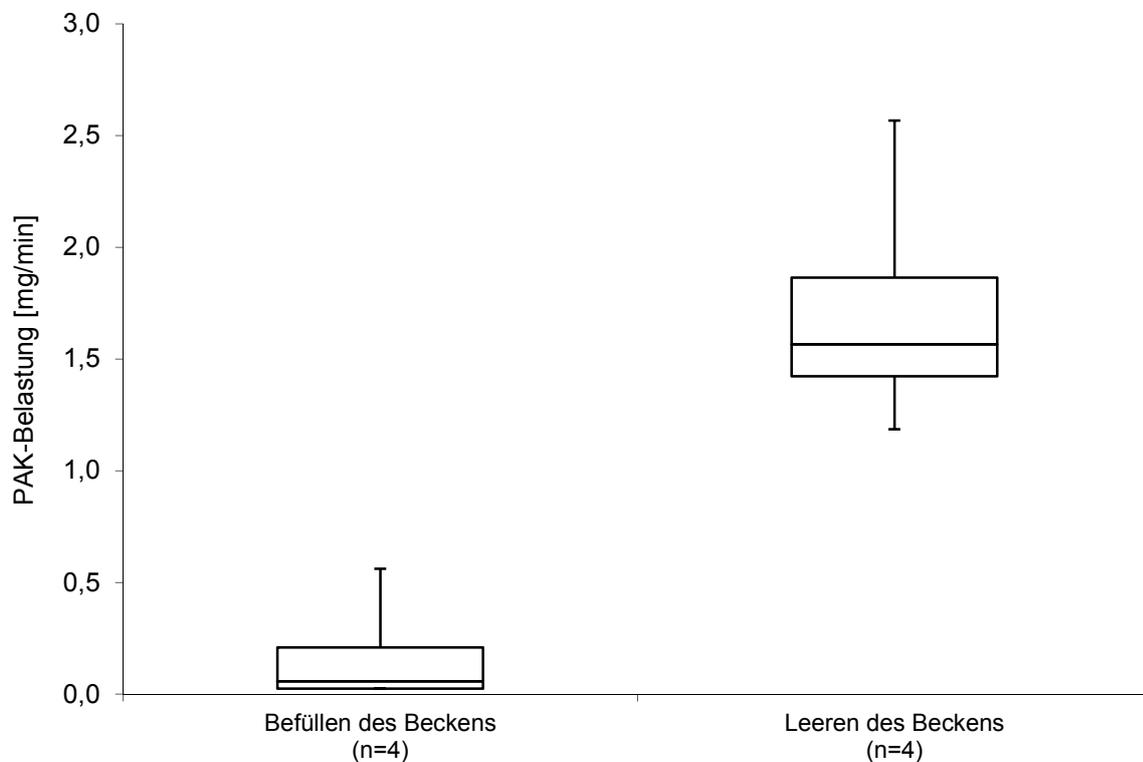


Abb. 4.16 Betrieb C: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Overalls. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.35 Betrieb C: Zuordnung der PAK-Belastung der Overalls zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.16) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]	
	Befüllen des Beckens (n=4)	Leeren des Beckens (n=4)
Min	0,0252	1,19
Q ₁	0,0253	1,42
Median	0,0579	1,57
Q ₃	0,208	1,86
Max	0,562	2,57
MW	0,176	1,72
SD	0,259	0,594

Die PAK-Belastungen der Handschuhe sind als Box-Plot - differenziert nach den beiden Tätigkeiten - in Abbildung 4.17 dargestellt. Die entsprechenden Daten sowie die Mittelwerte der PAK-Belastung und die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.36 gegeben. Für den Probensammler C2-3 wurde mit einer Belastung der Handschuhe von 393 mg (14,6 mg/min) gerechnet. Es ist zu erkennen, dass das Leeren des Beckens zu einer tendenziell höheren PAK-Belastung der Handschuhe führte, dieser Unterschied ist allerdings statistisch nicht signifikant.

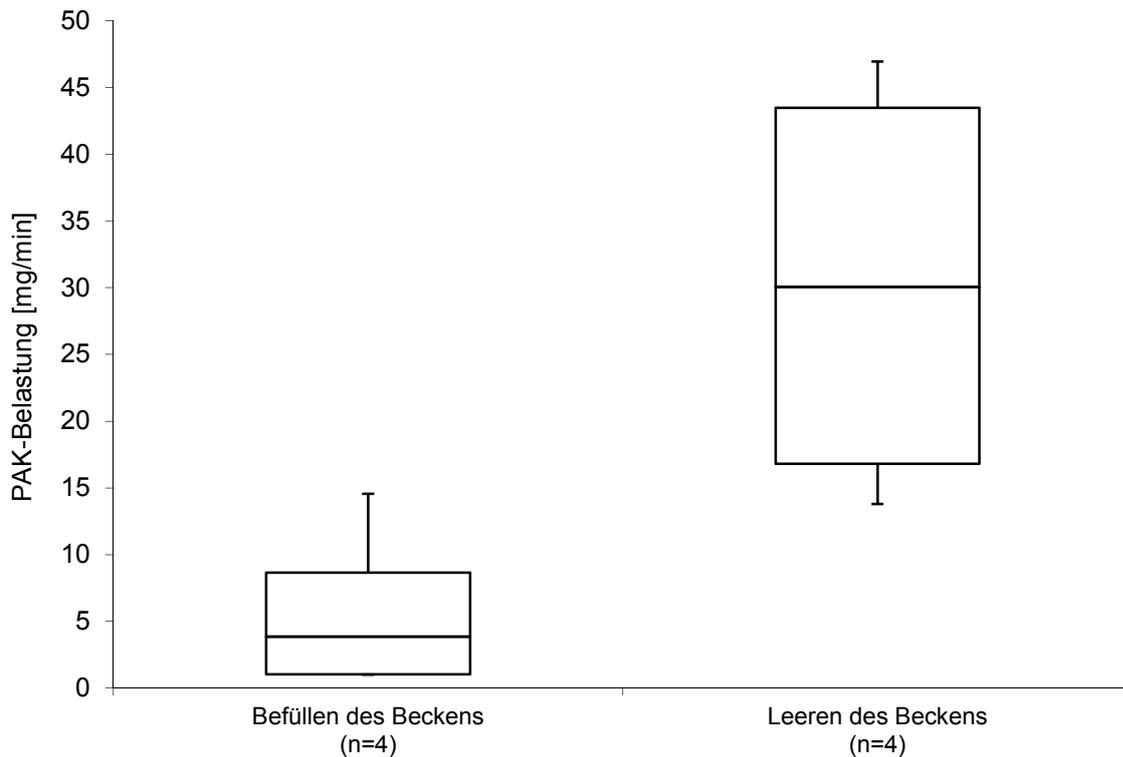


Abb. 4.17 Betrieb C: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Handschuhe. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.36 Betrieb C: Zuordnung der PAK-Belastung der Handschuhe zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.17) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]	
	Befüllen des Beckens (n=4)	Leeren des Beckens (n=4)
Min	1,02	13,8
Q ₁	1,04	16,8
Median	3,86	30,1
Q ₃	8,65	43,5
Max	14,6	46,9
MW	5,83	30,2
SD	6,40	16,8

Da die PAK-Belastung der Handschuhe den wesentlichen Beitrag zur PAK-Gesamtbelastung liefert, ähnelt die Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung (Abbildung 4.18) derjenigen in Abbildung 4.17. Für den Probennehmer C2-3 wurde von einer PAK-Gesamtbelastung von 408 mg (15,1 mg/min) ausgegangen. Auch hier zeigt sich, dass das Leeren des Beckens mit einer tendenziell höheren PAK-Gesamtbelastung einhergeht. Wie bei den Handschuhen ist der Unterschied allerdings statistisch nicht signifikant. Die zu Abbildung 4.18 gehörenden Daten sind samt Mittelwerten und Standardabweichungen in Tabelle 4.37 gegeben.

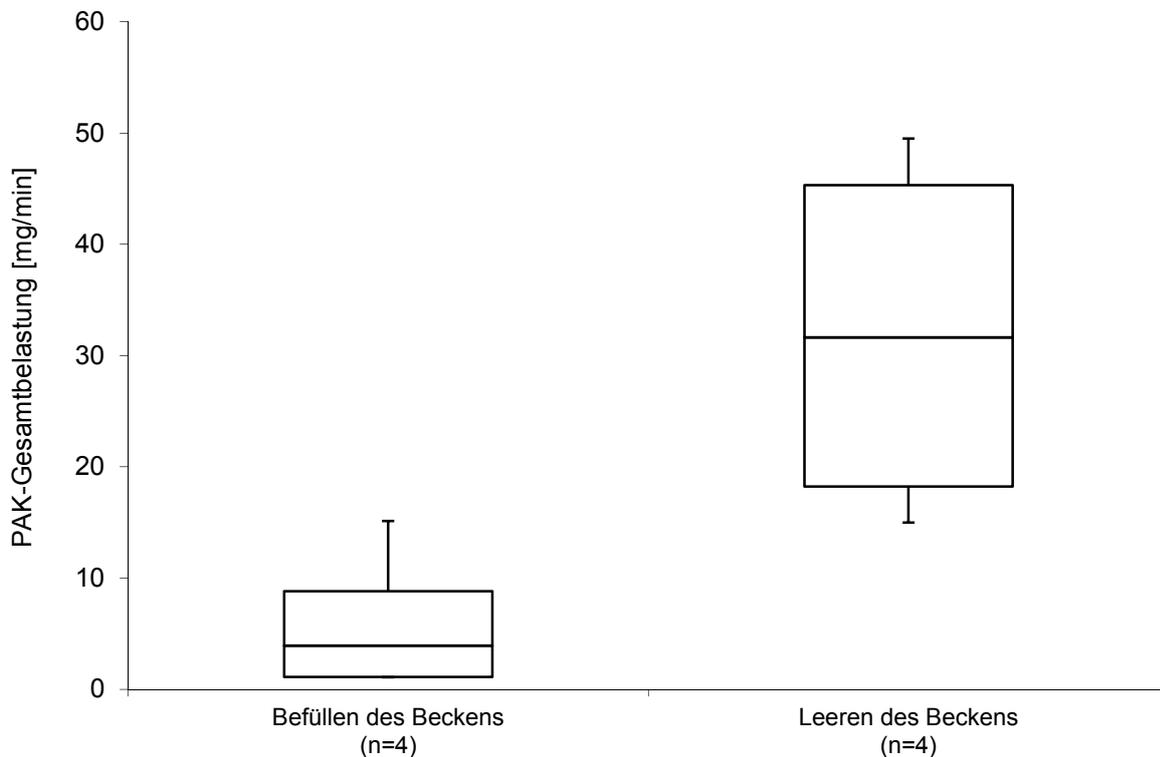


Abb. 4.18 Betrieb C: Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.37 Betrieb C: Zuordnung der PAK-Gesamtbelastung zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.18) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]	
	Befüllen des Beckens (n=4)	Leeren des Beckens (n=4)
Min	1,07	15,0
Q ₁	1,10	18,2
Median	3,91	31,6
Q ₃	8,81	45,3
Max	15,1	49,5
MW	6,00	31,9
SD	6,63	17,3

Die große Streuung der PAK-Belastung beim Entleeren des Tauchbeckens im Betrieb C ist dadurch zu erklären, dass die Messungen in diesem Betrieb zeitlich weit auseinander lagen. Die Tätigkeit des Beckenentleerens wurde einmal an einem heißen Sommertag beprobt und einmal an einem eher kühlen Herbstmorgen. Im Herbst war das Teeröl beim Abpumpen auf die vorgesehenen 55 °C abgekühlt, während es bei den hohen Außentemperaturen im Sommer mit einer Temperatur >60 °C abgepumpt wurde. Dadurch waren die Holzpfähle beim Entleeren des Beckens im Sommer nicht so trocken wie eigentlich vorgesehen und führten zu höheren PAK-Belastungen der Probensammler. Die mittlere PAK-Gesamtbelastung beim Leeren des Beckens lag für die im Sommer gewonnenen Probensammler C1-2 und C2-2 bei 5232 ± 441 mg, während sie für die im Herbst gewonnenen Probensammler C1-4 und C2-4 bei 2058 ± 366 mg lag. Diese PAK-Gesamtbelastungen unterscheiden sich statistisch signifikant ($p < 0,05$; t-Test bei unabhängigen Stichproben) und führen bei Zusammenführung der Daten zu dem großen Interquartilsabstand der Box-Plots.

4.5 Betrieb D

4.5.1 Betriebsbeschreibung

Der Betrieb D imprägnierte und montierte Bahnschwellen aus Eichen- und Buchenholz. Es wurden ca. 100.000 Festmeter Eichenholz und ca. 50.000-60.000 Stück Buchenschwellen á 2,6 m Länge pro Jahr verarbeitet. Dafür wurden 50.000 Liter Teeröl (Typ WEI C) pro Monat verbraucht (ca. 600 t/a). Es wurden zwei Imprägnierungen pro Tag durchgeführt. Die beprobten Arbeitsbereiche waren Teerölimprägnierung sowie Aufplattung (samt Paketierung). Bei der Teerölimprägnierung waren je ein Imprägnierer mit Lokführer/Imprägnierhelfer im Zweischichtbetrieb beschäftigt, im Arbeitsbereich Aufplattung maximal 11 Beschäftigte.

4.5.2 Arbeitsbereiche

4.5.2.1 Arbeitsbereich Teerölimprägnierung

Die Anlage für die Teerölimprägnierung befand sich in einer geschlossenen Halle, wobei der Arbeitsbereich der Imprägnierer (Beladungs- und Entladungsseite der Kessel) offen und weiträumig überdacht war. Während der Messungen wurden Gleis- und Weichenschwellen aus Eichen- bzw. Buchenholz mit Steinkohlenteeröl Typ WEI C imprägniert. Als persönliche Schutzmaßnahmen trugen die Beschäftigten Schutzhandschuhe aus Leder, Schutzschuhe und Arbeitsanzug, z. T. auch einen Atemschutz beim Entleeren der Imprägnierkessel. Die Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz bestanden vor allem darin, dass die Loren mit den imprägnierten Schwellen – sofern es der Betriebsablauf zuließ – im Kessel auf 50 °C abkühlen gelassen wurden, um die Wasserdampf-/Kreosotfreisetzung in die Umgebungsluft zu minimieren.

Von drei Imprägnierkesseln wurden zwei genutzt, ein Kessel (Nr. 1) war stillgelegt. In Kessel 2 wurde ausschließlich Buchenholz (für Gleisschwellen) im Doppelrüpingverfahren imprägniert (Teerölaufnahme ca. 130 kg/m³). In Kessel 3 wurde ausschließlich Eichenholz (für Weichenschwellen) im modifizierten Rüpingverfahren imprägniert (Teerölaufnahme ca. 30 kg/m³). Das Öffnen und Schließen des einen Kessels erfolgte mit einer Handkurbel (Kessel 3), das Öffnen und Schließen des zweiten Kessels hydraulisch über ein Bedienpult (Kessel 2). Die Imprägnierkessel waren nebeneinander angeordnet und wurden mit innen liegenden Heizschlangen beheizt. Die Teeröltemperatur während des Imprägniervorgangs lag bei 110-120 °C. Die Kessel wurden im Durchfahrbetrieb betrieben. Die Imprägnierkessel wurden mit Loren über Gleise beschickt. Normalerweise wurden die Loren mit Hilfe einer Diesellok in die Anlage hineingeschoben und nach Beendigung des Imprägniervorgangs herausgezogen. Wegen Ausfalls der Lok wurden die Loren während der Messungen mit Staplern bewegt.

Es wurden zwei Imprägnierungen pro Tag durchgeführt, wobei ein Imprägniervorgang über die ganze Schichtlänge lief. Je nach Auftragslage ließ man entweder den befüllten Kessel vor dem Öffnen über Nacht abkühlen oder es wurden die noch heißen Schwellen aus dem Kessel gezogen und dieser neu befüllt. Die Loren mit den imprägnierten Schwellen standen nur kurzzeitig im Außenbereich vor den Kesseln, bevor sie in eine der Aufplattungshallen zur weiteren Bearbeitung gezogen wurden. Bei der Teerölimprägnierung wurden die vorbereiteten Schwellen auf Loren in die Imprägnierkessel eingefahren. Eine Befestigung mit Spanngurten oder Ketten erfolgte nicht, da Eichen- und Buchenholz nicht aufschwimmt. Das Be- und Entladen der Loren erfolgte mit Gabelstaplern.

Während der Messungen wurden die mit den imprägnierten Schwellen beladenen Loren unmittelbar nach dem Öffnen des Kessels an einem Seil mit Gabelstapler aus dem Kessel herausgezogen. Nachdem der Kessel wieder beladen war, entfernte der Imprägnierer Teerrückstände und mit Holzspänen vermischten Kesselschlamm mit einem langstieligen Pinsel bzw. einer kurzstieligen Bürste von der Kesseldichtung und verschloss den Kessel.

Beschreibung der Messungen

Die Beschäftigten im Bereich Teerölimprägnierung erhielten zu Beginn der Arbeitswoche einen neuen blauen Arbeitsanzug und vor jeder Messung einen weißen Overall sowie ein paar Handschuhe (Probensammler). Im Arbeitsbereich Teerölimprägnierung wurden acht Arbeitsplatzmessungen durchgeführt. Davon erfolgten sechs Arbeitsplatzmessungen beim Beschicken und Leeren der Imprägnierkessel und zwei Messungen beim Herausholen von zwei von den Loren gefallenen Schwellen aus einem der Imprägnierkessel. Eine Übersicht über Probenahmeprotokoll und Messergebnisse ist in Tabelle 4.38 gegeben.

Teerölimprägnierung 1:

Kessel 2 (hydraulisch zu öffnen) und Kessel 3 (manuell zu öffnen) wurden geleert und wieder beschickt. Messungen an den Beschäftigten D1 und D2 am Bedienpult, beim Öffnen der vorderen Kesseltür, beim Lösen der Schienenbrücke, beim Runterfahren der Schienenbrücke (hydraulisch), beim Einhängen und Anhängen von Stahlseilen an die Loren, beim Herausziehen der Loren aus dem Kessel, beim Streuen von Sägespänen im Gleisbereich direkt vor der Kesselöffnung, beim Hochfahren der Schienenbrücke, beim Befestigen der Schienenbrücke, beim Entfernen von Ablagerungen von der Kesseltür, beim Schließen der vorderen Kesseltür, beim Öffnen der hinteren Kesseltür, beim Entfernen von Ablagerungen von der Kesseltür, beim Lösen der Schienenbrücke, beim Runterfahren der Schienenbrücke (hydraulisch), beim Einhängen und Anhängen von Stahlseilen an die Loren, beim Hineinfahren der Loren in den Kessel, beim Hochfahren der Schienenbrücke, beim Befestigen der Schienenbrücke, beim Schließen der hinteren Kesseltür (die Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummern D1-1; D2-1).

Teerölimprägnierung 2

Kessel 2 (hydraulisch zu öffnen) wurde geleert und wieder beschickt. Messungen an den Beschäftigten D1 und D3 am Bedienpult, beim Öffnen der vorderen Kesseltür, beim Lösen der Schienenbrücke, beim Runterfahren der Schienenbrücke (hydraulisch), beim Einhängen und Anhängen von Stahlseilen an die Loren, beim Herausziehen der Loren aus dem Kessel, beim Streuen von Sägespänen im Gleisbereich direkt vor der Kesselöffnung, beim Hochfahren der Schienenbrücke, beim Befestigen der Schienenbrücke, beim Entfernen von Ablagerungen von der Kesseltür, beim Schließen der vorderen Kesseltür, beim Öffnen der hinteren Kesseltür, beim Entfernen von Ablagerungen von der Kesseltür, beim Lösen der Schienenbrücke, beim Runterfahren der Schienenbrücke (hydraulisch), beim Einhängen und Anhängen von Stahlseilen an die Loren, beim Hineinfahren der Loren in den Kessel, beim Hochfahren der Schienenbrücke, beim Befestigen der Schienenbrücke, beim Schließen der hinteren Kesseltür (die Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummern D1-2; D3-1).

Teerölimprägnierung 3

Kessel 3 (manuell zu öffnen) wurde geleert. Messung an dem Beschäftigten D3 am Bedienpult, beim Öffnen der vorderen Kesseltür, beim Entfernen von Ablagerungen von der Kesseltür, beim Lösen der Schienenbrücke, beim Runterfahren der Schienenbrücke (hydraulisch), beim Einhängen und Anhängen von Stahlseilen an die Loren, beim Herausziehen der Loren aus dem Kessel, beim Streuen von Sägespänen im Gleisbereich direkt vor der Kesselöffnung, beim Hochfahren der Schienenbrücke,

beim Befestigen der Schienenbrücke, beim Schließen der vorderen Kesseltür (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D3-2).

Teerölimprägnierung 4

Kessel 2 (hydraulisch zu öffnen) wurde geleert. Messung an dem Beschäftigten D3 am Bedienpult, beim Öffnen der vorderen Kesseltür, beim Entfernen von Ablagerungen von der Kesseltür, beim Lösen der Schienenbrücke, beim Runterfahren der Schienenbrücke (hydraulisch), beim Einhängen und Anhängen von Stahlseilen an die Loren, beim Herausziehen der Loren aus dem Kessel, beim Streuen von Sägespänen im Gleisbereich direkt vor der Kesselöffnung (Kesseltür blieb offen) (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D3-3).

Herausholen von zwei Schwellen aus Imprägnierkessel 2

Messungen an den Beschäftigten D1 und D2 beim Hineingehen in den Kessel, Herausziehen von zwei Schwellen mit beidseitig eingeschlagenem Eisenhaken, Drehen der Schwellen vor der Kesselöffnung, Ablegen der Schwellen neben dem Gleis (die Messungen erfolgten an einem Arbeitstag; Probennummern D1-3; D2-2).

4.5.2.2 Arbeitsbereich Aufplattung

Zum Arbeitsbereich Aufplattung gehörten die Aufplattung von Gleisschwellen, die Aufplattung von Weichenschwellen, das Paketieren/Staplerfahren sowie das Verladen von Weichenschwellen. Die Aufplattung der Gleisschwellen und die Aufplattung der Weichenschwellen erfolgten in unterschiedlichen Hallen an Montagestraßen. Die Aufplattung erfolgte in Hallen bei zeitweise offenem Hallentor, das Verladen und Paketieren der Weichenschwellen in einer einseitig offenen Halle, das Paketieren der Gleisschwellen im Freien. Als persönliche Schutzmaßnahmen trugen die Beschäftigten Schutzhandschuhe aus Leder, Schutzschuhe und Arbeitsanzug.

Bei der Aufplattung der Gleisschwellen wurden die vorgebohrten, imprägnierten Schwellen auf Loren bis ans Förderband geschoben (Stapler/manuell). Die Schwellen wurden mit Eisenhaken auf das Förderband gewuchtet, anschließend wurden die Rippenplatten auf die Schwellen gelegt, die Federringe verteilt und die Schwellenschrauben gesteckt und angedreht. Die SKL12 Spannklemmen wurden verteilt und die Hakenschrauben zur Befestigung der Spannklemmen auf den Rippenplatten gesteckt und angedreht. Zwischenlagen aus Gummi wurden auf die Rippenplatten gelegt und die Schraubköpfe der Hakenschrauben geölt. Nach Auflegen der Spurlehre wurden die Schrauben mittels Schraubmaschinen elektrisch festgezogen. Die aufgeplatteten Schwellen wurden mit einem Stapler abtransportiert und auf den Lagerplatz gebracht bzw. unpaketierte auf Bahnwagons verladen.

Bei der Aufplattung der Weichenschwellen wurden die vorgebohrten, imprägnierten Schwellen auf Loren bis in die Montagehalle geschoben (Stapler/manuell). An den Schwellenköpfen wurden Haltehaken befestigt und die Weichenschwellen mit einem Kran auf das Transportband gehoben (jeweils zwei übereinander). Die Schwellen wurden maschinell auf ein zweites Transportband gekippt. Anschließend wurden die Rippenplatten auf die Schwellen gelegt, die Federringe verteilt und die Schwellenschrauben gesteckt und angedreht. Spannklemmen wurden verteilt und die Hakenschrauben eingedreht. Zwischenlagen aus Gummi wurden auf die Rippenplatten

Tab. 4.38 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Teerölimprägnierung.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Handschuhen	gesamt
D1-1	Teerölimprägnierung 1	Overall und Handschuhe	6:41	7:28	47	4,48	705	709
D2-1		Overall und Handschuhe	6:32	7:28	56	28,3	1499	1527
D1-2	Teerölimprägnierung 2	Overall und Handschuhe	13:57	14:10	13	36,6	1029	1066
D3-1		Overall und Handschuhe	13:57	14:10	13	2,79	217	219
D3-2	Teerölimprägnierung 3	Overall und Handschuhe	16:10	16:17	7	5,22	905	910
D3-3	Teerölimprägnierung 4	Overall und Handschuhe	16:51	17:05	14	3,87	119	123
D1-3	Herausholen von zwei Schwellen aus einem der Imprägnierkessel	Overall und Handschuhe	7:11	7:17	6	1,67	98,8	100
D2-2		Overall und Handschuhe	7:11	7:17	6	0,07	2,10	2,16
D-0-1	Leerwert	Overall und Handschuhe	16:45	17:45	60	--	--	--

gelegt. Die Schrauben wurden mittels Schraubmaschine elektrisch festgezogen. Die aufgeplatteten Schwellen wurden mit einem Kran zu Paketen gestapelt und paketierte.

Beim Paketieren wurden die aufgeplatteten Schwellen mit Spannband zu versandfähigen Paketen gebündelt. Die paketierte Schwellen wurden von einem der Paketierer mit einem Gabelstapler abtransportiert.

Beschreibung der Messungen

Im Arbeitsbereich Aufplattung erfolgten zehn Arbeitsplatzmessungen, drei Messungen bei der Aufplattung von Gleisschwellen, drei Messungen bei der Aufplattung von Weichenschwellen, drei Messungen beim Paketieren/Staplerfahren und eine Messung beim Verladen von Weichenschwellen (Kranbedienung). Eine Übersicht über Probenahmeprotokoll und Messergebnisse ist in Tabellen 4.39 bis 4.41 gegeben.

Aufplattung von Gleisschwellen:

Messungen an drei Beschäftigten (D1, D4 und D5).

Aufplattung von Gleisschwellen 1:

Anlegen und Versetzen der Spurlehre/Gleislehre, Festziehen der vier Schwellenschrauben mit der elektrischen Schraubmaschine, Auflegen von Federringen auf die Rippenplatten, Zurechtlegen, Stecken und Andrehen von Schwellenschrauben, Verteilen und Befestigen von Spannklemmen mit Hakenschrauben, Festziehen der Hakenschrauben mit der Schraubmaschine, Zurechtrücken der Schwellen auf dem Transportband (manuell), Verladen der aufgeplatteten Schwellen auf einen Bahnwagen (Stapler), Heranschaffen einer Lore mit neuen Gleisschwellen (Stapler/manuell) (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D1-4).

Aufplattung von Gleisschwellen 2:

Anlegen und Versetzen der Spurlehre/Gleislehre, Festziehen von Schwellenschrauben und Hakenschrauben mit der elektrischen Schraubmaschine, Heranschaffen einer Lore mit neuen Gleisschwellen (Stapler/manuell), Verteilen von Federringen auf die Rippenplatten, Befestigen von Spannklemmen mit Hakenschrauben, Auflegen von Zwischenlagen aus Gummi auf die Rippenplatten, Ölen der Schraubenköpfe der Hakenschrauben (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D4-1).

Aufplattung von Gleisschwellen 3:

Anlegen und Versetzen der Spurlehre/Gleislehre, Festziehen der vier Schwellenschrauben mit der elektrischen Schraubmaschine, Auflegen von Rippenplatten auf die Schwellen, Verteilen von Schwellenschrauben, Verteilen und Befestigen von Spannklemmen mit Hakenschrauben, Festziehen der Hakenschrauben mit der Schraubmaschine, Auflegen von Zwischenlagen aus Gummi auf die Rippenplatten, Ölen der Schraubenköpfe der Hakenschrauben, Zurechtrücken der Schwellen auf dem Transportband (manuell) (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D5-1).

Aufplattung von Weichenschwellen:

Messungen an drei Beschäftigten (D1, D4 und D6).

Aufplattung von Weichenschwellen 1:

Bedienung der Maschine, die neue Schwellen aufs Transportband kippt, Auflegen von Rippenplatten auf die Schwellen, Auflegen von Zwischenlagen aus Gummi auf die Rippenplatten, Beschriften der Schwellen mit Kreide, Auflegen von Paketen mit Zwischenlagen aus Gummi auf die Schwellen, Abtransport von Holzpaletten (Stapler), Heranschaffen neuer Paletten mit Rippenplatten und Zwischenlagen aus Gummi (Stapler), Aufschneiden von Stahlbändern und Sammeln der Stahlbänder in einer Kiste, Abwischen der Weichenkennung (Handschuh/Lappen) (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D1-5).

Aufplattung von Weichenschwellen 2:

Abladen der Weichenschwellen von der Lore, Befestigen der Haltehaken des Krans an den Schwellenköpfen, Betätigung des Bedienpults, Führen der Schwellen zum Transportband, Ablegen der Schwellen auf dem Transportband (je zwei übereinander), Wegschaffen leerer Lore, Herbeischaffen von Lore mit neuen Weichenschwellen, Öffnen und Schließen des Hallentores, Mithilfe beim Heranschaffen eines Bahnwagens für die Verladung paketierter Weichenschwellen (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D4-2).

Aufplattung von Weichenschwellen 3:

Mithilfe beim Auflegen der Rippenplatten, Auflegen von Federringen auf die Rippenplatten, Zurechtlegen, Stecken und Andrehen von Schwellenschrauben, Bedienung der Schüttvorrichtung, mit der Federringe und Schwellenschrauben in die Vorratsbehälter gekippt werden (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D6-1).

Paketieren:

Messungen am Beschäftigten D6 beim Paketieren von imprägnierten Gleis- bzw. Weichenschwellen (die Messungen erfolgten an zwei Arbeitstagen; Probennummern D6-2; D6-3).

Paketieren/Staplerfahren:

Messung am Beschäftigten D5 beim Paketieren von imprägnierten Gleisschwellen, beim Antransport imprägnierter Schwellen (Stapler), beim Stapeln der Schwellen zu Paketen (Stapler) und beim Abtransport der Schwellenpakete (Stapler) (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D5-2).

Verladen von Weichenschwellen (Kranbedienung):

Messung am Beschäftigten D7 beim Zurechtrücken imprägnierter Weichenschwellen auf dem Transportband, beim Betätigen des Bedienpults für den Kran, beim Festhalten des Greifers während des Transports und Ablegens der Schwellen (die Messung erfolgte an einem Arbeitstag; Probennummer D7-1).

Tab. 4.39 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Aufplattung von Gleisschwellen.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Handschuhen	gesamt
D1-4	Aufplattung von Gleisschwellen 1	Overall und Handschuhe	9:05	11:15	130	21,1	78,5	99,6
D4-1	Aufplattung von Gleisschwellen 2	Overall und Handschuhe	9:05	11:15	130	27,3	77,0	104
D5-1	Aufplattung von Gleisschwellen 3	Overall und Handschuhe	9:05	11:15	130	19,4	71,0	90,3

Tab. 4.40 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Aufplattung von Weichenschwellen.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Handschuhen	gesamt
D1-5	Aufplattung von Weichenschwellen 1	Overall und Handschuhe	9:07	11:14	127	77,4	855	932
D4-2	Aufplattung von Weichenschwellen 2	Overall und Handschuhe	9:07	11:14	127	43,4	847	891
D6-1	Aufplattung von Weichenschwellen 3	Overall und Handschuhe	9:13	11:14	121	9,33	316	326
D-0-2	Leerwert	Overall und Handschuhe	9:09	10:10	61	--	--	--

Tab. 4.41 Probenahmeprotokoll und Messergebnisse für den Arbeitsbereich Paketieren/Staplerfahren und Verladen von Weichenschwellen.

Probennummer	Tätigkeit	Proben-sammler	Probenahmezeit		Dauer der Probenahme [min]	Ermittelte Konzentration Σ PAK [mg]		
			von	bis		auf dem Overall	auf den Handschuhen	gesamt
D5-2	Paketieren/ Staplerfahren	Overall und Handschuhe	13:10	14:18	68	7,07	139	146
D6-2	Paketieren	Overall und Handschuhe	13:08	14:18	70	11,2	158	169
D6-3	Paketieren	Overall und Handschuhe	7:40	8:35	55	15,8	81,7	97,4
D7-1	Verladen von Weichenschwellen	Overall	7:40	8:35	55	0,02	-- ^a	0,02

^a Der Beschäftigte D7 hat das Bedienpult zur Steuerung des Krans ohne Handschuhe bedient.

4.5.3 Messergebnisse

4.5.3.1 Substanzspektrum und Hauptkomponenten der dermalen PAK-Belastung

Bei den Messungen wurde **kein Benzo[a]pyren** gefunden. In den Proben konnten Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz[a]anthracen und Chrysen bestimmt werden.

Den größten Beitrag zur PAK-Belastung im Arbeitsbereich Teerölimprägnierung lieferten auf dem visuell nicht belasteten Tyvekmaterial Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren. Diese machten beim Imprägniervorgang zusammen 70,7 % der gesamten PAK aus und beim Herausholen zweier Schwellen aus dem Kessel 64,7 %. Auf dem visuell belasteten Probensammlermaterial waren es Acenaphthen, Phenanthren und Fluoranthren, die den größten Beitrag zur PAK-Belastung leisteten. Diese PAK machten beim Imprägniervorgang 61,1 % bzw. 68,4 % der gesamten gemessenen PAK aus (Tyvek- bzw. Ledermaterial), beim Herausholen der zwei Schwellen aus dem Kessel 65,8 % bzw. 69,1 % (Tyvek- bzw. Ledermaterial) (Tabelle 4.42).

Für den Arbeitsbereich Aufplattung verschiebt sich das Substanzspektrum tendenziell weiter zu den höhermolekularen PAK, hier waren beispielsweise Phenanthren, Fluoranthren und Pyren die Hauptkomponenten der PAK-Belastung auf dem Ledermaterial. Diese drei Substanzen machten 75,4 % (Aufplattung) bzw. 75,2 % (Paketieren/Staplerfahren) der gesamten PAK aus (Tabelle 4.43).

4.5.3.2 PAK-Belastung der Overalls

Belastete Körperbereiche

In den Tabellen 4.44 und 4.45 ist die absolute sowie prozentuale PAK-Belastung der Overalls nach Körperbereichen aufgeschlüsselt dargestellt. In der letzten Spalte ist die PAK-Gesamtbelastung der Overalls in mg (=100 %) angegeben. Leere Zellen bedeuten dabei, dass die jeweiligen Körperbereiche visuell nicht belastet waren und nicht untersucht wurden.

Die Overalls des Tätigkeitsbereiches Teerölimprägnierung wiesen aufgrund recht unterschiedlicher Tätigkeiten keinen einheitlichen Belastungsschwerpunkt auf. Die Belastungsschwerpunkte der Imprägnierer lagen am rechten Oberschenkel vorn (Körperbereich 9a; D2-1), am rechten Oberschenkel vorn und am rechten Oberarm (Körperbereiche 9a und 3a; D1-2), an den Oberschenkelvorderseiten und am rechten Unterschenkel (Körperbereiche 9a und 10a sowie 12a und 12b; D1-1), am rechten bzw. linken Unterarm (Körperbereich 5a bzw. 6a und 6b; D3-1 bzw. D3-2) sowie am Gesäß (Körperbereich 16; D3-3). Bei den Imprägnierern ließen sich 61-88 % der gesamten PAK-Belastung der Overalls an den genannten Belastungsschwerpunkten finden.

Im Tätigkeitsbereich Aufplattung zeigten die Overalls nach Gleisschwellenaufplattung ein sehr einheitliches Belastungsmuster. Zwischen 90 und 99 % der gesamten PAK-Belastung sind im Bauchbereich und an den Oberschenkelvorderseiten zu finden

(Körperbereiche 2, 9a und 10a). Nach Aufplattung der Weichenschwellen befand sich der Belastungsschwerpunkt (34-56 % der PAK-Gesamtbelastung) im Bauchbereich (Körperbereich 2), weitere Belastungsschwerpunkte waren – je nach Tätigkeit - der linke Unterarm (Körperbereich 6b; D4-2), der linke Oberschenkel vorn (Körperbereich 10a; D1-5) oder das Gesäß (Körperbereich 16; D6-1).

Bei den drei Paketierern waren Bauchbereich und linker Unterarm (Körperbereiche 2 und 6a und 6b; D5-2), Bauchbereich und Gesäß (Körperbereiche 2 und 16; D6-2) bzw. Oberschenkelvorderseiten (Körperbereiche 9a und 10a; D6-3) hauptsächlich belastet (82-94 % der PAK-Gesamtbelastung).

Exposition der visuell belasteten Overallbereiche

Im Arbeitsbereich Teerölimprägnierung wiesen sechs der acht Overalls eine insgesamt eher niedrige PAK-Belastung auf, die zwischen 0,068 und 5,22 mg lag. Die anderen beiden Overalls der Imprägnierer (D2-1 bzw. D1-2) wiesen PAK-Gesamtbelastungen im zweistelligen mg-Bereich auf (28,3 bzw. 36,6 mg). Im Arbeitsbereich Aufplattung wiesen die Overalls der Gleisschwellenaufplatter eine sehr einheitliche PAK-Belastung auf, die zwischen 19,4 mg und 27,3 mg lag. Bei den drei Arbeitern der Weichenschwellenaufplattung lag die PAK-Gesamtbelastung der Overalls bei 43,4 mg, 77,4 mg bzw. 9,33 mg und war damit –abhängig von der ausgeübten Tätigkeit- recht unterschiedlich.

Die Overalls des Paketierers D6 wiesen eine Belastung im unteren zweistelligen mg-Bereich auf (11,2 mg bzw. 15,8 mg). Bei dem Paketierer und Staplerfahrer D5, liegt die Belastung des Overalls noch unter diesen Werten bei 7,07 mg. Sehr niedrige PAK-Belastungen auf dem Overall wies auch der Beschäftigte D7 nach Verladung von Weichenschwellen auf (0,02 mg).

Exposition der visuell nicht belasteten Overallbereiche

Bei allen Overalls wurde zusätzlich zur visuell offensichtlichen Teerölexposition die Exposition visuell nicht belasteter Bereiche untersucht. Dazu wurden von den Overalls 10x10 cm² große, nicht verfärbte Materialstücke aus dem Bauchbereich, dem rechten Unterarm (unten) und dem rechten Oberschenkel (vorn) gewonnen, extrahiert und analysiert. Die PAK-Belastung dieser Gewebestücke ist in der Tabelle 4.46 dargestellt. Bei den Imprägnierern zeigten die visuell nicht belasteten Bereiche PAK-Belastungen, die im Mittel bei $0,058 \pm 0,021$ mg/100cm² lagen. Bei den Werten 1,04 mg/100cm² und 0,93 mg/100cm² handelt es sich um Ausreißer, die nicht in die Berechnung des Mittelwertes einbezogen wurden und die sich durch Kontamination des Materials mit Staub oder Verunreinigungen auf der Materialinnenseite erklären lassen.

Für den Tätigkeitsbereich Aufplattung und Staplerfahren/ Paketieren wiesen die visuell nicht belasteten Bereiche PAK-Belastungen auf, die zwischen 0,0226 und 0,627 mg/100cm² lagen. Hier muss davon ausgegangen werden, dass die Werte im oberen dreistelligen µg-Bereich wahrscheinlich durch Kontamination des Materials mit Staub oder durch Verunreinigungen auf der Materialinnenseite zustande kamen.

Der Leerwertoverall (D-0-1) wurde für 60 Minuten ca. 10 m von der offenen Tür des Imprägnierkessels entfernt aufgehängt. Dieser Overall wies für die Körperbereiche 2, 5b und 9a sehr ähnliche PAK-Belastungen pro 100 cm² auf, die im Mittel bei $0,153 \pm 0,006$ mg/100cm² lagen. Der Leerwertoverall D-0-2 wurde für 60 Minuten in der Weichenschwellenaufplattung aufgehängt, als in dieser Halle nicht gearbeitet wurde. Die Körperbereiche 2, 5b und 9a dieses Overalls wiesen ebenfalls ähnliche PAK-Belastungen pro 100 cm² auf, die bei $0,005 \pm 0,002$ mg PAK /100 cm² lagen und damit deutlich unter den Gehalten des Leerwertoveralls D-0-1. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Tyvekmaterial als Passivsammler fungierte und luftvermittelte PAK-Belastungen auf dem visuell nicht belasteten Material gefunden wurden.

4.5.3.3 PAK-Belastung der Lederhandschuhe

Die PAK-Belastung der Lederhandschuhe ist in Tabelle 4.47 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind für rechte und linke Hand getrennt nach Stulpe, Handinnenfläche sowie Handrücken aufgeführt. Angegeben sind zudem die Gesamtbelastungen der einzelnen Hände sowie die PAK-Belastung beider Hände. Ein Unterschied hinsichtlich der Belastung der rechten oder linken Hand ist nicht erkennbar. Der Tabelle 4.47 lässt sich entnehmen, dass es vor allem die Handinnenflächen waren, die hohe PAK-Belastungen aufwiesen. Dies zeigte sich bereits optisch anhand der Braunfärbung des Leders. Die aufsummierten PAK-Belastungen beider Handschuhe waren bei den Imprägnierern sehr unterschiedlich. Die PAK-Belastung der Handschuhe lag für den Imprägniervorgang zwischen 119 und 1499 mg. Auch das Herausholen zweier Schwellen aus dem Imprägnierkessel führte zu sehr unterschiedlichen PAK-Belastungen auf den Handschuhen der zwei Beschäftigten. Während die Handschuhe des Beschäftigten D2 mit 2,10 mg PAK belastet waren, fanden sich 98,8 mg PAK auf den Handschuhen des Beschäftigten D1.

Im Tätigkeitsbereich Aufplattung fanden sich einheitliche PAK-Belastungen der Handschuhe. Diese lagen für die Beschäftigten der Gleisschwellenaufplattung eher niedrig im Bereich 71,0 mg bis 78,5 mg. Die Beschäftigten beim Paketieren/Staplerfahren wiesen geringfügig höhere PAK-Belastungen auf, die zwischen 81,7 mg und 158 mg lagen. Noch darüber lagen die PAK-Belastungen auf den Handschuhen der in der Weichenaufplattung beschäftigten Arbeiter. Hier fanden sich PAK-Belastungen zwischen 316 mg und 855 mg.

4.5.4 **Zusammenfassung**

Die tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse in Tabelle 4.48 macht deutlich, dass auch im Betrieb D die wesentliche potenzielle dermale Belastung den Händen zuzuordnen ist. Dies wird vor allem bei den Imprägnierern deutlich, wo bei insgesamt acht Messungen die PAK-Belastungen der Overalls mit durchschnittlich nur 0,63-3,43 % zur gesamten PAK-Belastung beitragen. Im Tätigkeitsbereich Aufplattung tragen die Overalls bei fünf der neun Messungen ebenfalls nur wenig zur PAK-Gesamtbelastung bei (2,86–8,31 %). Bei der Gleisschwellenaufplattung tragen die Overalls aller drei Arbeiter in einem größeren Ausmaß zur Gesamtbelastung bei (21,2-26,3 %). Auch einer der Paketierer/Staplerfahrer zeigt eine im Vergleich zur Gesamtbelastung relativ hohe PAK-Belastung des Overalls (16,2 %).

Tab. 4.42 Betrieb D: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Imprägnieren			Herausholen von Schwellen aus dem Kessel			D-0-1 Leerwert	D-0-2 Leerwert
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials MW ± SD [%]							
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=6)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=6)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=6)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=2)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=2)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=2)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=1)
Naphthalin	0,92 ± 0,72	0,79 ± 0,36	0,74 ± 0,40	1,75 ± 1,10	1,44 ± 1,01	2,76 ± 3,41	0,79	1,76
2-Methylnaphthalin	9,68 ± 4,41	7,54 ± 2,69	3,01 ± 1,56	9,28 ± 5,51	5,00 ± 4,50	6,23 ± 7,65	8,91	9,03
1-Methylnaphthalin	5,69 ± 2,45	4,48 ± 1,47	1,88 ± 0,94	5,62 ± 3,21	2,71 ± 2,30	3,48 ± 4,30	5,68	6,19
Acenaphthylen	0,05 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,10 ± 0,06	0,12 ± 0,13	0,12 ± 0,15	0,10	0,25
Acenaphthen	33,2 ± 12,3	24,1 ± 7,92	16,3 ± 3,51	21,4 ± 10,3	11,2 ± 10,3	5,58 ± 2,62	45,1	36,3
Fluoren	14,5 ± 2,71	10,9 ± 2,03	11,1 ± 1,57	11,9 ± 1,86	6,20 ± 4,15	6,24 ± 0,25	21,5	14,6
Phenanthren	23,0 ± 11,9	22,4 ± 4,70	34,9 ± 3,06	31,5 ± 11,7	24,3 ± 2,60	35,4 ± 2,69	16,5	29,4
Anthracen	1,29 ± 0,57	1,59 ± 0,33	2,52 ± 0,25	2,27 ± 1,06	1,47 ± 0,35	2,76 ± 0,93	0,90	0,66
Fluoranthren	7,31 ± 6,31	14,7 ± 4,61	17,19 ± 2,81	9,57 ± 5,55	24,9 ± 12,2	20,0 ± 8,73	0,32	1,13
Pyren	4,20 ± 3,26	9,87 ± 3,25	10,6 ± 2,21	5,81 ± 3,49	16,6 ± 8,71	13,61 ± 5,62	0,16	0,70
Benzo(a)anthracen	0,07 ± 0,05	1,90 ± 0,68	0,92 ± 0,30	0,35 ± 0,12	3,44 ± 2,46	1,41 ± 0,88	< NWG	< NWG
Chrysen	0,09 ± 0,07	1,65 ± 0,51	0,86 ± 0,29	0,58 ± 0,06	2,68 ± 1,24	2,38 ± 0,47	< NWG	< NWG
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100

Tab. 4.43 Betrieb D: Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials (visuell nicht belastetes Tyvekmaterial, visuell belastetes Tyvekmaterial und Ledermaterial).

Tätigkeit	Paketieren/Staplerfahren			Aufplattung		
PAK	Prozentualer Anteil der einzelnen PAK an der Belastung des Probesammlermaterials MW ± SD [%]					
	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=3)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=3)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=3)	Visuell nicht belastetes Tyvekmaterial (n=6)	Visuell belastetes Tyvekmaterial (n=6)	Visuell belastetes Ledermaterial (n=6)
Naphthalin	0,15 ± 0,13	0,43 ± 0,19	0,29 ± 0,18	0,25 ± 0,26	0,59 ± 0,31	0,23 ± 0,15
2-Methylnaphthalin	1,99 ± 1,35	2,99 ± 1,49	1,17 ± 0,90	3,62 ± 3,55	4,98 ± 1,54	0,91 ± 0,37
1-Methylnaphthalin	1,20 ± 0,74	1,74 ± 0,85	0,74 ± 0,54	2,13 ± 1,89	3,26 ± 0,99	0,60 ± 0,24
Acenaphthylen	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,40 ± 0,67	0,04 ± 0,07
Acenaphthen	13,7 ± 4,17	13,0 ± 2,85	7,99 ± 3,49	18,8 ± 6,17	22,1 ± 4,87	8,69 ± 1,84
Fluoren	13,1 ± 0,85	9,66 ± 1,43	9,56 ± 1,97	11,9 ± 1,29	11,0 ± 1,42	9,11 ± 1,35
Phenanthren	45,0 ± 6,66	33,3 ± 5,37	44,2 ± 6,89	39,7 ± 7,86	29,8 ± 2,95	41,6 ± 3,31
Anthracen	2,28 ± 0,31	2,02 ± 0,19	2,75 ± 0,44	1,70 ± 0,20	1,38 ± 0,34	2,93 ± 0,58
Fluoranthren	14,0 ± 0,58	20,3 ± 2,55	19,6 ± 1,23	13,5 ± 3,57	14,7 ± 2,77	21,0 ± 1,54
Pyren	7,87 ± 0,35	12,9 ± 1,78	11,6 ± 0,87	7,52 ± 2,11	9,05 ± 1,59	12,6 ± 1,33
Benzo(a)anthracen	0,34 ± 0,13	1,61 ± 0,21	1,04 ± 0,27	0,27 ± 0,12	1,48 ± 0,98	1,22 ± 0,20
Chrysen	0,31 ± 0,10	2,02 ± 0,84	1,04 ± 0,21	0,52 ± 0,73	1,37 ± 0,56	1,12 ± 0,18
Summe	100	100	100	100	100	100

Tab. 4.44 Übersicht über die absolute PAK-Belastung der Overalls, die im Rahmen der Messungen im Betrieb D gewonnen wurden; dargestellt ist die Belastung der Körperbereiche 1 bis 16 sowie die PAK-Gesamtbelastung der Overalls.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: absolute Belastung auf dem jeweiligen Körperbereich [mg]																			gesamt [mg]	
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15		16
D1-1	0,009	0,183	0,004	--	0,001	--	0,002	0,004	--	--	0,45	0,016	0,83	0,20	0,310	0,20	1,53	0,68	0,002	0,06	4,48
D1-2	0,004	0,199	13,6	0,352	0,021	--	0,008	0,002	0,008	--	15,0	1,88	0,592	0,011	1,09	0,964	0,004	0,011	2,82	0,101	36,6
D2-1	--	1,93	0,081	0,047	--	0,003	0,257	0,096	0,023	0,098	22,8	--	1,78	0,085	0,218	0,031	0,431	0,336	0,007	0,032	28,3
D3-1	0,048	0,052	0,084	0,012	0,021	0,003	1,88	0,005	0,183	0,081	0,042	--	0,013	--	0,092	0,044	0,101	0,099	--	0,032	2,79
D3-2	0,158	0,578	0,090	--	0,572	0,027	0,315	--	2,52	0,659	0,094	0,008	0,044	--	0,013	0,080	0,004	0,006	0,057	--	5,22
D3-3	--	0,087	0,003	--	--	--	--	--	0,012	0,013	--	0,011	0,075	0,104	0,111	0,013	0,014	--	0,008	3,42	3,87
D1-3	--	1,35	--	--	--	--	0,09	--	--	0,01	0,004	--	0,015	--	0,064	0,053	0,024	0,051	--	0,011	1,67
D2-2	--	0,002	0,003	--	--	--	0,001	--	--	--	--	--	--	--	0,009	0,051	--	0,003	--	--	0,07
D1-4	--	4,11	--	--	--	--	0,01	0,02	0,03	0,02	7,76	0,37	8,24	0,01	0,25	0,19	0,07	0,01	--	--	21,1
D4-1	0,014	10,5	0,018	--	--	--	0,020	0,019	0,004	0,062	9,04	1,48	5,07	--	0,178	0,220	0,036	0,063	0,062	0,525	27,3
D5-1	--	12,4	--	--	--	0,002	0,02	0,08	--	0,02	3,52	--	3,22	--	--	0,04	--	0,02	--	0,05	19,4
D1-5	0,509	26,3	0,243	0,234	0,643	0,257	1,34	2,21	2,00	6,31	4,81	0,106	14,2	0,928	2,32	6,47	2,44	5,26	0,101	0,695	77,4
D4-2	0,05	24,3	0,006	0,022	0,005	0,04	0,27	0,66	0,15	10,7	2,74	0,04	1,54	0,09	0,14	0,35	0,13	0,03	--	2,16	43,4
D-6-1	0,094	4,70	0,141	0,087	0,016	0,039	0,442	0,164	0,202	0,480	0,414	--	0,835	0,023	0,028	0,018	0,028	--	0,188	1,44	9,33
D5-2	0,005	3,52	--	--	0,14	0,65	--	0,002	0,62	1,62	0,06	--	0,04	0,002	--	--	--	0,007	0,07	0,34	7,07
D6-2	0,021	5,66	0,007	--	--	--	0,003	0,014	0,018	0,018	0,381	-	0,153	0,028	0,019	-	0,007	--	--	4,89	11,2
D6-3	--	0,565	--	--	--	--	--	0,009	--	--	9,35	0,060	5,00	0,005	0,394	0,009	0,365	--	--	0,001	15,8
D7-1	--	0,001	--	--	--	--	--	0,001	--	--	0,001	--	--	--	0,011	0,003	0,002	--	--	--	0,02

Tab. 4.45 Übersicht über die prozentuale PAK-Belastung der Overalls, die im Rahmen der Messungen im Betrieb D gewonnen wurden; dargestellt ist die prozentuale Belastung der Körperbereiche 1 bis 16 sowie die PAK-Gesamtbelastung der Overalls.

Probennummer	PAK-Belastung auf dem Overall: prozentualer Anteil der Belastung auf dem jeweiligen Körperbereich [%]																				gesamt [mg]
	1	2	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	15	16	
D1-1	0,19	4,08	0,10	--	0,03	--	0,04	0,09	--	--	10,1	0,35	18,6	4,41	6,99	4,46	34,1	15,2	0,05	1,41	4,48
D1-2	0,01	0,54	37,0	0,96	0,06	--	0,02	0,01	0,02	--	41,0	5,14	1,62	0,03	2,99	2,63	0,01	0,03	7,71	0,28	36,6
D2-1	--	6,81	0,29	0,17	--	0,01	0,91	0,34	0,08	0,35	80,7	--	6,30	0,30	0,77	0,11	1,52	1,19	0,03	0,11	28,3
D3-1	1,70	1,85	3,02	0,43	0,77	0,11	67,3	0,19	6,57	2,89	1,52	--	0,45	--	3,30	1,56	3,60	3,55	--	1,16	2,79
D3-2	3,04	11,1	1,73	--	11,0	0,52	6,04	--	48,2	12,6	1,81	0,15	0,85	--	0,24	1,54	0,07	0,12	1,10	--	5,22
D3-3	--	2,24	0,07	--	--	--	--	--	0,31	0,33	--	0,28	1,94	2,68	2,88	0,32	0,37	--	0,21	88,4	3,87
D1-3	--	80,8	--	--	--	--	5,44	--	--	0,59	0,24	--	0,91	--	3,80	3,15	1,41	3,05	--	0,64	1,67
D2-2	--	3,31	3,72	--	--	--	1,40	--	--	--	--	--	--	--	13,6	74,3	--	3,67	--	--	0,07
D1-4	--	19,5	--	--	--	--	0,05	0,07	0,12	0,10	36,8	1,77	39,1	0,05	1,19	0,92	0,32	0,04	--	--	21,1
D4-1	0,05	38,4	0,06	--	--	--	0,07	0,07	0,01	0,23	33,2	5,41	18,6	--	0,65	0,81	0,13	0,23	0,23	1,92	27,3
D5-1	--	64,1	--	--	--	0,01	0,08	0,42	--	0,09	18,2	--	16,6	--	--	0,22	--	0,09	--	0,25	19,4
D1-5	0,66	34,0	0,31	0,30	0,83	0,33	1,73	2,85	2,59	8,15	6,22	0,14	18,4	1,20	2,99	8,36	3,15	6,80	0,13	0,90	77,4
D4-2	0,11	56,0	0,01	0,05	0,01	0,10	0,63	1,52	0,33	24,6	6,30	0,09	3,54	0,20	0,31	0,81	0,30	0,08	--	4,97	43,4
D6-1	1,01	50,3	1,51	0,93	0,17	0,42	4,73	1,76	2,17	5,14	4,44	--	8,94	0,25	0,30	0,19	0,30		2,02	15,4	9,33
D5-2	0,07	49,8	--	--	2,03	9,25	--	0,03	8,80	22,8	0,85	--	0,56	0,02	--	--	--	0,09	0,92	4,81	7,07
D6-2	0,19	50,4	0,06	--	--	--	0,03	0,13	0,16	0,16	3,39	--	1,36	0,25	0,17	--	0,06	--	--	43,6	11,2
D6-3	--	3,59	--	--	--	--	--	0,05	--	--	59,3	0,38	31,7	0,03	2,50	0,06	2,32	--	--	0,01	15,8
D7-1	--	3,95	--	--	--	--	--	7,28	--	--	6,00	--	--	--	57,1	15,2	10,5	--	--	--	0,02

Tab. 4.46 PAK-Exposition von visuell nicht belastetem Tyvekmaterial der während der Messungen im Betrieb D gewonnenen Overalls.

Probennummer	Tätigkeit	Luftvermittelte PAK-Belastung [mg/100cm ²]		
		Bauchbereich	Unterarm (rechts unten)	Oberschenkel (rechts vorn)
D1-1	Imprägnierung	0,0307	0,0591	0,0688
D1-2		0,0564	0,0384	0,925
D2-1		0,110	0,0256	1,043
D3-1		0,068	0,0676	0,0706
D3-2		0,065	0,0622	0,0687
D3-3		0,0485	0,0329	0,0471
D1-3	Herausholen von zwei Schwellen aus dem Kessel	0,040	0,0086	0,0144
D2-2		0,0061	0,0058	0,0061
D1-4	Aufplattung von Gleisschwellen	0,158	0,0226	0,447
D4-1		0,129	0,0446	0,566
D5-1		0,443	0,0278	0,293
D1-5	Aufplattung von Weichenschwellen	0,627	0,598	0,312
D4-2		0,0625	0,144	0,169
D6-1		0,0456	0,0309	0,0578
D5-2	Paketieren/Stapler- fahren	0,176	0,0494	0,0656
D6-2		0,203	0,0774	0,169
D6-3		0,0715	0,0230	0,486
D7-1	Verladen von Schwellen	0,0157	0,0177	0,0152
D-0-1	Leerwert	0,151	0,160	0,148
D-0-2		0,0072	0,0059	0,0027

Tab. 4.47 Übersicht über die PAK-Belastung der Handschuhe, die im Rahmen der Messungen im Betrieb D gewonnen wurden; dargestellt ist die Belastung der einzelnen Handschuhbereiche sowie die Gesamtbelastung der Handschuhpaare.

Probennummer	Summe PAK [mg] je Handschuhbereich								
	Stulpe rechts	Handfläche rechts	Handrücken rechts	Handschuh gesamt rechts	Stulpe links	Handfläche links	Handrücken links	Handschuh gesamt links	Handschuhe gesamt
D1-1	2,12	275	62,0	339	2,67	256	107	366	705
D1-2	1,29	453	94,7	549	0,89	363	117	481	1029
D2-1	13,3	913	434	1360	12,2	82,1	44,6	139	1499
D3-1	1,16	30,9	9,75	41,8	6,81	118	50,5	175	217
D3-2	23,8	215	63,3	302	2,34	385	215	603	905
D3-3	0,68	73,5	20,1	94,3	1,4	16,6	6,61	24,6	119
D1-3	0,77	49,0	27,2	77,0	0,55	13,8	7,43	21,8	98,8
D2-2	0,08	0,42	0,26	0,76	0,08	0,76	0,5	1,34	2,10
D1-4	1,79	24,7	9,58	36,1	1,19	30,0	11,3	42,4	78,5
D4-1	2,79	25,1	11,3	39,2	1,28	27,1	9,43	37,8	77,0
D5-1	6,8	15,4	14,7	36,9	3,46	19,9	10,6	34,0	71,0
D1-5	23,3	198	160	382	98,2	255	119	472	855
D4-2	7,58	157	197	362	25,9	228	232	485	847
D6-1	2,59	122	73,5	198	3,46	64	51,2	119	316
D5-2	3,00	20,7	14,7	38,4	0,91	98,2	1,79	101	139
D6-2	3,06	44,1	39,2	86,4	2,88	45,5	23,2	71,6	158
D6-3	1,32	12,2	16,2	29,7	1,00	26,2	24,7	51,9	81,7
D7-1	Der Beschäftigte D7 hat das Bedienpult zur Steuerung des Krans ohne Handschuhe bedient.								

Tab. 4.48 PAK-Gesamtbelastung der Probensammler, die im Rahmen der Messungen im Betrieb D gewonnen wurden.

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg]			Anteil des Overall an der PAK- Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
D1-1	Imprägnierung	4,48	705	709	0,63
D1-2		36,6	1029	1066	3,43
D2-1		28,3	1499	1527	1,85
D3-1		2,79	217	219	1,27
D3-2		5,22	905	910	0,57
D3-3		3,87	119	123	3,16
D1-3	Herausholen von zwei Schwellen aus dem Kessel	1,67	98,8	100	1,66
D2-2		0,07	2,10	2,16	3,16
D1-4	Aufplattung von Gleisschwellen	21,1	78,5	99,6	21,2
D4-1		27,3	77,0	104	26,2
D5-1		19,4	71,0	90,3	21,5
D1-5	Aufplattung von Weichenschwellen	77,4	855	932	8,32
D4-2		43,4	847	891	4,87
D6-1		9,33	316	326	2,86
D5-2	Paketieren/Stapler- fahren	7,07	139	146	4,84
D6-2		11,2	158	169	6,64
D6-3		15,8	81,7	97,4	16,2
D7-1	Verladen von Schwellen	0,02	-- ^a	-- ^a	-- ^a

^a Der Beschäftigte D7 hat das Bedienpult zur Steuerung des Krans ohne Handschuhe bedient.

Die Beschäftigten D5-2 und D6-2 haben Gleisschwellen paketiert, die schon längere Zeit gelagert waren und während der Probenahmedauer 14 Pakete fertiggestellt (Abbildung 4.19). Hingegen hat der Beschäftigte D6-3 frisch imprägnierte Weichenschwellen paketiert und insgesamt sechs Pakete fertiggestellt (Abbildung 4.20). Dadurch dass die Weichenschwellen frisch imprägniert waren, kam es zu einer höheren PAK-Belastung des Overalls bei gleichzeitig geringerer Belastung der Handschuhe, da die Schwellen mit einem Kran vom Transportband der Aufplattung auf die Schwellenpakete gehoben wurden (Abbildung 4.21).



Abb. 4.19 Paketieren von Gleisschwellen.



Abb. 4.20 Paketieren von Weichenschwellen.



Abb. 4.21 Verladen der Weichenschwellen mittels Kran.

Die Tätigkeit mit der geringsten PAK-Gesamtbelastung ist das Herausholen zweier Schwellen aus dem Imprägnierkessel durch den Beschäftigten D2 (2,17 mg). Die wesentlich höhere Belastung des Beschäftigten D1 (PAK-Gesamtbelastung 100 mg), der zusammen mit dem Beschäftigten D2 die Schwellen aus dem Kessel geholt hat, zeigt, dass es bei vordergründig gleicher Tätigkeit zu sehr unterschiedlichen Belastungen kommen kann (der Beschäftigte D1 hat im Imprägnierkessel Metallbänder vom Boden aufgehoben und zur Entsorgung mitgenommen und ist dabei wahrscheinlich mit Teeröl in Kontakt gekommen). Weiterhin fällt die wesentlich geringere Belastung der Handschuhe der Gleisschwelenaufplatter im Vergleich zu den Weichenschwelenaufplattern ins Auge. Hier ist anhand der erhaltenen Daten zu erkennen, dass bei der Aufplattung der Gleisschwellen der Hand-Schwellen-Kontakt deutlich reduziert war, indem zum Bewegen der Gleisschwellen auf dem Transportband ausschließlich Metallhaken benutzt wurden. Weiterhin auffällig sind die sehr unterschiedlichen und z. T. sehr hohen Belastungen der Imprägnierer. Zum einen muss festgehalten werden, dass es hier innerhalb weniger Minuten zu hohen PAK-Belastungen im dreistelligen mg-Bereich kam, zum anderen, dass zwei Beschäftigte, die gemeinsam die Kessel leeren und beschicken, innerhalb derselben Zeit eine um Faktor 2 bis 5 unterschiedliche PAK-Gesamtbelastung aufwiesen.

In den Abbildungen 4.22 bis 4.24 sind die im Betrieb D gemessenen PAK-Belastungen als Box-Plots dargestellt. Um eine Darstellung und statistische Auswertung zu ermöglichen, wurden auch hier die PAK-Belastungen auf eine Minute Arbeitszeit bezogen und nach Tätigkeiten differenziert dargestellt. Es ist wiederum zu berücksichtigen, dass es sich bei dem Bezug auf eine Minute Arbeitszeit um die Mittelung über einen längeren Prozesszeitraum handelt und nicht um eine kontinuierliche Belastung. Die statistische Auswertung wurde mit one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test durchgeführt.

In Abbildung 4.22 sind die PAK-Belastungen der Overalls dargestellt. Die zu Abbildung 4.22 gehörenden Daten sind in Tabelle 4.49 aufgeführt, zusätzlich sind Mittelwerte und Standardabweichungen gegeben. Man erkennt die nahe beieinander lie-

genden PAK-Belastungen der Paketierer/Staplerfahrer und Gleisschwellenaufplatter und auch die großen Unterschiede in der PAK-Belastung der Overalls bei den Imprägnierern. Die PAK-Belastungen der Overalls bei den unterschiedlichen Tätigkeiten unterscheiden sich nicht signifikant.

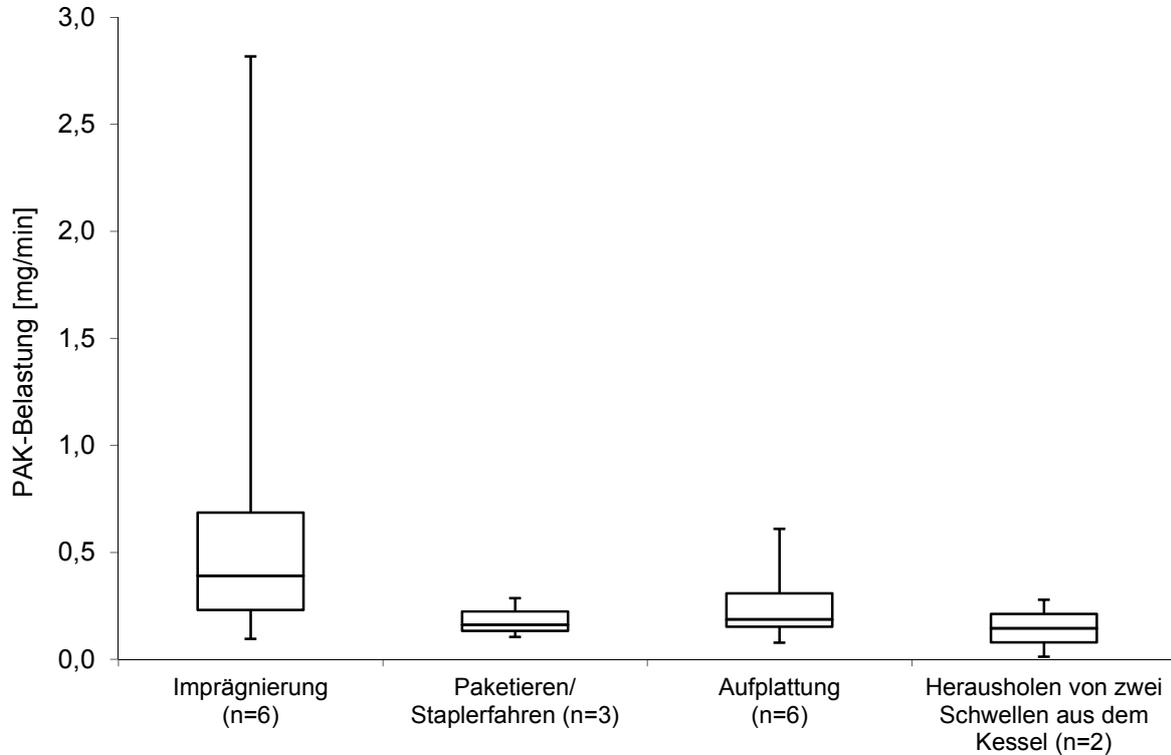


Abb. 4.22 Betrieb D: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Overalls. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.49 Betrieb D: Zuordnung der PAK-Belastung der Overalls zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.22) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]			
	Imprägnierung (n=6)	Paketieren/ Staplerfahren (n=3)	Aufplattung (n=6)	Herausholen von zwei Schwellen aus dem Kessel (n=2)
Min	0,0954	0,104	0,0771	0,0114
Q ₁	0,230	0,132	0,152	0,0782
Median	0,391	0,160	0,186	0,145
Q ₃	0,686	0,223	0,309	0,212
Max	2,82	0,286	0,609	0,279
MW	0,776	0,184	0,258	0,145
SD	1,03	0,0934	0,193	0,189

Die PAK-Belastungen der Handschuhe sind als Box-Plot - differenziert nach Tätigkeiten - in Abbildung 4.23 dargestellt. Die entsprechenden Daten sowie die Mittelwerte der PAK-Belastungen und die zugehörigen Standardabweichungen sind in

Tabelle 4.50 gegeben. Es ist zu erkennen, dass das Imprägnieren im Vergleich zu den übrigen Tätigkeiten zu einer tendenziell höheren PAK-Belastung der Handschuhe führt, dieser Unterschied ist allerdings statistisch nicht signifikant.

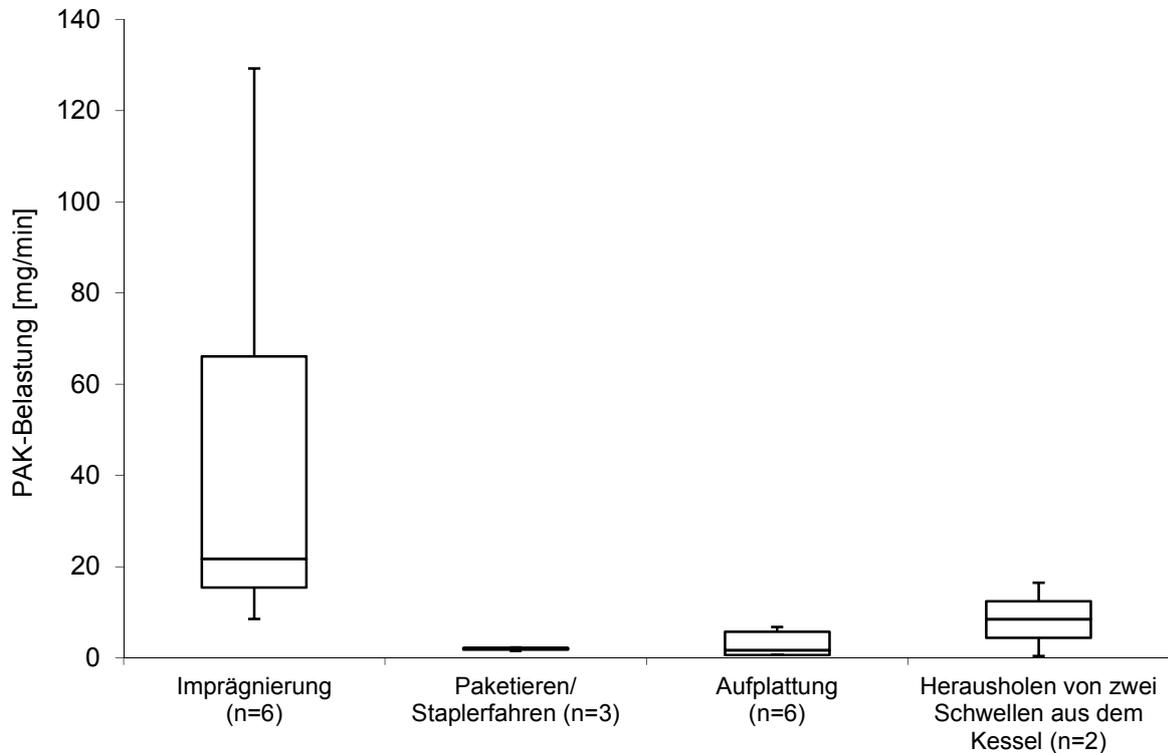


Abb. 4.23 Betrieb D: Box-Plot-Darstellung der PAK-Belastung der Handschuhe. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.50 Betrieb D: Zuordnung der PAK-Belastung der Handschuhe zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.23) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]			
	Imprägnierung (n=6)	Paketieren/ Staplerfahren (n=3)	Aufplattung (n=6)	Herausholen von zwei Schwellen aus dem Kessel (n=2)
Min	8,49	1,48	0,546	0,349
Q ₁	15,4	1,77	0,595	4,38
Median	21,7	2,05	1,61	8,41
Q ₃	66,1	2,15	5,66	12,4
Max	129	2,26	6,73	16,5
MW	45,9	1,93	2,96	8,41
SD	48,2	0,399	3,00	11,4

Da die PAK-Belastung der Handschuhe den wesentlichen Beitrag zur PAK-Gesamtbelastung liefert, ähnelt die Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung (Abb. 4.24) der Abbildung 4.23. Auch hier zeigt sich, dass das Imprägnieren mit einer tendenziell höheren PAK-Gesamtbelastung einhergeht. Wie bei den Handschuhen ist

der Unterschied allerdings statistisch nicht signifikant. Die zu Abbildung 4.24 gehörenden Daten sind samt Mittelwerten und Standardabweichungen in Tabelle 4.51 gegeben.

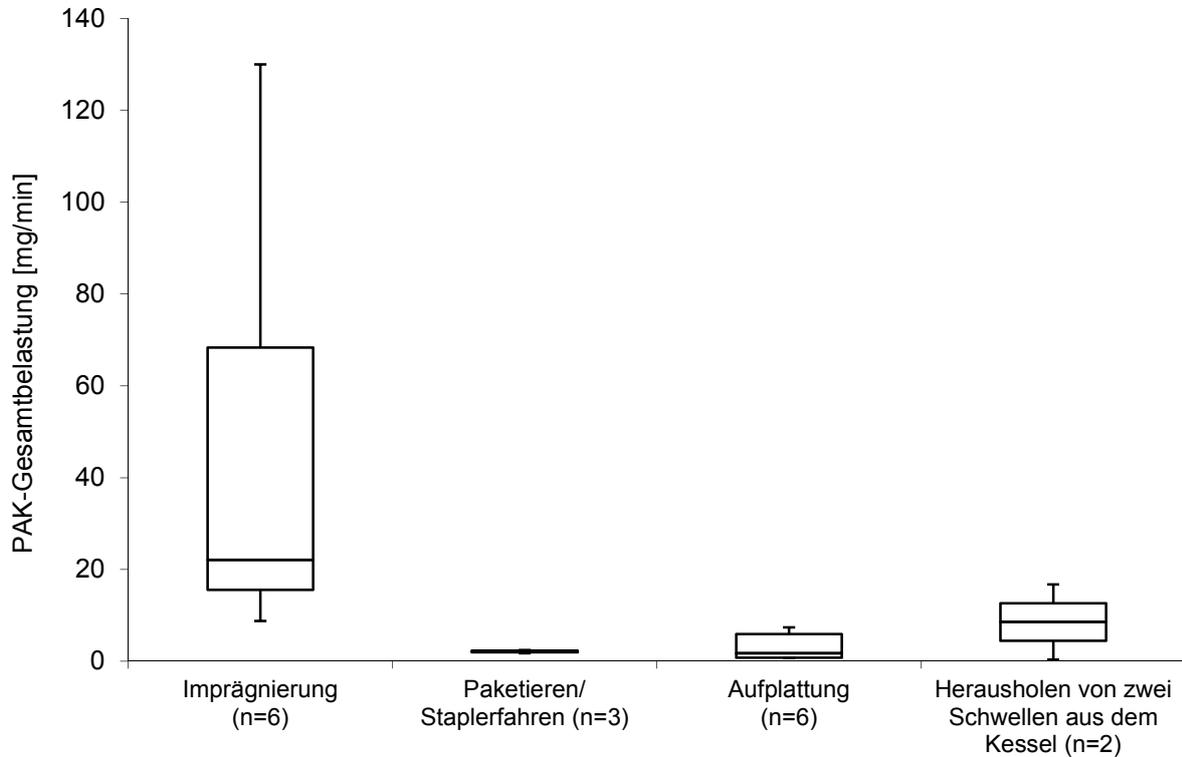


Abb. 4.24 Betrieb D: Box-Plot-Darstellung der PAK-Gesamtbelastung. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 4.51 Betrieb D: Zuordnung der PAK-Gesamtbelastung zu den verschiedenen Arbeitsbereichen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 4.24) sowie Mittelwert und Standardabweichung.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]			
	Imprägnierung (n=6)	Paketieren/ Staplerfahren (n=3)	Aufplattung (n=6)	Herausholen von zwei Schwellen aus dem Kessel (n=2)
Min	8,77	1,77	0,695	0,361
Q ₁	15,5	1,96	0,775	4,46
Median	22,1	2,15	1,75	8,55
Q ₃	68,3	2,28	5,93	12,6
Max	130	2,42	7,34	16,7
MW	46,7	2,11	3,22	8,55
SD	48,8	0,324	3,16	11,6

5 Zusammenfassende Auswertung

5.1 Auswertung der Fragebögen

Während der Messungen in den vier holzimprägnierenden Betrieben wurden mit den Probanden Interviews geführt, um Informationen zum Rauchverhalten, den persönlichen Schutzmaßnahmen und zum Hygieneverhalten zu gewinnen (siehe Anhang). Insgesamt nahmen 16 Beschäftigte an den Untersuchungen zur Erfassung der potenziellen dermalen Belastung teil. Diese Beschäftigten waren alle männlich, durchschnittlich 47 ± 12 Jahre alt, 177 ± 5 cm groß und wogen im Durchschnitt 86 ± 10 kg. Sechs der Beschäftigten waren Raucher und zwei berichteten über vor allem im Sommer auftretende Hautprobleme im Zusammenhang mit Kreosot (Tabelle 5.1).

Tab. 5.1 Beschreibung des Probandenkollektivs (n=16)

	Mittelwert	SD	Median
Alter [y]	47	12	51
Größe [cm]	177	5	178
Gewicht [kg]	86	10	82
	Anzahl	Anteil [%]	
Raucher	6	37,5	
Hautprobleme	2	12,5	

Die 16 an der Untersuchung teilnehmenden Beschäftigten wurden auch zu persönlichen Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Kreosot befragt. Alle Beschäftigten trugen bei ihren Tätigkeiten Schutzhandschuhe aus Leder und Schutzschuhe, die vom Betrieb gestellt wurden. Von den vier Imprägnierern in den Betrieben A und D trugen alle beim Öffnen des Kessels einen Atemschutz und zwei zusätzlich eine Schutzbrille. Die Nutzung spezieller Schutzkleidung wurde von den beiden Beschäftigten des Betriebs C genannt, die Lederschürzen über ihren Arbeitssachen anzogen. Hautschutzcreme wurde von sechs Beschäftigten regelmäßig genutzt, von einem manchmal.

Ein weiterer Frageblock im Interview betraf die Reinigung verschmutzter Körperpartien (z. B. Hände, Gesicht) während der Arbeitszeit, also das persönliche Hygieneverhalten. Sieben der Beschäftigten gaben an, verschmutzte Körperpartien nach Beendigung eines Arbeitsganges zu waschen, zehn Beschäftigte nach stärkeren Verschmutzungen, fünf Beschäftigte gelegentlich während der Schicht, 15 Beschäftigte reinigten verschmutzte Körperpartien vor Pausen und schließlich 14 Beschäftigte am Ende der Schicht. Die Duschen im Betrieb wurde von zehn der Beschäftigten täglich genutzt, wobei zur Hautreinigung vor allem Duschbad und Seife genutzt wurden, nur ein Beschäftigter gab an, eine spezielle Reinigungspaste zu nutzen. Die Angaben zu den persönlichen Schutzmaßnahmen und zum persönlichen Hygieneverhalten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Alle Beschäftigten der großen schwellenimprägnierenden Betriebe gaben an, ihre Arbeitskleidung im Betrieb zu wechseln. Die drei Beschäftigten der Betriebe B und C

wechselten hingegen ihre Arbeitskleidung zuhause. Vier der Beschäftigten zogen mindestens wöchentlich und zusätzlich nach Bedarf neue Arbeitssachen an, neun der Beschäftigten wöchentlich und drei der Beschäftigten seltener als wöchentlich.

Tab. 5.2 Angaben zu persönlichen Schutzmaßnahmen und zum persönlichen Hygieneverhalten beim Umgang mit Kreosot.

Pers. Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Kreosot	Im Interview positiv beantwortet (Mehrfachnennungen möglich; n=16)	Pers. Hygieneverhalten: Reinigen verschmutzter Körperpartien	Im Interview positiv beantwortet (Mehrfachnennungen möglich; n=16)
Schutzhandschuhe	16	...nach Beendigung des Arbeitsganges	7
Schutzbrille	2	...nach stärkeren Verschmutzungen	10
Atemschutz	4	...gelegentlich während der Schicht	5
spez. Schutzkleidung	2	...vor Pausen (Essen, Rauchen, WC)	15
Arbeitsschuhe	16	... am Ende der Schicht	14
Hautschutzcreme	7	...nach Beendigung des Arbeitsganges	7

5.2 Auswertung der Beobachtungsbögen

5.2.1 Besonderheiten bei den PAK-Belastungen der Overalls

Während der Beprobung der Beschäftigten wurden die von ihnen verrichteten Tätigkeiten protokolliert. Neben der Dauer und der Art der einzelnen Handgriffe wurden vor allem Hand-Kreosot-Kontakte sowie Körper-Kreosot-Kontakte beschrieben.

Singuläre Kontaminationsereignisse

Singuläre Kontaminationsereignisse wurden als hohe PAK-Belastungen an einem Körperbereich definiert, die durch Teerklumpen oder Spritzer entstanden. Durch diese Kontaminationsereignisse ließen sich einzelne „Ausreißer“ bei mehreren Wiederholungsmessungen an einem Arbeiter und einem Arbeitsplatz erklären.

So war beispielsweise der Overall A1-4 des Imprägnierers mit 13,4 mg PAK belastet, während die übrigen vier beim Imprägnieren gewonnen Overalls PAK-Belastungen zwischen 0,07 und 0,20 mg aufwiesen. Die hohe Belastung des Overalls A1-4 kam durch einen Teerklumpen zustande, der beim Reinigen der Kesseldichtung auf die Oberseite des rechten Unterarms gefallen war (Körperbereich 5a). Dieser Körperbereich wies 95,2 % der gesamten PAK-Belastung des Overalls auf.

Entsprechend wies ein Overall des Beschäftigten B1 eine sehr hohe und aus der Reihe fallende PAK-Belastung auf. Der Overall B1-1 des Imprägnierers war mit 20,1 mg PAK belastet, wobei sich 94,3 % der Belastung auf der Rückseite des linken

Unterschenkels befanden (Körperbereich 11a). Auch hier war der Unterschied zu den anderen beiden Overalls, die ebenfalls beim Entleeren des Imprägnierkessels gewonnen wurden, augenfällig. Diese wiesen PAK-Belastungen von 0,39 bzw. 0,54 mg PAK auf.

Personenbezogene Unterschiede

Personenbezogene Unterschiede in den PAK-Belastungen der Overalls zeigten sich im Betrieb A, bei den Aufplattern A4 und A5. Die beiden Beschäftigten hatten an jeweils zwei Tagen Bahnschwellen aufgeplattet, wobei die Tätigkeiten so gut wie identisch waren. Trotzdem fanden sich deutliche personenbezogene Unterschiede in der PAK-Belastung der Overalls. Die PAK-Mengen auf den Overalls des Beschäftigten A4 lagen etwa zehnfach über denen des Beschäftigten A5. Diese gemessenen Unterschiede in der PAK-Belastung ließen sich bereits vor Ort im Betrieb A aufgrund von Unterschieden in der ergonomischen Situation (Verhältnisprävention) und im persönlichen Verhalten der Beschäftigten (Verhaltensprävention) erwarten. So war zu beobachten, dass der Arbeiter A4 aufgrund seiner geringeren Körpergröße gezwungen war, sich bei den Aufplattungsarbeiten verstärkt über kontaminierte Bereiche (Transportband, imprägnierte Schwellen) zu lehnen. Im Verhalten ließ sich feststellen, dass Arbeiter A4 sich an das Transportband, an Aufbewahrungskisten oder an die auf dem Transportband liegenden Schwellen anlehnte bzw. sich auf diesen abstützte.

5.2.2 Besonderheiten bei den PAK-Gesamtbelastungen

Unterschiede aufgrund von Randbedingungen

Unterschiede in der PAK-Gesamtbelastung aufgrund besonderer Randbedingungen sollen anhand von Werten diskutiert werden, die beim Entleeren des Tauchbeckens im Betrieb C gemessen wurden. In diesem Betrieb lagen die Messungen zeitlich weit auseinander, so dass die Tätigkeit des Beckenentleerens einmal an einem heißen Sommertag beprobt wurde und einmal an einem eher kühlen Herbstmorgen. Im Herbst war das Teeröl beim Abpumpen auf die vorgesehenen 55 °C abgekühlt, während es bei den hohen Außentemperaturen im Sommer mit einer Temperatur >60 °C abgepumpt werden musste. Dadurch waren die Holzpfähle beim Entleeren des Beckens im Sommer nicht so trocken wie eigentlich vorgesehen und führten zu höheren PAK-Belastungen der Probensammler. Die mittlere PAK-Gesamtbelastung lag für die im Sommer gewonnenen Probensammler C1-2 und C2-2 bei 5232 ± 441 mg, während sie für die im Herbst gewonnenen Probensammler C1-4 und C2-4 bei 2058 ± 366 mg lag. Diese PAK-Gesamtbelastungen unterscheiden sich statistisch signifikant ($p < 0,05$; t-Test bei unabhängigen Stichproben).

Unterschiede aufgrund unterschiedlicher Tätigkeit

In ein und demselben Tätigkeitsbereich kann es auch aufgrund von Arbeitsteilung zu Unterschieden in der PAK-Belastung der Overalls kommen. Beispielsweise wiesen zwei der beim Imprägniervorgang im Betrieb D gewonnenen Overalls eine eher hohe PAK-Gesamtbelastungen im zweistelligen mg-Bereich auf (28,3 mg bzw. 36,6 mg). Der eine Overall (D2-1; 28,3 mg) gehörte zur „Teerölimprägnierung 1“ und der zweite Overall (D1-2; 36,6 mg) zur „Teerölimprägnierung 2“. Bei den jeweiligen Imprägnier-

tätigkeiten wurde zu zweit gearbeitet und die korrespondierenden Overalls wiesen niedrige PAK-Belastungen auf, die bei 4,48 mg (D1-1; Teerölimprägnierung 1) bzw. 2,79 mg (D3-1; Teerölimprägnieren 2) lagen. Diese Unterschiede in der PAK-Belastung fanden sich auch auf den Handschuhen und sind umso erstaunlicher, als dass sich aus den Beobachtungsbögen keinerlei Hinweise auf diese unterschiedlichen PAK-Belastungen ergaben.

Dass auch geringste Unterschiede in der Tätigkeit zu sehr unterschiedlichen PAK-Belastungen der Overalls und Handschuhe führen können, zeigten die Proben-sammler, die beim Herausholen von zwei Schwellen aus dem Imprägnierkessel gewonnen wurden. Der Beschäftigte D2 zeigte eine sehr niedrige PAK-Gesamtbelastung von 2,16 mg. Der Beschäftigte D1, der gemeinsam mit dem Beschäftigten D2 die Schwellen aus dem Kessel geholt hat, wies eine wesentlich höhere PAK-Gesamtbelastung von 100 mg auf. Die Unterschiede sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Beschäftigte D1 im Imprägnierkessel Metallbänder vom Boden aufgehoben und zur Entsorgung mitgenommen hat und dabei mit Teeröl in Kontakt gekommen ist.

5.3 Teerölyzusammensetzung

Aus jedem der holzprägnierenden Betriebe wurde eine Teerölprobe mitgenommen, die hinsichtlich PAK-Gehalt und PAK-Zusammensetzung analysiert wurde. Während der Messungen wurden die Teerölproben aus den jeweiligen Imprägnierkesseln/-becken entnommen. Diese waren z. T. Zwei-Phasen-Systeme (Betrieb A) oder enthielten Kesselschlamm (Betrieb B). Auf alle Fälle spiegelten diese Proben die Teerölyzusammensetzung zum Zeitpunkt der jeweiligen Messungen wider.

In den vier holzprägnierenden Betrieben, in denen die Messungen durchgeführt wurden, waren unterschiedliche Teeröle im Einsatz. In den Betrieben A und B kam Teeröl vom Typ WEI B zum Einsatz, wobei im Betrieb A – je nach Verfügbarkeit und Preis – auch mit WEI C imprägniert wurde. Die Betriebe C und D verwendeten Teeröle vom Typ WEI C, jedoch von unterschiedlichen Herstellern. Die Teerölytypen unterschieden sich vor allem durch den Schnitt der Destillationsfraktionen, wobei sich im Typ WEI C höhersiedende Fraktionen fanden. Dies zeigte sich auch bei einer vergleichenden Betrachtung der Teerölyzusammensetzung. Im Teeröl der Betriebe A und B fanden sich vermehrt die leichtflüchtigen Methylnaphthaline sowie Acenaphten und Fluoren, während die Teeröle der Betriebe C und D vermehrt die höhermolekularen PAK Fluoranthen und Pyren enthielten (Tabelle 5.3). Die im Rahmen dieses Projektes quantifizierten PAK machten einen Anteil von 32,6 % (Betrieb A), von 32,5 % (Betrieb B), von 42,5 % (Betrieb C) bzw. 38,0 % (Betrieb D) am gesamten Kreosot aus. In dem für die Methodvalidierung verwendeten Kreosot vom Typ WEI B machten die 12 gemessenen PAK 50 % des Teeröls aus. Es scheint also über die Nutzungsdauer des Kreosots zu einer Abreicherung der untersuchten PAK zu kommen.

Tab. 5.3 PAK-Zusammensetzung der in den Betrieben genutzten Teeröle [%].

Betrieb	A	B	C	D
Teerölklasse	WEI B/WEI C	WEI B	WEI C	WEI C
Naphthalin	2,44	2,42	3,26	0,79
2-Methylnaphthalin	11,1	13,1	12,4	3,27
1-Methylnaphthalin	7,95	9,14	6,03	2,21
Acenaphthylen	0,26	0,03	0,47	0,02
Acenaphthen	17,5	19,0	10,3	13,7
Fluoren	15,8	12,2	11,5	10,8
Phenanthren	26,2	24,9	24,4	34,8
Anthracen	1,93	1,68	1,14	1,60
Fluoranthren	11,8	11,7	19,8	21,5
Pyren	4,92	5,38	10,4	9,95
Benzo(a)anthracen	0,03	0,28	0,12	0,72
Chrysen	0,03	0,22	0,08	0,65
Summe	100	100	100	100

5.4 Datenauswertung

Die im Rahmen der Feldstudie gewonnenen Datensätze zur PAK-Belastung von Beschäftigten beim Umgang mit Kreosot gliedern sich in die PAK-Belastung der Overalls, die PAK-Belastung der Handschuhe und die daraus resultierende PAK-Gesamtbelastung, die die Summe der PAK-Belastung von Overall und Handschuhen darstellt. Da die Dauer der korrespondierenden Tätigkeiten in den Betrieben sehr unterschiedlich war – die Probensammler wurden zwischen 7 und 165 min getragen - wurden alle Daten zu PAK-Belastung auf eine Minute Arbeitszeit bezogen. Durch den Bezug auf eine Minute Arbeitszeit wird der Effekt, dass mit der Tätigkeitsdauer die Belastung ansteigt, herausgerechnet und es lassen sich die Tätigkeiten als solche besser miteinander vergleichen. Es ist zu bedenken, dass es sich bei dem Bezug auf eine Minute Arbeitszeit um die Mittelung über einen längeren Prozesszeitraum handelt und nicht um eine kontinuierliche Belastung. In den Tabellen 5.4 - 5.6 sind die auf eine Minute Arbeitszeit bezogenen Daten zusammengestellt. Darüber hinaus ist in der letzten Spalte angegeben, zu wie viel Prozent der Overall zur Gesamtbelastung beiträgt.

Für die statistische Auswertung wurde eine Normalverteilung der Daten angenommen. Die statistische Auswertung wurde zum Vergleich mehrerer Gruppen - nach Test auf Varianzgleichheit - mittels one-way-ANOVA mit Dunnett T3 post-hoc-Test durchgeführt. Wurden nur zwei Gruppen miteinander verglichen, so wurden die Mittelwerte mittels t-Test bei unabhängigen Stichproben verglichen.

Tab. 5.4 Betrieb A: PAK-Belastung der Overalls und der Handschuhe sowie PAK-Gesamtbelastung auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg/min]			Anteil des Overalls an der PAK-Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
A1-1	Funktionskontrolle der Anlage	0,0005	0,0295	0,0300	1,56
A1-2	Teerölanlieferung	0,0019	2,40	2,40	0,08
A1-3	Imprägnierung	0,0109	0,243	0,254	4,30
A1-4		0,891	1,90	2,79	32,0
A1-5		0,0123	0,676	0,688	1,78
A1-6		0,0067	0,277	0,284	2,36
A1-7		0,0050	0,201	0,206	2,46
A2-1	Paketieren/Staplerfahren	0,0079	0,747	0,755	1,04
A2-2		0,0171	0,286	0,303	5,66
A3-1		0,0439	1,33	1,38	3,18
A3-2		0,0102	1,56	1,57	0,65
A4-2	Aufplattung Gleisschwellen	0,187	1,63	1,82	10,3
A4-3		0,133	2,16	2,30	5,80
A5-1		0,0178	1,47	1,48	1,20
A5-2		0,0098	1,97	1,98	0,50
A6-2		0,0670	2,34	2,41	2,79
A6-3		0,110	2,64	2,75	3,99
A4-1	Sortieren von Weichen	0,146	4,86	5,01	2,91
A6-1		0,159	4,17	4,33	3,67
A6-4	Bandagieren	1,21	31,6	32,8	3,69
A6-5		1,24	30,8	32,0	3,87

Tab. 5.5 Betrieb B und Betrieb C: PAK-Belastung der Overalls und der Handschuhe sowie PAK-Gesamtbelastung auf eine Minute Arbeitszeit bezogen (X = Wert konnte nicht bestimmt werden, da das Probenröhrchen mit dem Extrakt beim Zentrifugieren zerbrochen ist).

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg/min]			Anteil des Overalls an der PAK-Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
B1-2	Beschicken des Imprägnierkessels	0,139	166	166	0,08
B1-4		0,424	106	107	0,40
B1-6		0,0538	119	119	0,05
B1-1	Entleeren des Imprägnierkessels	0,515	22,6	23,1	2,23
B1-3		0,0139	27,6	27,7	0,05
B1-5		0,0168	30,8	30,8	0,05
C1-1	Beschicken des Beckens	0,0905	1,02	1,11	8,17
C2-1		0,0253	1,04	1,07	0,37
C1-3		0,0252	6,68	6,71	2,37
C2-3		0,562	14,6 + X	15,1 + X	< 3,72
C1-2	Entleeren des Beckens	1,63	42,3	43,9	3,71
C2-2		2,57	46,9	49,5	7,90
C1-4		1,19	13,8	15,0	5,19
C2-4		1,50	17,8	19,3	7,77

Tab. 5.6 Betrieb D: PAK-Belastung der Overalls und der Handschuhe sowie PAK-Gesamtbelastung auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Probennummer	Tätigkeit	Summe PAK [mg/min]			Anteil des Overalls an der PAK-Gesamtbelastung [%]
		Overall	Handschuhe	Gesamtbelastung	
D1-1	Imprägnierung	0,0954	15,0	15,1	0,63
D1-2		2,82	79,2	82,0	3,43
D2-1		0,505	26,8	27,3	1,85
D3-1		0,215	16,7	16,9	1,27
D3-2		0,746	129	130	0,57
D3-3		0,276	8,49	8,77	3,16
D1-3	Herausholen von Schwellen aus dem Imprägnierkessel	0,279	16,5	16,7	1,66
D2-2		0,0114	0,349	0,361	3,16
D1-4	Aufplattung von Gleisschwellen	0,162	0,604	0,766	21,2
D4-1		0,210	0,592	0,802	26,2
D5-1		0,149	0,546	0,695	21,5
D1-5	Aufplattung von Weichenschwellen	0,609	6,73	7,34	8,32
D4-2		0,342	6,67	7,01	4,87
D6-1		0,0771	2,61	2,69	2,86
D5-2	Paketieren/Staplerfahren	0,104	2,05	2,15	4,84
D6-2		0,160	2,26	2,42	6,64
D6-3		0,286	1,48	1,77	16,2
D7-1	Verladen von Schwellen	0,0004	-- ^a	-- ^a	-- ^a

^a Der Beschäftigte D7 hat das Bedienpult zur Steuerung des Krans ohne Handschuhe bedient.

5.5 TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“

5.5.1 Zuordnung der Tätigkeiten zu Vorbereitungs-, Anwendungs- und Nachbereitungsphase

Um die ermittelten Daten zur potenziellen dermalen Belastung durch Kreosot gemäß dem technischen Regelwerk (Technical Notes for Guidance (TNsG)) „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“ (ECB 2008) zusammenzustellen, müssen die verschiedenen beprobten Tätigkeiten in den vier holzimprägnierenden Betrieben der Vorbereitungsphase, Anwendungsphase und Nachbereitungsphase zugeordnet werden.

Wie schon erwähnt, umfasst die Vorbereitungsphase die Anlieferung und Handhabung großer Mengen des gebrauchsfertigen oder konzentrierten Produktes, die Verdünnung des Konzentrates und/oder das Einfüllen des Produktes in die Maschinen. Die eigentliche Anwendungsphase beinhaltet jegliche Verwendung des Biozidproduktes. Die Nachbereitungsphase beinhaltet schließlich die Exposition durch gesonderte Reinigung und Instandhaltung der Maschinen, der Ausrüstung und Werkzeuge. Die Expositionsdaten beziehen sich meistens auf eine 8-Stunden-Schicht und beinhalten der Theorie nach alle drei Anwendungsphasen.

Nach Abschluss der Messungen in den holzimprägnierenden Betrieben ist deutlich geworden, dass eine so klare Abgrenzung dieser drei Phasen in den Arbeitsabläufen der Betrieb nicht immer gegeben ist. In den großen Betrieben mit vielen Beschäftigten waren die Tätigkeiten in den Bereichen Teerölimprägnierung und Aufplattung arbeitsteilig organisiert. Hier lassen sich die beprobten Tätigkeiten gut der Vorbereitungs-, Anwendungs- bzw. Nachbereitungsphase zuordnen. In den kleineren Betrieben wurden alle im Bereich Teerölimprägnierung anfallenden Arbeiten von nur einem oder zwei Beschäftigten erledigt. Hier war eine eindeutige und korrekte Zuordnung der beprobten Tätigkeiten zu den drei Arbeitsphasen nur bedingt möglich. Es fanden sich Überschneidungen zum einen von Vorbereitungs- und Anwendungsphase (Beschicken des Imprägnierkessels in Betrieb B bzw. Befüllen des Beckens in Betrieb C) und zum anderen von Anwendungs- und Nachbereitungsphase (Leeren des Imprägnierkessels in Betrieb B bzw. Leeren des Beckens in Betrieb C). Da aber stets der Imprägnierprozess die zentrale Tätigkeit darstellte, wurden die in den Betrieben B und C durchgeführten Messungen der Anwendungsphase zugeordnet. Die beprobten Tätigkeiten wurden wie folgt geordnet:

Vorbereitungsphase

- A-Anlieferung von Teeröl (n=1)
- A-Funktionskontrolle der Anlage (n=1)

Anwendungsphase

- A-Imprägnierung (n=5)
- B-Beschicken des Imprägnierkessels (n=3)
- B-Leeren des Imprägnierkessels (n=3)
- C-Befüllen des Beckens (n=4)

- C-Leeren des Beckens (n=4)
- D-Imprägnierung (n=6)
- D-Herausholen von zwei Weichenschwellen aus dem Kessel (n=2)

Nachbereitungsphase

- A-Paketieren/Staplerfahren (n=4)
- A-Aufplattung Gleisschwellen (n=6)
- A-Weichen sortieren (n=2)
- A-Bandagieren (n=2)
- D-Paketieren/Staplerfahren (n=3)
- D-Aufplattung Gleisschwellen (n=3)
- D-Aufplattung Weichenschwellen (n=3)
- D-Verladen von Weichenschwellen (n=1)

Stellt man die Messwerte entsprechend dieser Einteilung zusammen, so lassen sich Box-Plot-Darstellungen für die einzelnen Sammelmedien und auch für die PAK-Gesamtbelastung generieren. Anhand der so zusammengestellten Daten lassen sich die Arbeitsphasen miteinander vergleichen.

5.5.2 Statistische Auswertung der Daten

In den Abbildungen 5.1 bis 5.3 sind die Daten zu den aus den einzelnen Arbeitsphasen resultierenden PAK-Belastungen aller vier Betriebe zusammengefasst. Die Daten zu den Box-Plots sowie Mittelwerte und Standardabweichungen sind in den Tabellen 5.7-5.9 gegeben.

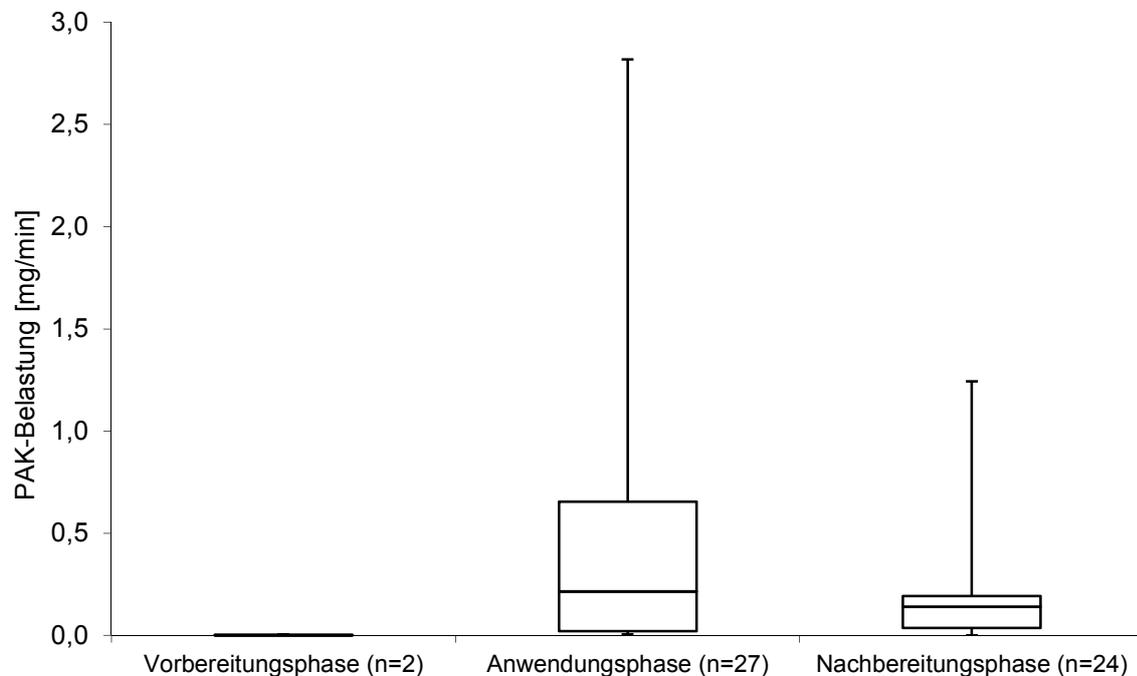


Abb. 5.1 PAK-Belastung der Overalls während der verschiedenen Arbeitsphasen. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

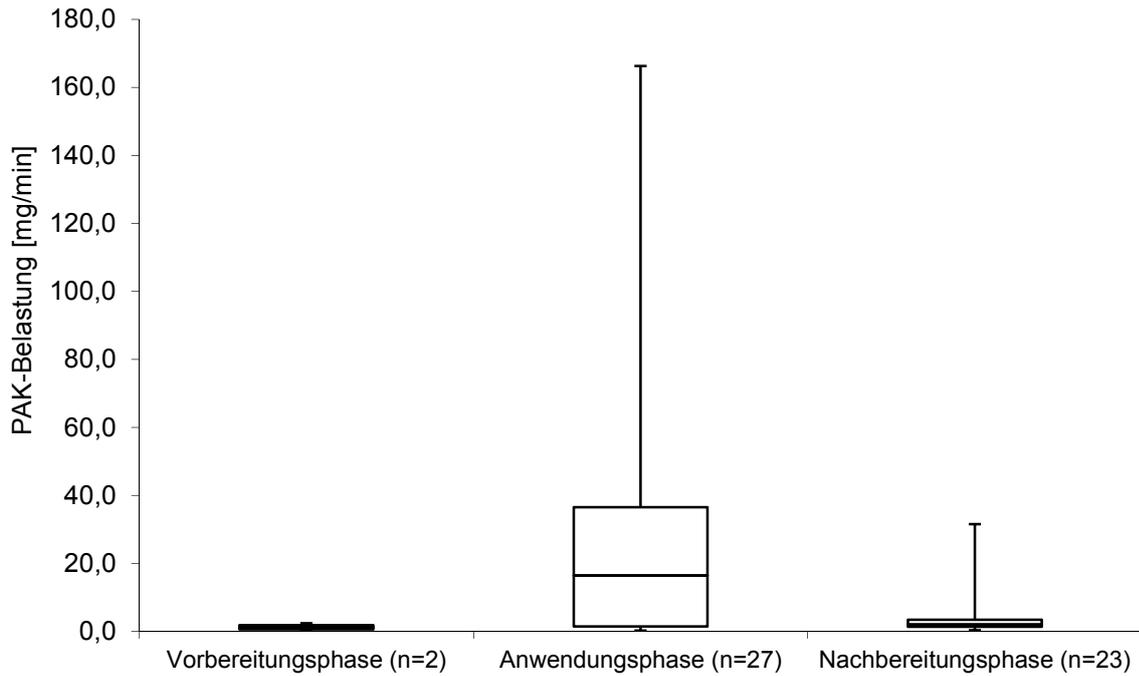


Abb. 5.2 PAK-Belastung der Handschuhe während der verschiedenen Arbeitsphasen. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

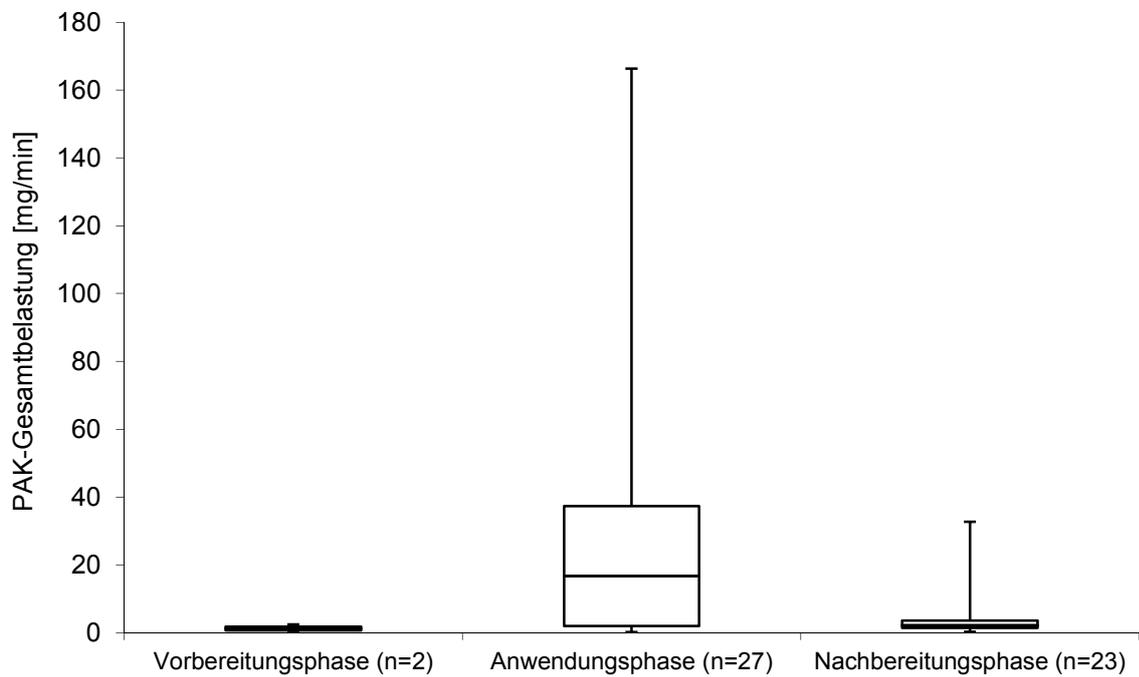


Abb. 5.3 PAK-Gesamtbelastung während der verschiedenen Arbeitsphasen. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 5.7 PAK-Belastung der Overalls während der verschiedenen Arbeitsphasen – Daten zum Box-Plot (Abb. 5.1) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]		
	Vorbereitungsphase (n=2)	Anwendungsphase (n=27)	Nachbereitungsphase (n=24)
Min	0,0005	0,0050	0,0004
Q ₁	0,0008	0,0210	0,0373
Median	0,0012	0,215	0,140
Q ₃	0,0016	0,654	0,193
Max	0,0019	2,82	1,24
MW	0,0012	0,542	0,228
SD	0,0010	0,773	0,335

Tab. 5.8 PAK-Belastung der Handschuhe während der verschiedenen Arbeitsphasen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.2) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]		
	Vorbereitungsphase (n=2)	Anwendungsphase (n=27)	Nachbereitungsphase (n=23)
Min	0,0295	0,201	0,286
Q ₁	0,622	1,47	1,40
Median	1,21	16,5	2,05
Q ₃	1,81	36,5	3,41
Max	2,40	166	31,6
MW	1,21	33,8	4,83
SD	1,68	45,5	8,50

Tab. 5.9 PAK-Gesamtbelastung während der verschiedenen Arbeitsphasen – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.3) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]		
	Vorbereitungsphase (n=2)	Anwendungsphase (n=27)	Nachbereitungsphase (n=23)
Min	0,0300	0,206	0,303
Q ₁	0,623	1,95	1,43
Median	1,22	16,7	2,15
Q ₃	1,81	37,3	3,54
Max	2,40	166	32,8
MW	1,22	34,3	5,07
SD	1,68	45,7	8,82

Die PAK-Belastung der Overalls ist in der Vorbereitungsphase am geringsten, sie unterscheidet sich statistisch signifikant von der PAK-Belastung der Overalls in der Anwendungs- sowie Nachbereitungsphase ($p < 0,05$; one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test). Bei der PAK-Belastung der Handschuhe wie auch bei der PAK-

Gesamtbelastung finden sich die niedrigsten PAK-Belastungen in der Vorbereitungs- und der Nachbereitungsphase. Diese sind signifikant kleiner als die PAK-Belastung der Handschuhe bzw. die PAK-Gesamtbelastung in der Anwendungsphase ($p < 0,05$; one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test).

Unter dem Aspekt, dass die Aufplattung nicht unmittelbar zur Imprägnierung gehört und als weiterer Verarbeitungsschritt auch in einer anderen Firma durchgeführt werden kann, wurde die Aufplattung aus der Nachbereitungsphase herausgenommen. Die Aufplattung könnte dann separat, wie in den Abbildungen 5.4 bis 5.6 geschehen, dargestellt werden. Die zu diesen Box-Plots-Darstellungen gehörenden Daten sind in den Tabellen 5.10 bis 5.12 aufgeführt.

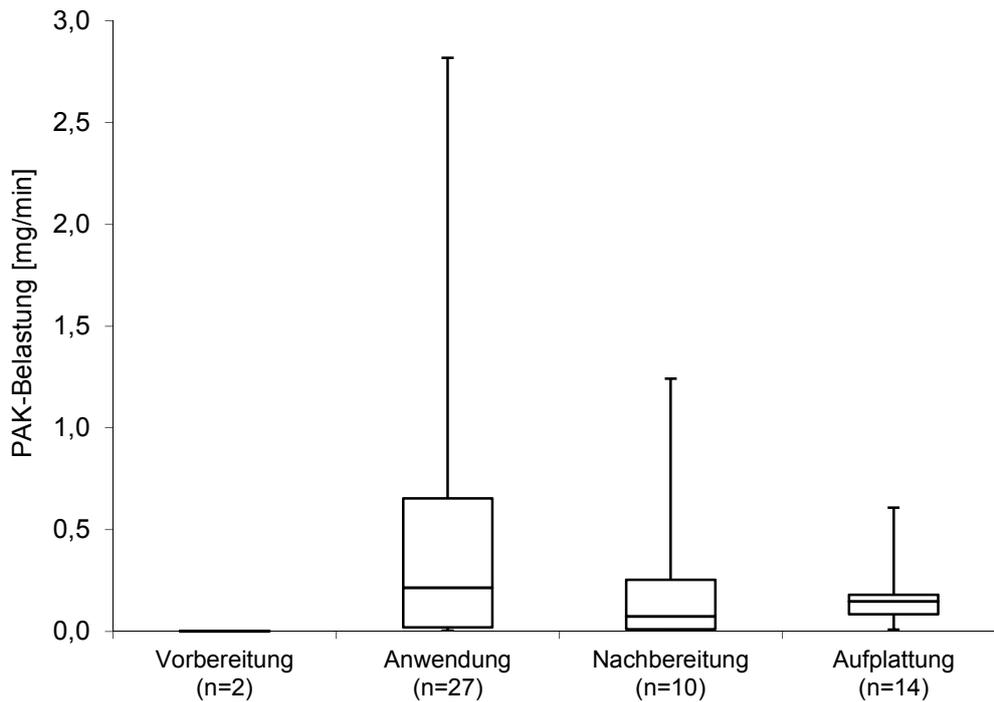


Abb. 5.4 Zuordnung der PAK-Belastung der Overalls zu den verschiedenen Arbeitsphasen. Die Aufplattung wurde aus der Nachbereitung herausgenommen.

Tab 5.10 Zuordnung der PAK-Belastung der Overalls zu den verschiedenen Arbeitsphasen – Daten zum Box-Plot (Abb. 5.4) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen. Die Aufplattung wurde aus der Nachbereitung herausgenommen.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]			
	Vorbereitung (n=2)	Anwendung (n=27)	Nachbereitung (n=10)	Aufplattung (n=14)
Min	0,0005	0,0050	0,0004	0,0098
Q ₁	0,0008	0,021	0,012	0,085
Median	0,0012	0,215	0,074	0,148
Q ₃	0,0016	0,654	0,255	0,181
Max	0,0019	2,82	1,24	0,609
MW	0,0012	0,542	0,308	0,170
SD	0,0010	0,773	0,492	0,152

Die statistische Auswertung mittels one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test ergibt bei dieser Art der Datenzusammenstellung statistisch signifikante Unterschiede zwischen der Vorbereitungsphase und der Anwendungsphase, sowie zwischen Vorbereitungsphase und Aufplattung ($p < 0,05$).

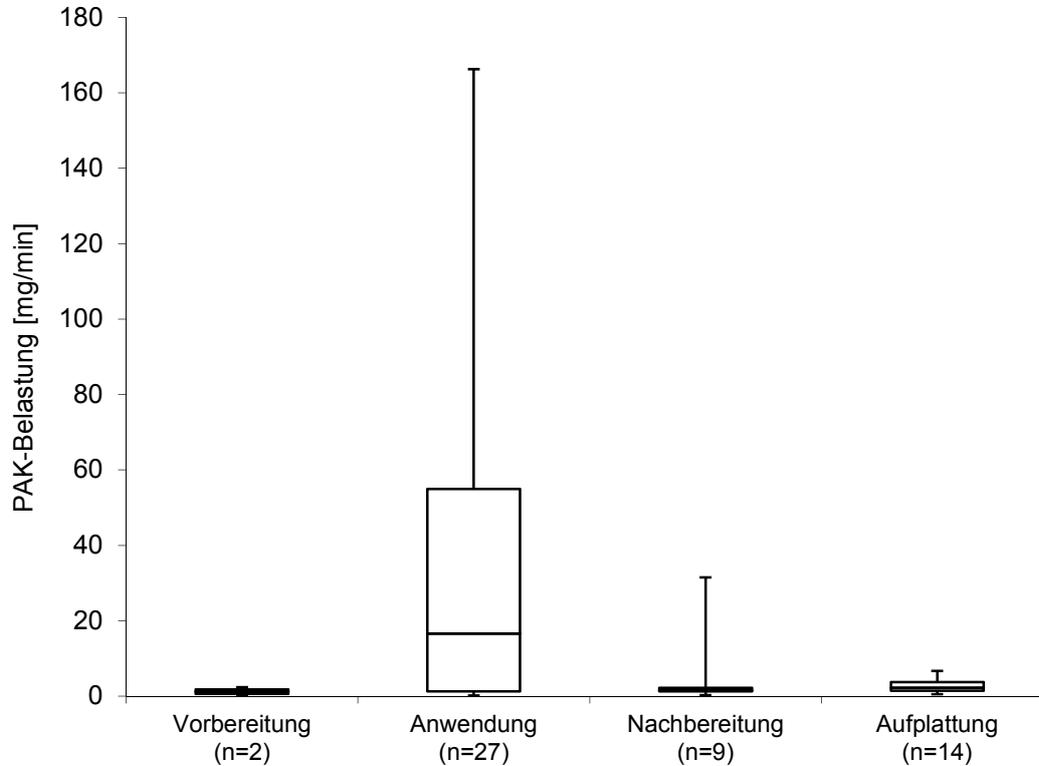


Abb 5.5 Zuordnung der PAK-Belastung der Handschuhe zu den verschiedenen Arbeitsphasen. Die Aufplattung wurde aus der Nachbereitung herausgenommen.

Tab 5.11 Zuordnung der PAK-Belastung der Handschuhe zu den verschiedenen Arbeitsphasen – Daten zum Box-Plot (Abb. 5.5) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen. Die Aufplattung wurde aus der Nachbereitung herausgenommen.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]			
	Vorbereitung (n=2)	Anwendung (n=27)	Nachbereitung (n=9)	Aufplattung (n=14)
Min	0,030	0,198	0,286	0,546
Q ₁	0,622	1,29	1,33	1,51
Median	1,21	16,7	1,56	2,25
Q ₃	1,81	55,0	2,26	3,79
Max	2,40	166	31,6	6,73
MW	1,21	40,4	8,01	2,79
SD	1,68	52,1	13,2	2,07

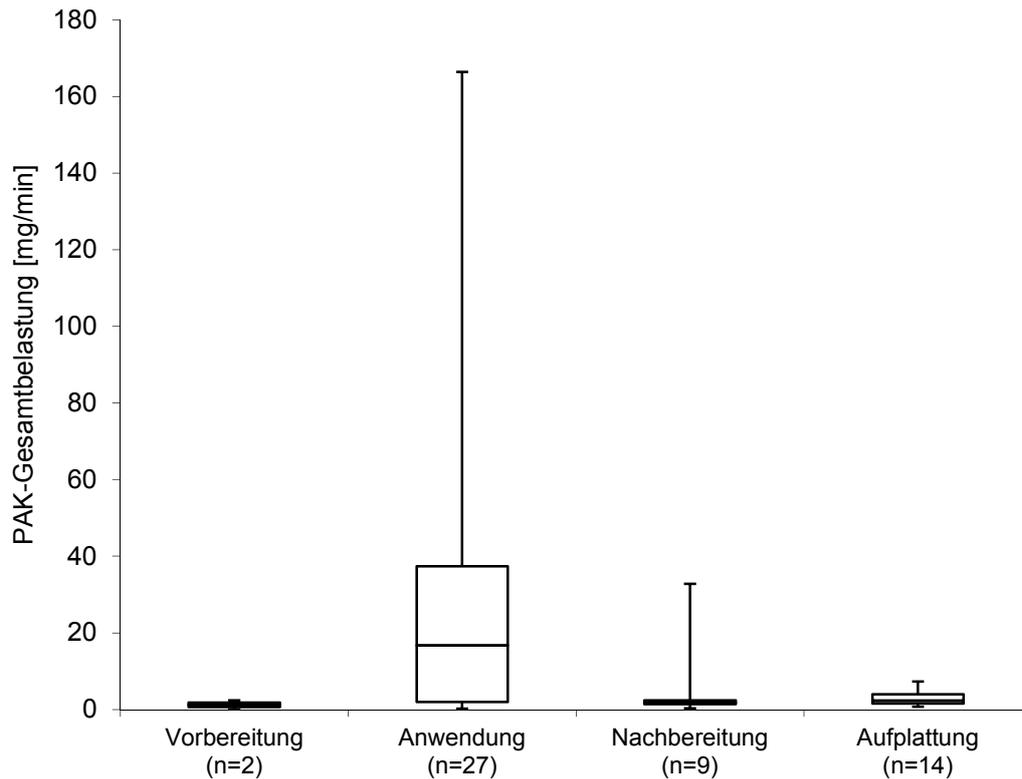


Abb 5.6 Zuordnung der PAK-Gesamtbelastung zu den verschiedenen Arbeitsphasen. Die Aufplattung wurde aus der Nachbereitung herausgenommen.

Tab 5.12 Zuordnung der PAK-Gesamtbelastung zu den verschiedenen Arbeitsphasen – Daten zum Box-Plot (Abb. 5.6) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen. Die Aufplattung wurde aus der Nachbereitung herausgenommen.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]			
	Vorbereitung (n=2)	Anwendung (n=27)	Nachbereitung (n=9)	Aufplattung (n=14)
Min	0,030	0,203	0,303	0,695
Q1	0,623	1,95	1,38	1,57
Median	1,22	16,7	1,77	2,35
Q3	1,81	37,3	2,42	3,94
Max	2,40	166	32,8	7,34
MW	1,22	34,3	8,35	2,96
SD	1,68	45,7	13,7	2,18

Bei der PAK-Belastung der Handschuhe sowie der PAK-Gesamtbelastung ergeben sich statistisch signifikante Unterschiede zwischen Vorbereitungsphase und der Anwendungsphase, sowie zwischen Anwendungsphase und Aufplattung ($p < 0,05$; one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test). Diese Ergebnisse widersprechen nicht den zu den Abb. 5.1 bis 5.3 gemachten Aussagen. Die Ausgliederung der Aufplattung aus der Nachbereitungsphase wird in Abschnitt 5.7 nicht weiter verfolgt.

Die Tätigkeiten der Anwendungsphase lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten gliedern. Zum einen kann unter dem Aspekt „Imprägniergut“ die Schwellenimprägnierung (Betriebe A und D) der Imprägnierung von Pfosten und Pfählen (Betriebe B und C) gegenübergestellt werden. Es ergeben sich keine statistisch signifikanten Unterschiede in der potenziellen dermalen PAK-Belastung hinsichtlich des Imprägnierguts (ohne Abb.). Zum anderen unter dem Aspekt „Art der Imprägnierung“ die Kesseldruckimprägnierung (Betriebe A, B und D) der Heiß-Kalt-Einstelltränkung (Betrieb C) gegenübergestellt werden. Auch hier unterscheidet sich die potenzielle dermale PAK Belastung nicht signifikant (ohne Abb.). Schließlich können alle Tätigkeiten der Anwendungsphase – wie in den Abbildungen 5.1 bis 5.3 geschehen – unter dem Aspekt Teerölimprägnierung zusammengefasst und der Vorbereitungs- sowie Nachbereitungsphase gegenübergestellt werden.

Die Tatsache, dass Daten einzelner Tätigkeitsbereiche, die sich statistisch signifikant voneinander unterscheiden, zusammengefasst werden, erklärt die z. T. sehr große Standardabweichung der PAK-Belastung in den verschiedenen Arbeitsphasen. Dies lässt sich am besten am Beispiel der Nachbereitungsphase verdeutlichen. Stellt man die Tätigkeitsbereiche der Nachbereitungsphase einzeln dar, so ist deutlich zu erkennen, dass die PAK-Belastung beim Bandagieren der Schwellen signifikant höher ist als beim Staplerfahren/Paketieren bzw. beim Aufplatten der Schwellen. In den Abbildungen 5.7 bis 5.9 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Die Daten zu den Box-Plots sowie Mittelwerte und Standardabweichungen sind in den Tabellen 5.13-5.15 aufgeführt.

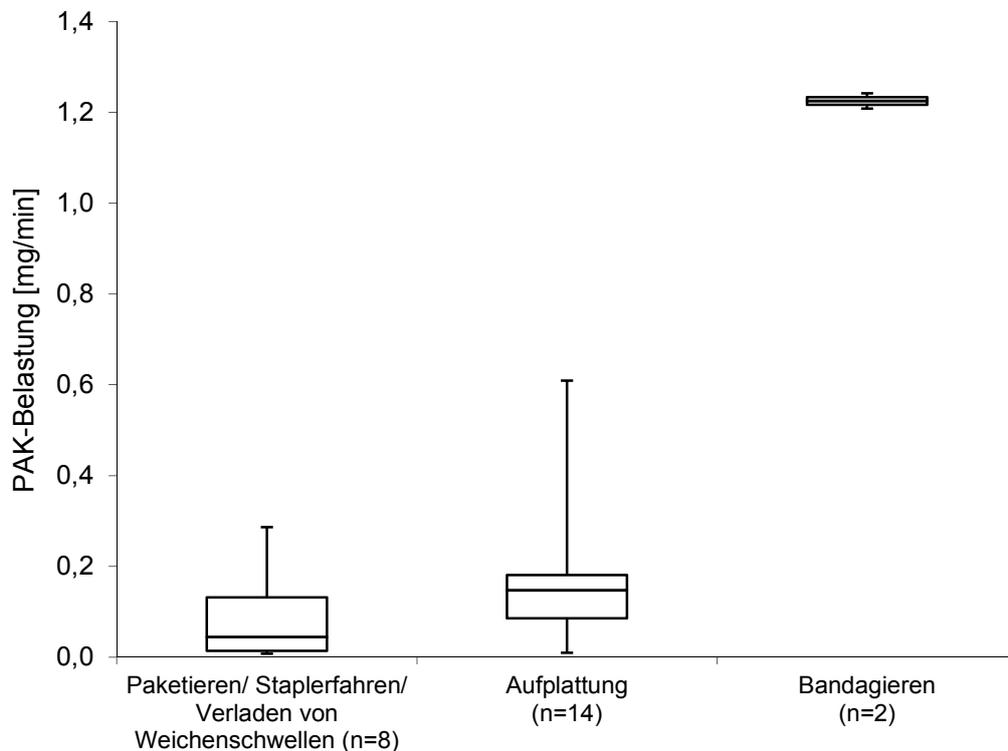


Abb. 5.7 PAK-Belastung der Overalls bei den verschiedenen Tätigkeiten der Nachbereitungsphase. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

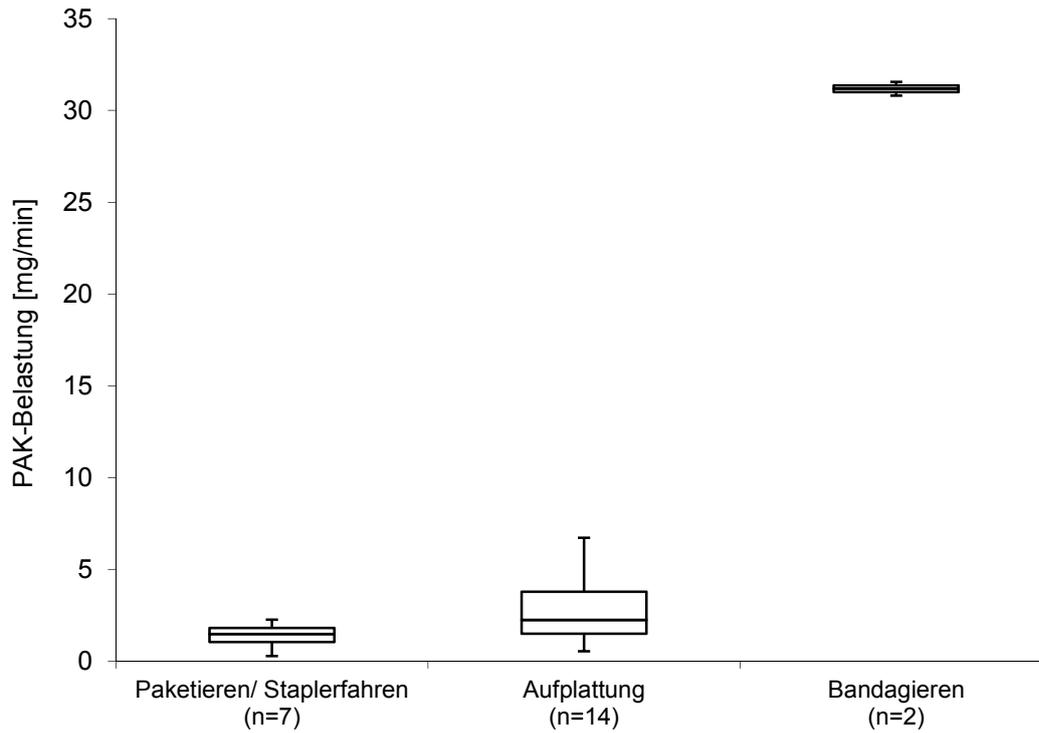


Abb. 5.8 PAK-Belastung der Handschuhe bei den verschiedenen Tätigkeiten der Nachbereitungsphase. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

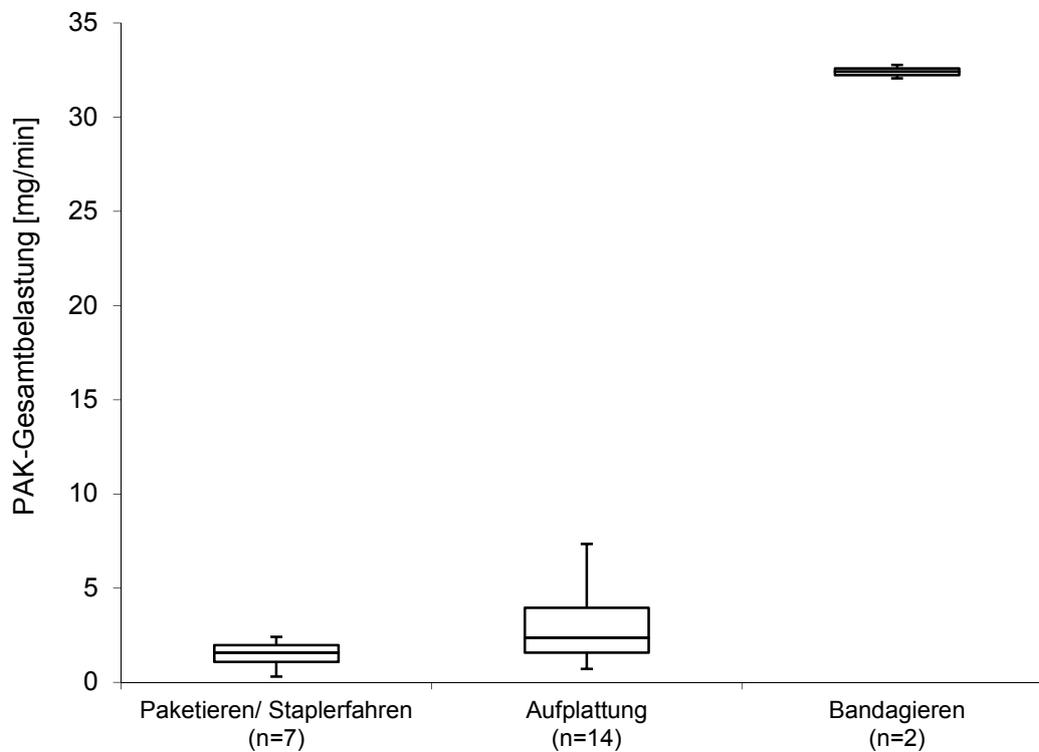


Abb. 5.9 PAK-Gesamtbelastung bei den verschiedenen Tätigkeiten der Nachbereitungsphase. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Tab. 5.13 PAK-Belastung der Overalls bei den verschiedenen Tätigkeiten der Nachbereitungsphase.– Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.7) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]		
	Staplerfahren/ Paketieren/Verladen von Weichenschwellen (n=8)	Aufplattung (n=14)	Bandagieren (n=2)
Min	0,008	0,010	1,21
Q ₁	0,014	0,085	1,22
Median	0,044	0,148	1,23
Q ₃	0,132	0,181	1,23
Max	0,286	0,609	1,24
MW	0,090	0,170	1,23
SD	0,103	0,152	0,024

Tab. 5.14 PAK-Belastung der Handschuhe bei den verschiedenen Tätigkeiten der Nachbereitungsphase.– Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.8) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]		
	Staplerfahren/ Paketieren/Verladen von Weichenschwellen (n=7)	Aufplattung (n=14)	Bandagieren (n=2)
Min	0,286	0,546	30,8
Q ₁	1,04	1,51	31,0
Median	1,48	2,25	31,2
Q ₃	1,81	3,79	31,4
Max	2,26	6,73	31,6
MW	1,39	2,79	31,2
SD	0,690	2,07	0,531

Tab. 5.15 PAK-Gesamtbelastung bei den verschiedenen Tätigkeiten der Nachbereitungsphase.– Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.9) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]		
	Staplerfahren/ Paketieren/Verladen von Weichenschwellen (n=7)	Aufplattung (n=14)	Bandagieren (n=2)
Min	0,303	0,695	32,0
Q ₁	1,07	1,57	32,2
Median	1,57	2,35	32,4
Q ₃	1,96	3,94	32,6
Max	2,42	7,34	32,8
MW	1,48	2,96	32,4
SD	0,747	2,18	0,507

5.5.3 Fazit

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung zeigen, dass es wichtig ist, bei der Darstellung der Belastungssituation die unterschiedlichen Arbeitsphasen getrennt zu berücksichtigen. Nach den Ausführungen der TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“ beziehen sich die Daten zur dermalen Exposition auf eine 8-Stunden-Schicht und beinhalten der Theorie nach alle drei Anwendungsphasen. Während es für die kleineren Betriebe mit nur wenigen Beschäftigten durchaus zutrifft, dass ein Arbeitstag alle drei Arbeitsphasen beinhaltet, kann es in großen arbeitsteiligen Betrieben sein, dass einzelne Beschäftigte über den Tag nur Tätigkeiten ausführen, die einer Arbeitsphase zuzuordnen sind.

Bei der Berechnung der Gesamtbelastung muss im Auge behalten werden, dass nicht in allen Betrieben die Beschäftigten täglich Teerölkontakt haben. So wurden in Betrieb C beispielweise nur 20-mal im Jahr Pfosten mit Teeröl imprägniert. In den übrigen Betrieben hatten die Beschäftigten im Rahmen ihrer Arbeit täglich Umgang mit Kreosot.

Grundsätzlich wäre es möglich, anhand der im Rahmen dieses Projektes ermittelten Daten zur PAK-Gesamtbelastung pro Minute Arbeitszeit die PAK-Gesamtbelastung einzelner Beschäftigter pro Tag anhand der Dauer einzelner Tätigkeiten bzw. Arbeitsphasen zu berechnen. Um eine solche Berechnung/Abschätzung zu ermöglichen, sind in Tabelle 5.16 die einzelnen Tätigkeiten und Arbeitsphasen mit der jeweils korrespondierenden durchschnittlichen Tätigkeitsdauer angeführt. Ebenfalls in der Tabelle aufgeführt sind die mit den jeweiligen Tätigkeiten bzw. Arbeitsphasen verbundenen PAK-Gesamtbelastungen. Um einen Eindruck von der potenziellen dermalen Belastung eines Beschäftigten an einem bestimmten Arbeitstag zu erhalten, kann die Dauer jeder Tätigkeit [min] mit der jeweiligen PAK-Gesamtbelastung pro Minute Arbeitszeit multipliziert werden. Die für unterschiedliche Tätigkeiten erhaltenen Ergebnisse können schließlich aufsummiert werden.

5.6 Auswertungsaspekt Tätigkeiten

5.6.1 Statistische Auswertung der Daten

Neben einer Differenzierung der Daten nach Arbeitsphasen gemäß TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“ ist eine Datenauswertung unter dem Aspekt „Tätigkeiten“ interessant. Hier ist es das Ziel, identische Tätigkeiten in den großen schwellenimprägnierenden Betrieben zu vergleichen (Imprägnierung, Paketieren/Staplerfahren, Aufplattung), um Unterschiede in der potenziellen dermalen PAK-Belastung zu erkennen und sie gegebenenfalls auf Unterschiede in den Arbeitsabläufen zurückführen zu können.

Für die Box-Plot-Darstellungen 5.10 bis 5.12 sind die Daten der Betriebe A und D ausgewertet und die PAK-Belastungen der Overalls und der Handschuhe bzw. die PAK-Gesamtbelastung für die Tätigkeiten Imprägnierung, Paketieren/Staplerfahren und Aufplattung dargestellt worden. Die Daten zu den Box-Plots sowie Mittelwerte und Standardabweichungen sind in den Tabellen 5.17-5.19 gegeben.

Tab. 5.16 Übersicht über die Dauer der unterschiedlichen Tätigkeiten bzw. Arbeitsphasen und die damit verbundenen PAK-Gesamtbelastungen.

Tätigkeit	Dauer der Tätigkeit MW ± SD [min]	PAK-Gesamtbelastung MW ± SD [mg/min]	Arbeitsphase	Dauer der Arbeitsphase MW ± SD [min]	PAK-Gesamtbelastung MW ± SD [mg/min]
Funktionskontrolle der Anlage (n=1)	30	0,030	Vorbereitung (n=2)	53 ± 33	1,22 ± 1,68
Teerölanlieferung (n=1)	76	2,40			
Imprägnierung (n=11)	21 ± 16	25,8 ± 42,0	Anwendung (n=27)	38 ± 36	34,3 ± 45,7
Herausholen von zwei Schwellen aus dem Imprägnierkessel (n=2)	6	8,55 ± 11,6			
Beschicken des Imprägnierkessels (n=3)	19 ± 4	131 ± 31,4			
Entleeren des Imprägnierkessels (n=3)	33 ± 6	27,2 ± 3,85			
Beschicken des Beckens (n=4)	39 ± 13	6,00 ± 6,63			
Entleeren des Beckens (n=4)	116 ± 5	31,9 ± 17,3			
Paketieren/Staplerfahren (n=7)	104 ± 44	1,48 ± 0,747	Nachbereitung (n=23)	128 ± 34	5,07 ± 8,82
Aufplattung Gleisschwellen (n=9)	152 ± 16	1,67 ± 0,772			
Aufplattung Weichenschwellen (n=5)	113 ± 17	5,28 ± 1,93			
Bandagieren (n=2)	142 ± 2	32,4 ± 0,507			

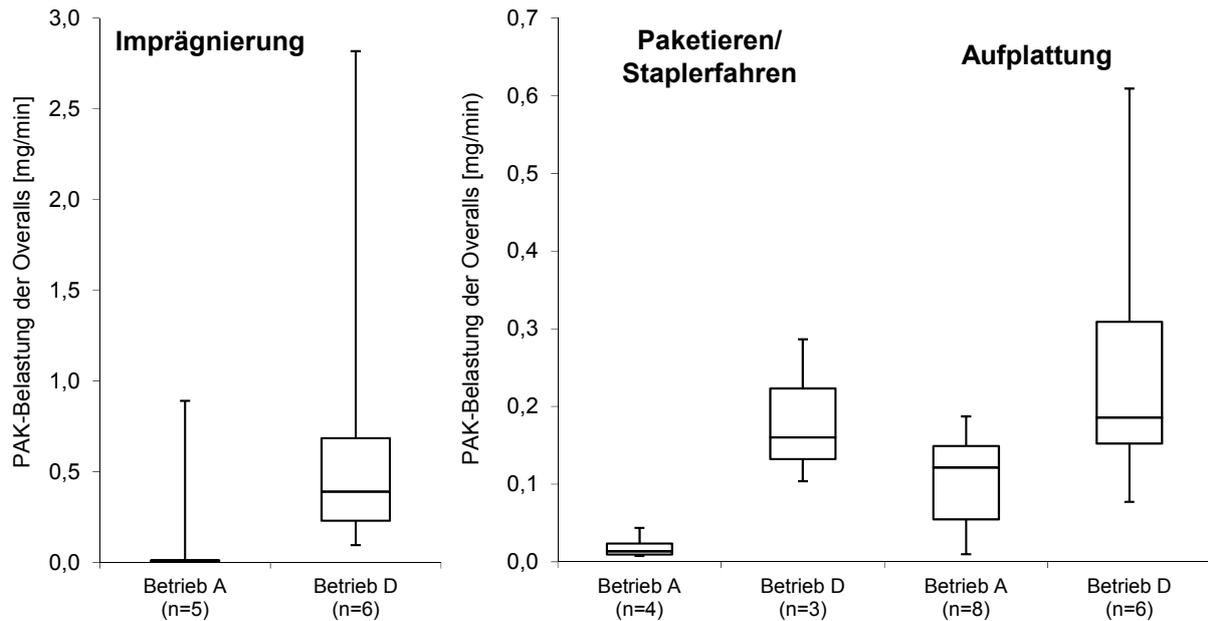


Abb. 5.10 Vergleich der PAK-Belastung der Overalls bei Imprägnierung, Paketieren/Staplerfahren bzw. Aufplattung zwischen Betrieb A und Betrieb D. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Die PAK-Belastung der Overalls ist für die Tätigkeiten Imprägnieren, Paketieren/Staplerfahren und Aufplattung im Betrieb D tendenziell höher als im Betrieb A. Die Unterschiede sind allerdings statistisch nicht signifikant ($p < 0,05$; t-Test bei unabhängigen Stichproben).

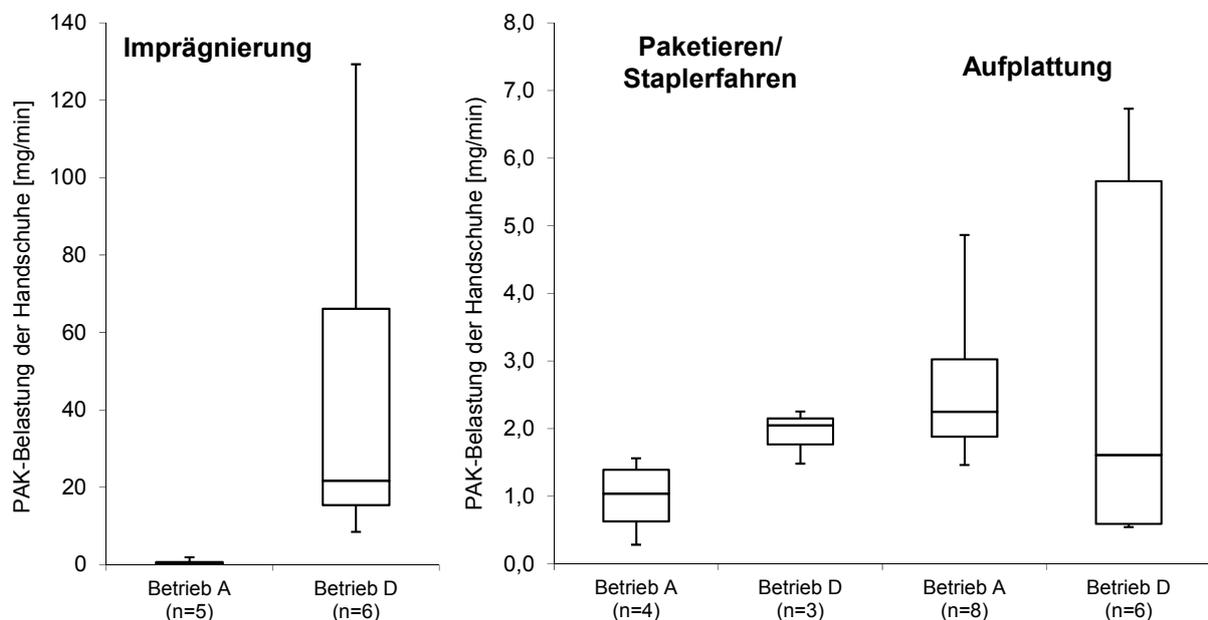


Abb. 5.11 Vergleich der PAK-Belastung der Handschuhe bei Imprägnierung, Paketieren/Staplerfahren bzw. Aufplattung zwischen Betrieb A und Betrieb D. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

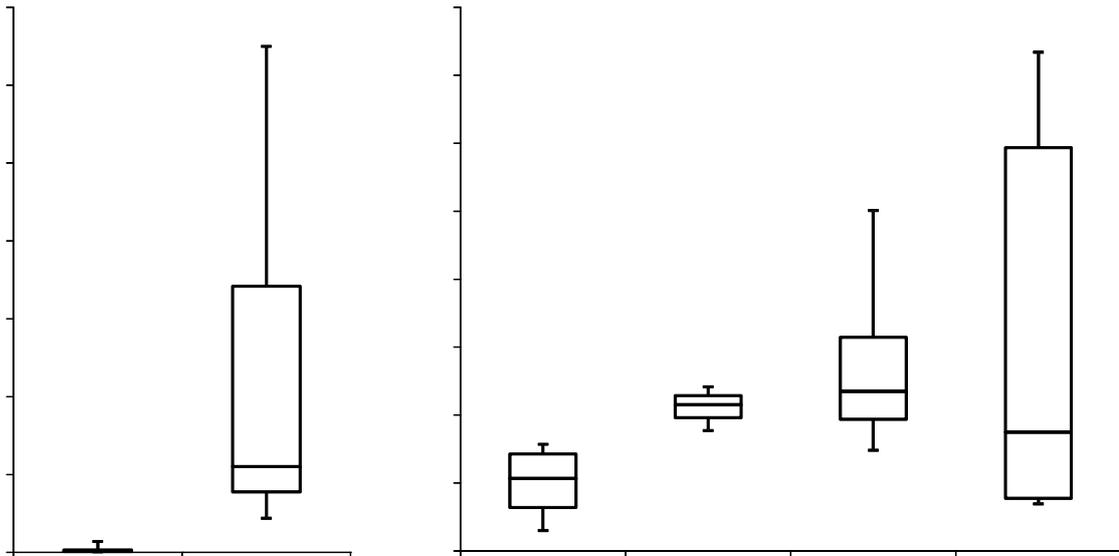


Abb. 5.12 Vergleich der PAK-Gesamtbelastung bei Imprägnierung, Paketieren/Staplerfahren bzw. Aufplattung zwischen Betrieb A und Betrieb D. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Die PAK-Belastung der Handschuhe ist beim Imprägnieren im Betrieb D tendenziell höher als im Betrieb A. Der Unterschied ist statistisch nicht signifikant. Auch die tendenziell höhere PAK-Belastung der Handschuhe bei den Paketierern/Staplerfahrern im Betrieb D ist statistisch nicht signifikant (t-Test bei unabhängigen Stichproben).

Der Unterschied in der PAK-Belastung der Imprägnierer ist auch bei Betrachtung der PAK-Gesamtbelastung nicht signifikant. Allerdings ist die PAK-Gesamtbelastung bei den Paketierern/Staplerfahrern im Betrieb D signifikant höher als im Betrieb A ($p < 0,05$; t-Test bei unabhängigen Stichproben).

Tab. 5.17 Vergleich der PAK-Belastung der Overalls bei Imprägnierung, Paketierung/Staplerfahren bzw. Aufplattung zwischen Betrieb A und Betrieb D – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.10) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]					
	Imprägnierung Betrieb A (n=5)	Imprägnierung Betrieb D (n=6)	Paketieren/ Stapler- fahren Betrieb A (n=4)	Paketieren/ Stapler- fahren Betrieb D (n=3)	Aufplattung Betrieb A (n=8)	Aufplattung Betrieb D (n=6)
Min	0,0050	0,0954	0,0079	0,104	0,0098	0,0771
Q ₁	0,0067	0,2303	0,0096	0,132	0,0547	0,152
Median	0,0109	0,391	0,0136	0,160	0,122	0,186
Q ₃	0,0123	0,686	0,0238	0,223	0,149	0,309
Max	0,891	2,82	0,0439	0,286	0,187	0,609
MW	0,185	0,776	0,0198	0,184	0,104	0,258
SD	0,395	1,03	0,0165	0,0934	0,0658	0,193

Tab. 5.18 Vergleich der PAK-Belastung der Handschuhe bei Imprägnierung, Paketieren/Staplerfahren bzw. Aufplattung zwischen Betrieb A und Betrieb D – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.11) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]					
	Imprägnierung Betrieb A (n=5)	Imprägnierung Betrieb D (n=6)	Paketieren/ Stapler- fahren Betrieb A (n=4)	Paketieren/ Stapler- fahren Betrieb D (n=3)	Aufplattung Betrieb A (n=8)	Aufplattung Betrieb D (n=6)
Min	0,201	8,49	0,286	1,48	1,47	0,546
Q ₁	0,243	15,4	0,632	1,77	1,88	0,595
Median	0,277	21,7	1,04	2,05	2,25	1,61
Q ₃	0,676	66,1	1,39	2,15	3,02	5,66
Max	1,90	129	1,56	2,26	4,86	6,73
MW	0,659	45,9	0,982	1,93	2,66	2,96
SD	0,717	48,2	0,577	0,399	1,22	3,00

Tab. 5.19 Vergleich der PAK-Gesamtbelastung bei Imprägnierung, Paketierung/Staplerfahren bzw. Aufplattung zwischen Betrieb A und Betrieb D – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.12) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]					
	Imprägnierung Betrieb A (n=5)	Imprägnierung Betrieb D (n=6)	Paketieren/ Stapler- fahren Betrieb A (n=4)	Paketieren/ Stapler- fahren Betrieb D (n=3)	Aufplattung Betrieb A (n=8)	Aufplattung Betrieb D (n=6)
Min	0,206	8,77	0,303	1,77	1,48	0,695
Q ₁	0,254	15,5	0,642	1,96	1,94	0,775
Median	0,284	22,1	1,07	2,15	2,35	1,75
Q ₃	0,688	68,3	1,43	2,28	3,15	5,93
Max	2,79	130	1,57	2,42	5,01	7,34
MW	0,434	52,8	1,00	2,11	2,76	3,22
SD	0,844	46,7	0,582	0,324	1,25	3,16

Unterteilt man die Tätigkeiten der Aufplattung weiter in Gleisschwellenaufplattung und Weichenschwellenaufplattung, so ergeben sich die Box-Plot-Darstellungen der Abbildungen 5.13 bis 5.15. In den Tabellen 5.20 bis 5.22 sind die Daten zu den Box-Plots sowie Mittelwerte und Standardabweichungen gegeben.

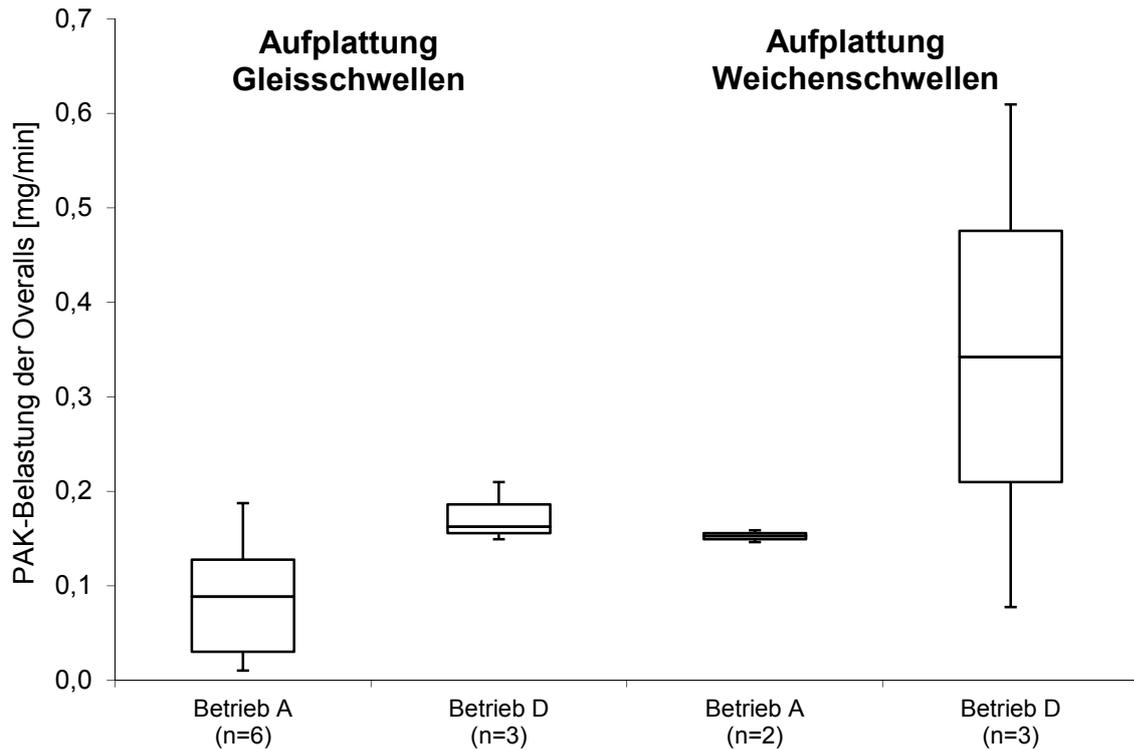


Abb. 5.13 Vergleich der PAK-Belastung der Overalls bei der Aufplattung von Gleisschwellen bzw. Weichenschwellen zwischen Betrieb A und Betrieb D. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

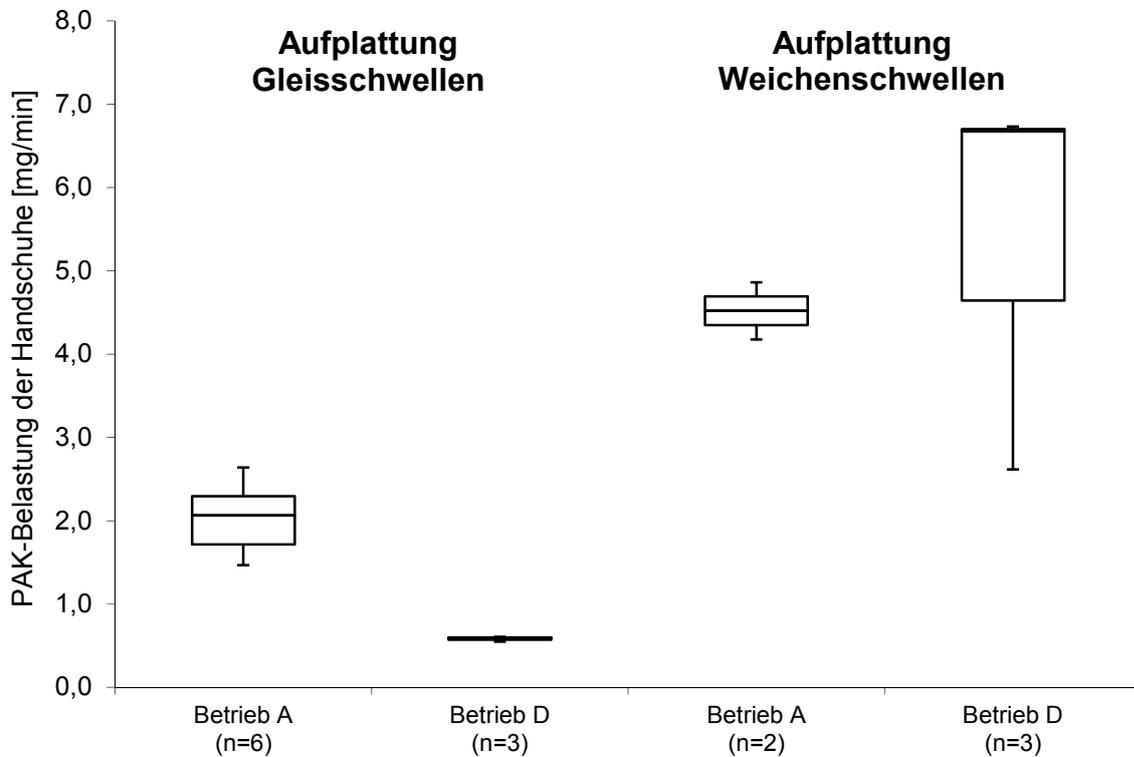


Abb. 5.14 Vergleich der PAK-Belastung der Handschuhe bei der Aufplattung von Gleisschwellen bzw. Weichenschwellen zwischen Betrieb A und Betrieb D. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

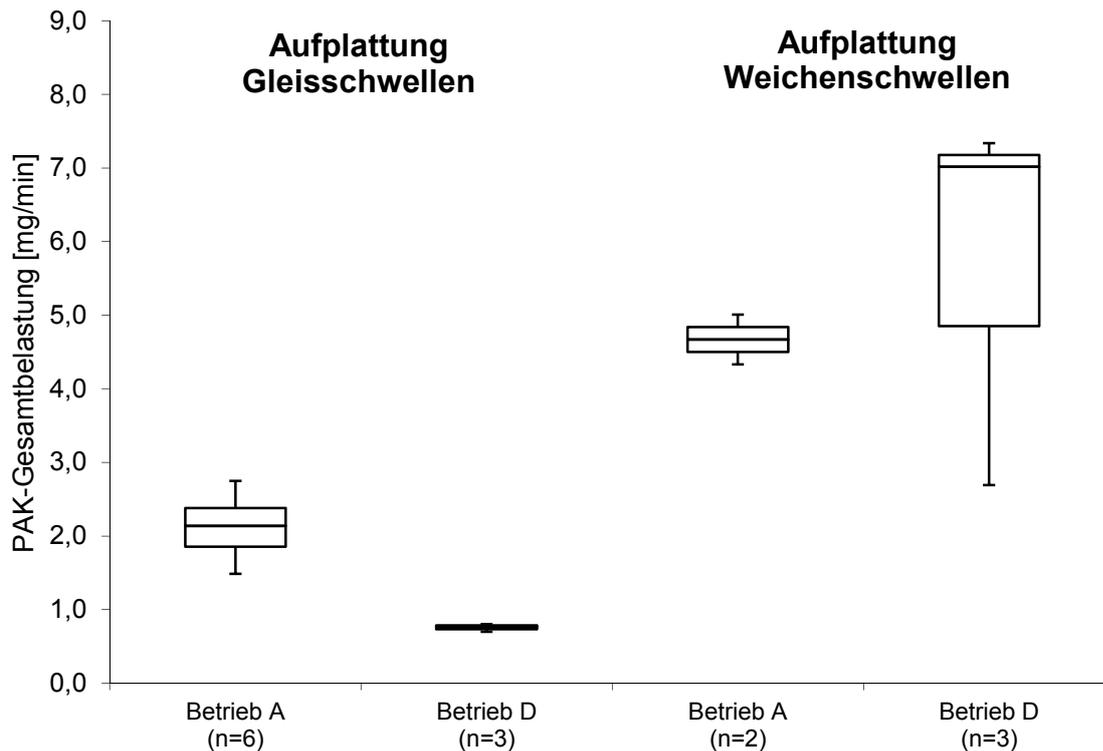


Abb. 5.15 Vergleich der PAK-Gesamtbelastung bei der Aufplattung von Gleisschwellen bzw. Weichenschwellen zwischen Betrieb A und Betrieb D. Die PAK-Belastungen wurden jeweils auf eine Minute Arbeitszeit bezogen.

Bei dieser Unterteilung finden sich tendenziell höhere PAK-Belastungen der Overalls sowohl bei den Weichenschwellenaufplattern als auch bei den Gleisschwelenaufplattern des Betriebs D. Allerdings sind die Unterschiede statistisch nicht signifikant. Die PAK-Belastung der Handschuhe und auch die PAK-Gesamtbelastung sind bei den Gleisschwelenaufplattern im Betrieb D signifikant niedriger als im Betrieb A ($p < 0,05$; t-Test bei unabhängigen Stichproben). Die PAK-Belastungen der Weichenschwellenaufplatter der Betriebe A und D unterscheiden sich nicht signifikant.

Tab. 5.20 Vergleich der PAK-Belastung der Overalls bei der Aufplattung von Gleisschwellen bzw. Weichenschwellen zwischen Betrieb A und Betrieb D – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.13) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Overalls [mg/min]			
	Aufplattung Gleisschwellen Betrieb A (n=6)	Aufplattung Gleisschwellen Betrieb D (n=3)	Aufplattung Weichenschwellen Betrieb A (n=2)	Aufplattung Weichenschwellen Betrieb D (n=3)
Min	0,0098	0,149	0,146	0,0771
Q ₁	0,0301	0,156	0,149	0,210
Median	0,0885	0,162	0,152	0,342
Q ₃	0,128	0,186	0,156	0,476
Max	0,187	0,210	0,159	0,609
MW	0,0875	0,174	0,152	0,343
SD	0,0691	0,0319	0,0089	0,266

Tab. 5.21 Vergleich der PAK-Belastung der Handschuhe bei der Aufplattung von Gleisschwellen bzw. Weichenschwellen zwischen Betrieb A und Betrieb D – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.14) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Belastung der Handschuhe [mg/min]			
	Aufplattung Gleisschwellen Betrieb A (n=6)	Aufplattung Gleisschwellen Betrieb D (n=3)	Aufplattung Weichenschwellen Betrieb A (n=2)	Aufplattung Weichenschwellen Betrieb D (n=3)
Min	1,47	0,546	4,17	2,61
Q ₁	1,71	0,569	4,35	4,64
Median	2,07	0,592	4,52	6,67
Q ₃	2,30	0,598	4,69	6,70
Max	2,64	0,604	4,86	6,73
MW	2,03	0,581	4,52	5,34
SD	0,440	0,0307	0,486	2,36

Tab. 5.22 Vergleich der PAK-Gesamtbelastung bei der Aufplattung von Gleisschwellen bzw. Weichenschwellen zwischen Betrieb A und Betrieb D – Daten zum Box-Plot (Abbildung 5.15) sowie Mittelwerte und Standardabweichungen.

	PAK-Gesamtbelastung [mg/min]			
	Aufplattung Gleisschwellen Betrieb A (n=6)	Aufplattung Gleisschwellen Betrieb D (n=3)	Aufplattung Weichenschwellen Betrieb A (n=2)	Aufplattung Weichenschwellen Betrieb D (n=3)
Min	1,48	0,695	4,33	2,69
Q ₁	1,86	0,730	4,50	4,85
Median	2,14	0,766	4,67	7,01
Q ₃	2,38	0,784	4,84	7,18
Max	2,75	0,802	5,01	7,34
MW	2,12	0,754	4,67	5,68
SD	0,453	0,0546	0,477	2,59

5.6.2 Fazit

Löst man sich von der Zuordnung zu Vorbereitungs-, Anwendungs- und Nachbereitungsphase, so lassen sich beim Vergleich derselben Tätigkeiten in den großen schwellenimprägnierenden Betrieben zumindest bei der Tätigkeit Paketieren/Staplerfahren und bei der Gleisschwellenaufplattung signifikante Unterschiede feststellen. Während die Paketierer/Staplerfahrer im Betrieb D eine signifikant höhere Belastung aufweisen als die mit der gleichen Tätigkeit beschäftigten Arbeiter im Betrieb A, ist bei den Gleisschwellenaufplattungen im Betrieb D eine signifikant geringere PAK-Belastung der Handschuhe sowie PAK-Gesamtbelastung festzustellen.

Die tendenziellen Unterschiede in der Kreosot- und damit PAK-Belastung der Imprägnierer sowie die signifikanten Unterschiede in der PAK-Belastung der Gleisschwellenaufplatter waren schon vor Ort in den Betrieben erkennbar. So hatte der Imprägnierer im Betrieb A kaum direkten Kontakt zum Kessel. Die mit den Schwellen beladenen Loren wurden von einem sehr geschickt agierenden Staplerfahrer bewegt,

Kesseltür und Schienenbrücke waren hydraulisch betrieben und erforderten keinen weiteren Körperkontakt des Imprägnierers. Hier war vor allem das Reinigen der Dichtung an der Kesseltür eine Belastungsquelle. Kleinste Teerölspritzer an den Unterschenkeln können durch diese Reinigungsarbeiten infolge des verwendeten Handfeigers verursacht worden sein.

Im Gegensatz dazu mussten die Imprägnierer im Betrieb D beim Absenken der Schienenbrücke, beim Öffnen und Schließen der Kesseltüren und auch beim Herausholen der Loren aus den Kesseln mit Körpereinsatz zupacken. So stemmte sich immer ein Beschäftigter gegen die Kesseltüren, damit diese verschlossen werden konnten (auch bei hydraulischem Betrieb). Um die Schienenbrücke abzusenken, mussten die Loren mit den frisch imprägnierten Schwellen etliche Zentimeter in den Kessel geschoben werden. Auch die Stahlseile, an denen die Loren aus dem Kessel gezogen wurden, mussten von Hand an der Seilwinde bzw. am Stapler eingehängt werden.

Bei den Gleisschwellenaufplattern stellte sich die PAK-Belastungssituation genau entgegengesetzt dar. Die Gleisschwellenaufplatter im Betrieb D wiesen eine geringere PAK-Gesamtbelastung auf, was ausschließlich an der geringeren PAK-Belastung der Handschuhe lag. Dies war vor allem darauf zurückzuführen, dass im Betrieb D die Schwellen auf dem Transportband der Aufplattungshalle nicht per Hand bewegt wurden, sondern mit Hilfe von Eisenhaken, die in die Schwellen/ Schwellenköpfe eingeschlagen wurden. Im Betrieb D gab es zudem einen Podest für die Arbeiter, die die Schwellenschrauben und die Hakenschrauben mit den elektrischen Schraubmaschinen festzogen (Abbildung 5.16 und 5.17).



Abb. 5.16 Aufplattungsstrecke (Gleisschwellen) in Betrieb D.



Abb. 5.17 Aufplattung (Gleisschwellen) in Betrieb A.

Aus der erhöhten Arbeitsposition ergab sich ein ergonomischer Vorteil beim Arbeiten, da kraftsparend und rüchenschonend gearbeitet werden konnte. Erstaunlicherweise fand sich kein signifikanter Unterschied in der PAK-Belastung der Overalls. Es kam nur zu einer Verschiebung der PAK-Belastung von den Unterarmen/Brust- und Bauchbereich hin zum Bauchbereich und den Oberschenkeln.

Die statistisch signifikanten Unterschiede in der PAK-Gesamtbelastung der Paketierer/Staplerfahrer lassen sich anhand der während der Messwoche notierten Beobachtungen nicht hinreichend erklären.

5.7 OECD-Richtlinie

5.7.1 Zuordnung der PAK-Belastungen zu den Körperbereichen gemäß OECD

Von der OECD gibt es eine Richtlinie zur Durchführung von Studien zur beruflichen Pestizidexposition aus dem Jahr 1997 (Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides during Agricultural Application; OECD 1997). Nach Diskussion unterschiedlicher Methoden zur Erfassung der dermalen Pestizidbelastung empfiehlt das Dokument die Verwendung von 100 cm² großen Pads, die zur Erfassung der potenziellen dermalen Belastung im Rückenbereich, im Brust-/Bauchbereich, an den Oberarmen, den Unterarmen, den Oberschenkeln und den Unterschenkeln angebracht werden. Ferner wird die Verwendung von Hand-

schuhen für die Beprobung der Hände empfohlen. Darüber hinaus wird die Beprobung von Nacken und Kopf mittels Pads empfohlen.

Um einen Vergleich der von uns im Rahmen der vier Feldstudien erhaltenen PAK-Belastungen mit Literaturdaten zu ermöglichen, ist eine Zusammenfassung der PAK-Belastungen mehrerer Overallsegmente zu Rückenbereich (15 und 16), Brust-/Bauchbereich (1 und 2), Oberarmen (3a, 3b, 4a, 4b), Unterarmen (5a, 5b, 6a, 6b), Oberschenkeln (9a, 9b, 10a, 10b) und Unterschenkeln (11a, 11b, 12a, 12b) sinnvoll. Dazu wurden die auf den verschiedenen Körperbereichen gemessenen PAK-Belastungen in Belastungen pro Minute Arbeitszeit umgerechnet und dann die jeweiligen Körperbereiche zu Brust/Bauch, Oberarme, Unterarme, Oberschenkel, Unterschenkel sowie Rücken/Gesäß zusammengerechnet (Tabelle 5.23). Ebenfalls ist in Tabelle 5.23 die in der OECD-Richtlinie angegebene Größe der einzelnen Körperbereiche angeführt.

Tab. 5.23 Zusammenfassung der im Rahmen dieses Projektes beprobten Körperbereiche zu den Körperbereichen gemäß OECD-Richtlinie (OECD, 1997).

Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie	Brust/Bauch	Oberarme	Unterarme	Oberschenkel	Unterschenkel	Rücken/Gesäß
Größe der Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie [cm ²]	3550	2910	1210	3820	2380	3550
Im Rahmen des Projektes beprobte Körperbereiche	1 und 2	3a, 3b, 4a und 4b	5a, 5b, 6a und 6b	9a, 9b, 10a und 10b	11a, 11b, 12a und 12b	15 und 16

5.7.1.1 Absolute PAK-Belastungen

Die absoluten PAK-Belastungen der Körperbereiche nach OECD sind nach Tätigkeiten in den einzelnen Betrieben zusammengestellt in Tabelle 5.24 aufgeführt. Leere Zellen bedeuten dabei, dass die jeweiligen Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie visuell nicht belastet waren und nicht untersucht wurden.

Die statistische Auswertung der Daten aus Tabelle 5.24 zeigt, dass der Brust-/Bauchbereich beim Leeren des Beckens im Betrieb C signifikant höher mit PAK belastet war als bei fast allen übrigen Tätigkeiten ($p < 0,05$; one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test). Nur die Brust-/Bauchbelastung der Bandagierer (Betrieb A) sowie die der Beschäftigten, die zwei Schwellen aus dem Imprägnierkessel herausgeholt haben (Betrieb D), unterschieden sich nicht signifikant. Hinsichtlich der absoluten PAK-Belastungen der Unterschenkel ist die des Bandagierers (Betrieb A) signifikant höher als die der Gleisschwelenaufplatter im Betrieb A und ebenfalls signifikant höher als die der Paketierer/Staplerfahrer im Betrieb D.

Bezieht man die Daten zur PAK-Belastung der einzelnen Körperbereiche auf die verschiedenen Anwendungsphasen gemäß TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“, erhält man die in Tabelle 5.25 gegebenen Werte.

Die Auswertung der Daten aus Tabelle 5.25 mittels one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test zeigt, dass sich die PAK-Belastungen pro Minute von Brust-/Bauchbereich, Oberarmen, Oberschenkeln sowie Rücken/Gesäß zwischen Vorbereitungsphase und Nachbereitungsphase signifikant unterscheiden ($p < 0,05$). Darüber hinaus ist die PAK-Belastung der Unterschenkel während der Nachbereitungsphase signifikant höher als während der Vorbereitungsphase. Trotz höherer PAK-Belastung pro Minute sind die Unterschiede zwischen Vorbereitungs- und Anwendungsphase aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht statistisch signifikant.

Durch Bezug der in Tabelle 5.24 und 5.25 gegebenen PAK-Belastungen auf den jeweiligen Körperbereich sind Angaben zur PAK-Belastung pro cm^2 möglich [$\text{ng}/(\text{cm}^2 \text{ min})$] (Tabelle 5.26 und 5.27). Leere Zellen bedeuten wiederum, dass die jeweiligen Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie visuell nicht belastet waren und nicht untersucht wurden.

5.7.1.2 Prozentuale PAK-Belastungen

Da die absoluten PAK-Belastungen der Overalls pro Minute doch sehr unterschiedlich sind - was sich auch in hohen Standardabweichungen niederschlägt - ist eine Umrechnung in prozentuale PAK-Belastungen sinnvoll. Diese prozentualen PAK-Belastungen werden wiederum hinsichtlich Tätigkeiten in den einzelnen Betrieben und hinsichtlich der einzelnen Arbeitsphasen differenziert. Die Zusammenstellung der Werte ist in den Tabellen 5.28 und 5.29 gegeben. Leere Zellen bedeuten dabei, dass die jeweiligen Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie visuell nicht belastet waren und nicht untersucht wurden.

Die statistische Auswertung der Daten aus Tabelle 5.28 zeigt, dass der Brust-/Bauchbereich beim Leeren des Beckens im Betrieb C signifikant höher belastet ist als der Brust-/Bauchbereich des Beschäftigten im Betrieb B beim Beschicken bzw. Entleeren des Kessels. Ebenfalls statistisch signifikant ist der Unterschied zur Belastung des Brust-/Bauchbereichs der Imprägnierer in Betrieb A und D sowie zur Belastung des Brust-/Bauchbereichs der Paketierer/Staplerfahrer im Betrieb A ($p < 0,05$; one-way-ANOVA und Dunnett T3 post-hoc-Test). Darüber hinaus weisen die Aufplatter im Betrieb A eine signifikant höhere PAK-Belastung an Brust-/Bauchbereich auf als der Beschäftigte im Betrieb B (Beschicken und Entleeren des Kessels) und der Imprägnierer im Betrieb D ($p < 0,05$).

Eine Auswertung hinsichtlich der Arbeitsphasen ergibt statistisch signifikante Unterschiede in der PAK-Belastung für den Brust-/Bauchbereich zwischen der Vorbereitungsphase und Nachbereitungsphase. Die prozentuale PAK-Belastung des Brust-/Bauchbereiches ist in der Nachbereitungsphase am größten.

Tab. 5.24 Absolute PAK-Belastung der Overalls bezogen auf die Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Betriebe.

Betrieb	Tätigkeit	Brust/ Bauch MW ± SD [µg/min]	Oberarme MW ± SD [µg/min]	Unterarme MW ± SD [µg/min]	Ober- schenkel MW ± SD [µg/min]	Unter- schenkel MW ± SD [µg/min]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [µg/min]	PAK Belastung der Overalls MW ± SD [µg/min]
A	Funktionskontrolle der Anlage (n=1)	0,066	--	0,121	0,139	0,133	--	0,459
	Teerölanlieferung (n=1)	0,273	0,038	0,590	0,066	0,816	0,147	1,93
	Imprägnierung (n=5)	1,57 ± 2,30	6,34 ± 13,6	172 ± 382	0,638 ± 0,966	4,81 ± 2,19	--	185 ± 395
	Paketieren/Staplerfahren (n=4)	5,11 ± 6,75	0,467 ± 0,343	3,24 ± 0,925	4,13 ± 3,37	4,31 ± 4,00	2,50 ± 4,23	19,8 ± 16,5
	Aufplattung von Gleisschwellen (n=6)	47,9 ± 39,5	3,42 ± 3,27	12,5 ± 8,49	5,34 ± 3,93	5,96 ± 7,34	12,4 ± 20,7	87,5 ± 69,1
	Sortieren von Weichen (n=2)	117 ± 5,36	1,57 ± 1,28	11,0 ± 2,37	9,03 ± 3,67	10,6 ± 11,0	3,61 ± 0,096	152 ± 8,93
	Bandagieren (n=2)	780 ± 107	18,1 ± 9,19	171 ± 139	111 ± 75,3	53,1 ± 5,06	92,7 ± 33,9	1225 ± 23,6
B	Beschicken des Kessels (n=3)	2,34 ± 1,18	1,96 ± 1,41	4,55 ± 2,99	31,7 ± 25,2	164 ± 217	0,778 ± 0,775	206 ± 194
	Entleeren des Kessels (n=3)	1,53 ± 2,65	0,832 ± 0,916	4,25 ± 3,75	5,98 ± 5,22	169 ± 282	--	182 ± 289

Tab. 5.24 (Fortsetzung) Absolute PAK-Belastung der Overalls bezogen auf die Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Betriebe.

Betrieb	Tätigkeit	Brust/ Bauch MW ± SD [µg/min]	Oberarme MW ± SD [µg/min]	Unterarme MW ± SD [µg/min]	Ober- schenkel MW ± SD [µg/min]	Unter- schenkel MW ± SD [µg/min]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [µg/min]	PAK Belas- tung der Overalls MW ± SD [µg/min]
C	Beschicken des Beckens (n=4)	131 ± 225	8,22 ± 15,7	3,94 ± 1,85	25,7 ± 28,1	2,49 ± 2,75	4,64 ± 7,70	176 ± 259
	Leeren des Beckens (n=4)	1331 ± 292	12,5 ± 10,2	40,2 ± 27,7	153 ± 101	117 ± 172	67,2 ± 61,4	1721 ± 594
D	Teerölimprägnierung (n=6)	28,8 ± 39,0	197 ± 430	113 ± 200	309 ± 535	47,7 ± 57,4	80,4 ± 120	776 ± 1027
	Herausholen von Schwellen aus dem Kessel (n=2)	113 ± 159	0,212 ± 0,300	8,49 ± 11,8	1,59 ± 2,25	21,1 ± 15,1	0,892 ± 1,26	145 ± 189
	Paketieren/Staplerfahren (n=3)	47,8 ± 35,6	3,95 ± 6,75	11,3 ± 18,7	90,5 ± 149	4,81 ± 7,93	25,3 ± 38,7	184 ± 93,4
	Aufplattung von Gleisschwellen (n=3)	69,3 ± 33,5	0,051 ± 0,075	0,747 ± 0,172	99,3 ± 41,2	2,76 ± 2,00	2,63 ± 2,51	174 ± 31,9
	Aufplattung von Weichenschwellen (n=3)	148 ± 94,0	4,59 ± 5,48	65,6 ± 47,6	67,7 ± 79,0	45,2 ± 73,3	12,2 ± 5,46	343 ± 266
	Verladen von Schwellen (n=1)	0,014	--	0,026	0,022	0,301	--	0,364

Tab. 5.25 Absolute PAK-Belastung der Overalls bezogen auf die Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die Vorbereitungs-, Anwendungs- und Nachbereitungsphase gemäß TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“.

Arbeitsphase	Brust/ Bauch MW ± SD [µg/min]	Oberarme MW ± SD [µg/min]	Unterarme MW ± SD [µg/min]	Oberschenkel MW ± SD [µg/min]	Unterschenkel MW ± SD [µg/min]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [µg/min]	PAK- Belastung der Overalls MW ± SD [µg/min]
Vorbereitung (n=2)	0,169 ± 0,146	0,019 ± 0,027	0,355 ± 0,331	0,103 ± 0,051	0,475 ± 0,483	0,074 ± 0,104	1,19 ± 1,04
Anwendung (n=27)	232 ± 487	48 ± 205	65 ± 186	100 ± 268	68 ± 135	29 ± 67	542 ± 773
Nachbereitung (n=24)	121 ± 212	3,65 ± 5,95	29 ± 58	44 ± 70	14 ± 29	16 ± 30	228 ± 335

Tab. 5.26 PAK-Belastung der Overalls bezogen auf eine Minute Arbeitszeit und die Fläche der Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die Vorbereitungs-, Anwendungs- und Nachbereitungsphase gemäß TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“.

Arbeitsphase	Brust/Bauch MW ± SD [ng/cm ² min]	Oberarme MW ± SD [ng/cm ² min]	Unterarme MW ± SD [ng/cm ² min]	Oberschenkel MW ± SD [ng/cm ² min]	Unterschenkel MW ± SD [ng/cm ² min]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [ng/cm ² min]	PAK- Belastung der Overalls MW ± SD [ng/cm ² min]
Vorbereitung (n=2)	0,0477 ± 0,0411	0,0065 ± 0,0091	0,294 ± 0,274	0,0269 ± 0,0135	0,199 ± 0,203	0,0208 ± 0,0294	0,0686 ± 0,0597
Anwendung (n=27)	65,3 ± 137	16,6 ± 70,6	53,7 ± 154	26,1 ± 70,2	28,5 ± 56,5	8,08 ± 19,0	31,1 ± 44,4
Nachbereitung (n=24)	34,0 ± 59,8	1,25 ± 2,04	23,6 ± 48,2	11,6 ± 18,3	5,93 ± 12,1	4,63 ± 8,40	13,1 ± 19,2

Tab. 5.27 PAK-Belastung der Overalls bezogen auf eine Minute Arbeitszeit und die Fläche der Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Betriebe.

Betrieb	Tätigkeit	Brust/ Bauch MW ± SD [ng/cm ² min]	Oberarme MW ± SD [ng/cm ² min]	Unterarme MW ± SD [ng/cm ² min]	Ober- schenkel MW ± SD [ng/cm ² min]	Unter- schenkel MW ± SD [ng/cm ² min]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [ng/cm ² min]	PAK-Belastung der Overalls MW ± SD [ng/cm ² min]
A	Funktionskontrolle der Anlage (n=1)	0,0187	--	0,100	0,0364	0,0559	--	0,0264
	Teerölanlieferung (n=1)	0,0768	0,0129	0,487	0,0173	0,343	0,0415	0,111
	Imprägnierung (n=5)	0,443 ± 0,649	2,18 ± 4,67	142 ± 316	0,167 ± 0,253	2,02 ± 0,920	--	10,6 ± 22,7
	Paketieren/Staplerfahren (n=4)	1,44 ± 1,90	0,161 ± 0,118	2,68 ± 0,765	1,08 ± 0,881	1,81 ± 1,68	0,705 ± 1,19	1,13 ± 0,950
	Aufplattung von Gleisschwellen (n=6)	13,5 ± 11,1	1,18 ± 1,12	10,4 ± 7,02	1,40 ± 1,03	2,50 ± 3,08	3,48 ± 5,82	5,02 ± 3,97
	Sortieren von Weichen (n=2)	32,9 ± 1,51	0,540 ± 0,438	9,13 ± 1,96	2,36 ± 0,961	4,45 ± 4,62	1,02 ± 0,0270	8,75 ± 0,512
	Bandagieren (n=2)	220 ± 30,1	6,22 ± 3,16	141 ± 115	29,1 ± 19,7	22,3 ± 2,13	26,1 ± 9,56	70,3 ± 1,35
B	Beschicken des Kessels (n=3)	0,658 ± 0,333	0,675 ± 0,483	3,76 ± 2,47	8,29 ± 6,60	69,1 ± 91,0	0,219 ± 0,218	11,8 ± 11,1
	Entleeren des Kessels (n=3)	0,431 ± 0,747	0,286 ± 0,315	3,52 ± 3,10	1,57 ± 1,37	71,2 ± 118	--	10,4 ± 16,6

Tab. 5.27 (Fortsetzung) PAK-Belastung der Overalls bezogen auf eine Minute Arbeitszeit und die Fläche der Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Betriebe.

C	Beschicken des Beckens (n=4)	36,8 ± 63,3	2,82 ± 5,39	3,26 ± 1,53	6,74 ± 7,35	1,05 ± 1,16	1,31 ± 2,17	10,1 ± 14,9
	Leeren des Beckens (n=4)	375 ± 82,4	4,29 ± 3,52	33,2 ± 22,9	40,1 ± 26,5	49,3 ± 72,3	18,9 ± 17,3	98,8 ± 34,1
D	Teerölimprägnierung (n =6)	8,13 ± 11,0	67,6 ± 148	93,1 ± 165	81,0 ± 140	20,0 ± 24,1	22,7 ± 33,8	44,5 ± 58,9
	Herausholen von Schwellen aus dem Kessel (n=2)	31,7 ± 44,7	0,0729 ± 0,103	7,01 ± 9,73	0,417 ± 0,590	8,87 ± 6,35	0,251 ± 0,355	8,32 ± 10,8
	Paketieren/Staplerfahren (n=3)	13,5 ± 10,0	1,36 ± 2,32	9,33 ± 15,5	23,7 ± 38,9	2,02 ± 3,33	7,12 ± 10,9	10,5 ± 5,36
	Aufplattung von Gleisschwellen (n=3)	19,5 ± 9,43	0,017 ± 0,026	0,618 ± 0,142	26,0 ± 10,8	1,16 ± 0,840	0,459 ± 0,706	9,97 ± 1,83
	Aufplattung von Weichenschwellen (n=3)	41,6 ± 26,5	1,58 ± 1,88	54,2 ± 39,3	17,7 ± 20,7	19,0 ± 30,8	3,44 ± 1,54	19,7 ± 15,3
	Verladen von Schwellen (n=1)	0,0040	--	0,0219	0,0057	0,1265	--	0,0209

Tab. 5.28 Prozentuale PAK-Belastung der Overalls bezogen auf die Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Betriebe.

Betrieb	Tätigkeit	Brust/ Bauch MW ± SD [%]	Oberarme MW ± SD [%]	Unterarme MW ± SD [%]	Ober- schenkel MW ± SD [%]	Unter- schenkel MW ± SD [%]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [%]	PAK Belastung der Overalls MW ± SD [µg/min]
A	Funktionskontrolle der Anlage (n=1)	14,43	--	26,35	30,26	28,95	--	0,459
	Teerölanlieferung (n=1)	14,12	1,95	30,56	3,43	42,29	7,64	1,93
	Imprägnierung (n=5)	15,0 ± 20,7	4,96 ± 9,28	32,0 ± 38,1	6,53 ± 8,15	41,5 ± 27,6	--	185 ± 395
	Paketieren/Staplerfahren (n=4)	20,6 ± 14,4	3,76 ± 4,69	22,4 ± 10,6	23,4 ± 11,7	22,2 ± 20,1	7,62 ± 8,42	19,8 ± 16,5
	Aufplattung von Gleisschwellen (n=6)	55,3 ± 16,8	3,95 ± 2,29	16,8 ± 7,58	6,42 ± 3,81	7,22 ± 6,54	10,3 ± 9,54	87,5 ± 69,1
	Sortieren von Weichen (n=2)	76,5 ± 0,968	1,06 ± 0,899	7,30 ± 1,98	6,00 ± 2,76	6,74 ± 6,81	2,37 ± 0,202	152 ± 8,93
	Bandagieren (n=2)	63,6 ± 7,50	1,47 ± 0,72	14,0 ± 11,6	9,01 ± 5,97	4,33 ± 0,33	7,59 ± 2,92	1225 ± 23,6
B	Beschicken des Kessels (n=3)	1,59 ± 0,83	1,07 ± 0,68	3,75 ± 2,66	39,7 ± 42,6	53,5 ± 44,9	0,37 ± 0,03	206 ± 194
	Entleeren des Kessels (n=3)	0,30 ± 0,51	1,76 ± 2,75	14,1 ± 23,3	22,5 ± 35,5	61,3 ± 31,0	--	182 ± 289
C	Beschicken des Beckens (n=4)	60,4 ± 25,9	2,48 ± 2,68	6,40 ± 4,14	25,7 ± 28,9	3,11 ± 2,98	1,94 ± 1,40	176 ± 259
	Leeren des Beckens (n=4)	80,0 ± 13,7	0,70 ± 0,63	2,21 ± 1,44	8,26 ± 4,64	5,26 ± 6,47	3,56 ± 3,01	1721 ± 594
D	Imprägnierung (n=6)	5,25 ± 4,81	9,37 ± 14,9	24,4 ± 37,0	29,7 ± 34,0	14,6 ± 22,9	16,7 ± 35,3	776 ± 1027
	Herausholen von Schwellen aus dem Kessel (n=2)	42,0 ± 54,8	1,86 ± 2,63	3,72 ± 3,28	0,57 ± 0,81	51,5 ± 56,7	0,32 ± 0,45	145 ± 189

Tab. 5.28 (Fortsetzung) Prozentuale PAK-Belastung der Overalls bezogen auf die Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die verschiedenen Arbeitsbereiche der einzelnen Betriebe.

D	Paketieren/Staplerfahren (n=3)	34,7 ± 26,9	3,78 ± 6,50	10,7 ± 18,1	32,6 ± 51,0	1,73 ± 2,72	16,4 ± 23,7	184 ± 93,4
	Aufplattung von Gleisschwellen (n=3)	40,7 ± 22,4	0,03 ± 0,03	0,44 ± 0,13	56,5 ± 21,5	1,53 ± 1,11	0,80 ± 1,18	174 ± 31,9
	Aufplattung von Weichenschwellen (n=3)	47,4 ± 11,3	1,66 ± 1,43	18,8 ± 7,29	16,6 ± 8,28	7,87 ± 11,6	7,80 ± 8,55	343 ± 266
	Verladen von Schwellen (n=1)	3,95	--	7,28	6,00	82,77	--	0,364

Tab. 5.29 Prozentuale PAK-Belastung der Overalls bezogen auf die Körperbereiche gemäß OECD-Richtlinie. Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung für die Vorbereitungs-, Anwendungs- und Nachbereitungsphase gemäß TNsG „Human Exposure to Biocidal Products – Guidance on Exposure Estimation“.

Arbeitsphase	Brust/Bauch MW ± SD [%]	Oberarme MW ± SD [%]	Unterarme MW ± SD [%]	Oberschenkel MW ± SD [%]	Unterschenkel MW ± SD [%]	Rücken/ Gesäß MW ± SD [%]	PAK- Belastung der Overalls MW ± SD [µg/min]
Vorbereitung (n=2)	14,3 ± 0,217	0,974 ± 1,38	28,5 ± 2,98	16,8 ± 19,0	35,6 ± 9,43	3,82 ± 5,40	1,19 ± 1,04
Anwendung (n=27)	28,1 ± 34,6	3,92 ± 8,28	14,9 ± 25,8	19,8 ± 26,9	28,7 ± 32,7	4,60 ± 16,9	542 ± 773
Nachbereitung (n=24)	44,4 ± 23,4	2,51 ± 3,22	13,8 ± 10,7	20,2 ± 24,0	11,3 ± 18,9	7,81 ± 10,4	228 ± 335

5.7.2 Gesamtauswertung der PAK-Belastung der Körperbereiche nach OECD-Richtlinie

Aus den Ergebnissen zur prozentualen PAK-Belastung der Overalls gemäß OECD-Richtlinie (Tabelle 5.28) lassen sich für die Beschäftigten in den einzelnen Betrieben durchaus Körperbereiche bezeichnen, die hinsichtlich der potenziellen dermalen PAK-Belastung besonders betroffen sind. Beim Imprägnierer im Betrieb A waren es Unterarme und Unterschenkel, bei den Paketierern/Staplerfahrern Brust-/Bauchbereich, Unterarme, Oberschenkel und Unterschenkel und bei den Beschäftigten beim Aufplatten, Weichensortieren sowie Bandagieren war der Brust-/Bauchbereich am stärksten belastet. Beim Imprägnierer im Betrieb B waren es Oberschenkel und Unterschenkel und bei den Beschäftigten in Betrieb C Brust-/Bauchbereich und Oberschenkel, die am stärksten mit PAK belastet waren. Bei den Imprägnierern im Betrieb D fanden sich die prozentual höchsten PAK-Belastungen auf Unterarmen und Oberschenkeln, bei den Paketierern/Staplerfahrern auf Bauch und Brust sowie Unterschenkeln, bei den Gleisschwellenaufplattern auf Bauch/Brust und Oberschenkeln und schließlich bei den Weichenschwellenaufplattern auf Bauch/Brust, Unterarmen und Oberschenkeln.

Diese Informationen können helfen, konkrete Vorschläge zu tätigkeitsbezogener Schutzkleidung zu formulieren oder Körperbereiche zur Bestimmung der tatsächlichen dermalen Belastung festzulegen.

Schließlich lassen sich aus den Messergebnissen zur potenziellen dermalen PAK-Belastung bei der industriellen Imprägnierung von Hölzern mit Kreosot nach dem sogenannten STOP-Prinzip (RL 98/24/EG und GEFSTOFFV) Vorschläge zu technischen Maßnahmen, organisatorischen Maßnahmen sowie zur persönlichen Schutzausrüstung formulieren.

1. Technische Maßnahmen:

Beim Imprägnieren sollten Kessel und Imprägniergut vor dem Herausziehen aus dem Kessel soweit wie möglich abgekühlt sein, um eine Dampf- und Kreosotfreisetzung zu vermeiden. Das Imprägniergut sollte beim Verladen, beim Transport und bei den weiteren Bearbeitungsschritten möglichst abgekühlt und an der Oberfläche trocken sein. Bei der Kesseldruckimprägnierung ist im Arbeitsbereich des Imprägnierers direkter Kontakt zu teerölgetränktem Imprägniergut sowie zu teerölkontaminierten Oberflächen möglichst zu vermeiden (z. B. durch Beschicken und Entladen des Imprägnierkessels mithilfe von Staplern im Durchfahrbetrieb, durch hydraulisches Anheben und Absenken der Schienenbrücke oder durch Schließen des Kessels ohne Gegenlehnen gegen die Kesseltür). Bei der Gleisschwellenaufplattung verringert das Bewegen der Schwellen auf den Rollbändern mit Metallhaken die potenzielle dermale PAK-Belastung der Hände. Es ist also empfehlenswert, eine Tragehilfe bzw. einen Verladekran zu nutzen. Ein Podest, auf dem die Aufplatter beim Festziehen der Schrauben stehen, führt nicht zu einer Verringerung der PAK-Belastung. Hier ist nur eine Verschiebung der PAK-Belastung vom Brust-/Bauchbereich und Unterarmen zu Bauch und Oberschenkeln zu beobachten.

2. Organisatorische Maßnahmen:

Die Beschäftigten sollten das Anlehnen an kreosotkontaminierte Oberflächen vermeiden und auch das Abstützen auf imprägnierten Schwellen. Beides wurde während der Messungen in den Betrieben wiederholt beobachtet. Das Reinigen der Kesseldichtung sollte mit einem langstieligen Besen/Pinsel erfolgen, um die Gefährdung durch Teerölspritzer oder herabfallende Teerklumpen zu verringern.

3. Persönliche Schutzausrüstung:

Ist eine Gefährdung durch Haut- oder Augenkontakt gegeben, hat der Arbeitgeber unverzüglich persönliche Schutzausrüstung bereitzustellen (GEFSTOFFV §9(4)) und die durch Gefahrstoffe verunreinigte Arbeitskleidung zu reinigen (GEFSTOFFV §9(5)).

Ein regelmäßiger Wechsel der Handschuhe ist bei Umgang mit Kreosot dringend geboten, da der größte Teil der potenziellen dermalen PAK-Belastung auf den Handschuhen gefunden wurde. Hier muss ein Substanzdurchbruch auf alle Fälle vermieden werden. Eine Schürze z. B. aus Butylkautschuk, die Brust, Bauch und Oberschenkel bedeckt, ist bei allen Arbeiten der Heiß-Kalt-Einstelltränkung sowie bei Aufplattungs- und Bandagierarbeiten zu tragen. Zudem ist bei allen Tätigkeiten im Zusammenhang mit dem Bandagieren eine Schutzbrille zu tragen und eine Augewaschflasche bereitzuhalten.

5.7.3 Fazit

Eine Zusammenstellung der PAK-Belastung nach Körperbereichen gemäß OECD-Richtlinie (OECD, 1997) gibt einen guten Überblick, bei welchen Tätigkeiten bzw. in welchen Arbeitsphasen welche Körperbereiche vorrangig belastet sind. Zudem ermöglicht diese Zusammenstellung den Vergleich der im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten PAK-Belastungen mit Literaturdaten, sofern sich diese auf bestimmte Körperbereiche gemäß OECD beziehen.

5.8 Vergleich der im Rahmen diese Studie erhaltenen Daten mit Literaturdaten

Die im Rahmen dieser Studie in den vier holzimprägnierenden Betrieben ermittelten Daten zur potenziellen dermalen Belastung sollen an dieser Stelle den verfügbaren Literaturdaten gegenübergestellt und diskutiert werden.

5.8.1 Creosote Council America: CREOSOTE COUNCIL II-Studie (2001)

In der Studie des CREOSOTE COUNCIL II (2001) wurden verschiedene Tätigkeiten bei der industriellen Imprägnierung von Hölzern mit Kreosot charakterisiert und zwölf Arbeitsbereiche getrennt untersucht. Es wurde die aktuelle dermale Belastung der Beschäftigten mittels Baumwolloverall und Baumwollhandschuhen bestimmt. Die Probensammler wurden während der Messungen für etwa acht Stunden unter neuen Arbeitsanzügen und neuen Schutzhandschuhen getragen. Die Ergebnisse wurden als „tägliche Exposition“ in mg/d angegeben. Mit Naphthalin, 1-Methyl- und 2-Methyl-

naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Chrysen, Dibenzofuran und Benzo(a)pyren wurden in der CREOSOTE COUNCIL II-Studie annähernd dieselben Analyten untersucht wie in diesem Projekt.

Es wurden Tätigkeiten im direkten Umfeld der Imprägnierung beprobt, wobei die Größe der amerikanischen bzw. kanadischen Betriebe mit einer Vielzahl von Mitarbeitern eine sehr kleinteilige Tätigkeitsdefinition zuließ. Dem im Rahmen unserer Untersuchungen beprobten Arbeitsbereich Imprägnierung entsprechen am ehesten der „treating operator“, der „treating assistant“, der „loader operator“, der „cylinder area loader helper“ und der „checker“. Dem im Rahmen des Projektes beprobten Arbeitsbereich Paketieren/Staplerfahren entsprechen am ehesten der „load-out area loader operator“, der „load-out area loader helper“ und der „load-out area forklift operator“. Weitere vier im Bericht des CREOSOTE COUNCIL II beschriebene Tätigkeiten wurden bei unseren Untersuchungen nicht beprobt. Die in der CREOSOTE COUNCIL II-Studie angegebenen mittleren PAK-Belastungen liegen – wegen der Vergleichbarkeit auf eine Minute Arbeitszeit umgerechnet – im Bereich Imprägnierung bei: 0,756 mg/min (Median: 0,055 mg/min; „treating operator“), 0,004 mg/min (Median: 0,004 mg/min; „treating assistant“), 0,116 mg/min (Median: 0,029 mg/min; „cylinder area loader operator“), 0,178 mg/min (Median: 0,181 mg/min; „cylinder area loader helper“) und 0,131 mg/min (Median: 0,088 mg/min; „checker“). Im Bereich Paketieren/Staplerfahren waren die in der CREOSOTE COUNCIL II-Studie angegebenen PAK-Belastungen wie folgt: 0,018 mg/min (Median: 0,009 mg/min; „load-out area loader operator“), 0,042 mg/min (Median: 0,025 mg/min; „load-out area forklift operator“) und 0,004 mg/min (Median: 0,004 mg/min; „load-out area loader helper“). Leider befinden sich in der nicht vollständig veröffentlichten Studie keine Angaben dazu, welcher Anteil der PAK-Gesamtbelastung den Händen zuzuordnen ist.

Ein direkter Vergleich der im Rahmen der CREOSOTE-COUNCIL II-Studie gewonnenen Daten zur tatsächlichen dermalen Belastung mit den in dieser Studie gewonnenen Daten zur potenziellen dermalen Belastung ist aufgrund der unterschiedlichen Betriebsstruktur nur bedingt möglich. Doch lässt sich festhalten, dass auch die Studie in den amerikanischen Betrieben in den beiden Tätigkeitsbereichen zu sehr unterschiedlichen PAK-Belastungen der Beschäftigten kommt, wenn diese innerhalb ihrer Arbeitsbereiche unterschiedliche Arbeiten ausführten. Die CREOSOTE-COUNCIL-Studie zeigt anhand der sogenannten tatsächlichen Hautbelastung eine tendenziell höhere Belastung der Beschäftigten, die im Arbeitsbereich Imprägnierung tätig sind. Diese Unterschiede können im Rahmen dieser Studie für die potenzielle dermale PAK-Belastung bestätigt werden.

Nicht bestätigt werden können die von den Autoren der CREOSOTE-COUNCIL II-Studie getätigten Aussagen, dass die PAK-Belastung der Beschäftigten zunimmt, je mehr Teeröl ein Betrieb pro Jahr verbraucht. Ebenso wenig kann von uns die Aussage bestätigt werden, dass die dermale PAK-Belastung der Arbeitnehmer umso geringer wird, je weiter der Arbeitsplatz von Imprägnierkessel entfernt ist. Unsere Untersuchungsergebnisse zeigen vielmehr, dass zumindest die potenzielle dermale Belastung mit mehr manueller Tätigkeit zunimmt (z. B. Entladen der imprägnierten Pfähle von Hand im Betrieb C), ebenso mit der Nähe zum Imprägniergut (siehe Paketierer/Staplerfahrer vs. Aufplatter oder Bandagierer) und mit der Häufigkeit der Hand-Imprägniergut-Kontakte (z. B. Gleisschwellenaufplatter im Betrieb A vs. Gleisschwellenaufplatter im Betrieb D). Auch steigt die potenzielle dermale Belastung mit

der Handhabung von warmem, frisch imprägniertem Holz an (siehe Betrieb C, Entladen des Beckens).

5.8.2 Creosote Council Europe: FIOH-Studie (2008)

Die FIOH Studie (2008) wurde im Jahr 2008 in einem finnischen Betrieb durchgeführt, der Bahnschwellen mit Kreosot imprägniert. Insgesamt wurden vier Arbeiter beim direkten Imprägnierprozess beprobt. Wie in der CREOSOTE COUNCIL-II Studie (2001) war auch hier das Ziel, die tatsächliche dermale Hautbelastung zu erfassen. Es wurden drei Körperbereiche mit unterschiedlichen Methoden beprobt. Die Schulter wurde mit einem Pad aus Polyethylen beprobt, der unter der Arbeitskleidung angebracht war. Hände und Gesicht wurden mittels Wischtechnik beprobt. Die Hände wurden unter den Schutzhandschuhen, das Gesicht unter der Vollmaske beprobt. Eine Validierung der Probenahmemethoden wurde nicht beschrieben. Als Analysenparameter wurden 15 EPA-PAK (ohne Acenaphthylen) ausgewählt.

Trotz Quantifizierung von 15 EPA-PAK sind in dem öffentlich zugänglichen Bericht nur die Daten für die Naphthalin- bzw. Pyrenbelastung angegeben. Die Werte sind in ng/cm^2 bezogen auf 8h Arbeitszeit angegeben und liegen für die vier Arbeiter zwischen 73 und 231 $\text{ng Naphthalin/cm}^2$ Haut (Schulter) bzw. zwischen 0,2 und 2,1 ng Pyren/cm^2 (Schulter), zwischen 1,2 und 2,6 ng Pyren/cm^2 (Gesicht) und zwischen 0,9 und 8,8 ng Pyren/cm^2 (Hände). Bei drei der vier Arbeiter fand sich die höchste tatsächliche Pyrenbelastung auf den Händen. Dieser Befund wird durch die Ergebnisse unserer Studie bestätigt.

Betrachtet man im Vergleich dazu die Pyrenbelastungen des Imprägnierers in Betrieb A, so findet sich auf dem visuell nicht belasteten Tyvekmaterial nach einer Stunde Arbeitszeit eine höhere potenzielle Pyrenbelastung von 21,3 ng/cm^2 . Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert im Unterschied zur finnischen Studie eine potenzielle luftvermittelte Belastung widerspiegelt.

5.8.3 Studien der Arbeitsgruppe VAN ROOIJ et al. (1993; 1994)

Die Arbeitsgruppe von VAN ROOIJ et al. nutzte die Pad-Methode zur Bestimmung von PAK bei Kreosotarbeitern (VAN ROOIJ et al., 1993a). In dieser Studie wurden die bei JONGENELEN et al. (1988) beschriebenen Polypropylenpads verwendet, wobei sechs Pads an unterschiedlichen Körperstellen direkt auf der Haut angebracht wurden. Die gemessene Hautbelastung der Arbeiter war an den Handgelenken am größten und lag nach achtstündiger Arbeitszeit bei 82 ng/cm^2 (Median) (VAN ROOIJ et al., 1993a). Die hochgerechnete tägliche Gesamtbelastung mit Pyren betrug 0,047-1,5 mg/d . Im Zusammenhang mit der recht hohen Pyrenbelastung an den Handgelenken wurde von VAN ROOIJ et al. die Möglichkeit einer luftvermittelten Belastung durch die Ärmelbündchen diskutiert. Die Werte von VAN ROOIJ et al. (1993a) liegen im Bereich der im Rahmen dieser Studie erhaltenen luftvermittelten Pyrenbelastung auf dem Tyvekmaterial, die - wie im letzten Absatz bereits erwähnt - für den Imprägnierer im Betrieb A beispielsweise nach einer Stunde Arbeitszeit bei 21,3 ng/cm^2 lag.

In einer weiteren Studie in einer niederländischen Fabrik, in der Holz mit Kreosot imprägniert wurde, wurden drei Methoden getestet, um die dermale PAK-Exposition

abzuschätzen. Die Pad-Methode, die Ganzkörpermethode mit Overalls und das Hautabwischen wurden miteinander verglichen. Pyren wurde als Leitsubstanz für die im Kreosot enthaltenen PAK genutzt. Die Ergebnisse der Wischmethode waren doppelt so hoch wie die der Pads und die Ergebnisse der Ganzkörperbeprobung fünfmal so hoch wie die mittels Pads quantifizierten Belastungen (VAN ROOIJ, 1994). Mit Overalls aus Tyvekmaterial als Probensammler fand VAN ROOIJ (1994) eine tatsächliche Pyrenbelastung der Arbeiter von durchschnittlich 1,59 mg/d (0,34-3,9 mg/d), wobei nicht zwischen einzelnen Tätigkeiten oder Arbeitsbereichen unterschieden wurde. Die im Rahmen unserer Untersuchungen bestimmte potenzielle dermale Belastung mit Pyren liegt höher. Beispielsweise wurden für den Imprägnierer in Betrieb A etwa 8 mg/d und für die Aufplatter im Betrieb A etwa 70 mg/d (angenommene acht Stunden Imprägniertätigkeit bzw. Tätigkeit im Rahmen der Aufplattung) ermittelt.

5.8.4 Fazit

In der wissenschaftlichen Literatur ist wenig über die dermale Belastung von Beschäftigten in holzimprägnierenden Betrieben veröffentlicht worden. Die sicher umfangreichste Studie ist die des Creosote Council America, die Daten von 108 Probensammlerpaaren (Baumwollhandschuhe und Baumwolloveralls) zur Erfassung der tatsächlichen dermalen Belastung auswertet. Im Rahmen der CREOSOTE COUNCIL II Studie wurden allerdings nur Tätigkeiten beprobt, die im direkten Zusammenhang mit dem Imprägniervorgang stehen. Aufplatter oder Bandagierer wurden beispielsweise nicht beprobt. Ein weiterer Nachteil der CREOSOTE COUNCIL II Studie ist, dass nur sehr große industrielle Imprägnierbetriebe in die Studie einbezogen wurden, so dass die Ergebnisse nicht unbedingt auf die Verhältnisse in der Europäischen Union zu übertragen sind. Dies wurde auch in dem von der EU-Kommission in Auftrag gegebenen Competent Authority Report: Creosote der SWEDISH CHEMICALS AGENCY (2007) angemerkt.

Jedoch widersprechen die in Amerika und Kanada gewonnenen Daten zur tatsächlichen PAK-Belastung nicht den im Rahmen unserer Untersuchungen gewonnenen Daten zur potenziellen Belastung. Die von uns gefundenen PAK-Gesamtbelastungen pro Minute lassen mittlere tatsächliche Belastungen der Beschäftigten bis 0,756 mg/min durchaus plausibel erscheinen.

Für europäische Betriebe, die Holz mit Kreosot imprägnieren, liegen nur die beiden Studien vom Creosote Council Europe (FIOH 2008) und von VAN ROOIJ et al. (1993a) vor. Beide Studien sind weder hinsichtlich der Tätigkeiten noch hinsichtlich der Betriebsart repräsentativ. In der FIOH-Studie wurden vier Messungen an vier unterschiedlichen Beschäftigten in einem Betrieb durchgeführt und in der Studie von VAN ROOIJ et al. Messungen an zehn bzw. sieben Beschäftigten (VAN ROOIJ et al., 1993a; VAN ROOIJ 1994) ohne exakte Angabe der Tätigkeit. Während bei den Untersuchungen in Finnland die Erfassung der dermalen PAK-Belastung der Beschäftigten im Vordergrund stand, war es bei den Untersuchungen in den Niederlanden eher der Vergleich verschiedener Probensammlermaterialien. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der FIOH-Studie und den Untersuchungen durch VAN ROOIJ et al. fanden sich auch in unseren Untersuchungen die höchsten dermalen PAK-Belastungen im Bereich der Hände. Die in diesen Studien gemessenen Belastungen

der Haut (ng Pyren/cm²) liegen deutlich niedriger als die im Rahmen unserer Untersuchungen erfassten potenziellen Hautbelastungen.

In der Literatur finden sich keine Daten zur potenziellen dermalen PAK-Belastung von Beschäftigten mit Kreosotkontakt. Die publizierten Daten zur tatsächlichen dermalen PAK-Belastung widersprechen nicht unseren Ergebnissen. Mit unseren Untersuchungen wurden erstmals in Europa umfangreiche und repräsentative Daten zur dermalen PAK-Belastung von Beschäftigten in holz imprägnierenden Betrieben gewonnen. Dabei wurden unterschiedliche Betriebsarten (industrielle Imprägnierbetriebe und Familienbetriebe) und alle Tätigkeiten mit möglichem Teerölkontakt untersucht.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Rahmen unserer Untersuchungen eine Messmethode zur Erfassung der potenziellen dermalen PAK-Exposition von Beschäftigten mit Kreosotkontakt erfolgreich entwickelt, validiert und im Feld getestet wurde.

Die Messmethode nutzt Tyvekoveralls und Lederhandschuhe als Probensammler, um die potenzielle PAK-Hautbelastung in holzimprägnierenden Betrieben verlustfrei und reproduzierbar zu erfassen. Dabei konnte gezeigt werden, dass für die Tyvek-Probensammler erst ab einer Beladung von 20 mg/cm² und für die Lederhandschuhe erst ab einer Beladung von 50 mg/cm² eine Sättigung und einen Substanzdurchbruch auftraten. Nach einer umfangreichen Prüfung verschiedener Verfahrensvarianten wurde eine zweistufige Extraktion im Ultraschallbad mit Dichlormethan als Extraktionsverfahren gewählt. Diese Vorgehensweise führte für alle 18 Analyten zu sehr guten Wiederfindungsraten von größer 85 %, wobei die dotierte Kreosotmenge, die Probenlagerung oder die Aufbringungsart keinen signifikanten Einfluss auf die PAK-Wiederfindungsraten hatten.

Als Methode zur quantitativen Bestimmung der PAK wurde mit der Entscheidung für die GC-MS-Technik eine selektive und sensitive Analysenmethode gewählt, die eine Bestimmung der Analyten selbst in der komplexen Teerölmatrix ohne umfangreiche Extraktreinigung ermöglichte. Der lineare Arbeitsbereich wurde für alle Analyten bestimmt (Bestimmungsgrenze: 20 mg/l). Die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Analyten lagen zwischen 6,6 bis 12,3 µg/l, was bei einem Standardansatz zur Extraktion 13,2 ng bzw. 24,6 ng Analyt je cm² Probensammlermaterial entspricht. Die Präzision in Serie betrug durchschnittlich 2,2 % (1,2-5,2 %) und die Präzision von Tag zu Tag 4,5 % (2,6-6,1 %).

Die Ergebnisse der Validierung zeigen, dass die entwickelte Messmethode geeignet ist, die PAK-Beladung der mit Kreosot belasteten Probensammler aus Tyvek- und Ledermaterial zuverlässig zu quantifizieren. Die validierte Messmethode wurde als Standardarbeitsanweisung in schriftlicher Form dokumentiert (siehe Anhang).

Um die Praxistauglichkeit der Messmethode im Feld zu überprüfen wurde eine Feldstudie durchgeführt. Dazu wurden Arbeitsplatzmessungen in vier holzimprägnierenden Betrieben durchgeführt. Es wurden 16 Beschäftigte bei 13 unterschiedlichen Tätigkeiten beprobt und insgesamt 53 Overalls und 52 Paar Handschuhe von den Beschäftigten als Probensammler gewonnen. Darüber hinaus wurden in jedem Betrieb jeweils mindestens ein Overall und ein Paar Handschuhe als Leerwertprobensammler gewonnen.

Von den 18 PAK-Verbindungen, für welche das analytische Messverfahren validiert wurde, konnten 12 in den Probesammlerextrakten der Arbeitsplatzmessungen detektiert und quantifiziert werden. Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen und Chrysen ließen sich im Teeröl und in den Extrakten der Probensammler oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachweisen. Benzo(a)pyren ließ sich in keiner der untersuchten Proben nachweisen. Die Analyse der Anteile der ein-

zelen PAK an der PAK-Gesamtmenge ergab, dass im Teeröl vom Typ WEI C ein größerer Anteil höhermolekularer PAK vorlag als im Teeröl vom Typ WEI B. Zudem fanden sich je nach Arbeitsplatz Unterschiede im PAK-Spektrum der potenziellen Hautbelastung. Der Anteil leichter flüchtiger PAK an der Belastung nahm vom Leerwert-Overall über Overall-Probensammler von Arbeitsplätzen mit hoher PAK-Luftbelastung zu Overall-Probensammler von Tätigkeiten mit ausgeprägtem direkten Kreosotkontakt ab. Ebenso nahm der Anteil leichter flüchtiger PAK an der Belastung vom visuell nicht belasteten Tyvekmaterial zum visuell belasteten Probensammlermaterial ab. Der Anteil höhermolekularer PAK nahm entsprechend zu.

Die nach vorgegebenem Schnittmuster in 20 Segmente zerteilten Overalls zeigten sehr unterschiedliche Belastungsschwerpunkte. Die Belastungsschwerpunkte fanden sich bei vielen Tätigkeiten an Brust und Bauch und an den Vorderseiten der Oberschenkel.

Was die PAK-Belastung der Overalls anbelangt, so lag diese zwischen 0,01 und 287 mg (Mittelwert: $31,3 \pm 60,9$ mg; Median: 7,07 mg). Der Bezug auf eine Minute Arbeitszeit führt zu PAK-Belastung der Overalls zwischen 0,00036 und 2,82 mg/min (Mittelwert: $0,379 \pm 0,615$ mg/min; Median: 0,139 mg/min). Insgesamt trugen die Overalls jedoch nur mit 0,05-32,0 % zur gesamten potenziellen dermalen Belastung bei (Mittelwert: $5,08 \pm 6,71$ %; Median: 3,16 %). Die visuell nicht kontaminierten Overallbereiche wiesen PAK-Belastungen auf, die zwischen 0,0027 und 1,34 mg/100cm² lagen (Mittelwert: $0,139 \pm 0,203$ mg/100cm²; Median: 0,062 mg/100cm²) und auf eine luftvermittelte PAK-Belastung schließen ließen.

Bei den untersuchten Handschuhen fanden sich vor allem hohe Belastungen der Handinnenflächen und Handrücken, die Stulpen waren deutlich weniger belastet. Die PAK-Belastung der Handschuhe lag zwischen 1 und 5300 mg (Mittelwert: 845 ± 1303 mg; Median: 288 mg). Auf eine Minute Arbeitszeit bezogen, betrug die Werte pro Paar Handschuhe 0,029 - 166 mg/min (Mittelwert: $19,7 \pm 36,1$ mg/min; Median: 2,63 mg/min). Insgesamt trugen die Handschuhe mit 68,0-99,95 % zur gesamten potenziellen dermalen PAK-Belastung bei (Mittelwert: $94,9 \pm 6,71$ %; Median: 96,8 %).

Die aufsummierte PAK-Belastung der Overalls und der Handschuhe ergab die PAK-Gesamtbelastung des jeweiligen Beschäftigten. Diese lag zwischen 1 und 5500 mg PAK (Mittelwert: 877 ± 1355 mg; Median: 308 mg) oder – auf eine Minute Arbeitszeit bezogen – zwischen 0,030 und 166 mg/min (Mittelwert: $20,1 \pm 36,3$ mg/min; Median: 2,77 mg/min). Zur potenziellen dermalen PAK-Gesamtbelastung trug vor allem die Teerölbeltung der Handschuhe bei.

In guter Übereinstimmung mit den gemessenen Hautbelastungen mit PAK erwiesen sich die protokollierten visuell belasteten Hautareale. Dies gilt sowohl für die qualitativen als auch für die quantitativen Abschätzungen. Die Beobachtung der Tätigkeiten während der Probenahme erlaubte es, einen Großteil der Expositionen Kontaminationsereignissen zuzuordnen. Darüber hinaus war es in einigen Fällen möglich, den Einfluss der Arbeitsplatzverhältnisse bzw. individueller Ergonomie (Verhältnisprävention) sowie fehlerhaften individuellen Verhaltens (Verhaltensprävention) auf die Höhe der Hautbelastungen zu erkennen. Auch der Einfluss klimatischer Bedingungen auf die potenzielle dermale Belastung war erkennbar.

Unsere Untersuchungsergebnisse zeigen, dass zumindest die potenzielle dermale Belastung mit mehr manueller Tätigkeit (z. B. Entladen der imprägnierten Pfähle von Hand im Betrieb C) und der Nähe zum Imprägniergut zunimmt (siehe Paketierer/Staplerfahrer vs. Aufplatter oder Bandagierer) sowie ebenfalls mit der Häufigkeit der Hand-Imprägniergut-Kontakte (z. B. Gleisschwellenaufplatter im Betrieb A im Vergleich zu den Gleisschwellenaufplattern im Betrieb D). Auch steigt die potenzielle dermale Belastung mit der Handhabung von warmem, frisch imprägniertem Holz an (siehe Betrieb C, Entladen des Beckens).

Bei der Zuordnung der Tätigkeiten gemäß TNsG „Human exposure to biocidal products – Guidance on exposure estimation“ zu den Bereichen Vorbereitungsphase, Anwendungsphase und Nachbereitungsphase konnte gezeigt werden, dass bei allen Tätigkeiten, die eindeutig der Vorbereitungsphase zuzuordnen sind, keine nennenswerten dermalen Belastungen auftreten. Dagegen kann es sowohl während der Anwendung als auch bei Tätigkeiten in der Nachbearbeitungsphase zu erheblichen potenziellen dermalen Belastungen kommen. Dabei zeigen die Ergebnisse in den verschiedenen Betrieben, dass je nach Arbeitsplatzgestaltung und Arbeitsorganisation in der Anwendungsphase sowohl geringe als auch extrem hohe potenzielle dermale Belastungen auftreten können. Auch bei den Tätigkeiten der Nachbereitungsphase können hohe dermale PAK-Belastungen auftreten. Dennoch zeigte sich auch hier ein deutlicher Einfluss der Arbeitsplatzgestaltung und Organisation von Arbeitsabläufen auf die Belastungshöhen.

In der wissenschaftlichen Literatur ist wenig über die dermale Belastung von Beschäftigten in holzimprägnierenden Betrieben veröffentlicht worden. Es existieren drei Studien, in denen der Versuch unternommen wurde, die tatsächliche dermale PAK-Belastung von Arbeitern mit Kreosotkontakt zu erfassen. Dagegen finden sich keine Daten zur potenziellen dermalen PAK-Belastung von Beschäftigten mit Kreosotkontakt. Grundsätzlich sind die ermittelten Belastungsmengen in den Studien, die die tatsächliche Hautbelastung der Beschäftigten gemessen haben, deutlich niedriger als die Belastungen, die bei unseren Untersuchungen für die potenzielle dermale Belastung gefunden wurden. Dieses ist unter der Annahme, dass die auf die Körperoberfläche einwirkende Gefahrstoffbelastung durch die Kleidung gemindert wird, plausibel. Übereinstimmend zeigen sowohl die in der Literatur dargestellten als auch unsere Studie, dass der Schwerpunkt der Hautbelastung bei der Imprägnierung bzw. bei dem Umgang mit kreosotimprägnierten Hölzern an den Händen und Handgelenken auftritt.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnenen Ergebnissen führen zu der Schlussfolgerung, dass mit dem hier entwickelten Messverfahren die potenzielle dermale PAK-Belastung von Arbeitern in holzimprägnierenden Betrieben zuverlässig, reproduzierbar und mit ausreichender Sensitivität erfasst werden können. Der Einsatz von Ganzkörper-Overalls als Probensammler stellt dabei sicher, dass keine Verfälschung der Ergebnisse durch eine nicht-repräsentative Auswahl von Körperarealen bei der Probenahme erfolgt.

Im Gegensatz zu Verfahren, die auf die Erfassung der tatsächlichen dermalen Belastung abzielen, erwies sich das Probensammler-Verfahren zur potenziellen dermalen Belastung als sehr praktikabel und wurde von den untersuchten Beschäftigten sehr gut akzeptiert. Mit Hilfe dieses Verfahren konnten auch Tätigkeiten von kurzer Dauer

(6 bis 15 Minuten) untersucht werden. Damit eignet sich das Verfahren nicht nur für wissenschaftliche Untersuchungen sondern auch für den Einsatz in der Praxis, um im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung von Arbeitsplätzen mit Biozid-Anwendung die Belastung quantitativ zu bestimmen.

Bei der Anwendung des Messverfahrens in vier holz imprägnierenden Betrieben konnten zum Teil erhebliche potenzielle dermale PAK-Belastungen festgestellt werden. Diese Belastungen waren in der Anwendungsphase sowie bei einigen Tätigkeiten der Nachbearbeitungsphase besonders hoch. Grundsätzlich wiesen die Handinnenflächen die mit Abstand höchsten dermalen Belastungen auf. Ferner ließ sich ein Einfluss suboptimaler Verhältnisprävention, Arbeitsplatzorganisation und Verhaltensprävention auf die Höhe der dermalen Belastung deutlich erkennen. Anhand von Messergebnissen zur potenziellen dermalen Belastung von Beschäftigten mit Biozid-Umgang lassen sich Vorschläge zu technischen Maßnahmen, organisatorischen Maßnahmen sowie zur persönlichen Schutzausrüstung formulieren und Präventionsmaßnahmen zielgerichtet optimieren.

Literatur

Anon: Inventory of methods. Draft report Den subgroup 4 skin and surface contamination measurement. Skin Contacts 2. European Dermal Exposure Network 1998.

Archibald, B. A.; Solomon, K. R.; Stephenson, G. R.: A new procedure for calibrating the video imaging technique for assessing dermal exposure to pesticides. *Arch Environ Contam Toxicol.* 26 (1994), 398–402

Bierman, E. P. B.; Brouwer, D. H.; van Hemmen, J. J.: Implementation and evaluation of the fluorescent tracer technique in greenhouse exposure studies. *Ann Occup Hyg.* 42 (1998), 467–475

Boeniger, M.; Neumeister, C.; Booth-Jones, A.: Sampling and analytical method development and hand wipe measurements of dermal exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Occup Environ Hyg.* 5 (2008), 7, 417-25

Borak, J.; Sirianni, G.; Cohen, H.; Chemerynski, S.; Jongeneelen, F.: Biological Versus Ambient Exposure Monitoring of Creosote Facility Workers. *J Occup Environ Med.* 44 (2002), 4, 310-19

Brouwer, D. H.; Brouwer, E. J.; van Hemmen, J. J.: Assessment of dermal and inhalation exposure to zineb/maneb in the cultivation of flower bulbs. *Ann Occup Hyg.* 36 (1992), 4, 373-84

Brouwer, D. H.; Boeniger, M. F.; van Hemmen, J. J.: Hand wash and manual skin wipes. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000a), 7, 501-10

Brouwer, D. H.; Lansink, C. M.; Cherrie, J. W.; van Hemmen, J. J.: Assessment of dermal exposure during airless spray painting using a quantitative visualisation technique. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000b), 7, 543-9

Campbell, J. L.; Smith, M. A.; Eiteman, M. A.; Williams, P. L.; Boeniger, M. F.: Comparison of solvents removing pesticides from skin using an in vitro porcine model. *Am Ind Hyg Assoc. J* 61 (2000), 82–88

Chen, M. R.; Tsai, P. J.; Wang, Y. F.: Assessing inhalatory and dermal exposures and their resultant health-risks for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in oil mists in a fastener manufacturing industry. *Environ Int.* 34 (2008), 7, 971-5

Cheng, R.: The Industrial Hygiene Occupational Medicine Program for the SRC-II Project, DOE/CONF-801143. In: Proceedings of a Workshop on Industrial Hygiene and Occupational Medicine in Coal Conversion Projects, 1981, 65–68

Cherrie, J. W.; Brouwer, D. H.; Roff, M.; Vermeulen, R.; Kromhout, H.: Use of qualitative and quantitative fluorescence techniques to assess dermal exposure. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000), 7, 519-22

Chester, G.: Revised guidance document for the conduct of field studies of exposure to pesticides in use. In: Curry, P. B.; Iyengar, S.; Maloney, P. A.; Maroni, M. (Hrsg.): *Methods of Pesticide Exposure Assessment*. London: Plenum Press 1995, 179–215

Cirla, P. E.; Martinotti, I.; Zito, E.; Prandi, E.; Buratti, M.; Longhi, O.; Fustinoni, S.; Cavallo, D.; Ariano, E.; Cantoni, S.; Foà, V.: Assessment of exposure to organic aromatic compounds and PAH in asphalt industry: the PPTP-POPA Study results. *G Ital Med Lav Ergon.* 27 (2005), 3, 303-7

Swedish Chemicals Agency (Hrsg.): Competent Authority Report CREOSOTE (PT8); Work Programme for Review of Active Substances in Biocidal Products Pursuant to Council Directive 98/8/EC. 2007

Creosote Council II (Hrsg.): Method Validation Study for the Determination of Creosote Residue on Cotton Undergarments, EN-CAS Project 96-0074. James, J. W. 1996

Creosote Council II (Hrsg.): Assessment of Potential Creosote Inhalation and Dermal Exposure Associated with Pressure Treatment of Wood with Creosote. Buttala, J. H. 1998

Creosote Council II (Hrsg.): Assessment of Potential Creosote Inhalation and Dermal Exposure Associated with Pressure Treatment of Wood with Creosote. Butala, J. H.. 2001

Cruz Márquez, M.; Arrebola, F. J.; Egea González, F. J.; Castro Cano, M. L.; Martínez Vidal, J. L.: Gas chromatographic-tandem mass spectrometric analytical method for the study of inhalation, potential dermal and actual exposure of agricultural workers to the pesticide malathion. *J Chromatogr A.* 939 (2001), 1-2, 79-89

Cullander, C; Jeske, S.; Imbert, D.; Grant, P. G.; Bench, G.: A quantitative minimally invasive assay for the detection of metals in the stratum corneum. *J Pharm Biomed Anal.* 22 (2000), 2, 265-79

Davis, E.; Stevens, E. R.; Staff, D. C.: Potential exposure of apple thinners to azinphosmethyl and comparison of two methods for assessment of hand exposure. *Bull Environ Contam Toxicol.* 31 (1983), 631- 638

De Vreede, J. A.; Brouwer, D. H.; Stevenson, H.; van Hemmen, J. J.: Exposure and risk estimation for pesticides in high-volume spraying. *Ann Occup Hyg.* 42 (1998), 3, 151-7

DIN 38414-23: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion. Beuth Verlag, Berlin (2002)

DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Beuth Verlag, Berlin (1994)

Durham, W. F.; Wolfe, H. R.: Measurement of the exposure of workers to pesticides. *Bull World Health Organ.* 26 (1962), 75-91

ECB (European Chemicals Bureau; Hrsg.): Human Exposure to Biocidal Products. Technical Notes for Guidance (TNsG). Brüssel 2007

Elovaara, E; Heikkilä, P.; Pyy, L.; Mutanen, P.; Riihimäki, V.: Significance of dermal and respiratory uptake in creosote workers: exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and urinary excretion of 1-hydroxypyrene. *Occup Environ Med.* 52 (1995), 3, 196-203

Fenske, R. A.; Leffingwell, J. T.; Spear, R. C.: A video imaging technique for assessing dermal exposure. I. Instrument design and testing. *Am Ind Hyg Assoc J.* 47 (1986a), 12, 764-70

Fenske, R. A.; Wong, S. M.; Leffingwell, J. T.; Spear, R. C.: A video imaging technique for assessing dermal exposure. II. Fluorescent tracer testing. *Am Ind Hyg Assoc J.* 47 (1986b), 12, 771-5

Fenske, R. A.: Visual scoring system for fluorescent tracer evaluation of dermal exposure. *Bull Environ Contam Toxicol.* 41 (1988a), 727-736

Fenske, R. A.: Correlation of fluorescent tracer measurements of dermal exposure and urinary metabolite excretion during occupational exposure to malathion. *AIAHJ.* 49 (1988b), 9, 438-444

Fenske, R. A.; Birnbaum, S. G.; Methner, M. M.; Soto, R.: Methods for assessing fieldworker hand exposure to pesticides during peach harvesting. *Bull Environ Contam Toxicol.* 43 (1989), 6, 805-13

Fenske, R. A.: Nonuniform dermal deposition patterns during occupational exposure to pesticides. *Arch Environ Contam Toxicol.* 19 (1990), 332-337

Fenske, R. A.; Blacker, A. M.; Hamburger, S. J.; Simon, G. S.: Worker exposure and protective clothing performance during manual seed treatment with lindane. *Arch Environ Contam Toxicol.* 19 (1990), 2, 190-6

Fenske, R. A.: Dermal exposure assessment techniques. *Ann Occup Hyg.* 37 (1993), 687-706

Fenske, R. A. und Lu, C.: Determination of handwash removal efficiency: incomplete removal of pesticide, chlorpyrifos from skin by standard handwash techniques. *Am Ind Hyg Assoc J.* 55 (1994), 5, 425-432

Fenske, R. A.; Schultze, C.; Lu, C.; Allen, E. H.: Incomplete removal of the pesticide captan from skin by standard handwash exposure assessment procedures. *Bull Environ Contam Toxicol.* 61 (1998), 194-201

Fenske, R. A.; Simcox, N. J.; Camp, J. E.; Hines, C. J.: Comparison of three methods for assessment of hand exposure to azinphosmethyl (guthion) during apple thinning. *Appl Occup Environ Hyg.* 14 (1999), 618–623

FIOH (2008): Creosote exposure at the Höljökkä wood impregnation plant, Höljökkä Oy. Finnish Institute of Occupational Health, 2008

Fogh, C. L.; Byrne, M. A.; Andersson, K. G.; Bell, K. F.; Roed, J.; Goddard, A. J. H.; Vollmair, D. V.; Hotchkiss, S. A. M.: Quantitative Measurement of Aerosol Deposition on Skin, Hair and Clothing for Dosimetric Assessment. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark 1999. Forschungsbericht R1075 (EN)

Fransman, W.; Vermeulen, R.; Kromhout, H.: Occupational dermal exposure to cyclophosphamide in Dutch hospitals: a pilot study. *Ann Occup Hyg.* 48 (2004), 3, 237-44

Fransman, W.; Vermeulen, R.; Kromhout, H.: Dermal exposure to cyclophosphamide in hospitals during preparation, nursing and cleaning activities. *Int Arch Occup Environ Health.* 78 (2005), 5, 403-12

Fraunhofer ITEM (Hrsg.): Evaluation of a dermal carcinogenicity study with mice with two different creosotes. Hannover: Fraunhofer ITEM 1998

Frenich, A. G.; Aguilera, P. A.; Gonzalez, F. E.; Castro Cano, M. L.; Martinez Galera, M.; Martinez Vidal, J. L.; Soler, M.: Dermal exposure to pesticides in greenhouses workers: discrimination and selection of variables for the design of monitoring programs. *Environ Monit Assess.* 80 (2002), 1, 51-63

Garrod, A. N.; Martinez, M.; Pearson, J.; Proud, A.; Rimmer, D. A.: Exposure to preservatives used in the industrial pre-treatment of timber. *Ann Occup Hyg.* 43 (1999), 8, 543-55

GefStoffV: Gefahrstoffverordnung (v. 26.11.2010). BGBl. I S. 1643-1644, geändert durch Art. 2 des Gesetzes v. 28.07.2011. BGBl. I S. 1622

Geno, P. W.; Camann, D. E.; Harding, H. J.; Villalobos, K.; Lewis, R. G.: Handwipe sampling and analysis procedure for the measurement of dermal contact with pesticides. *Arch Environ Contam Toxicol.* 30 (1996), 132–138

Hebisch, R.; Holthenrich, D.; Karmann, J.; Riechert, F.; Berger, M.; Kersten, N.: Stoffbelastungen in Holzimprägnierbetrieben; Abschlussbericht zum Projekt „Arbeitsplatzbelastungen bei der Verwendung von bioziden Produkten, Teil 4: Holzschutzmittel. 1. Auflage. Dortmund: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin 2009

Hill, R. H.: Ultraviolet detection of synthetic oil contamination of skin. *Am Ind Hyg Assoc J.* 45 (1984), 7, 474-84

HSE (Health and Safety Executive): Exposure Assessment Document EH74/3, Dermal exposure to non-agricultural pesticides, HSE, UK 1999

- Hughes, E. A.; Zalts, A.; Ojeda, J. J.; Flores, A. P.; Glass, R. C.; Montserrat, J. M.: Analytical method for assessing potential dermal exposure to captan, using whole body dosimetry, in small vegetable production units in Argentina. *Pest Manag Sci.* 62 (2006), 9, 811-8
- Hughes, E. A.; Flores, A. P.; Ramos, L. M.; Zalts, A.; Richard Glass, C.; Montserrat, J. M.: Potential dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: influence of crop type. *Sci Total Environ.* 391 (2008), 1, 34-40
- Jongeneelen, F. J.; Scheepers, P. T.; Groenendijk, A.; Van Aerts, L. A.; Anzion, R. B.; Bos, R. P.; Veenstra, S. J.: Airborne concentrations, skin contamination, and urinary metabolite excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers exposed to coal tar derived road tars. *Am Ind Hyg Assoc J.* 49 (1988), 600-7
- Keenan, R. R. und Cole, S. B.: A sampling and analytical procedure for skin-contamination evaluation. *Am Ind Hyg Assoc J.* 43 (1982), 7, 473-6
- Kromhout, H.; Spruit, O.; van Puyvelde, M.; van der Haar, R.; Mata, C.; Rueper, C.: Simultaneous use of the fluorescent tracer and surrogate skin pad to improve the assessment of dermal exposure to pesticides. *American Industrial Hygiene Conference and Exhibition, Toronto, June 5–11, 1999.*
- Kromhout, H.; Hoek, F.; Uitterhoeve, R.; Huijbers, R.; Overmars, R. F.; Anzion, R.; Vermeulen, R.: Postulating a dermal pathway for exposure to anti-neoplastic drugs among hospital workers. Applying a conceptual model to the results of three workplace surveys. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000), 551–560
- Kromhout, H. und Vermeulen, R.: Temporal, Personal and Spatial Variability in Dermal Exposure. *Ann occup Hyg.* 45 (2001), 4, 257–273
- Kuljukka, T.; Vaaranrinta, R.; Veidebaum, T.; Sorsa, M.; Peltonen, K.: Exposure to PAH compounds among cokery workers in the oil shale industry. *Environ Health Perspect.* 104 (1996), Suppl 3, 539-41
- Machera, K.; Goumenou, M.; Kapetanakis, E.; Kalamarakis, A.; Glass, C. R.: Determination of potential dermal and inhalation operator exposure to malathion in greenhouses with the whole body dosimetry method. *Ann Occup Hyg.* 47 (2003), 1, 61-70
- Mäkinen, M. und Linnainmaa, M.: Dermal exposure to chromium in electroplating. *Ann Occup Hyg.* 48 (2004a), 3, 277-83
- Mäkinen, M. und Linnainmaa, M.: Dermal exposure to chromium in the grinding of stainless and acid-proof steel. *Ann Occup Hyg.* 48 (2004b), 3, 197-202
- Marín, A.; Martínez Vidal, J. L.; Egea Gonzalez, F. J.; Garrido Frenich, A.; Glass, C. R.; Sykes, M.: Assessment of potential (inhalation and dermal) and actual exposure to acetamiprid by greenhouse applicators using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 804 (2004), 2, 269-75

McClellan, M. D.; Rinehart, R. D.; Ngo, L.; Eisen, E. A.; Kelsey, K. T.; Wiencke, J. K.; Herrick, R. F.: Urinary 1-hydroxypyrene and polycyclic aromatic hydrocarbon exposure among asphalt paving workers. *Ann Occup Hyg.* 48 (2004), 6, 565-78

Meuling, W. J. A.; Bragt, P. C.; Leenheers, L. H.; De Kort, W. L. A. M.: Dose-excretion study with the insecticide propoxur in volunteers. In: Scott, R. C.; Guy, R. H.; Hadgraft, J. and Bodde, H. E.: Prediction of Percutaneous Penetration. Methods, Measurements, and Modelling. Vol. 2. London: OBC1991, 13-19

Ness, S. A.: Surface and dermal monitoring for toxic exposures. New York: Wiley 1994

NIOSH (Hrsg.): Health Hazard Evaluation Report HETA-84-043, HETA 84-425-1680 Montana Log Home Residents, Kalispell, Montana. Cincinnati: Lee, S. A. 1986

NIOSH Method 5506: Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC. In: Eller, P. M. (Hrsg.): NIOSH Manual of Analytical Methods. 4. Aufl. Cincinnati: The National Institute for Occupational Safety and Health 1994

NIOSH Method 5515: Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC. In: Eller, P. M. (Hrsg.): NIOSH Manual of Analytical Methods. 4. Aufl. Cincinnati: Department of Health and Human Services: The National Institute for Occupational Safety and Health 1994

NIOSH Method 5800: Polycyclic aromatic compounds, total. In: Eller, P. M. (Hrsg.): NIOSH Manual of Analytical Methods. 4. Aufl. Cincinnati: Department of Health and Human Services: The National Institute for Occupational Safety and Health 1994

Nylander-French, L. A.: A tape-stripping method for measuring dermal exposure to multifunctional acrylates. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000), 8, 645-51

OECD (Hrsg.): Environmental Health and Safety Publications. Series on Testing and Assessment. Bd. 9: Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides during Agricultural Application (OECD/GD(97)148). Paris: OECD 1997

OSHA (Hrsg.): Occupational skin exposure. In: OSHA (Hrsg.): Industrial Hygiene Technical Manual. Washington: 1990

Phillips, A. M.; Garrod A. N.: Assessment of dermal exposure--empirical models and indicative distributions. *Appl Occup Environ Hyg.* 16 (2001), 2, 323-8

Quinlan, R.; Kowalczyk, G.; Gardiner, K.; Calvert, I.: Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in coal liquefaction workers: impact of a workwear policy on excretion of urinary 1-hydroxypyrene. *Occup Environ Med.* 52 (1995), 9, 600-5

RL 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (v. 24.4.1998). Zuletzt geändert durch Richtlinie 2012/3/EU (v. 9.2.2012)

RL 98/24/EG: Richtlinie zum Schutz von Gesundheit und Sicherheit der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische Arbeitsstoffe bei der Arbeit (v. 7.4.1998). Zuletzt geändert durch Richtlinie 2009/161/EU (v. 17.12.2009)

RL 2001/90/EG der Kommission zur siebten Anpassung von Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Kreosot) an den technischen Fortschritt (v. 26.10.2001)

RL 2011/71/EU der Kommission vom 26. Juli 2011 zur Änderung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zwecks Aufnahme des Wirkstoffs Kreosot in Anhang I (v. 26.7.2011)

Roff, M. W.: Dermal exposure of amateur or non-occupational users to wood-preserved fluids applied by brushing outdoors. *Ann Occup Hyg.* 41 (1997), 3, 297-311

Roff, M.; Wheeler, J.; Baldwin, P.: Comparison of fluorescence and rinsing methods for assessing dermal exposure. *Appl Occup Environ Hyg.* 16 (2001), 2, 319-22

Ross, J.; Thongsinthusak, T.; Fong, H. R.; Margetich, S.; Krieger, R.: Measuring potential dermal transfer of surface pesticide residue generated from indoor fogger use; an interim report. *Chemosphere* 20 (1990), 349-360

Schäferhenrich, A.; Hebisch, R.; Holthenrich, D.; Drexler, H.; Göen, Th: Entwicklung und Validierung einer Methode zur Erfassung der potenziellen dermalen Belastung mit PAK-haltigen Holzimprägniermitteln. In: Dokumentation der 50. DGAUM-Jahrestagung, Dortmund, 16.-19. Juni 2010. Aachen 2010, 644-46

Soutar, A.; Semple, S.; Aitken, R. J.; Robertson, A.: Use of patches and whole body sampling for the assessment of dermal exposure. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000), 7, 511-18

Surakka, J.; Johnsson, S.; Rosén, G.; Lindh, T.; Fischer, T.: A method for measuring dermal exposure to multifunctional acrylates. *J Environ Monit.* 1 (1999), 6, 533-40

Surakka, J.; Lindh, T.; Rosén, G.; Fischer, T.: Workers' dermal exposure to UV-curable acrylates in the furniture and Parquet industry. *Ann Occup Hyg.* 44 (2000), 8, 635-44

Tsai, P. J.; Shieh, H. Y.; Lee, W. J.; Lai, S. O.: Health-risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. *Sci Total Environ.* 20 (2001), 278(1-3), 137-50

US-EPA (Hrsg.): Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision U: Applicator Exposure Monitoring. Springfield, Virginia (PB87-13328) 1986

Väänänen, V.; Hämeilä, M.; Kalliokoski, P.; Nykyri, E.; Heikkilä, P.: Dermal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among road pavers. *Ann Occup Hyg.* 49 (2005), 2, 167-78

Väänänen, V.; Elovaara, E.; Nykyri, E.; Santonen, T.; Heikkilä, P.: Road pavers' occupational exposure to asphalt containing waste plastic and tall oil pitch. *J Environ Monit.* 8 (2006), 1, 89-99

Van Nimmen, N. F.; Poels, K. L.; Veulemans, H. A.: Identification of exposure pathways for opioid narcotic analgesics in pharmaceutical production workers. *Ann Occup Hyg.* 50 (2006), 7, 665-77

Van Rooij, J. G.; Bodelier-Bade, M. M.; De Loeff, A. J.; Dijkmans, A. P.; Jongeneelen, F. J.: Dermal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among primary aluminium workers. *Med Lav.* 83 (1992), 5, 519-29

Van Rooij, J. G.; Van Lieshout, E. M.; Bodelier-Bade, M. M.; Jongeneelen, F. J.: Effect of the reduction of skin contamination on the internal dose of creosote workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Scand J Work Environ Health.* 19 (1993a), 3, 200-7

Van Rooij, J. G.; Bodelier-Bade, M. M.; Jongeneelen, F. J.: Estimation of individual dermal and respiratory uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in 12 coke oven workers. *Br J Ind Med.* 50 (1993b), 7, 623-32

Van Rooij, J. G.; De Roos, J. H.; Bodelier-Bade, M. M.; Jongeneelen, F. J.: Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons through human skin: differences between anatomical sites and individuals. *J Toxicol Environ Health.* 38 (1993c), 4, 355-68

Van Rooij, J. G. M.: Dermal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among workers. Diss., Univ. Nijmegen 1994

Van Wendel de Joode, B.; Bierman, E. P.; Brouwer, D. H.; Spithoven, J.; Kromhout, H.: An assessment of dermal exposure to semi-synthetic metal working fluids by different methods to group workers for an epidemiological study on dermatitis. *Occup Environ Med.* 62 (2005), 9, 633-41

Vitali, M.; Protano, C.; Del Monte, A.; Ensabella, F.; Guidotti, M.: Operative Modalities and Exposure to Pesticides During Open Field Treatments Among a Group of Agricultural Subcontractors. *Arch Environ Contam Toxicol.* 57 (2009), 1, 193-202

Verordnung (EG) Nr. 1896/2000 der Kommission über die erste Phase des Programms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Biozid-Produkte (v. 7. 9. 2000).

Verordnung (EG) Nr. 2032/2003 der Kommission über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1896/2000 (v. 4.11-2003). Zuletzt geändert durch Verordnung (EG) Nr. 1849/2006 (v. 14.12.2006)

Vo-Dinh, T. und Gammage R. B.: The lightpipe luminoscope for monitoring occupational skin contamination. *Am Ind Hyg Assoc J.* 42 (1981), 2, 112-20

Weker, R. A.; Herrick, R. F.; Rinehart, R. D.: Laboratory evaluation of a potential diesel fuel interference in the determination of polycyclic aromatic compounds on dermal samplers. *J Occup Environ Hyg.* 1 (2004), 5, 334-42

Wheeler, J. P. und Warren, N. D.: A Dirichlet Tessellation-based sampling scheme for measuring whole-body exposure. *Ann Occup Hyg.* 46 (2002), 2, 209-17

WHO (Hrsg.): Standard Protocol Ref. VBC/82.1: Field Surveys of Exposure to Pesticides. Genf: World Health Organisation, 1982

Wilson, N. K.; Chuang, J. C.; Lyu, C.; Menton, R.; Morgan, M. K.: Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *J Expo Anal Environ Epidemiol.* 13 (2003), 3, 187-202

Wolff, M. S.; Herbert, R.; Marcus, M.; Rivera, M.; Landrigan, P. J.; Andrews, L. R.: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues on skin in relation to air levels among roofers. *Arch Environ Health.* 44 (1989), 3, 157-63

Zweig, G.; Leffingwell, J. T.; Popendorf, W.: The relationship between dermal pesticide exposure by fruit harvesters and dislodgeable foliar residues. *J Environ Sci Health B.* 20 (1985), 1, 27-59

Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung: „Dermal Carcinogenicity Study of two Coal Tar Products by Chronic Epicutaneous Application in Male CD-1 Mice (78 weeks)“, Hannover.

Anhang

Anhang 1 Standardarbeitsanweisung

Verwendung von Polyethylenoveralls und Spaltlederhandschuhen zur Erfassung der dermalen PAK-Belastung von Arbeitnehmern in holzimprägnierenden Betrieben

Allgemeines

Polyethylenoveralls und Spaltlederhandschuhe werden als Ganzkörperdosimeter zur Erfassung der dermalen PAK-Belastung in holzimprägnierenden Betrieben verwendet.

Probensammler

- Schutzhandschuhe aus Rindsspaltleder ohne Baumwollapplikationen oder Baumwollfutter
- Overalls aus Polyethylenmaterial (Tyvek®)

Erfassung der dermalen Belastung mittels Polyethylenoveralls und Spaltlederhandschuhen

- Tyvek®-Ganzkörperoveralls (ohne Kapuze), Tyvek®-Füßlinge und Schutzhandschuhe aus Spaltleder werden vom Studienpersonal zu Verfügung gestellt
- mit Hilfe des Studienpersonals werden zuerst Tyvek®-Füßlinge angezogen, anschließend wird der Overall angezogen und die Füßlinge werden wieder ausgezogen. Diese Vorgehensweise verhindert eine mögliche Kontamination der Overallinnenseite durch verschmutzte Arbeitsschuhe.
- Anziehen der Handschuhe
- während der Probenahme werden Art und Dauer der Tätigkeit sowie beobachtete Kontaminationen schriftlich im Beobachtungsbogen festgehalten
- ggf. wird nach Abschluss der Arbeiten die Kreosotkontamination der Overalls und Handschuhe fotografisch dokumentiert
- das Studienpersonal hilft beim Ausziehen der Handschuhe
- mit Hilfe des Studienpersonals werden Tyvek®-Füßlinge angezogen, anschließend wird der Overall ausgezogen und die Füßlinge werden wieder ausgezogen. Diese Vorgehensweise soll wiederum eine mögliche Kontamination der Overallinnenseite durch verschmutzte Arbeitsschuhe verhindern.
- die Probensammler werden in Aluminiumfolie gewickelt, beschriftet und zum Studienraum transportiert
- dort wird die PAK-Belastung der Probensammler qualitativ beschrieben und dokumentiert
- die Probensammler werden entsprechend dem gegebenen Schnittmuster zerlegt
- die Probensammlerstücke werden in Alufolie gewickelt, in einen gekennzeichneten Polyethylen-Aufbewahrungsbeutel gegeben und bis zur weiteren Aufarbeitung bei 4 °C gelagert

Bestimmung des PAK-Gehaltes in kreosotbelastetem Polyethylen bzw. Ledermaterial mittels GC-MS

Allgemeines

Kreosot wird aus dem Probensammlermaterial mit Dichlormethan im Ultraschallbad extrahiert und die 16 EPA-PAK sowie 1-Methyl- und 2-Methylnaphthalin mittels GC-MS unter Verwendung eines internen Standards quantifiziert.

Geräte, Chemikalien und Probensammlermaterial

Geräte

- Gaschromatograph: HP 5890 Serie II (Fa. Agilent)
 Massenspektrometer: HP 5989 B (Fa. Agilent)
 Säule: unpolare HP-5MS-Säule (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm; Fa. Agilent)
 Trägergas: Helium (Reinheit 5.0); Fluss: 1 ml/min.
 Temperaturprogramm: 1 min bei 90 °C, 90 °C bis 125 °C mit 25 °C/min; 1 min bei 125 °C; 125 °C bis 310 °C mit 4 °C/min; 10 min bei 310 °C
 Injektortemperatur: 280 °C
 Detektortemperatur: 300 °C
 Injektionsvolumen: 2 µl
- Analysenwaage (Fa. Sartorius; BP211 D)
- Ultraschallbad (Bransonic 220)
- dicht schließende Glasgefäße (Pyrex 25 ml mit Schraubverschluss, Eppendorff 100 bzw. 250 ml mit Schraubverschluss)
- Vollpipette (25 ml)
- Variable Pipetten (10-100 µl; 100-100 µl) (Fa. Eppendorf)
- GC-Gläschen, Braunglas mit Schraubverschluss und Insert

Chemikalien

- PAH-Mix 9 (Fa. Dr. Ehrenstorfer) 16 EPA-PAK in Cyclohexan (100 mg/l)
- PAH-Mix 9 deuteriert (Fa. Dr. Ehrenstorfer) 16 EPA-PAK deuteriert in Cyclohexan (10 mg/l)
- 1-Methylnaphthalin (Fa. Dr. Ehrenstorfer) in Cyclohexan (10 mg/l)
- 2-Methylnaphthalin (Fa. Dr. Ehrenstorfer) in Cyclohexan (10 mg/l)
- Dichlormethan zur Analyse (Fa. Merck)
- Toluol zur Analyse (Fa. Merck)
- Iso-Octan zur Analyse (Fa. Merck)
- Silikagel for Flash (Fa. Merck)

Extraktion von Kreosot aus Polyethylen- bzw. Ledermaterial

- das Probensammlermaterial wird ggfs. weiter zerlegt und gewogen
- das Extraktionsmittelvolumen wird der Materialmenge angepasst. Dabei werden bis zu 0,2 g Tyvekmaterial mit 2x10 ml, bis zu 1,0 g mit 2x25 ml, bis zu 2,0 g mit 2x50 ml und größere Gewebestücke bis zu 6,0 g mit 2x100 ml Dichlormethan extrahiert
- das Material wird in die Glasgefäße gegeben und mit dem entsprechenden Volumen Dichlormethan überschichtet

- die gut verschlossenen, Glasgefäße werden bei gelegentlichem Schütteln für 30 min bei RT ins Ultraschallbad gestellt (1. Extraktionsschritt); das Ultraschallbad wird mit Alufolie abgedeckt
- das Probensammlermaterial wird in neue Glasgefäße überführt, in denen ein entsprechendes Volumen Dichlormethan vorgelegt ist
- die gut verschlossenen, Glasgefäße werden bei gelegentlichem Schütteln für 30 min bei Raumtemperatur (RT) ins Ultraschallbad gestellt (2. Extraktionsschritt); das Ultraschallbad wird mit Alufolie abgedeckt
- das Probensammlermaterial wird mit Pinzette den Glasgefäßen entnommen, am inneren Gefäßrand ausgewrungen und bei RT 1h unter dem Abzug trocknen gelassen
- die Extrakte werden vereinigt und in einen entsprechend großen Maßkolben überführt
- der Maßkolben wird mit Dichlormethan bis zur Marke aufgefüllt
- je 4 ml Extrakt werden über SPE-Säulen gegeben, die mit 400 mg aktiviertem Silikagel gefüllt sind
- die aufgereinigten Extrakte werden verdünnt und für die Analyse mit deuterierten PAK als internem Standard versetzt (1 mg/l)
- bei Proben, bei denen eine Aufkonzentrierung der Extrakte notwendig ist, um alle Analyten quantifizieren zu können, werden die Extrakte 5-fach aufkonzentriert. Durch Verwendung von Iso-Octan als Keeper werden mögliche Verluste leichter flüchtiger PAK vermieden.
- Parallel zu jeder Versuchsreihe wurde nicht dotiertes Tyvekmaterial zur Erfassung von Blindwerten mitgeführt
- nach etwa 1h wird das getrocknete Probensammlermaterial ausgewogen

Einzelmassenregistrierung (SIM-Technik):

Zur Einzelmassenregistrierung wurden acht Datenaufnahmeintervalle für die einzelnen SIM-Deskriptoren festgelegt.

Zeitfenster	SIM-Massen	erfasste PAK
8-14 min	128, 136	Naphthalin, deut. Naphthalin
14-18 min	152, 154, 160, 164	Acenaphthylen, Acenaphthen, deut. Acenaphthylen, deut. Acenaphthen
18-23 min	166, 176	Fluoren, deut. Fluoren
23-29 min	178, 188	Phenanthren, Anthracen, deut. Phenanthren, deut. Anthracen
29-38 min	202, 212	Fluoranthren, Pyren, deut. Fluoranthren, deut. Pyren
38-44 min	228, 240	Benzo(a)anthracen, Chrysen, deut. Benzo(a)anthracen, deut. Chrysen
44-51 min	252, 264	Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, deut. Benzo(b)fluoranthren, deut. Benzo(k)fluoranthren, deut. Benzo(a)pyren
51-59 min	276, 278, 288, 292	Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylen, deut. Indeno(1,2,3-c,d)pyren, deut. Dibenzo(a,h)anthracen, deut. Benzo(g,h,i)perylen

Alle Proben wurden vor der Messung mit internem Standard versetzt und zur Auswertung die Peakflächen der PAK auf die der deuterierten PAK bezogen, um Schwankungen im GC-MS auszugleichen. Die als interner Standard verwendeten deuterierten PAK eluieren direkt vor den entsprechenden PAK, ohne dass sich die Substanzen bei der Auswertung im SI-Modus gegenseitig stören. Die Peakflächen der Methylnaphthaline wurden auf die des deuterierten Naphthalins bezogen.

Anhang 2 Probandenaufklärung

**Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**



baua:

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

**Institut und Poliklinik für
Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin**
(Direktor.: Prof. Dr. med. Hans Drexler)

**Bundesanstalt für
Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin**
Friedrich-Henkel-Weg 1-25 44149 Dortmund

Ermittlung der PAK-Belastung von Personen mit beruflichem Kontakt zu Steinkohlenteerimprägnierölen (Kreosot)

Probandenaufklärung

Dieses Informationsblatt ist zum Verbleib bei Ihnen bestimmt!!!

Sehr geehrter Studienteilnehmer,

wir bitten Sie um die Teilnahme an einer Studie, in der wir die Belastung mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der industriellen Imprägnierung von Hölzern mit Kreosot ermitteln wollen.

Was wird untersucht?

In Ihrem Betrieb werden Hölzer mit Kreosot (Steinkohlenteerimprägnieröl) imprägniert. Kreosotinhaltsstoffe wie PAK können über die Atemluft und bei Hautkontakt über die Haut in den Körper gelangen. Diese Stoffe werden nach Verstoffwechslung als Hydroxy-PAK vornehmlich durch den Urin wieder ausgeschieden.

Im Rahmen dieser Studie soll die PAK-Belastung über die Atemluft mit personengetragenen Probensammlern und die PAK-Belastung über die Haut mit dermalen Probensammlern (Overalls und Handschuhen) bestimmt werden.

Ferner bitten wir Sie um die Abgabe von Urinproben (jeweils etwa 100 ml) zu mehreren Zeitpunkten während Ihrer Arbeitswoche, um Ihre innere PAK-Belastung zu bestimmen. Ihr Urin wird hinsichtlich der Konzentrationen der Stoffwechselprodukte verschiedener PAK, u. a. von Hydroxy-Naphthalin, Hydroxy-Pyren und Hydroxy-Phenanthren, untersucht. Zusätzlich wird Kreatinin bestimmt, das als Maß für die Verdünnung des Urins durch erhöhte Flüssigkeitszufuhr dient.

Wir bitten Sie außerdem, einige Fragen zu beantworten, die uns helfen, unsere Untersuchungsergebnisse zu interpretieren.

Wer kann an der Studie teilnehmen?

Jeder Erwachsene, Raucher oder Nichtraucher, der aktuell beruflichen Kontakt zu folgenden PAK-haltigen Arbeitsstoffen aufweist, kann an der Studie teilnehmen:

- Kreosot Typ WEI B
- Kreosot Typ WEI C
- sonstige industriell verwendete Steinkohlenteerimprägnieröle

Nutzen und Risiken der Maßnahmen

Die Untersuchungen sind für Sie risikolos, da keine Eingriffe an ihrem Körper vorgenommen werden müssen. Wir hoffen auf Ihre Bereitschaft während der Arbeit zeitweise einen Luftprobensammler bzw. einen Overall und Handschuhe als dermale Probensammler zu tragen und uns Urinproben und einige persönliche Angaben (Alter, Geschlecht, Arbeitsschutzmaßnahmen etc.) zur Verfügung zu stellen.

Durch die Ergebnisse der Studie wird es möglich sein, zwischen der möglichen inhalativen und dermalen PAK-Belastung zu unterscheiden und auch die tatsächliche Belastung anhand der PAK-Stoffwechselprodukte zu beschreiben. Langfristig dienen die Ergebnisse einer Verbesserung der Gefährdungsbeurteilung an Ihrem Arbeitsplatz und damit der Erhaltung Ihrer Gesundheit.

Freiwilligkeit und vorzeitige Beendigung der Teilnahme

Die Teilnahme an der Studie ist freiwillig und Sie können Ihre Zustimmung jederzeit und ohne Angabe von Gründen widerrufen. In diesem Fall bitten wir Sie, dem Untersuchungspersonal Ihren Entschluss unter Angabe Ihrer Proben-Nr. mitzuteilen.

Datenschutz:

Ihre Einverständniserklärung und diese Probandenaufklärung werden mit einem Nummern-Code versehen. Durch diesen Nummern-Code werden die auf dem Fragebogen erhobenen Personenangaben mit den dazugehörigen Urinproben, bzw. den dazugehörigen Probensammlern verbunden. Der Fragebogen geht an die auswertende Stelle und die Probe in die Laboratorien der Institute. Die Einverständniserklärung wird getrennt von Fragebogen, Urinprobe und Probensammlern in der Betriebsärztlichen Dienststelle aufbewahrt. Die eigentlichen Untersuchungen der Proben und die Auswertungen der Daten erfolgen vollständig pseudonymisiert, d. h., nur mit Verwendung des Nummern-Codes. **Nur über Ihre Einverständniserklärung und diese Probandenaufklärung ist ein Rückschluss auf Ihre Person möglich!** Dies ist dann erforderlich, wenn Sie Ihr Einverständnis an der Studienteilnahme zurückziehen oder eine Mitteilung der Untersuchungsergebnisse Ihrer Urinproben wünschen.

Haben Sie noch Fragen?

Sollten Sie noch weitere Fragen zur Studie und den damit verbundenen Nutzen und Risiken haben, steht Ihnen das Untersuchungspersonal selbstverständlich zur Verfügung.

Weiterhin können Sie Ihre Fragen an Frau Dr. A. Schäferhenrich (Tel. 09131-85 26117 oder 8522365) stellen.

Wir bedanken uns für Ihre Mitarbeit!

Ihre Proben-Nr.:

Institut und Poiklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin
Schillerstraße 25 u. 29, 91054 Erlangen

Tel.: +49 9131/85-22312
Fax: +49 9131/85-22317

Analytisch-toxikologische Laboratorien, Schillerstr.25 und Universitätsstr. 42, 91054 Erlangen
Internet: www.arbeitsmedizin.uni-erlangen.de

Anhang 3 Probanden-Einverständniserklärung

**Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**



baua:

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

Institut und Poliklinik für **Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin**
(Direktor.: Prof. Dr. med. Hans Drexler)

Bundesanstalt für **Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin**
Friedrich-Henkel-Weg 1-25 44149 Dortmund

Ermittlung der PAK-Belastung von Personen mit beruflichem Kontakt zu Steinkohlenteerimprägnierölen (Kreosot)

Einverständniserklärung

Für die
Proben-Nr.

Sehr geehrter Studienteilnehmer,

wir bitten Sie um die Teilnahme an einer Studie, in der wir die PAK-Belastung bei der industriellen Imprägnierung von Hölzern mit Kreosot ermitteln wollen.

Von dem Untersuchungspersonal und dem anliegenden Aufklärungsschreiben (mit gleichem Studientitel) wurden sie über Zweck, Umfang, Nutzen und Risiken sowie den Datenschutz dieser Studie aufgeklärt. Das Informationsschreiben verbleibt in Ihren Händen und dient sowohl zur Information als auch als Hilfe für Sie zur Kontaktaufnahme bei später auftauchenden Fragen.

Mit Ihrer Unterschrift bestätigen Sie, über Zweck, Umfang, Nutzen, Risiken und Datenschutz der Studie aufgeklärt worden zu sein. Ferner geben Sie damit Ihr Einverständnis die Untersuchungsergebnisse diese Studie **nur** für die im Aufklärungsschreiben beschriebenen wissenschaftlichen Fragestellungen verwenden zu dürfen.

Die Teilnahme an der Studie ist freiwillig. Die Beendigung der Teilnahme ist jederzeit ohne Angabe von Gründen möglich. Die Aufklärung über die vorgesehene Untersuchung erfolgt durch den mitunterzeichnenden Studienleiter.

.....
(Ort, Datum)

.....
(Studienteilnehmer)

.....
(Aufklärender Studienleiter)

Anhang 4 Probanden-Fragebogen

**Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**



baua:

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

Institut und Poliklinik für **Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin**
(Direktor.: Prof. Dr. med. Hans Drexler)

Bundesanstalt für **Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin**
Friedrich-Henkel-Weg 1-25 44149 Dortmund

Ermittlung der PAK-Belastung von Personen mit beruflichem Kontakt zu Steinkohlenteerimprägnierölen (Kreosot)

Fragebogen

Für die
Proben-Nr.

Sehr geehrter Studienteilnehmer,

für die Beschreibung des Studienkollektivs sowie zur Prüfung von möglichen Einflüssen auf die PAK-Belastung benötigen wir von Ihnen folgende Angaben:

Persönliche Angaben

Geschlecht: weiblich männlich

Alter: Jahre

Größe: cm

Gewicht: kg

Tabakkonsum: Raucher Nichtraucher

Erhebungsbogen dermale Exposition

Haben Sie Probleme mit Ihrer Haut? nein ja

Wenn ja, welche?

Welche Arbeitsschutzmaßnahmen verwenden Sie beim Umgang mit Kreosot?

- | | | | |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|--|
| Schutzhandschuhe | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> ja | |
| | | | wenn ja: <input type="checkbox"/> vom Betrieb gestellt <input type="checkbox"/> eigene |
| Schutzbrille | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> ja | |
| | | | wenn ja: <input type="checkbox"/> vom Betrieb gestellt <input type="checkbox"/> eigene |
| Atemschutz | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> ja | |
| | | | wenn ja: <input type="checkbox"/> vom Betrieb gestellt <input type="checkbox"/> eigene |
| Spez. Schutzkleidung | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> ja | |
| | | | wenn ja: <input type="checkbox"/> vom Betrieb gestellt <input type="checkbox"/> eigene |
| Arbeitsschuhe | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> ja | |
| | | | wenn ja: <input type="checkbox"/> vom Betrieb gestellt <input type="checkbox"/> eigene |
| Hautschutzcreme | <input type="checkbox"/> nein | <input type="checkbox"/> ja | |
| | | | wenn ja: <input type="checkbox"/> vom Betrieb gestellt <input type="checkbox"/> eigene |

Wo wechseln Sie Ihre Arbeitskleidung?

- zuhause im Betrieb

Wie oft wird die Arbeitskleidung gereinigt?

- täglich wöchentlich nach Bedarf

Wann werden verschmutzte Körperpartien (z. B. Hände und Gesicht) gereinigt?
(Mehrfachnennung möglich)

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> nach Beendigung des Arbeitsganges | <input type="checkbox"/> nach stärkeren Verschmutzungen |
| <input type="checkbox"/> gelegentlich während der Schicht | <input type="checkbox"/> vor Pausen (Essen, Rauchen, WC) |
| <input type="checkbox"/> am Ende der Schicht | |

Wie und womit wird die Haut gereinigt?

Nutzen Sie die Duschen im Betrieb?

- täglich selten nie

Wir bedanken uns für Ihre Mitarbeit!