

Quelle: <https://www.arbeitssicherheit.de//document/717e72de-e55f-3546-8051-cd8208cf1318>

Bibliografie	
Titel	Technische Regeln für Gefahrstoffe Teer und andere Pyrolyseprodukte aus organischem Material (TRGS 551)
Amtliche Abkürzung	TRGS 551
Normtyp	Technische Regel
Normgeber	Bund
Gliederungs-Nr.	Keine FN

Anlage TRGS 551 - Messverfahren

zu TRGS 551:

Zur quantitativen Bestimmung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über diese Verfahren gegeben. Dabei entsprechen nicht mehr alle erwähnten Verfahren dem Stand der Technik. Für die differenzierende Bestimmung einzelner PAK werden heute überwiegend hochauflösende Trennverfahren wie die Gaschromatographie (GC) oder die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit entsprechenden Detektoren (FID, ECD, UV/DAD, Fluoreszenz) verwendet.

Damit eröffnet sich die Möglichkeit nicht nur BaP sondern weitere PAK in einem Analysenlauf zu bestimmen. Häufig werden die 16 PAK nach US-EPA (United States Environmental Protection Agency) [1] und zusätzlich Benzo[e]pyren in einem Lauf analysiert. Die PAK aus dieser Liste gelten als "Priority Pollutants" für den Umweltbereich und werden stellvertretend für die ganze Stoffgruppe analysiert. Naturgemäß ist die Zusammenstellung nicht repräsentativ für den Bereich des Arbeitsschutzes, so dass seit einigen Jahren auch andere Listen diskutiert werden, deren Zusammenstellung stärker Aspekten wie Mutagenität, Kanzerogenität und akute Toxizität Rechnung trägt [2]. Dass sich bisher keine Liste durchsetzen konnte, mag daran liegen, dass die Trennung der verschiedenen "neuen" PAK deutlich schwieriger ist und Kalibrierstandards häufig nicht erhältlich sind [3].

Außerhalb der Bundesrepublik Deutschland (insbesondere in den USA und Kanada) erfolgt die Beurteilung der PAK-Exposition durch die Bestimmung des CTPV (coal tar pitch volatiles). Das einfache gravimetrische Verfahren erfasst neben den PAK alle in Benzol oder Cyclohexan löslichen Anteile der einatembaren Staubfraktion [4, 5].

1. Messung von PAK in der Luft

1.1 Probenahmeverfahren

Für die Probenahme von BaP kommen vorwiegend Teflonfilter und teflonisierte Glasfaserfilter zum Einsatz [6, 7, 8, 9]. Die Probenahme sollte nach der Definition für die einatembare Fraktion (Gesamtstaub) erfolgen. In der Regel genügen solche Bestimmungsverfahren, bei denen die Dampfphase unberücksichtigt bleibt, um 95 % der toxikologisch relevanten PAK zu erfassen. Das macht vor allen Dingen vor dem Hintergrund der niedrigen Exposition-Risiko-Beziehung (ERB) für BaP in Pyrolyseprodukten aus organischem Material (in bestimmten PAK-Gemischen von nur 700 ng/m³ (Toleranzkonzentration gemäß TRGS 910) Sinn, da bei der Probenahme höhere Flussraten und damit auch niedrigere Bestimmungsgrenzen möglich sind.

Soll auf eine Erfassung des Dampfanteils der PAK nicht verzichtet werden, muss hinter das Partikelfilter ein Adsorbens geschaltet sein. Die ursprüngliche Methode, eine gekühlte Waschflasche mit Ethanol zu benutzen [10, 11], war störanfällig und schwierig zu handhaben. Deshalb wird nun überwiegend Porapak PS oder XAD-2 als festes Adsorptionsmittel eingesetzt [12, 7, 8, 9]. Bei der Bestimmung der BaP-Gehalte in der Luft am Arbeitsplatz wurden in den USA und Kanada häufig Probenahmesysteme verwendet, die als sogenannte "total-dust-sampler" nicht die Anforderungen der Norm EN 481 erfüllen. In Deutschland sind hingegen Probenahmesysteme gebräuchlich, die im Bereich geringer und mittlerer Umgebungsluftgeschwindigkeiten der EN 481 gehorchen. Notø [13] berichtet in diesem Zusammenhang, dass mit "total-dust-sampler" deutlich niedrigere BaP-Konzentrationen gefunden werden. Dieser Befund konnte durch vergleichende Messungen mit beiden Systemen, die vom Institut für Arbeitsschutz durchgeführt wurden, nicht bestätigt werden. So ergaben Messungen auf der Koksofendecke, bei der Strangpechverladung oder

bei Schweißarbeiten von teergedichteten Schleusentoren mit beiden Probenahmesystemen annähernd gleiche Konzentrationen. Im Bereich der Aluminiumindustrie (Elektrodenfertigung) ließen sich leichte Unterschiede feststellen, die jedoch noch nicht eine Umrechnung bestehender Messwerte rechtfertigen könnten.

1.2

Analysenverfahren

BaP und andere PAK werden mit einem Lösemittel vom Filter und gegebenenfalls dem Adsorptionsmittel extrahiert. Abhängig von der Probe und dem Analysenverfahren erfolgt eine Probenaufarbeitung zur Reinigung und Anreicherung. Anschließend werden BaP und andere PAK mit Hilfe eines chromatographischen Analysenverfahrens bestimmt. Heute haben sich je nach Aufgabenstellung GC-MS-Verfahren oder HPLC-Verfahren mit verschiedenen Detektoren durchgesetzt [14, 15].

1.2.1

Extraktion

Die Soxhlet-Extraktion ist die gängigste Methode, wobei als Lösemittel Cyclohexan, Toluol, Acetonitril oder Dichlormethan in Betracht kommen [16, 12, 6, 4]. Das geeignete Lösemittel ist abhängig von der Zusammensetzung der Probe und muss für jede Matrix experimentell bestimmt werden. In letzter Zeit wird die Extraktion mit Ultraschall unterstützt [17, 7, 8, 9]. Neben der klassischen Soxhlet-Extraktion werden auch zunehmend neuere Verfahren der Extraktion mit superkritischen Fluiden (SFE) wie z. B. Kohlendioxid verwendet [18].

1.2.2

Probenaufarbeitung

Abhängig von der Zusammensetzung der Probe und dem angewandten Analysenverfahren ist eine Reinigung und Anreicherung der Probe notwendig. Die einfachsten Schritte hierbei sind Einengen und Filtration der Probe. Häufig wird eine Reinigung über eine Kieselgel-Säule oder eine Sephadex LH 20-Säule angewandt [19, 12, 6]. Beide Verfahren können auch nacheinander durchgeführt werden. Die Flüssig/Flüssig-Verteilung im System Cyclohexan/Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid/Wasser ist ebenfalls eine bewährte Methode zur Reinigung der Probe [12, 11, 10, 6]. Bei allen Aufarbeitungsschritten ist die Wiederfindungsrate zu bestimmen.

1.2.3

Dünnschichtchromatographie (DC, TLC)

Die Probe wird auf einer Celluloseacetat-Platte mit verschiedenen Laufmitteln zweidimensional getrennt [20, 6]. BaP wird fluoreszenzspektroskopisch entweder direkt mit einem Scanner oder nach Extraktion des abgeschabten Fleckes bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen betragen bei der direkten Bestimmung ca. 1 ng/m^3 und bei der Bestimmung nach Extraktion des Fleckes ca. 10 ng/m^3 [6]. Der Vorteil des dünn-schichtchromatographischen Verfahrens liegt darin, dass bei den meisten Proben keine Vorreinigungsschritte notwendig sind. Der Nachteil des Verfahrens ist seine geringe Spezifität. Andere PAK als BaP können nicht oder nur mit eingeschränkter Aussagekraft bestimmt werden.

1.2.4

Gaschromatographie (GC)

Die Probe wird auf einer Kapillarsäule mit einem Temperaturprogramm getrennt [21, 16, 9, 6]. BaP und andere PAK werden mit einem Flammenionisationsdetektor bestimmt. Die Bestimmungsgrenze für BaP beträgt ca. 20 ng/m^3 . In den letzten Jahren hat sich zunehmend das Massenspektrometer als Detektor durchgesetzt. Dieser kann in Abhängigkeit vom Detektionsmodus nachweisstärker als ein Flammenionisationsdetektor sein, wodurch sich die Nachweisgrenze nochmals erniedrigen lässt [16]. Der Vorteil des gaschromatographischen Verfahrens besteht darin, neben BaP eine ganze Reihe weiterer PAK bestimmen zu können. Außerdem werden beim Einsatz eines Massenspektrometers als Detektor sehr niedrige Bestimmungsgrenzen erreicht. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass in der überwiegenden Zahl der Fälle eine aufwändige Probenaufarbeitung erforderlich ist.

1.2.5

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Probe wird auf einer Reversed-Phase-Säule isokratisch oder mit einem Gradientenprogramm getrennt [22, 8, 6]. BaP und andere PAK werden mit einem UV- oder Diodenarraydetektor bestimmt. Mit einem Diodenarraydetektor lässt sich eine Reinheitskontrolle der Peaks mit Hilfe der Darstellung der UV-Spektren durchführen [23]. Die Bestimmungsgrenze für BaP beträgt ca. 30 ng/m^3 . Wird statt des UV- oder Diodenarraydetektors ein Fluoreszenzdetektor eingesetzt, so kann die Bestimmungsgrenze deutlich erniedrigt werden [22, 17]. Dann lässt sich unter den genannten Bedingungen für BaP eine Bestimmungsgrenze von ca. 3 ng/m^3 erreichen. Hierbei wird allerdings bei vielen Proben eine aufwändigere Vorreinigung notwendig. Der Vorteil des hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Verfahrens liegt darin, dass bei Verwendung eines UV- oder Diodenarraydetektors in der Regel eine aufwändige Aufarbeitung der Proben nicht erforderlich ist. Der Nachteil des HPLC-Verfahrens besteht darin, dass

die hohe Spezifität der Gaschromatographie nur durch den Einsatz verschiedener Trennsäulen erreicht werden kann.

2. Messung von PAK in Materialproben

Auch für die Bestimmung von PAK in Materialien gibt es eine Reihe von Verfahren. Im Folgenden ist beispielhaft eine Vorgehensweise beschrieben, wie sie bei der Analyse von PAK in Kunststoffen Anwendung findet. Diese Methode ist auch für andere Materialien geeignet und lehnt sich eng an eine Vorschrift des Ausschusses für Produktsicherheit (AfPS) zur GS-Spezifikation [24].

2.1

Probenaufbereitung

Mit einem geeigneten Werkzeug wird eine repräsentative Teilprobe entnommen und anschließend in maximal 2-3 mm große Stücke zerkleinert. Davon wird eine geringe Menge eingewogen und mit Toluol oder Dichlormethan 1 h bei 50 °C-60 °C im Ultraschallbad extrahiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird kurz aufgeschüttelt und aus dem Extrakt ein Aliquot entnommen. Ob dieses direkt, nach Verdünnung mit Toluol oder nach Einengung im Rotationsverdampfer und Aufnahme in einem Acetonitril/Methanol-Gemisch vermessen werden muss, hängt von der nachfolgenden Analytik ab.

Werden Matrixeffekte beobachtet, können säulenchromatographische Reinigungsschritte (z. B. SPE-Polypropylensäulen mit speziellen Kombinationsphasen (CN/SiOH) zur Anreicherung von PAK) durchgeführt werden.

2.2

Analysenverfahren

Die Quantifizierung kann mittels Gaschromatographie mit massenspezifischem Detektor (GC-MSD) im SIM-Modus erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Bestimmung mittels HPLC mit Diodenarray- und/oder Fluoreszenzdetektor. Die Geräteparameter (Säule, Laufmittel, Säulentemperatur) müssen an die Analyten angepasst werden.

2.3

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze sollte mindestens 0,2 mg BaP/kg betragen.

2.4

Beprobung von potenziell teerhaltigen Baumaterialien im Zuge von Abbruch, Sanierungs- oder Instandhaltungsarbeiten

Bei der Beprobung von potenziell teerhaltigen Baumaterialien muss darauf geachtet werden, dass der gesamte Aufbau der Bausubstanz (z. B. Decken, Böden oder Wände) erfasst wird. Bei einer Teilbeprobung besteht die Gefahr, verdeckte oder tiefer liegende teerhaltige Materialien zu übersehen. Teerhaltige Materialien sind getrennt von anderen Baustoffen (z. B. Mauerwerk, Estrich oder Holzbaustoffen) zu untersuchen. Teerhaltige Materialien, die sich nicht exakt vom Untergrund abtrennen lassen (z. B. Kleber oder Anstriche, die unmittelbar auf Beton oder Mauerwerk aufgebracht wurden), sind mit der verbundenen Schicht des Untergrundes bis zu einer Schichtdicke von maximal 2 cm zu untersuchen [25].

Literatur zur Anlage zu TRGS 551

[1] Environmental Protection Agency (EPA) of the United States of America: Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-13A, EPA, Cincinnati, OH, USA (1999)

[2] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Spielzeug. Aktualisierte Stellungnahme Nr. 051/2009 des BfR vom 14. Oktober 2009, Abschnitt 3.1.3 "Exposition".

[3] Wenzl, T., Simon, R., Kleiner, J., Anklam, E.: Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 25, No. 7 (2006), S. 716-725

[4] OSHA: Analytical Methods Manual, ACGIH, Cincinnati, 1994, Method 58

[5] NIOSH: Manual of Analytical Methods, 4th Ed., U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati, 1994, Method 5023

[6] Berufsgenossenschaftliche Information: Verfahren zur Bestimmung von Benzo[a]pyren und anderen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) (BGI 505-25). Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin. Carl Heymanns, Köln 1989

[7] Wolff, M.S., Herbert, R., Marcus, M.: PAH residues on skin in relation to air levels among roofers. Arch. Environ. Health, Vol. 44

(1989), S. 157-163

[8] NIOSH: Manual of Analytical Methods, 4th Ed., U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati, 1998, Method 5506

[9] NIOSH: Manual of Analytical Methods, 4th Ed., U.S. Department of Health and Human Services, Cincinnati, 1994, Method 5515

[10] Bjorseth, A., Fjeldstad, P.E.: PAH in the work atmosphere, II. Determination in a coke plant. Scand. J. Work. Environ. Health, 4 (1978), S. 224-236

[11] Bjorseth, A., Fjeldstad, P.E.: PAH in the work atmosphere, I. Determination in a aluminium plant. Scand. J. Work. Environ. Health, 4 (1978), S. 212-223

[12] Knecht, U., Weitowitz, H.J.: Krebsgefährdung bei Verwendung von Pechbitumen im Straßenbau. BAU-Schriftenreihe Fb 612

[13] Notø, H., Halgard, K., et al: Comparative study of an inhalable and total dust sampler for personal sampling of dust and polycyclic aromatic hydrocarbons in the gas and particulate phase. Analyst 121, S. 1191-1196

[14] Meyer zu Reckendorf, R.: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) - Methode 3, in Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Hrsg.: Greim, H. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft. Band 1: Luftanalysen, 13. Lfg. (2003), Wiley-VCH, Weinheim

[15] Hahn, J.U., Assenmacher-Maiworm, H.: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) - Methode 2, in Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Hrsg.: Greim, H. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft. Band 1: Luftanalysen, 13. Lfg. (2003), Wiley-VCH, Weinheim.

[16] Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C.: Exposure of PAH in two different Silicon Carbide plants. Ann. Occup. Hyg., Vol. 38, 5 (1994), S. 741-752

[17] Andersson, K., Levin, J.O., Nilsson, C.A.: Sampling and analyses of particulate and gaseous aromatic hydrocarbons from coal tar sources in the working environment. Chemosphere, Vol. 12, No. 2 (1983), S. 197-207

[18] Schwedt, G., Enders, B.: Super-fluid-Extraktion am Beispiel PAK-kontaminierter Böden, Umwelt-Magazin, 2 (1993), S. 92-94

[19] Grimmer, G.: Qualitätssicherung bei der Probenahme von Stoffen am Beispiel der PAK. Staub 48 (1988), S. 401-404

[20] Schimberg, W.; Skyttä, E.; Falck, K.: Belastung von Eisengießereiarbeitern durch mutagene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Staub 41(1981) Nr. 11, S. 421-424

[21] Grimmer, G., Naujack, K., Dettbarn G.: Beitrag zur Ursachenforschung exogen bedingter Blasenkarzinome - Profilanalyse aromatischer Amine am Arbeitsplatz. Schlußbericht für das Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen eines Forschungsvorhabens der DFVLR, Projektträger HdA (1987)

[22] Katschani, D.T., Brauns, A.: Bestimmung von PAH's in Kraftfahrzeugabgasen durch HPLC, Teil 2. GIT Spezial, Chromatographie 2/91, S. 66-76

[23] Huber, L., Emmert, J., Gratzfeld-Hüsgen, A., Dulson, W.: Bestimmung von polyzyklischen Aromaten mit HPLC, UV/VIS Diodenarray und Fluoreszenzdetektion. Staub 47 (1987) Nr. 1/2, S. 22-27

[24] Ausschuss für Produktsicherheit (AfPS): GS-Spezifikation AfPS GS 2014:01 PAK, Prüfung und Bewertung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der Zuerkennung des GS-Zeichens - Spezifikation gemäß [§ 21 Abs. 1 Nr. 3 ProdSG](#), Stand 4. August 2014

[25] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz: Arbeitshilfe Kontrollierter Rückbau - Kontaminierte Bausubstanz - Erkundung, Bewertung, Entsorgung (2003)

GMBI 2015, S. 1066

Fußnoten

- 1) Die Bestimmungsgrenzen beziehen sich auf eine zweistündige Probenahme mit dem stationären Staubsammelgerät VC 25 G; bei einer Ansaugrate von 22,5 m³/h entspricht dies einem Probeluftvolumen von 45 m³. Das Gerät erlaubt keine personengetragene Messungen und wird heute kaum noch eingesetzt.
- **1) Die Bestimmungsgrenze bezieht sich auf eine zweistündige Probenahme mit der SG 10-2 Probenahmepumpe und Sammlung auf Teflonfilter; bei einer Ansaugrate von 10 l/min entspricht dies einem Probeluftvolumen von 1,2 m³. Bestimmt werden nur schwerflüchtige PAK.