

Gefahrstoffe

Reinhaltung der Luft

Keine Verbrennung
ohne Ruß?



OZON

Ozonmessungen
mit Standard-
Referenzphotometern

ASBEST

Untersuchung des Faser-
freisetzungspotenzials von
bauchemischen Produkten

MESSUNSICHERHEIT

Berechnung – Teil 3:
Verfahrensabhängige
mathematische Modelle

Aus BWK und UmweltMagazin wird: VDI energie + umwelt

Erste
Ausgabe:
12.02.2024



Zukunft gestalten: smart, effizient und nachhaltig.

Mit diesem visionären Claim präsentiert sich VDI energie + umwelt, der Nachfolgetitel der traditionsreichen Fachzeitschriften BWK Energie und UmweltMagazin, bei dem Klima und Umwelt stets im Fokus stehen. Wir zeigen auf, mit welchen technisch und wirtschaftlich machbaren Lösungen die Energietransformation in Unternehmen erfolgreich gelingt. Wie Dekarbonisierung, Mobilitätswende und die Transformation zu einer Kreislaufwirtschaft gemeistert werden können. Und wie sich die Wettbewerbsfähigkeit in Unternehmen durch Digitalisierung als Hebel für Ressourceneffizienz und Dezentralisierung steigern lässt.



Technikwissen für Ingenieur*innen

vdi-energie-umwelt.de

Einhaltung der Zielwerte für Ozon noch lange nicht gewährleistet

Eine aktuelle Auswertung der Luftqualitätsdaten des vergangenen Jahres zeigt, dass die Grenz- und Zielwerte in Deutschland weitestgehend eingehalten werden. Durch die Luftreinhaltemaßnahmen konnte die Belastung für viele Luftschadstoffe gemindert werden. Gerade bei Stickstoffdioxid (NO_2) und Feinstaub (PM_{10} und $\text{PM}_{2,5}$) konnten deutliche Reduktionen erzielt werden. Doch das gilt leider nicht für alle Luftschadstoffe. Bei Ozon sieht das Bild anders aus. Hier nehmen die Jahresmittelwerte im städtischen Hintergrund langfristig betrachtet zu. Dies ist auf eine Verlagerung von Messwerten vom unteren Konzentrationsbereich (bis $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) auf mittlere Bereiche (40 bis $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zurückzuführen.

Bei hohen Konzentrationen ($>140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon) ist hingegen ein Rückgang zu beobachten. So wurde im Vergleich zu den vergangenen 20 Jahren die Informationsschwelle von $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für 1-Stunden-Mittelwerte im Jahr 2023 nur sehr selten, die Alarmschwelle von $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ überhaupt nicht überschritten. Dieser Erfolg ist eng verknüpft mit der Reduktion der Ozonvorläufersubstanzen (VOC , NO_x). An 6 % der Stationen kam es zu Überschreitungen des Zielwertes (mehr als 25 tägliche 8-Stunden-Mittelwerte über $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gemittelt über drei Jahre). Dies zeigt, dass die Vorläuferstoffe noch weiter reduziert werden müssen. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat 2021 ihre neuen Luftqualitätsleitlinien veröffentlicht und niedrigere Richtwerte empfohlen. Aktuell überschreiten fast alle Stationen in Deutschland sowohl das kurzfristige als auch das langfristige Ziel der WHO (kurzfristig: 99. Perzentil des täglich höchsten 8-Stunden-Mittelwert höchstens $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, langfristig: Mittelwert der täglich höchsten 8-Stunden-Mittelwerte zwischen April bis September höchstens $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die EU-Kommission hat die Empfehlungen der WHO in der Revision der Luftqualitätsrichtlinie aufgegriffen. In der revidierten Richtlinie werden die bislang geltenden Werte voraussichtlich etwas verschärft.

Hinzu kommt, dass der Weltverband der metrologischen Institutionen sich auf eine technische Änderung bei der Messmethodik von Ozon geeinigt hat. Aufgrund verbesserter Experimentaldaten wird die Konstante für den Absorptionsquerschnitt, die bei dem Referenzmessverfahren (UV-Photometrie) zur Anwendung kommt, neu definiert. Durch diese Änderung erhöht sich die Richtigkeit der Messung und die Präzision wird aufgrund einer deutlich niedrigeren Ungenauigkeit verbessert. Ab 2025 gilt die neue Konstante, die ca. 1,3 % niedriger ist, was zu einer Erhöhung der weltweiten Ozonmesswerte um 1,3 % führt. Für Deutschland würde dies bedeuten, dass sich der Anteil der Stationen mit Überschreitungen des Zielwertes um ca. 5 % und die Anzahl der Überschreitungstage des Langfristziels um ca. 10 % erhöht. Der Europäischen Kommission ist diese technische Änderung bekannt. Der Schutz der menschlichen Gesundheit wird jedoch als wichtiger eingestuft. Das erklärte Ziel der EU ist „Zero Pollution“ für Europa bis 2050. Es sind also verstärkte Anstrengungen notwendig, um das ambitionierte Ziel der EU bzw. WHO für Ozon einzuhalten.



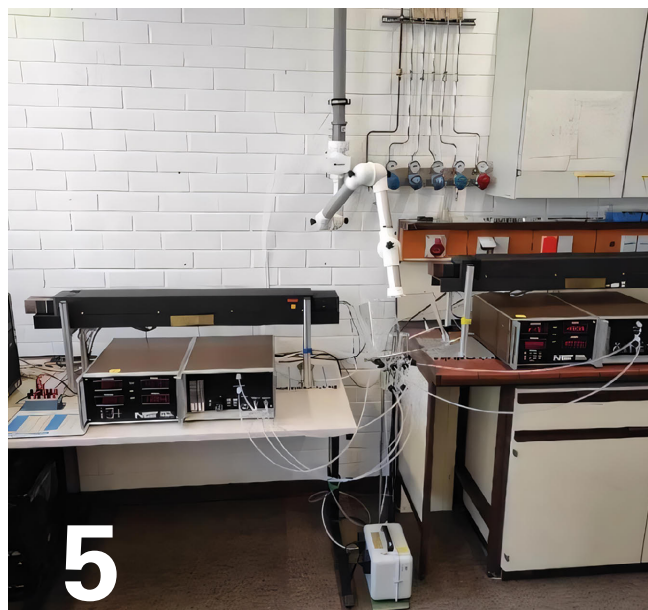
Wilma Travnicek,
M.Sc.,

Umweltbundesamt, Langen.

Foto: W. Travnicek

Dipl.-Ing. (FH)
Andrea Minkos,

Umweltbundesamt, Dessau.



5 Umweltbundesamt und die PTB haben ihre Standard-Referenzphotometer (SRP) zusammengeführt. Die Qualitätssicherung der Ozonmessung in Deutschland ist deshalb weltweit einmalig. Foto: UBA



14 Dr.-Ing. Ragnar Warnecke erhielt das VDI-Ehrenzeichen in der Vorstandsversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure. v.l.n.r.: Adrian Willig, Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, Prof. Dr.-Ing. Lutz Eckstein. Foto: Dr.-Ing. Christoph Sager

Editorial

- 1** OZON Einhaltung der Zielwerte für Ozon noch lange nicht gewährleistet
W. Travnicek, A. Minkos

Aufsätze

- 5** OZON Ozonmessungen mit Standard-Referenzphotometern in Deutschland – eine Erfolgsgeschichte mit metrologischer Rückführung
H. Gerwig, J. Kalin, C. Meyer, W. Travnicek, O. Werhahn
- 15** MEASUREMENT OF ULTRAFINE PARTICLES Exploratory measurements of ambient air quality in a residential area applying a diffusion charge based UFP monitor
P. Bächler, F. Weis, S. Kohler, S. A. Dittler

- 23** ASBEST Untersuchung des Faserfreisetzungspotenzials von asbesthaltigen bauchemischen Produkten
J. Petrausch, M. Hönig, T. Jüstel
- 29** PCB Entwicklung und Demonstration geeigneter Maßnahmen zur Emissionsminderung von Anlagen zur Silikonverarbeitung mit besonderem Fokus auf PCB
Teil 2: Einsatz von Kälte- bzw. Kondensationsstufen sowie technischer Sorbentien zur PCB-Emissionsminderung, Ableitung von Handlungsempfehlungen
M. Bittig, A. Hugo, C. Kube, M. Wittwer, S. Haep
- 39** MESSUNGSICHERHEIT Berechnung der Messunsicherheit – Teil 3: Verfahrenabhängige mathematische Modelle
C. Wippich, J. Rissler

- 51** VOC EMISSIONS Reliability of VOC emission chamber testing – A round-robin test with a parquet adhesive, a parquet lacquer, and a levelling compound
R. Oppl

Tagungsbericht

- 47** FACHKONGRESS 39. Münchner Gefahrstoff- und Sicherheitstage – viele offene Fragen
R. Dörr



39. Münchner Gefahrstoff- und Sicherheitstage: Die Moderatorinnen Dr. Birgit Stöffler und Prof. Dr. Anke Kahl mit Philipp Bayer vom BMAS. Foto: Rainer Dörr

Rubriken

4, 14, 28, 37, 62, 63, 64 Aktuelles

4 Veranstaltungen

63 Nachruf

64 Impressum



Titelbild

Mit dem AE36 und AE36s bringt Aerosol Magee Scientific eine neue Aethalometer Generation auf den Markt. Neben der Messung von Ruß als Black Carbon ermöglicht das AE36s auch spezielle Forschung zu Brown Carbon. Für Fragen wenden Sie sich bitte an die ENVILYSE GmbH in Essen.

www.envilyse.de

Foto: ENVILYSE GmbH

2 x
Hefte
gratis

Die erste Adresse für Technikwissen: VDI Fachmedien

Sie wollen als Ingenieur oder Ingenieurin immer auf dem neuesten Stand sein und sich hohes Fachwissen bei den Themen Umgang mit Gefahrenstoffen, Filtertechniken, Lösungen zur Luftreinhaltung und Emissionsvermeidung sichern? Dann testen Sie jetzt die Zeitschrift Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft: **Einfach QR-Code scannen und 2 Print-Ausgaben gratis erhalten!**¹⁾

Jetzt testen!



¹⁾ Angebot nur gültig für Neu-Abonnenten und Neu-Abonnentinnen.



Technikwissen für Ingenieur*innen

T +49 6123 9238-202

E vdi-fachmedien@vuservice.de

vdi-fachmedien.de

Termine 2024	Veranstaltung	Info
Februar		
21.–22. Februar Dortmund	Worksafe Dortmund – Arbeitsschutz und Arbeitssicherheit in der Industrie	https://www.maintenance-dortmund.de/worksafe/
März		
6.–8. März Stuttgart	70. GFA-Frühjahrskongress	Gesellschaft für Arbeitswissenschaft www.gesellschaft-fuer-arbeitswissenschaft.de/veranstaltungen
10.–14. März Salt Lake City, U.S.	63. Jahrestagung der Society of Toxicology	https://www.toxicology.org/events/am/AM2024/index.asp
13.–16. März München	64. Jahrestagung der DGAUM	Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin https://www.dgaum.de/termine/jahrestagung/
April		
17.–18. April Gorinchem, Niederlande	Worksafe Gorinchem – Messe für sicheres und gesundes Arbeiten	https://www.messen.de/de/20983/gorinchem/worksafe-gorinchem/inf
28. April–3. Mai Marrakesch, Marokko	34th International Congress on Occupational Health	https://www.icoh2024.ma/
Mai		
6.–8. Mai München	34. Münchner Gefahrgut-Tage	https://www.sv-veranstaltungen.de/de/event/mgggt/
Juni		
3.–4. Juni Nürtingen	8. VDI Fachtagung Emissionsminderung 2024	https://www.vdi-wissensforum.de/weiterbildung-umwelttechnik/emissionsminderung/
5.–6. Juni Zürich, Schweiz	Fachmesse ArbeitsSicherheit Schweiz	https://www.arbeits-sicherheit-schweiz.ch/
5.–7. Juni Bangkok, Thailand	China International Occupational Safety & Health Goods (CIOSH)	https://en.ciosh.com/
13.–14. Juni Krakau, Polen	EUROSHNET Conference	https://www.euroshnet.eu/conference-2024
17. Juni Wuppertal	Der Deutsche Arbeitsschutz Kongress 2024	https://www.arbeitsschutzkongress.de

Jahrestagung der DGAUM in München

Vom 13. bis 16. März 2024 findet die 64. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e. V. (DGAUM) am Klinikum München-Großhadern statt. Teilnehmende dürfen auf zahlreiche wissenschaftliche Vorträge, Poster und Keynotes, spannende Symposien, Fortbildungsmöglichkeiten sowie ein umfangreiches Rahmenprogramm und eine Industrieausstellung gespannt sein. Das Forum der AG Gefahrstoffe wird sich thematisch unter anderem mit mechanisch-irri-

tativen Effekten beschäftigen, die von Fasern und Stäuben an Arbeitsplätzen ausgelöst werden (siehe auch Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 11-12/2023, S. 255). Thema eines weiteren Beitrags: „Dermale Aufnahme von Gefahrstoffexposition – Chemische Penetrationsförderung als möglicher Einflussfaktor“. Alle Informationen zum Programm und Anmeldeöglichkeiten unter:

www.dgaum.de/termine/jahrestagung

Ozon-Messungen mit Standard-Referenz-photometern in Deutschland – eine Erfolgsgeschichte mit metrologischer Rückführung

H. Gerwig, J. Kalin, C. Meyer, W. Travnicek, O. Werhahn

ZUSAMMENFASSUNG Das Umweltbundesamt (UBA) und die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) arbeiten seit mehr als 20 Jahren zusammen, um die metrologische Rückführung der bodennahen Ozonmesswerte in Deutschland zu gewährleisten. Über Standard-Referenzphotometer (SRP) wird die Ozonmessung dabei über ein UV-Absorptionsverfahren realisiert. UBA und PTB haben ihre jeweiligen SRP am UBA zusammengeführt. Die Qualitätssicherung der Ozonmessung in Deutschland ist deshalb weltweit einmalig. Das deutsche Ozonnormal ist über die Teilnahme des UBA am internationalen Ringvergleich BIPM.QM-K1 mit allen Metrologieinstituten weltweit verglichen. Die Messunsicherheit der Ozonmessung im UBA liegt heute bei einem Ozon-Level von 420 nmol/mol unterhalb von $\pm 1,3$ nmol/mol ($\pm 0,3$ % relativ).

Ozone measurements with standard reference photometers in Germany – a success story with metrological traceability

ABSTRACT The German Federal Environment Agency (UBA) and the Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Germany's National Metrology Institute, have been working together for more than 20 years to ensure the metrological traceability of ground-level ozone measurements in Germany. The ozone measurements are carried out using a UV absorption process with Standard Reference Photometers (SRP). UBA and PTB have brought their respective SRPs together at a UBA site. The quality assurance of ozone measurements in Germany is therefore unique in the world. The German ozone standard is compared with all metrology institutes worldwide through UBA's participation in the international Key Comparison BIPM.QM-K1. The measurement uncertainty of ozone measurements at UBA is meanwhile below ± 1.3 nmol/mol (± 0.3 % relative) at an ozone level of 420 nmol/mol.

Einleitung

Ozon (O_3) – Fluch und Segen zugleich – ist ein natürlich vorkommendes Spurengas in der Atmosphäre. Während die stratosphärische Ozonschicht die Erde vor übermäßiger kurzweiliger UV-Strahlung schützt, stellt das bodennahe troposphärische Ozon in Konzentrationen ab ca. 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ eine Gesundheitsgefährdung dar [1] und trägt als indirektes Treibhausgas zum globalen Klimawandel bei. Dieses Ozon entsteht nicht unmittelbar, sondern bildet sich in den unteren Luftschichten der Atmosphäre in Höhen bis zu 10 km durch komplexe photochemische Reaktionen von Sauerstoff und Luftschadstoffen, den sogenannten Ozon-Vorläufersubstanzen bei intensiver Sonneneinstrahlung. Vorläufersubstanzen sind vor allem flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) einschließlich Methan sowie Stickoxide (NO_x) [2]. Durch die vom Menschen verursachte Zunahme der Emissionen dieser Luftschadstoffe stellt die erhöht auftretende bodennahe Ozonkonzentration ein nennenswertes Umwelt- und Gesundheitsproblem dar und erfordert ein feinmaschiges Monitoring mittels präziser Messverfahren.

Die gesetzliche Grundlage zur Messung des troposphärischen Ozons bildet die Europäische Luftqualitätsrichtlinie 2008/50/EG [3] mit ihrer Änderung 2015/1480/EU [4]. Diese europäische Richtlinie ist mit der 39. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (39. BImSchV) [5] in deutsches Recht überführt worden. Die offizielle Berichterstattung für Deutsch-

land erfolgt durch das Umweltbundesamt (UBA). Die notwendigen Informationen und Ergebnisse erhält das UBA von den Bundesländern, die die Luftgütemessstationen betreiben. So wird an rund 260 Messstationen in Deutschland die bodennahe Ozonkonzentration in der Luft überwacht.

Für verlässliche und genaue Messungen von Ozonkonzentrationen und eine internationale Vergleichbarkeit betreibt das UBA als designiertes Institut (DI) gemeinsam mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) das nationale Ozon-Normal. Die PTB ist das nationale Metrologieinstitut (NMI) Deutschlands und in dieser Rolle die oberste Instanz des Messwesens. Als nationales Ozon-Normal kommt das Standard-Referenz-Photometer (SRP) zum Einsatz. Seit 2004 arbeitet das UBA im Rahmen einer Verwaltungsvereinbarung auch mit dem Ozon-SRP der PTB. Mit den SRP-29 (UBA) und SRP-19 (PTB) sorgt das UBA seitdem für die metrologische Rückführung der Ozonmesswerte in Deutschland.

Dieser Artikel gibt Einblicke in die metrologische Rückführung von Ozon, die Messungen mit SRP in Deutschland und deren internationale Vergleichbarkeit über die Teilnahme am internationalen Key Comparison BIPM.QM-K1.

1 Die internationale Metrologie

Deutschland ist seit 1875 Mitglied der Meterkonvention und arbeitet über das Bureau International des Poids et Mesures

Tabelle 1. Auszug der CMC-Einträge des UBA für Ozon (CMC-ID: EURAMET-QM-DE-000002NJ-1).

Analyt	Ozon	
Messbereich	0 – 1 000	nmol/mol
Matrix	synthetische Luft	
Messunsicherheit	1.1 – 22.1	nmol/mol

Messunsicherheit in der KCDB: $Q[1.1; 0.022 \times_{O_3}]$, mit $Q[a, b] = [a^2 + b^2]^{1/2}$

(BIPM) weltweit mit allen anderen Mitgliedsstaaten zusammen. Das Hauptquartier des BIPM hat seinen Sitz inkl. eigener Labore in Sèvres bei Paris. Die Arbeit von Organisation und Hauptquartier des BIPM wird vom Internationalen Komitee für Maße Gewicht (CIPM) überwacht. Als oberste deutsche Instanz ist hier die PTB als nationales Metrologieinstitut vertreten. Die PTB hat das UBA im Rahmen einer Dienstvereinbarung beauftragt, als designiertes Institut die nationalen Normale der Immissionsgase, d.h. Luftschadstoffe mit Konzentrationen, bereitzustellen, die im städtischen Gebiet typisch sind. Hierzu zählen z.Z. Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO), Schwefeldioxid (SO₂), BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole) und eben Ozon (O₃).

PTB und UBA sind seitdem Teil des nationalen Netzwerks für Metrologie in der Chemie und arbeiten international über das BIPM auch mit den Institutionen der World Meteorological Organization (WMO) zusammen.

2 CMC-Einträge

Um internationale Vergleichbarkeit und die hohen Qualitätsanforderungen zu garantieren, werden die nationalen Ozonnormale in Ringversuchen, den sogenannten „Key Comparisons“ (KCs) im Rahmen des „Mutual Recognition Arrangement“ des Comité international des poids et mesures (CIPM MRA) weltweit miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser KCs werden in der Key Comparison Database (KCDB) veröffentlicht (<https://www.bipm.org/kcdb/>). Somit tragen die nationalen Normale Deutschlands auch zur Sicherstellung einer internationalen Qualitätsinfrastruktur für Ozon bei. Die weltweite Zusammenarbeit für Ozon wird vom Hauptquartier des BIPM organisiert, das damit eine zentrale Rolle bei der Festlegung internationaler Messstandards und der Sicherstellung der metrologischen Rückführbarkeit von Ozon-Messergebnissen auf das Internationale Einheitensystem (SI) spielt.

Das UBA muss für die internationale Anerkennung seiner nationalen Normale als DI an KCs teilnehmen, die im Rahmen des CIPM MRA organisiert werden. Der entsprechende KC für Ozon ist der BIPM.QM-K1, ausgerichtet vom Hauptquartier des BIPM. Nach erfolgreicher Teilnahme können CMC-Einträge (CMC – Calibration and Measurement Capability) in der KCDB deklariert und veröffentlicht werden. Die KCs werden in regelmäßigen Abständen wiederholt, um sicherzustellen, dass die Kalibrierfähigkeiten weiterhin bestehen. So hat das UBA 2023 zum vierten Mal an BIPM.QM-K1 teilgenommen sowie an zwei weiteren KCs für SO₂ bzw. BTEX.

Für Ozon verfügt das UBA über den in **Tabelle 1** wiedergegebenen CMC-Eintrag [6].

Die Spezifikationen des CMC-Eintrags (auch für andere Analyte) ergeben sich in Verbindung mit dem Ergebnis der Teilnahme im entsprechenden KC. Das heißt, ein CMC-Eintrag kann verschiedene Versionen annehmen, wenn z.B. die Messunsicherheit in Folge neuer Ergebnisse im KC angepasst werden musste. Die angegebene Messunsicherheit des CMC-Eintrags spiegelt die Unsicherheit wider, die das Laboratorium bei Routine-Kalibriermessungen gewährleisten kann.

Die jeweils gültige Version eines CMCs findet sich in der KCDB. Andere Versionen, die etwa auf älteren Kalibrierscheinen zu finden sind, lassen sich in Kenntnis der CMC-ID (wenn auf dem Kalibrierschein vermerkt) über <https://si-digital-framework.org/kcdb-cmc/> „CMC-ID“ finden.

3 Luftqualitätsmessung in Deutschland

Gemäß der Richtlinie 2008/50/EG müssen Luftqualitätsmessungen zur Überwachung der festgelegten Grenzwerte in den einzelnen Mitgliedsstaaten durchgeführt werden. In der Richtlinie ist geregelt, welche Luftschadstoffe überwacht werden sollen und wie dies zu geschehen hat. Dies beinhaltet auch die Datenqualitätsziele, die einzuhalten sind, sowie Qualitätssicherungsmaßnahmen. In Deutschland wurden die Aufgaben zwischen dem Bund und den Bundesländern aufgeteilt. Die Bundesländer betreiben die Luftgütemessstellen in städtischen und ländlichen Gebieten während der Bund, vertreten durch das UBA, die Messungen an emissionsfernen Hintergrundstationen (z.B. Zugspitze, Schauinsland) sicherstellt. Die Messergebnisse werden im Regelfall als Massenkonzentration (SI-Einheit z.B. µg/m³) berichtet. Eine gängige Angabe im technischen Betrieb erfolgt als Stoffmengenanteil oder Stoffmengenkonzentration (SI-Einheiten mol/mol bzw. mol/m³).

Zur Überwachung der Luftqualitätsrichtlinie benennen die EU-Mitgliedsstaaten Laboratorien, die die Funktion des nationalen EU-Referenzlabors für Luftgüte wahrnehmen. Das UBA ist für Deutschland als Referenzlaboratorium benannt. Daneben arbeitet auch das Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) als deutsches EU-Referenzlabor. Die Messungen werden in Deutschland von staatlichen Immissionsmessstellen (STIMES) durchgeführt. Das LANUV NRW kümmert sich schwerpunktmäßig um die Durchführung der nationalen Ringversuche der STIMES in Deutschland.

Mit der Teilnahme an Ringversuchen unter Verantwortung der EU-Kommission (ERLAP/JRC) im Rahmen von AQUILA (Netzwerk der europäischen Referenzlaboratorien) wird die Vergleichbarkeit der Nationalstaaten untereinander ermöglicht.

Das UBA verwahrt als DI die nationalen Normale für Immissionsgase und arbeitet in Doppelfunktion auch als EU-Referenzlabor. Über die Kalibriertätigkeit wird gleichzeitig die metrologische Rückführung der STIMES sichergestellt.

4 Die metrologische Rückführung von Ozon – das Standard Reference Photometer SRP

Im Vergleich zu anderen Gasstandards wird für Ozon kein präparativer Ansatz verfolgt, bei dem ein Referenzgasgemisch mit höchster Präzision in Druckgasflaschen hergestellt wird. Das Ozon-SRP stellt vielmehr einen „Instrumentenstandard“ dar, des-

sen Messergebnis metrologisch rückgeführte Ozon-Stoffmengenanteile realisiert.

Eine Besonderheit der deutschen Ozon-Qualitätsinfrastruktur ist, dass das UBA zwei SRP betreibt (SRP-19 der PTB und SRP-29 des UBA) und die metrologische Rückführung der Ozonmessungen nach einem ausgeklügelten Qualitätsmanagementsystem auf Basis zweier SRPs abgesichert ist.

4.1 Messprinzip des SRP: UV-Photometrie

Zur Messung der Ozonkonzentration können unterschiedliche Messverfahren eingesetzt werden. Von 1974 bis 1978 wurden in den USA durch die „Environmental Protection Agency“ verschiedene Verfahren evaluiert, z.B. das Kaliumjodid-Verfahren, ein nasschemisches Verfahren, das Chemilumineszenz-Verfahren und die UV-Absorption. Als Referenzmessverfahren für Ozon setzte sich das UV-Absorptionsverfahren durch, da es sich als die stabilste Methode hinsichtlich der Anwendung, Robustheit und Messgenauigkeit erwiesen hat [7].

Im UV-Absorptionsverfahren wird die Abschwächung der Intensität von Ultraviolettstrahlung (UV-Strahlung) durch das Ozon erfasst. Dieser Vorgang wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz mathematisch beschrieben. Das Messgas wird dabei durch eine Absorptionsküvette geleitet und mit einer monochromatischen UV-Strahlung im Bereich von 253,7 nm Wellenlänge durchstrahlt [8]. Mit

$$e^{-K \cdot L \cdot c} = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

und:

I = Lichtintensität Messzelle

I_0 = Lichtintensität Referenzmesszelle

K = Absorptionsquerschnitt von Ozon in $\text{m}^2/\mu\text{g}$

L = Länge der Messküvette (optische Weglänge)

c = Massenkonzentration von O_3 in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Als UV-Strahlungsquelle dient eine Quecksilber-Niederdruck-Entladungslampe in einem beheizten Aluminiumblock. Die absorbierte UV-Strahlung ist ein Maß für die Konzentration des Ozons in einem Gemisch von Gasen. Das Verhältnis der Intensität I der Messzelle (mit Ozon) zur Intensität I_0 der Referenzmesszelle (ohne Ozon) ist direkt proportional zur Konzentration des Ozons. Unter Berücksichtigung des Absorptionsquerschnittes und der Länge L der Messküvette wird die Konzentration c berechnet. Weiteren Einfluss auf die Konzentration haben der Probendruck, die Probentemperatur und der Volumenstrom des Messgases. Im Messprozess werden daher die Bedingungen (Druck, Temperatur und Volumenstrom des Messgases) in der Messküvette konstant gehalten bzw. in der Berechnung des Messergebnisses berücksichtigt.

Die SRP verfügen über zwei Messküvetten. Die Referenzküvette dient zur Bestimmung von I_0 (ozonfreie Probe) und die Messküvette zur Ermittlung von I . Die UV-Strahlung wird von

zwei unabhängigen Photomultipliern erfasst und in ein elektrisches Messsignal umgewandelt [7]. **Bild 1** zeigt den schematischen Aufbau der Messgeräte.

Das verwendete Referenzgas muss möglichst rein und gemäß des Standards DIN EN 14625 [9] vorbehandelte Luft sein. Die gereinigte und gefilterte Nullluft wird druckstabilisiert über mehrere Druckkessel sowie Trocknungs- und Reinigungseinheiten im UBA bereitgestellt (UBA-Nullluft) und kontinuierlich auf die relative Luftfeuchtigkeit, VOC-Rückstände und den Rest-Ozongehalt überwacht.

Die SRP verfügen über mehrere Temperatur- und Drucksensoren, die kontinuierlich die Messbedingungen in den Küvetten erfassen. Mit diesen Daten korrigiert die Steuerungssoftware der SRP automatisch die gemessene Ozonkonzentration hinsichtlich der gewählten Bezugsbedingungen nach (2) [8].

$$c_{\text{ref}} = \frac{101,325}{p} \cdot \frac{(T + 273,15)}{(T_{\text{ref}} + 273,15)} \cdot c_m \quad (2)$$

Mit:

c_{ref} = Massenkonzentration von Ozon bei der Bezugstemperatur (T_{ref}) und dem Bezugsdruck (101,325 kPa), in Mikrogramm je Kubikmeter

T = Probentemperatur der Absorptionsküvette, in Grad Celsius

P = Probendruck in der Absorptionsküvette, in Kilopascal

T_{ref} = Bezugstemperatur, in Grad Celsius bei der Probentemperatur (T) und dem Probendruck (P) in der Messküvette, in Mikrogramm je Kubikmeter

c_m = Massenkonzentration von Ozon bei der Probentemperatur (T) und dem Probendruck (P) in der Absorptionsküvette, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Die Umrechnung des Stoffmengenanteils in Massenkonzentration erfolgt über den Umrechnungsfaktor f (für Ozon $f = 0,5012$) gemäß

$$c_m \cdot f = c \quad (3)$$

mit:

c_m = Massenkonzentration

c = Stoffmengenanteil

f = Umrechnungsfaktor

Die SRP arbeiten in einem Messbereich von 0 bis 1 000 nmol/mol. Sie wurden für die Messung der bodennahen Ozonkonzentration konzipiert und optimiert. Aktuell existieren weltweit 69 SRP, die alle vom „National Institute for Standards and Technology“ (NIST) gebaut wurden. **Bild 2** zeigt die weltweite Verteilung der SRP. Zwei dieser Photometer stehen beim Umweltbundesamt in Langen, SRP-29, Bj. 2002 und SRP-19, Bj. 1996. (siehe **Bild 3**).

4.2 BIPM.QM-K1 – Protokoll

Die metrologische Rückführung und somit die internationale Vergleichbarkeit der Ozonmessungen sowie die Spezifizierung der Ozon-CMCs wird durch eine regelmäßige Vergleichsmessung mit dem SRP-27 des BIPM unterstützt. Hierzu hat das Hauptquartier des BIPM ein Protokoll entwickelt, das bei allen einzelnen Vergleichsmessungen im Rahmen des BIPM.QM-K1 angewandt wird.

Das Protokoll ist das Ergebnis einer Pilotstudie (CCQM-P28), die zwischen 2005 und 2006 unter Federführung des BIPM durchgeführt wurde. Insgesamt 23 internationale Institute mit unterschiedlichen Messsystemen beteiligten sich. Neben SRP in zum Teil laborspezifischen Konfigurationen waren andere Ozonmessgeräte verschiedener Hersteller (Thermo Environmental Instruments, Advanced Pollution Instrumentation, Dasibi und Environment SA) sowie ein Photometer Typ UMEG vertreten. Deutschland (das UBA) nahm mit SRP19 teil [12].

Die heutige Routine der Vergleichsmessung BIPM.QM-K1 sieht eine mindestens achtstündige Konditionierungs- und Stabilisierungszeit aller beteiligten Messsysteme vor. Nach der Aufwärmphase können Justierungen vorgenommen werden. Die zur Messung benötigte Nullluft sowie die Ozontestgase im Konzentrationsbereich von 0 bis 500 nmol/mol werden durch das BIPM zur Verfügung gestellt. Nach einer zweistündigen Konditionierungszeit mit 500 nmol/mol Ozon wird eine Messsequenz mit zwölf Stoffmengenanteilstufen gemessen: 0, 220, 80, 420, 120, 320, 30, 370, 170, 500, 270 und wieder 0 nmol/mol. Der Messwert jeder Stufe errechnet sich aus dem Mittelwert von zehn Einzelmessungen. Das BIPM und der Teilnehmer entscheiden gemeinsam, wann die Messung ausreichend stabil ist. Die Vergleichsmessung wird über einen Zeitraum von maximal drei Tagen durchgeführt [13].

4.3 Ergebnisse des SRP-29 in BIPM.QM-K1

Auch wenn Deutschland über zwei SRP verfügt, nimmt nur ein Messsystem (SRP-29) als nationales Normal an BIPM.QM-K1 teil und wird mit SRP-27 (des BIPM) verglichen. Die Vergleichsmessung erfolgt in der Regel in einem Intervall von maximal acht Jahren oder jeweils bei technischen Änderungen am Messsystem. In **Tabelle 2** sind die durchgeführten Vergleichsmessungen des SRP-29 aufgelistet. Dabei wurde der Vergleich gemäß dem Protokoll des BIPM.QM-K1 jeweils mit SRP-27 des BIPM-Hauptquartiers durchgeführt oder mit dem SRP-0 des NIST.

In den letzten 15 Jahren hat der Hersteller die Durchführung mehrerer technischer Upgrades empfohlen, die zu einer besseren Performance und einer geringeren Messunsicherheit führten. Das UBA hat diese Upgrades mit Unterstützung der PTB an beiden Geräten durchgeführt. Die Teilnahme an BIPM.QM-K1 erfolgte z. T. direkt im Anschluss durch Vergleich mit SRP-0 des NIST in Absprache mit dem BIPM. SRP-0 wird ebenfalls regelmäßig, aber in engeren Abständen mit SRP-27 verglichen und ist daher als Referenz äquivalent. Die Bewertungsgröße ist die Abweichung (Differenz) vom Referenzwert, der sogenannte Degree of Equivalence, bei einer Ozonkonzentration von 80 bzw. 420 nmol/mol. Der Degree of Equivalence des SRP-29 liegt zwischen - 0,27 und - 0,83 nmol/mol bei einem Ozonlevel von 420 nmol/mol (0,06–0,20 %) bzw. - 0,06–0,11 nmol/mol bei einem Ozonlevel



Bild 3. SRP-29 und SRP-19 beim Umweltbundesamt in Langen. Foto: UBA

Tabelle 2. Übersicht über die erfolgten Vergleichsmessungen des SRP #29. Die in den Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Bild 5 und 6.

Jahr	Referenz	Ort	
2007	SRP-0	UBA, Langen	Technisches Upgrade (1)
2012	SRP-27	BIPM, Paris	Regulärer Vergleich
2019	SRP-27	BIPM, Paris	Regulärer Vergleich
2023	SRP-0	UBA, Langen	Technisches Upgrade (5)

von 80 nmol/mol (0,08–0,14 %) [6]. Der Ergebnisbericht über die letzte Teilnahme 2023 liegt noch nicht vor.

Bild 4 gibt einen Überblick über die Ergebnisse des BIPM.QM-K1 seit dem Start im Jahr 2007. Aufgetragen ist die Abweichung der Teilnehmergeräte gegenüber dem SRP-27 des BIPM-Hauptquartiers in nmol/mol (Degree of Equivalence bei einem Ozonlevel von 420 nmol/mol). Die Ergebnisse des deutschen SRP-29 sind als Quadrate dargestellt.

4.4 Messunsicherheitsbudget

Zur Ermittlung des Unsicherheitsbudgets der deutschen SRP wird der direkte Ansatz des „Guide to the expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) [15] gewählt. Ein exemplarisches Unsicherheitsbudget ist in **Tabelle 3** aufgestellt.

Die optische Weglänge L_{opt} berechnet sich aus der Summe der Weglängen der Mess- und Referenzzelle.

In der internationalen Metrologie wird für die Vergleiche der nationalen Standards auf Basis der SRP der Unsicherheitsbeitrag des Absorptionsquerschnittes nicht berücksichtigt, da er lt. Konvention für alle SRP gleich ist [16]. Daraus errechnet sich dann eine „bereinigte“ Unsicherheit für SRP-29 von 1.26 nmol/mol bei einer Ozonkonzentration von 420 nmol/mol.

Die in Tabelle 1 aufgeführte Messunsicherheit im CMC-Eintrag des UBA (wie auch die für die anderen Teilnehmer des CIPM MRA) von 1.1 nmol/mol am unteren Messbereich bis 22.1 nmol/mol am oberen Messbereich ergibt sich unter Berücksichtigung des Abschneidens in BIPM.QM-K1 und stellt eine

Tabelle 3. Unsicherheitsbudget des SRP-29 (nach Einsetzen des Ozon-Stoffmengenanteils für x = 420 nmol/mol).

Komponente	Wert für SRP-29	Quelle	Verteilung	Standard Unsicherheit	Kombinierte Standard Unsicherheit	Unsicherheitsbeitrag in nmol/mol
Optische Weglänge, L_{opt}	$L_{Mess} = 89,470\text{ cm}$ $L_{Ref} = 89,467\text{ cm}$ $L_{opt} = 178,93\text{ cm}$	Messskala Variabilität Divergenz	Rechteck Rechteck Rechteck	0,0005 cm 0,003 cm 0,52 cm	0,52 cm	1,21
Druck, p	99,45 kPa	Drucksensor Druckdifferenz der Zellen	Rechteck Rechteck	0,027 kPa 0,017 kPa	0,034 kPa	0,14
Temperatur, T	295,45 K	Temperatur der Luftprobe Temperaturgradient	Rechteck Rechteck	0,01 K 0,058 K	0,06 K	0,10
Verhältnis der Intensitäten, D	1	Auflösung Wiederholbarkeit	Rechteck Dreieck	$8,0 \times 10^{-6}$ $1,1 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	0,28
^{a,b} Absorptionsquerschnitt, σ	$1,44 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\mu\text{g}^a$	Konvention		[16]	[16]	4,45 ^b
Stoffmengen-anteil Ozon, x	420 nmol/mol					4,6

^a Gem. ISO 13964 [8].
^b Unsicherheitsbeitrag in nmol/mol aus [13] für 420 nmol/mol Ozon.

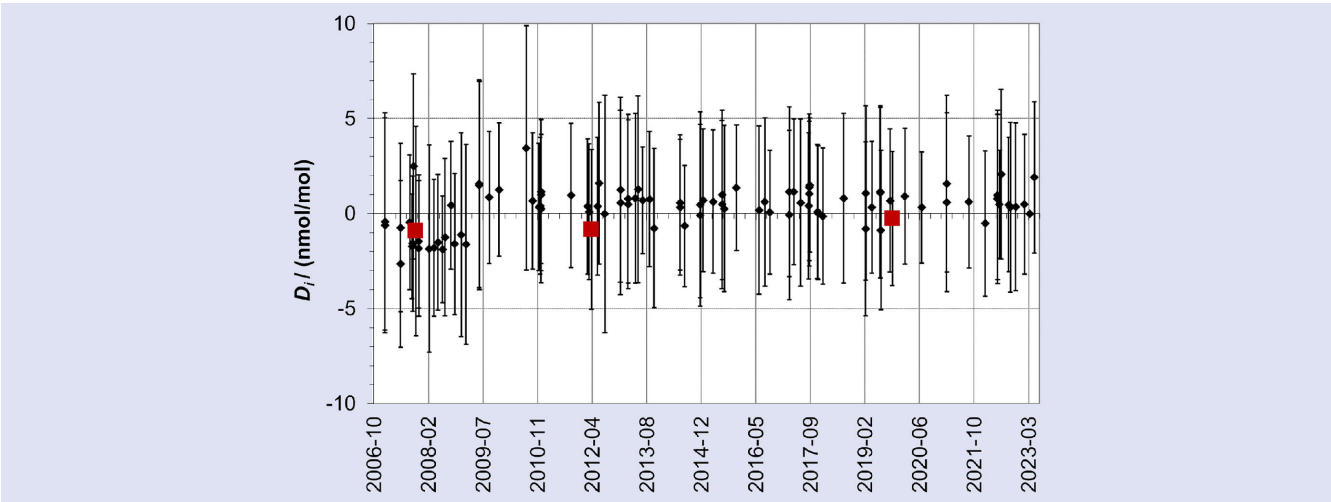


Bild 4. Ergebnisse der Teilnehmer in der KC BIPM.QM-K1 bei einem Ozon-Level von 420 nmol/mol in Luft [14]. Die Ergebnisse des UBA (SRP-29) sind als Quadrate dargestellt. Grafik: [14]

Messunsicherheit im Routinebetrieb dar, nicht die bestmöglich erreichbare.

4.5 Vergleichsmessung zwischen SRP-29 und SRP-19

Deutschland kann neben der Teilnahme am BIPM.QM-K1 und der Routineüberprüfung der physikalischen Parameter der SRP zusätzlich eine regelmäßige Vergleichsmessung zweier SRP durchführen. Für diese Vergleiche zwischen SRP-19 und SRP-29 liegen inzwischen Daten aus mehr als 20 Jahren vor.

Die Vergleichsmessung beider SRP erfolgt ebenfalls gemäß dem Protokoll des BIPM.QM-K1 [12]. Hierbei stellt SRP-29 mit dem internen Ozongenerator das Testgas über zwölf Konzentrationsstufen zwischen 0 und 900 nmol/mol zur Verfügung, das von beiden Systemen gemessen wird. Für die Auswertung werden

mittels Regressionsanalyse die Steigung (Slope) und der Achsenabschnitt (Intercept) nach (4) bestimmt.

$$x_{SRP29} = a_0 + a_1 x_{SRP19} \tag{4}$$

mit:

- a_0 = Achsenabschnitt (Intercept) mit dem Zielwert $a_{0,soll} = 0\text{ nmol/mol}$
- a_1 = Steigung (Slope) mit dem Zielwert $a_{1,soll} = 1$

In Bild 5 und Bild 6 sind die Ergebnisse von Slope und Intercept der Vergleichsmessungen zwischen SRP-29 und SRP-19 der letzten 20 Jahre dargestellt. Sie dienen als eine Art Qualitätskontrollkarte für die Systeme. Technische Änderungen und ihr Einfluss auf die Messergebnisse lassen sich nachvollziehen, wenn sie nicht sofort auf beide Geräte appliziert werden. Insgesamt liegen so-

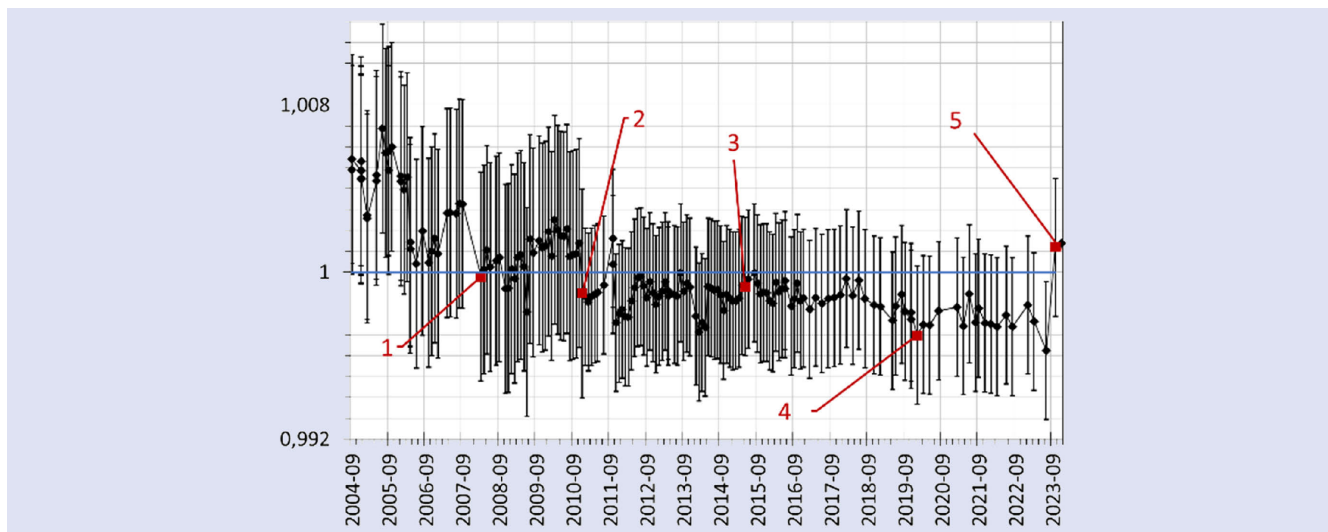


Bild 5. Qualitätsregelkarte Steigung (Slope) der linearen Regression von SRP-29 gegen SRP-19 mit dem Zielwert $a_1 = 1$ von 2004 bis 2023. 1 = Technisches Upgrade SRP-29; 2 = Upgrade SRP-19; 3 = Umbau Nullluftanlage; 4 = Technischer Umbau Generatorlampe SRP-29; 5 = Technisches Upgrade 2023 (beide SRP). Grafik: Autoren

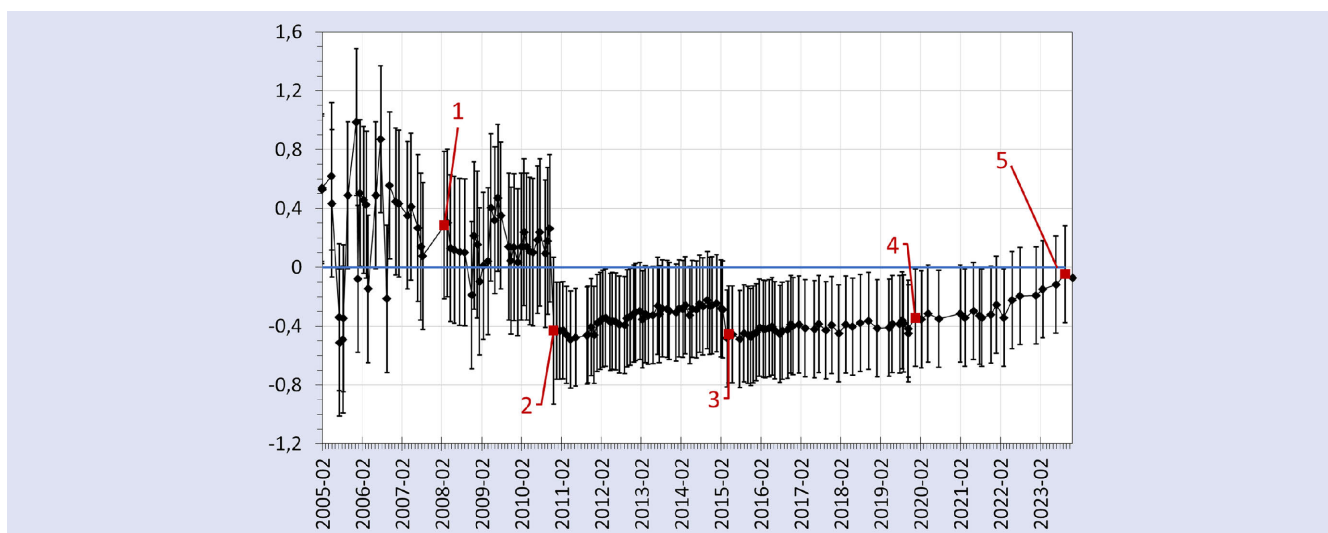


Bild 6. Qualitätsregelkarte Achsenabschnitt (Intercept) der linearen Regression von SRP-29 gegen SRP-19 mit dem Zielwert $a_0 = 0$ nmol/mol von 2004 bis 2023. 1 = Technisches Upgrade SRP-29; 2 = Upgrade SRP-19; 3 = Umbau Nullluftanlage; 4 = Technischer Umbau Generatorlampe SRP-29; 5 = Technisches Upgrade 2023 (beide SRP). Grafik: Autoren

wohl die Werte des Slope wie des Intercepts im Rahmen der jeweiligen Unsicherheiten in Übereinstimmung mit ihren Sollwerten von 1 bzw. 0. Trends lassen sich allerdings über die Jahre ablesen. So führte das technische Upgrade 2010 (in Bild 5 und 6 durch (1) gekennzeichnet) zu einer Verringerung der Streuung. Die SRP reagieren empfindlich auf Luftfeuchtigkeitsänderungen und den Sauerstoffgehalt in der Nullluft. Eine Optimierung der Nullluftversorgung erkennt man in Bild 5/6 an der Kennzeichnung (4). Zwischen 2010 und 2023 zeigt SRP-19 einen Offset von 0,5 nmol/mol, der jedoch durch das Upgrade 2023 behoben werden konnte (in Bild 5/6 als (5) gekennzeichnet). Für die Kalibrierung von Prüflingen wird das SRP-29 verwendet, da es sich seit Jahren als nationales Normal bewährt hat. Bereits jetzt deutet sich an, dass das 2023 durchgeführte Upgrade der SRP-Elektronik und die Einbindung zusätzlicher Druck- und Temperatursen-

soren in den SRP zu einer verbesserten Vergleichbarkeit der beiden Systeme geführt haben (in Bild 5/6 als (5) erkennbar).

5 Das UBA in Langen – Dienstleister für die staatlichen Messstellen und die Industrie

Während der Anteil der Ozonkalibrierungen für öffentliche Stellen über die Jahre nahezu konstant geblieben ist, kann insbesondere ab 2016 eine Zunahme der Kundenaufträge aus dem privatwirtschaftlichen Sektor beobachtet werden (siehe Bild 7). In geringem Umfang werden auch Kalibrieraufträge aus dem europäischen Ausland und aus dem Emissionsbereich bearbeitet. Letztere kommen überwiegend aus dem Sektor Luftfahrt. Das UBA dient auch hier als Ansprechpartner, da im Emissionsbereich kein vergleichbares nationales Normal für Ozon existiert.

Mit zunehmender Anzahl der Kalibrieraufträge steigt auch die Anzahl der Messsysteme, die die Qualitätskriterien nicht erfüllen. In diesen Fällen müssen die Kunden ihre Systeme überprüfen und nachbessern. In der Regel ist die Wiederholungsprüfung erfolgreich und ein Kalibrierzertifikat kann ausgestellt werden.

6 Ausblick

6.1 Die Anpassung des Absorptionsquerschnittes von Ozon bis 2025

Der in allen weltweit eingesetzten SRP verwendete Wert des Absorptionsquerschnittes von Ozon bei 253.7 nm Wellenlänge wurde 2019 neu berechnet. Als Basis dienten die experimentellen Bestimmungen internationaler Arbeitsgruppen in den letzten 50 Jahren. Die Studie, die zu dem bislang bekannten und international akzeptierten Koeffizienten geführt hat (Hearn.1961) [16], war ebenfalls Bestandteil der Neuberechnung. Dabei konnte nicht nur die relative Messunsicherheit des Absorptionsquerschnittes von 1,9 % auf 0,31 % verringert werden, sondern es wurde auch ein etwas niedriger Wert des Absorptionsquerschnittes (- 1,3 %) an sich ermittelt [17].

Deutschland und das UBA nehmen in Abstimmung mit dem BIPM am weltweiten Anpassungsprozess des Ozon-Absorptionsquerschnittes teil. Das Upgrade der SRP 2023 beinhaltet auch die Möglichkeit, ab einem Stichtag auf den neuen Ozon-Absorptionsquerschnittswert umzustellen. Wie überall sonst weltweit, ändern sich darum in Deutschland ab 01.01.2025 alle Ozonmessergebnisse um + 1,3 %. Diese Änderung führt zu einer Erhöhung der Ozonmesswerte. Aktuell liegen die Werte der Messstationen meistens unterhalb der geltenden Informations- und Alarmschwellen für Ozon. Durch die geringfügige Erhöhung der Messwerte wird zukünftig mit einer höheren Anzahl von Messstellen zu rechnen sein, an denen diese Schwellen überschritten werden. Die langfristige Einhaltung der geltenden Zielwerte für Ozon wird schwieriger. Weitere Informationen zu dieser Anpassung sind unter www.bipm.org/en/ozone zu finden.

6.2 Weitere Entwicklungen in der Gasmetrologie – optische Gasstandards der PTB

Wie in Abschnitt 1 gesagt, stellt die metrologische Rückführung von Ozon mittels eines Instrumentenstandards, des SRP, in der Gasmetrologie eine Besonderheit dar. Allerdings ist es nicht nur bei Ozon schwierig, einen präzisen und stabilen Gasstandard auf Basis eines gravimetrisch präparierten Referenzgasgemisches herzustellen, gerade im Bereich der für Umwelt- und Klimafragen relevanten Gasspezies wie NO und NO₂, H₂O oder HCl. Neben den präparativen Schwierigkeiten kommen in der Umwelt- und Klimaforschung häufig noch Herausforderungen auf Seiten des Messortes hinzu, der es oft nicht erlaubt, Referenzgasgemische in Druckgasflaschen vor Ort zu halten.

Die PTB hat vor dem Hintergrund der Erfahrungen mit dem Ozon-SRP eine Forschungsstrategie verfolgt, an deren Ende die Entwicklung eines sogenannten optischen Gasstandards (OGS) steht. Die ersten Arbeiten reichen bis zu Beginn der 2000er-Jahre zurück und haben sich, vergleichbar mit konventionellen Gasstandards, zunächst auf CO und CO₂ bezogen. Als instrumentelle Standards wurden Messsysteme entwickelt, die auf der „Tunable

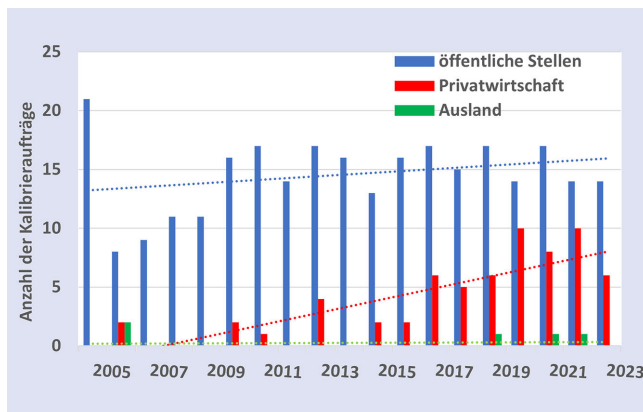


Bild 7. Entwicklung der Kundenaufträge für die Komponente Ozon.
Grafik: Autoren

Diode Laser Spectroscopy“ (TDLAS) basieren [18]. Die Entwicklung der OGS wurde dann auf Grundlage der 2009 publizierten TILSAM (Traceable Infrared Laser-Spectrometric Amount fraction Measurement)-Methode fortgesetzt [19] und zunehmend für die anwendungsrelevanten Gase H₂O und NO₂ umgesetzt [20].

Seit 2023 besitzt die PTB einen CMC-Eintrag für die Messung und Kalibrierung von HCl in verschiedenen Matrices, der auf einem optischen Gasstandard beruht [21]. Neben den CMC-Einträgen für Ozon ist der HCl-OGS der PTB der erste CMC-Eintrag für Gase in der KCDB, der auf einem Instrumentenstandard beruht.

Vor dem Hintergrund des Erfolges des Ozon-SRP und den Anforderungen in der Metrologie für Umwelt und Klima ist aber absehbar, dass zukünftig weitere OGS-basierte CMC-Einträge publiziert werden.

7 Fazit: UBA und PTB – zwei Partner für Klima- und Umweltmetrologie

Die Metrologie im Bereich Umwelt und Klima und insbesondere für Ozon ist von einer engen Zusammenarbeit zwischen UBA und PTB geprägt. Das UBA als DI und EU-Referenzlabor ist dabei das Bindeglied zwischen der PTB als nationalem Metrologieinstitut und den STIMES.

Die metrologische Rückführung von Ozonmesswerten in Deutschland ist international vergleichbar, was durch die erfolgreiche Teilnahme des UBA am jüngsten BIPM.QM-K1 Ringversuch einmal mehr manifestiert wird. International ist Deutschland über das UBA mit allen ozonmessenden Institutionen weltweit vergleichbar. In Deutschland funktioniert die metrologische Absicherung der Ozonmessungen nach einem Qualitätsmanagementsystem auf Basis zweier SRP, das sich bis auf die Ländermessnetze erstreckt.

Die fast zwanzig Jahre währenden Vergleichsmessungen der beiden deutschen SRP-19 (PTB) und SRP-29 (UBA) belegen eine Erfolgsgeschichte der Zusammenarbeit aller beteiligten Institutionen, inkl. der internationalen Partner BIPM und NIST, und demonstrieren die Rolle der metrologischen Rückführung auch für die Umwelt- und Klimamessungen.

Literatur

- [1] WHO, WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Bonn, Germany: WHO European Centre for Environment and Health, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>
- [2] Fabian, P.: „Atmosphäre und Umwelt“ Springer, 1989, 3. Auflage
- [3] Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rats vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa, Amtsblatt der Europäischen Union, L 152/1, DE 11.06.2008
- [4] Richtlinie (EU) 2015/1480 der Kommission vom 28. August 2015 zur Änderung bestimmter Anhänge der Richtlinien 2004/107/EG und 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates betreffend Referenzmethoden, Datenvalidierung und Standorte für Probenahme-stellen zur Bestimmung der Luftqualität, Amtsblatt der Europäischen Union, L 226/4, DE, 29.08.2015
- [5] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmenge – 39. BImSchV), vom 2. August 2010, BGBl. S 1065, zuletzt geändert durch Artikel 112 der Verordnung vom 19. Juni 2020, BGBl. I S. 1328
- [6] CIPM MRA: Keycomparison Database (KCDB), BIPM, <https://www.bipm.org/kcdb>, abgerufen am 21.12.2023
- [7] Pour, R. J.; Bass, A. M.; Norris, J. E.; Buckley, T. J.: NISTIR 6963 “Standard Reference Photometer for the Assay of Ozone in Calibration Atmospheres”; Feb. 2003
- [8] „DIN ISO 13964:1999–12, Luftbeschaffenheit – Bestimmung von Ozon in der Außenluft – UV-photometrisches Verfahren (ISO_13964:1998)“, Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/8144750
- [9] „DIN EN 14625:2012–12, Außenluft – Messverfahren zur Bestimmung der Konzentration von Ozon mit Ultraviolett-Photometrie; Deutsche Fassung EN_14625:2012“, Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/1852619./dir/2008/50/2015–09–18/eng
- [10] Metrologia 43 (2006) 441-450; “A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer”; Sep. 2006
- [11] Peter Trask, NIST, private Kommunikation, Januar 2024
- [12] CCQM-P28 Report, International Comparison CCQM-P28, Ozon at ambient level (Pilot study), 07.03.2006, BIPM
- [13] Protocol for the Key Comparison BIPM.QM-K1, Ozon at ambient level, BIPM, 10. Januar 2007, <https://www.bipm.org/en/gas-metrology/ozone/bipm.qm-k1>, abgerufen am 21.12.2023
- [14] Joele Viallon, BIPM, private Kommunikation, November 2023
- [15] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, BIPM, September 2008
- [16] Hearn, A. G.: The Absorption of Ozone in the Ultra-violet and Visible Regions of the Spectrum. Proc. Phys. Soc. Bd. 78 (1961) Nr. 5, S. 923-40
- [17] Hodges, J. T. u. a.: „Recommendation of a consensus value of the ozone absorption cross-section at 253.65 nm based on a literature review“, Metrologia, Bd. 56, Nr. 3, S. 034001, Apr. 2019, doi: 10.1088/1681-7575/ab0bdd
- [18] Werhahn, O.; Koelliker Delgado, J.; Schiel, D.: „Kalibrationsfreie Bestimmung von Stoffmengenanteilen – Potenziale für Quantenkaskadenlaser in der Gasanalytik (Calibration-free Determination of Amount of Substance Fractions – Potentials for Quantum Cascade Lasers in Gas Analysis)“ tm – Technisches Messen, vol. 72, no. 6, 2005, pp. 396–405. <https://doi.org/10.1524/teme.72.6.396.65638>
- [19] Werhahn, O.; Petersen, J.C. (eds.): “Traceable Infrared Laser Spectrometric Amount fraction Measurement”, TILSAM protocol V1, available from: https://www.euramet.org/Media/docs/projects/934_METCHEM_Interim_Report.pdf
- [20] Werhahn, O.; Petersen, J.C.; Nwaboh, J. et al.: The TILSAM method adapted into Optical Gas Standards – complementing gaseous reference materials. Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), 2021. DOI: <https://doi.org/10.7795/EMPIR.16ENG05.CA.20211013>
- [21] Hydrogen Chloride CMC-ID EURAMET-QM-DE-000000IY-1, <https://si-digital-framework.org/kcdb-cmc/EURAMET-QM-DE-000000IY-1>



Wilma Travnicek, M. Sc.

Foto: W. Travnicek



Dr. Olav Werhahn,

Foto: PTB

Dr. Holger Gerwig,

Caroline Meyer, B. Ed.,
Umweltbundesamt, Langen.

Jantje Lina Kalin, M. Sc.,

Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Braunschweig.

Untersuchung von sekundären Aerosolen direkt an der Emissionsquelle



Der Dekati® Oxidation Flow Reactor, DOFR™, ist eine einzigartige Komplettlösung, die Probenaufbereitung und einen Oxidationsflussreaktor für Studien zur Bildung sekundärer Aerosole (SA) kombiniert. Die Bildung von Sekundäraerosolen kann in der Atmosphäre mehrere Tage dauern, und der Zweck des Oxidationsflussreaktors besteht darin, diese Prozesse zu beschleunigen. Im Dekati® DOFR™ schafft UVC-Strahlung zusammen mit Wassermolekülen und Ozon in der Probe hochgradig oxidative Bedingungen innerhalb des Reaktors, und die Zeitskala wird von Tagen auf weniger als eine Minute reduziert.

Verschiedene Partikelmessgeräte können angeschlossen werden.



Ihr Partner für
Umweltmesstechnik

www.envilyse.de | info@envilyse.de | Krupstr. 82-100 | 45145 Essen



VDI-Ehrenzeichen für Ragnar Warnecke

Im Rahmen der Vorstandsversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure e.V. (VDI), die am 14. Dezember 2023 in Düsseldorf stattfand, wurde Dr.-Ing. Ragnar Warnecke mit dem VDI-Ehrenzeichen ausgezeichnet. Der Geehrte, der sich bereits in seiner Diplomarbeit mit der Pyrolyse von Abfällen beschäftigte, leitet seit 2003 das Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt. Ragnar Warnecke ist seit 2005 für die VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) sehr engagiert ehrenamtlich tätig und war von 2009 bis 2013 stellvertretender Vorsitzender. Den KRdL-Vorsitz hatte er von 2014 bis 2019 inne. Daneben war er langjähriger Vorsitzender des KRdL-Fachbereichs Umweltschutztechnik und leitet für das VDI-Wissensforum zahlreiche Tagungen. Seit 2005 sitzt er zusätzlich dem Richtlinienausschuss VDI 3459 „Terminologie in der Energie- und Abfallwirtschaft“ vor und ist in zahlreichen weiteren Richtlinienengremien aktiv. Seit Beginn des Jahres 2023 vertritt er den VDI im Präsidium des DIN. Darüber hinaus war und ist er in zahlreichen weiteren Gremien außerhalb des VDI sehr aktiv. Hervorzuheben sind an dieser Stelle sein jeweiliger Vorsitz bei der Arbeitsgemeinschaft der Betreiber thermischer Abfallbehandlungsanlagen in Bayern e.V. (ATAB) und bei der Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e.V. (ITAD).

Ragnar Warnecke erhält das Ehrenzeichen des VDI für sein herausragendes Wirken im Fachgebiet der thermischen Abfallbehandlung in Deutschland, wie der VDI-Präsident Prof. Dr.-Ing. Lutz Eckstein in seiner Laudatio besonderes hervorhob. Mit seiner wissenschaftlichen Arbeit schuf er ein grundlegendes Verständnis für Feuerungstechnik und Chlorkorrosion. Er hat dieses Fachgebiet entscheidend geprägt und in die Standardisierungsarbeit der KRdL einbezogen. Das Ehrenzeichen wurde 1931 anlässlich des 75-jährigen Bestehens des VDI zur Würdigung be-



v.l.n.r.: Adrian Willig, Dr.-Ing. Ragnar Warnecke, Prof. Dr.-Ing. Lutz Eckstein
Foto: Dr.-Ing. Christoph Sager

sonderer Ingenieurleistungen sowohl auf fachlichem Gebiet als auch im Rahmen der internationalen technisch-wissenschaftlichen Gemeinschaftsarbeit gestiftet. In der Liste der Geehrten finden sich große Namen aus dem In- und Ausland, die heute zur Geschichte der Technik und der Geschichte des VDI gehören, so z. B. Robert Bosch, Claude Dornier und Axel Fredrik Enström. Aber auch viele namhafte Ingenieurinnen und Ingenieure, die heute noch aktiv sind und die technische Entwicklung für die Zukunft vorantreiben.

Nach dem KRdL-Gründungsvorsitzenden Heinrich Lent ist Ragnar Warnecke der zweite KRdL-Vorsitzende, der mit dieser besonderen Ehrung ausgezeichnet wird.

Dr.-Ing. Christoph Sager, VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft – Normenausschuss

VDI-Expertenforum „Emissionshandel 2023“ – Europäisches Emissionshandelssystem wird ausgeweitet

In den zurückliegenden Handelsperioden hat das europäische Emissionshandelssystem (EU-ETS 1) unter Beweis gestellt, wie wichtig sein Beitrag zur Senkung der Treibhausgasemissionen aus der Energiewirtschaft und den energieintensiven Industrien ist. Das EU-ETS 1 ist ein wesentlicher Baustein für die notwendige Transformation der Industrie hin zur angestrebten Klimaneutralität. Ab dem Jahr 2027 wird dieses europäische Handelssystem in Form des EU-ETS 2 zusätzlich auf den Gebäude- und den Verkehrssektor ausgeweitet, um die ambitionierten Klimaschutzziele erreichen zu können. Mit dem Brennstoffemissionshandelsgesetz (BEHG) verfügt Deutschland bereits seit 2021 über ein nationales Emissionshandelssystem (nEHS) für den Gebäude- und Verkehrssektor. Nun gilt es regierungsseitig, das nEHS in der Übergangszeit zwischen

2024 und 2026 möglichst reibungslos in das EU-ETS 2 zu überführen.

Vor diesem Hintergrund nutzten Fachleute und Interessierte aus Industrie und Behörden sowie zuständige Beratungs- und Prüfstellen am 12. Oktober 2023 in Düsseldorf die Möglichkeit zum Erfahrungsaustausch beim VDI-Expertenforum. Hier informierten sie sich über konkrete und aktuell anstehende Umsetzungsaspekte des Emissionshandelssystems. Die Veranstaltungsreihe „VDI-Expertenforum Emissionshandel“ unter bewährter Leitung von Dr. Roland Geres, Fa. FutureCamp Holding, blickt auf eine langjährige Tradition zurück. Bereits seit dem Jahr 2004 trägt dieses Format dazu bei, den Erfahrungsaustausch zwischen den Stakeholdern zu fördern.

Dipl.-Ing. Peter Plegnière, VDI/DIN Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss

Exploratory measurements of ambient air quality in a residential area applying a diffusion charge based UFP monitor

P. Bächler, F. Weis, S. Kohler, A. Dittler

ABSTRACT In the context of the revision of the EU Ambient Air Quality Directive (2008/50/EC), measurement of ultrafine particles (UFP) in ambient air is proposed and discussed. To investigate the local ambient UFP concentration (immersion), exploratory measurements of air pollution with UFPs were performed over several months in a residential area. The measurement device is based on charge detection of the measurement aerosol (AQ Guard Smart 2000 of the manufacturer Palas®). The background particle concentrations are within the typical background level for rural residential areas (3,000 to 5,000 cm⁻³). Increased UFP concentration levels were predominantly measured during the evening and the night. On 53 days of the total measurement duration of 101 days increased particle concentrations above the background level (at least 6,000 cm⁻³) regarding the 15-minute average values were measured for at least one hour during the evening and night (16:00 to 0:00). The main source of the increased particle concentration is the operation of woodstoves in the neighbourhood of the measuring location. This air pollution in the evening hours is not reflected in the context of daily or monthly averages. Other pollution sources (barbecue, new-years fireworks, traffic – different measurement location) were also identified and differences of the mean particle diameter of the ambient aerosol with regards to the background level (80 nm) could be determined. The device is suitable for UFP measurements and offers a lower detectable size-range compared to conventional scattered-light based optical particle counters.

Orientierende Messungen der Luftqualität in einem Wohngebiet mit einem auf Diffusionsaufladung basierten UFP-Monitor

ZUSAMMENFASSUNG Im Rahmen der Überarbeitung der EU-Verordnung über Luftqualität und saubere Luft für Europa (2008/50/EG) wird die Messung ultrafeiner Partikeln (UFP) in der Umgebungsluft vorgeschlagen und diskutiert. Um die lokale UFP-Partikelimmersion zu untersuchen, wurden orientierende Messungen der Belastung der Atemluft mit UFP in einem Wohngebiet über mehrere Monate durchgeführt. Das verwendete Messgerät basiert auf der Ladungsmessung des Messaerosols (AQ Guard Smart 2000 der Fa. Palas®). Die Hintergrundpartikelkonzentration liegt in einem typischen Bereich für ländliche Regionen und den städtischen Hintergrund (3 000 bis 5 000 cm⁻³). Erhöhte UFP-Konzentrationsniveaus treten vermehrt in den Abendstunden und der Nacht auf. An 53 von 101 Tagen des Gesamtmesszeitraums wurde eine erhöhte Anzahlkonzentration oberhalb des Hintergrunds (mindestens 6 000 cm⁻³) in Bezug auf 15-Minuten-Mittelwerte für eine Dauer von mindestens einer Stunde im Verlauf des Abends (16:00 bis 00:00 Uhr) gemessen. Als Quelle der gemessenen Partikelimmersion konnte das Abgas von Holzöfen in der Nachbarschaft identifiziert werden. Diese Belastung der Atemluft mit UFP spiegelt sich nicht im Rahmen der Tages- und Monatsmittelwerte wider. Andere Emissionsquellen (Grillen, Feuerwerk, Verkehr – andere Messposition) konnten ebenfalls identifiziert und Unterschiede zum mittleren Partikeldurchmesser im Vergleich zum typischen Durchmesser des Hintergrundniveaus (80 nm) bestimmt werden. Das Messgerät ist geeignet für die UFP-Messung und bietet eine niedrigere untere Messgrenze des Partikeldurchmessers im Vergleich zu herkömmlichen streulicht-basierten optischen Partikelzählern.

1 Introduction

The relevance of ultrafine particles (UFP) regarding human health is undisputed and has been subject in countless medical studies. Exposure to high fine dust concentrations and air pollution increases the risk of cardiovascular and other diseases [1, 2].

Here, ultrafine particles are considered to be particularly dangerous due to their ability to penetrate deep into the lungs upon inhalation and even enter the blood stream. Limits and obligatory measurements from official sites regarding ambient concentrations of ultrafine particulate matter (e.g. particle sizes < 100 nm) are not subject to current legislative restrictions. Within the scope of the revision of the EU Ambient Air Quality Directive (Direct-

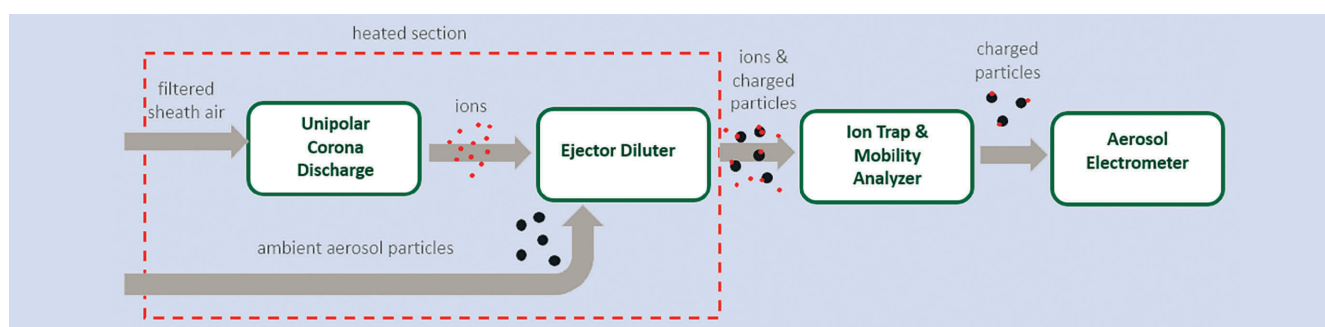
ve 2008/50/EC), the measurement of UFP concentrations in ambient air is proposed and discussed in the context of „new pollutants“.

Currently, only mass based particulate matter (PM) concentrations of certain particle fractions in ambient air are restricted by law and consequently have to be monitored at government-official stations [3]. Different limits for the PM₁₀ and the PM_{2.5} fractions exist according to **Table 1**.

Though a classification of particle size is considered by the current limits, the gravimetric mass-based particle concentration may still underrepresent smaller (and particularly hazardous) ultrafine particles that do not contribute greatly to PM mass concentrations [5]. In some applications, number-based emission

Table 1. Limits for the PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations according to German legislature and the WHO [3, 4].

Size fraction	Type of limit / recommendation	39. BImSchV	WHO recommendation
PM _{2.5}	Yearly average	25 µg/m ³	5 µg/m ³
	Daily average	Not considered	15 µg/m ³ (approx. 3–4 exceedance days/year)
PM ₁₀	Yearly average	40 µg/m ³	15 µg/m ³
	Daily average	50 µg/m ³ (limit may not be exceeded on more than 35 days/year)	45 µg/m ³ (approx. 3–4 exceedance days/year)

**Figure 1.** Schematic diagram of the measurement device. Source: authors

monitoring is implemented already (e.g. engine exhaust [6]) due to the technical relevance and particle sizes of the corresponding particles. Nonetheless, long-term measurements of ultrafine particles in ambient air (particle immission) are only rarely performed outside of some examples like the “German Ultrafine Aerosol Network” [7].

The behavior of nanoparticles may be diffuse and local concentrations may vary depending on the prevalence of aerosol sources and meteorological conditions, so that spatial measurements outside of corresponding measurement stations also have their merit and demonstrate local pollutant exposure and concentration dynamics of individual areas [8, 9]. UFP measurements close to airports show peak concentrations highly above typical background concentration levels because of air transport [10, 11]. Other prominent sources for UFP include traffic (brake dust and engine exhaust) [12, 13], industrial (combustion) processes or domestic heating applying wood stoves [5, 14, 15].

The metrological expenditure regarding UFP measurement is high, as e.g. aerosol neutralization of conventional scanning mobility particle sizers (SMPS) may require radioactive radiation and increased effort regarding operation, maintenance and safety of the measurement devices. Thus, SMPS systems cannot be used for each application and other measurement devices are necessary to safely measure e.g. in a domestic environment.

This study presents exploratory data from ambient particle concentration measurements (including UFP) obtained via a novel UFP monitor from the manufacturer Palas®. The measurement principle is based upon diffusion charging. The goal of the study is to raise awareness for air pollution dynamics in rural areas and demonstrate the merit of local air quality measurements outside of government-official measurement stations.

2 Materials and Methods

2.1 Measurement device AQ Guard Smart 2000

The operation principle of the ultrafine particle size and concentration monitor AQ Guard Smart 2000 (Palas®) is based on unipolar diffusion charging of the aerosol and subsequent measurement of the electrical current. Similar measurement devices are in use for the measurement of engine exhaust [16, 17]. A schematic diagram of the measurement device is shown in **Figure 1**. HEPA and activated carbon filtered sheath air is charged in a unipolar corona discharger. This ion-loaded sheath air is then mixed with the aerosol in an ejector-based diluter at a fixed ratio and the aerosol is therefore charged by coagulation. Both sections and the air flows are preheated to avoid any humidity effects. To remove non-coagulated ions an ion trap is used before the electrical measurement in an aerosol electrometer (faraday cup). The measured current is converted to a number concentration based on the known charge distribution and flow rate. Additionally, a mobility analyzer is used upstream of the aerosol electrometer to gain size information about the aerosol. If a certain voltage is applied in the mobility analyzer, only particles larger than a certain electrical mobility reach the detector. Smaller particles are removed. This mobility analyzer is operated dynamically to measure different sizes.

2.1.1 Calibration of the measurement device

Prior to the campaign the AQ Guard Smart 2000 was compared against a condensation particle counter (ENVI-CPC 100, Palas® GmbH) with a low detection limit of 10 nm, corresponding to CEN/TS 16976. For comparison, both instruments were placed next to each other in a test chamber, which was then

filled with sodium chloride aerosol for concentrations up to $15,000 \text{ cm}^{-3}$. Both instruments showed good correlation within the expected uncertainties and therefore no further adjustments regarding measurement data and calibration were performed. Compared to typical condensation particle counters, the AQ Guard Smart 2000 and diffusion-charged based instruments in general show higher signal noise and uncertainty at lower concentrations ($< 3,000 \text{ cm}^{-3}$) [18], as electrical currents at the detector of only a few femtoampere occur. However, for the scope of this campaign and the evaluation of ultrafine particle concentration hot spots in ambient air (immission), this is not crucial as concentrations above the common background level are of interest and exceed concentrations affected by significant signal noise.

2.2 Measurement locations

The measurements were performed in two dedicated locations (**Figure 3**). The main measurement location for this study was the residential area Stutensee, a rural German town close to the city of Karlsruhe with approximately 25000 inhabitants split among several districts. The focus of this study was the measurement of characteristic ambient air particle concentration (immission) patterns of the residential area and the evaluation of the detected concentrations. As a comparison of the qualitative particle concentration behavior, additional measurements were performed at a traffic crossroad.

Two measurement devices (AQ Guard Smart 2000 and Fidas® Smart 100) were installed on the balcony of a single-family home in order to measure the local particle concentrations. Figure 3 shows the measurement setup and the measurement location.

There is no government-official measurement station nearby to monitor air quality. The closest government-official measurement stations are located in the city of Karlsruhe (e.g. Karlsruhe North-West; Karlsruhe Reinhold Frank Straße, etc.). Therefore, the local measurement serves as a local, unofficial extension of government-official measurements, where ultrafine particles are not monitored (gravimetric PM measurements only). Measurements were performed continuously for several months (ranging from the end of December 2022 to the end of August 2023) and the data was accessed through the platform MyAtmosphere® (www.my-atmosphere.cloud) from the manufacturer Palas®. The focus of

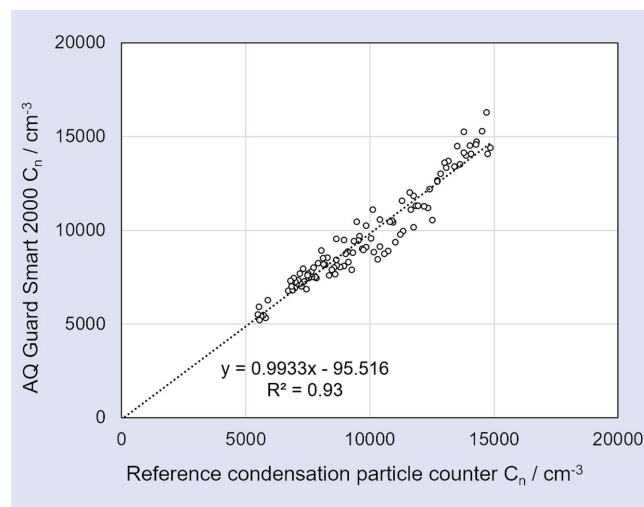


Figure 2. Particle concentrations detected by the AQ Guard Smart 2000 compared to a reference CPC applying a sodium chloride aerosol. Source: authors

this study is the heating period in winter, whereby measurement data from 12/22/2023 to 03/31/2023 is available.

3 Measurement results

3.1 Exploratory measurements of the local particle concentration behavior

Ambient particle concentrations are subject to daily fluctuations and may depend on meteorological conditions, as well as the prevalence of (local) emission sources (e.g. industry or traffic) [5, 9]. During the measurements, two distinct characteristic patterns of qualitative concentration behavior could be identified as shown in **Figure 4** through exemplary data of 24 hours of measurements.

One characteristic pattern was the measurement of an overall ambient particle number concentration of (mostly) below $5,000 \text{ cm}^{-3}$. This background level is typical for rural areas (approx. $3,000 \text{ cm}^{-3}$) and city background levels (approx. $5,000 \text{ cm}^{-3}$) [7]. While there are moderate fluctuations during the daytime, the overall particle concentration level does not increase significantly above these limits.

The most common deviation from the background particle concentration level (and thus the second pattern) consists of the

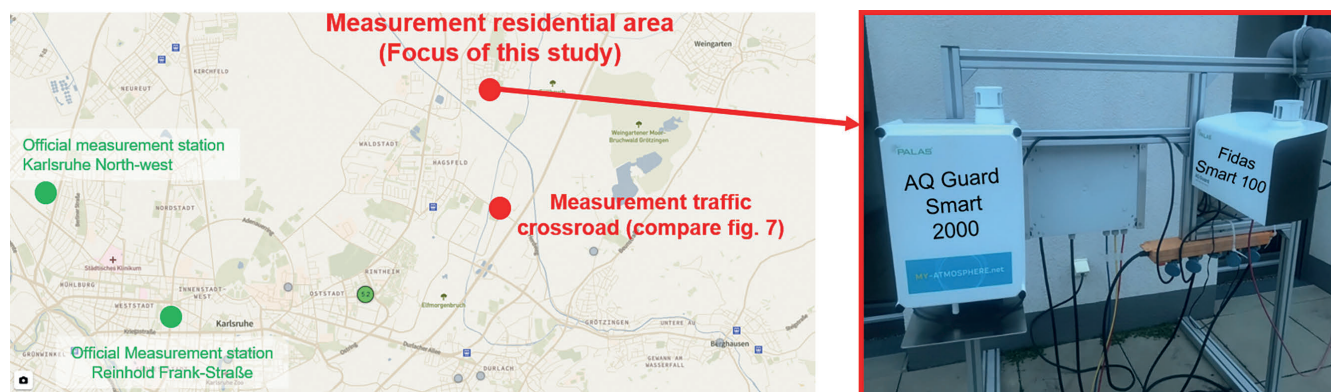


Figure 3. Map displaying measurement location taken from MyAtmosphere® (www.my-atmosphere.cloud) and photograph of the measurement setup (official measurement stations not relevant for this study). Source: authors

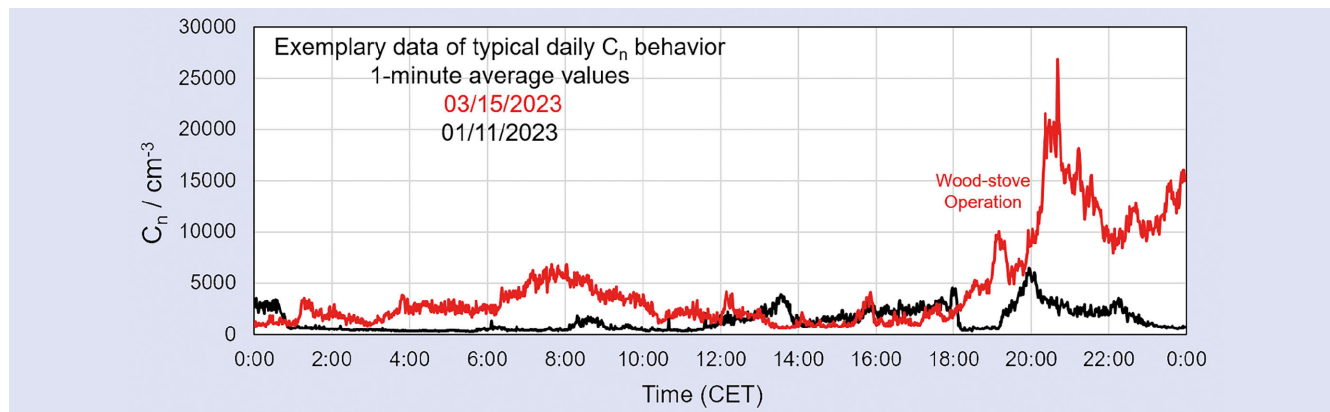


Figure 4. Characteristic particle concentration behavior at a moderate particle concentration level (black – 01/11/2023 data) and at increased concentration levels in the evening hours (red – 03/15/2023 data). *Source: authors*

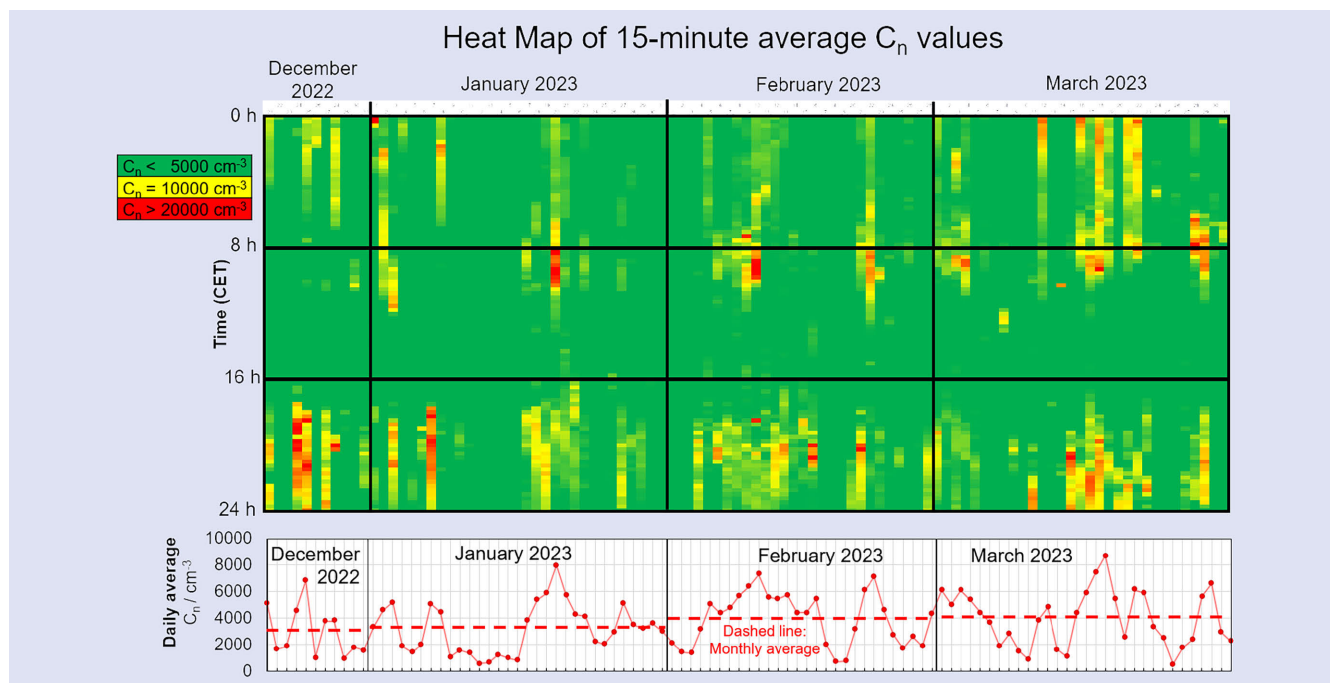


Figure 5. Heat map of ambient particle concentrations during the measurement period. *Source: authors*

detection of increased particle concentrations during the evening hours. As shown in Figure 4, starting at approximately 19:30, the ambient particle concentration increases strongly up to peak particle number concentrations of approx. 20,000 to 25,000 cm^{-3} . The particle concentration decreases over the course of the night and subsequent morning hours. The source of the high concentration increase is the exhaust gas of wood stoves in the vicinity of the measuring station, which is a typical source for air pollution [14]. Note that wood-stoves and their particle emission are indeed regulated according to the 1. BImSchV in Germany, however only gravimetric concentrations are taken into account, whereby nanoparticle emissions do not contribute significantly to mass-based limits. In the overwhelming majority of cases, no dedicated gas-cleaning technology (e.g. filtration, electrostatic precipitation) is applied [19].

While Figure 4 offered only an individual example of increased concentrations from wood-stove exhaust gases, the characteristic pattern can be observed during many days from the

measurement period as shown in Figure 5, where 15-minute average particle number concentration values are displayed in a heat map.

Concentrations close to or below the typical ambient concentration value of 5,000 cm^{-3} are displayed in green. During the midday period between 8:00 and 16:00, concentrations above this level occur only very rarely. Higher particle concentrations are displayed in yellow (10,000 cm^{-3}) ranging into orange and red (above 20,000 cm^{-3}). Most events of average particle concentrations significantly exceeding the background level occur during the evening hours ranging between 16:00 and 00:00. On 53 of 101 days in the measurement period, increased number concentrations above the background level (15-minute averages above 6,000 cm^{-3} for at least 1 hour time duration between 16:00 and 00:00) were detected during the evening hours, their source being exhaust gas from wood-stove combustion. Considering the entire 24-hour period of a measurement day regarding the selected criterion, increased concen-

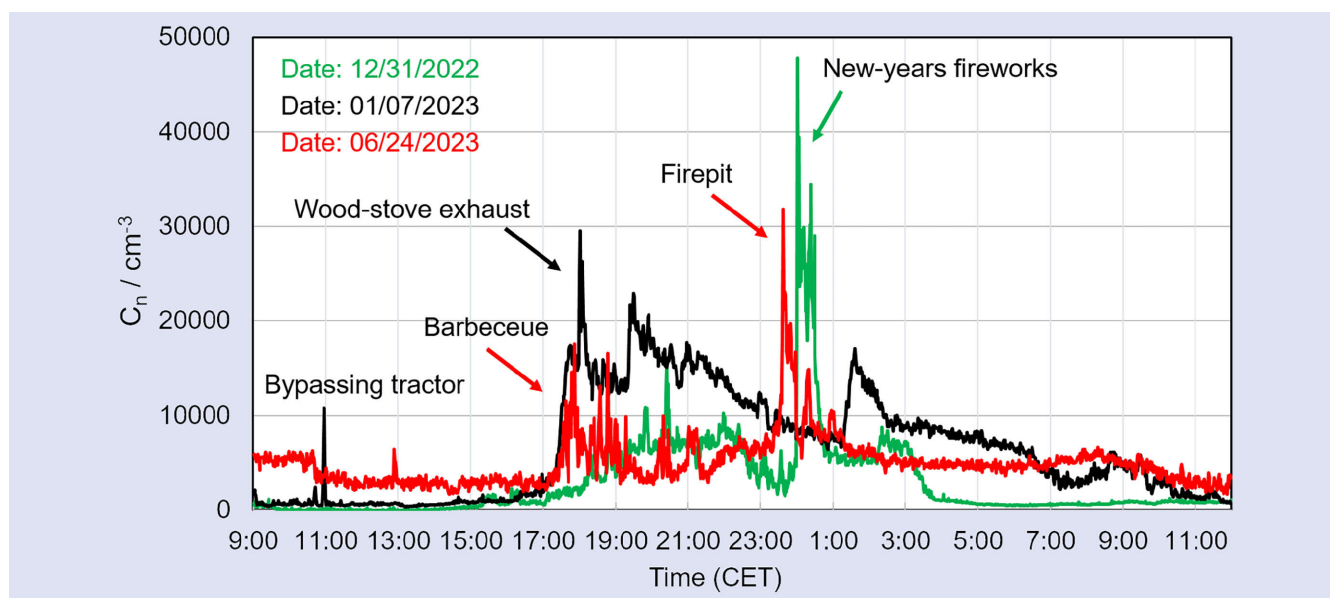


Figure 6. Comparison of different air pollution sources in the residential neighborhood. *Source: authors*

trations above the background were detected for at least one hour on 67 out of 101 days. The morning hours are also frequently characterized by an increased concentration level (e.g. Figure 4 slight increase around 08:00), albeit on fewer occasions and with way lower concentration levels compared to the frequent strong increase in the evening due to heating with wood-stoves.

While the increased particle concentrations occur over a significant time period (15-minute averages in the heat map) their impact on the daily or monthly average concentrations is comparably low. On 31 of 101 days of measurement, the daily average concentration exceeds $5,000 \text{ cm}^{-3}$. Only 12 of 101 days of measurement had average daily concentrations above 6000 cm^{-3} which is still reasonably low. Regarding the monthly average, the outliers vanish completely and monthly average concentrations between $3,000$ and $4,000 \text{ cm}^{-3}$ can be determined for the measurement period. Similar observations were made in a previous study by Thieringer and Szabadi-Fuchs et al., where short-term $\text{PM}_{2.5}$ concentration peaks had no impact on the average concentrations, despite being a considerable increase and having an impact on momentary air quality [15].

The daily and monthly averages could be seen as proof for overall acceptable air quality, the frequent exposure to higher ambient concentrations during the evening hours may still impact daily life indoor and outdoors (e.g. ventilation behavior, danger to high-risk groups, etc.). Summarizing, the duration of pollution and its intensity as well as the frequency of occurrence could be quantified according to the measurements.

3.2 Exemplary data regarding several sources of air pollution

Increased particle number concentrations were commonly detected during the evening hours within the heating period and the source were identified as wood-stove exhaust gas (visual indication – e.g. chimneys and smell). Of course, other sources also impact the residential air pollution. Further examples are displayed in **Figure 6**, where ambient UFP (immission) concentrations re-

sulting from the new-years fireworks, a summer barbecue, fire pits, a bypassing tractor are compared.

In case of the data obtained on 12/31/2022 (green curve), at around 18:00 the baseline background concentration increases. At the beginning of the fireworks at 00:00 the ambient particle concentration increases sharply for roughly an hour before declining to the background level. Peak concentrations larger than $45,000 \text{ cm}^{-3}$ are exceeded and also impact the 15-minute average shown in figure 5. The data obtained on 01/07/2023 shows another example typical for wood-stove operation in the evening hours similar to figure 4. At approx. 17:30 the particle number concentration increases way above the background level up to $15,000$ to $20,000 \text{ cm}^{-3}$. At about 19:30 the concentration increases again, what indicates stoking the fire with additional wood before declining over the course of the night. Other emission sources can also be qualitatively identified (e.g. bypassing tractor at 11:00), but the effect is very small and only results in a short peak compared to the continuous wood combustion in residential homes.

The red curve obtained on 06/24/2023 (and thus not in the heating period) also shows an increase above the background concentration at 18:00 when a barbecue is taking place, and a peak concentration larger than $30,000 \text{ cm}^{-3}$ when a fire pit is lit later in the night. Compared to the wood-stove exhaust the concentrations caused by the barbecue are lower (however note that meteorological conditions – e.g. wind velocity and direction – may impact the results and measurement conditions at the inlet of the measurement device and are not considered in this study).

In addition to absolute concentrations, the AQ Guard Smart 2000 measurement device also offers information of particle size. In the context of the examples shown in Figure 6, the mean particle diameter given by the AQ Guard Smart 2000 is shown in **Figure 7**.

The images show a mean particle diameter of the background particle concentration of about 80 to 100 nm. This range corresponds well to size distributions found in a variety of other cities reported by Trechera et al. [20]. The detected concentration increases due to the various sources lead to a shift of the mean par-

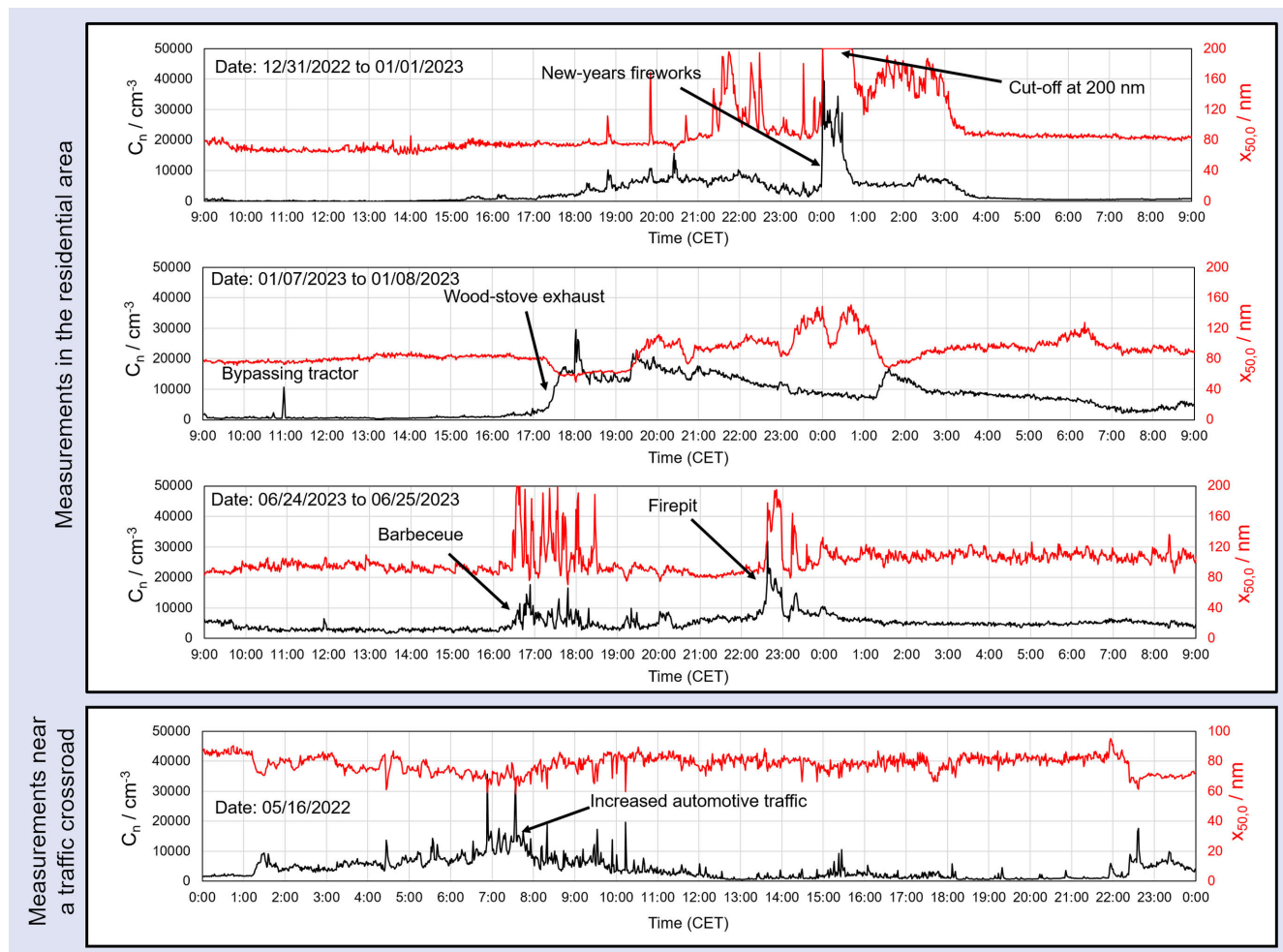


Figure 7. Comparison of different air pollution sources in the residential area and near a traffic crossroad (compare Figure 3) regarding the mean particle diameter $x_{50,0}$. Source: authors

particle diameter. Depending on the combustion conditions, different particle size distributions may be prevalent in the exhaust aerosol [21]. The wood-stove exhausts starting at around 17:30 first cause the mean particle diameter to decrease down to approx. 60 nm, indicating finer particles from the combustion. From investigations regarding the particle emission from wood firing sites, the base case of regular wood-stove operation showed a size distribution between 30 and 100 nm according to Fachinger. Particles in the range of 200 nm are predominantly generated when using dried or small pellets or in case of overload (flaming and warm start phase of the combustion). Smoldering leads to increased generation of particles below 50 nm [21]. The new-years fireworks cause an abrupt increase in $x_{50,0}$ up to the maximum size output of 200 nm due to the emittance of coarser particles through the explosion of fireworks. The barbecue and fire pit show similar trends regarding the emission of coarser particles and the subsequent increased mean particle diameter. Particle growth can also play a role so that the particle diameter increases with time and may vary from the initial generation (e.g. from 117 nm after the combustion up to 200 nm or larger as reported by Jänhall et al. [22]). Therefore, the particle diameters measured by the Smart AQ 2000 in the residential area are in agreement with literature studies and can be related to their corresponding sources. [23]

Finally, exemplary measurements at a traffic crossroad in an industrial park (compare measurement location 2 in Figure 3) show increased concentrations during the early morning hours starting at 03:00. The maximum concentration is reached at around 07:00 in the morning, what coincides with increased traffic from transporters leaving a nearby logistics center. The mean particle diameter decreases from the typical diameter for the background level of 80 nm down to approx. 70 nm due to increased emission of exhaust gases from the exhaust gases of the transporters into the environment. Further information on the transporters the corresponding exhaust gas treatment is unknown.

Summarizing, UFP measurements applying the AQ Guard Smart 2000 helped identify different sources of air pollution according to characteristic patterns dependent on the source. Plausible relations were identified from the measurement devices output of the mean particle diameter for the corresponding sources.

3.3 Limitations of scattered-light based measurements compared to UFP measurements applying the AQ Guard Smart 2000

In addition to the UFP measurements, a Palas® Fidas Smart 100 was operated simultaneously as shown in Figure 2. The Fidas Smart 100 relies on particle counting, whereby counting

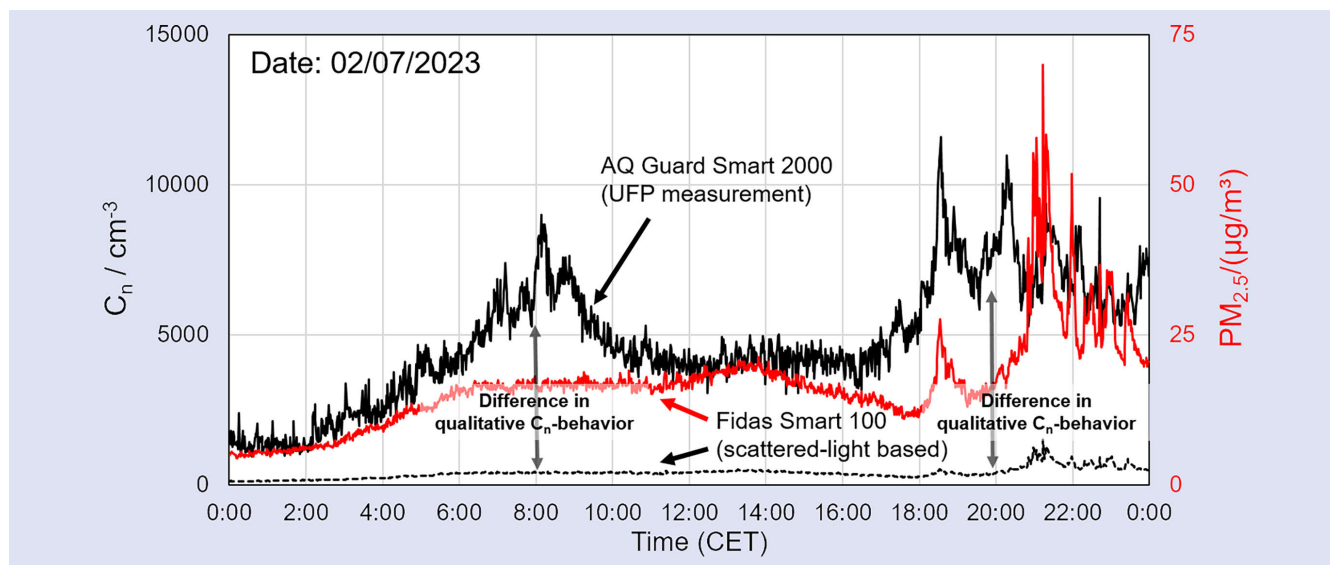


Figure 8. Comparison of detected particle concentrations of the AQ Guard Smart 2000 and the Fidas Smart 100. Source: authors

events are registered based on the scattered light at a single particle passing a measurement volume. The lower detection limit for scattered light-based particle counters is at a particle size of approx. 200 nm below which the counting efficiency drops significantly. Particles below this size can be detected by the AQ Guard Smart 2000. **Figure 8** shows a measurement series comparing the detected number concentrations of the AQ Guard Smart 2000 system and the Fidas Smart 100. The corresponding $PM_{2.5}$ -values based on conversion of the number-based size distribution is also drawn in the diagram as further reference.

The different detection limits are illustrated by the significant difference of detected particle number concentrations. Due to the higher prevalence of smaller particles below 200 nm regarding the absolute number concentration of the ambient, the AQ Guard Smart 2000 detects significantly higher particle concentrations. Past investigations applying scattered-light based optical particle counters in an urban environment show a similar underrepresentation of the total particle number concentration compared to typical background concentration levels obtained from measurements applying condensation particle counters [14]. For a large fraction of the measurement duration, the qualitative behavior of the particle number concentration detected by the AQ Guard Smart 2000 and the scattered light based Fidas Smart 100 is similar (e.g. time period between 00:00 and 04:00; 12:00 and 16:00 and 21:00 and 23:00). Both devices detect a higher particle number concentration during the evening hours. Peak concentrations of ultrafine particles below the detection limit of the AQ Guard Smart 2000 occur from 06:00 until 10:00 and around 20:00, where the qualitative behavior of the two devices deviates and the AQ Guard Smart 2000 detects increased particle concentrations above the typical background level. These particles are subsequently not considered in the corresponding $PM_{2.5}$ concentration of the Fidas Smart 100, whereby the impact of the ultrafine particles on the gravimetric PM concentration is often subsidiary and the accuracy of scattered-light

based detection and conversion to mass based weighted PM -concentrations is sufficiently high.

Summarizing, scattered-light based particle counters are not sufficient to completely characterize the ambient aerosol in case of particulate matter pollution from health-relevant nano- and submicron particles (e.g. as the consequence of wood-stove operation) due to the lower detection limit and the application of additional measurement technology is recommended for conclusive measurements.

4 Summary and outlook

Exploratory measurements of ambient particle concentrations were performed in a small German town (Stutensee near the city of Karlsruhe) applying a novel UFP monitor (AQ Guard Smart 2000 of the manufacturer Palas®) for several months. Focus of the study was the evaluation of particle number concentrations during the heating period (data from 12/21/2022 to 03/31/2023). Complementary measurements regarding the qualitative particle concentration behavior in ambient air were performed close to a traffic crossroad. Background particle concentrations were about 3,000 to 5,000 cm^{-3} and therefore within the range typical for rural areas. However, concentration increases (at least 6,000 cm^{-3} regarding 15-minute particle number concentration averages) above the background level were detected in the evening hours (16:00 to 00:00) for a total duration of at least one hour on 52% of days of the measurement period. The peak concentrations during these time periods range from 10,000 to (or sometimes exceeding) 20,000 cm^{-3} within 15-minute average values. Wood-stoves for indoor heating from the surrounding neighborhood were identified as the corresponding particle emission source. Despite the strong concentration increases during the evening hours, 24 hour or monthly averages do not necessarily reflect the elevated concentration level and negative temporal effect on ambient air quality. Other air pollution sources could also be identified from the measurement data (e.g. bypassing tractor, barbecue, fireworks, etc.). The AQ Guard Smart

2000 offers advantages compared to conventional optical particle counters due to the detection of ultrafine particles below the detection limit of scattered-light based devices. The measurement of UFP in the context of new pollutants will likely gain relevance regarding the revision of the new pollutants EU Ambient Air Quality Directive and remain subject of research for the future.

DECLARATION OF COMPETING INTEREST

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: *Frederik Weis* and *Sebastian Kohler* are currently employed by Palas GmbH and worked on the development of the measurement device.

Sources

- [1] German National Academy of Sciences Leopoldina: Clean air. Nitrogen oxides and particulate matter in ambient air: Basic principles and recommendations. Halle (Saale), 2019.
- [2] Mishra, S.; Sundaram, B.: Fate, transport, and toxicity of nanoparticles: An emerging pollutant on biotic factors. *Process. Saf. Environ. Prot.* (2023) Nr. 174, S. 595-607.
- [3] Federal Ministry of Justice: Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen – 39. BImSchV), retrieved from: https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_39/BjNR106510010.html (accessed on: 12/11/2023).
- [4] WHO: WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: World Health Organization 2021.
- [5] Birmili, W.; Süßing, K.; Becker, K.; Gerwig, H.; Schwirn, K.; Löschau, G.; Plass, D.; Tobollik, M.: Ultrafine Particles in ambient air – current state of knowledge. *UMid* (2018) Nr. 2, S. 57-65.
- [6] Giechaskiel, B.; Melas, A.; Martini, G.; Dilara, P.: Overview of Vehicle Exhaust Particle Number Regulations. *Processes* (2021) Nr. 9, 2216.
- [7] Birmili, W.; Sun, J.; Weinhold, K.; Merkel, M.; Rasch, F.; Spindler, G.; Wiedensohler, A.; Bastian, S.; Löschau, G.; Schladitz, A.; Quass, U.; Kuhlbusch, T.A.J.; Kaminski, H.; Cyrys, J.; Pitz, M.; Gu, J.; Peters, A.; Flentje, H.; Meinhardt, F.; Schwerin, A.; Bath, O.; Ries, L.C.; Gerwig, H.; Wirtz, K.; Weber, S.: Atmospheric aerosol measurements in the German Ultrafine Aerosol Network (GUAN) – Part III: Black Carbon mass and particle number concentrations 2009–2014. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* (2015) Nr. 75 (11/12), S. 479-488.
- [8] Von Schneidmesser, E.; Steinmar, K.; Weatherhead, E.C.; Bonn, B.; Gerwig, H.; Quedenau, J.: Air pollution at human scales in an urban environment: Impact of local environment and vehicles on particle number concentrations. *Sci. Total Environ.* (2019) Nr. 688, S. 691-700.
- [9] Junkermann, W.; Hacker, J.M.: Ultrafine Particles in the Lower Troposphere: Major Sources, Invisible Plumes, and Meteorological Transport Processes. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* (2018) Nr. 99 (12), S. 2587-2602.
- [10] Samad, A.; Arango, K.; Chourdakis, I.; Vogt, U.: Contribution of Airplane Engine Emissions on the Local Air Quality around Stuttgart Airport during and after COVID19 Lockdown Measures. *Atmosphere* (2022) Nr. 13, 2062.
- [11] Ditas, F.; Rose, D.; Jacobi, S.: 4. Bericht zur Untersuchung der regionalen Luftqualität auf ultrafeine Partikel im Bereich des Flughafens Frankfurt. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, 2022.
- [12] Beddows, D.C.S.; Harrison, R.M.; Gonet, T.; Maher, B.A.; Odling, N.: Measurement of road traffic brake and tyre dust emissions using both particle composition and size distribution data. *Environ. Pollut.* (2023) Nr. 331 (1), 121830.
- [13] Bächler, P.; Müller, T.K.; Warth, T.; Yildiz, T.; Dittler, A.: Impact of ambient air filters on PM concentration levels at an urban traffic hotspot (Stuttgart, Am Neckartor). *Atmos. Pollut. Res.* (2021) Nr. 12 (6), 101059.
- [14] Bari, Md.A.; Baumbach, G.; Kuch, B.; Scheffknecht, G.: Temporal variation and impact of wood smoke pollution on a residential area in southern Germany. *Atmos. Environ.* (2010) Nr. 44 (31), S. 3823-3832.
- [15] Thieringer, R.D.; Szabadi-Fuchs, J.; Meyer, J.; Dittler, A.: Impact of Residential Real-World Wood Stove Operation on Air Quality concerning PM_{2.5} Immission. *Processes* (2022) Nr. 10 (3), 545.
- [16] Schrieffl, M.A.; Bergmann, A.; Fierz, M.: Design Principles for Sensing Particle Number Concentration and Mean Particle Size With Unipolar Diffusion Charging. *IEEE Sens. J.* (2019) Nr. 19 (4), S. 1392-1399.
- [17] Amanatidis, S.; Maricq, M.M.; Ntziachristos, L.; Samaras, Z.: Measuring number, mass, and size of exhaust particles with diffusion chargers: The dual Pegasor Particle Sensor. *J. Aero. Sci.* (2016) Nr. 92, S. 1-15.
- [18] Bächler, P.; Meyer, J.; Dittler, A.: Measurement of transient nanoparticle emissions of pulse-jet cleaned filters applying an engine exhaust particle sizer. *Aero. Sci. Technol.* (2022) Nr. 56 (4), S. 394-402.
- [19] Hellack, B.; Birmili, W.; Elsasser, M.; Gerwig, H.; Juhlich, K.; Langner, M.; Liesegang, C.; Nordmann, S.; Rüdiger, J.; Straff, W.; Tobollik, M.; v. Eckstädt, C.V.; Wichmann-Fiebig, M.: Ultrafeine Partikel Verursacher, Messung und Wirkungsbewertung. *Umweltbundesamt Texte* (2022) Nr. 126, Dessau-Roßlau.
- [20] Trechera, P.; Garcia-Marlès, M.; Liu, X.; Reche, C.; Pérez, N.; Savadkoochi, M.; Beddows, D.; Salma, I.; Vörösmarty, M.; Casans, A.; Casquerro-Vera, J.A.; Hueglin, C.; Marchand, N.; Chazeau, B.; Gille, G.; Kalkavou-ras, P.; Mihalopolous, N.; Ondracek, J.; Zikova, N.; Niemi, J.V.; Manninen, H.E.; Green, D.C.; Tremper, A.H.; Norman, M.; Vratolosis, S.; Eleftheriadis, K.; Gómez-Moreno, F.J.; Alonso-Blanco, E.; Gerwig, H.; Wiedensohler, A.; Weinhold, K.; Merkel, M.; Bastian, S.; Petit, J.-E.; Favez, O.; Crumeyrolle, S.; Ferlay, N.; Dos Santos, S.M.; Putaud, J.-P.; Timonen, H.; Lampilathi, J.; Asbach, C.; Wolf, C.; Kaminski, H.; Altug, H.; Hoffmann, B.; Rich, D.Q.; Pandolfi, M.; Harrison, R.M.; Hopke, P.K.; Pet-täjä, T.; Alastuey, A.; Querol, X.: Phenomenology of ultrafine particle concentrations and size distribution across urban Europe. *Environ. Int.* (2023) Nr. 172, 107744.
- [21] Fachinger, F.; Drewnick, F.; Gieré, R.; Borrmann, S.: How the user can influence particulate emissions from residential wood and pellet stoves: Emission factors for different fuels and burning conditions. *Atmos. Environ.* (2017) Nr. 158, S. 216-226.
- [22] Jänhall, S.; Andreae, M.O.; Pöschl, U.: Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions. *Atmos. Chem. Phys.* (2010) Nr. 10 (3), S. 1427-1439.
- [23] Kuye, A.; Kumar, P.: A review of the physicochemical characteristics of ultrafine particle emissions from domestic solid fuel combustion during cooking and heating. *Sci. Total Environ.* (2023) Nr. 886, 163747.



Peter Bächler, M.Sc.,

Foto: Autor

**Prof. Dr.-Ing. habil.
Achim Dittler,**

Institute of Mechanical Process Engineering and Me-
chanics, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe.

Dr.-Ing. Frederik Weis,

Sebastian Kohler, M.Eng.,

Palas GmbH, Karlsruhe.

Untersuchung des Faserfreisetzungspotenzials von asbesthaltigen bauchemischen Produkten

J. Petrausch, M. Hönig, T. Jüstel

ZUSAMMENFASSUNG Die Einteilung nach der Rohdichte für asbesthaltige Produkte in „schwachgebunden“ und „festgebunden“ gibt keine eindeutigen Gefährdungshinweise beim Umgang mit diesen Produkten. Eine Alternative bildet die Bewertung für einzelne asbesthaltige Materialien nach dem Faserfreisetzungspotenzial. Dazu wurde in dieser Studie mithilfe einer Staubungsapparatur das Faserfreisetzungspotenzial von asbesthaltigen bauchemischen Produkten mit bekannten Asbestmassegehalten zwischen 0,01 und 1 % untersucht. Das zerkleinerte Material wurde durch ein Fallrohr gegeben und der entstandene Staub über Filter gesammelt. Nach einer Präparation wurden diese Filter mittels Rasterelektronenmikroskop auf Asbestfasern untersucht. Die Ergebnisse zeigen ein Faserfreisetzungspotenzial von ca. 10 000 bis > 1 000 000 Fasern/m³ in den angefertigten bauchemischen Produkten. Perspektivisch lassen sich mit weiterführenden Versuchen und Methodenoptimierung Ergebnisse erzielen, mit denen man im Zuge der Gefährdungsbeurteilung asbesthaltige Produkte gezielter einstufen kann.

Examination of the fibre release potential of asbestos containing construction chemicals

ABSTRACT The classification of asbestos containing materials (ACM) in „weakly bound“ and „strongly bound“, according to their density, does not allow for an unambiguous assessment of the potential risks that these materials pose. The evaluation of the fibre release potential of ACM forms an alternative method for the risk assessment. In this study the fibre release potential of different asbestos containing construction chemicals with known asbestos contents between 0,01 and 1% was examined using a dust collection apparatus. The crushed material was processed via a fall-pipe and the generated dust was collected on filters. The filters were processed and analysed for asbestos using a scanning electron microscope. The results indicate fibre release potentials between approx. 10,000 and >1,000,000 fibres per m³ in the produced asbestos containing construction chemicals. With additional experiments and method optimisation, further results can be obtained in the future. These will allow for a precise evaluation of ACM in the course of the risk assessment.

1 Einleitung

In den Bereichen Abbruch, Rückbau und Sanierung ist das Thema Asbest stark in den Fokus gerückt. Gebäude aus der Hochzeit der Asbestverwendung werden aufgrund ihres Alters in großer Zahl zurückgebaut oder umfangreich saniert [1]. Insbesondere die flächig verbauten bauchemischen Produkte wie Putze, Spachtelmassen und Fliesenkleber (PSF) erschweren aufgrund der oftmals heterogenen Verteilung von Asbest in diesen Anwendungen den Erkundungs- und Entfrachtungsprozess. Diese Materialien weisen stark schwankende Asbestgehalte zwischen ca. 1 und 8 %, aber auch deutlich unter 0,1 % auf [2]. Doch welche Gefahr geht von den verbauten asbesthaltigen Materialien mit diesen zum Teil geringen Asbestgehalten für die handelnden Personen aus?

Die Gefährdungsbeurteilung für asbesthaltige Baumaterialien wird aktuell mithilfe der Kategorien „schwachgebunden“ und „festgebunden“ erstellt. Diese Einteilung, die keine eindeutigen Gefährdungshinweise zum asbesthaltigen Produkt gibt, könnte zukünftig entfallen. Eine Alternative wäre eine Beurteilung der Gefährdung aufgrund des Faserfreisetzungspotenzials von asbesthaltigem Material, das auch explizit Bezug auf die mechanische Beanspruchung nehmen soll [3]. Diese Kenngröße ist abhängig von verschiedenen Eigen-

schaften des Materials und unterschiedlichen Arbeitsbedingungen.

In dieser Studie untersuchen wir das Faserfreisetzungspotenzial von acht bauchemischen Produkten mit unterschiedlichen Asbestmassegehalten, jeweils ≤ 1 %, mithilfe eines Staubungsapparates, um Erkenntnisse über die potenziell freigesetzten Asbestfasern in unterschiedlichen Matrices bei kontinuierlichem Fall zu gewinnen. Für diese Studie wurde ausschließlich Chrysotil verwendet, da diese Asbestart in Deutschland mit ca. 94 % die meistverwendete Art ist. Es handelt sich um Worst-Case-Messungen im zerkleinerten, trockenen Zustand.

2 Einstufung nach „Bindung“ oder nach dem Faserfreisetzungspotenzial

Die Einstufung in „schwachgebunden“ und „festgebunden“ wird anhand der Rohdichte der Matrix und des Asbestmassengehalts vorgenommen. Somit fallen Materialien mit einer Dichte > 1 400 kg/m³ und einem Asbestmassengehalt von 15 % und geringer in die Kategorie „festgebunden“ und ab einer Dichte < 1 000 kg/m³ in die Kategorie „schwachgebunden“. Materialien, die eine Dichte zwischen diesen Begrenzungen aufweisen, werden als sonstige Asbestprodukte bezeichnet. Dabei wird das Faserfreisetzungspotenzial vergleichend zu anderen eingestuft Asbest-

Tabelle 1. Versuchsmaterialien mit zugehörigen Kenngrößen und Einteilung nach schwach-/festgebunden [6].

Material	Dichte [kg/m³]	Einteilung nach Dichte	Asbestmassegehalt [%]
Ausgleichsmasse	1 800	festgebunden	1
Maschinenputz	1 800	festgebunden	1
Betonestrich	2 000	festgebunden	1
Gipsspachtel	900	schwachgebunden	0,5
Fliesenkleber	1 300	festgebunden	0,3
Gipsputz A	900	schwachgebunden	0,1
Gipsputz B	900	schwachgebunden	0,01
Mörtel	1 800	festgebunden	0,1
Fliesenfugen	1 700	festgebunden	0,1

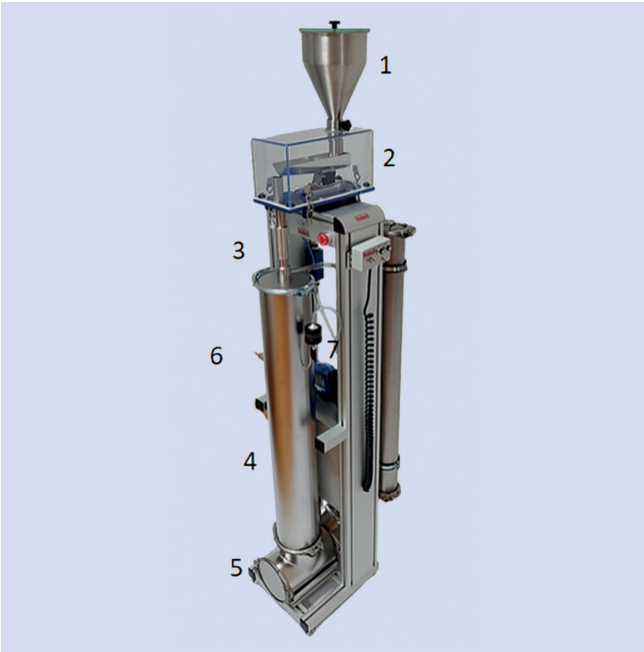


Bild 1. Ansicht des verwendeten Fallrohres. Grafik: Autoren

produkten bewertet [4]. In die Kategorie „festgebunden“ fallen somit formal auch viele bauchemische Produkte wie PSF.

Da allerdings auch aus Materialien mit festgebundenem Asbest bei mechanischer Beanspruchung Asbestfasern freigesetzt werden können, geht von diesen Materialien ebenfalls ein gewisses Risiko aus [5].

Aus diesem Grund gewinnt das Faserfreisetzungspotenzial asbesthaltiger Materialien bei der Erstellung von Gefährdungsbeurteilungen zunehmend an Bedeutung. Dabei beschreibt das Faserfreisetzungspotenzial als Eigenschaft, wie viele Fasern bei bestimmten Einwirkungen auf das Material freigesetzt werden können. Dieses Potenzial wird als Anzahlkonzentration in Fasern pro Kubikmeter Luft (Fasern/m³) angegeben.

2.1 Untersuchte Materialien

Die für diese Versuchsreihe verwendeten Materialien wurden mit Asbestmassegehalten von ≤ 1 % hergestellt und nach der

Trocknung auf eine Korngröße von ≤ 1 cm zerkleinert. Es wurde bei der Auswahl der Baumaterialien darauf geachtet, Varianten mit „schwach- und festgebundener“ Charakteristik zu wählen. **Tabelle 1** zeigt die Materialien, die bisherige Einstufung nach der Dichte sowie den zugesetzten Asbestmassengehalt.

Um eine möglichst homogene Verteilung der Asbestfasern in den Produkten zu erreichen, wurden diese gezielt hergestellt. Die langfaserigen Chrysotil-Asbestbüschel wurden nach und nach in Ethanol gegeben und mit einem „Turax“ Mahlkopf zerkleinert. Im Anschluss wurden das Ethanol verdampft und die zerkleinerten Asbestfasern bzw. Faserbündel getrocknet. Nach der Einwaage des Rohmaterials wurde die benötigte Masse an Asbest in der für das Baumaterial entsprechenden Menge Wasser eingewogen und vermischt. Bei ständigem Umrühren wurde das Asbest-Wasser-Gemisch dem Rohmaterial untergemengt. So verteilten sich die Fasern homogen im ganzen Material. Dünn aufgetragen auf einer Aluminiumschale verfestigte sich die so angesetzte Masse anschließend in einem Trockenschrank.

Die ausgehärteten Materialien wurden vor dem Fallrohrversuch mittels Mörser zerstoßen. Dies ist einerseits durch die Apparatur bedingt (über eine maximale Korngröße). Andererseits sollen mit diesem Verfahren Worst-Case-Szenarios simuliert werden, d. h. möglichst viel Staub und somit auch die enthaltenen Asbestfasern sollen mobilisiert werden, um eine möglichst hohe Faserfreisetzung zu erzeugen. Durch eine Siebung wurden die Massenanteile in vier verschiedenen Fraktionen bestimmt, die in **Tabelle 2** dargestellt sind.

2.2 Experimentelles Vorgehen

Das Faserfreisetzungspotenzial wurde mittels einer Staubungsapparatur (**Bild 1**) zur Untersuchung der Staubungsneigung pulverförmiger Schüttgüter ermittelt [7]. Zu den simulierten Vorgängen gehört die Handhabung loser Schüttgüter wie beispielsweise Verladen, Umfüllen oder Abkippen.

Die Versuche wurden in einer Dreifachbestimmung durchgeführt. Als Anfangsmassen wurden je Material 60, 80 und 100 g eingesetzt. Der Fallvorgang fand so oft statt, bis das eingesetzte Material vollständig durch die Staubungsapparatur bewegt war. Dabei wurde versucht, wie in der Norm DIN EN 15051-3 vorgegeben, einen Massenstrom im Bereich von 6 bis 10 g/min einzuhalten. Bei der Versuchsreihe mit Gipsputz B wurde die Methode verändert (siehe Abschnitt 2.3).

2.3 Methodenanpassung

Die zuvor beschriebene Methode weist nicht konstante Parameter auf, wie eine zeitliche Begrenzung und ein damit zusammenhängendes variables Probeentnahmevolumen. Um verbesserte Vergleichbarkeit bei zukünftigen Fallversuchen zu ermöglichen, wurden die Parameter für das Material Gipsputz B angepasst. So beträgt die Ausgangsmasse, die in den Trichter der Apparatur gegeben wird, 80 g für alle drei Durchgänge. Ebenso wurde die Dauer des Versuchs, also die Zeit, bis die komplette Ausgangsmasse durch das Fallrohr bewegt wird, auf 10 min begrenzt. Der durchschnittliche Massenstrom liegt damit bei 8 g/min. Durch die zeitliche Begrenzung erhält man für jeden der drei Durchgänge dasselbe Probenentnahmevolumen von 20 l (0,02 m³). Die Anpassung der Methode erhöht die Vergleichbarkeit für unter-

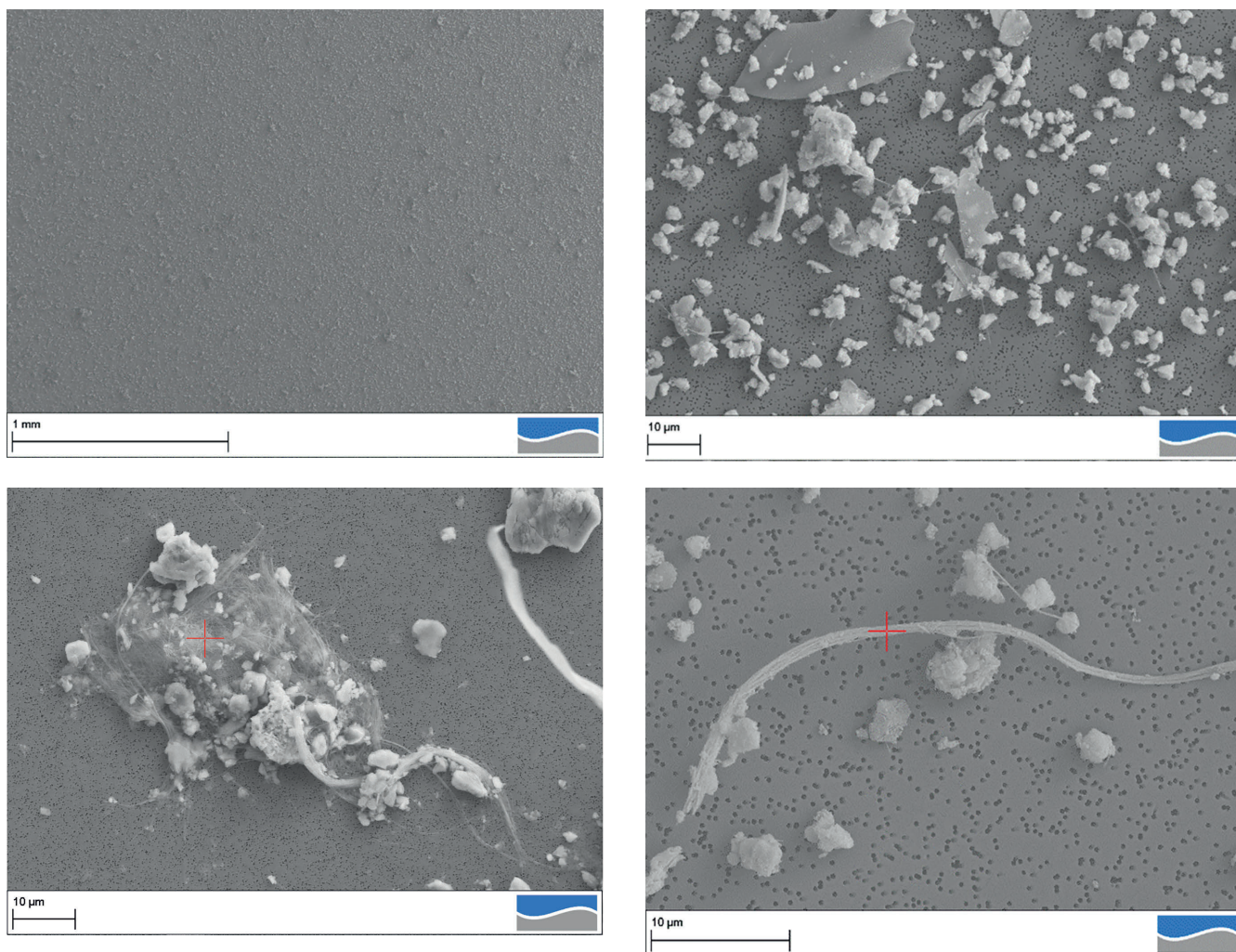


Bild 2. REM-Aufnahmen der Filterbelegung und der Asbestfasern; a) Filterbelegung bei geringer Vergrößerung ohne deutlich erkennbare Asbestfasern aber mit hoher Staubbelegung (Material: Ausgleichsmasse), b) Filterfläche mit sowohl hoher Staubbelegung als auch vielen freien Asbestfasern; erkennbar durch höhere Vergrößerung (Material: Maschinenputz), c) Asbestfaserbündel (Material: Maschinenputz), d) Lange Chrysotilfaser bei hoher Vergrößerung, ebenfalls erkennbar ist die Biegsamkeit der Chrysotilfaser (Material: Betonestrich). Grafik: Autoren

schiedliche Materialien und präzisiert damit die Gefährdungsbeurteilung.

2.4 Staubungsapparatur

Verwendet wurde die Staubungsapparatur „DusTower“ (Fa. Heubach, Bild 1). Das Material wird über einen Trichter (1) auf eine Rüttelrinne (2) überführt. Die Stärke der Rüttelrinne lässt sich variieren, womit der Massenstrom entweder verlangsamt oder beschleunigt werden kann. Über das Fallrohr (3) gelangt das Material in ein Gegenstromrohr (4), in dem ein konstanter Gegenluftstrom von 47 l/min herrscht. Aufgefangen wird das Material in einer Schale (5) auf dem Boden des Fallrohrs. Der aufgewirbelte Staub wird durch zwei Probeentnahmestellen (6 und 7) im oberen Bereich entnommen und auf Filtern gesammelt. Der Staub wird in die Fraktionen A- und E-Staub (A: alveolengänig, E: einatembar) aufgeteilt. Beim A-Staub handelt es sich um Partikel, die in die Lungenbläschen (Alveolen) eindringen können, während der E-Staub einen Massenanteil beschreibt, der durch Mund und Nase eingeatmet werden kann [8]. Der Luftstrom der Probeentnahmestellen wird über separate Pumpen

gesteuert und lag in der Versuchsreihe konstant bei 2 l/min [9]. Dadurch ließ sich am Ende des Versuches bei gleichzeitiger Zeitmessung das Probeentnahmevolument genau bestimmen.

2.5 Präparation und Auswertung belegter Filter

Im Anschluss an die Versuche wurde eine Aufbereitung und Präparation der Filter für die Auswertung mittels Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (REM-EDXA) durchgeführt (Bild 2). Bei der Auswertung wird eine gewisse Anzahl an Bildfeldern bei einer bestimmten Vergrößerung untersucht. Die gefundenen Asbestfasern werden vermessen und gezählt (IFA Verfahren 7487). Für alle Materialien, ausgenommen Gipsputz B, wurden 50 Bildfelder pro Filter untersucht. Für Gipsputz B wurde diese Zahl auf 200 erhöht, um die analytische Messunsicherheit zu reduzieren, da dieses Material mit 0,01 Masse-% einen deutlich geringeren Asbestgehalt als die anderen Materialien aufweist.

Bild 2 zeigt verschiedene Aufnahmen von der Staubbelegung der Goldfilter und den gefundenen Asbestfasern. Die Fasern wurden einerseits durch ihre Morphologie und andererseits durch ein

Tabelle 2. Übersicht der Massenanteile in den einzelnen Fraktionen.

Material	Massenanteil Fraktion 3 bis 10 mm [%]	Massenanteil Fraktion 0,25 bis 3 mm [%]	Massenanteil Fraktion 0,1 bis 0,25 mm [%]	Massenanteil Fraktion ≤ 0,1 mm [%]	Massenanteil < 3 mm [%]
Ausgleichsmasse	14,61	59,78	13,67	10,11	83,56
Maschinenputz	5,88	70,39	14,95	7,27	92,61
Betonestrich	33,92	50,17	9,73	4,54	64,43
Gipsspachtel	6,81	44,35	31,95	15,06	91,36
Fliesenkleber	6,25	63,65	13,49	14,74	91,87
Gipsputz A	12,13	53,11	16,12	17,05	86,28
Mörtel	2,94	68,38	21,28	5,80	95,46
Fliesenfugen	13,82	45,48	14,66	24,56	84,70

Tabelle 3. Anzahl der berechneten Fasern im A- und E-Staub [Fasern/m³].

Material	Ausgleichs- masse	Maschinen- putz	Betonestrich	Gipsspach- tel	Fliesenkle- ber	Gipsputz A	Mörtel	Fliesenfugen
Fasern im A-Staub [Fasern/m³]	1 220 313	1 190 572	1 444 534	633 956	529 161	347 171	1 217 417	281 636
Fasern im E-Staub [Fasern/m³]	970 793	1 315 085	1 334 840	1 385 997	806 302	376 274	788 135	109 167

EDX-Spektrum identifiziert. Die Anzahl der gefundenen Asbestfasern wurde auf die gesamte Filterfläche hochgerechnet und anschließend auf das Probeentnahmevolumen bezogen. So wurden die Ergebnisse (Tabelle 3) in Fasern pro Kubikmeter (Fasern/m³) ermittelt.

3 Ergebnisse
3.1 Ergebnisse konventionelle Methode

Die Fasern (Tabelle 3, Bild 3) wurden in E- und A-Staub unterschieden. Anhand der Volumenströme und der gestoppten Zeit wurde das gezogene Probeentnahmevolumen bestimmt.

Je nach Material wurden Fasern im Bereich von etwas über 100 000 bis hin zu ca. 1,4 Millionen Fasern pro Kubikmeter freigesetzt (Bild 3), was einem Wert deutlich über der Akzeptanz- und Toleranzkonzentration an Arbeitsplätzen von 10 000 bzw. 100 000 Fasern/m³ entspricht [10].

Bei einem Blick auf die Materialien mit „festgebundenem“ Asbest (Maschinenputz, Betonestrich und Mörtel) wird die Problematik der bisherigen Systematik zur Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung deutlich. Sowohl im A-Staub als auch im E-Staub zeigen die Versuche ein hohes Faserfreisetzungspotenzial. Somit ist bei einer Arbeit mit diesen Materialien auch potenziell eine Gefahr für die Gesundheit möglich, im Vergleich zu anderen hier untersuchten Materialien mit „schwachgebundenem“ Asbest. Dies gilt allerdings nur für den direkten Vergleich in diesem Versuchsaufbau.

Die hohe Faserfreisetzung bei Maschinenputz und Betonestrich (Tabelle 3, Bild 3) ist vermutlich auch auf die relativ hohe Asbestmassenkonzentration zurückzuführen, die mit 1 % die höchste war. Mörtel hingegen wurde nur mit 1/10 der Asbestmasse (also 0,1 % Asbest) vermischt, was damit nicht zu einer

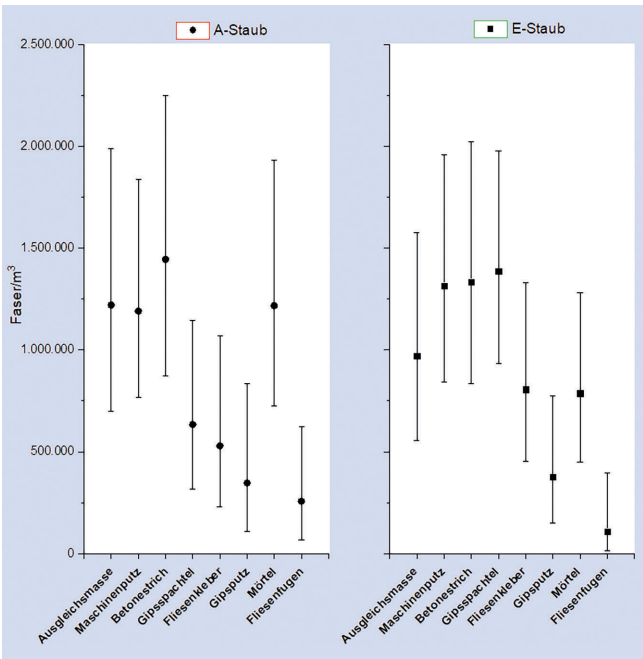


Bild 3. Faserfreisetzungspotenzial verschiedener asbesthaltiger Materialien, eingestuft nach E- und A-Staub. Grafik: Autoren

Erklärung für das hohe gemessene Faserfreisetzungspotenzial herangezogen werden kann.

Auch sind bei den Materialien mit „schwachgebundenem“ Asbest Auffälligkeiten zu erkennen. Gipsputz hat mit 900 kg/m³ eine geringe Dichte, was eine hohe Faserfreisetzung erwarten ließe. Stattdessen wurde bei Gipsputz sowohl im A-Staub als auch im E-Staub jeweils die zweitniedrigste Anzahl an freigesetzten Fasern in der Versuchsreihe ermittelt.

Tabelle 4. Anzahl der berechneten Fasern im A- und E-Staub für Gipsputz B.

Gipsputz B	A-Staub [Fasern/m³]	E-Staub [Fasern/m³]
1. Durchgang	0	24.000
2. Durchgang	0	8.000
3. Durchgang	0	0
Durchschnitt	0	10.667

Aus den Ergebnissen lässt sich folgern, dass auch von Materialien mit einem eher geringen „festgebundenen“ Asbestmassegehalt, ein relativ hohes Gefährdungspotenzial ausgeht.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse insgesamt ist zu berücksichtigen, dass die angewandte Methode zur Untersuchung des Faserfreisetzungspotenzials noch wenig erforscht ist und Messdaten zum Vergleich fehlen. In den hier vorgestellten Untersuchungsergebnissen ist ein deutlicher Trend zu erkennen, welches Faserfreisetzungspotenzial die untersuchten Bauprodukte haben können und welche Gefährdung mit ihrer Handhabung einhergehen kann.

3.2 Ergebnisse mit der angepassten Methode

Die Ergebnisse der Versuchsreihe Gipsputz mit einem Asbestmassengehalt von 0,01 % Asbest werden aufgrund der angepassten Methode separat betrachtet. Im A-Staub wurden auf allen drei Filtern in keinem der 200 ausgewerteten Zählfelder Asbestfasern gefunden. Im E-Staub wurde auf zwei von drei Filtern Asbestfasern nachgewiesen (**Tabelle 4**).

Trotz einer sehr geringen Konzentration an Asbestfasern im Material wurden noch Asbestfasern auf den Filtern gefunden. Die berechneten Werte sind im Vergleich zu den untersuchten Materialien mit höheren Asbestkonzentrationen (**Tabelle 3**) deutlich geringer, dennoch wurde auch hier eine erhebliche Menge an Fasern freigesetzt. Mit im Durchschnitt $> 10\,000$ Fasern/m³ wird die Akzeptanzkonzentration überschritten, was ebenfalls ein erhöhtes Risikopotenzial darstellt.

4 Fazit und Ausblick

Viele Faktoren spielen bei der Gefährdungsbeurteilung von asbesthaltigen Materialien eine Rolle. Die Art der mechanischen Beanspruchung, der Asbestmassengehalt und die Faserbindung im Material sollten hierbei in den Vordergrund gestellt werden. Die Kombination dieser drei Eigenschaften bedingt das Faserfreisetzungspotenzial, das unserer Meinung nach zur Gefährdungsbeurteilung von asbesthaltigen Stoffen besser geeignet ist als beispielsweise die Einteilung nach der Dichte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe liefern zum einen erste Ergebnisse für unterschiedliche Materialien hinsichtlich der Faserfreisetzung, zum anderen wird eine Methodik zur Untersuchung des Faserfreisetzungspotenzials vorgestellt und modifiziert.

Durch weitere Optimierung des Verfahrens, auch hinsichtlich möglicher Bearbeitungsmethoden von Materialien, können Erkenntnisse über das Faserfreisetzungspotenzial und Staubungsverhalten von unterschiedlichen Materialien gewonnen werden. Hierdurch kann die Einschätzung der potenziellen Gefährdung bei der Handhabung asbesthaltiger Materialien präzisiert werden.

ANMERKUNGEN

Die vorliegende Studie wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens RECBest durchgeführt. RECBest wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 033R268A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. Die Autoren danken *Sophie Friedrich* und *Hans-Dieter Bossemeyer* für konstruktive Diskussionen im Zuge der Planung der Studie, *Stefan Rams* für Unterstützung bei der Laborarbeit und Dr. *Birgitta Höwing* für konstruktive Anmerkungen zu einer früheren Version des Manuskripts. Partner im Forschungsprojekt RECBest sind die Fa. Wessling, die Fa. Kluge Sanierung, die Fa. Buhck Umweltservices und die Technische Universität Berlin. Assoziierte Partner sind die Fa. Remex, der Bundesverband der Deutschen Entsorgungs-, Wasser und Rohstoffwirtschaft e.V. (BDE), die Bundesvereinigung Recycling-Baustoffe e.V. (BRB), der Gesamtverband Schadstoffsanierung e.V. (GVSS) und ContrinoConsulting – Ingenieurbüro Bau und Umwelt.

Literatur

- [1] Gefahrstoff Asbest. Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Bundesamt für Bauwesen und Raumforschung (BBR), Bonn, 2010.
- [2] VDI 3866 Blatt 1: Bestimmung von Asbest in technischen Produkten – Entnahme und Aufbereitung der Proben (12/2021). Berlin: Beuth 2021.
- [3] Leitlinie für die Asbesterkundung zur Vorbereitung von Arbeiten in und an älteren Gebäuden. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR), Umweltbundesamt (UBA), Dortmund, 2020.
- [4] Schadstoffe im Baubestand. Bossemeyer et al. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH & Co. KG., Köln 2016.
- [5] Asbesthaltige Putze, Spachtelmassen und Fliesenkleber in Gebäuden. Verein Deutscher Ingenieure e. V., Düsseldorf 2015.
- [6] IBO: Österreichisches Institut für Bauen und Ökologie GmbH (12. September 2023 von <https://www.ibo.at/fileadmin/ibo/materialoekologie/putze2013.pdf> abgerufen).
- [7] TRGS 517: Tätigkeiten mit potenziell asbesthaltigen mineralischen Rohstoffen und daraus hergestellten Gemischen und Erzeugnissen. Ausschuss für Gefahrstoffe 2013.
- [8] DGUV: Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie. (27. Juni 2023 von <https://www.dguv.de/staub-info/was-ist-staub/e-staub/index.jsp> abgerufen).
- [9] DIN EN 15051-3: Exposition am Arbeitsplatz – Messung des Staubungsverhaltens von Schüttgütern – Teil 3: Verfahren mit kontinuierlichem Fall (3/2014). Berlin: Beuth 2014.
- [10] TRGS 910: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für die Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen. Ausschuss für Gefahrstoffe 2014.

Jan Petrausch

Wessling Consulting Engineering GmbH & Co. KG, Altenberge.

Dr. Martin Hönig

Wessling Consulting Engineering GmbH & Co. KG, Bochum.

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Jüstel

Fachbereich Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Münster, Steinfurt.

Handlungsempfehlung „Brandbekämpfung Holzpelletlager“ im Rahmen der Aktualisierung von VDI 3464 Blatt 1

Holzfeuerungen im häuslichen Bereich tragen zu einem nicht zu vernachlässigenden Anteil zur Wärmewende in Deutschland bei. Im Vergleich zu z. B. Kaminöfen weisen insbesondere die Holzpelletkessel durch ihren qualitativ hochwertigen Brennstoff und die sehr guten Verbrennungsbedingungen nur noch sehr geringe Feinstaubemissionen auf.

Ein wesentlicher Bestandteil einer häuslichen Pelletkesselanlage ist das Holzpelletlager, bei dessen Planung, Bau und Betrieb gewisse Anforderungen und Empfehlungen zu beachten sind, damit ein störungsfreier und umweltschonender Betrieb des Kessels sowie ein sicherer Umgang mit dem Lager sichergestellt werden kann. Hierzu hat der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) die Richtlinie VDI 3464 Blatt 1 „Emissionsminderung – Lagerung und Umschlag von Holzpellets beim Verbraucher – Anforderungen unter Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsaspekten“ mit den betroffenen Kreisen im Konsens erarbeitet. Die 2. Auflage dieser Richtlinie ist im September 2023 im Beuth Verlag erschienen (www.beuth.de/de/technische-regel/vdi-3464-blatt-1). Im Rahmen der Erarbeitung dieser aktuellen Fassung der VDI-Richtlinie wurde auch das Thema Brandbekämpfung von Holzpelletlagern bearbeitet. Es wurden spezifische Empfehlungen für die Brandbekämpfung von Holzpelletlagern ausgearbeitet. Auf Basis dieser Empfehlungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Feuerwehrverband (DFV) und dem Deutschen Pelletinstitut die Handlungsempfehlung „Brandbekämpfung in Holzpelletlagern“ für den Einsatz der Feuerwehren an Holzpel-



Bild 1. Feuerwehr bei der Befüllung von Holzpelletlager. Foto: FFTutzing

letlagern erstellt, die den Einsatzkräften vor Ort konkrete Hinweise für eine mögliche Brandbekämpfung an die Hand geben (www.agbf.de/downloads-fachausschuss-vorbeugender-brand-und-gefahrenschutz/category/28-fa-vbg-oeffentlich-empfehlungen).

Peter Plegnière, VDI/DIN Kommission Reinhaltung der Luft –Normenausschuss

Fluorverbot in Ski-Wachs: Alternative gesucht

Zur Wintersportsaison 2023/2024 ist das Verbot von Fluor-Wachs zur Präparierung von Sportgeräten offiziell in Kraft getreten und die Wintersportbranche sucht nach Ersatz. Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des Laser Zentrums Hannover (LZH) forschen an einer umweltfreundlichen Alternative, unter der die Fahrperformance nicht leidet: Skier mit innovativer Mikrostruktur. Das Wachsen von Skiern und Snowboards ist ein wichtiger Faktor, um besser zu gleiten und höhere Geschwindigkeiten zu erreichen. Die dafür üblicherweise verwendeten Produkte enthalten Per- und Polyfluorierte Alkane, sogenannte



Bild. Eine umweltfreundliche Alternative zu fluorhaltigem Wachs haben die Partner im Projekt SkiWachs entwickelt. Foto: LZH

PFAS. Einige davon haben in Tierversuchen gesundheitsgefährdende Tendenzen gezeigt. Daher hat die EU für diese Stoffe sehr niedrige Grenzwerte erlassen und der internationale Ski-Verband (FIS) sowie die Internationale Biathlon-Union (IBU) haben die Verwendung von Fluoralkanen bei ihren Wettbewerben ganz verboten. Die Forschenden des LZH haben gemeinsam mit der Fa. ZIPPS Skiwachs an einer Alternative geforscht: „Grünes Wachs“ in Kombination mit einer neuartigen Mikrostruktur auf der Oberfläche soll den Fahrspaß auf Skiern auch ohne Fluor erhalten. Im Rahmen eines Forschungsprojekts hat das LZH ein Verfahren entwickelt, um eine spezielle Strukturierung der Skioberfläche zu erzeugen. Dazu wurden mithilfe eines Lasers Mikrostrukturen in die Skilaufflächen eingebracht. In Kombination mit dem von der Fa. ZIPPS Skiwachs entwickelten, fluorfreien Skiwachs sorgen diese beiden Neuerungen nach LZH-Angaben für ein angenehmes Fahrgefühl, weniger Reibung und höhere Geschwindigkeiten. Die Performance der laserstrukturierten Skier wurde im Anschluss auf Schnee von erfahrenen Profi-Skiläufern erfolgreich getestet – der Deutsche Skiverband ist offizieller Testpartner. Das Projekt SkiWachs wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz im Rahmen des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) gefördert.

<https://www.lzh.de/pressemitteilung/2024/fluorverbot-ski-wachs-ski-er-mit-funktionalen-oberflaechen-als-alternative>

Entwicklung und Demonstration geeigneter Maßnahmen zur Emissionsminderung von Anlagen zur Siliconverarbeitung mit besonderem Fokus auf PCB

Teil 2: Einsatz von Kälte- bzw. Kondensationsstufen sowie technischer Sorbentien zur PCB-Emissionsminderung, Ableitung von Handlungsempfehlungen

M. Bittig, A. Hugo, C. Kube, M. Wittwer, S. Haep

ZUSAMMENFASSUNG Der Beitrag befasst sich mit der Minderung von polychlorierten Biphenylen (PCB) aus industriellen Abgasen. Bei Verwendung von chlorhaltigen, peroxidischen Vernetzungsmitteln entsteht diese Schadstoffgruppe bei der Vulkanisation von Silikonkautschuk und der anschließenden Temperung der silikonhaltigen Produkte und wird mit dem Abgas in die Umwelt freigesetzt. In dem ersten Teil dieser zweiteiligen Veröffentlichung wurde über die Ergebnisse berichtet, die durch Einsatz von Wäschersystemen sowie von Filtrations- und Elektrofiltrationsverfahren erzielt werden konnten. Mit dem vorliegenden zweiten Teil werden die Ergebnisse zur Minderung der PCB unter Einsatz von Kälte- bzw. Kondensationsstufen sowie von Aktivkohle vorgestellt. Auf Basis der Ergebnisse konnten Handlungsempfehlungen abgeleitet und weiterer Forschungsbedarf identifiziert werden. Die Aktivitäten waren Bestandteil des Forschungsvorhabens PCBMinTech.

Development and demonstration of suitable measures for emission reduction of silicone processing plants with special focus on PCBs

Part 2: Use of cooling and condensation stages and technical sorbents to reduce PCB emissions, deduction of recommendations for action

ABSTRACT This article deals with the reduction of polychlorinated biphenyls (PCBs) from industrial flue gases. When chlorine-containing, peroxidic cross-linking agents are used, this group of pollutants is produced during the vulcanization of silicone rubber and the subsequent tempering of the silicone-containing products and is released into the environment with the exhaust gas. The first part of this two-part publication reported on the results that could be achieved by using scrubber systems, filtration and electrostatic precipitators. This second part presents the results on the reduction of PCBs using cooling and condensation stages as well as activated carbon. Based on the results, recommendations for action were derived and the need for further research identified. The activities were part of the PCBMinTech research project.

1 Einleitung

Werden für die Herstellung von silikonhaltigen Produkten chlorhaltige, peroxidische Vernetzer eingesetzt, entstehen bei der Vulkanisation und der Temperung dieser Produkte neben weiteren organischen Schadstoffen polychlorierte Biphenyle (PCB). Diese werden mit der Abluft in die Umwelt emittiert. Aufgrund der besonderen Randbedingungen bei der Siliconverarbeitung gibt es bisher keine für diesen Anwendungsfall nach dem Stand der Technik erprobte und validierte Technologie, auf die beispielsweise über entsprechende BVT-Merkblätter (BVT: Beste Verfügbare Technik) der Europäischen Kommission als Referenz zurückgegriffen werden konnte. Ziel des hier dargestellten Forschungs- und Entwicklungsvorhabens (FuE-Vorhabens) war es deshalb, potenziell geeignete Verfahren insbesondere zur Minderung von PCB zu identifizieren, die Anwendung dieser Verfahren mit industriellem Abgas zu erproben und ihre Leistungsfähigkeit

zu ermitteln. Gleichzeitig sollten über die gewonnenen Daten die betrieblichen Randbedingungen zur Auslegung solcher Verfahren grundsätzlich beschrieben werden.

Dazu wurde eine Kooperation vereinbart zwischen dem Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik (IUTA) als Forschungsinstitut und der Fa. BIW Isolierstoffe als silikonverarbeitendem Betrieb in Ennepetal. Die Produktion silikonhaltiger Produkte unter Verwendung von chlorhaltigen Vernetzern erfolgte bei dem Tochterunternehmen LFS am gleichen Standort. Somit konnten die messtechnischen Untersuchungen an unterschiedlichen Anlagen konzentriert an einem Standort durchgeführt werden. Betrachtet wurden Emissionen aus Temper- sowie Extrusionsprozessen.

Im ersten Teil der zweiteiligen Publikation wurden Untersuchungsergebnisse zur Minderung von PCB vorgestellt und diskutiert, die durch den Einsatz von Wäschersystemen sowie von Filtrations- und Elektrofiltrationsverfahren erzielt wurden. Der vor-

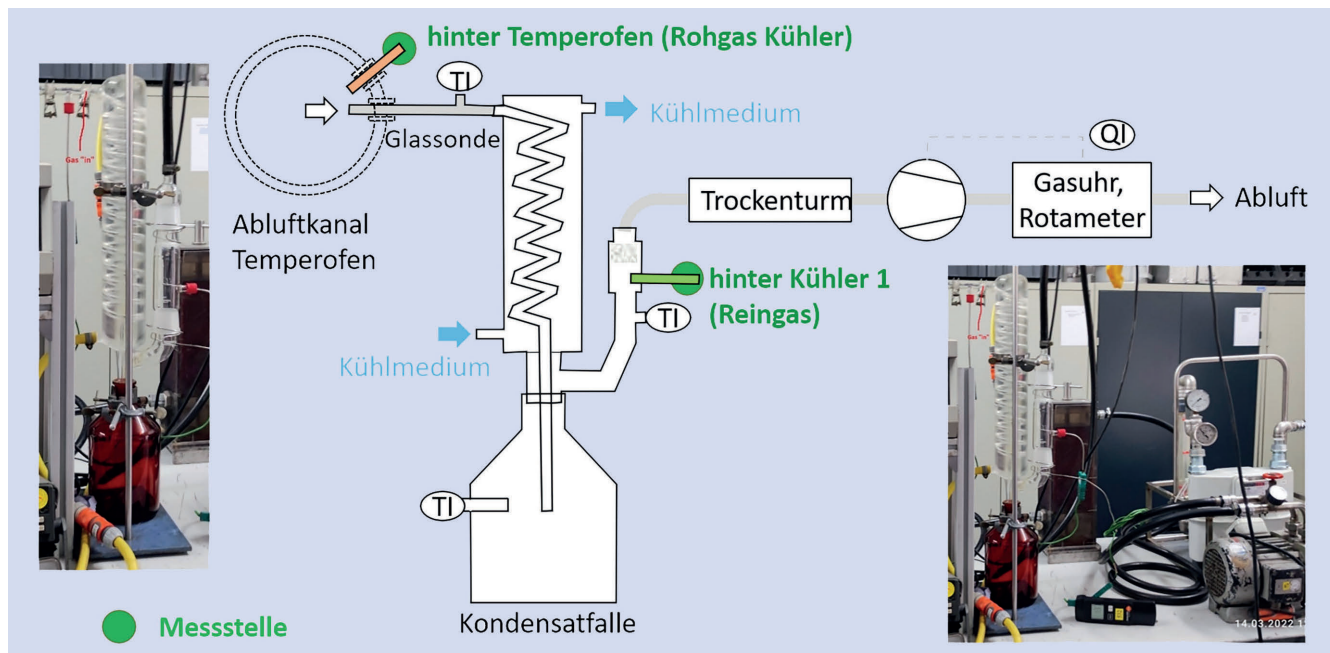


Bild 1. MK 5, einstufiger Kühler, Skizze des Versuchsaufbaus und Fotos der Laboranlage. Grafik: Autoren

liegende zweite Teil stellt die Untersuchungsergebnisse der Anwendung von Kälte- bzw. Kondensationsstufen sowie von Aktivkohle vor. Auf Basis der Gesamtheit der Untersuchungen konnten technische Handlungsempfehlungen zur PCB-Minderung abgeleitet werden. Hinsichtlich der allgemeinen Beschreibung der technischen Prozessführung und der Abluftbehandlungssysteme wird auf den ersten Teil dieser zweiteiligen Veröffentlichung verwiesen.

2 Messtechnische Untersuchungen

2.1 Messtechnische Ermittlung der PCB-Konzentrationen

In dieser Publikation werden vorrangig die Ergebnisse für die PCB-Kongenerie 47, 51 und 68 dargestellt, die für die Produktverarbeitung als typisch angesehen werden können [1].

Die Probenahme erfolgte getrennt für die Gas- und Partikelphase nach DIN EN 13284-1/DIN EN 1948-1 [2], [3]. Die Analyse der sieben Indikator-PCB, PCB 47, PCB 51, PCB 68 und der Homologengruppensummen erfolgte aus der Partikel- und der Gasphase gemäß DIN EN 1948-4 [4]. Die Probenahmen sowie die Analyse der Proben wurden von der Fa. ANECO Institut für Umweltschutz im Unterauftrag durchgeführt.

Um den gesamten Emissionsverlauf während eines Tempervorgangs zu analysieren, erfolgten jeweils acht zeitlich aufeinanderfolgende Probenahmen. In Anlehnung an die bereits in Teil 1 der Publikation vorgestellten Untersuchungen wurden die ersten vier Proben über jeweils ½ h und die darauffolgenden vier über jeweils 1 h Probenahmedauer gewonnen. Damit sollte die Möglichkeit geschaffen werden, den erwarteten Emissionspeak mit höherer Auflösung bzw. mehreren Messwerten abzubilden.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse zur Minderung der PCB dargestellt. PCB-Konzentrations- oder Frachtwerte sind als Summenparameter der PCB-Kongenerie 47 (mit 48, 65, 75), 51 und 68 ermittelt worden, die für die untersuchten Prozesse primär relevant sind. Bei Angabe von Massenströmen wur-

den diese aus den messtechnisch bzw. analytisch im jeweiligen Teilstrom ermittelten Abgaskonzentrationen berechnet, bezogen auf den Gesamt-Abgasvolumenstrom direkt nach Temperofen. Eingezeichnete Fehlerbalken geben immer die erweiterte Messunsicherheit für das Gesamtverfahren an (Probenahme und Analytik).

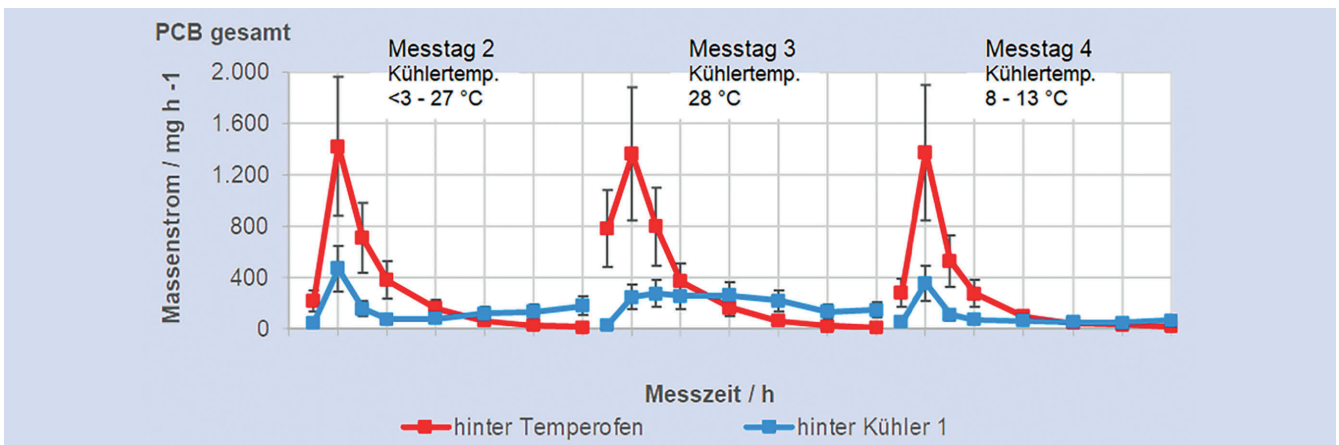
2.2 Erzwungene Kondensation durch gezielte Kühlung der Abgase (MK 5)

Ein wesentlicher technischer Aspekt bei der Auswahl geeigneter Minderungstechnologien war das Auftreten von Flocken in den das Abgas führenden Kanälen aufgrund von Kondensationsprozessen von Dichlorbenzoesäure und deren Anlagerung insbesondere an kalten Oberflächen. An diesen Flocken findet unter anderem eine Sorption von gasförmigem PCB statt. Bei der Fa. LFS waren sie besonders gut im Bereich des Ventilators als weiße, schneekristallartige Flocken sichtbar. Aus dem Betrieb war bekannt, dass diese Ablagerungen eine klebrige Konsistenz aufweisen und sich schwer abreinigen lassen. Dies führte zu den folgenden Überlegungen:

- Ein etabliertes Betriebsmittel zur Adsorption organischer Abgase aus einem Gasstrom ist Aktivkohle. Ein effizienter Einsatz von Sorbentien ist aber immer dann erschwert, wenn – wie im hier betrachteten Fall – aufgrund von Kondensatbildung eine Belegung der aktiven Oberflächen und damit verbunden eine signifikante Reduzierung der Adsorptionskapazitäten auftreten können. Mögliche Folgen wären ein erhöhter Druckverlust und/oder ein erhöhter Sorbensverbrauch. Beides ist in Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und den CO₂-Footprint des Verfahrens zu vermeiden. In der Konsequenz erfordert der Einsatz eines adsorptiven Verfahrens eine vorgeschaltete Stufe zur Abkühlung der Abgase zur gezielten Kondensation.
- Eine entsprechende Kühlstufe sollte so ausgeführt werden, dass die relevanten Gaskomponenten sicher abgeschieden werden. Eine Reinigung der Wärmetauscher-Oberflächen sollte Be-

Tabelle. MK 5, einstufiger Kühler, Temperaturen Kühlmedium und Abgas.

	Messtag 1	Messtag 2	Messtag 3	Messtag 4
T(Kühlmedium)	12 – 27 °C	< 3 – 27 °C	28 °C	8 – 13 °C
T(Gas Kühlereintritt)	156 °C (1 x 100 °C)	155 °C	156 °C	155 °C
T(Gas Kühleraustritt)	12 – 27 °C	14 – 28 °C	27 – 28 °C	14 – 18 °C
Bemerkung	Temperprozess vorzeitig gestartet			Kühlleistung gegenüber Messtage 1 3 erhöht

**Bild 2.** MK 5, einstufiger Kühler, PCB-Massenströme hinter Temperofen und hinter dem Intensivkühler der jeweiligen Messung im zeitlichen Verlauf.
Grafik: Autoren

standteil des Verfahrenskonzeptes sein und zwischen den Tempervorgängen möglichst automatisch erfolgen.

• Es war zu prüfen, inwieweit die Kondensation der organischen Schadgase aus dem Temperofen-Abgas als alleinige Maßnahme bereits zu einer weitgehenden Emissionsminderung führt und somit auf eine weitere Verfahrensstufe verzichtet werden kann. Auf Basis dieser Überlegungen wurde eine Versuchsanlage im Labormaßstab konzipiert, mit der die grundsätzlichen Prozessparameter untersucht werden sollten. Diese Versuchsanlage wurde bei der Fa. LFS aufgestellt. **Bild 1** zeigt die prinzipielle Versuchsanordnung und Fotos der Laboranlage.

Das Abgas wurde als Teilstrom aus dem Abgasrohr direkt hinter Austritt aus dem Temperofen über eine kurze Glassonde (Länge ca. 30 cm) abgezogen und in einen Labor-Intensivkühler geleitet. Als Kühlmedium kam über einen Umwälzkühler temperiertes Wasser zum Einsatz. Der Intensivkühler war auf einer Glasflasche aufgesetzt, die als Kondensatfalle dienen sollte. Das am Kopf der Flasche austretende Gas wurde durch einen Trockenturm mit Silikagel zur nachfolgenden Gaspumpe und Gasuhr geführt und abgeleitet.

Zur Überwachung der Abgastemperaturen dienten installierte Temperaturmessungen am Eingang des Intensivkühlers, in der Kondensatfalle und im gekühlten Abgas am Austritt aus der Kondensatfalle. Die Rohgasmessung erfolgte direkt im Abgasrohr hinter Temperofen und damit vor der Teilstromentnahme zum Abgaskühler. Das Reingas zur Probenahme wurde hinter Kühler und Kondensatfalle aus dem Teilstrom entnommen.

Die vom Messinstitut ANECO begleitete Messkampagne umfasste vier Messtage. Die Temperatur des Kühlmediums an den ersten drei Versuchstagen sollte 2, 10 bzw. 30 °C betragen. Die

Einstellung am vierten Versuchstag sollte nach dem Verlauf der vorangegangenen Messungen festgelegt werden.

Entgegen den Erfahrungen aus den Vorversuchen stellte sich während der Messkampagne heraus, dass mit dem eingesetzten Umwälzkühler auch auf höchster Leistungstufe die vorgesehenen niedrigen Gastemperaturen nicht erreicht werden konnten. Die Temperaturen stiegen über die Versuchsdauer stetig an. Am vierten Messtag konnte ein Ersatzkühler genutzt werden, mit dem sich die Kühlmedientemperatur über die gesamte Untersuchungsdauer kontinuierlich ausreichend niedrig halten ließ. In der **Tabelle** sind die Temperaturen des Kühlmediums und jeweilig korrespondierenden Abgastemperaturen dokumentiert.

In **Bild 2** ist der zeitliche Verlauf des PCB-Massenstroms für die auswertbaren Messtage 2 bis 4 dargestellt. Der Temperprozess führte innerhalb der ersten Stunde zu einem drastischen Anstieg der PCB-Konzentration im Abgas, die nach einer weiteren Stunde fast wieder auf Ausgangsniveau abgeklungen war.

Entsprechend der nahezu gleichen eingesetzten Mengen an zu temperndem Gut und gleicher Tempervläufe lagen die Abgaskonzentrationen direkt hinter Temperofen (Rohgas) einschließlich der abgebildeten Emissionsspitzen an den Messtagen 2 bis 4 in einer zueinander vergleichbaren Größenordnung. Im Reingas nach Kühler wurden über die die jeweilige Emissionsspitze abdeckenden Probenintervalle 1 bis 4 entsprechend der ersten zwei Versuchsstunden deutlich niedrigere Massenströme an PCB gemessen als im Rohgas. Dementsprechend konnte eine deutliche Minderung der PCB-Emission erzielt werden. Die für diese Messintervalle aus den jeweilig bestimmten Massenkonzentrationen separat ermittelten Abscheidegrade sind in **Bild 3** dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich der Emissionspeak

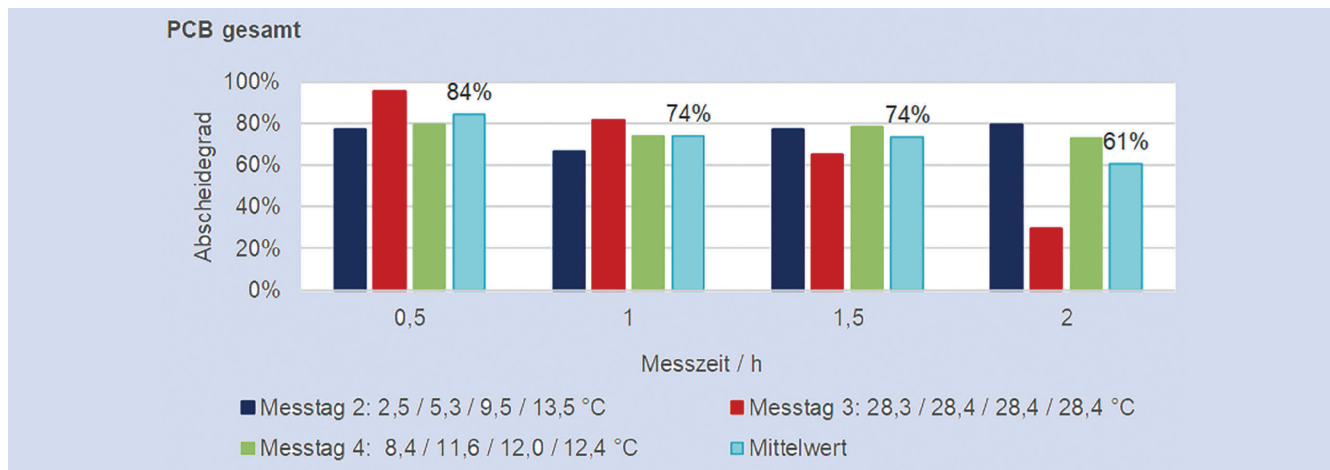


Bild 3. MK 5, einstufiger Kühler, berechnete Abscheidegrade für PCB für die jeweils ersten 4 Probenahmeintervalle über die Kühlerstufe. Angabe der jeweiligen Kühler Temperatur in der Legende, zu den Ergebnissen von Messtag 3 vgl. die Hinweise im laufenden Text. Grafik: Autoren

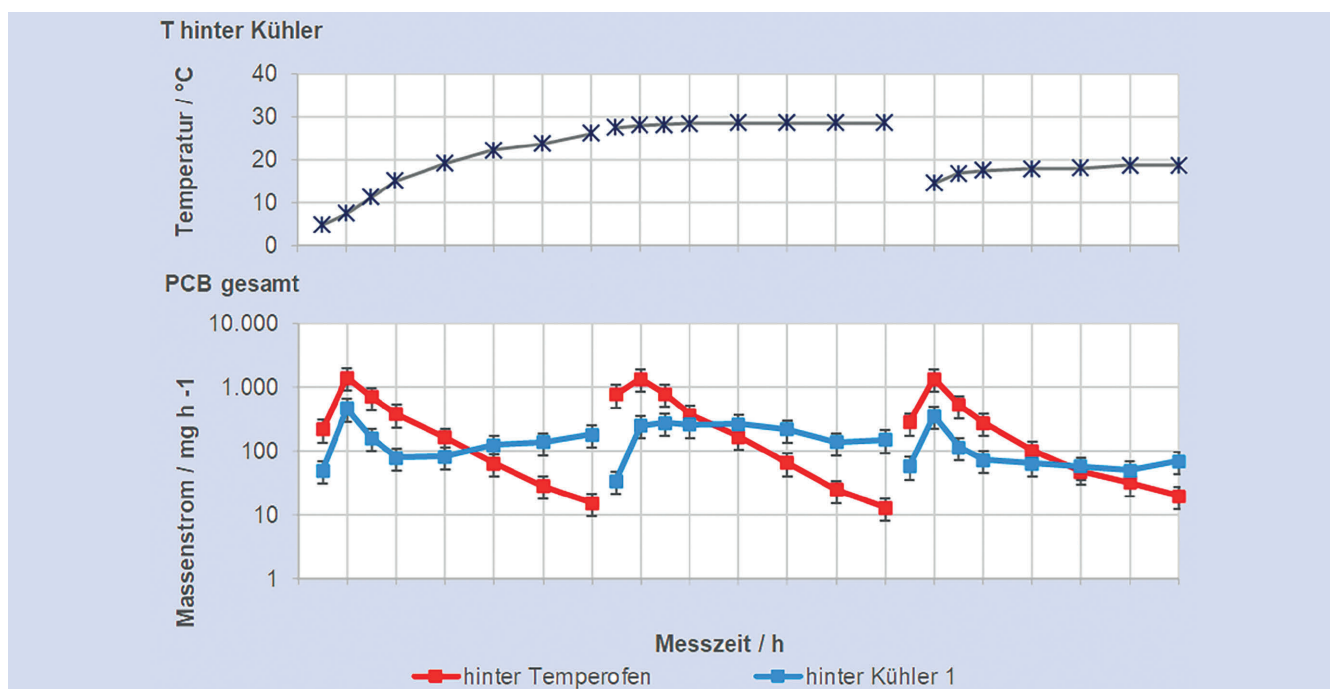


Bild 4. MK 5, einstufiger Kühler; oben: Abgastemperatur hinter Intensivkühler, Mittelwerte für das jeweilige Probenahmeintervall 1 bis 8; unten: PCB-Massenströme hinter Temperofen und hinter dem Intensivkühler der jeweiligen Messung im zeitlichen Verlauf. Grafik: Autoren

durch den Einsatz einer Kühlung der Abgase wesentlich abschwächen lässt.

Auffällig ist, dass für Messtag 3, den Versuch mit der höchsten Kühler Temperatur, der Emissionspeak im Reingas nicht auftrat. Auf Basis von Plausibilitätsprüfungen kann die Aussage getroffen werden, dass es sich hierbei wahrscheinlich um einen Analysefehler handeln muss.

Im unmittelbar nach Temperofen gemessenen Rohgas nimmt die PCB-Konzentration nach den ersten ca. zwei Stunden des Temperprozesses deutlich ab. Bei allen Versuchen zeigte sich jedoch auch, dass nach ca. 3,5 h Temperdauer die PCB-Konzentration im Abgas hinter Kühler auf PCB-Konzentrationswerte oberhalb der zum selben Zeitpunkt im unbehandelten Abgas hinter Temperofen gemessenen Konzentration anstieg (vgl. Bild 2).

Dieser Sachverhalt wird im Folgenden anhand der Ergebnisse aus den jeweils letzten vier Proben der Messtage 2 bis 4 näher analysiert. **Bild 4** zeigt dazu in der unteren Bilddarstellung erneut die PCB-Massenstromwerte im zeitlichen Verlauf, allerdings in einer logarithmischen Auftragung, um für die Abklingphase die Differenzen zwischen den Konzentrationswerten vor und hinter dem Kühler deutlicher herauszustellen. Im oberen Bildteil sind die korrespondierenden Temperaturen hinter Kühler dargestellt. Das Temperaturmonitoring erfolgte messtäglich kontinuierlich. Die eingezeichneten diskreten Punkte stellen die Mittelwerte der Temperatur über die jeweilige Probenahmedauer dar (1/2 oder 1 h).

Wie die grafische Darstellung des Temperaturverlaufs verdeutlicht, reichte am Messtag 2 die Kühlleistung nicht aus, um die ge-

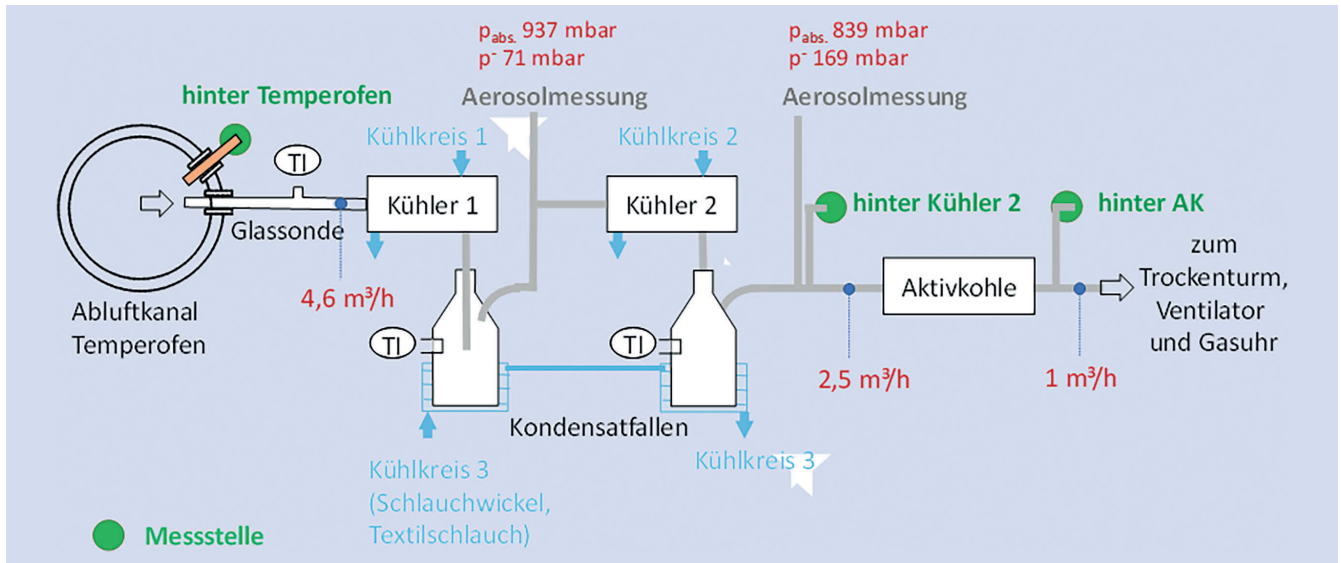


Bild 5. Prinzipieller Aufbau des Versuchsstands zur Abgasaufbereitung mittels zweistufiger Kühlung und Aktivkohlebett. Grafik: Autoren

wünschte sehr niedrige Abgastemperatur stabil zu halten. Die Abgastemperatur hinter Kühler stieg über den Messtag von 4,7 auf 26,1 °C an. Korrespondierend stieg die PCB-Konzentration im Abgas hinter Kühler von 93 auf 206 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$ bzw. der PCB-Massenstrom von 82 auf 185 mg/h an.

Am Messtag 3 wurde bereits ab Messbeginn mit 28 °C die höchste Kühlwassertemperatur vorgegeben, die über den Versuchstag dann auch stabil gehalten wurde. Dementsprechend lag auch die Abgastemperatur am Kühleraustritt über den Messtag nahezu konstant im Mittel bei 28,3 °C.

Am Messtag 4 wurde durch Einsatz des Ersatzkühlers mit 17,9 °C bis 18,7 °C die niedrigste Abgastemperatur aller vier Versuchstage erreicht. Die PCB-Konzentrationswerte lagen über die gesamte Messdauer von 6 h nahezu konstant zwischen 56 und 76 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N.tr.}}$ bzw. der PCB-Massenstrom zwischen 50 und 70 mg/h.

In allen Fällen stieg nach etwa 2 h des Tempervorgangs bzw. der Messzeit die PCB-Reingasfracht über die zeitgleich erfassten Rohgaswerte an.

Die Belegung der Kühlerwendel des Kühlers mit Kondensatflocken war im ersten Drittel des Intensivkühlers deutlich sichtbar. Inwieweit es über den weiteren Kühlerweg zu einer nicht sichtbaren Belegung mit Kondensat gekommen war, konnte optisch nicht bestimmt werden. Außerdem war die anschließende Kondensatfalle (vgl. Bild 1) nicht beheizt. Damit konnte nicht unterschieden werden, ob die Re-Emission von PCB in das Reingas aus den Ablagerungen im Intensivkühler oder aus dem Kondensat der Kondensatfalle stammte.

Die Ergebnisse der MK 5 zeigen, dass die gezielte Kühlung der Abgase zu einer Minderung der PCB-Gehalte im Abgas führen kann. Allerdings kam es nach Abklingen des Emissionsmaximums zu einer Re-Emission von bereits kondensierten PCB. Es konnte jedoch nicht zweifelsfrei ermittelt werden, ob diese Re-Emission bereits im Kühler stattfand oder bei Durchströmen der nicht gekühlten Kondensatflasche aus dem abgeschiedenen Kondensat erfolgte. Deshalb wurde entschieden, eine weitere, im Versuchsaufbau modifizierte Messkampagne mit dem Prinzip „Kühlung“ durchzuführen.

2.2.1 Zweistufige Kühlung mit nachgeschalteter Aktivkohle (MK 6)

Auf Basis der Betriebserfahrungen und der Ergebnisse aus MK 5 wurde die Versuchsanlage optimiert und erweitert. Im Einzelnen umfasste dies die folgenden Maßnahmen:

- Die Kühlung wurde um eine zweite Stufe, ebenfalls realisiert mit Intensivkühler, erweitert. Dies sollte das Erreichen niedrigerer Abgastemperaturen ermöglichen und damit weiteren Aufschluss darüber liefern, bei welchen Kühltemperaturen die Stufe optimiert betrieben werden sollte.
- Die Kondensatfallen wurden ebenfalls gekühlt, um sicher zu stellen, dass das Kondensat die gleiche Temperatur behält wie die Kühlstufe. Dadurch sollte verhindert werden, dass die durch die Kühlstufe kondensierten Schadstoffe nach der Abscheidung ggf. ausgasen.
- Zusätzlich wurde eine Aktivkohleschüttung hinter der zweiten Kühlstufe platziert, um die prognostizierte gute Minderung der organischen Bestandteile durch Adsorption auch messtechnisch und für das konkrete Beispiel der PCB-Abreinigung nachzuweisen.

Bild 5 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau. Probenahme und Kondensataufbereitung entsprachen der Vorgehensweise der einstufigen Kondensation (MK 5). Die Messkampagne umfasste drei Messtage. Die Kühlung des Abgases sollte bis auf 20 °C (Messtag 3), bis auf 10 °C (Messtag 1) und soweit abgekühlt erfolgen, wie mit den eingesetzten Kühlern im Dauerbetrieb möglich war (Messtag 2). Durch dieses Vorgehen sollte ermittelt werden

- bei welcher Kühler Temperatur ein technisch und wirtschaftlich optimaler Abscheidegrad für die PCB erreicht werden kann,
- dabei aber eine Freisetzung der PCB aus den im Intensivkühler abgeschiedenen Ablagerungen oder des anfallenden Kondensates weitestgehend unterbleibt.

Das während der MK 6 getemperte Produkt war in Menge und Zusammensetzung identisch zu dem in MK 5. Die Temperung erfolgt ebenfalls jeweils über 10 h bei 200 °C.

Die Ergebnisse der PCB-Messungen mit der zweistufigen Abgaskühlung und Aktivkohlebett sind in **Bild 6** und **Bild 7** analog zu den vorangehend dargestellten Ergebnissen für den einstufigen

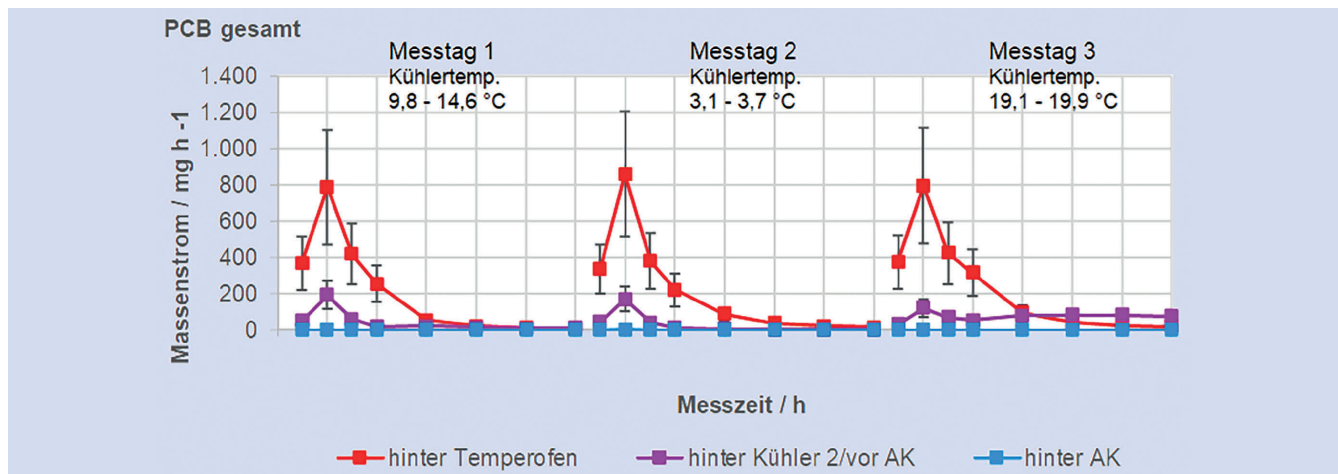


Bild 6. MK 6, zweistufiges Kühlersystem, PCB-Massenströme der jeweiligen Messung hinter Temperofen, hinter Kühler 2 und hinter Aktivkohle im zeitlichen Verlauf. Grafik: Autoren

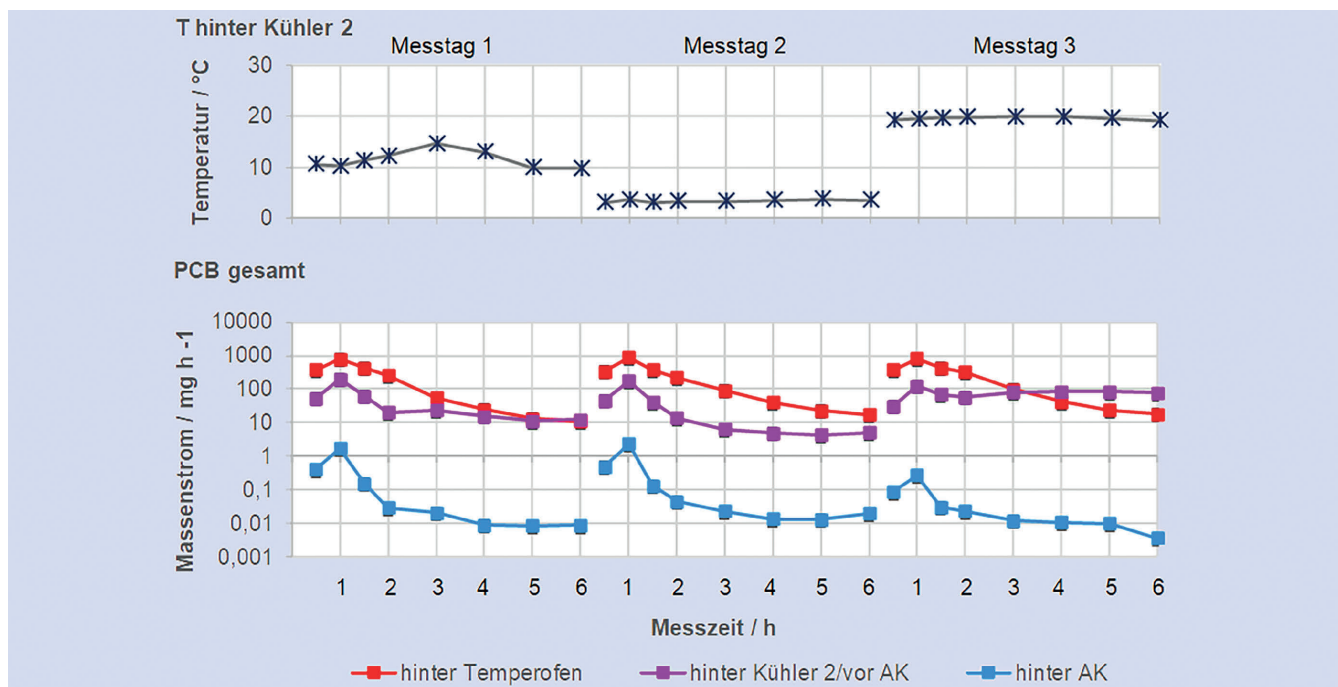


Bild 7. MK 6, zweistufiges Kühlersystem; oben: Abgastemperatur hinter Kühler 2, Mittelwerte für das jeweilige Probenahmeintervall 1 bis 8; unten: PCB-Massenströme der jeweiligen Messung vor und hinter Kühler 2 im zeitlichen Verlauf. Grafik: Autoren

Kühlereinsatz dargestellt. Aufgetragen sind für jeden Messtag die Zeitreihen des jeweiligen PCB-Massestroms.

Trotz gleichartiger Einsatzmaterialien und -menge liegt die über den Temperprozess emittierte PCB-Fracht im Rohgas nach Temperofen mit im Mittel 1 700 mg deutlich niedriger als in MK 5 mit im Mittel 2 200 mg. Dies wird durch die Höhe der jeweiligen Emissionsmaxima besonders deutlich. Eine Erklärung konnte dafür nicht gefunden werden. Die generellen Emissionsverläufe entsprechen aber denen aus MK 5.

Erwartungsgemäß konnte mit dem zweistufigen Kühlersystem eine deutliche Minderung der PCB-Massenströme im Bereich des Emissionspeaks erzielt werden. Die Adsorption an Aktivkohle führt zu einer weiteren sehr deutlichen Senkung der PCB-Massenströme im Abgas. Eine detailliertere Diskussion des Sachverhalts erfolgt im Zusammenhang mit Bild 10.

Die Abscheidegrade für die einzelnen Messintervalle und Versuchstage sind unter Angabe der Intervall-Mittelwerte über alle Versuchstage in **Bild 8** dargestellt. Über die den Emissionspeak abdeckenden ersten vier Proben, entsprechend der ersten 2 h Versuchsdauer, fällt die in jedem Probenahmezeitraum erreichte Emissionsminderung bei Einsatz des zweistufigen Kühlersystems deutlich höher aus als mit dem einstufigen System (vgl. Bild 3).

Die Belegung der Intensivkühlerwendel des ersten Kühlers mit Kondensatflocken war im ersten Drittel des Intensivkühlers deutlich sichtbar, optisch vergleichbar mit der Belegung in MK 5. Die Erhöhung des Minderungsgrades für PCB beim Einsatz der zweistufigen Kühlung lässt die Vermutung zu, dass es auch im weiteren Wendelbereich zu (nicht sichtbaren) Ablagerungen von PCB an den Wandungen gekommen und somit die Kontaktzeit zwischen Abgas und Kühloberfläche für die Auslegung relevant ist.

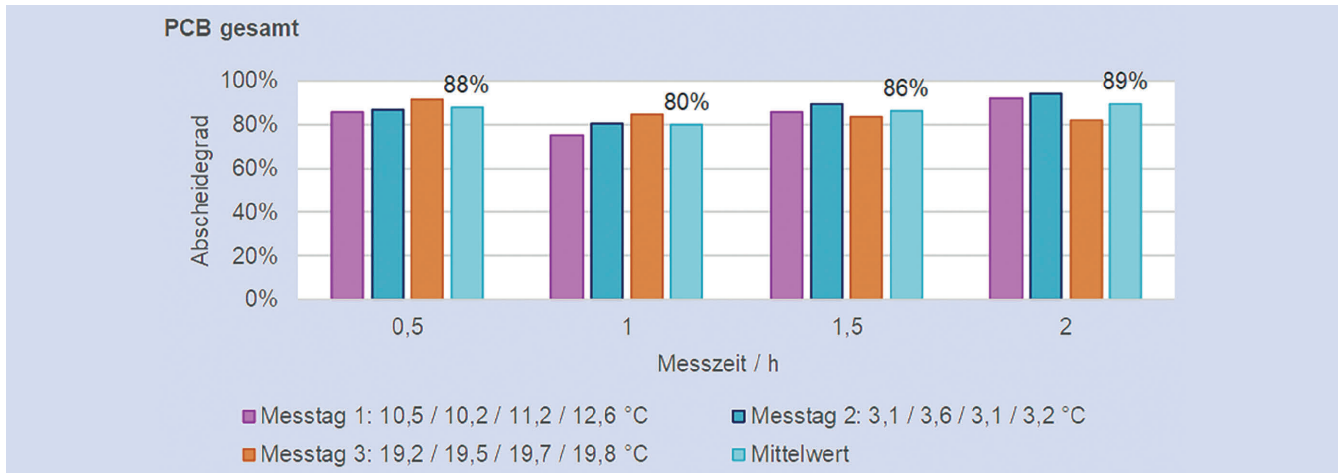


Bild 8. MK 6, zweistufiges KÜhlersystem, berechnete Abscheidegrade für PCB für die jeweils ersten 4 Probenahmeintervalle über die KÜhlerstufe, Angabe der jeweiligen Temperatur der KÜhlerstufe 2 in der Legende. Grafik: Autoren

Bild 9 zeigt die beiden Intensivkühler nach Beendigung des Versuchs am ersten Messtag.

Es kann keine Korrelation zwischen dem jeweilig erzielten Abscheidegrad und der durch Kühlung erzielten mittleren Abgastemperatur hinter KÜhler abgeleitet werden (**Bild 10**). Zum direkten Vergleich wurden die Ergebnisse aus MK 5 in die grafische Darstellung einbezogen. **Bild 11** zeigt den zeitlichen Verlauf der Massenstromwerte für sämtliche Messintervalle je Messtag unter Angabe der durch die aktive Kühlung jeweilig erzielten Gastemperaturen (hinter KÜhler 2) in logarithmischer Darstellung.

Es wird deutlich, dass nach Abklingen des Emissionsmaximums (Proben 5 bis 8) eine Abgastemperatur hinter KÜhlssystem von deutlich unter 10 °C erforderlich ist, um bei den dann auftretenden niedrigeren PCB-Emissionen eine Re-Emission von bereits abgeschiedenen Kondensaten insbesondere im späteren Zeitabschnitt des jeweiligen Temperprozesses zu verhindern. Bei einer Abgastemperatur von 10 °C (Messtag 1) konnte diese Re-Emission bereits weitgehend unterdrückt werden, bei einer Abgaskühlung bis auf 3,5 °C (Messtag 2) ließen sich über den gesamten Messzyklus von 6 h positive PCB-Abscheidegrade erzielen. Bei einer Abgastemperatur von ca. 20 °C (Messtag 3) war für die Proben 6 bis 8 hingegen die PCB-Fracht im Abgas hinter KÜhlssystem größer als jene in den KÜhler eintretende (**Bild 7, rechte Graphen**).

Aus der logarithmischen Darstellung wird außerdem deutlich, dass die Adsorption an Aktivkohle zu einer weitaus effektiveren Abscheidung führt als alle anderen bisher betrachteten Verfahren (**Bild 7, blaue Messpunkte**). Mit dem Einsatz von Aktivkohle ist es gelungen, eine Abscheidung von mehr als 99 % für PCB zu erreichen.

Die Auftragung der PCB-Konzentrationen der letzten vier Stundenwerte des Untersuchungszeitraums, in dem die Re-Emissionseffekte auftraten, über der Abgastemperatur hinter KÜhlerstufe in **Bild 11** untermauert die These: Die PCB-Konzentration im Abgas hinter KÜhlerstufe fällt mit zunehmender KÜhlleistung und abnehmender Abgastemperatur nach KÜhler. Es zeigt sich eine eindeutig exponentielle Abhängigkeit der PCB-Konzentration im Abgas hinter KÜhlerstufe von der KÜhltemperatur. Die Ergebnisse aus MK5 sind zu Vervollständigung ebenfalls in **Bild 11** dargestellt.



Bild 9. MK 6, zweistufiges KÜhlersystem, Fotos der KÜhlerstufen; links KÜhlerstufe 1; rechts KÜhlerstufe 2, 1. Messtag. Foto: Autoren

Auf Basis der Ergebnisse können in Bezug auf die Kühlung für PCB die folgenden Sachverhalte formuliert werden:

- Durch die Kühlung der Abgase können PCB kondensieren und an den Wandungen des Wärmeübertragersystems abgeschieden werden. Konzentrationsspitzen lassen sich über einen breiten Bereich der eingetragenen KÜhlleistung zu über 70 % mindern. Dadurch wird eine Glättung der Emissionsspitzen erreicht.
- Für eine effektive Minderung des Emissionsmaximums muss dafür eine ausreichend große Adsorptionsfläche zur Verfügung stehen. Eine Abhängigkeit des im Mittel über den gesamten Untersuchungszeitraum von 6 h eines Tempervorgangs erzielten Abscheidegrads von der Temperatur konnte im untersuchten Temperaturbereich für den Zeitraum des PCB-Emissionspeaks nicht festgestellt werden.
- Nach Durchlaufen des peakförmigen Emissionsmaximums korreliert die PCB-Konzentration im Abgas nach KÜhler mit der Abgastemperatur bzw. der KÜhlertemperatur. Je nach gewählter Temperatur kann es zur Wiederfreisetzung von bereits an den Übertragungsflächen kondensierten PCB kommen. Im untersuchten Fall ließ sich eine unerwünscht hohe PCB-Re-Emission oberhalb der zeitgleich gemessenen Rohgaskonzentration bei einer KÜhlertemperatur von 10 °C verhindern.
- Bei Verwendung der KÜhlerstufe als letzte Minderungskomponente müsste dieses KÜhlersystem sich bei jedem Abfahrvor-

hinter Kühlerstufe

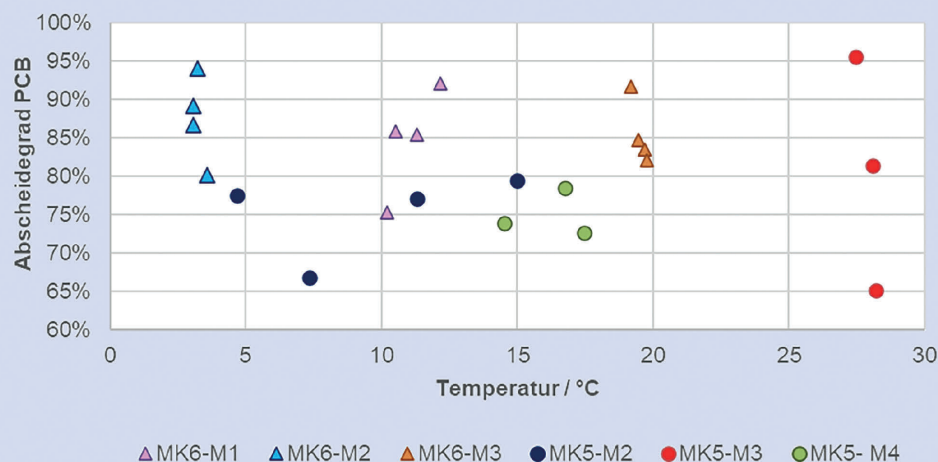


Bild 10. Berechnete Abscheidegrade für die jeweils ersten 4 Probenahmeintervalle über der Abgastemperatur des jeweiligen Halbstundenintervalls am Austritt der letzten Kühlerstufe, MK5 einstufig, MK6 zweistufig. Grafik: Autoren

hinter Kühlerstufe

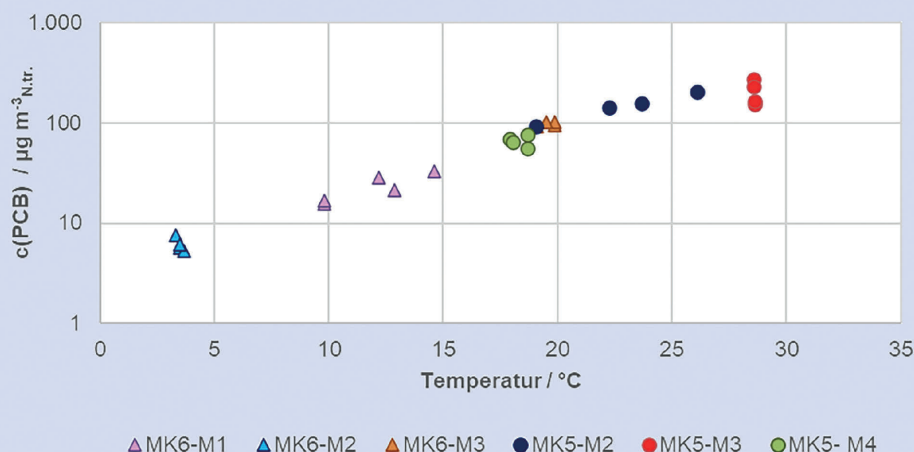


Bild 11. PCB-Konzentrationen im Abgas hinter der jeweiligen Kühlerstufe über der Abgastemperatur des jeweiligen Stundenintervalls, Auswertung der jeweils letzten 4 Probenahmen, MK5 einstufig, MK6 zweistufig. Grafik: Autoren

gang selbst reinigen oder gereinigt werden. Andernfalls müsste die Kühlerstufe kontinuierlich betrieben werden, auch während der Produktionsstillstände.

- Eine deutliche Minderung der Emission um mehrere Größenordnungen konnte durch eine nachgeschaltete Aktivkohlestufe erreicht werden.

3 Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen

Als Ergebnis aus den Untersuchungen sollen die folgenden Aspekte hervorgehoben werden:

Der zeitliche Verlauf der Emissionsfreisetzung bei der Temperung ist diskontinuierlich. Je nach Art und Menge des zu tempernden Produkts können daraus für PCB Emissionsverläufe mit einem ausgeprägten Emissionsmaximum meist unmittelbar nach Durchheizen des Produktes während eines Tempervorgangs resultieren.

Bei der Auslegung der Abgasreinigungsstufen ist besonders zu beachten, dass sich die aus Temperöfen und Extruder emittierten erwärmten Schadgase während des Abkühlvorgangs, bei Kontakt mit kälteren Flächen, als partikuläre Kontaminationen an den Oberflächen niederschlagen (undefinierte Senken). Dieser Effekt kann sowohl diffus durch das Ableiten in den unbeheizten Abgaskanälen als auch gezielt durch Kühlung einsetzen. Bei Verwendung von chlorhaltigem Vernetzer haben diese Ablagerungen einen klebrigen Charakter und sind schwer von Flächen abzureinigen. Mit zunehmender Standzeit prägen sich die klebrigen Eigenschaften zunehmend aus. Deshalb sind kurze Kanalübergänge hinter Temperöfen und innerhalb der Abgasreinigungsanlage anzuraten.

Die Temperungen im Batchbetrieb und der chargenabhängige Betrieb der Extruder führen zu An- und Abfahrvorgängen mit zeitlich wechselnden Betriebs- und Stillstandszeiten. Durch die Kontamination von Anlagenteilen mit PCB-haltigen Ablagerungen kann es während der Abklingphasen und der Stillstandszeiten

zur Re-Emission von PCB kommen. Deshalb sollte eine Abgasreinigungsanlage mit mindestens einer kontinuierlich betriebenen Reinigungsstufe ausgestattet sein.

Eine effektive Minderungswirkung von PCB-Spitzen kann durch eine Intensivkühlung erreicht werden. Eine Minderung von Emissionsspitzen tritt bereits bei moderaten Kühlertemperaturen ein. Allerdings muss zur Unterdrückung von PCB-Re-Emissionen die Kühltemperatur während der späteren Phase des Tempervorgangs entsprechend niedrig sein und diese Kühlung längerfristig in Betrieb bleiben. Hier könnte eine moderate Kühlertemperatur im ersten und eine weiter reduzierte Kühlertemperatur im zweiten Abschnitt der Temperung den Kosten- und Energieaufwand einer Kühlstufe zur Abgasbehandlung begrenzen. Weiter ist das Reinigungskonzept der Apparateflächen für den Anwendungsfall derzeit (noch) nicht geklärt.

Mit dem Einsatz eines Adsorbens (z. B. ein geeignetes Aktivkohleprodukt) kann über den gesamten Tempervorgang eine quantitative und definierte Abscheidung von PCB erreicht werden. Diese Maßnahme ist in besonderem Maße als Endreinigungsstufe geeignet. Allerdings muss vor dem Adsorber eine Kühlung (Quench, Wärmeübertrager, Kühler) zur Einstellung der für eine effektive Adsorption erforderlichen Betriebstemperatur installiert werden. Außerdem wird zusätzlich eine Filtereinheit vor Adsorber empfohlen, da ohne eine solche weitere Vorreinigungsstufe die Gefahr der Versottung des Adsorbens besteht.

Unter Kostenaspekten bzw. aus technischen Gründen erscheint der Einsatz einer Abgaswäsche mit abschließender Tropfenabscheidung, von Elektroabscheidern und von Nachverbrenungsverfahren als effektive Minderungstechnologie eher weniger geeignet.

Der alleinige Einsatz von filternden Verfahren zur Minderung von Partikeln ist aufgrund des niedrigen Anteils an partikulären PCB an der Gesamtemission nicht zielführend.

Bei silikonverarbeitenden Betrieben in Nordrhein-Westfalen (NRW) ist die chlorfreie Verarbeitung von Silikonprodukten in der Erprobung und teilweise bereits umgesetzt. Der Betrieb von chlorfreien Vernetzern führt nach Aussagen der Fa. BIW zu einem deutlich verminderten Anfall an partikulären Ablagerungen und zu einem dadurch entsprechend reduzierten Wartungs- und Reinigungsaufwand der abgasführenden Anlagenteile und -komponenten.

Die im Vorhaben erzielten Ergebnisse haben die Datenlage zur Emissionsminderung bei technischen Prozessen der Silikonproduktherstellung insbesondere beim Einsatz eines chlorhaltigen peroxidischen Vernetzungsmittels deutlich verbreitert und liefern wichtige Anhaltspunkte für weitere Forschungsaktivitäten bei der Verarbeitung chlorfreier Vernetzer. So hat sich auch gezeigt, dass mit den im Vorhaben untersuchten Parametern die über Cges bestimmten organischen Kohlenstoffverbindungen noch nicht quantitativ erfasst wurden (blinde Spots).

Das Projekt wurde mit finanzieller Unterstützung des Landes NRW und der Europäischen Union unter dem Förderkennzeichen EFRE-0801955 durchgeführt. Der ausführliche Sachbericht zum Forschungsvorhaben ist über die Autoren verfügbar.

Literatur

- [1] Bundesdrucksache 210/20 v. 6.5.2020. https://www.bundesrat.de/SharedDocs/drucksachen/2020/0201-0300/210-20.pdf?__blob=publicationFile&v=1. Zugriff am 2023-08-23.
- [2] DIN EN 13284-1: Emissionen aus stationären Quellen – Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen – Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren; Deutsche Fassung EN 13284-1:2017. Berlin: Beuth Verlag.
- [3] DIN EN 1948-1: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 1: Probenahme von PCDD/PCDF; Deutsche Fassung EN 1948-1:2006.
- [4] DIN EN 1948-4: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB – Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB; Deutsche Fassung EN 1948-4:2010+A1:2013.

Dr.-Ing. Margot Bittig,

Dipl.-Ing. Achim Hugo,

Dr. rer. nat. Christine Kube,

Dr.-Ing. Stefan Haep

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA), Duisburg.

Matthias Wittwer

BIW Isolierstoffe GmbH, Ennepetal.

Wildfleisch soll sicherer werden

Fleisch von frei lebenden Wildtieren gehört zu den Lebensmitteln mit dem kleinsten ökologischen Fußabdruck, doch der Konsum ist nicht frei von Risiken. Über das europäische Netzwerk „Safety in the Game Meat Chain“, das in den nächsten vier Jahren unter Leitung des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) aufgebaut wird, sollen daher Erkenntnisse über die Gesundheitsrisiken jagdlich gewonnenen Wildfleisches für Verbraucherinnen und Verbraucher ausgetauscht werden. Ein zentraler Aspekt des Netzwerks ist der direkte Austausch mit den Interessengruppen, um die Erkenntnisse in Maßnahmen entlang der gesamten Produktionskette von der Jagd bis zum Teller umzusetzen. Auf der

stofflichen Seite der Risiken geht es neben den unerwünschten Stoffen aus der Umwelt vor allem um die Vermeidung bzw. Reduzierung des Eintrags von Schwermetallen wie Blei aus der Munition beim Erlegen der Tiere. Die biologischen Risiken erstrecken sich von Parasiten wie Trichinen, die vom Tier über die Nahrung aufgenommen werden, über bakterielle Zoonosen wie Salmonellen und verotoxinbildende Escherichia coli (VTEC) bis hin zu viralen Zoonosen wie Hepatitis E bei Wildschweinen.

<https://www.bfr.bund.de/de/presseinformation/>

2023/18/fleisch_von_frei_lebendem_wild_soll_sicherer_werden-312753.html

Verabschiedung zweier KRdL-Urgesteine

Zum Jahresende 2023 haben sich mit Dr. *Rudolf Neuroth* und Dr. *Norbert Höfert* zwei langjährige und prägende Wegbegleiter der VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) in den Ruhestand verabschiedet. Damit geht eine Ära zu Ende und der Generationswechsel setzt sich fort.

Der Physiker *Rudolf Neuroth* war Ende 1995 von der Geschäftsstelle des Sachverständigenrats für Umweltfragen (SRU) zur KRdL gewechselt, deren Geschäftsführung er im Jahr 2002 übernahm. Unter seiner Leitung wurde eine gut vierstellige Anzahl Technischer Regeln neu erstellt oder überarbeitet. Fachliche Höhepunkte aus seiner Sicht waren die Wiederaufnahme der EC/EFTA-Mandatsarbeit im CEN/TC 264 „Air Quality“ zur Validierung von Europäischen Normen für die EU-Luftreinhaltegesetzgebung sowie die Veröffentlichung der Expertenempfehlung VDI-EE 4300 Blatt 14 „Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Anforderungen an mobile Luftreiniger zur Reduktion der aerosolgebundenen Übertragung von Infektionskrankheiten“. Der Chemiker *Norbert Höfert* kam im Mai 1990 vom damaligen Forschungszentrum Karlsruhe zur KRdL. Von Beginn der 2000er-Jahre an Ansprechpartner der KRdL in der Redaktion der „Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft“, betreute er zahlreiche Fachaufsätze und erwies sich als Meister der pointierten Buchbesprechungen.

Beide Kollegen waren im Fachbereich „Umweltmesstechnik“ der KRdL tätig und sorgten dafür, dass das VDI/DIN-Handbuch



Dr. *Norbert Höfert* (links) und Dr. *Rudolf Neuroth* (rechts). Foto: C. Sager

„Reinhaltung der Luft“, das heute etwa 470 VDI-Richtlinien und über 160 DIN-Normen der KRdL umfasst und Antworten auf nahezu alle Fragestellungen zum Thema „Luftreinhaltung“ gibt, stetig aktualisiert und erweitert wurde.

Zudem weiß Fachbereichskoordinator Dr. *Rolf Kordecki* bereits seit August 2022 – nach 30 Jahre während der Standardisierungsarbeit in der Luftreinhaltung – den wohlverdienten Ruhestand zu schätzen.

Alice Quack und Dr.-Ing. *Christoph Sager*, VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft – Normenausschuss

IFA-Arbeitsmappe: Neue Serie zur Beurteilung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz

Im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung müssen Ausmaß, Art und Dauer der inhalativen Exposition für alle in der Luft am Arbeitsplatz auftretenden Gefahrstoffe ermittelt und beurteilt werden. Dies erfolgt nach der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402. Erläutert wird die mehrere Schritte umfassende Vorgehensweise in einer neuen Serie der IFA-Arbeitsmappe, beginnend mit der aktuellen Lieferung 2/2023. Die Messstrategie für die messtechnische Ermittlung und die verschiedenen Messaufgaben werden dargelegt, ebenso die zur Verfügung stehenden Beurteilungsmaßstäbe und die Berechnung des Stoff- und Bewertungsindex. Weitergehende Informationen zur Ermittlung und Beurteilung der inhalativen Exposition werden sukzessive erarbeitet und zeitnah als weitere Kennzahlen dieser Serie veröffentlicht. Ein weiterer neuer Beitrag (0270) widmet sich der Bestimmung des Probeluftvolumens bei der aktiven Probenahme. Dabei müssen unter anderem die klimatischen Bedingungen am Arbeitsplatz beachtet werden. Schließlich beschreibt eine neue Kennzahl die Verwendung von einheitlichen Schlüsselverzeichnis im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU). Die komplette IFA-Arbeitsmappe „Messung von Gefahrstoffen“ steht im Internet zur Verfügung.

www.IFA-Arbeitsmappedigital.de



Foto: ESV

Berechnung der Messunsicherheit – Teil 3: Verfahrensabhängige mathematische Modelle

C. Wippich, J. Rissler

ZUSAMMENFASSUNG Den Abschluss einer Verfahrensvalidierung zur Bestimmung von Gefahrstoffen in der Luft an Arbeitsplätzen bildet die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit des Messverfahrens, die gleichzeitig final überprüft, ob das Verfahren nach DIN EN 482 und der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 geeignet ist. Um die Messunsicherheit überhaupt berechnen zu können, müssen im Vorfeld alle relevanten Einflussfaktoren auf den Messwert erfasst werden. Diese umfassen Faktoren aus der Probenahme, der Verfahrensvalidierung und der Analytik. Im zweiten Teil dieses Artikels (Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 83, Nr. 5-6/2023) wurden bereits alle Einflussfaktoren aus externen Quellen (z. B. Normen) mit ihren Standardabweichungen beschrieben. In diesem dritten Teil wird die Liste der Einflüsse um die Faktoren aus der Validierung ergänzt, das heißt um die Berechnung der Standardabweichungen von Kalibrierung und Wiederfindung sowie der Drift des Messgeräts. Zu allen Einflüssen werden die zugehörigen Sensitivitätskoeffizienten berechnet. Mit allen Termen wird Schritt für Schritt ein verfahrensspezifisches, mathematisches Modell zur Berechnung der kombinierten Standardabweichung und der erweiterten Messunsicherheit aufgebaut. Zum Schluss wird eine Möglichkeit aufgezeigt, wie diese mathematischen Modelle einfach und mit wenig Aufwand mithilfe der kostenlosen Softwareanwendung „Messunsicherheitsservice-Tool“ (MUST) berechnet werden können, die kostenlos von der Internetseite des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) bezogen werden kann. Anhand eines Beispiels – eines Messverfahrens mit Extraktionsschritt – wird gezeigt, welche Faktoren die größten Anteile an der Messunsicherheit haben. Dies kann unter anderem einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis des Messverfahrens und zur Verbesserung einzelner Prozessschritte leisten.

Calculation of measurement uncertainty – part 3: method-specific mathematical models

ABSTRACT The validation of a measurement method for the determination of hazardous substances in workplace air is concluded with the calculation of the expanded measurement uncertainty, which also determines whether the method is in accordance with DIN EN 482 and TRGS 402. To be able to calculate the expanded measurement uncertainty, all relevant influencing factors affecting the measurement value must be recorded in advance. These include factors from sampling, method validation and analysis. The second part of the article has already described all influencing factors from external sources (e. g. technical regulations) with their standard deviations. In this third part, the list of influences is completed by the factors from the method validation, i. e. the calculation of the standard deviations of calibration and recovery, as well as the drift of the measurement device. In a next step the associated sensitivity coefficients are calculated for all influencing factors. Using all terms, a measurement-method-specific mathematical model for calculating the combined standard deviation and the expanded measurement uncertainty is created step by step. Finally, a simple way to use these mathematical models and calculate uncertainties easily with little effort is shown with the help of the software application MUST („measurement uncertainty service tool“), which can be obtained free of charge from the website of the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA). Using an example, a measurement method with an additional extraction step, it is shown which influencing factors have the largest impact on the measurement uncertainty. Among other things, this is an important contribution to a better understanding of the measurement method and how to improve the individual process steps.

1 Einleitung

Im ersten Teil des Artikels (Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 83, Nr. 1-2/2023) finden sich Begriffsdefinitionen und das Grundprinzip der Messunsicherheitsberechnung sowie diverse Leitfäden und erste Rechnungsansätze. Im zweiten Teil (Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 83, Nr. 5-6/2023) wird konkret beschrieben, welche Anforderungen an Messverfahren zur Quantifizierung luftgetragener Partikel am Arbeitsplatz gestellt werden und welche Einflussfaktoren bei der Probenahme und der Analytik auf den Messwert wirken. Die Höhe der einzelnen systematischen und zufälligen Abweichungen wird dort mithilfe externer

Quellen berechnet (Normen, Kalibrierprotokolle usw.). Dieser Teil beschließt den Artikel und beschreibt die Unsicherheitsbeiträge, die mithilfe eigener Messungen (Kalibrierung und Wiederfindung) berechnet werden. Außerdem wird ein mathematisches Modell mit den Informationen aller Teile des Artikels vorgestellt. Das Modell wird anschließend dazu verwendet, exemplarisch die erweiterte Messunsicherheit für ein Messverfahren von Partikeln in der Luft am Arbeitsplatz zu berechnen. Dazu wird die Softwareanwendung „Messunsicherheitsservice-Tool“ (MUST) [1] verwendet, die das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) im Internet kostenlos zur Verfügung stellt.

1.1 Grundlagen Modellbildung

Das mathematische Modell ist eine Funktion, die die zu bestimmende Größe mit den Unsicherheitsbeiträgen verknüpft. In unserem Fall ist die zu bestimmende Größe, wie bereits in Teil 1 dieses Artikels beschrieben, die Massenkonzentration β , die von der Soll-Masse m_0 , dem Volumenstrom Q und der Probenahme t abhängt:

$$\beta = \frac{m_0}{Q \cdot t} \quad (1)$$

Auf diese drei Messgrößen wirken Unsicherheitsbeiträge, die als Zufallszahlen X_i beschrieben werden. Dabei darf angenommen werden, dass jeder Beitrag zu dem entsprechenden Messwert addiert wird. Bei diesem Summenansatz haben die X_i einen Erwartungswert von null, d. h. dass im Erwartungswert der Messwert nicht verändert wird.

Wenn man das Modell so aufgebaut hat, ergibt sich nach dem Leitfaden zur Ermittlung der Unsicherheit beim Messen (GUM) [2, 3], dass die Standardunsicherheit für β als kombinierte Standardabweichung s_c ausgedrückt wird¹:

$$s_c = \sqrt{\sum_i c_i^2 \cdot s_i^2} \quad (2)$$

Dabei sind s_i die Standardabweichungen der Einflüsse X_i und c_i sind die sogenannten Sensitivitätskoeffizienten. Diese sind die ersten, partiellen Ableitungen von β nach X_i , ausgewertet an den Mess- und Erwartungswerten (die Messwerte sind hier konstant). Die Sensitivitätskoeffizienten werden bei der Berechnung der Messunsicherheit gebraucht, um die Einflussfaktoren zu gewichten und deren Einheiten anzugleichen.

Im zweiten Teil dieses Artikels sind bereits Einflussgrößen X_i erläutert worden, deren Standardabweichungen s_i aus externen Quellen bestimmt werden können. Externe Quellen sind z. B. Normen. Diese X_i werden im nächsten Abschnitt verwendet, um das Modell für β aufzubauen. Dabei werden alle notwendigen s_i kurz wiederholt.

Da es essenziell zum weiteren Verständnis des Artikels ist, wird an dieser Stelle nochmals auf Folgendes hingewiesen: Bei Fehlergrenzen wird davon ausgegangen, dass eine Einflussgröße ein Ergebnis c nur in einem festen Bereich $c \pm b$ ändern kann, und dass man dann eine Gleichverteilung von c in diesem Bereich annimmt, deren Standardabweichung mit $s = \frac{b}{\sqrt{3}}$ angegeben werden kann (Teil 1 dieses Artikels). Auch im vorliegenden Teil des Artikels basieren viele Angaben von Standardabweichungen auf dieser Annahme.

Die Einflussgrößen, die sich auf eigene Messungen beziehen (Wiederfindung, Kalibrierung) werden im dritten Abschnitt dieses Artikels in das Modell eingefügt und deren Standardabweichungen erläutert. Aus dem vollständigen Modell werden dann die Sensitivitätskoeffizienten c_i berechnet. Das Modell wird hier für ein Messverfahren mit einem Extraktionsschritt entwickelt.

2 Einflussgrößen aus externen Quellen

2.1 Modell für den Volumenstrom

Im ersten Schritt des Prozesses wird eine bestimmte Menge Luft innerhalb eines bestimmten Zeitraums mit einer Pumpe durch ein Sammelmedium gesaugt. Einflussgrößen auf den Messwert des Volumenstroms Q_{MW} sind dabei

- die Kalibrierung der Pumpe $X_{q,cal}$,
- die Stabilität des Pumpenflusses $X_{q,stab}$,
- die Wiederholunsicherheit des Volumenstroms $X_{q,wdh}$.

Das Modell für den Volumenstrom Q ist demnach:

$$Q = Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,stab} + X_{q,wdh} \quad (3)$$

2.2 Modell für die Probenahmedauer

Auf den Messwert der Probenahmedauer wirkt nur ein Einfluss ein:

$$t = t_{MW} + X_{t,tot} \quad (4)$$

Die Standardabweichungen der Zufallszahlen X_i sind, wie in Teil 2 beschrieben, überwiegend aus Normen entnommen und in **Tabelle 1** zusammengefasst. Für die Einflussgrößen der Pumpe hängen die s_i vom Messwert Q_{MW} ab. Bei der Probenahmedauer t ist s_i ein konstanter Wert.

In Gleichung (1) entspricht das Produkt $Q \cdot t$ dem Luftvolumen, das während der Messung durch das Sammelmedium (z. B. Filter, Adsorptionsröhrchen) geströmt ist. Da dieses Volumen vom Umgebungsdruck und der Temperatur während der Messung abhängt, wird davon ausgegangen, dass $Q \cdot t$ nach dem allgemeinen Gasgesetz korrigiert ist und demselben Volumen bei Standarddruck (1013 hPa) und Standardtemperatur (293 K) entspricht. Die Unsicherheit durch diese Korrektur und weiterer Einflüsse auf das Luftvolumen wird mit der Zufallszahl X_{Luft} beschrieben. Daraus folgt:

$$\beta = \frac{m_0}{Q \cdot t + X_{Luft}} \quad (5)$$

Berücksichtigt man außerdem die Gleichungen (3) und (4) wird das Modell wie folgt erweitert:

$$\beta = \frac{m_0}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} \quad (6)$$

2.3 Modell für den Probenahmekopf – Transport und Lagerung

Bei den meisten Verfahren zur Ermittlung der Exposition in der Luft an Arbeitsplätzen werden Probenahmeköpfe für die alveolengängige (A-) und die einatembare (E-)Fraktion verwendet. Die mit den Probenahmesystemen verbundene Unsicherheit der Massenkonzentration $X_{Samp(A,E)}$ geht in das Modell wieder als Summe ein:

$$\beta = \frac{m_0}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E} \quad (7)$$

In **Tabelle 1** sind die Standardabweichungen angegeben, wie sie sich aus Normen ergeben. Für den Extraktionsprozess spielt in

¹ Generell drückt der Leitfaden Standardunsicherheiten als Standardabweichungen aus, weswegen auch dieser Artikel beide Begriffe als Synonyme behandelt.

Gleichung (7) aber nur die E-Fraktion eine Rolle und das auch nur dann, wenn Partikel-Dampf-Gemische untersucht werden.

Nach der Probenahme erfolgt die Analyse des Sammelmediums im Labor. Versuche zeigen, dass sich der Messwert von β beim Transport um weniger als 5 % ändert, weswegen nach EN 13205-1 [4] und ISO 15767 [5] diese Einflussgröße vernachlässigt werden darf. Während der Methodenvalidierung wird der Einfluss einer Lagerung der belegten Sammelmedien im Labor ebenfalls untersucht. Wenn die Streuung der Wiederfindungsversuche im Ergebnis nicht signifikant von denen der Wiederfindungsversuche ohne Lagerung abweicht, wird der Einfluss der Lagerung innerhalb der untersuchten Lagerungsdauer (in der Regel 28 Tage) bei der Messunsicherheitsbetrachtung nicht berücksichtigt.

2.4 Modell für den Extraktionsschritt

Nach dem Transport der Filter vom Probenahmeort zum Labor und der Lagerung der beaufschlagten Sammelmedien wird der Gefahrstoff im nächsten Schritt mit einem Lösemittel vom Sammelmedium extrahiert. Das Lösemittel hat ein Volumen von V_{ex} . Der Fall, dass ein interner Standard verwendet wird, führt zu keinen großen Unsicherheitsbeiträgen und soll hier nicht betrachtet werden. Somit bestimmt das Messgerät die Konzentration $c = \frac{m}{V_{ex}}$. Um den Soll-Massenwert m_0 in Gleichung (7) zu ermitteln, muss man zuerst aus der analytisch ermittelten Konzentration $c = c_{MW}$ die Soll-Konzentration $c_0(c_{MW})$ bestimmen. Das Umstellen dieser Definition ergibt $m_0 = V_{ex,MW} \cdot c_0(c_{MW})$. Dabei ist der $V_{ex,MW}$ der Messwert des Extraktionsvolumens. Setzt man das in Gleichung (7) ein, erhält man

$$\beta = \frac{V_{ex,MW} \cdot c_0(c_{MW})}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E} \quad (8)$$

In Teil 2 dieses Artikels ist erläutert worden, wie die beiden Unsicherheitsbeiträge für das Extraktionsvolumen $X_{ex,(rand,sys)}$ zustande kommen, die ebenfalls zu dem Messwert addiert werden. Damit lautet das Modell nun

$$\beta = \frac{(V_{ex,MW} + X_{ex,rand} + X_{ex,sys}) \cdot c_0(c_{MW})}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E} \quad (9)$$

2.5 Modell für die Messgerätedrift

Der letzte Beitrag, der im zweiten Teil nicht aus eigenen Messungen (Wiederfindung und Kalibrierung) bestimmt worden ist, betrifft die Drift des Messgeräts. Das Messgerät bestimmt bei Extraktionsverfahren die Konzentration c_{MW} im Extraktionsvolumen. Der Term $X_{c,drift}$ wird daher zum Konzentrationsmesswert c_{MW} addiert.

$$\beta = \frac{(V_{ex,MW} + X_{ex,rand} + X_{ex,sys}) \cdot c_0(c_{MW} + X_{c,drift})}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E} \quad (10)$$

Der vorgelegte Standardwert für die Standardabweichung ist in der Softwareanwendung MUST ± 10 % des Messwertes. Es kann aber auch nach DIN EN ISO 22065 [6] ein anderer Wert berechnet und innerhalb der Anwendung individuell angepasst werden.

Im nächsten Abschnitt werden nun die Einflussgrößen erläutert, die sich aus eigenen Messungen ergeben. Damit kann auch das Modell für β vervollständigt werden.

3 Einflussfaktoren aus der Verfahrensvalidierung

Bei den Wiederfindungsversuchen und bei der Kalibrierung werden Regressionsmodelle genutzt, um systematische Effekte zu korrigieren. In beiden Fällen ist eine gewichtete Regression nötig. Zudem wird in beiden Fällen die inverse Regression genutzt, um die Ergebnisse zu berechnen, was in den folgenden Abschnitten erläutert wird.

3.1 Kalibrierung

3.1.1 Kalibrierung im Modell – inverse Regression

Bei der Kalibrierung ist die Konzentration c_{cal} die unabhängige Variable. Der Zusammenhang mit der abhängigen Variablen Y (z. B. eine Zählrate [cps] oder ein Flächeninhalt) ergibt sich aus den Regressionskoeffizienten (Achsenabschnitt $a_{0,cal}$, Steigung $a_{1,cal}$):

$$\hat{Y} = a_{0,cal} + a_{1,cal} \cdot c_{cal} \quad (11)$$

Die Softwareanwendung MUST setzt voraus, dass an jeder Soll-Konzentration drei Messungen vorgenommen werden. In der Regel wird bei der Verfahrensvalidierung eine Zehnpunkt-Kalibrierung durchgeführt. Die Regressionskoeffizienten korrigieren systematische Effekte im Messgerät. So wird ein konstanter Offset durch $a_{0,cal}$ und die Zu- oder Abnahme von Y mit c_{cal} durch $a_{1,cal}$ beschrieben.

In den meisten Fällen ist die Varianz von Y bei den Soll-Konzentrationen nicht konstant. Daher muss eine gewichtete Regression vorgenommen werden. Im Messprozess wird dann einem Messwert Y_{MW} auf eine Konzentration geschlossen (inverse Regression). Man löst also Gleichung (11) nur nach c_{cal} auf.

$$c_{cal}(Y_{MW}) = \frac{1}{a_{1,cal}} \cdot (Y_{MW} - a_{0,cal}) = c_{MW} \quad (12)$$

In MUST wird als Messwert c_{MW} der Wert für c_{cal} eingegeben, den das Messgerät ausgibt. Es wird dann mit den Kalibrierdaten von MUST der zugehörige Wert Y_{MW} ausgerechnet. Für den Fall, dass die Software des Messgeräts keine Gewichtung in der Regression ermöglicht, kann es für Y_{MW} zu Abweichungen zwischen dem berechneten Wert aus MUST und der Anzeige des Messgeräts kommen.

Da sich $a_{(0,1,cal)}$ aus einer Regressionsrechnung ergeben, sind sie nur Schätzer, die ebenfalls mit einer Unsicherheit behaftet sind. Die Unsicherheit in c_{MW} , die sich durch diese Unsicherheit der inversen Regression in Gleichung (12) ergibt, wird durch $X_{c,cal}$ im Modell beschrieben.

$$\beta = \frac{(V_{ex,MW} + X_{ex,rand} + X_{ex,sys}) \cdot c_0(c_{MW} + X_{c,drift} + X_{c,cal})}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E} \quad (13)$$

3.1.2 Standardabweichung für den Einfluss der Kalibrierung – inverse Regression

Man kann sich die Unsicherheit durch die inverse Regression im Bild verdeutlichen. Die inverse Regression bildet den Schnittpunkt des Messwertes Y_{MW} mit der Regressionsgeraden Gleichung (11), um den Wert für c_{MW} zu erhalten. Die Regressionsgerade hat aber wegen der Unsicherheit in den Kalibrierdaten ein 95 %-Konfidenzintervall, das als gekrümmte blaue Linien eingezeichnet ist. Der Schnittpunkt von Y_{MW} mit dem Konfidenzinter-

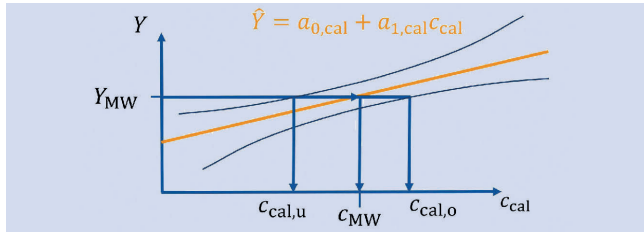


Bild. Unsicherheitsbereich von c_{MW} durch inverse Regression. Grafik: IFA

vall ergibt einen unteren und oberen Wert ($c_{cal,u}$ $c_{cal,o}$). Der Bereich dazwischen wird als Fehlergrenze interpretiert, was zu dem Wert für die Standardabweichung $s_{c,cal}$ in Tabelle 1 führt. Die Berechnung dieser Schnittpunkte ist in der Literatur [7] beschrieben.

Die Unsicherheit der Soll-Konzentrationen bei der Kalibrierung muss nicht zusätzlich erfasst werden, da sie durch die inverse Regression automatisch in die Unsicherheit der Regressionsgerade eingeht, wenn die Soll-Konzentrationen an ihren nominalen Werten ausgewertet werden [8].

3.2 Wiederfindung

3.2.1 Wiederfindung im Modell: Regression

für Soll-Konzentration, Luftfeuchte und Temperatur

Während die Kalibrierung die Einflüsse im Messgerät beschreibt, gewinnt man durch die Wiederfindungsversuche Informationen über die Einflüsse, die im gesamten Messprozess auf das Ergebnis einwirken. Die Durchführung der Versuche zur Ermittlung der Wiederfindung sind daher verfahrensabhängig. In der Regel werden mehrere Messungen pro Konzentration durchgeführt. Meistens sind das drei Konzentrationen im niedrigen, mittleren und oberen Mindestmessbereich und ggf. auch an der Bestimmungsgrenze.

Mithilfe dieser Daten wird ein Regressionsmodell erstellt, das im Vergleich zur Kalibrierung etwas umfangreicher ist. Falls bei dem betrachteten Verfahren Luftfeuchte und Temperatur zusätzliche Einflussfaktoren bilden, müssen diese im Regressionsmodell ebenfalls berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich das Modell für die mit dem Messgerät bestimmte Konzentration (c) als Funktion der Soll-Konzentrationen c_0 :

$$c = b_{0,wf} + b_{1,wf} \cdot c_0 + b_h \cdot c_0 \cdot h + b_T \cdot c_0 \cdot T. \quad (14)$$

Dabei sind $b_{0,wf}$ und $b_{1,wf}$ die Regressionskoeffizienten der Wiederfindung, b_h und b_T die Regressionskoeffizienten für die Luftfeuchtigkeit h und die Temperatur T . Wie bei der Kalibrierung tritt auch hier das Phänomen auf, dass die Varianz von c bei den verschiedenen c_0 nicht konstant ist und eine gewichtete Regressionsanalyse nötig ist.

Die Regressionskoeffizienten korrigieren alle systematischen Effekte, die im Messprozess auf den Messwert einwirken. Falls man immer einen konstanten Betrag zu viel oder zu wenig misst (Offset), wird das durch $b_{0,wf}$ beschrieben. Eine prozentuale Abweichung, z. B. immer 5 % zu wenig oder zu viel, wird durch $b_{1,wf}$ beschrieben.

Wie bei der Kalibrierung gehen die Unsicherheiten der Soll-Konzentrationen bei den Wiederfindungsversuchen nicht mit ein, da sie durch die inverse Regression automatisch in die Unsicherheit der Regressionsgeraden erfasst sind [8].

Die Terme $b_h \cdot c_0 \cdot h$ und $b_T \cdot c_0 \cdot T$ beschreiben eine Wechselwirkung zwischen c_0 einerseits sowie relativer Luftfeuchtigkeit und Temperatur andererseits, etwa durch Blockieren von Adsorptionsplätzen auf dem Filter.

Im nächsten Abschnitt werden diese Terme noch vereinfacht.

Vereinfachung zu Luftfeuchte und Temperatur

Die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur werden als sogenannte Dummy-Variablen beschrieben. Das bedeutet $h = \{20\%, 50\%, 80\%\}$ entspricht: $h = \{-1, 0, 1\}$ und analog $T = \{10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}\}$ entspricht $T = \{-1, 0, 1\}$. Damit lassen sich die Regressionskoeffizienten $b_{(h,T)}$ als prozentuale Veränderung von c_0 interpretieren, wenn sich h oder T jeweils um den Wert 1 ändern. Die Luftfeuchte- bzw. Temperaturwerte entsprechen den am Arbeitsplatz angenommenen ungünstigsten Fällen, die bei der Validierung untersucht werden. Dies wird hier als Fehlergrenze interpretiert, sodass der Einfluss von h oder T vollständig als Zufallszahlen $X_{c,(h,T)}$ beschrieben wird, deren Standardabweichungen durch diese Fehlergrenzen gegeben sind. Damit gehen die systematischen Beiträge aus Gleichung (14) über in:

$$c = b_{0,wf} + b_{1,wf} \cdot c_0 + X_{c,h} + X_{c,T} \quad (15)$$

Die Abwandlung der Formel ist gerechtfertigt, da die Unsicherheitsbeiträge von Luftfeuchtigkeit und Temperatur erfahrungsgemäß relativ gering sind. Falls die Terme $X_{c,h}$ und $X_{c,T}$ zu großen Einfluss auf die Messunsicherheit zeigen, kann wieder Gleichung (14) verwendet werden.

Im Anschluss wird Gleichung (15) nach c_0 aufgelöst. Um zur üblichen Summendarstellung zu gelangen, kann eine Umformung vorgenommen werden, da die Einflussfaktoren der Luftfeuchte $X_{c,h}$ und der Temperatur $X_{c,T}$ symmetrisch sind.

$$c_0 = \frac{1}{b_{1,wf}} (c + X_{c,h} + X_{c,T} - b_{0,wf}) \quad (16)$$

Wenn man annimmt, dass anstelle von c in Gleichung (16) der ausgegebene Messwert aus dem Messgerät unter Berücksichtigung der Einflussgrößen Drift und Kalibrierung angegeben wird, so gilt $c = c_{MW} + X_{c,drift} + X_{c,cal}$ was dann in Gleichung (13) eingesetzt wird. Daraus ergibt sich

$$\beta = \frac{(V_{ex,MW} + X_{ex,rand} + X_{ex,sys}) \cdot \frac{1}{b_{1,wf}} (c_{MW} + X_{c,drift} + X_{c,cal} + X_{c,h} + X_{c,T} - b_{0,wf})}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E}. \quad (17)$$

Unsicherheit inverse Regression und Wiederholungsunsicherheit der Einzelmessung

Der Schritt der inversen Regression in Gleichung (16) ist ebenso wie in Gleichung (12) mit einer Unsicherheit behaftet. Der entsprechende Term $X_{c,sys-wf}$ bezieht sich in Gleichung (13) auf c_0 ($c_{MW} + X_{c,drift} + X_{c,cal}$) und muss daher an der entsprechenden Stelle eingefügt werden.

$$\beta = \frac{(V_{ex,MW} + X_{ex,rand} + X_{ex,sys}) \cdot \left| \frac{1}{b_{1,wf}} \cdot (c_{MW} + X_{c,drift} + X_{c,cal} + X_{c,h} + X_{c,T} - b_{0,wf}) + X_{c,sys-wf} \right|}{(Q_{MW} + X_{q,cal} + X_{q,wdh} + X_{q,stab}) \cdot (t_{MW} + X_{t,abl}) + X_{Luft}} + X_{Samp,E} \quad (18)$$

Tabelle 1. Einflüsse auf die Massenkonzentration β sowie Sensitivitätskoeffizienten und Standardabweichungen des Modells. Bei der Extraktion ist $m_0 = \frac{V_{\text{ex,MW}}}{b_{1,\text{wf}}} \cdot (c_{\text{MW}} - b_{0,\text{wf}})$. Die Standardabweichungen $s(V_{\text{rand,sys}})$ sind im Teil 2 dieses Artikels definiert.

Einflussgröße X_i	Sensitivitätskoeffizient c_i	
$X_{q,\text{cal}}$	$c_{q,(\text{cal},\text{stab},\text{wdh})} = -\frac{V_{\text{ex,MW}}(c_{\text{MW}} - b_{0,\text{wf}})}{Q_{\text{MW}}^2 \cdot t_{\text{MW}}}$	$s_{q,\text{cal}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} \cdot Q_{\text{MW}}$
$X_{q,\text{stab}}$		$s_{q,\text{stab}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} \cdot Q_{\text{MW}}$
$X_{q,\text{wdh}}$		$s_{q,\text{wdf}} = \frac{0,023}{\sqrt{3}} \cdot Q_{\text{MW}}$
X_{labl}	$c_{t,(\text{abl})} = \frac{V_{\text{ex,MW}}(c_{\text{MW}} - b_{0,\text{wf}})}{Q_{\text{MW}}^2 \cdot t_{\text{MW}}}$	$s_{q,\text{wdf}} = \frac{0,023}{\sqrt{3}} \cdot Q_{\text{MW}}$
X_{Luft}	$c_{\text{Luft}} = -\frac{V_{\text{ex,MW}}(c_{\text{MW}} - b_{0,\text{wf}})}{(Q_{\text{MW}} \cdot t_{\text{MW}})^2}$	$s_{\text{Luft}} = \frac{Q_{\text{MW}} \cdot t_{\text{MW}}^{0,05}}{\sqrt{3}}$
$X_{\text{Samp(A,E)}}$	$c_{\text{samp}} = 1$	$s_{\text{Samp,E}} = \frac{\beta_{\text{MW}} \cdot 0,12}{\sqrt{3}}$ $s_{\text{Samp,A}} = \frac{\beta_{\text{MW}}^{0,23}}{\sqrt{3}}$
$X_{\text{ex,rand1}}$	$c_{\text{ex,rand(1,2)}} = \frac{V_{\text{ex,MW}}(c_{\text{MW}} - b_{0,\text{wf}})}{V_{\text{ex,MW}} \cdot Q_{\text{MW}} \cdot t_{\text{MW}}}$	$s_{\text{ex,rand2}} = \max(s_r)$
$X_{\text{ex,rand2}}$		$s_{\text{ex,rand2}} = \frac{V_{\text{ex,MW}} \cdot \epsilon_{\text{max}}}{\sqrt{3}}$
$X_{c,\text{drift}}$	$c_{c,(\text{drift},\text{cal},h,T)} = \frac{V_{\text{ex,MW}}}{b_{1,\text{wf}} \cdot Q_{\text{MW}} \cdot t_{\text{MW}}}$	$s_{c,\text{drift}} = \frac{0,10 \cdot c_{\text{MW}}}{\sqrt{3}}$
$X_{c,\text{cal}}$		$s_{c,\text{cal}} = \frac{(c_{\text{cal,o}} - c_{\text{cal,u}})/2}{\sqrt{3}}$
$X_{c,h}$		$s_{c,h} = \frac{c_0(c_{\text{MW}})}{\sqrt{3}} \cdot (b_h + t_{0,975,n-4} s_{e_h})$
$X_{c,T}$		$s_{c,T} = \frac{c_0(c_{\text{MW}})}{\sqrt{3}} \cdot (b_T + t_{0,975,n-4} s_{e_T})$
$X_{c,\text{sys-wf}}$		$s_{c,\text{sys-wf}} = \frac{(c_{0,o} - c_{0,u})/2}{\sqrt{3}}$
$X_{c,\text{wf}}$	$c_{c,(\text{wf},\text{sys-wf})} = \frac{V_{\text{ex,MW}}}{Q_{\text{MW}} \cdot t_{\text{MW}}}$	$s_{c,\text{wf}} = \sqrt{k_{\text{quad}} \cdot c_0^2(c_{\text{MW}})}$ oder $s_{c,\text{wf}} = \sqrt{k_{\text{lin}} \cdot c_0(c_{\text{MW}})}$ oder $s_{c,\text{wf}} = \sqrt{\max(s_l^2) \cdot c_0(c_{\text{MW}})}$

Schließlich ist auch die Einzelmessung mit einer Wiederholungsunsicherheit behaftet. Aus diesem Grund wird an jeder Soll-Masse der Wiederfindung die Varianz der gemessenen Masse aus mindestens sechs Wiederholungsmessungen bestimmt. Daraus ergibt sich eine Funktion, die angibt, welche Wiederholungsunsicherheit man bei den Soll-Konzentrationen $c_0(c_{\text{MW}})$ erwartet (siehe 3.2.2). Daher muss auch diese Zufallszahl, $X_{c,\text{wp}}$ an derselben Stelle eingefügt werden wie $X_{c,\text{sys-wf}}$

$$\beta = \frac{(V_{\text{ex,MW}} + X_{\text{ex,rand}} + X_{\text{ex,sys}}) \cdot \left[\frac{1}{b_{1,\text{wf}}} (c_{\text{MW}} + X_{c,\text{drift}} + X_{c,\text{cal}} + X_{c,h} + X_{c,T} - b_{0,\text{wf}}) + X_{c,\text{wf}} + X_{c,\text{sys-wf}} \right]}{(Q_{\text{MW}} + X_{q,\text{cal}} + X_{q,\text{wdh}} + X_{q,\text{stab}}) \cdot (t_{\text{MW}} + X_{t,\text{abl}}) + X_{\text{Luft}}} + X_{\text{Samp,E}} \quad (19)$$

Damit ist das Modell abgeschlossen und man erhält die Sensitivitätskoeffizienten aus Tabelle 1, indem man Gleichung (19) nach den einzelnen X_i ableitet.

3.2.2 Standardabweichungen der Einflussgrößen

Im vorigen Abschnitt sind Zufallszahlen zur Luftfeuchtigkeit $X_{c,h}$, Temperatur $X_{c,T}$, inverser Regression $X_{c,\text{sys-wf}}$ und Wiederholungsunsicherheit der Einzelmessung $X_{c,\text{wf}}$ in das Modell eingeführt worden. Für diese Größen müssen noch die Standardabweichungen bestimmt werden.

Luftfeuchtigkeit und Temperatur

Bei der Diskussion von Gleichung (15) ist schon beschrieben worden, dass der Bereich zwischen $c(h = -1)$ und $c(h = 1)$ als Fehlergrenze interpretiert wird, wenn alle anderen Faktoren konstant sind. Im Regressionsmodell ändert sich die Konzentration von $c(h = -1)$ zu $c(h = 0)$ um $b_h \cdot c_0$ und von $c(h = 0)$ zu $c(h = 1)$ wieder um $b_h \cdot c_0$. Das bedeutet, dass die halbe Breite des Fehlergrenzenbereichs $b_h \cdot c_0$ beträgt. Wenn man zusätzlich den Standardfehler s_{e_h} aus der Regressionsanalyse berücksichtigt, der die Unsicherheit beschreibt, mit der b_h im Datensatz bestimmt werden kann, erhält man als Obergrenze eines 95 %-Konfidenzintervalls für b_h : $b_h + t_{0,975,n-4} s_{e_h}$. Dabei ist $t_{0,975,n-4}$ das Quantil der t-Verteilung für die Wahrscheinlichkeit $p = 0,975$ und $n - 4$ Freiheitsgrade, wenn n die Anzahl aller Wiederfindungsversuche bei vier Koeffizienten $b_{0,\text{wf}}, b_{1,\text{wf}}, b_T, b_h$ in Gleichung (14) ist. Da für die Temperatur eine analoge Überlegung gilt, erbeben sich die Standardabweichungen für $X_{c,(T,h)}$ zu

$$s_{h,T} = \frac{c_0(m_{\text{MW}})}{\sqrt{3}} \cdot (b_{h,T} + t_{0,975,n-4} s_{e_{h,T}}) \quad (20)$$

Inverse Regression

Die Standardabweichung für die Zufallszahl $X_{c,sys-wf}$ welche die Unsicherheit durch die inverse Regression bei der Wiederfindung beschreibt, ergibt sich analog zu den Überlegungen bei der Kalibrierung, die im **Bild** zu sehen ist. Aus den Schnittwerten des Konzentrationsmesswertes c_{MW} mit dem 95 %-Konfidenzintervall der Regressionsgeraden der Wiederfindung ergeben sich ein oberer ($c_{0,o}$) und ein unterer ($c_{0,u}$) Konzentrationswert, deren Differenz als Fehlergrenze für c_0 angenommen wird. Die Standardabweichung für $X_{c,sys-wf}$ ist demnach

$$s_{c,sys-wf} = \frac{(c_{0,o} - c_{0,u})/2}{\sqrt{3}}. \quad (21)$$

Wiederholunsicherheit der Einzelmessung

Bei der Diskussion von Gleichung (13) wurde schon beschrieben, dass die Varianz s^2 von c bei den verschiedenen Soll-Konzentrationen c_0 nicht konstant ist. Die Softwareanwendung MUST untersucht zwei funktionale Zusammenhänge:

- quadratisch: $s^2 = k_{quad} \cdot c_0^2$
- linear: $s^2 = k_{lin} \cdot c_0$

In beiden Fällen wird eine Regressionsanalyse durchgeführt, um $k_{(quad,lin)}$ zu bestimmen. Ein konstanter Term entfällt, weil bei $c_0 = 0$ die Varianz auch null sein muss.

Welches Regressionsmodell verwendet wird, hängt vom Bestimmtheitsmaß (R^2) der Regressionsanalyse ab. Es wird das Modell verwendet, das das größere Bestimmtheitsmaß hat. Außerdem muss $R^2 \geq 0,95$ sein. Beim quadratischen Modell gilt:

$$s_{c,wf} = \sqrt{k_{quad} \cdot c_0^2 (c_{MW})}. \quad (22)$$

Beim linearen Modell gilt:

$$s_{c,wf} = \sqrt{k_{lin} \cdot c_0 (c_{MW})} \quad (23)$$

Liegt das Bestimmtheitsmaß für beide Modelle unter 0,95, wird die höchste beobachtete, relative Varianz $s_{i,rel}^2$ für das Unsicherheitsbudget verwendet:

$$s_{c,wf} = \sqrt{\max(s_{i,rel}^2) \cdot c_0 (c_{MW})} \quad (24)$$

In jedem Fall ermöglichen es die Gleichungen (22 bis 24) für jeden Messwert c_{MW} nach Gleichung (16) den Wert $c_0(c_{MW})$ zu bestimmen und damit $s_{c,wf}$.

4 Berechnung der Messunsicherheit – Diskussion

4.1 Angabe der erweiterten Messunsicherheit

Nachdem nun alle Unsicherheitsbeiträge erklärt sind und das mathematische Modell aufgestellt ist, kann mit Gleichung (2) und den Angaben aus Tabelle 1 der erweiterte Messunsicherheitsbereich $\pm U = \pm 1,96 \cdot s_{c,extr}$ für ein Messergebnis β_{MW} berechnet werden.

$$\beta = \beta_{MW,extr} \pm 1,96 \cdot s_{c,extr} \quad (25)$$

Das Messergebnis

$$\beta_{MW,extr} = \frac{V_{ex,MW}}{b_{1,wf}} \cdot \frac{(c_{MW} - b_{0,wf})}{Q_{MW} \cdot t_{MW}} \quad (26)$$

erhält man aus dem vollständigen Modell in Gleichung (19). Da die Erwartungswerte aller X_i null sind, bleiben nur die Messwerte $V_{ex,MW}$, c_{MW} , Q_{MW} und t_{MW} übrig, sowie die systematischen Korrekturen der Wiederfindung $b_{0,wf}$ und $b_{1,wf}$.

Für die kombinierte Standardabweichung $s_{c,extr}$ werden in die Summe von Gleichung (2) nur die Terme übernommen, die auch in Gleichung (19) vorkommen:

$$s_{c,extr} = \sqrt{s_{c,pn}^2 + s_{c,val}^2 + c_{ex,rand}^2 \cdot s_{ex,rand}^2 + c_{ex,sys}^2 \cdot s_{ex,sys}^2 + c_{c,drift}^2 \cdot s_{c,drift}^2} \quad (27)$$

mit Termen aus der Probenahme

$$s_{c,pn}^2 = c_{q,cal}^2 \cdot s_{q,cal}^2 + c_{q,stab}^2 \cdot s_{q,stab}^2 + c_{q,wdh}^2 \cdot s_{q,wdh}^2 + c_{t,tot}^2 \cdot s_{t,tot}^2 + c_{Luft}^2 \cdot s_{Luft}^2 + c_{Samp,E}^2 \cdot s_{Samp,E}^2 \quad (28)$$

und den Validierungsversuchen (Wiederfindung, Kalibrierung)

$$s_{c,val}^2 = c_{c,wf}^2 \cdot s_{c,wf}^2 + c_{c,h}^2 \cdot s_{c,h}^2 + c_{c,T}^2 \cdot s_{c,T}^2 + c_{c,sys-wf}^2 \cdot s_{c,sys-wf}^2 + c_{c,cal}^2 \cdot s_{c,cal}^2 \quad (29)$$

4.2 Sensitivitätskoeffizienten

Bei den Sensitivitätskoeffizienten müssen alle X_i denselben c_i haben, sofern sie sich auf denselben Messwert beziehen. Das ergibt sich aus der Annahme, dass die X_i zu dem Messwert addiert werden und den Regeln für Ableitungen. Dies kann in der Tabelle nachvollzogen werden.

Eine weitere Konsequenz aus dem Addieren der X_i und generell linearen Zusammenhängen im Modell wird deutlich, wenn man relative Standardabweichungen betrachtet. Die relative, kombinierte Standardabweichung ist $\frac{s_{c,extr}}{\beta_{MW,extr}}$. Man muss also Gleichung (2) durch den Messwert $\beta_{MW,extr}$ teilen.

$$\frac{s_{c,extr}}{\beta_{MW,extr}} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{c_i}{\beta_{MW,extr}} \right)^2 \cdot s_i^2} \quad (30)$$

Für die relativen Sensitivitätskoeffizienten des Volumenstroms ergibt sich damit

$$\frac{c_{q,(cal,stab,wdh)}}{\beta_{MW,extr}} = -\frac{1}{Q_{MW}}. \quad (31)$$

Die Kombination mit einer relativen Standardabweichung ergibt dann einheitenlose Terme, die oft in Normen (z. B. DIN EN ISO 22065 [6]) erwähnt werden, die ohne diese Herleitung nur schwer nachzuvollziehen sind. Zum Beispiel ist der erste Term in Gleichung (27) für den Beitrag der Kalibrierung der Pumpe

$$\left(\frac{c_{q,(cal,stab,wdh)}}{\beta_{MW,extr}} \cdot s_{q,cal} \right)^2 = \left(-\frac{1}{Q_{MW}} \cdot \frac{0,05}{\sqrt{3}} \cdot Q_{MW} \right)^2 = \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}} \right)^2. \quad (32)$$

Tabelle 2. Aufstellung der Unsicherheitsbeiträge für das Beispiel im Text. Das Produkt aus Standardabweichung und Sensitivitätskoeffizient hat die Einheit $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$. Die relativen Beiträge beziehen sich auf die Summe $\sum_i c_i^2 \cdot s_i^2$ in Gleichung (2).

Einflussgröße	Standardabweichung	Sensitivitätskoeffizienten	Relative Beiträge
Wiederfindung (zuf)	1.2e+00	2.5e-03	1.5
Wiederfindung (sys)	4.2e-01	2.5e-03	0.2
Kalibrierung	8.6e-01	2.4e-03	0.7
Luftfeuchtigkeit	8.0e-01	2.4e-03	0.6
Umgebungsbedingungen	3.5e-02	-2.0e-01	7.4
Volumen interner Standard	1.4e-06	7.9e+01	0.0
Gerätedrift	5.8e+00	2.4e-03	29.7
Wiederholung (Pumpe)	1.3e-04	-2.4e+01	1.6
Kalibrierung (Pumpe)	3.0e-04	-2.4e+01	8.0
Stabilität (Pumpe)	2.9e-04	-2.4e+01	7.4
Probenahmedauer	4.1e-01	-2.0e-03	0.1
Dispenser Extraktionsvolumen (rand)	2.1e-06	7.9e+01	0.0
Dispenser Extraktionsvolumen (sys)	5.4e-06	7.9e+01	0.0
ISO 21832 – Summe E	1.6e-02	1.0e+00	42.8

4.3 MUST

Es ist aus mehreren Gründen vorteilhaft, diese Rechnungen in einer Software vorzunehmen. Zum einen wegen der Vielzahl und Komplexität der Terme und Berechnungen, zum anderen, weil für die Regressionsrechnungen bei der Wiederfindung und Kalibrierung ohnehin eine Software sinnvoll ist.

Die Softwareanwendung MUST erhält die nötigen Informationen zu den Verfahren durch zwei Dateien. In der einen Datei (Modelldatenblatt) sind alle Beiträge enthalten, die im Abschnitt 2 beschrieben wurden und die aus externen Datenquellen stammen. Diese Datei wird, einmal angelegt, immer automatisch eingelesen, da die Angaben darin oft über mehrere Jahre gültig und zum Großteil unabhängig von der bearbeitenden Messstelle sind. Bei der Drift der Messgeräte ist eine höhere Flexibilität sinnvoll, weswegen diese Angabe in MUST angepasst werden kann. Zudem können die Angaben zum Probenahmekopf geändert werden. Ist der genaue Typ des Kopfs bekannt, kann dieser aus einer Liste ausgewählt werden. Andernfalls werden von MUST die Schätzer aus DIN EN ISO 21832 [10] für die zugehörige Staubfraktion verwendet.

Die Angaben zur Wiederfindung und Kalibrierung können sich öfter ändern, weswegen diese Information in einer separaten Datei bereitgestellt wird, deren Speicherort die Nutzerinnen und Nutzer selbst festlegen können.

Wenn diese beiden Dateien in MUST eingelesen sind, müssen in einer Eingabemaske das Modell ausgewählt und die Messwerte (Konzentration, Volumenstrom und Probenahmedauer) eingetragen werden. Bei der Nutzung von MUST hat man den Vorteil, dass die Anwendung alle Berechnungen übernimmt, die in diesem Artikel erläutert worden sind, und die Ergebnisse auch dokumentiert werden können. Die in MUST hinterlegten Modelle sind auf

die im IFA validierten Messprozesse abgestimmt. Daher sind einige Parameter nur in dem Rahmen wählbar, in dem sie im IFA genutzt werden. So kann man im Modell von Gleichung (19) z. B. nur sechs verschiedene Extraktionsvolumina zwischen 2 ml und 10 ml auswählen.

4.4 Ergebnisse

Ein überraschendes Ergebnis ist, dass über viele verschiedene Gefahrstoffe und Verfahren hinweg die Varianz der Wiederfindungsmesswerte einen quadratischen Zusammenhang hat, dass also Gleichung (22) die entsprechende Standardabweichung gut beschreibt. Dies kann bei nur drei Soll-Konzentrationen c_0 ein Artefakt der geringen Anzahl an Regressionspunkten sein, aber ein quadratischer Zusammenhang ist auch schon an anderer Stelle als sinnvoll erachtet worden [9]. Daher gibt MUST eine Rückmeldung darüber, ob eine gewichtete Regression bei Kalibrierung oder Wiederfindung nötig ist, und welcher Zusammenhang für die Wiederfindungsvarianz besteht (Gleichung 22 bis 24). Dadurch ist es möglich, dieses Phänomen in Zukunft weiter zu untersuchen und festzustellen, was zu quadratischen oder linearen Wiederfindungsvarianzen führt.

An dieser Stelle muss festgehalten werden, dass die „gewöhnliche Methode der kleinsten Quadrate“ bei der Regressionsrechnung voraussetzt, dass die Varianzen der unabhängigen Variablen gleich sind. Sich über diese Voraussetzung hinwegzusetzen ist immer abzulehnen, auch wenn es für die Schätzer der Regressionskoeffizienten (z. B. $b_{0, \text{wf}}$, $b_{1, \text{wf}}$) in diesem Fall zu Abweichungen führt, die mit zunehmender Anzahl an Wiederfindungsversuchen kleiner werden. Die Varianzen der Schätzer und damit die Unsicherheitsbeiträge sind aber in jedem Fall verzerrt.

Der große Nutzen von MUST ergibt sich aus dem Erkenntnisgewinn über den Messprozess. Dazu kann man den auf der IFA



Probennehmer – Probenahmesysteme

- Automatische Probennehmer für Staub, Luft. Das DIGITEL Programm.
- Filterkopfsysteme. TSP, PM10, PM2.5, PM1.

RIEMER MESSTECHNIK
D-97647 Hausen/Rhön · Tel. 097 78/201
Fax 097 78/8000 · mail@riemer-mt.de
www.riemer-mt.de

RIEMER
MESSTECHNIK

Internetseite hinterlegten, fiktiven Datensatz zur Extraktion aufrufen. Für die folgenden Angaben

- Extraktion ohne Mittelung, ohne Temperatureinfluss, mit internem Standard und Partikel-Dampf-Gemisch für ein Extraktionsvolumen von $V_{\text{ex,MW}} = 3 \text{ mL}$
 - Konzentration des Analyten $c_{\text{MW}} = 100 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, Volumenstrom $Q_{\text{MW}} = 10 \frac{\text{L}}{\text{min}}$, Probenahmedauer $t_{\text{MW}} = 120 \text{ min}$
- erhält man eine Massenkonzentration von $\beta_{\text{MW}} = 2,238 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ und einen erweiterten Unsicherheitsbereich $\pm U$ von 20,76 % der Massenkonzentration.

Aus der Aufstellung der Unsicherheitsbeiträge in **Tabelle 2** geht hervor, dass mit 42,8 % der Unsicherheitsbeitrag des Probenahmekopfs den größten Anteil an der Messunsicherheit hat. Dieser bezieht sich auf die bereits unter Abschnitt 4.3 erwähnte allgemeine Liste in DIN EN ISO 21832 [10]. Es ist also theoretisch möglich diesen Term zu verringern, wenn man für den individuellen Probenahmekopf die Unsicherheit bestimmt [4] und hier verwendet.

Der Beitrag des Probenahmekopfs wird gefolgt von der Drift des Messgerätes mit einem Anteil von 29,7 %. Die verbleibenden etwa 30 % des gesamten Unsicherheitsbereichs verteilen sich auf alle anderen Beiträge. So kann man im Nachhinein die Annahmen rechtfertigen, die oben z. B. zu den Volumenmessgeräten und der Luftfeuchtigkeit getroffen wurden, und die zu höheren Unsicherheitsbeiträgen führen.

Wenn man nun in den anfänglichen Eingabeparametern das Partikel-Dampf-Gemisch entfernt, erhält man dieselbe Massenkonzentration. Aber der erweiterte Messunsicherheitsbereich (U) ist mit 15,7 %, wie erwartet, deutlich kleiner geworden. Betrachtet man die relativen Beiträge der einzelnen Einflüsse, so ist jetzt die Drift des Messgeräts der Einfluss mit dem größten Anteil (52,0 %), gefolgt von der Stabilität des Volumenstroms und den Umgebungsbedingungen (Luft) mit je 13,0 %.

Es wird auch deutlich, wenn Analytkonzentrationen außerhalb des Kalibrierbereichs zur Berechnung der Messunsicherheit eingetragen werden. So ist beispielsweise bei einer Konzentration des Analyten von $c_{\text{MW}} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ auch die Massenkonzentration um den Faktor 100 verringert ($\beta_{\text{MW}} = 2,38 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$). Die relative Größe des Unsicherheitsbereichs steigt jetzt auf 58,77 % an, was nach DIN EN 482 [11] für ein geeignetes Messverfahren zur Messung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz nicht mehr zulässig ist. Wichtiger ist aber, dass die Kalibrierung nun mit 88,2 % zu diesem Unsicherheitsbereich beiträgt. Der Grund dafür ist, dass man bei der Kalibriergeraden den Bereich erreicht hat, bei dem das 95 %-Konfidenzintervall um die Kalibriergerade stark zunimmt (Bild). Das kann sogar dazu führen, dass das Programm die Berechnung abbricht, wenn kein Schnittpunkt zwischen Messwert und 95 %-Konfidenzintervall gebildet werden kann. Allgemein gilt für die Berechnung der Unsicherheitsbeiträge für Kalibrierung und Wiederfindung: Je mehr Daten, desto besser und desto genauer können die Beiträge berechnet werden.

5 Fazit und Ausblick

Es ist notwendig, die Messunsicherheitsbetrachtung vorzunehmen, um die Eignung eines Messverfahrens zur Bestimmung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz zu überprüfen und dabei die etablierten Leitfäden [2, 3] zu nutzen. Dieser Artikel hat am Beispiel eines Messverfahrens mit Extraktionsschritt gezeigt, wie eine solche Betrachtung vorgenommen werden kann. Die be-

sprochenen Einflussgrößen sind auch für andere Messverfahren relevant und lassen sich leicht auf diese übertragen.

Die Berechnung kann mit Softwareanwendungen wie MUST [1] erleichtert werden. Es wurde gezeigt, wie diese Berechnungen genutzt werden können, um Messverfahren besser zu verstehen und zu verbessern.

Die Software-Anwendung MUST unterstützt derzeit Verfahren zu

- gaschromatographischen Bestimmungen flüchtiger Analyten nach Thermodesorption.
- der Bestimmung der Metallkonzentration in A- oder E-Fraktion mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Möglich ist die Auswahl von offenem oder mikrowellenunterstütztem Druckaufschluss des Probenträgers, sowie der folgenden Verdünnungsstufen: 10, 100, 1 000.
- dem Messen von Analyten nach Extraktion mittels chromatographischer Methoden (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Gaschromatographie (GC)). Die Analyten können als Partikel-Dampf-Gemische in der E-Fraktion oder nur als Dampf vorliegen. Bei der Kalibrierung und Messung sind interne Standards möglich. Es besteht ebenfalls die Option, die Ergebnisse von zwei Säulen zu mitteln. Sollten diese verschiedene Kalibrierungen haben, kann auch das berücksichtigt werden: Man kann die folgenden Extraktionsvolumina auswählen: 2 mL, 2,5 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 10 mL.

Es ist geplant, weitere Standardmessverfahren in MUST aufzunehmen. Alle Änderungen in MUST werden über die IFA Internetseite von MUST [1] zugänglich gemacht.

Literatur

- [1] Messunsicherheitsservice-Tool (MUST). Hrsg: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. <https://www.dguv.de/ifa/praxishilfen/praxishilfen-gefahrstoffe/software-must/index.jsp>.
- [2] ISO/IEC Guide 98-3: Messunsicherheit – Teil 3: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM:1995). Ausgabe September 2008. Beuth, Berlin.
- [3] EURACHEM / CITAC Leitfaden: Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen. Ausgabe Mai 2003.
- [4] 13205-1: Exposition am Arbeitsplatz – Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Sammlern für die Messung der Konzentration luftgetragener Partikel – Teil 1: Allgemeine Anforderungen (9/2014). Berlin: Beuth 2014.
- [5] DIN ISO 15767: Arbeitsplatzatmosphäre – Kontrolle und Charakterisierung der Unsicherheit beim Wägen von gesammelten Aerosolen (10/2010). Berlin: Beuth 2010.
- [6] DIN EN ISO 22065: Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen (2/2021). Berlin: Beuth 2021.
- [7] Draper, N. R.; Smith, H.: Applied Regression Analysis, 3. Auflage, Wiley 1998.
- [8] Berkson, J.: Are there two regressions?, JASA 45(250), 1950, 164–180.
- [9] Almeida, A. M.; Castel-Branco, M. M.; Falcão, A. C.: Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods, Journal of Chromatography B, 774, 2002, 215–222.
- [10] DIN EN ISO 21832: Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikel – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren (8/2020). Berlin: Beuth 2020.
- [11] DIN EN 482:2021-05; Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit. Berlin: Beuth 2021.

Dr. rer. sec. Cornelia Wippich,

Dr. rer. nat. Jörg Rissler

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

39. Münchner Gefahrstoff- und Sicherheitstage – viele offene Fragen

R. Dörr

Vom 29. November bis 1. Dezember 2023 fanden die 39. Münchner Gefahrstoff- und Sicherheitstage statt. Unter der Leitung und Moderation von Prof. Dr. Anke Kahl und Dr. Birgit Stöffler tagte der Fachkongress für Umwelt-, Gesundheitsschutz und Arbeitssicherheit statt im gewohnten Hotel nahe des Rosenheimer Platzes in einem großen Sitzungsraum im Hochhaus des Süddeutschen Verlags im Münchner Osten. Begründet wurde der Wechsel durch stark gestiegene Raummieten. Der neue Ort liegt verkehrsgünstig an einer Straßenbahn- und S-Bahnstation, sodass sich die Frage stellt, ob der organisierte Bustransfer zu zwei Hotels komfortabler war.

Im Rahmen der einführenden Vorstellung des Programms wurde von den beiden Moderatorinnen fast schon stolz angemerkt, dass eben dieser Programmablauf von anderen Veranstaltungen fast 1:1 kopiert würde. Leider fehlte dann die Erklärung, woran man denn noch Original und Kopie unterscheiden kann. Über mehrere Jahrzehnte waren diese Tage im November der Zeitpunkt im Jahresablauf, an dem Experten aus dem Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) mit ihren „Kunden“, den Anwendern der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV), ins Gespräch kamen und so eine Rückmeldung aus der Praxis erhielten. Es ist heutzutage begrüßenswert, wenn immer noch ein Vertreter des Ministeriums anreist, um den aktuellen Sachstand zu erläutern. Wenn er aber kurz nach seinem Vortrag zum nächsten Termin enteilt, kann von einem wirklichen Dialog nicht die Rede sein.

Auch die Durchführung als Hybridveranstaltung bot Vor- und Nachteile. Von den gut 100 angemeldeten Personen wählten etwa 40 die Option, per Livestream am Bildschirm teilzunehmen und somit den Belastungen durch die Reise zu entgehen. Die Vorträge wurden erstmals auf 30 min begrenzt, mit einer anschließenden Diskussionszeit von 15 min. Die virtuellen Teilnehmenden konnten ihre Fragen zwar schriftlich stellen, bei den Diskussionen in den Pausen, während der Abendveranstaltung und in der begleitenden Fachausstellung konnten sie sich dann aber nicht beteiligen. Deshalb kam auch hier ein Dialog nicht zustande. Die Veranstalter wägen daher ab, ob weitere Fachkongresse nicht wieder nur in Präsenz geplant werden.

Plenarvorträge: Aktuelles aus dem Gefahrstoffrecht

Die Reihe der Plenarvorträge startete wie gewohnt mit dem Punkt Aktuelles. Er wurde allerdings stark beeinflusst durch die Berliner Zeitplanung. Als die Veranstaltung im Frühjahr 2023 geplant wurde, konnte man noch davon ausgehen, dass im Herbst eine novellierte GefStoffV vorliegen würde. Diese Hoffnung erfüllte sich jedoch nicht. Das Thema kam nicht einmal auf die Tagesordnung des Bundeskabinetts. Zwei Referentenentwürfe wurden bisher in den letzten zwei Jahren erarbeitet und auf der Homepage des BMAS veröffentlicht. Dort sind auch die eingegangenen Stellungnahmen abrufbar [1].



Bild 1. Die Moderatorinnen Dr. Birgit Stöffler und Prof. Dr. Anke Kahl und Philipp Bayer vom BMAS. Foto: Rainer Dörr

Dr. Philipp Bayer (BMAS) musste daher seinen Vortrag zur Novellierung mit der Mitteilung beginnen, dass es keine neuen Entwicklungen gibt. Daher hat er die zweite Hälfte seiner Vortragszeit genutzt, um über Änderungen im europäischen Rechtsrahmen zu reden. Denn hier, wie auch im technischen Regelwerk, tue sich gerade mehr.

Bei der geplanten Änderung der GefStoffV steht der Schutz vor krebserzeugenden Stoffen am Arbeitsplatz im Mittelpunkt. Bayer erläuterte dazu kurz die geplante, vollständige Umsetzung des Risikokonzepts und die Regelungen zu Asbest. Das bisher nur in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 910 verankerte Risikokonzept soll nun, beispielsweise durch die Übernahme der Definitionen der Konzentrationswerte, in den Textteil der GefStoffV übernommen werden. Das Konzept baut auf risikobasierten Konzentrationswerten auf. Durch diese Werte werden drei Risikobereiche (Rot-Gelb-Grün) beschrieben. Diese Bereiche sind dann mit Maßnahmenpaketen verknüpft. Die Risikohöhen sollen in der GefStoffV nicht festgelegt werden. Die jeweilige Akzeptanzkonzentration soll stoffspezifisch auf das Akzeptanzrisiko von 4:100 000 durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) festgelegt werden.

Die Maßnahmen bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen müssen im Einklang mit der europäischen Krebsrichtlinie stehen. Dabei ist die Rangfolge, Substitution vor geschlossenem System, zu beachten. Erst danach kommen die Maßnahmen zur Minimierung der Exposition in Betracht. Weiterhin müssen die verbindlichen Arbeitsplatzgrenzwerte (BOELV) der Krebsrichtlinie eingehalten werden. Bei derartigen Tätigkeiten muss die Exposition ermittelt werden, die Beschäftigten müssen fachkundig oder entsprechend tätigkeitsbezogen unterwiesen sein und die Arbeitsbereiche abgegrenzt werden.

Die Regelungen zu Asbest sollen aus dem Anhang der GefStoffV in den Kernbereich der Paragraphen überführt werden.

Bayer unterstrich dabei die Bedeutung der Informations- und Mitwirkungspflichten für den Veranlasser von Tätigkeiten. In einem neuen § 5a sollen diese Pflichten geregelt werden. Veranlasser kann der Eigentümer eines Gebäudes oder einer technischen Anlage sein, aber auch der Nutzer, wenn er Veränderungen in Auftrag gibt, die durch die Freisetzung von enthaltenen Gefahrstoffen zu besonderen Gesundheitsgefahren führen können. Zu den Mitteilungspflichten zählt die Erkundung, ob entsprechend der Nutzungs- oder Baugeschichte Gefahrstoffe – insbesondere Asbest – vorhanden oder zu vermuten sind. In Gebäuden kann das Vorhandensein von Asbest vermutet werden, wenn der Baubeginn vor dem 31. Oktober 1993 liegt.

Die Betonung, dass das BMAS in diesen Pflichten des Veranlassers ein Kernelement der geplanten Novelle sieht, lässt vermuten, dass gerade hier die Ursache der Verzögerungen liegt. Bei der Vorstellung des Zeitplans der Novelle wollte Bayer dann auch keine konkreten Daten nennen. Nach der Abstimmung mit den anderen Ministerien, bei der es gerade hakt, werden die Änderungen – irgendwann – im Kabinett beschlossen. Bei der folgenden Befassung im Bundesrat können die Länder ihre Wünsche einbringen, gegebenenfalls muss danach erneut im Kabinett beraten werden. Bei der folgenden Darstellung der Änderungen im europäischen Rechtsrahmen wurde dann deutlich, dass mit dem 5. April 2024 vielleicht ein wichtiges Datum für das Inkrafttreten einer Novelle näher rückt.

Der europäische Rechtsrahmen im Gefahrstoffrecht umfasst mehrere Einzelrichtlinien unterhalb der Arbeitsschutz-Rahmenrichtlinie (89/391/EWG). In ihnen werden unter anderem auch Grenzwerte eingeführt. Mit der Gefahrstoff-Richtlinie Chemical Agents Directive (CAD) 98/24/EG werden in erster Linie Arbeitsplatz-Richtgrenzwerte (Indicative Occupational Exposure Limit Values, IOELV) festgelegt. Diese Werte werden auch als indikative (nicht verbindliche) Grenzwerte bezeichnet und in der Richtlinie 2000/39/EG (Durchführungsrichtlinie zur 98/24/EG) gelistet, die zuletzt mit der Änderungsrichtlinie (EU) 2019/1831 ergänzt wurde. In den Mitgliedsstaaten der EU können die indikativen Werte mit Begründung auch durch höhere Grenzwerte umgesetzt werden.

Mehr Bewegung gibt es zurzeit in der Krebsrichtlinie (Carcinogens, Mutagens and Reprotoxics Directive, CMRD) 2004/37/EG. Hier ist die Maßnahmenhierarchie bei der Arbeit mit CMR-Stoffen verankert, ebenso die Dokumentationsverpflichtung von exponierten Beschäftigten (Expositionsverzeichnis). Grenzwerte zur Krebsrichtlinie sind grundsätzlich bindend oder verbindlich (BOELV). In vier Paketen wurden seit 2017 insgesamt über 30 weitere BOELV in die Krebsrichtlinie aufgenommen. Mit der letzten Änderungsrichtlinie (EU) 2022/431 wurde der Geltungsbereich der Krebsrichtlinie um die reproduktionstoxischen Stoffe erweitert, womit auch Tätigkeiten mit Blei von dieser Richtlinie betroffen sein werden. Die Umsetzungsfrist endet am 5. April 2024. Zu diesem Datum müssen also auch Änderung der GefStoffV erfolgen, sonst droht ein Vertragsverletzungsverfahren. Weitere fünf Pakete mit neuen BOELV befinden sich derzeit in der Diskussionsphase.

Mit der Asbestrichtlinie 2009/148/EG ist eine weitere Absenkung eines Grenzwertes geplant. Der Wert von 10 000 Fasern/m³ entspricht zwar der deutschen Akzeptanzkonzentration, nach sechs Jahren soll es aber eine weitere Verschärfung geben. Das Europäische Parlament und der Rat haben im Oktober 2023



Bild 2. Von den rund 100 Teilnehmenden der Hybridveranstaltungen waren ca. 60 in München dabei. Foto: Rainer Dörr

zugestimmt; am 30. November 2023 wurde die Änderungs-Richtlinie veröffentlicht [2].

Neue TRGS 402 – Ermittlung und Beurteilung der inhalativen Exposition

Mit der Neufassung der TRGS 402 befasste sich Dr. *Ralph Hebisch* (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, BAuA), die im Dezember 2022 im Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) beschlossen und nach einer längeren Prüfungsphase am 11. September 2023 veröffentlicht wurde. Da die Änderungen aber bereits in einem ausführlichen Artikel [3] vorgestellt wurden, wird hier auf eine Besprechung des Vortrags verzichtet.

Umsetzung der neuen GefStoffV im Betrieb

Der folgende Vortrag beruhte wiederum auf der Hoffnung, dass die geplanten Änderungen der GefStoffV in einer beschlossenen Fassung vorliegen würden. Dr. *Birgit Stöffler* (Fa. Merck) begann deshalb ihren Vortrag zur Umsetzung der GefStoffV ohne Neuerungen und stellte das Gefahrstoffverzeichnis als Ausgangsdokument zur Ermittlung und Beurteilung der Gefährdungen dar. Die erforderlichen Inhalte des Verzeichnisses werden in § 6 GefStoffV beschrieben; diese Definition enthält jedoch auch einige Freiheiten in der Umsetzung. Auch die weiteren Erklärungen in der TRGS 400 dienen in erster Linie der Erklärung, dass der deutsche Begriff „Gefahrstoff“ mehr Stoffe umfasst als die nach CLP-Verordnung gekennzeichneten gefährlichen Stoffe. Aus ihrer Erfahrung in einem Betrieb der chemischen Industrie herausstellte Stöffler ein erweitertes Gefahrstoffverzeichnis vor, das neben weiteren chemischen Stoffdaten auch Angaben zur Hautresorption, alle Grenzwerte sowie Hinweise zu Atemschutzfiltern und geeigneten Handschuhmaterialien enthält. Entsprechend naturwissenschaftlich ausgebildeten Mitarbeitenden liefert diese Datensammlung umfangreiche Informationen, um viele Anforderungen der GefStoffV umsetzen zu können.

Wie so häufig blieb die Frage unbeantwortet, wie eigentlich Kleinbetriebe ohne Fachkräfte mit Chemiestudium diese Anforderungen umsetzen sollen.

Im zweiten Teil des Vortrags wurden dann die neuen Aufzeichnungs- und Mitteilungspflichten für CMR-Stoffe vorgestellt. Diese Pflichten betreffen in erste Linie Stoffe, die mit den H-Sätzen H350, H340 oder H360 gekennzeichnet sind. Da die Änderungen noch nicht abschließend veröffentlicht wurden, konnte Stöffler nur die Unterschiede im ersten und zweiten Referenten-

entwurf aufzeigen und mit der Stellungnahme des Verbands der Chemischen Industrie vergleichen. Da diese Pflichten auf Forderungen der Gewerkschaften basierend in die Krebsrichtlinie aufgenommen wurden, wäre hier ein guter Ansatzpunkt für eine Podiumsdiskussion vorhanden gewesen. So blieb die Frage offen, ob die Forderung nach einem besseren Schutz der betroffenen Arbeitnehmenden durch immer mehr Dokumentationspflichten der Betriebe erfüllt werden kann.

Aus der Praxis – für die Praxis: Das „Magische Dreieck“ der Gefährdungsbeurteilung

Nach der Mittagspause sollten einige Vorträge aus der Praxis Anregungen für die Praxis liefern. Dr. *Dieter Feitsch* (Fa. GeSi Software) wagte die Aussage, dass mehr als 25 Jahre nach Inkrafttreten des Arbeitsschutzgesetzes (ArbSchG) viele Betriebe die Anforderungen zur Gefährdungsbeurteilung (GBU) umgesetzt haben. Bei seiner Tätigkeit als externer Berater und GBU-Coach hat er aber festgestellt, dass Betriebe in der Folge oft in der Flut von Dokumenten untergegangen sind, weil sie diese Dokumente nicht mehr pflegen können. Diese Betriebe haben nicht nur eine Beurteilung, sondern viele mit sich wiederholenden Anteilen. Als Lösung stellte er eine Software vor, die das Konzept der mitgeltenden GBU verfolgt. In einem „Magischen Dreieck“ von Tätigkeiten, Arbeitsorten und Rollen der beurteilten Personen werden Dokumente als mitgeltende Unterlagen verknüpft. Dadurch könne die Anzahl an zu pflegenden Einzeldokumenten gering gehalten werden, weil Redundanz vermieden wird.

Biomonitoring-Strategien in Unternehmen

Prof. Dr. med. *Gabriele Leng* (Fa. Currenta) berichtete aus ihrer Tätigkeit als Fachärztin für Arbeitsmedizin. Ursprünglich war sie in der Fa. Bayer tätig, heute leitet sie das Institut für Biomonitoring im Chemiepark Leverkusen. Mit einem Team von 17 Personen werden jährlich Blut-/Urinproben von 8 000 Beschäftigten untersucht und dabei 130 000 Analyseergebnisse erzielt. Das Biomonitoring ist Bestandteil der arbeitsmedizinischen Vorsorge. Es kann nach Entscheidung des beauftragten Betriebsarztes bzw. der Betriebsärztin durchgeführt werden, wenn arbeitsmedizinisch anerkannte Analyseverfahren und geeignete Werte zur Beurteilung zur Verfügung stehen – allerdings nur mit Zustimmung des jeweiligen Beschäftigten. Die Erkenntnisse können unter Wahrung der ärztlichen Schweigepflicht in die Gefährdungsbeurteilung des Arbeitgebers einfließen. Leng musste hier einräumen, dass es dazu jeweils einer Kohorte von zehn oder mehr untersuchten Beschäftigten bedarf.

Als betriebliches Beispiel stellte sie die Erkenntnisse bei der Herstellung von Isocyanat (HDI) vor. Die Luftmessungen bei der Produktion blieben meist unter der Nachweisgrenze; der Arbeitsplatzgrenzwert war somit immer unterschritten. Damit konnte eine inhalative Belastung ausgeschlossen werden. Es zeigten sich jedoch Grenzwertüberschreitungen im Blut bei 24 % der betroffenen Beschäftigten. Die höchsten Werte traten überraschenderweise bei Mitarbeitenden aus Messwarte oder Büro auf. Durch Wischproben konnten Verschleppungen auf Türklinken, Handläufe, Tastaturen oder auf Lenkräder von Gabelstaplern nachgewiesen werden. Dieses Beispiel zeigt einen möglichen Einsatz des Biomonitorings zur Wirksamkeitsüberprüfung von Schutzmaß-

nahmen, wenn eine Aufnahme über den Hautkontakt möglich ist. Konsequenz war, die Einrichtung von getrennten Sauber-Schmutzig-Bereichen mit strikten arbeitshygienischen Standards. Auch für den Sauber-Bereich gelten Zugangsbeschränkungen: Beim Wechseln aus dem Schmutz-Bereich sind die Hände zu waschen, die Schutzausrüstung muss außerhalb des Sauber-Bereichs abgelegt werden. Für den Bau neuer Anlagen wurden empfohlen, Produktions- und Verwaltungsbereich mit Messwarten strikt zu trennen.

Sicherer Umgang mit Gefahrstoffen bei der Polizei

Beim folgenden Vortrag wehte ein Hauch der amerikanischen Fernsehserie CSI durch den Raum. Nicht so spektakulär, aber dabei umso eindrucksvoller schilderte Dr. *Stefanie Stoll* (Bundeskriminalamt) den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen bei der Polizei. Als Sachverständige im Bereich Materialanalytik beschrieb sie Vorgehensweise, Probleme und Schutzmaßnahmen bei der Untersuchung von Beweisstücken in den Laboratorien der Kriminalämter. So gehört zu den Untersuchungen von sichergestellten Drogen auch die konsequente Beachtung der Schutzmaßnahmen, um Mitarbeitende vor der Aufnahme der Inhaltsstoffe durch Einatmen oder Hautkontakt zu schützen.

Mythen und Rechtsrealitäten zur Wirkung technischer Normen

Abgeschlossen wurden die Reihe der Praxisvorträge von Prof. Dr. *Thomas Wilrich* (Hochschule München). In gewohnter Weise unterhaltend und oft überraschend berichtete er über Erkenntnisse aus veröffentlichten Urteilen. In diesem Jahr ging es um die Wirkung von technischen Normen [4] und die damit verbundenen Mythen. Einführend beschrieb er kurz die unterschiedlichen Wirkungsarten im Recht. Durch technische Normen kann ein erforderliches Sicherheitsniveau bestimmt werden. Im zivilrechtlichen Haftungsrecht können sie einen Maßstab für das Verschulden darstellen und auch Bestandteil in Verträgen sein. Strittig ist aber, ob technische Norm eine Vermutungswirkung haben, sodass durch ihre Einhaltung der Stand der Technik eingehalten ist. In einem Leitfaden für die Anwendung der Maschinenrichtlinie der EU-Kommission wird dazu gesagt, dass Normen zum Zeitpunkt der Bekanntmachung einen guten Anhaltspunkt bieten. In mehreren Szenarien aus dem Haftungsrecht entwickelt er dazu mögliche Folgen für Hersteller von Produkten oder technischen Anlagen.

Zweiter Kongresstag: Arbeitsschutz bei Instandhaltung

Am zweiten Kongresstag stand das Thema Sicherheit bei der Instandhaltung im Fokus.

Zuerst beleuchtete *Roman Mirsky* (Fa. Bayer) typische Fallstricke in der Instandhaltung von Arbeitsmitteln. Durch den Übergang von der EU-Maschinenrichtlinie zur EU-Maschinenverordnung (ab 2027) kann es zu Änderungen in den Anforderungen für neue Maschinen, aber auch für Bestandsmaschinen kommen.

Anschließend schilderte *Iona Bergrath* (Fa. Dräger Safety) mit einer Beschreibung der Phasen beim Shutdown einer technischen Anlage in der chemischen Industrie die Herausforderungen für

den Arbeits- und Gesundheitsschutz. Als Lösungen bot sie dann Unterstützungen aus dem Leistungsspektrum der Fa. Dräger an: von der Versorgung mit PSA (auch über EDV-gestützte Ausgabeautomaten) über die Stellung von zusätzlichem Sicherheitspersonal und die Durchführung von begleitenden Messungen bis hin zu einem ganzheitlichem Sicherheitsmanagement während des Stillstands.

Nach einer Kaffeepause beschrieb *Marcus Steiner* (Fa. Paulaner Brauerei Gruppe) das Instrument der „Ad-hoc Gefährdungsbeurteilung“ für den sicheren Eingriff in Maschinen und Anlagen. An den verschiedenen Produktionsstandorten sind zum Beispiel an Flaschenwaschmaschinen Reparatur- und Wartungsarbeiten, aber auch kurzfristig Maßnahmen zur Störungsbeseitigung erforderlich. In § 10 der Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) ist festgelegt, dass nur bei Stillstand des Arbeitsmittels Wartungs- und andere Arbeiten vorgenommen werden dürfen. Bewegliche Teile müssen während dieser Tätigkeiten gegen Einschalten und unbeabsichtigte Bewegung gesichert werden. Sichere Eingriffe können durch ein „Lockout-Tagout-System“ (LoTo-System) gestaltet werden. LoTo ist ein Arbeitsschutzverfahren, bei dem sämtliche Energien von Anlagen, die für Beschäftigte gefährlich werden können, isoliert, verriegelt und markiert werden. Der Prozess der Abschaltung und Freigabe wird in der Fa. Paulaner Brauerei Gruppe durch die „Ad-hoc Gefährdungsbeurteilung“ geleitet. In Checklistenform wurde ein Instrument für eine schnelle Beurteilung einer potenziell gefährlichen Situation und zur Auswahl der zu ergreifenden Maßnahmen geschaffen.

Der neue Ausschuss für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit stellt sich vor

Prof. Dr. Anke Kahl (Bergische Universität Wuppertal), seit 2021 Vorsitzende des Ausschusses für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit (ASGA), stellte mit erkennbarer Begeisterung die Aufgaben und Zielsetzung des neuen, beim BMAS angesiedelten Ausschusses dar [5]. Der 1972 gegründete AGS war über 20 Jahre ohne Konkurrenz, erst 1995 kam mit dem Ausschuss für Biologische Arbeitsstoffe (ABAS) ein weiterer Ausschuss hinzu. Mittlerweile werden die Anforderungen der Einzelverordnungen zum ArbSchG in fünf beratenden Ausschüssen konkretisiert. In der Folge wurden in diesen Ausschüssen auch übergreifende Themen bearbeitet, die eigentlich direkt im ArbSchG verankert sind. Zentrale Beispiele sind hier verschiedene Regeln zur Gefährdungsbeurteilung. Während der Corona-Pandemie wurde ein gesteigerter Bedarf an Abstimmung deutlich, der in der Pandemiephase auch pragmatisch gelang. Mit dem Arbeitsschutzkontrollgesetz vom 30. Dezember 2020 wurde mit dem neuen § 24a ArbSchG ein neuer Ausschuss geschaffen, der die Anforderungen des Gesetzes direkt und übergreifend konkretisieren soll. Nachdem der ASGA seine Arbeit aufgenommen hat, wurde das Arbeitsprogramm mit dem BMAS abgestimmt. Mehrere übergreifende Themen sollen angegangen werden, neben einer Regel zur Gefährdungsbeurteilung sollen folgend Regeln zur psychischen Belastung und zu effizienten und zeitgemäßen Unterweisungen aufgestellt werden.

Am Nachmittag bestand dann das Angebot, an zwei Fachführungen teilzunehmen, zum einen im Deutschen Museum in München zu den Themen Gesundheit oder Windkraftanlagen, zum anderen in der Feuerwehrlerlebniswelt Augsburg zum Thema Arbeitsschutz bei der Brandbekämpfung. Der Programmpunkt einer Fachdiskussion mit unterschiedlichen und kontroversen Expertensstatements stand in diesem Jahr nicht auf der Tagesordnung.

Dritter Tag

Mit der Überschrift „Diverses“ wurde der dritte Tag gestaltet. Unter dem Titel „Sicherheitskultur international“ sprach Dr. *Melanie Plößer* (Fa. Merck) über den Umgang mit kulturellen Unterschieden. Sie trug dabei keine sozialwissenschaftliche Auswertung vor, sondern berichtete über persönliche Erfahrungen während verschiedener beruflicher Aufenthalte in Regionen der Welt.

Mit dem Thema „Nachhaltigkeit im Arbeitsschutz“ beschäftigte sich Dr. *Thomas Linz* (Fa. Bayer) auch aus seiner Sicht als Vorstandsmitglied des Verbandes für Sicherheit, Gesundheit und Umweltschutz bei der Arbeit (VDSI). Nach einer historischen Einordnung des Begriffs Nachhaltigkeit stellte er die 17 Ziele einer nachhaltigen Entwicklung vor. In Bezug auf den Arbeitsschutz plädierte er für eine verstärkte Vernetzung mit den Themen Energieeffizienz und Umweltschutz. Im Sinne des Schutzes der Ressourcen muss die Beschaffung von Persönlicher Schutzausrüstung (PSA) berücksichtigt werden. Durch den Klimawandel können sich umgekehrt auch neue Herausforderungen an den Arbeits- und Gesundheitsschutz ergeben.

Ein angekündigter Vortrag zur Zusammenarbeit von Betriebsärzten/-ärztinnen und Fachkräften für Arbeitssicherheit musste aufgrund der Erkrankung des Referenten leider ausfallen. Zur abschließenden Diskussionsrunde „Nachhaltigkeit im Arbeitsschutz“ lud Kahl einige Referenten der Veranstaltung auf die Bühne. Da sie keine Statements vorbereiten konnten und auch nicht durften, entwickelte sich eine offene Diskussion mit den Teilnehmenden aus dem Publikum. Weil es aber keinen Dissens über die Zielrichtung zu mehr Nachhaltigkeit gab, konnten sich auch keine Kontroversen aufschaukeln.

Die nächsten Münchner Gefahrstoff- und Sicherheitstage finden vom 28. bis 29. November 2024 statt.

Literatur

- [1] Verordnung zur Änderung der Gefahrstoffverordnung und anderer Arbeitsschutzverordnungen mit Umsetzungsstand. Hrsg.: Bundesministerium für Arbeit und Soziales, Berlin. <https://www.bmas.de/DE/Service/Gesetze-und-Gesetzesvorhaben/verordnung-zur-aenderung-der-gefahrstoffverordnung-und-anderer.html>.
- [2] Richtlinie (EU) 2023/2668 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. November 2023 zur Änderung der Richtlinie 2009/148/EG über den Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdung durch Asbest am Arbeitsplatz. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32023L2668>.
- [3] Heckmann, P.; Beisser, R.; Csomor, A.; Emmel, C.; Hebisch, R.; von Kries, G.; Sonnenburg, R.: Die neue TRGS 402 – Änderungen und Anwendungshinweise. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 83 (2023), Nr. 11-12, S. 247-254.
- [4] Wilrich, T.; Mattiuzzo, C.: Wie Gerichte mit und über Normen richten; Normung und Rechtsprechung. DGUV Forum (2018) Nr. 1-2, S. 50-53. <https://forum.dguv.de/ausgaben/archiv>.
- [5] Kahl, A.; Niesert, A.: Der ASGA stellt sich vor; Neuer Ausschuss für Sicherheit und Gesundheit. Sicherheitsingenieur 54 (2023) Nr. 10, S. 6-8.



Dipl.-Chem. Rainer Dörr

Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft (BG BAU), Wuppertal.

Foto: Autor

Reliability of VOC emission chamber testing – A round-robin test with a parquet adhesive, a parquet lacquer, and a levelling compound

R. Oppl

ABSTRACT The Association for the Control of Emissions in Products for Flooring Installation, Adhesives and Building Materials (GEV) organised a round-robin test in 2023 with the purpose to update its list of recommended testing laboratories based on test results. 39 laboratories from 11 countries tested the VOC emissions of 3 test products, a parquet adhesive, a parquet lacquer, and a levelling compound. The GEV round-robin test 2023 showed a similar variation of the test results as had been observed in previous round-robin tests in 2017 and 2020. The variation of the test results confirms the limited significance of single test results. This is why GEV discloses VOC emissions only in terms of broad emissions classes. The performance of 22 laboratories was rated by GEV to be good. Currently, a list of recommended testing laboratories for GEV emissions testing comprises 18 laboratories from 6 countries. These laboratories met the performance requirements of GEV in the round-robin test and presented an accreditation of this testing protocol according to ISO/IEC 17025.

Zuverlässigkeit von VOC-Emissionskammerprüfungen – Ein Ringversuch mit einem Parkettklebstoff, einem Parkettlack und einer Verlaufsspachtelmasse

ZUSAMMENFASSUNG Die Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V. (GEV) führte im Jahre 2023 einen Ringversuch durch, um auf der Grundlage der eingereichten Prüfergebnisse ihre Liste empfohlener Prüfinstitute zu aktualisieren. 39 Prüflabore aus elf Ländern prüften die VOC-Emissionen von drei Prüfmustern, einem Parkettklebstoff, einem Parkettlack und einer Verlaufsspachtelmasse. Der GEV-Ringversuch 2023 ergab eine ähnliche Streuung der Prüfergebnisse wie bei früheren GEV-Ringversuchen in den Jahren 2017 und 2020. Die Streuung der Ergebnisse bestätigt, dass einzelne Messergebnisse nur eine begrenzte Aussagekraft haben. Deshalb gibt die GEV die Emissionen nur in breiten VOC-Emissionsklassen an. Die Ergebnisse von 22 Teilnehmenden wurden von der GEV als gut bewertet. Eine Liste der für GEV-Emissionsprüfungen empfohlenen Prüfinstitute umfasst zurzeit 18 Prüflabore aus sechs Ländern. Diese Labore hatten die Anforderungen der GEV an das Abschneiden beim Ringversuch erfüllt und eine Akkreditierung dieser Prüfmethode gemäß ISO/IEC 17025 vorgelegt.

1 Introduction

The Association for the Control of Emissions in Products for Flooring Installation (Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V. (GEV)) was established in 1997. GEV developed the label EMICODE®. It allows manufacturers to show low product emissions of volatile organic compounds (VOCs) into indoor air. The VOC emissions are expressed in different emissions classes. This voluntary label demonstrates low VOC emissions of construction products. The EMICODE® is accepted as proof of low emissions by many certifiers of sustainable buildings, such as LEED, BREEAM and DGNB.

The complexity of the testing procedure is a challenge for the participating laboratories. This was shown by earlier round robin tests [1 to 4]. It is an essential goal of GEV to regularly repeat the round robin test. The intention is to support the members of GEV with a list of reliable laboratories, and to give neutral feedback to the laboratories about possible improvements. 44 testing laboratories from 15 countries followed the call for voluntary

participation in the 2023 round robin test. 39 of these laboratories reported test results:

- 20 laboratories from Germany,
- 5 laboratories from Italy,
- 4 laboratories from China,
- 2 laboratories each from Belgium and Finland,
- 1 laboratory each from Austria, Denmark, France, Spain, Switzerland, and the USA.

Among the 39 participating were

- 24 commercial testing laboratories,
- 7 public laboratories or research organisations,
- 8 industry internal laboratories.

2 Methodology

2.1 Organisation and preparation

Three products were used for this performance comparison: a parquet adhesive, a parquet lacquer, and a levelling compound. The GEV testing method specifies measurement of VOC emissions after 28 days storage in a ventilated test chamber. For this

round robin test, samples were selected which allowed the determination of significant emissions already after 3 days. This was essential for a robust statistical evaluation of the results. Pre-tests had confirmed the applicability of this procedure. The homogeneity of the testing material and its stability during the testing period were monitored. Three GEV member companies prepared the test samples, two companies distributed them to the participants.

The tests were performed in March and April 2023.

2.2 Test procedure

The participants had to test three products according to the GEV testing method [5] with the following additional specifications:

- No pre-conditioning of the parquet adhesive and of the levelling compound.
- 3 days pre-conditioning of the parquet lacquer in a separate ventilated test chamber (GEV testing method specifies pre-conditioning as an option).
- Measurement of the emissions of VOC, SVOC (semi-volatile organic compounds), formaldehyde and acetaldehyde already after 3 days storage in a ventilated test chamber.

The GEV testing method [5] specifies details of test specimen preparation, test chamber conditions, air sampling and air sample analyses. Other procedural steps are based on EN 16516 [6].

2.2.1 Test specimen and test chamber

The participants had to test three products according to the GEV testing method [5]:

- Mixing of the test sample to obtain a homogenous product.
- Sample preparation for the parquet adhesive: $300 \pm 10 \text{ g/m}^2$ on a glass plate, surface structured with a B1 notched trowel.
- Sample preparation for the parquet lacquer: $150 \pm 2 \text{ g/m}^2$ on a glass plate, with even surface.
- Sample preparation for the levelling compound: Mixing with water as specified by the supplier. Application on a glass plate with 3 mm layer thickness.
- Loading of the test chamber: $0.4 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- Storage of the test specimen in the test chamber at $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(50 \pm 5)\%$ relative humidity of the supplied air, $(0.5 \pm 0.025)/\text{h}$ air exchange rate.

2.2.2 Air sampling, analyses, reporting of results

VOCs and SVOCs were sampled from test chamber air with adsorption tubes that contained the polymer Tenax TA®. The tubes were analysed by gas chromatography (GC) with a mass selective detector (MSD) after thermal desorption (TD).

Formaldehyde and acetaldehyde were sampled with cartridges or adsorption tubes that contained silica gel, impregnated with 2,4-dinitrophenylhydrazin (DNPH). The tubes or cartridges were analysed by high performance liquid chromatography (HPLC) with a UV or a diode array detector after extraction with acetonitrile.

Most laboratories performed the test chamber air measurements as double or multiple determinations for internal QA/QC purposes. But only one test result had to be reported – the decision was left to the laboratories. The participants submitted their test results online via an input mask.

2.3 Statistical evaluation

QuoData GmbH performed the statistical evaluation of the reported test results according to ISO 13528 [7]. That standard generally assumes a normal distribution of the data. This could be confirmed for some data, such as the TVOC values, but not for all results, e.g., not for the R value. The robust Q/Hampel method as specified in ISO 13528 was applied. This method only requires a unimodal distribution. QuoData GmbH had applied a kernel density estimation according to ISO 13528 to all data of the 2017 GEV round robin test using a proprietary software solution. No critical anomalies were observed, i.e., none of the evaluated data series showed a bimodal or even multimodal distribution. This demonstrated that the Q/Hampel method can be applied to data of a VOC emissions round robin test.

2.3.1 Assigned value (target value)

No objective true value is available for the tested samples. Therefore, a consensus value is calculated from the reported test results as robust, weighted arithmetic mean value. This is called „assigned value“ in ISO 13528 [7]. It is taken as a substitute for the true value. This is the target value that should be reached by the participating laboratories.

Following the robust Q/Hampel method, individual results are included with less weight in the statistical evaluation if they deviate from the mean value by more than 1.5 times the standard deviation – the larger the deviation, the less weight is given. For more details, see ISO 13528, Annex C.5.3 (Hampel estimator) [7]. As an example, test results deviating from the mean value by more than 4.5 times the standard deviation do not have any influence on the evaluation. If a laboratory did not report a specific parameter, then it could not be determined whether that laboratory saw an insufficient amount of that substance to report it, or whether the laboratory did not detect the substance at all. Therefore, no value was included in the evaluation in those cases. Consequently, the assigned value is not significantly influenced by missing or strongly deviating results. It can be used as a convenient target value.

2.3.2 Standard deviation for proficiency assessment

No generic method specific standard deviation is known for this testing method. Therefore, the „standard deviation for proficiency assessment“ was calculated from the reported test results as robust reproducibility standard deviation according to the Q method (ISO 13528, Annex C.5.2. [7]).

If the homogeneity test had shown a non-homogeneous distribution of the emissions across a total testing sample, then the standard deviation for proficiency assessment would have been expanded by the standard deviation caused by the inhomogeneity. This was not necessary in this case.

2.3.3 Standard and expanded uncertainty of the assigned value

The robust standard deviation is multiplied by 1.25 and divided by the square root of the number of the participants in the round-robin test (see ISO 13528) to give the „standard uncertainty of the assigned value“. This is generally assumed to be the

best estimator for round-robin tests. The „expanded uncertainty“ (95 percentile) of the assigned value is given by multiplication by 2. Test results within this uncertainty of the assigned value are regarded to be close to the target value.

2.3.4 z-score

This evaluation assumes that the reported test results follow a normal distribution, or at least a unimodal distribution. If the test results follow a normal distribution, then it can be expected that

- 68 % of the test results are within 1 standard deviation of the target value,
- 95 % of the test results are within 2 standard deviations of the target value,
- 99.7 % of the test results are within 3 standard deviations of the target value.

The z score is the difference of a single test result from the target value, divided by the standard deviation for proficiency assessment. This value can be larger or smaller than 0: A z score larger than 0 means, the test result is above the target value. And a z score smaller than 0 means, the test result is below the target value. The results were classified as specified in ISO 17043 [8] with one additional performance level:

- z score of +1 to –1

The deviation of a test result from the target value is smaller than 1 standard deviation, meaning within the 68 % confidence interval. This is regarded as a good satisfactory result.

- z score of +1 to +2, or –1 to –2

The deviation of a test result from the target value is larger than 1 standard deviation, but smaller than 2 standard deviations. This is generally regarded as a satisfactory result.

- z score of +2 to +3, or –2 to –3

The deviation of a test result from the target value is larger than 2 standard deviations, but smaller than 3 standard deviations. This is generally regarded as a questionable result.

- z score of +3 or larger, or –3 or smaller

The deviation of a test result from the target value is larger than 3 standard deviations. This is generally regarded as an unsatisfactory result.

All z scores refer to a single test parameter and a single sample in one testing laboratory. This tool is not designed to assign any type of score to a testing laboratory as a total.

2.3.5 Limitations of the statistical evaluation

This purely statistical evaluation is based on the test results reported by the participating laboratories. However, it may occur that the reported data do not allow a meaningful evaluation, even if the statistical procedures formally could be applied. No objective true target value is available. It cannot be excluded that a larger group of laboratories delivers wrong results either systematically or at random. As an example, some laboratories may fail with correct identification of the emitted VOCs. Other laboratories can experience difficulties to correctly quantify glycols and glycol ethers, see [3]. Therefore, a statistical evaluation should always be followed by a technical assessment and a plausibility check. This includes knowledge of which substances are expected to be emitted during the chamber tests, as well as analytical challenges as discussed in an earlier study [3], and below.

3 Results

Not all laboratories reported all requested parameters. Non-reported values were not replaced by substitute values, but ignored in the evaluation.

3.1 Homogeneity and stability of the emissions

Eurofins Product Testing A/S performed homogeneity tests for selected VOCs on behalf of GEV. No homogeneity tests were conducted for sum parameters such as TVOC and R value. Three randomly chosen test items were analysed in single determination at the beginning of the round robin testing period (mid of March 2023) and three other items at its end (end of April 2023). The test data were evaluated statistically by QuoData GmbH. As the heterogeneity standard deviation was not larger than 0.3 times the standard deviation for proficiency assessment, the test material was considered sufficiently homogeneous (see Annex B.2.2 in ISO 13528 [7]).

QuoData GmbH performed a statistical assessment of the stability of the testing material over time with a t test, considering the variance of the results of the homogeneity testing. The three early test items were compared with the three late ones. For most tested VOCs, no statistically significant trend nor any instability was recorded for most investigated test parameters. Accordingly, the assessment of the laboratory test results by means of z scores was carried out without any restriction.

This was different for the emission of ethylene glycol from the levelling compound. While the first tests resulted in significant emissions, the tests 6 weeks later did not show any ethylene glycol at all. Stability could not be confirmed, and there were not sufficient test data for a homogeneity assessment. But an analysis of the results reported by the participating laboratories showed that stability of ethylene glycol could be confirmed (Figure 1). The participants in the round robin test started testing within a period of only 16 days. This may be the reason why no decrease of the emission of ethylene glycol was observed within that shorter time. Ethylene glycol then was considered suitable to statistical analysis within this round robin test.

The test samples were taken from technical products. These are not optimized for homogenous VOC emissions across a production batch. The test samples shall be homogenised before preparing the test specimen. The applied techniques show different mixing efficiency. This can influence the variation of test results between different laboratories. The results are summarized in Table 3.

3.2 TSVOC and TVOC results

The TSVOC value (Total Semi-Volatile Organic Compounds) was not evaluated statistically for any tested items. The test results of most laboratories were below the required determination limit of 5 µg/m³.

The TVOC value (Total Volatile Organic Compounds) was calculated in two different ways. In both cases, the contribution of acetic acid to TVOC was excluded from the calculation as specified by the GEV testing method.

The TVOC value according to the GEV testing method [5] and EN 16516 (Clauses 8.2.6.2 and 10.6.5) [6] was determined

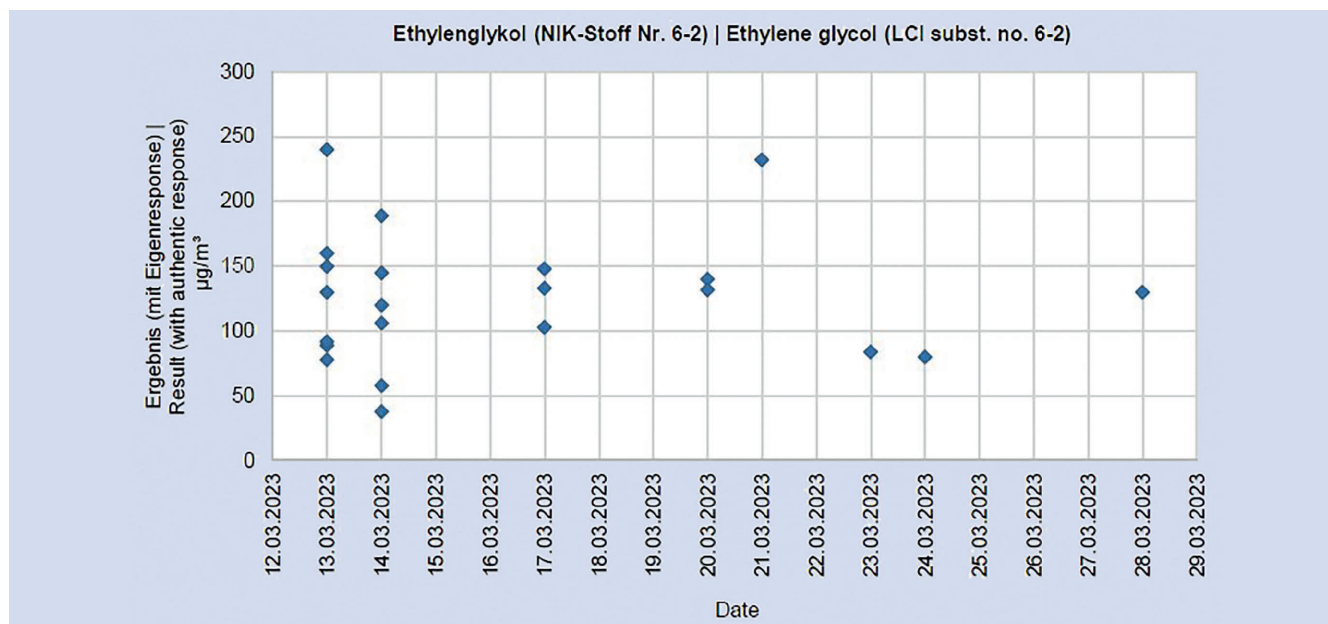


Figure 1. Results for ethylene glycol against start time of emissions test for the tested levelling compound. Graphic: QuoData GmbH

in toluene equivalents. This means that all single VOC substances were calculated with the response factor of toluene and summed, if above the reporting limit of $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

The results are summarized in **Table 1** and **Figure 2**.

The „Sum of the VOCs“ according to EN 16516, Clause 10.6.8 [6], also called $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$ value by AgBB, was determined such that

- all single VOC substances with a German LCI limit value (AgBB 2021) [9] were calculated with their respective substance specific response factor, (LCI = lowest concentration of interest),
- all single VOC substances without a German LCI value and all non-identified VOCs were calculated with the response factor of toluene,

and (different from EN 16516) all values were summed for which the results in toluene equivalents were above the reporting limit of $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

The results are summarized in **Table 2** and **Figure 3**.

3.3 Results for the *R* value

Individual VOC substances had to be quantified if the respective test result in toluene equivalents was at least $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (reporting limit). Substances with a German LCI limit value (AgBB 2021) [9] had to be calibrated and quantified with their respective substance specific response factors. Then the *R* value was calculated as sum of all quotients of each individual test result and its respective German LCI value.

3.4 Results for single substances

The participants had not been informed about the substances to be analysed. Each participant had to identify and quantify the individual VOCs that were emitted under the specified testing conditions. Individual VOC substances had to be quantified if the respective test result in toluene equivalents was at least $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (reporting limit as specified in GEV testing method [5]).

The reported results were evaluated statistically only for those VOCs that had been found by many participants in relevant amounts. The results for formaldehyde and acetaldehyde were not statistically evaluated because almost all testing laboratories delivered either no results for these substances, or results below the reporting limit of $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

The results for the dominating individual substances are summarized in **Tables 4, 5** and **6**.

z scores between +1 and -1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and -2 satisfactory, between +2 and +3 or -2 and -3 as questionable, larger than +3 or smaller than -3 as unsatisfactory.

4 Assessment and discussion of the results

4.1 Acetic acid

It is a challenge to determine acetic acid with the applied methodology. The adsorption tubes filled with Tenax TA have a low adsorption capacity for acetic acid and are quickly saturated. That is the reason why EN 16516 [6] states in a note to clause 8.2.1:

„A few VOCs like acetic acid are not quantitatively analysed under the conditions specified in this method. In this case, an alternative sorbent or series of sorbents or alternative conditions can be used to confirm a test result.“

Alternative testing methodologies for acetic acid are specified in VDI 4301 Part 7 [10].

The present round robin test included only test results obtained by adsorption on Tenax TA. GEV testing method specifies that the contribution of acetic acid to TVOC and *R* value had to be excluded from those calculations. This did not make a significant difference in this round robin test because acetic acid was not found in significant amounts.

4.2 TVOC, $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$ and TSVOC

The results did not show any improvement of the TVOC results compared to previous round-robin tests of the GEV in 2017

Table 1. Results for TVOC (in toluene equivalents) according to GEV und EN 16516 cl. 10.6.5. z scores between +1 and -1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and -2 satisfactory, between +2 and +3 or -2 and -3 as questionable, larger than +3 or smaller than -3 as unsatisfactory. Source: Author

Test sample	Weighted mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Expanded uncertainty of target value	Relative standard deviation	Participants with				Number of results / All participants
				z score +1 to -1	z score >+1 to +2 & <-1 to -2	z score >+2 to +3 & <-2 to -3	z score above +3 & below -3	
Parquet adhesive	878	12 %	30 %	31	6	2	0	39 / 39
Parquet lacquer	865	16 %	41 %	25	10	2	2	39 / 39
Levelling compound	528	22 %	54 %	29	7	2	1	39 / 39

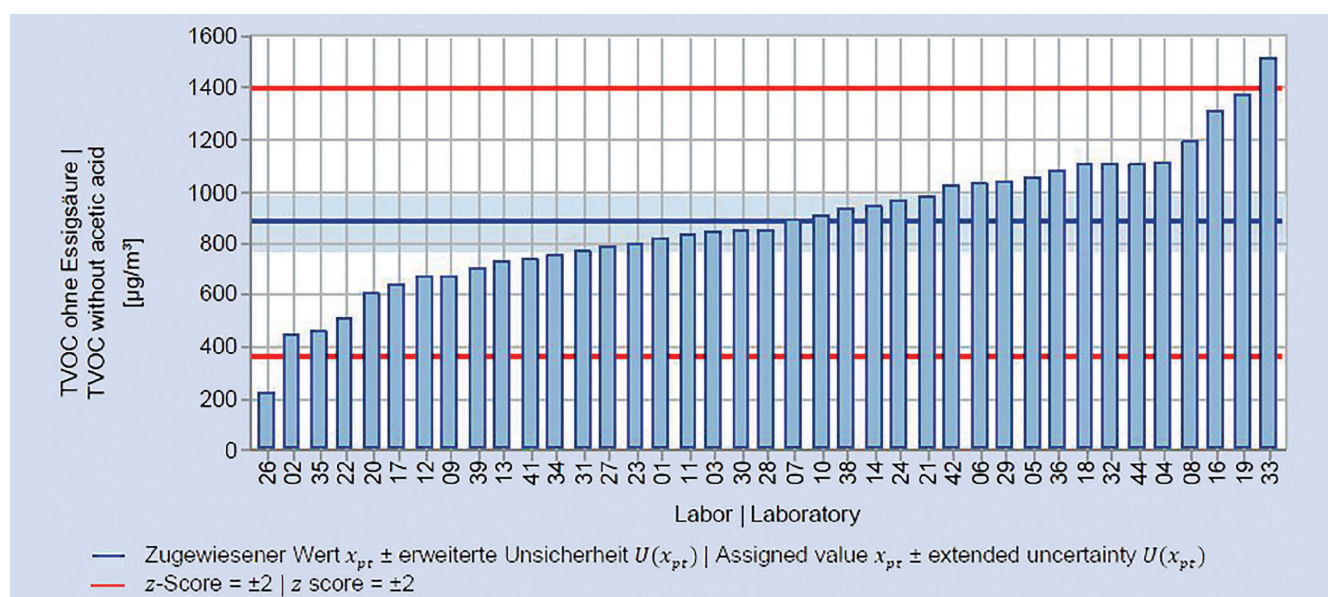


Figure 2. Distribution of results for TVOC (in toluene equivalents) for the tested parquet adhesive. Graphic: QuoData GmbH

and 2020. The relative standard deviation from the weighted mean was 30 to 54 % for the TVOC value in toluene equivalents and the sum of VOCs, the $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$.

64 to 79 % of the participants delivered good satisfactory results with a z score between +1 and -1 for the TVOC value in toluene equivalents, and for the sum of VOCs, the $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$, for the three tested products.

The TVOC value in toluene equivalents is used historically and globally to assess the total emissions of products. Meanwhile, authorities and many labelling organisations in German speaking countries prefer to use the sum of VOCs for that purpose, the $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$. This is justified by stating that the $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$ value is closer to the real concentrations than the TVOC value in toluene equivalents. EN 16516 allows both ways of calculation. The significance of both parameters had been discussed in depth in an earlier study [3].

The TVOC value in toluene equivalents was supposed to be independent of which specific VOCs are part of the VOC mixture in the test chamber air. This was true in the beginning of VOC testing. At that time, a flame ionisation detector (FID) was used. Later, more emphasis was placed on identification of individual VOCs. The testing laboratories then used mass selective detectors (MSD).

The testing laboratories reported that the TVOC no longer is independent of the VOCs in the mixture when analysed by an

MSD. The TVOC further is impacted by the analytical device in use, and even by different operating parameters.

The impact of the both approaches is illustrated in **Figure 4, 5** and **6**. The sum of VOCs, the $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$, was compared with the TVOC in toluene equivalents (TE). The $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$ was very similar to the TVOC_{TE} in some cases. But $\text{TVOC}_{\text{SPEZ}}$ and TVOC_{TE} were very different in other cases.

Despite all its limitations, a TVOC value in toluene equivalents may be a significant parameter to survey total emissions where there is a similar composition of the emitted mixture of VOCs. This may be used for development purposes or for factory control, but without any ambition of health risk control. In the case of product evaluation, a TVOC value (calculated by whatever procedure) only can be an indicator whether „more“ or „less“ is emitted in total. This is of special relevance for rating systems that do without evaluation of the individual VOCs, such as BREEAM and Green Star. The same applies to rating systems that have very short lists of target VOCs, such as the French VOC emissions label and the Californian CDPH method.

GEV uses the TVOC in toluene equivalents as well, to compare products regarding the total emissions. GEV additionally considers health related characteristics of the emissions by including the R value for products labelled as EC 1^{PLUS}.

Table 2. Results for TVOC_{SPEZ} value, sum of VOCs, according to EN 16516 cl. 10.6.8. z scores between +1 and -1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and -2 satisfactory, between +2 and +3 or -2 and -3 as questionable, larger than +3 or smaller than -3 as unsatisfactory. Source: Author

Test sample	Weighted mean (µg/m³)	Expanded uncertainty of target value	Relative standard deviation	Participants with				Number of results / All participants
				z score +1 to -1	z score >+1 to +2 & <-1 to -2	z score >+2 to +3 & <-2 to -3	z score above +3 & below -3	
Parquet adhesive	932	14 %	35 %	25	8	4	0	37 / 39
Parquet lacquer	1 890	19 %	46 %	27	7	2	1	37 / 39
Levelling compound	1 311	21 %	52 %	26	10	0	1	37 / 39

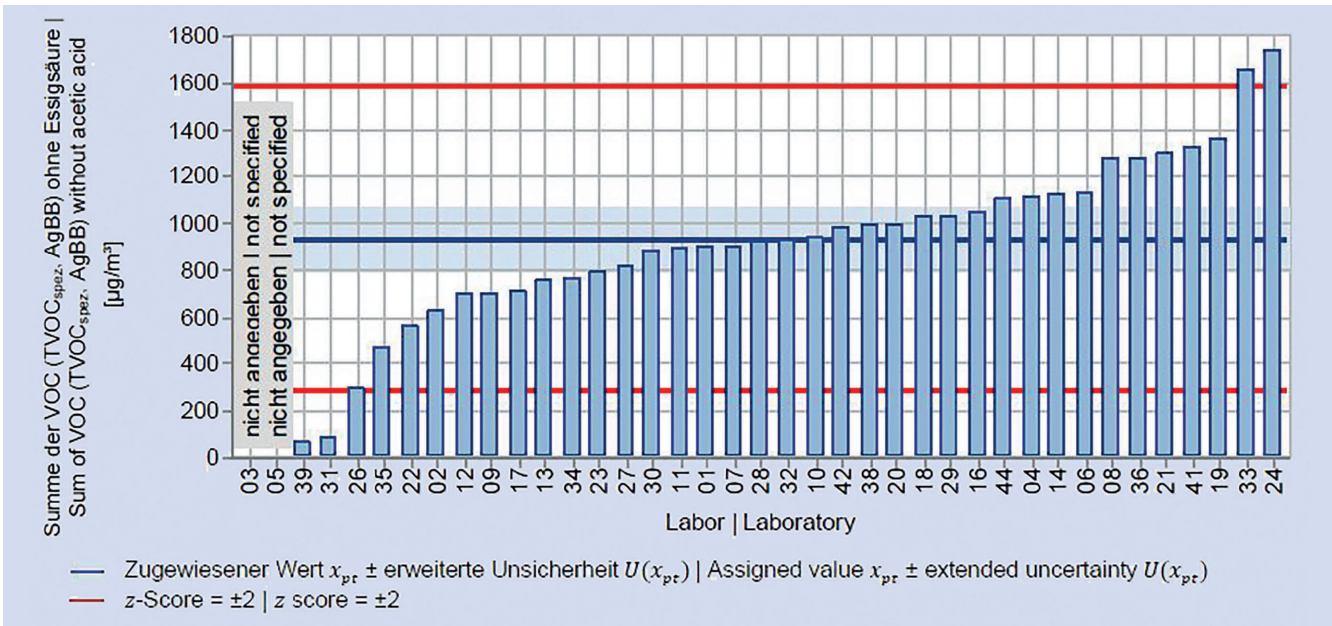


Figure 3. Distribution of results for TVOC_{SPEZ}, sum of VOCs, for the tested parquet adhesive. Graphic: QuoData GmbH

4.3 R value

The health impact of a potentially hazardous substance depends on its substance specific toxicity and on the exposure to this substance. Most times a mixture of VOCs is present. There is no toxicological cause-and-effect scheme available to describe interactions between the VOCs in such mixtures that is generally accepted and easy to handle. In a simplified approach, an additive effect is assumed, ignoring any possible reciprocally intensifying („synergistic“) or attenuating („antagonistic“) effects between the substances. Instead, the substance specific toxicity equivalents are evaluated separately and then summed.

LCI (Lowest Concentration of Interest) values have been specified for a large variety of volatile organic compounds (VOCs). LCI values are part of the product evaluation by several rating systems, such as the EMICODE testing method [5] and the German AgBB scheme [9]. Currently, the German list includes some 200 LCI values for individual substances. A harmonised EU list [11] includes some 160 agreed LCI values. These have been specified following a harmonised European procedure. Additive health effects are assumed for all VOCs with a concentration of at least 5 µg/m³ each. Then it is specified that the risk factor R, i.e.,

the sum of all R_i of the individual substances, must not exceed a limit value of 1:

$$R_i = C_i / LCI_i$$
 with C_i = Concentration of an individual substance in air
$$R = \text{Sum of all } R_i = \text{Sum of all quotients}$$

This procedure is a cumulative assessment of an assumed hazard of the substances in a VOC mixture. It has the ambition to provide an indicative assessment factor (the R value) for the health risk potential of a tested product.

The results of the R value showed a relative standard deviation from the weighted mean of 45 to 66 %. 59 to 74 % of the participants delivered good satisfactory results with a z score between +1 and -1 for the R value for the three tested products.

4.4 Results of individual VOCs

The testing method covers a large variety of VOCs with very different chemical properties. EN 16516 [6] is the basis of the GEV testing method. It specifies a general testing method to allow determination of emissions from a large variety of con-

Table 3. Results for *R* value according to GEV with German LCI values (AgBB 2021). z scores between +1 and –1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and –2 satisfactory, between +2 and +3 or –2 and –3 as questionable, larger than +3 or smaller than –3 as unsatisfactory. *Source: Author*

Test sample	Weighted mean (µg/m³)	Expanded uncertainty of target value	Relative standard deviation	Participants with				Number of results / All participants
				z score +1 to -1	z score >+1 to +2 & <-1 to -2	z score >+2 to +3 & <-2 to -3	z score above +3 & below -3	
Parquet adhesive	1.68	27 %	65 %	24	12	2	0	38 / 39
Parquet lacquer	4.86	24 %	59 %	29	7	1	1	38 / 39
Levelling compound	0.48	18 %	45 %	25	12	0	1	38 / 39

Table 4. Results for individual substances – parquet adhesive. z scores between +1 and -1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and -2 satisfactory, between +2 and +3 or -2 and -3 as questionable, larger than +3 or smaller than -3 as unsatisfactory. *Source: Author*

Parquet adhesive	Weighted mean (µg/m³)	Expanded uncertainty of target value	Relative standard deviation	Participants with				Number of results / All participants
				z score +1 to -1	z score >+1 to +2 & <-1 to -2	z score >+2 to +3 & <-2 to -3	z score above +3 & below -3	
Reported with authentic response								
Other saturated n-alcohols, C7 to C13 (LCI# 4–16)	71	24 %	44 %	16	2	1	3	22 / 39
Other saturated iso-alcohols, C6 to C13 (LCI# 4–17)	659	41 %	64 %	12	3	0	0	15 / 39
Reported in toluene equivalents								
Other saturated n-alcohols, C7 to C13 (LCI# 4–16)	74	27 %	64 %	23	1	2	8	34 / 39
Other saturated iso-alcohols, C6 to C13 (LCI# 4–17)	549	27 %	62 %	25	7	1	0	33 / 39

Table 5. Results for individual substances, calibrated substance-specifically – parquet lacquer. z scores between +1 and –1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and –2 satisfactory, between +2 and +3 or –2 and –3 as questionable, larger than +3 or smaller than –3 as unsatisfactory. *Source: Author*

Parquet lacquer	Weighted mean (µg/m³)	Expanded uncertainty of target value	Relative standard deviation	Participants with				Number of results / All participants
				z score +1 to -1	z score >+1 to +2 & <-1 to -2	z score >+2 to +3 & <-2 to -3	z score above +3 & below -3	
Dipropylene glycol mono methylether (LCI# 6–12)	155	21 %	43 %	18	4	2	2	26 / 39
Ethylidiglycol (LCI# 6–38)	1731	21 %	51 %	28	5	2	1	36 / 39

struction products. This procedure is appropriate for some of these VOCs, but less applicable to other ones. The testing laboratory must adapt its own analytical procedures to the detected compounds that are visible in the chromatogram.

An additional challenge is the fact that the composition of the VOC mixture is unknown in most cases of emissions testing. Information on real ingredients would be very helpful to allow cor-

rect identification and quantification, but this usually is not available to the testing laboratory.

The results of the individual VOCs showed a relative standard deviation from the weighted mean of 39 to 89 %. 31 to 72 % of the participants produced good satisfactory results with a z score between +1 and –1 for the evaluated individual substances with significant emissions. Worst results were observed for ethylene

Table 6. Results for individual substances, calibrated substance-specifically – levelling compound. z scores between +1 and –1 are regarded a good satisfactory result, between +2 and –2 satisfactory, between +2 and +3 or –2 and –3 as questionable, larger than +3 or smaller than –3 as unsatisfactory.
Source: Author

Levelling compound	Weighted mean (µg/m³)	Expanded uncertainty of target value	Relative standard deviation	Participants with				Number of results / All participants
				z score +1 to –1	z score >+1 to +2 & <–1 to –2	z score >+2 to +3 & <–2 to –3	z score above +3 & below –3	
1-Butanol (LCI# 4–6)	1 193	19 %	47 %	26	10	0	1	37 / 39
Ethylene glycol (LCI# 6–2)	123	21 %	39 %	17	3	2	0	22 / 39

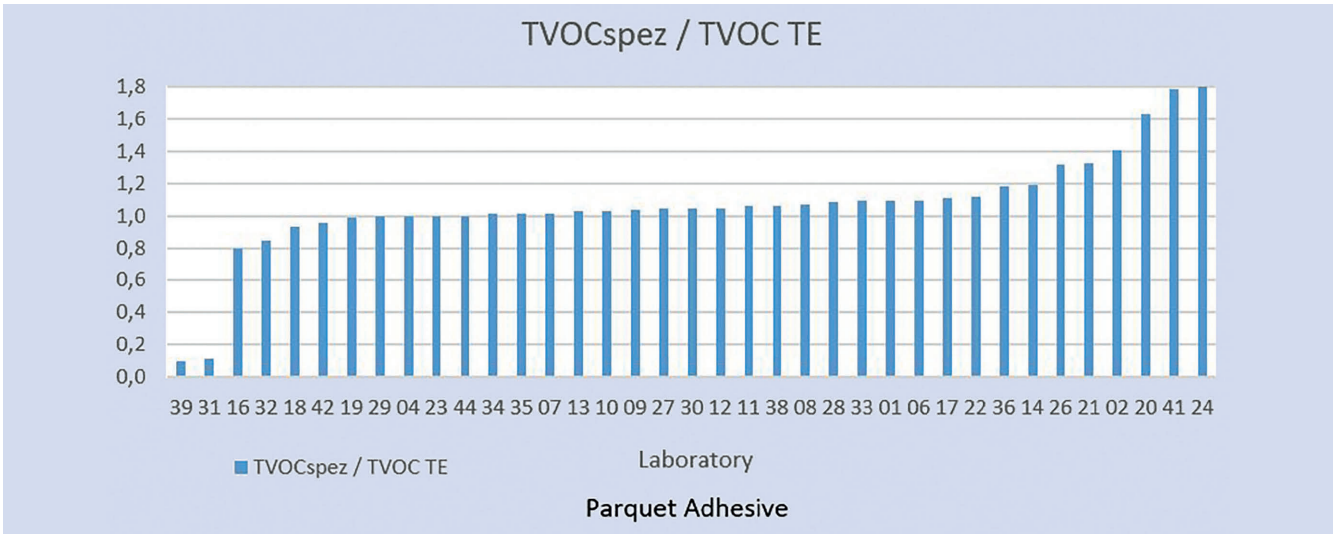


Figure 4. Ratio for TVOC_{spez} to TVOC in toluene equivalents (TE) for the tested parquet adhesive. *Graphic: Author*

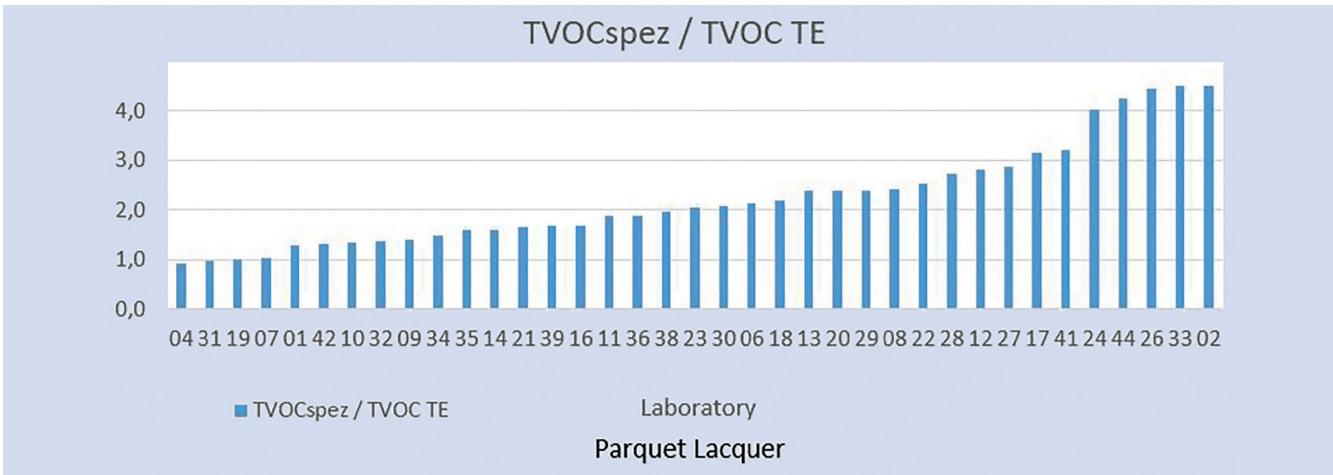


Figure 5. Ratio for TVOC_{spez} to TVOC in toluene equivalents (TE) for the tested parquet lacquer. *Graphic: Author*

glycol, ethyl diglycol, dipropylene glycol methylether, and especially for the n-alcohols and the iso-alcohols.

The identification and quantification of glycols, glycol ethers and glycol esters can dominate the assessment of a product where these emissions occur. The determination of certain glycols and glycol ethers is difficult but possible. This was discussed in detail in an earlier study [3]. Some laboratories had received special training on these substances. These laboratories showed better results in this round robin test.

Ethylene glycol had not been added to the tested product intentionally. It was suspected to be a trace ingredient of one of the raw materials. The reported test results may be impacted by an inhomogeneous distribution of this ingredient in the tested samples.

A special issue was the fact that the results for ethylene glycol were close to the reporting limit of 5 µg/m³ when reported in toluene equivalents. Some laboratories found more than 5 µg/m³ and reported results for ethylene glycol. 17 laboratories found

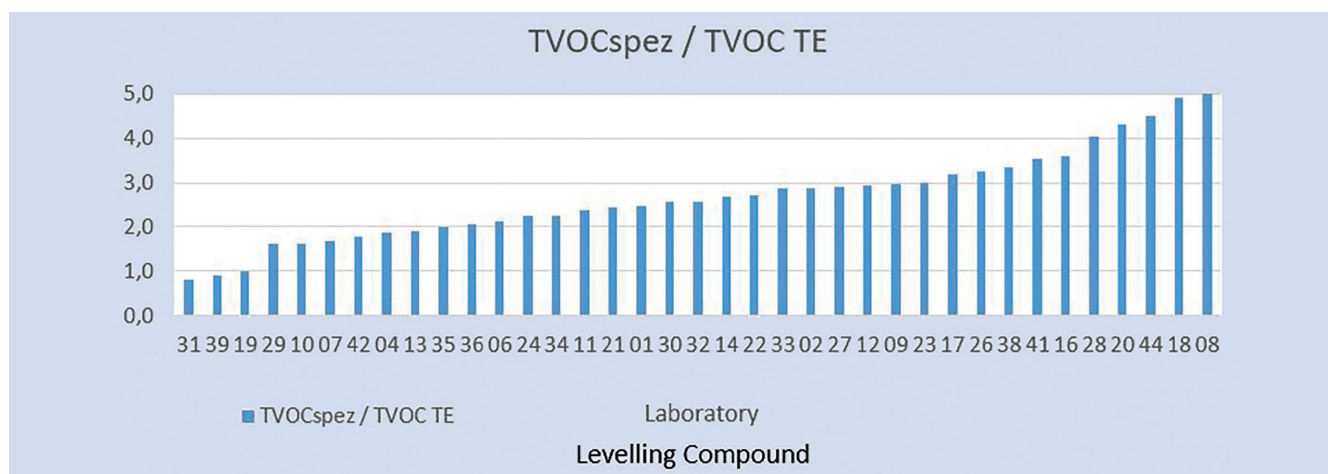


Figure 6. Ratio for TVOC_{spez} to TVOC in toluene equivalents (TE) for the tested levelling compound. Graphic: Author

ethylene glycol as well, but below 5 µg/m³ in toluene equivalents. These laboratories did not report any test result for ethylene glycol, in line with GEV testing method (Figure 7). Other laboratories reported a test result in any case.

Another challenge in this round robin test was the determination of alcohols with the parquet adhesive sample. In earlier times, the AgBB LCI list had one LCI value for a group of „Other saturated n- and iso-alcohols, C4 to C10“, LCI# 4–13. The 2021 revision of the AgBB LCI list skipped this LCI. Instead, two new groups were established: „Other saturated n-alcohols, C7 to C13“ (LCI# 4–16) and „Other saturated iso-alcohols, C6 to C13“ (LCI# 4–17). The performance of the laboratories was poorer for these groups than for other measured VOCs. Several participants even did not report any test result at all, see Figure 8 for LCI# 4–16 and Figure 9 for LCI# 4–17.

The testing laboratories now need to distinguish between n-alcohols and iso-alcohols. A discussion of GEV with 5 leading testing laboratories concluded that this differentiation is a severe challenge for many laboratories. Identification of VOCs requires that they have specific retention times in the gas chromatogram. But overlap occurs often between the signal peaks of n- and iso-alcohols. You still can differentiate these VOCs if the mass spectra are different. But in many cases the same mass fragments appear with n- and iso-alcohols. And the mass peaks of these groups are similar as well. This complicates the unambiguous allocation of signal peaks to either the n-alcohols or the iso-alcohols. Then the laboratories will assign different numbers of VOCs to these groups, resulting in different sum values for the n- and iso-alcohols. A good solution would be if AgBB skipped the differentiation between LCI values for groups of n- and iso-alcohols.

Another challenge is calibration. EN 16516 requires calibration of each target compound that has an assigned LCI value with its respective calibration standard. But these standards are available for single substances only, not for groups of alcohols. EN 16516 allows to calibrate with a substitute in that case.

This can be the most appropriate authentic response factor of a similar substance, or it can be toluene. The impact of this decision on the test result is shown in Table 7. Three experienced laboratories performed different ways of calibration.

The laboratories shall select the most appropriate calibration. These make different decisions on how to calibrate, resulting in

additional uncertainty of the determination of the n- and iso-alcohols. The laboratories had not been asked to disclose how they calibrated for reporting with the authentic response. They could have tried to apply authentic response factors to as many identified alcohols as possible. Or they might have calculated the results in toluene equivalents, or in other equivalents.

A good solution would be to report all results in toluene equivalents if the LCI value is specified for a group of substances. This would avoid that different decisions on how to calibrate will result in different test results.

4.5 Round-robin tests as performance assessment of testing laboratories

Round-robin test data can be used to assess the qualification of testing laboratories. One essential criterion is the number of reported satisfactory test data (i.e., with a z score between +2 and -2, or even between +1 and -1). But this assessment should be based only on those parameters for which a statistical evaluation is meaningful. These were in this round-robin test:

- TVOC (EN 16516),
- Sum of VOCs (TVOC_{spez}, AgBB),
- R value,
- Individual substances with significant emissions, determined with substance specific calibration.

No objective true target value is available. It may occur that a larger group of laboratories delivers the wrong results systematically or at random, see chapter 2.3.5. Therefore, a statistical evaluation should always be followed by a technical assessment and a plausibility check. The uncertainty of test results is influenced not only by the performance of the participating laboratories. The tested samples were taken from technical products. These are not optimized for homogeneous VOC emissions across the product.

Another criterion is how many of the expected individual substances have been detected. An assessment of the performance of a testing laboratory can include information outside the round-robin test as well, such as the degree of experience with testing for the EMICODE, testing capacity and delivery time.

22 participating laboratories fulfilled the requirements of GEV in this round-robin test. An accreditation according to ISO/IEC 17025 [12] is very important for a positive rating of a testing laboratory, as this accreditation requires basic quality per-

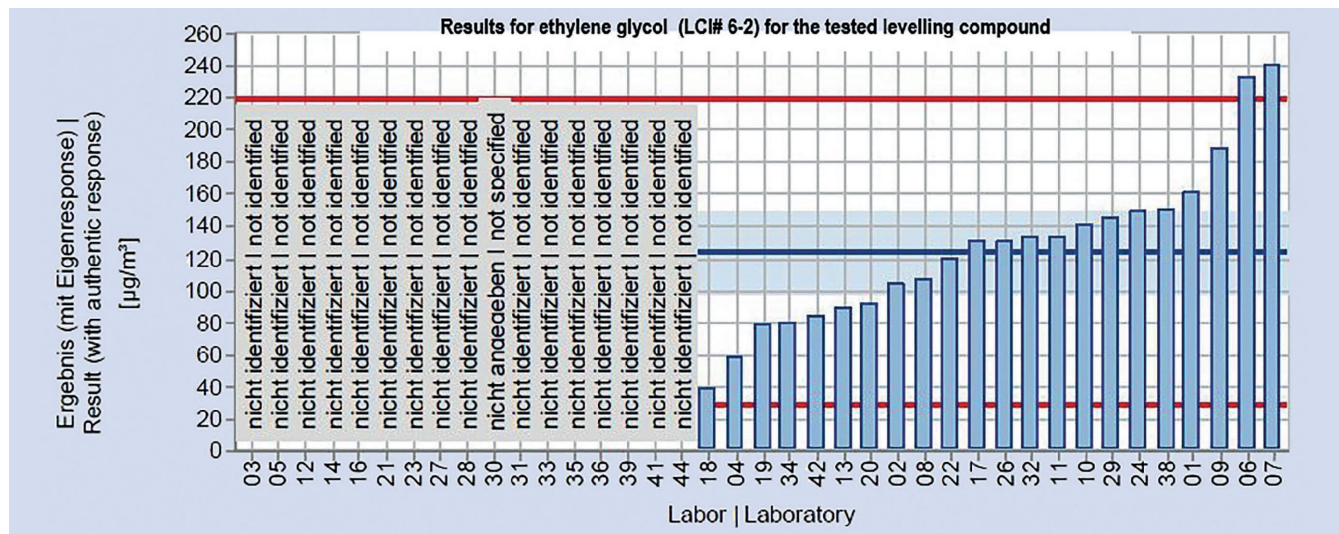


Figure 7. Results for ethylene glycol (LCI# 6-2) for the tested levelling compound. Graphic: QuoData GmbH

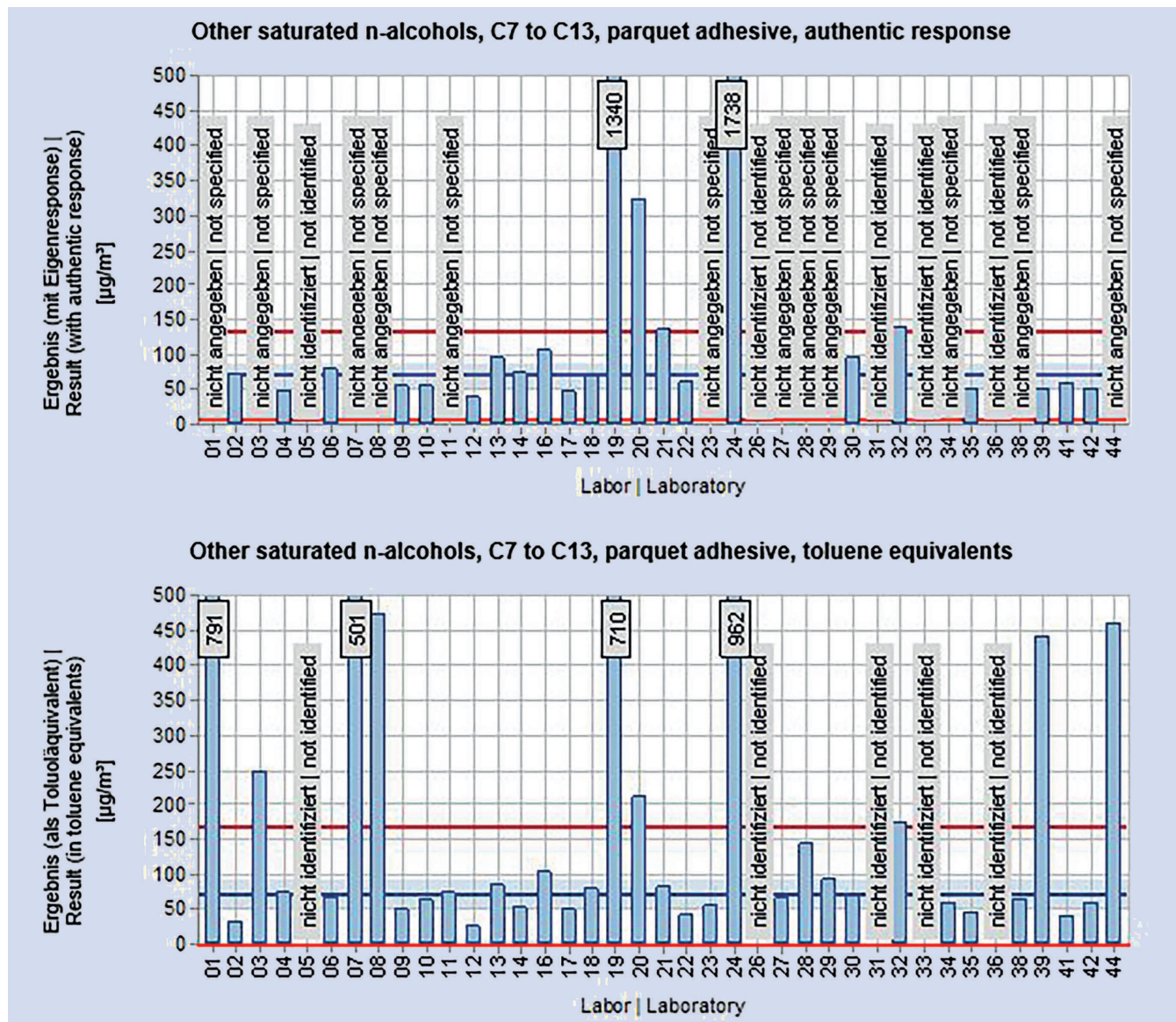


Figure 8. Results for other saturated n-alcohols, C7 to C13 (LCI# 4-16) for the tested parquet adhesive. Graphic: QuoData GmbH

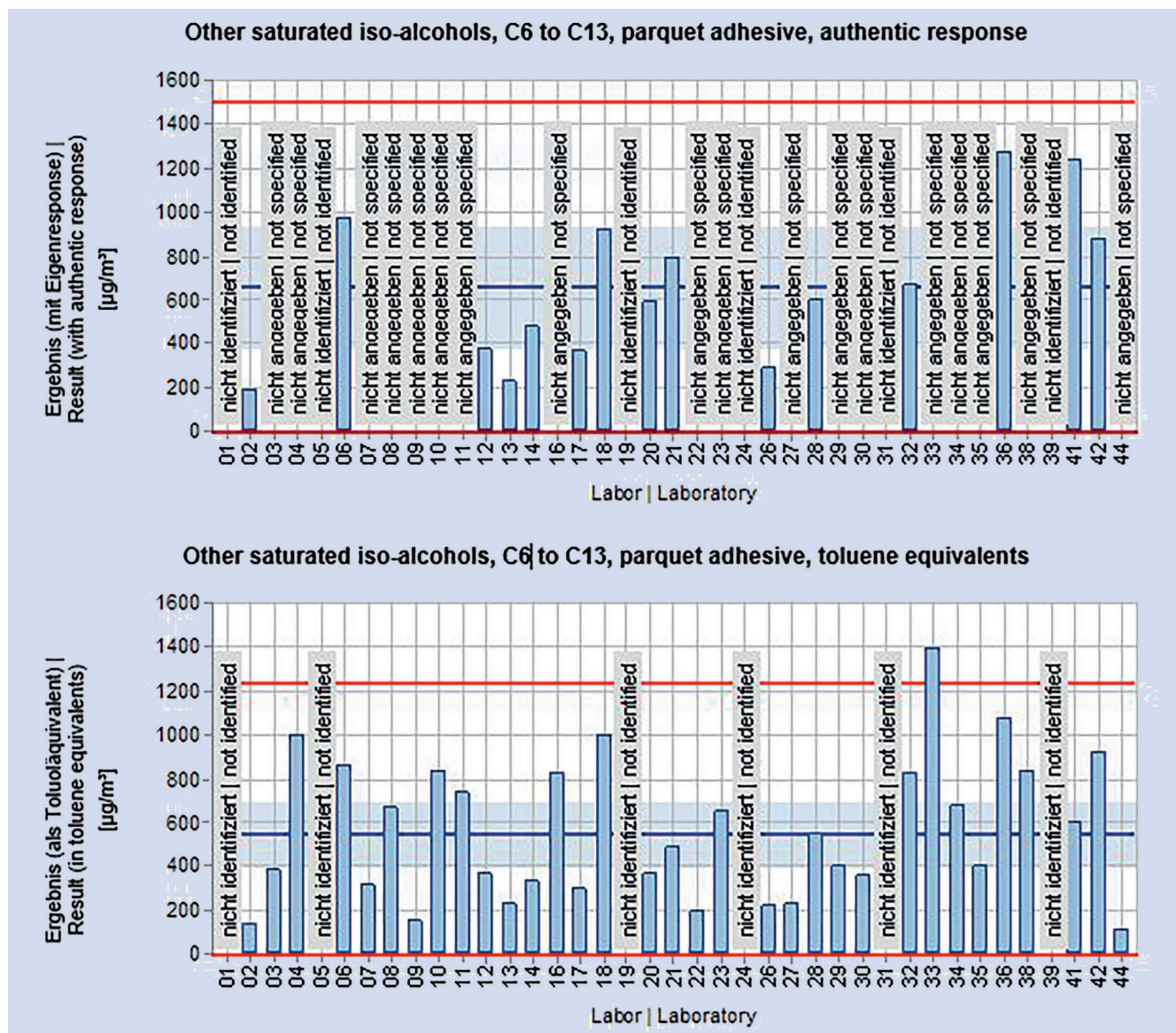


Figure 9. Results for other saturated iso-alcohols, C6 to C13 (LCI# 4–17) for the tested parquet adhesive. *Graphic: QuoData GmbH*

Table 7. Different ways of calibration. Results for LCI# 4–16 (other n-alcohols) and LCI# 4–17 (other iso-alcohols), in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. *Source: Author*

LCI# 4–16	substance specific	toluene equivalent	n-octanol equivalent
Laboratory 1	57	63	60
Laboratory 2	48	51	74
Laboratory 3	77	66	91
LCI# 4–17	substance specific	toluene equivalent	2-ethylhexanol equivalent
Laboratory 1	-	840	860
Laboratory 2	-	300	410
Laboratory 3	-	680	840

formance. But this accreditation needs to include specifically the GEV testing method or EN 16516 to be of value here. On this basis, GEV offers a list with recommended testing laboratories on its homepage, www.emicode.com. Currently 18 laboratories from

6 countries are on that list. All laboratories that already had been on that list before this round-robin test performed sufficiently well, except 2 laboratories that did not participate at all and now are deleted from that list.

5 Conclusions and outlook

The results of the GEV round-robin test 2023 with 39 participants showed a similar variation of the results of TVOC, R value and of individual substances as in previous round-robin tests of the GEV in 2017 and 2020. The uncertainty of the test results confirms that single test results alone are not significant. This is why GEV discloses VOC emissions only in terms of broad emissions classes.

The performance of 22 laboratories was rated by GEV to be good. Currently, a list of recommended testing laboratories for GEV emissions testing comprises 18 laboratories from 6 countries. These laboratories met the performance requirements of GEV in the round-robin test and presented an accreditation of this testing protocol according to ISO/IEC 17025.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author expresses his gratitude

- to the Association for the Control of Emissions in Products for Flooring Installation, Adhesives and Building Materials (GEV) and its Technical Council, and to the involved GEV member companies, for their support of this round-robin test,
- to the involved employees of the testing laboratories for running the chemical testing,
- to *Kirstin Frost, Steffen Uhlig* and *Kirsten Simon* and other involved employees of QuoData GmbH for the statistical evaluation of the results of this round-robin test,
- for critical supervision and commenting of this work to Dr *Thomas Brokamp*, Bona GmbH, Limburg, Germany, *Edgar Draber*, FS-BF GmbH, *Bernd Lesker*, Mapei GmbH, *Hartmut Urbath*, PCI Augsburg GmbH and *Natascha Zapolowski* and *Klaus Winkels*, GEV, Düsseldorf, Germany.

Literature

- [1] *Oppl, R.*: Reliability of VOC emission chamber testing – progress and remaining challenges. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft*, 68 (2008) 3, 83-86.
- [2] *Windhövel, U.; Oppl, R.*: Praktische Überprüfung des Konzepts zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (Practical evaluation of the approach of health-related assessment of construction products, in German). *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 65 (2000) 4, 81-89.
- [3] *Oppl, R.; Broege, M.; Kuebart, F.; Neuhaus, T.; Wensing, M.*: Reliability of VOC emission chamber testing – A round-robin test with flooring adhesives and a parquet lacquer. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 80 (2020) 4, 141-150.
- [4] *Oppl, R.*: Reliability of VOC emission chamber testing – A round-robin test with flooring adhesives and a parquet lacquer. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 82 (2022) 01-02, 23-30.
- [5] Association for the Control of Emissions in Products for Flooring Installation, Adhesives and Building Materials (GEV): GEV – Testing Method, Determination of Volatile Organic Compounds for Evaluation of Emissions Controlled Products for Flooring Installation, Adhesives, Construction Products, as well as Lacquers, Finishes and Oils for Parquet, for Mineral Floorings and for Resilient Floorings, 2022, available in the Internet at www.emicode.com/home/.
- [6] EN 16516 (2017): Construction products: Assessment of release of dangerous substances – Determination of emissions into indoor air.
- [7] ISO 13528 (2022): Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.
- [8] ISO/IEC 17043 (2010): Conformity assessment – General requirements for proficiency testing.
- [9] AgBB-Scheme: Committee for Health-related Evaluation of Building Products AgBB: Health-related Evaluation Procedure for Emissions of Volatile Organic Compounds (VVOC, VOC and SVOC) from Building Products, 2018 and 2021, published in the Internet at <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/health/commissions-working-groups/committee-for-health-related-evaluation-of-building#textpart-1>
- [10] VDI 4301 Blatt 7 (2018): Measurement of indoor air pollution – Measurement of carboxylic acids.
- [11] EU LCI list: https://ec.europa.eu/growth/sectors/construction/eu-lci_en
- [12] ISO/IEC 17025 (2017): General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.



Reinhard Oppl

VOC-Consult, Wedel.

Foto: Autor

Ringversuche des IFA

Auch 2024 bietet das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) wieder Ringversuche für alle Labore und Messstellen für Gefahrstoffe an. Alle Termine, Gebühren und andere Informationen sind jetzt online, die Anmeldung ist freigeschaltet: <https://www.dguv.de/ifa/fachinfos/ringversuche/index.jsp>. Ringversuche sind ein wichtiges Mittel zur Qualitätssicherung. Sie dienen der Eigenüberwachung und Außendarstellung

der laborinternen Qualität, sowie der Validierung von Messverfahren nach Vorgabe spezifischer Normen. Die Ringversuche des IFA werden in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO/IEC 17043 und DIN ISO 13528 durchgeführt. Der Bundesverband der Messstellen für Umwelt- und Arbeitsschutz e. V. (BUA) empfiehlt die regelmäßige Teilnahme an den Ringversuchen des IFA.

www.dguv.de

Im Gedenken an Dr. rer. nat. Michael Ball

Ohne *Michael Ball* wären die Standardisierung der Spurenanalytik und der Innenraumluftmessungen nicht auf dem heutigen Stand. Vor rund 25 Jahren startete Michael Ball mit seinen Standardisierungsaktivitäten zunächst national in den Gremien des Fachbereichs IV „Umweltmesstechnik“ der heutigen Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN, später international im Subcommittee 6 (SC 6) „Indoor air“ des ISO/TC 146 „Air Quality“ und schließlich auch im CEN/TC 264 „Air Quality“. In diesen Gremien war es stets ein sehr gefragter Experte, wenn es um die Messung hoch toxischer Verbindungen ging. Aufgrund seiner integren Haltung gelang es ihm, alle interessierten Kreise zur Mitarbeit beim Thema „Innenraumluftschadstoffe in Pkw“ bei ISO zu bewegen und neben der etablierten Reihe ISO 16000 eine eigene Reihe ISO 12219 aufzulegen, bei der fast alle weltweit agierenden Pkw-Hersteller involviert sind.

Die vielfältigen praktischen und insbesondere organisatorischen Erfahrungen aus seiner beruflichen Tätigkeit als Geschäftsführer der ERGO Forschungsgesellschaft brachte *Michael Ball* erfolgreich in die Lenkungsorgane der KRdL ein. Von 2008 bis 2013 leitete er sehr engagiert als Vorsitzender die Geschicke der Kommission. Hier war ihm neben der übergreifenden Zusammenarbeit innerhalb der KRdL sowie im Gefüge mit VDI und DIN die Vermeidung von Doppelarbeit ein wichtiges Anliegen. Seine Funktion als Geschäftsführer des Bundesverbands der Messstellen für Umwelt- und Arbeitsschutz e.V. hat er stets in diesem

Sinn erfolgreich genutzt. Insbesondere als KRdL-Vorsitzender hat *Michael Ball* prägende Impulse für die Standardisierung in der Luftreinhaltung gegeben und damit ganz wesentlich zu dem heute hohen Ansehen der KRdL beigetragen. Seine großen Verdienste und sein beispielhaftes ehrenamtliches Engagement für die Luftreinhaltung, insbesondere für den Bereich der Innenraumluft, würdigte der VDI 1996 mit der Verleihung der VDI-Ehrenplakette und 2002 mit der Verleihung der VDI-Ehrenmedaille.

Michael Ball war ein hanseatisch geprägter Mensch. Weltgewandt, tolerant, pragmatisch und wenn es erforderlich war, konnte er auch energisch in der Sache sein. Mit seinem Charme gelang ihm das Meistern auch kritischer Situationen, und er hatte in jeder Lebenslage eine „gute Geschichte“ zu erzählen. *Michael Ball* verstarb jetzt im Alter von 80 Jahren – die Erinnerung an ihn und an seine Leistungen werden bleiben und Bestand haben.



Foto: KrdL-Geschäftsstelle

Geschäftsstelle der KRdL

Kontaminierte Holzkonstruktionen sanieren

In Deutschland gibt es etwa drei Millionen Gebäude, die mit den giftigen Holzschutzmitteln Lindan und Pentachlorphenol (PCP) belastet sind. Die Substanzen sind krebserregend und neurotoxisch und deshalb seit 1989 in Deutschland verboten. Doch diese giftigen Stoffe sind schwerflüchtig. Sie haften am Material, sodass noch heute eine Gesundheitsgefahr von kontaminierten Holzbalken, Holzverkleidungen und Dachstuhl ausstrahlt. Bisherige Maßnahmen zur Minimierung der Schadstoffbelastung wie das Isolieren der kontaminierten Bereiche oder das Entsorgen der behandelten Holzbaustoffe als Sondermüll sind weder nachhaltig noch kostengünstig. Im Projekt CycloPlasma entwickeln Forschende des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik IBP ein neuartiges Verfahren, das die nach Jahrzehnten noch vorhandenen Schadstoffe rückstandsfrei, nachhaltig und gesundheitlich unbedenklich entfernen soll – sowohl in der Luft als auch in den kontaminierten Holzkonstruktionen. Dabei kombinieren die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler ein innovatives Adsorbermaterial mit der



Bild. Raumluftprobenahme in der historischen Thürlmühle auf dem Gelände des Freilichtmuseums Glentleiten. Foto: © Fraunhofer IBP

Plasmatechnologie. Als Adsorbermaterial, das wie eine Lasur auf das Holz aufgestrichen wird, verwenden die Forschenden Cyclodextrine (CD). Diese Moleküle sind in der Lage, Schadstoffe wie Lindan und PCP einzufangen und zu binden. Die Forschenden des IBP haben eine neue gelför-

mige Rezeptur aus den Cyclodextrinen, die als weißes Pulver vorliegen, formuliert. Die Rezeptur sickert in die Poren des Holzes ein, wo sie die Schadstoffe wie ein Schwamm aufsaugt. Je nach Schadstoffkonzentration bleiben diese in der CD-Schicht gebunden. Sind zu viele giftige Substanzen vorhanden, können sie nicht komplett von der Rezeptur adsorbiert werden. Die überschüssigen Schadstoffe werden dann in die Innenraumluft abgegeben. Hier kommt die Plasmatechnologie zum Einsatz. Ein Plasmagerät, das sich etwa an der Decke anbringen lässt, saugt die schädlichen Stoffe auf und macht sie unschädlich. Die ersten Laboruntersuchungen wurden erfolgreich abgeschlossen. Derzeit findet die praktische Erprobung der Technologie mit umfangreicher Messtechnik im kontaminierten Dachgeschoss der historischen Thürlmühle statt, die sich auf dem Gelände des Projektpartners Freilichtmuseum Glentleiten befindet.

<https://www.fraunhofer.de/de/presse-newsroom.html>

Kaminöfen: E-Abscheider und Katalysatoren reduzieren Schadstoffe am besten gemeinsam

Wie effektiv elektrostatische Abscheider und Katalysatoren den Schadstoffausstoß von Kaminöfen reduzieren und dadurch Mensch und Umwelt schützen, haben Forschende der Goethe-Universität Frankfurt, der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen und der Universitätskliniken Aachen und Freiburg im Verbundprojekt „TeToxBeScheit“ untersucht. Auf

Basis ihrer Studie empfehlen die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, künftig beide Technologien vorzuschreiben, um die Schadstoffbelastung für Mensch und Umwelt zu minimieren. Das Forschungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft gefördert.

<https://idw-online.de/de/news826295>

IMPRESSUM

Gefahrstoffe

ISSN 0949-8036, 84. Jahrgang 2024

Herausgeber

Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin
VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss, Düsseldorf

Redaktion

Annika Hilse, M.Sc., Chefredakteurin
Telefon: +49 211 6103-343
ahilse@vdi-fachmedien.de
Anne Katrin Breckenkamp, Redaktionsassistentin
Telefon: +49 211 6103-171
abreckenkamp@vdi-fachmedien.de
Alexandra Briesch, Redaktionsassistentin
Telefon: +49 211 6103-335
abriesch@vdi-fachmedien.de
Dipl.-Phys.-Ing. Udo Schnell
Redaktionsleitung VDI Fachmedien
Telefon: +49 211 6103-104
uschnell@vdi-fachmedien.de

Redaktion Gefahrstoffe am Arbeitsplatz
Dipl.-Chem. Katrin Pitzke
Dr. rer. nat. Peter Paszkiewicz
Dipl.-Biol. Gerd Schneider
Stefan Mühler, M. A.
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
53757 Sankt Augustin
Telefon: +49 30 13001-38000
Fax: +49 30 13001-38001
www.dguv.de/ifa, ifa@dguv.de

Redaktion Reinhaltung der Luft
Sylvia Chirek, B. Sc.
VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL)
– Normenausschuss
Postfach 10 11 39, 40002 Düsseldorf
Telefon: +49 211 6214-218
Fax: +49 211 6214-157
www.vdi.de/krdl, chirek@vdi.de

Redaktionsbeirat

Dr.-Ing. Christof Asbach
Dr. Andreas Kleineweischede
Prof. Dr. Dietmar Breuer
Professor Dr.-Ing. Rudi Karpf
Dr. rer. nat. Dominik van Pinxteren
Dr. rer. nat. Rüdiger Pipke
Dr. med. Dr. sc. nat. Michael Koller
Dr. rer. silv. Monica Wäber
Prof. Dr. rer. nat. Ralf Zimmermann
PD Dr. rer. nat. Udo Jäckel

Alle Aufsätze sind durch die Herausgeber begutachtet und rezensiert (reviewed papers).

Autorenhinweise/Veröffentlichungsgrundlagen:
www.gefahrstoffe.de

Verlag

VDI Fachmedien GmbH & Co. KG
Unternehmen für Fachinformationen
VDI-Platz 1, 40468 Düsseldorf
Postfach 10 10 22, 40001 Düsseldorf
Commerzbank AG
SWIFT/BIC-Code: DRES DE FF 300
IBAN: DE69 3008 0000 0212 1724 00

Geschäftsführung

Ken Fouhy, B.Eng.

Layout

Alexander Reiß

Leitung Sales Solutions

Petra Seelmann-Maedchen
Telefon: +49 211 6188-191
pmaedchen@vdi-nachrichten.com

Anzeigenverkauf

CrossMediaConsulting
Wolfgang Ernd GmbH
Wichmannstraße 4 - Haus 1, 22607 Hamburg
Arnd Walgenbach
Telefon: +49 40 881449-370
Fax: +49 40 881449-11
awalgenbach@cmc-web.de

Es gilt der Anzeigentarif Nr. 35 vom 1. Januar 2024.

Vertrieb und Leserservice

Leserservice VDI Fachmedien
65341 Eltville
Telefon: +49 6123 9238-202
Fax: +49 6123 9238-244
vdi-fachmedien@vuserice.de

Bezugspreise

6 Ausgaben jährlich (1/2, 3/4, 5/6, 7/8, 9/10, 11/12 als Doppelausgaben)
Jahresabonnement: € 422,- (E-Paper € 379,80)
VDI-Mitglieder: € 379,80 (E-Paper € 341,82)
nur für persönliche Mitglieder
Studenten: € 199,- (E-Paper € 179,10)
gegen Studienbescheinigung
Preise Inland inkl. MwSt., Ausland exkl. MwSt. zzgl. Versandkosten (Inland: € 13,-, Ausland: € 32,50, Luftpost auf Anfrage)
Einzelheft: € 71,- Inland inkl. MwSt., Ausland exkl. MwSt. zzgl. Versandkosten

Die Mindestlaufzeit beträgt 12 Monate.
Im Anschluss an die Mindestlaufzeit ist das Abonnement jeweils zum Monatsende kündbar.

Satz

Medienpartner Mäurer GmbH
Auf dem Feldchen 14, 41849 Wassenberg

Druck

KLIEMO AG, Hütte 53, 4700 Eupen, Belgien

Copyright

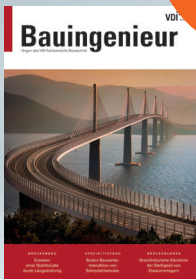
Die Zeitschrift und alle in ihr enthaltenden Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Speicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Für unverlangt eingesandte Manuskripte kann keine Gewähr übernommen werden.

Weitere Informationen:
www.gefahrstoffe.de

Auflage IVW-geprüft



Alle
auch als
E-Paper



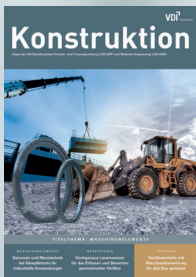
10 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 539,40 EUR
E-Paper-Abo: 463,40 EUR



6 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 487,40 EUR
E-Paper-Abo: 418,70 EUR



9 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 255,30 EUR
E-Paper-Abo: 219,20 EUR



9 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 576,40 EUR
E-Paper-Abo: 495,10 EUR



6 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 281,80 EUR
E-Paper-Abo: 242,10 EUR

**Die erste
Adresse für
Technikwissen:
VDI Fachmedien**



6 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 286,40 EUR
E-Paper-Abo: 246,10 EUR



6 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 366,10 EUR
E-Paper-Abo: 314,60 EUR

NEU



Jetzt
mit
Logistik

9 Ausgaben pro Jahr
Jahresabopreis: 306,10 EUR
E-Paper-Abo: 262,90 EUR

Die VDI Fachmedien bieten Ihnen eine breite Palette renommierter Fachzeitschriften aus den Bereichen **Bau, Konstruktion/Produktion, Logistik, Energie und Umwelt**. In direkter Anbindung an den VDI, das größte technisch-wissenschaftliche Netzwerk für Ingenieur*innen Deutschlands. Unsere Autor*innen berichten über Innovationen und Hintergrundwissen in ihrem jeweiligen Fachgebiet. Und das jederzeit praxisorientiert, ohne den wissenschaftlichen Background aus dem Blick zu verlieren.



Technikwissen für Ingenieur*innen - jetzt auswählen und bestellen:

T +49 6123 9238-202

E vdi-fachmedien@vuservice.de

vdi-fachmedien.de

Inlandsbruttopreise – Ausland auf Anfrage

Jetzt auf E-Paper-Teamlizenz umstellen und profitieren

**50%
Rabatt***

Ihre Vorteile:

- * 50% Rabatt auf den regulären Jahresabonnementpreis. Angebot nur gültig für das erste Jahr sowie nur für Neu-Abonnent*innen.
- E-Paper für den Desktop
- Downloadfunktion
- Zugriff auf das Archiv
- Volltext-Suche über das Archiv seit 2015
- E-Paper bereits fünf Tage vor Printausgabe verfügbar

Anzahl Nutzer*innen	Preise in EUR
1	418,70
2–5	837,40
6–10	1.256,10
11–50	1.674,80
> 50	2.093,50

Alle Preise brutto.

Ihre Zugänge:

- Bis 10 Nutzer*innen = personenbezogene Zugangscodes
- Ab 10 Nutzer*innen = IP-Range

Jetzt E-Paper-Lizenz Gefahrstoffe bestellen!



Technikwissen für Ingenieur*innen

Leserservice VDI Fachmedien
T +49 6123 9238-202
E vdi-fachmedien@vuservice.de

