

Institut für Arbeitsmedizin

☒ **Direktor: Prof. Dr. Renate Wrbitzky**

Tel.: 0511/532-9330 • E-Mail: wrbitzky.renate@mh-hannover.de • www.mh-hannover.de/210.html

☒ **Keywords:** Arbeits- und umweltmedizinische Toxikologie, Biomonitoring- und Luftmessverfahren,

Forschungsprofil

Das Institut für Arbeitsmedizin befasst sich mit aktuellen Themen der arbeits- und umweltmedizinischen Toxikologie, insbesondere mit der Entwicklung und Anwendung von Biomonitoring- und Luftmessverfahren zur Etablierung bzw. Überwachung arbeitsmedizinischer Grenzwerte. Besondere Schwerpunkte sind die Bestimmung organischer Verbindungen, wie z. B. organophosphatbasierte Flammschutzmittel und Weichmacher, bromierte Phenole, Aldehyde und weitere organische Verbindungen.

Forschungsprojekte

Untersuchungen zur Luftqualität in Verkehrsflugzeugen

Einleitung

Gesundheitliche Beeinträchtigungen und als auffällig gekennzeichnete Geruchserlebnisse bei fliegendem Personal sowie Passagieren, deren Ursache häufig im Eintrag von Gefahrstoffen aus dem Bereich der Triebwerke in das Flugzeuginnere gesehen wird, sind sowohl in der wissenschaftlichen Literatur als auch in den allgemeinen Medien beschrieben worden. Einzelne oder auch die Summe zahlreicher Symptome werden unter den Begriffen „Aerotoxisches Syndrom“ oder auch „sick aeroplane syndrom“ zusammengefasst. Es handelt sich hierbei nicht um ein anerkanntes Krankheitsbild. Viele dieser Symptome werden auch bei anderen innenraumassoziierten Beschwerdebildern, wie dem „sick building syndrom“, der „building related illness“ und der „multiple chemical sensitivity“ beschrieben. Allerdings wird im Zusammenhang mit kontaminierter Flugzeugkabinenluft vor allem eine neurotoxische Wirkung vermutet, die auf die Einwirkung bestimmter Organophosphate, vor allem Trikresylphosphate (TKP, engl. TCP), zurückgeführt wird. Bei dieser Substanzgruppe von 10 möglichen Isomeren kommt den ortho-Abkömmlingen eine besondere Bedeutung zu. Die Bildung des Metaboliten o-Tolyl-Saligenin-Phosphat (CBDP) führt nach bisherigen wissenschaftlichen Erkenntnissen zu einer verzögerten Neuropathie (Organophosphate Induces Delayed Neuropathy, kurz OPIDN), wobei die Latenzzeit zwischen Exposition und Wirkungseintritt zwischen mehreren Tagen und Wochen betragen kann. Als weitere Wirkung wird in einer neueren Arbeit die Beeinträchtigung der Glutamat-Signalgebung in mit Tri-ortho-kresylphosphat (ToCP) exponierten Nervenzellen von Mäusen durch in-vitro-Versuche beschrieben.

Neben TCP kann auch Trixylylphosphat (Isomerengemisch) in Turbinenöl vorkommen. Daneben kommen Organophosphate in Hydraulikflüssigkeiten von Flugzeugen und auch in Einrichtungsgegenstände (Flammschutz) zur Anwendung.

Subjektiv sehr unterschiedlich wahrgenommene Gerüche oder visuelle Eindrücke werden häufig mit dem Eintrag gefährlicher Stoffe in die Druckkabine eines Flugzeuges verknüpft. Es ist von sogenannten „fume events“, „smell events“, manchmal konkreter „oil smell events“, die Rede. „Fume events“ werden als Ereignisse beschrieben, bei denen Aerosole in die Kabinenluft gelangen. Es kann sich hierbei um Nebel oder Rauche handeln, deren Ursprung unterschiedlichsten Quellen zugeordnet werden kann. Eine mögliche Quelle ist der Eintrag von Turbinenöl und seinen Inhaltsstoffen sowie Dekompositionsprodukte im Falle thermischer Überbeanspruchung des Öls über das Belüftungssystem in die

Druckkabine. Hierbei steht die Emission von Additiven aus dem Öl, vorrangig von TKP, in die Cockpit- bzw. Kabinenluft im Vordergrund. Zum einen wird von punktuellen Emissionen im Rahmen von technischen Störungen am Triebwerk ausgegangen, zum anderen wird auch ein kontinuierlicher Eintrag vermutet. Daneben sind Einträge weiterer Stoffe, wie z. B. Bestandteile von Enteisungsflüssigkeiten, möglich. Weiterhin sind andere Eintragspfade von Stoffen, wie z. B. Emissionen aus Interieur, Reinigungsprozessen, Wartungsarbeiten und von Personen (Besatzung und Passagiere) sowie die Außenluft zu berücksichtigen.

Im Rahmen einer aktuellen Feldstudie wird die Luftqualität auf Langstrecken und Kurz-Mittelstrecken mit einem umfassenden Parameterspektrum untersucht. Dabei werden durch die Untersuchung verschiedener Flugphasen auch die o. g. „smell-events“ erfasst und chemisch charakterisiert.

An die 200 Einzelkomponenten werden mit drei modernen Verfahren quantifiziert:

- Thermodesorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (TD-GC-MS)
- Isotopenverdünnungsanalyse-GC-MS
- Hochdruckflüssigchromatographie-UV/VIS-Spektroskopie (HPLC-UV/VIS)

Die Gruppe der analysierten Organophosphate (OPC) beinhaltet neben dem Triebwerksadditiv TCP weitere Komponenten, die anderen Emissionsquellen entstammen können. Die anschließende Tabelle 1 gibt zusammen mit Angaben zu Nachweisgrenzen (engl. limit of detection, LOD) hierzu einen Überblick.

Determination of Detection limits (LOD) according to DIN 32654, calcu- lated with B.E.N., version 2.03	Komponente	CAS-Nr.	acronym	60 L		240 L		500 L	
				final sample volume 100 µL	LOD	final sample volume 100 µL	LOD	final sample volume 100 µL	LOD
1	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	126-71-6	Ti- <i>n</i> BP	0,4	7	2	0,8		
2	Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	126-73-8	TBP	0,2	3	1	0,4		
3	Tris(chloro-ethyl) phosphate	115-96-8	TCBP	0,3	5	1	0,5		
4	Tris(chloro-isopropyl) phosphate	13674-84-5	TCIP	0,3	5	1	0,5		
5	Tris(1,3-dichloro-isopropyl) phosphate	13674-87-8	TDCCP	0,4	7	2	0,8		
6	Triphenyl phosphate	115-86-6	TPP	0,2	3	1	0,4		
7	Tris(butoxy-ethyl) phosphate	78-51-3	TBEP	0,8	13	3	1,6		
8	Diphenyl-2-ethylhexyl phosphate	1241-94-7	DPEHP	0,2	3	1	0,4		
9	Tris(ethyl-hexyl) phosphate	78-42-2	TEHP	0,4	7	2	0,8		
10	Tri- <i>n</i> -cresyl phosphate	78-30-8	T- <i>n</i> -CP	0,3	5	1	0,6		
11	Tri- <i>o</i> -cresyl phosphate ¹		T- <i>o</i> -CP	0,3	5	1	0,6		
12	Tri- <i>m</i> -cresyl phosphate ¹		T- <i>m</i> -CP	0,3	5	1	0,6		
13	Tri- <i>o</i> - <i>p</i> -cresyl phosphate ¹		T- <i>o</i> - <i>p</i> -CP	0,6	10	3	1,2		
14	Tri- <i>o</i> - <i>p</i> -cresyl phosphate ²		T- <i>o</i> - <i>p</i> -CP	0,3	5	1	0,6		
15	Tri- <i>m</i> -cresyl phosphate ²	563-04-2	T- <i>m</i> -CP	0,1	2	0,4	0,2		
16	Tri- <i>m</i> - <i>p</i> -cresyl phosphate ²		T- <i>m</i> - <i>p</i> -CP	0,2	3	1	0,4		
17	Tri- <i>m</i> - <i>p</i> -cresyl phosphate ²		T- <i>m</i> - <i>p</i> -CP	0,2	3	1	0,4		
18	Tri- <i>p</i> -cresyl phosphate ²	78-32-0	T- <i>p</i> -CP	0,1	2	0,4	0,2		
19	Triethyl phosphates ³	25155-23-1	TEP	0,5	8	2	1		
1	Mono- and Diortho-TCPs calculated with the response of T- <i>o</i> -CP								
2	Single isomers calculated by constant parental distribution of m- <i>p</i> -TCP-standards-mixture								
3	TXP is a common compound in engine oil, e.g. Mobil Jet Oil. It is a mixture of many isomers								

Abb. 1: Tabelle 1

Die Daten der Tabelle 1 verdeutlichen, dass eine sensitive Analytik im Sub-mikrogramm bis Nanogrammbereich pro m³ Luft vorgehalten wird. Hiermit können aktuell gültige arbeitsmedizinische Grenz- und/oder innenraum-hygienische Richtwerte, die, je nach Stoff/Stoffgruppe, im Bereich von 5 µg/m³ bis 50 mg/m³ liegen, sicher überprüft werden. Darüber hinaus bietet die hier angewandte Technik die Möglichkeit, isomerenspezifische Analysen durchzuführen, was für die spätere Beurteilung der Daten von großer Bedeutung ist.

Neben den Organophosphaten werden flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) mittels Thermodesorptions-GC-MS nach Anreicherung der Luft auf Tenax TA gemäß DIN/EN 16000-6 und in einem weiteren Verfahren (HPLC-UV/VIS) Aldehyde (Carbonylverbindungen) nach Anreicherung an DNPH-Silicagel gemäß DIN/EN 16000-3 quantitativ bestimmt. Die hierbei erfassten Stoffe geben zum einen Auskunft zur Luftqualität im Allgemeinen und lassen zum anderen gegebenenfalls Rückschlüsse auf bestimmte Emissionspfade zu. Da einige der hier erfassbaren Stoffe auch Indikatoren für thermische Überbeanspruchung von Betriebsmitteln sind, können Hinweise auf unterschiedliche Emissionsquellen erhalten werden.

Darüber hinaus wird eine GC-MS-Suchanalytik betrieben, um bisher nicht erkannte Stoffe zu identifizieren (non target screening).

Die kontinuierliche Aufzeichnung zahlreicher, weiterer Parameter soll zusätzlich Aufschluss über Veränderungen der Luftzusammensetzung in allen Phasen eines Fluges sowie der Bewegungen des Flugzeugs am Boden geben:

- Photoionisationsdetektor (PID): zeigt flüchtige Stoffe als Summenparameter
- IR-Detektor zur Aufzeichnung des Kohlendioxidprofils
- Elektrochemische Messzellen zur Bestimmung von Kohlenmonoxid und Ozon
- Aerosolspektrometer zur Überwachung des Staubgehaltes
- Temperatur-, Feuchte- und Drucksensoren dokumentieren wichtige physikalische Parameter, die zur Interpretation der Analysedaten von Bedeutung sind.

Chemische Analysen von Betriebsmitteln und Bauteilen aus Flugzeugen ergänzen die Luftanalytik, um weitere Hinweise auf möglicherweise relevante Gefahrstoffe zu erhalten und um weitere Interpretationshilfen für die Luftdaten zu generieren.

So wurden beispielsweise die an Flugzeugen verwendeten Enteisungsmittel mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) umfassend auf deren Inhaltsstoffe untersucht, um Kenntnisse über diese Produkte zu erhalten, die über die Informationstiefe von technischen Datenblättern und Sicherheitsdatenblättern hinausgehen.

Die Auswertung der Daten soll Aufschluss darüber geben,

- ob Geruchswahrnehmungen mit der Anwesenheit bestimmter chemischer Substanzen korrelieren,
- Konzentrationen an Chemikalien in der Kabinenluft auftreten, die verglichen mit Grenz- und/oder Richtwerten bestimmte Maßnahmen zur Reduzierung erfordern,
- welchen Quellen bestimmte Emissionen zugeordnet werden können
- und ob „smell events“ prinzipiell als ein Indikator für den Eintrag gefährlicher Stoffe aus den Triebwerken in die Kabine angesehen werden können.

Die beschriebenen Untersuchungen dauern noch an. Als Zwischenbilanz ist bisher zu erkennen, dass bezugnehmend auf vorhandene Grenz- und/oder Richtwertsysteme zur Beurteilung der Luft am Arbeitsplatz oder in Innenräumen keine auffälligen Belastungen ermittelt wurden. Die chemische Charakterisierung von dokumentierten Geruchsereignissen während durchgeführter Passagierflüge gab bislang keine Hinweise auf thermisch überbeanspruchte Turbinenöle, so dass auch andere Ereignisse für die berichteten Geruchsepisoden in Betracht gezogen werden müssen.

▣ Projektleitung: Rosenberger, Wolfgang; Wrbitzky, Renate (Prof. Dr. med.); Kooperationspartner: Niedersächsisches Landesgesundheitsamt (NLGA), Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM); Förderung: Drittmittel der Industrie

Weitere Forschungsprojekte

Entwicklung von Analysemethoden zur Bestimmung von bromierten Phenolen in der Luft am Arbeitsplatz

▣ Projektleitung: Rosenberger, Wolfgang

Entwicklung von Analysemethoden zur Bestimmung von Trichloressigsäure in der Luft am Arbeitsplatz

▣ Projektleitung: Rosenberger, Wolfgang

Originalpublikationen

Breuer D, Sagunski H, Ball M, Hebisch R, von Hahn N, Lahrz T, Nitz G, Pannwitz KH, Rosenberger W. Ermittlung und Beurteilung chemischer Verunreinigungen der Luft von Innenraumarbeitsplätzen (ohne Tätigkeit mit Gefahrstoffen). Bundesgesundheitsbl 2014;57(8):1002-1018

Breuer D, Sagunski H, Ball M, Hebisch R, von Hahn N, Lahrz T, Nitz G, Pannwitz KH, Rosenberger W, Schwabe R. Empfehlungen zur Ermittlung und Beurteilung chemischer Verunreinigungen der Luft von Innenraumarbeitsplätzen. Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft 2014;74(9):354-360

Rosenberger W, Wrbitzky R, Elend M, Schuchardt S. Untersuchungen zur Emission organischer Verbindungen in der Kabinenluft nach dem Entleeren von Verkehrsflugzeugen. Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft 2014;74(11-12):467-475

Buchbeiträge, Monografien

Rosenberger W, Krämer W. Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) [Air monitoring methods, 2013]. In: The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

Abstracts

2014 wurden 8 Abstracts publiziert.

Weitere Tätigkeiten in der Forschung

Rosenberger, Wolfgang: Gast im Arbeitskreis "Luftanalysen" der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG); Mitarbeiter im DIN-Normungsausschuss Luft- und Raumfahrt (NL) NA 131-09-06 AA "Kabinenumgebung - ICE (ideal cabin environment)".