

Aus dem Institut für Arbeitsmedizin  
der Universität zu Lübeck  
Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. R. Kessel

---

**Industrielle Tankreinigung  
Expositions- und Belastungsanalyse**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde  
der Universität zu Lübeck

**- Aus der Medizinischen Fakultät -**

vorgelegt von

Wiebke Ruth Ahrens, geb. Möller  
aus Göttingen

Lübeck 2008

---

1. Berichtstatter: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. R. Kessel  
2. Berichtstatter: Dr. med. W. Eichler

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2008

Zum Druck genehmigt, Lübeck, den 14.07.2008

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Ziel der Studie</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Einführung in die Thematik</b> .....	3
2.1	Reinigung von Rohöltanks .....	3
2.2	Benzol als Leitsubstanz der Schadstoffexposition .....	4
2.3	Wirkungen von Benzol .....	6
2.4	Benzolmetabolit tt-Muconsäure .....	7
2.5	„Technische Richtkonzentration für Benzol“ .....	7
<b>3</b>	<b>Probanden und Methodik</b> .....	8
3.1	Probanden .....	8
3.2	Methodik .....	8
3.2.1	Persönliche Schutzausrüstung der Probanden .....	10
3.2.2	Zeitlicher Untersuchungsablauf der schichtbegleitenden Messungen .....	10
3.2.3	Anamnese und klinisch-körperliche Untersuchung .....	11
3.2.4	Gewicht .....	11
3.2.5	Lungenfunktionsprüfung .....	12
3.2.6	EKG/Blutdruckmessung .....	12
3.2.7	Klinische Chemie/Biomonitoring .....	12
3.2.8	Bestimmung der tt-Muconsäure durch HPLC .....	13
3.2.9	Präanalytische Stabilität der tt-Muconsäure .....	13
3.3	Psychologisch-neurologischer Fragebogen .....	14
3.4	Ambient air monitoring .....	15
3.5	Verfahrensschritte bei der industriellen Tankreinigung und Tätigkeitsanalyse ....	16
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	19
4.1	Ergebnisse zur präanalytischen Stabilität der tt-Muconsäure .....	19
4.2	Ambient air monitoring .....	20
4.2.1	Personenbezogene Bestimmung von organischen Verbindungen in Aktivkohleröhrchen nach Aktivsammlung .....	20
4.2.2	Personenbezogene Bestimmung von organischen Verbindungen in Aktivkohleröhrchen aus Passivsammelern .....	22
4.3	Biomonitoring .....	24
4.3.1	Bestimmung von tt-Muconsäure während der Spülphase .....	24
4.3.2	Bestimmung von tt-Muconsäure während der manuellen Tankreinigung .....	26
4.4	Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Ambient air- und Biomonitoring .....	27

4.5	Verwendung der Persönlichen Schutzausrüstung der Probanden .....	29
4.5.1	Anamnese .....	30
4.5.2	Biometrische Daten der Probanden .....	31
4.5.3	Berufsalter .....	32
4.5.4	Alkohol- und Nikotinkonsum.....	33
4.5.5	Körperliche Untersuchung .....	35
4.6	Blutuntersuchungen.....	35
4.7	Apparative Untersuchungen .....	36
4.7.1	Blutdruck.....	36
4.7.2	Ruhe-EKG/Steh-EKG .....	36
4.7.3	Lungenfunktionsprüfung .....	36
4.8	Psychologisch-Neurologischer Fragebogen .....	37
<b>5</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>39</b>
5.1	Benzolbelastung - Ambient air und biologisches Monitoring.....	39
5.2	Klinisch-körperliche und apparative Untersuchungen .....	43
5.3	Blutbild und klinische Chemie .....	45
5.4	Psychologisch-neurologischer Fragebogen (PNF) .....	47
5.5	Präanalytische Stabilität der tt-Muconsäure.....	49
5.6	Schlussfolgerungen .....	49
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>53</b>
<b>8</b>	<b>Veröffentlichungen zu dieser Studie</b> .....	<b>64</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>65</b>
	<b>Danksagung</b> .....	<b>67</b>
	<b>Curriculum Vitae</b> .....	<b>68</b>

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Tankfeld einer Raffinerie	1
Abbildung 2: Schwimmdachtank mit abgesenktem Dach und Tankreiniger (Skizze)	3
Abbildung 3: Benzolmetabolismus	6
Abbildung 4: Mannloch (geöffnet) im Schwimmdachtank	17
Abbildung 5: Relative Wiederfindung der tt-MA im Vergleich zur Lagerungsdauer	19
Abbildung 6: tt-MA-Urin-Konzentrationen während der Spülphase	25
Abbildung 7: tt-MA-Urin-Konzentrationen Tankreiniger im Vergleich zur Tätigkeitsdauer	26
Abbildung 8: tt-MA-Urin-Konzentrationen Helfer im Vergleich zur Tätigkeitsdauer	27
Abbildung 9: Wiedereinstieg in den Tank	30
Abbildung 10: Alter der Probanden	31
Abbildung 11: Relative Gewichtsverteilung der Probanden.	32
Abbildung 12: Tätigkeitsverweildauer der Probanden in Jahren	32
Abbildung 13: Häufigkeit des Alkoholkonsums der Probanden	33
Abbildung 14: Zigarettenkonsum der Probanden pro Tag	33
Abbildung 15: Tanköffnung mit abgelegter Arbeitskleidung in einer Arbeitspause	50

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Organische Verbindungen - personenbezogene Aktivsammlung der Tankreiniger	21
Tabelle 2: Organische Verbindungen – personenbezogene Aktivsammlung der Helfer	21
Tabelle 3: Schadstoffkonzentrationen aus der personenbezogenen Passivsammlung	22
Tabelle 4: Benzolkonzentrationen des personenbezogenen Ambient air monitoring- Aktivsammler/Passivsammler Tankreiniger	23
Tabelle 5: Benzolkonzentrationen des personenbezogenen Ambient air monitoring - Aktivsammler/Passivsammler der Helfer	24
Tabelle 6: Gesamt-KW- und Benzolbelastung (Aktivsammler, personenbezogene Messung) im Vergleich zum Anstieg der tt-MA-Urin-Konzentration während der ersten Arbeitsschicht	27
Tabelle 7: Benzolkonzentrationen aus Passivsammlern der Helfer (Messung personenbezogen) im Vergleich zur tt-MA-Urin-Konzentration vor und am Ende der ersten Arbeitsschicht	28
Tabelle 8: Benzolkonzentration aus Passivsammlern der Tankreiniger, (Messung personenbezogen) in Bezug zur tt-MA-Urin-Konzentration vor und am Ende der ersten Arbeitsschicht	28
Tabelle 9: Expositionsäquivalent für kanzerogene Arbeitsstoffe (Benzol)	29
Tabelle 10: Benzolbelastung aus personenbezogener Passivsammlung im Vergleich zu dem Anstieg der tt-MA-Urin-Konzentration und dem Nikotinkonsum der Tankreiniger	34
Tabelle 11: Ergebnisse PNF - Summenperzentilränge	38

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AP	Alkalische Phosphatase
BAT	Biologische Arbeitsstofftoleranz
BG	Berufsgenossenschaft
BGR	Berufsgenossenschaftliche Regeln für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit
BGR 117	BG-Regel 117 „Arbeiten in Behältern und geschlossenen Räumen“
BGZ	Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit
BKV	Berufskrankheiten-Verordnung
BMI	Body-mass-Index
CHE	Cholinesterase
DGMK	Deutsche wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.
DIN	Deutsche Industrie-Norm
EKA	Expositionsäquivalent für kanzerogene Arbeitsstoffe
EKG	Elektrokardiogramm
EN	Europäische Norm
FEV1 % VC	Forcierte Einsekundenkapazität in % von der Vitalkapazität
FEV1	Forcierte Einsekundenkapazität
Ges. KW	Gesamt-Kohlenwasserstoffe
GGT	Gamma-Glutamyltransferase
GOT	Glutamat-Oxalacetat-Transaminase
GPT	Glutamat-Pyruvat-Transaminase
GUVR 189	Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz der gesetzlichen Unfallversicherungen „Benutzung von Schutzkleidung“
GUVR 190	Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz der gesetzlichen Unfallversicherungen „Benutzung von Atemschutzgeräten“
GUVR 191	Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz der gesetzlichen Unfallversicherungen „Benutzung von Fuß- und Beinschutz“
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HVBG	Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCV	Mittleres korpuskuläres Erythrozytenvolumen
MEF	Mittlerer expiratorischer Flow

---

PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PNF	Psychologisch-neurologischer Fragebogen
PSA	persönliche Schutzausrüstung
RR	Blutdruckmessung nach Riva-Rocci
S-PMA	S-Phenyl-Mercaptursäure
StGB	Strafgesetzbuch
TRgA 415	Technische Regel für gefährliche Arbeitsstoffe „Tragezeitbegrenzungen von Atemschutzgeräten und isolierenden Schutzanzügen ohne Wärmeaustausch für die Arbeit“
TRK	Technische Richtkonzentration (gültig bis 12/2004)
tt-MA	trans-trans-Muconsäure (mucon acid)
tt-Muconsäure	trans-trans-Muconsäure
UV	Unfallversicherung
VC	Vitalkapazität
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

## 1 Einleitung und Ziel der Studie

In der Rohölindustrie werden große Mengen flüssiger Chemikalien, Zwischen- und Fertigprodukte in Tanks gelagert. Diese befinden sich zumeist auf den Geländen großer Raffinerien in verkehrstechnisch günstigen Positionen, z. B. an Autobahnen und Wasserstraßen. Einzelne Tanks besitzen ein Fassungsvermögen von bis zu 100.000 Kubikmetern (Abb. 1).



Abbildung 1: Tankfeld einer Raffinerie

Nach wasserrechtlichen Bestimmungen (§19i des Wasserhaushaltsgesetzes, WHG) müssen Rohöltanks in zeitlichen Abständen von 5 - 15 Jahren auf ihre Dichtigkeit untersucht werden, um eine Verunreinigung des Grundwassers durch austretende Substanzen zu vermeiden. Dazu muss der gesamte Inhalt des Tanks entfernt und der Tank gereinigt werden. Da sich während der Betriebszeit durch Sedimentation Ölbestandteile am Boden ablagern, entsteht ein so genannter „Gatsch“, der im letzten Schritt der Tankreinigung manuell ausgetragen wird. Ist der Tank vollständig gereinigt, wird er durch vorgesehene Mannlöcher von technischen Prüfern begangen und der „Inneren Prüfung“ unterzogen, bei der auf eventuelle Schäden der Wand und des Tankbodens geachtet wird. Für den manuellen Teil der Reinigung müssen Arbeitskräfte das Tankinnere begehen und den „Gatsch“ mit speziellem Gerät entfernen. Dabei sind sie beruflichen Risiken ausgesetzt, von denen die wichtigsten genannt werden sollen:

- Exposition gegenüber kanzerogenen, neuro-, hepato- und nephrotoxischen Arbeitsstoffen als Bestandteile des Tankinhaltes über die Atemluft und über die Haut
- weitgehende Dunkelheit, hohe Temperaturen in Abhängigkeit von der Sonneneinstrahlung (40 - 60°C)
- Arbeiten in explosionsgefährdeter Umgebung
- körperliche Zwangshaltung durch niedrige Raumhöhe mit schlecht abschätzbarem, rutschigem Untergrund
- körperlich schwere Arbeit unter Atemschutz (Vollmaske mit Druckschlauchgerät) in Schutzanzügen mit erheblicher Atmungs- und Kreislaufbelastung (Altmann et al. 2000; Hanisch 1995).
- Erschwerte Bergungsbedingungen im Falle von Unfällen und anderen Gesundheitsstörungen
- Umgang mit wechselnden Gefahrstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung

In Deutschland existieren etwa 50 Firmen, die sich mit der Reinigung von Rohöltanks befassen, diese haben jeweils ca. 50 - 100 Mitarbeiter. Fünf dieser Firmen beschäftigen sich mit der Reinigung von Großtankanlagen für Rohöle und führen im Jahr etwa 30 - 35 Reinigungsmaßnahmen durch.

Es handelt sich damit um ein kleines Kollektiv von Arbeitnehmern, zu dem aus wissenschaftlicher Sicht nur spärliche Daten zu der physischen und psychischen Belastung des Reinigungspersonals vorliegen, so dass die Abschätzung der beruflichen Risiken von Tankreinigern bisher nicht ausreichend möglich war. Es ergibt sich ein erheblicher Untersuchungsbedarf, um die Risiken für den menschlichen Organismus richtig einschätzen zu können.

In Kommunikation mit dem Landesamt für Arbeitssicherheit, das uns auf die Problematik der nahezu unbekanntem Belastungssituation der Tankreiniger hinwies, entstand das Konzept für diese Studie. Wir untersuchten im Folgenden ein Kollektiv von Tankreinigern mit dem Ziel, die Belastungssituation einschätzen zu können, das aktuelle Schutzkonzept zu prüfen und dieses im Falle nachweisbarer Protektionslücken zu verbessern. Die Messungen sollten möglichst in Raffinerien in Schleswig-Holstein durchgeführt werden, um längere Anfahrtswege zu vermeiden. Die DEA/Shell-Mineralölgesellschaft in Brunsbüttel und Heide waren letztlich bereit, arbeitsmedizinische Untersuchungen auf ihrem Betriebsgelände zuzulassen.

## 2 Einführung in die Thematik

### 2.1 Reinigung von Rohöltanks

Das Naturprodukt Rohöl ist neben Kohle und Gas der bedeutendste fossile Energieträger. Nach ihrer Herkunft unterscheiden sich Rohöle sowohl in ihrer Konsistenz als auch in ihrer Farbe, ihrem spezifischen Gewicht und im Siede- und Sedimentationsverhalten. Im Wesentlichen besteht Rohöl aus Kohlenstoff und Wasserstoff, enthält aber auch Schwefel sowie Spuren von Stickstoff, Sauerstoff und von Metallen als elementare Bestandteile.

An gesundheitsgefährdenden Verbindungen enthält Rohöl aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol in verschiedenen Konzentrationen, Toluol, Xylole, n-Hexan und n-Heptan.

Die Lagerung von Rohölen erfolgt auf Tankfeldern der Mineralölindustrie, zumeist in Schwimmdachtanks mit einem Volumen von bis zu 100.000 m<sup>3</sup>. Während der Lagerung bildet sich am Tankboden ein Sediment, das auch als „Gatsch“ bezeichnet wird. Dieser Gatsch besteht in unterschiedlicher Zusammensetzung aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und anorganischen Bestandteilen wie Sand, Rost und Schwermetallen. Sowohl die anfallende Menge als auch die Qualität des Sediments sind abhängig von der Rohölzusammensetzung, der Lagerungszeit und -menge, der Umschlaghäufigkeit, der Tankgröße, der Anordnung und dem Betrieb von Rührwerken.

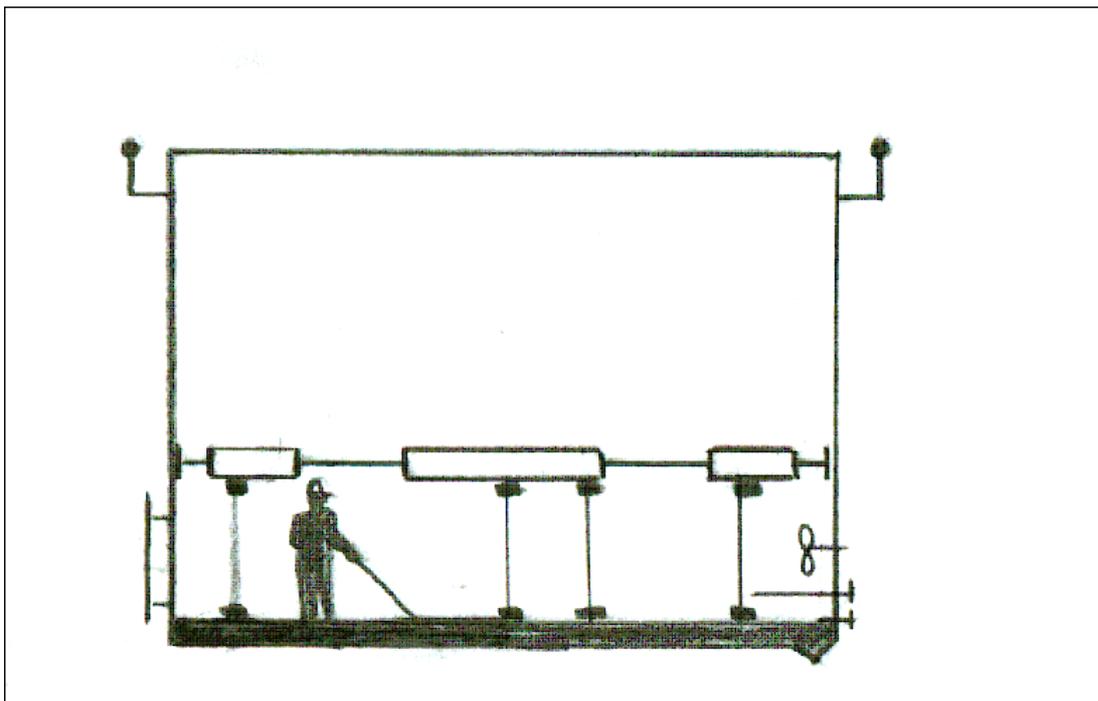


Abbildung 2: Schwimmdachtank mit abgesenktem Dach und Tankreiniger (Skizze)

In Deutschland existieren ca. 230 Rohöltanks mit einem Tankvolumen von etwa 8,5 Millionen Kubikmetern. Diese erfordern etwa 30 bis 35 Tankreinigungen pro Jahr.

Vor der Entwicklung von Schwimmdachtanks, bei denen das Dach dem Volumen angepasst sinkt oder steigt, wurden Tanks mit festem Dach verwendet, bei denen sich über dem Sediment eine Gasphase bildete. Diese entwich bei dem angewandten Verfahren zur Dichtigkeitsprüfung zu großen Teilen in die Umgebungsluft. Es wurde damals im Tank ein Überdruck erzeugt und im Anschluss ein eventueller Druckabfall gemessen, um so Rückschlüsse auf die Dichtigkeit ziehen zu können. Aufgrund der starken Umweltverunreinigung ist dieses Verfahren inzwischen untersagt.

Bei den modernen Schwimmdachtanks kann sich keine Gasphase bilden, da sich der Deckel flexibel dem Pegelstand des Tanks anpasst. Hier kommt ein neueres Verfahren der Dichtigkeitsprüfung zur Anwendung, dessen Verfahrensschritte im Ergebnisteil erläutert werden.

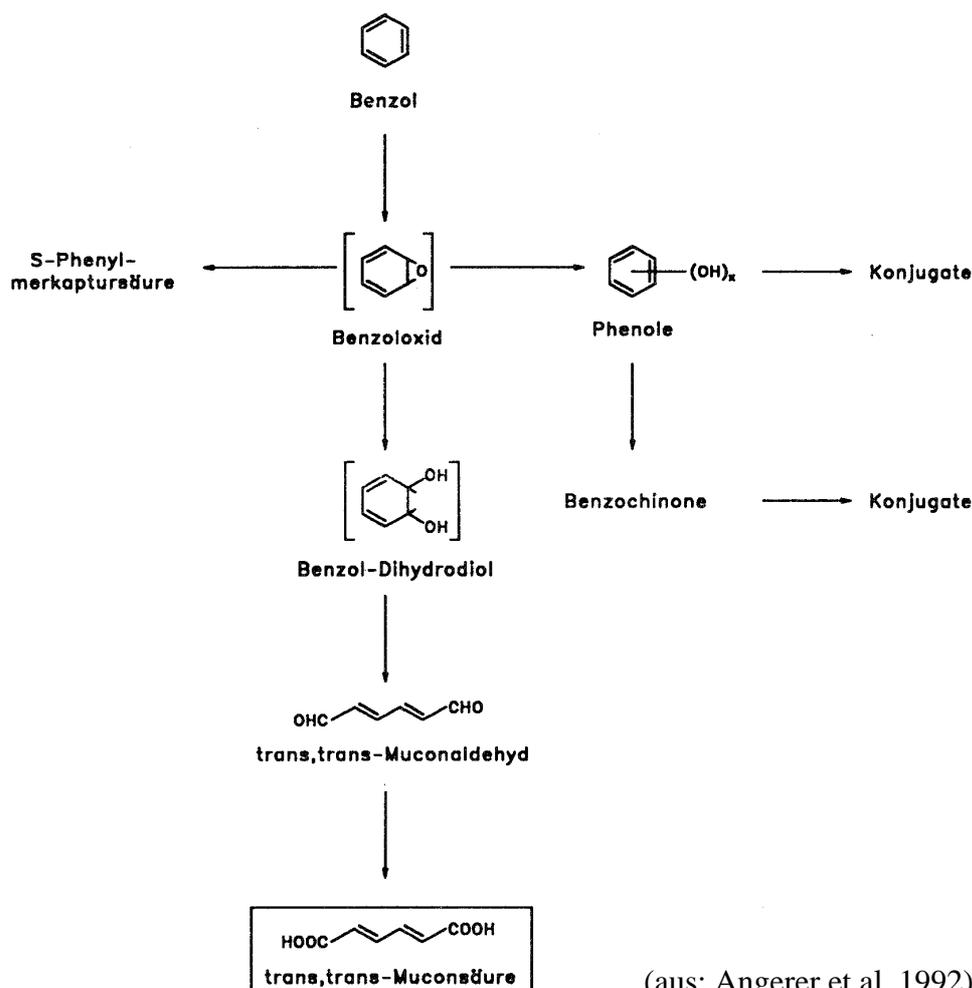
## 2.2 Benzol als Leitsubstanz der Schadstoffexposition

Trotz des Herstellungs- und Verwendungsverbotes von Benzol gemäß der Gefahrstoffverordnung vom 23.12.2004 (Anhang IV Nr. 4) gibt es immer noch zahlreiche Tätigkeiten, bei denen relevante Expositionen gegenüber Benzol auftreten, auch in der Rohölindustrie. In unserer Studie sollte die Belastung der Probanden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Benzol, seinen Homologen Toluol, den Xylenen sowie Styrol untersucht werden, die im Rohöl bzw. in der darüber befindlichen Gasphase enthalten sind, ebenso wie in den Lösemitteln zur Feinreinigung der Tanks, mit denen die Tankreiniger bei ihrer Tätigkeit ebenfalls in Kontakt kommen. Dabei nimmt Benzol aufgrund seiner nachgewiesenen Kanzerogenität eine Sonderstellung unter den genannten Substanzen ein. Einige Autoren beschreiben Benzol als Ausnahmekanzerogen im Arbeitsschutz- und Berufskrankheiten-Recht, da es nicht nur kanzerogene, sondern auch zyto- sowie genotoxische Wirkungen im Organismus entfaltet (Woitowitz et al. 2003). Besonders betroffen sind das hämatopoetische und das lymphoproliferative System. Im Besonderen gilt Benzol als potentieller Auslöser der akuten nicht-lymphatischen Leukämie (Sorahan et al. 2005), andere Autoren beschreiben die Gefahr einer aplastischen Anämie nach jahrelanger Benzolexposition (Baak et al. 1999), sowie das Risiko eines Non-Hodgkin-Lymphoms (Smith et al. 2007). Als Gefahrstoff im Rohöl diene uns Benzol in dieser Untersuchung als Leitsubstanz der Belastung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Benzol gehört zu den Arbeitsstoffen, die sich beim Menschen als krebserregend erwiesen haben und damit zur Kategorie 1 (Abschnitt III) der krebserzeugenden Arbeitsstoffe (MAK- und BAT-Werte-Liste DFG 2005). Es ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem aromati-

schem Geruch (Falbe und Regitz 1996) und es ist laborchemisch gut nachweisbar. Die Dichte beträgt 0,87865 g/ml (20 °C), der Dampfdruck liegt bei 99,7 hPa (20 °C) (Pflaumbaum et al. 1993). Benzol ist in einigen Rohölen und daraus hergestelltem Benzin und Petroleum enthalten. Es wird als Entfettungs-, Reinigungs- und Lösemittel sowie für die Synthese von Brenn- und Treibstoffgemischen verwendet. Neben beruflich bedingtem Vorkommen entsteht auch durch das Zigarettenrauchen eine nachgewiesene Benzolbelastung, da es im Tabakrauch enthalten ist (Angerer et al. 1990; Chriske et al. 1991; Goergens et al. 1991; Barchfeld et al. 1992; Göen et al. 1997; Javelaud et al. 1998).

Die Aufnahme von Benzol und seinen Homologen erfolgt in erster Linie inhalativ (Hotz et al. 1997). Auch die transdermale Resorption von Benzol spielt eine Rolle (Blank et al. 1985; Hunting et al. 1995; Kühn und Birett 1997; Javelaud et al. 1998; Wussow et al. 2003 und 2004). Nach der Aufnahme in den menschlichen Organismus wird ein Teil des Benzols unverändert wieder abgeatmet, der andere Teil verstoffwechselt (Abb. 3; Angerer et al. 1992; Hotz et al. 1997).



### Abbildung 3: Benzolmetabolismus

Diskutiert werden verschiedene metabolische Mechanismen, abhängig von der Intensität der Benzolbelastung. So wird z. B. von Weisel und seinen Mitarbeitern die Gefahr der chemischen Ringöffnung des Benzols und die damit verbundenen toxischen Reaktionen durch eine niedrige, eher umweltbedingte Belastung als höher eingestuft (Weisel et al. 1996). Einige Autoren verweisen auf eine protektive Wirkung von Vitaminen und Spurenelementen als Präventivmaßnahme bei beruflicher Benzolexposition (Georgieva et al. 2002).

### 2.3 Wirkungen von Benzol

Da die akute Intoxikation durch Benzol einer Narkose gleicht, wird sie auch als „praenarkotisches Syndrom“ bezeichnet. Benzol passiert aufgrund seiner Lipophilie die Blut-Hirnschranke und kann so zentrale Symptome wie Schwindel, Erregungszustände und Erbrechen bis hin zur zentralen Atemlähmung auslösen (Falbe und Regitz, 1996). Schon in einer Konzentration von 1 Vol% im Blut führt Benzol zum Tode (Kühn und Birett, 1997). Die toxischen Wirkungen von Benzol entstehen durch den Stoff selbst und durch seine Metaboliten (Levalter et al. 1993). An dieser Stelle sind die von Woitowitz beschriebenen so genannten ultimalen Kanzerogene zu nennen, die Endprodukte des Benzolstoffwechsels, welche die größte Kanzerogenität besitzen und durch Enzyminduktion ihre Toxizität entfalten (Woitowitz et al. 2003). Einige Autoren beschreiben eine deutlich erhöhte 5-Aminolävulinsäuresynthese in Lymphozyten nach Benzolexposition (Muzyka et al. 2004)

Im hämatopoetischen bzw. lymphoproliferativen System entfaltet Benzol seine chronische Toxizität. Es kommt aufgrund des lipophilen Charakters des Schadstoffes zur Einlagerung in fettreiche Gewebe. So wird besonders bei dauerhafter Exposition das Knochenmark durch Inhibierung der Vorstufen und Frühformen der Stammzellen geschädigt (Ong et al. 1994). Durch die Hemmung der Zellreplikation kann z. B. eine aplastische Anämie ausgelöst werden (Baak et al. 1999) oder durch Zelltransformation und unkontrolliertes Wachstum von unreifen Zelltypen eine Leukämie entstehen. Von anderen Autoren wird aktuell eine potentiell inhibierende Wirkung des Benzols auf die interzelluläre Kommunikation und damit eine Schädigung des hämatopoetischen und lymphoproliferativen Systems als kanzerogene Wirkung diskutiert (Rivedal und Witz 2005). Im Tierversuch an Ratten konnten Chatterjee und Mitarbeiter erst kürzlich signifikant erhöhte TNF-alpha Expression nach ungeschützter Benzol- und Xylol-Exposition nachweisen (Chatterjee et al. 2005). Einige Autoren beschreiben einen direkten Zusammenhang zwischen chronischer Benzolbelastung und dem erhöhten Risiko für das Entstehen eines malignen Lymphoms (Seidler et al. 2007) oder das Auftreten einer Leukämie (Infante et al. 1990; Chriske et al. 1991; Angerer et al. 1992; Wolff 1992; Lewalter et al.

1993; Ong et al. 1994; Hunting et al. 1995; Lewis et al. 1997; Rushton und Romaniuk 1997). Aktuelle Studien weisen in diesem Zusammenhang zusätzlich auf die Bedeutung von Dauer und Intensität der Exposition hin, wobei eine kurze Expositionsdauer bei hoher Expositionintensität das größte Risiko für die Entstehung einer nicht-lymphatischen bzw. chronischen lymphatischen Leukämie darstellt (Glass et al. 2003).

#### 2.4 Benzolmetabolit tt-Muconsäure

Die Untersuchung einer Benzolbelastung kann als biologisches Monitoring erfolgen, d. h. Analysen von Blut oder Urin mit dem Nachweis der Substanz selbst oder seiner Metaboliten wie z. B. der trans-trans-Muconsäure (tt-MA). Als anerkannter Parameter zur Beurteilung einer Belastung mit Benzol zeichnet sich dieser Metabolit neben seiner Spezifität und Sensitivität auch durch eine hohe Stabilität aus (Ducos et al. 1990; Lee et al. 1993; Angerer et al. 2003; Rohwer et al. 2003). Die tt-MA lässt sich mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) im menschlichen Urin nachweisen. Der Normwert für beruflich nicht Exponierte liegt bei 1 mg/l Urin.

#### 2.5 „Technische Richtkonzentration für Benzol“

Die Technische Richtkonzentration eines gefährlichen Stoffes wurde nach der bis 2004 geltenden Gefahrstoffverordnung definiert als die Konzentration eines Gases, Dampfes oder Schwebstoffes in der Luft, die nach dem Stand der Technik erreicht werden kann, die als Anhalt für die zu treffenden Schutzmaßnahmen sowie die messtechnische Überwachung am Arbeitsplatz herangezogen werden konnte (siehe auch MAK- und BAT-Werte-Liste 2004). TRK-Werte wurden nur für Gefahrstoffe benannt, für die keine MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentration) aufgestellt werden konnten. Dies galt auch für kanzerogene Stoffe wie Benzol. TRK-Werte wurden als Schichtmittelwerte benannt bei täglicher beruflicher Exposition von acht Stunden und galten bei der Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden. Für Benzol gab es einen „gesplitteten“ TRK-Wert. Für exakt definierte Bereiche und Tätigkeiten galt der höhere Wert von 2,5 ppm (8,0 mg/m<sup>3</sup>), für alle übrigen der Wert von 1 ppm (3,3 mg/m<sup>3</sup>). Dabei fiel zwar das Tankfeld in Raffinerien unter diese exakt definierten Bereiche, für die der höhere TRK-Wert gedacht war, jedoch lediglich für die Tätigkeiten, Kontrollgänge, kleinere Wartungsarbeiten sowie Füllstandskontrollen der Tanks. Für die von uns untersuchten Reinigungsarbeiten im Tankinneren war bei direktem Kontakt mit benzolhaltigen Substanzen der niedrigere TRK-Wert von 1 ppm die Bezugsgröße.

### 3 Probanden und Methodik

#### 3.1 Probanden

Die Beschäftigung als Tankreiniger stellt eine Tätigkeit dar, nicht aber einen Beruf. Die Arbeitskräfte werden über einen kurzen Zeitraum von einigen Wochen angeleitet, um bei gegebener Qualifikation vom erfahrenen Vorarbeiter die Erlaubnis zur Tankbegehung zu erhalten. Die Probanden gehörten ausnahmslos dem selben Unternehmen an und kamen überwiegend aus Österreich. Die Tätigkeit des Tankreinigers wird in den meisten Fällen heimatfern unter montageähnlichen Bedingungen ausgeübt. Dabei wird den Arbeitern schwerster körperlicher Einsatz abverlangt. Die Probanden hatten größtenteils einen Hauptschulabschluss. Insgesamt handelte es sich um ein kleines, hochspezialisiertes Probandenkollektiv.

Untersucht wurden 26 männliche Probanden im Alter zwischen 20 und 48 Jahren zu sechs verschiedenen Messzeitpunkten über eine Zeit von 23 Monaten. Alle Probanden waren zu den Zeitpunkten der Untersuchungen als Tankreiniger beschäftigt. Wir bezeichneten die verschiedenen Tankreinigungen mit den Ziffern 1 bis 6. Wir unterschieden die Tätigkeiten „Tankreiniger“ (T) mit Reinigungstätigkeit im Inneren des Tanks und „Helfer“ (H) mit Tätigkeiten außerhalb des Tanks „vor“ dem so genannten Mannloch. Die Probanden, welche eine Tätigkeit direkt im Tank mit den entsprechenden Schutzmaßnahmen ausführten, wurden mit den Buchstaben T1 bis T14 bezeichnet, die Probanden mit einer Helfer-Tätigkeit außerhalb des Tanks wurden mit H1 bis H8 bezeichnet. Die Teilnahme erfolgte freiwillig nach ausführlicher Aufklärung und dem Hinweis auf die ärztliche Schweigepflicht gemäß § 203 StGB. Von allen Teilnehmern liegt eine schriftliche Einwilligungserklärung vor. Die Daten wurden anonymisiert im Institut für Arbeitsmedizin gespeichert.

22 Probanden wurden während des ersten Tages der manuellen Tankreinigung über eine Schichtdauer bemessen und begleitet. Von vier Probanden wurde zum Zeitpunkt der Spülphase ausschließlich der Urin untersucht. Die Einstiegszeitpunkte variierten tageszeitlich aufgrund der Abhängigkeit des Reinigungsbeginns von der Gaskonzentration im Tankinneren, da für die Tanköffnung aus betriebssicherheitstechnischen Gründen bestimmte Grenzwerte unterschritten sein mussten. Aufgrund des kleinen Kollektives wurden einige Probanden mehrfach zu verschiedenen Messzeitpunkten in die Studie eingeschlossen.

#### 3.2 Methodik

Zu den Untersuchungen über eine Arbeitsschicht war es notwendig, die gesamte Messausrüstung an den Ort der Messungen zu transportieren, da die Mineralölraffinerien in der Regel nicht über Gerätschaften dieser Art verfügen. Die Anreise und der Aufbau in geeigneten

Räumlichkeiten erfolgte bereits am Vortag. Zur adäquaten Bestimmung einiger Laborparameter wurden nach Möglichkeit ortsansässige labormedizinische Institute in die Studie mit einbezogen.

Unsere Messungen erfolgten stets vor bzw. im Verlauf der ersten Arbeitsschicht nach der Tanköffnung, da an diesem ersten Tag der manuellen Reinigung die höchste Schadstoffbelastung für die Tankreiniger zu erwarten war. Dabei variierte die Dauer der Messungen in Abhängigkeit vom Tageszeitpunkt der Tanköffnung und des Tankeinstieges.

Die Aufzeichnungen der Herzfrequenz oder anderer physiologischer Messgrößen, z. B. mit einem Langzeit-EKG oder anderen batteriebetriebenen medizinischen Geräten während der Arbeit im Tankinneren zur direkten Dokumentation der körperlichen Belastung waren nicht möglich, da die Atmosphäre im Tank der höchsten Stufe der Explosionsgefährdung (sog. Ex 0) unterlag und das Einbringen entsprechender Geräte nicht genehmigt werden konnte.

Wir erhoben eine orientierende ärztliche und eine spezielle berufliche Anamnese und führten eine klinisch-körperliche Untersuchung durch. Von den Probanden wurde ein Fragebogen zur Erfassung von lösemittelbezogenen Befindlichkeitsstörungen (psychologisch-neurologischer Fragebogen, s. Abschnitt 3.3) bearbeitet. Vor Arbeitsbeginn und nach Beendigung der Arbeitstätigkeit wurde die Lungenfunktion vor und nach einer unspezifischen bronchialen Provokation mit 0,3 %-igem Metacholin untersucht, und es wurde jeweils ein EKG im Liegen und im Stehen angefertigt. Wir entnahmen Venenblut und gewannen Urin zur Bestimmung laborchemischer Parameter. Im Urin wurde zusätzlich ein biologisches Monitoring erhoben (Einzelheiten s. Abschnitte 3.2.7 bis 3.2.8).

Die Untersuchungen im Rahmen des Ambient air monitoring zur individuellen Belastung durch die Atmosphäre im Tankinneren wurden mit Kohle-Aktiv- und -Passivsammlern durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4).

Zur Prüfung einer eventuellen Belastung mit Mineralölbestandteilen, noch vor der manuellen Tankreinigung während der Tätigkeiten in der Spülphase, wurden vier Probanden jeweils über einen Zeitraum von zwei Tagen im Verlauf der Spülphase mittels einer personenbezogenen Messung untersucht. Es wurde jeweils vor und nach der Arbeitsschicht von den Probanden Spontanurin gesammelt, der nach einer ausführlichen Demonstration von diesen selbstständig mit Essigsäure versetzt und bis zum Transport bei 4 °C gekühlt wurde. Nach Beendigung der Messungen wurden die Konzentrationen der tt-MA im Institut für Arbeitsmedizin in Lübeck mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie bestimmt.

### 3.2.1 Persönliche Schutzausrüstung der Probanden

#### Tankreiniger:

- Schutzanzüge: Mehrschicht-Chemikalienschutzanzug CPF III, Typ 3/4, mit doppelter Blende (Chemikalienschutz, sprühdicht, CE-geprüft) ohne Wärmeaustausch, als Schutzmaßnahme gegen irreversible Risiken nach GUVR 189
- Schutzstiefel: Fa. Eurofort (UNI-EN 345, S5, "safety" öl-, benzin-, laugen- und säurebeständig) mit profilierter Laufsohle nach GUVR 191
- Schutzhandschuhe: PVC-Handschuhe, voll beschichtet, Chemieschutz (EN 388/ EN 420/DIN EN 374-1 bis 374-3 Kat. 3) nach GUVR 195
- Frischluft-Druckschlauchgerät mit Vollmaske nach GUVR 190 sowie nach BGR 117

#### Helfer:

- Arbeitskleidung („Blaumann“) herkömmlicher Art
- Schutzhelm
- Sicherheitsschuhe
- Schutzhandschuhe herkömmlicher Art (Baumwolle)

### 3.2.2 Zeitlicher Untersuchungsablauf der schichtbegleitenden Messungen

#### Vor Schichtbeginn:

- Klinisch-körperliche Untersuchung (standardisierter Anamnesebogen)
- Prüfung der Lungenfunktion vor und nach einer unspezifischen bronchialen Provokation
- Ruhe-EKG/Steh-EKG
- Blutentnahme, Gewinnung von Spontanurin
- Ausgabe des PNF (psychologisch-neurologischer Fragebogen)
- Ausstattung für das Ambient air monitoring (Aktivsammler-Pumpe Dräger accuro constant, Aktivkohleröhrchen NIOSH Typ B/G, ORSA Passivsammler)

#### In der Schichtpause:

- Bearbeiten des PNF (im Beisein der Untersuchenden)

- Asservation eines der beiden ORSA-Passivsammler (luftdichte Aufbewahrung über den Zeitraum der Pause)
- Ausschalten der Aktivsammler (über den Zeitraum der Pause)

Nach der Schichtpause:

- Erneute Bestückung mit dem über die Pause asservierten ORSA-Passivsammler
- Einschalten der Aktivsammler

Nach Schichtende:

- Asservation der Aktiv- und Passivsammler
- Klinisch-körperliche Untersuchung
- Prüfung der Lungenfunktion vor und nach einer unspezifischen bronchialen Provokation
- Ruhe-EKG/Steh-EKG
- Blutentnahme, Gewinnung von Spontanurin
- Beschwerdenanamnese

### 3.2.3 Anamnese und klinisch-körperliche Untersuchung

Die Untersuchungen der Probanden fanden jeweils ca. eine Stunde vor Beginn der Arbeitsschicht in einem abgeschlossenen Raum auf dem Gelände der DEA/Shell-Mineralölgesellschaften statt. Die Datenaufnahme führten wir anonymisiert und unter Vergabe einer Code-Nummer durch. Bei der klinisch-körperlichen Untersuchung und Anamnese wurde vor allem auf die Arbeitsanamnese und auf individuelle Beschwerden der Arbeiter Wert gelegt. Der Schwerpunkt der körperlichen Untersuchung lag in der Bewertung des kardiopulmonalen Systems.

### 3.2.4 Gewicht

Das Gewicht der Probanden wurde in halbbekleidetem Zustand (ohne Schuhe) auf einer herkömmlichen Personenwaage bestimmt. Es erfolgte die Berechnung des Body mass index (BMI) in  $\text{kg}/\text{m}^2$  (s. Abb. 14, Ergebnisteil):

### 3.2.5 Lungenfunktionsprüfung

Die Prüfung der Lungenfunktion wurde nach den Leitlinien für Lungenfunktionsprüfungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e.V. (DGAUM) 1998 vor und nach einer Provokation des bronchopulmonalen Systems mit jeweils 0,5 ml einer 0,3 %-igen Metacholinlösung durchgeführt. Metacholin ist die weltweit gebräuchlichste Substanz zur Objektivierung der unspezifischen bronchialen Hyperreaktivität (Scott und Braun 1991). Aufgrund seiner geringen Nebenwirkungen wird Metacholin zur Durchführung des bronchialen Hyperreaktivitätstests auch von der European Respiratory Society empfohlen (Sterk et al. 1993). Verwendet wurde ein tragbares Spirometriegerät der Fa. Jäger, Würzburg. Vor jeder Testreihe zu Beginn einer Arbeitsschicht erfolgte ein Eichverfahren zur Volumenkalibrierung. Wir bestimmten folgende Parameter vor und nach der Arbeitsschicht:

- Vitalkapazität (VC)
- Forcierte Einsekundenkapazität (FEV1)
- Forcierte Einsekundenkapazität als Anteil an der Vitalkapazität in Prozent (FEV1 % VC)
- Mittlerer expiratorischer Fluss (MEF)

### 3.2.6 EKG/Blutdruckmessung

Das EKG wurde unter Standardbedingungen bei jedem Probanden im Liegen nach einer kurzen Ruhephase mit Brustwand- und Extremitätenelektroden abgeleitet (Registriereschwindigkeit 50 mm/min.). Nach dem Liegen wurden im Stehen nach 10, 20 und 30 Sekunden die Extremitätenableitungen dokumentiert. Es erfolgte die Messung des Blutdruckes nach Riva-Rocci im Sitzen und im Stehen und eine Dokumentation der Herzfrequenz.

### 3.2.7 Klinische Chemie/Biomonitoring

Wir entnahmen mit gängigem Punktionsverfahren venöses Blut zur Bestimmung von Differenzialblutbild, Blutsenkung und der Elektrolyte Natrium, Kalium und Kalzium sowie Kreatinin, Harnstoff, Amylase, Lipase. Quantitativ nachgewiesen wurden ebenfalls GOT, GPT, GGT, AP und CHE.

Im Rahmen des Biomonitorings wurde für folgende aromatische Kohlenwasserstoffe im Vollblut die gaschromatographische Analyse durchgeführt: Toluol, o-Xylol, p-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol und Styrol. Aus Spontanurin wurde die tt-Muconsäure mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt und eine Urinuntersuchung zur

Bestimmung folgender Parameter durchgeführt: spezifisches Gewicht, Urin-pH, Leukozytenzahl, Gehalt an Nitrit, Eiweiß, Glukose, Ketonkörper, Urobilinogen, Bilirubin, Erythrozyten, Hämoglobin.

### 3.2.8 Bestimmung der tt-Muconsäure durch HPLC

Zunächst wurden die zu untersuchenden Proben nach Schichtende mit Essigsäure angesäuert. Nach dieser Ansäuerung konnten die Proben nach gängigem Verfahren bis zu einer Woche im Kühlschrank gelagert werden. Die tt-MA wurde im Anschluss im angesäuerten Urin durch eine Festphasenextraktion an stark basische Anionenaustauscher gebunden. Anschließend wurde die Säule mit 1 %-iger Essigsäure gewaschen und die trans-trans-Muconsäure durch Zugaben von 10 %-iger Essigsäure eluiert. Der Analyt wurde durch eine Reversed-Phase-Hochdruckflüssigkeitschromatographie von Begleitsubstanzen getrennt und mit einem UV-Detektor bei 259 nm detektiert. Zur externen Kalibrierung wurden Vergleichsstandards der tt-MA in 1 %-iger Essigsäure herangezogen.

### 3.2.9 Präanalytische Stabilität der tt-Muconsäure

Es war bei der Durchführung des Biomonitorings nicht immer möglich, nach der Gewinnung der Urinproben die bisher geltenden Lagerungs-Standards einzuhalten. Es ergaben sich aufgrund des Feldstudien-Charakters zum Teil längere Transport- und Lagerungszeiten. Aus diesem Grunde erfolgte eine separate Untersuchung zur präanalytischen Stabilität der tt-MA in einer gesonderten Versuchsplanung und adaptiert an die Bedingungen im Verlauf unserer Untersuchungen, insbesondere an die Probengewinnung in der Spülphase. Die bisher geltenden Nachweis-, Transport- und Lagerungsbedingungen konnten z. T. erweitert werden (Ducos et al. 1990; Lee et al. 1993; Angerer et al. 2003; Rohwer et al. 2003).

Es wurden Spontanurinproben von Versuchspersonen zu verschiedenen Zeiten gesammelt und mit tt-MA versetzt (s. Abschnitt 4.2). Die analytischen Bestimmungen und die Probenaufbereitung erfolgten wie in den „Analysen im biologischen Material“ beschrieben (Angerer et al. 2003). Unterschiede wurden in der Wahl der Extraktionssäule, des Extraktionsvolumens und der chromatographischen Säule gemacht. Die tt-MA wurde über die Retentionszeit und das UV-Spektrum identifiziert und über die Peakfläche quantifiziert.

Variiert wurden die folgenden Parameter:

- sechs verschiedene Abgabezeitpunkte
- Ansäuerungszeitpunkt der Proben
- Lagerungstemperatur (-20 °C, 4 °C, 20 °C)
- Lagerungsdauer (24 h, 48 h, 72 h, 168 h)
- Unterschiedliche Konzentrationen an tt-MA (1 - 6 mg/l)

### 3.3 Psychologisch-neurologischer Fragebogen

Da die Tätigkeit als Tankreiniger mit dem Umgang mit neurotoxischen Gefahrstoffen (Benzol u. ä.) verbunden ist, wurde in unserer Studie das Inventar psychologisch-neurologischer Fragebogen (PNF) zur Erfassung typischer neurotoxischer Symptome verwendet (Seeber et al. 1978, Seeber et al. 1994). Die Entwicklung dieses Fragebogeninventars erfolgte unter dem Gedanken, ein Messinstrument zu erhalten, mit welchem eine differenzialdiagnostische Abgrenzung der Ursachen psychischer und neurologischer Leistungseinschränkungen gelingt, insbesondere zwischen psychischen oder neurotischen Erkrankungen im Gegensatz zu exogen ausgelösten, neurotoxischen Beschwerdebildern wie z. B. durch Alkoholabusus oder Schädigungen durch langzeitige neurotoxische Arbeitsstoffeinwirkungen (Zupanic und Seeber 1996). Diese differenzialdiagnostische Abgrenzung stellt noch immer ein großes Problem dar, der PNF wurde jedoch als ein geeignetes Screeninginstrument beschrieben, so dass wir uns für dieses validierte Testverfahren entschieden.

Der PNF, der im Anhang dargestellt ist, enthält 42 Items mit jeweils vier Antwortmöglichkeiten: „nie/selten“, „manchmal“, „oft“, „sehr oft“, kodiert mit 0, 1, 2, 3. Er erfasst Symptome in sechs Dimensionen: psycho- und neurovegetative Labilität (PN), wie z. B. Kopfschmerzen, Schwindel, übermäßige Ermüdbarkeit und erhöhte Schweißneigung; neurologische Symptome (N), wie Zittern der Extremitäten, Gleichgewichtsstörungen, ataktische Zeichen usw.; die Störung des Antriebs (A) wird durch Fragen bezüglich der Emotionalität erfragt; Erregbarkeit (E) hinterfragt unkontrollierte Handlungen. Weiterhin werden Konzentrations- und Gedächtnisstörungen (K) und spezifische Symptome (SP) einer vermuteten Belastung mit Lösemitteln wie z. B. vermehrter Hustenreiz, Hautreizungen, Geschmacks- und Geruchsstörungen sowie Mundtrockenheit oder Brennen der Augen erfasst.

Die Auswertung erfolgt in fünf Perzentilrängen, die nachfolgend genannt werden, sowohl in den Einzel-Dimensionen als auch in den Summenrängen aus den Dimensionen PNN und AEK sowie der Gesamtsumme  $\Sigma\Sigma$ .

Dimensionen des PNF:

PN	= Psycho- und neurovegetative Labilität
N	= neurologische Symptome
A	= Antrieb
E	= Erregbarkeit
K	= Konzentrations- und Gedächtnisstörungen
SP	= spezifische Symptome

Perzentile – 40 = Perzentilrang 0 = unauffällige Beschwerdenanzahl

Perzentile 41 – 60 = Perzentilrang 1 = durchschnittliche Beschwerdenanzahl

Perzentile 61 – 75 = Perzentilrang 2 = überdurchschnittliche Beschwerdenanzahl

Perzentile 76 – 90 = Perzentilrang 3 = erhöhte Beschwerdenanzahl

Perzentile 91 - = Perzentilrang 4 = deutlich erhöhte Beschwerdenanzahl

Die Bewertung unserer Messergebnisse erfolgte auf der Grundlage der Vorgaben der Arbeitsgruppe Seeber et al. (Seeber et al. 1989). Wir entschieden uns für die Vorgaben der Kontrollgruppe der Nicht-Exponierten, da wir die Messergebnisse zu dieser Gruppe bei einer überwiegend niedrigen Tätigkeitsverweildauer der Tankreiniger als sensibler ansahen, eventuelle neurotoxische Beschwerden durch die Tankreinigertätigkeit aufzudecken als durch die Messwerte langjährig Exponierter.

Der Fragebogen wurde vor Schichtbeginn oder in den Schichtpausen an jeden Probanden ausgegeben und unter Aufsicht der Untersuchenden mit Rückfragemöglichkeit durch die Probanden von diesen bearbeitet.

### 3.4 Ambient air monitoring

Zur Messung der Exposition gegenüber organischen Stoffen aus der Gasphase des Tankinneren wurden die Probanden mit Aktivkohleröhrchen der Fa. Dräger bestückt (Aktivkohleröhrchen NIOSH Typ B/G und Akku-Saugpumpe Dräger accuro constant, ORSA Passivsammler). Diese wurden in größtmöglicher Nähe zur Atemluft wie folgt an den Probanden platziert:

- 2 Passivsammler im Atemstrom der Atemmaske der Tankreiniger bzw. im Atembereich (Kragen) der Tankreinigerhelfer (Typ ORSA Passivsammler Fa. Dräger)

- 1 Aktivsammler unter dem Schutzanzug der Tankreiniger bzw. im Atembereich der Tankreinigerhelfer (Aktivkohleröhrchen NIOSH Typ B/G der Fa. Dräger, Luftdurchzug mit der akkubetriebenen Saugpumpe Dräger accuro constant der Fa. Dräger)

Aufgrund des ausgeprägten Nikotinkonsums der Probanden während der Schichtpausen im gemeinsamen Aufenthaltsraum wurde ein Passivsammler im betreffenden Zeitraum am Arbeitsanzug platziert, der andere wurde luftdicht asserviert. Am Ende der Pausen wurden die Passivsammler erneut angebracht.

### 3.5 Verfahrensschritte bei der industriellen Tankreinigung und Tätigkeitsanalyse

1. Tankentleerung: Spülphasen, vollständige Entleerung
2. Grobreinigung: mechanische bzw. manuelle Austragung des Gatsches
3. Feinreinigung: Entfettung mit Hochdruckreinigern

Die Reinigung erfolgt zum überwiegenden Teil mechanisch. Zunächst wird der Tankinhalt, insbesondere der Gatsch, durch den Einsatz von speziellem Gerät aufgewirbelt und gelöst. Zur Verwendung kommen beispielsweise schwenkbare Hochleistungsrührwerke oder spezielle Tankdachstützen in Rohrform mit drehbarem Düsenkopf oder düsenartigen Öffnungen, durch welche Rohöl mit Hochdruck gepumpt werden kann. Die Arbeiter stehen während dieses Vorgangs in unmittelbarer Nähe des geöffneten Deckels des Schwimmdachs und tragen beim Einbringen der Rührwerke keinen Atemschutz. Das Einbringen der Rührwerke kann bis zu einer Stunde dauern, da die tonnenschweren Geräte mit einem Kran in Präzisionsarbeit eingebracht werden.

Als Spülmedien kommen Rohöl, Mitteldestillat oder Wasser zum Einsatz. Während der Spülphase wird der in Lösung gebrachte Tankinhalt mittels komplexer Rohrsysteme aus dem Tank entfernt und in anderen Tanks zwischengelagert. Der Vorgang dauert, je nach Fassungsvermögen des Tanks, ca. eine Woche. Am Boden des Tanks bleibt auch nach der Spülphase ein Teil des Gatsches zurück. Die Ermittlung der Menge erfolgt durch Peilmessungen, in der Regel verbleibt Material in der Höhe von ca. 0,5 m am Tankboden.

Der Gatsch muss seiner zähen Konsistenz wegen manuell ausgetragen werden. Die Tankreiniger begehen dazu das Tankinnere durch Mannlöcher mit einem Durchmesser von ca. 50 - 60 cm. Im Tankinneren wird der Gatsch mit Schiebern zu den installierten Absaugpumpen bewegt. Ein bis zwei Zuarbeiter (Helfer) verrichten Tätigkeiten im Bereich des Mannlochs

außerhalb des Tanks (Kontrolle der Sauerstoffversorgung, Handlangertätigkeiten, Sicherheitsposten).

Abbildung 4 zeigt die Tanköffnung eines Rohöltanks, durch welche der Einstieg ins Tankinnere zur Ausführung der manuellen Tätigkeiten erfolgt. Im Mannloch ist der große Absaugschlauch zur Ausbringung des Gatsches sichtbar, ebenso die Schläuche der Frischluft-Druckschlauchgeräte der Atemvollmasken. Im Vordergrund rechts, gut sichtbar, ist der Schieber, mit dem per Hand der zähe Gatsch in Richtung des Absaugschlauches geschoben wird.



Abbildung 4: Mannloch (geöffnet) im Schwimmdachtank

Der Schwimmdeckel des Tanks befindet sich zu diesem Zeitpunkt, durch Stützen gehalten, in einer Höhe von 165 - 180 cm. Zudem herrschen weitgehende Dunkelheit im Innern und Temperaturen von bis zu 50 °C und mehr, abhängig von der Außentemperatur und der Sonneneinstrahlung. Über dem Gatsch bildet sich eine Gasphase, in der verschiedene, aus dem Rohöl stammende Bestandteile gelöst sind, hier sind im Besonderen die PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) zu nennen. Nach erfolgter Ausräumung des groben Gatsches wird das Tankinnere sorgfältig im Rahmen der Feinreinigung mit Lösemitteln gesäubert, so dass

Wand- und Bodenschäden adäquat beurteilt und gegebenenfalls Reparaturen durchgeführt werden können.

Die Einsatzzeiten im Tankinneren richten sich nach den „Regeln für den Einsatz von Atemschutzgeräten“ (BGR 190) vom April 2004 des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), verfasst vom Fachausschuss „Persönliche Schutzausrüstung“ der Berufsgenossenschaftlichen Zentrale für Sicherheit und Gesundheit (BGZ). Die Tragzeiten lehnen sich an die ehemalige technische Regel für gefährliche Arbeitsstoffe „Tragezeitbegrenzung von Atemschutzgeräten und isolierenden Schutzanzügen ohne Wärmeaustausch für die Arbeit“ (TRgA 415) an. Daraus geht hervor, dass die kürzere Tragedauer von Atemschutzgeräten und Schutzanzügen auch zu einer entsprechenden Verkürzung der vorgeschriebenen Erholungszeit führt. Die Festlegung erfolgte in Abhängigkeit vom Atemschutzgerätyp und vom Tragen eines Schutzanzuges, in unserem Fall ohne Wärmeaustausch, welcher die Tragzeit des Atemschutzgerätes durch die Multiplikation mit dem Faktor 0,8 verringert. Erlaubt ist somit eine Tragedauer von 150 Minuten  $\times$  0,8 bei einer mindestens 90-minütigen Erholung einschließlich An- und Auskleiden bzw. drei Einsätze pro Schicht bei fünf Schichten pro Woche.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse zur präanalytischen Stabilität der tt-Muconsäure

Insgesamt ergaben sich 120 Analysen in 18 Messreihen, aus denen nach Kalibration mit vier Urinstandards folgende Daten hervorgingen:

Korrelationskoeffizient: 0,9998

Nachweisgrenze (DIN 32645): 0,19 mg/l

Verfahrensstandardabweichung: 0,05 mg/l

Variationskoeffizienten < 5 %

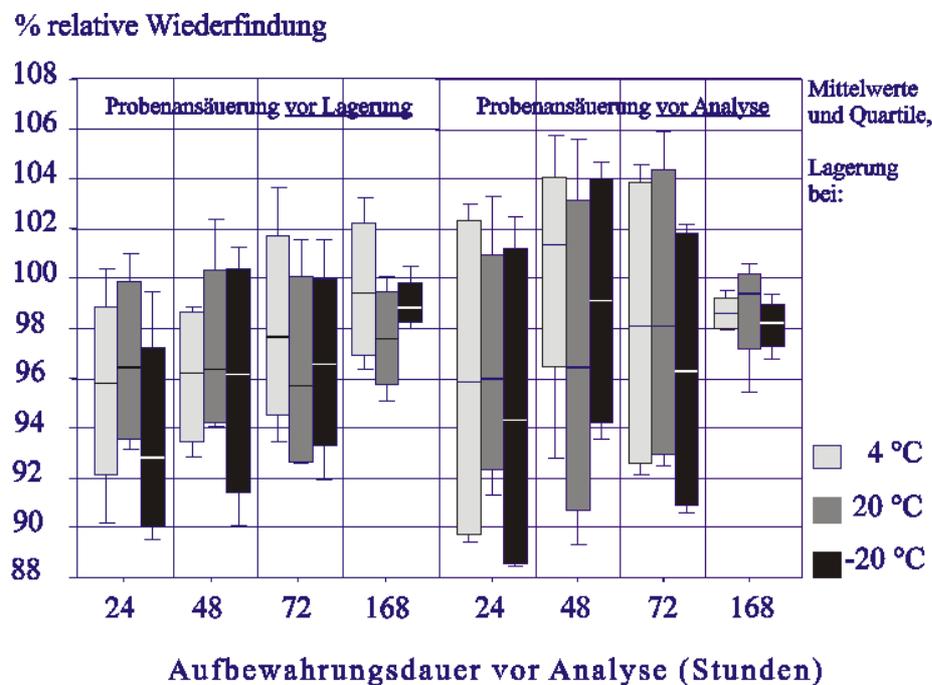


Abbildung 5: Relative Wiederfindung der tt-MA im Vergleich zur Lagerungsdauer

Sowohl die Ausreißertests nach Grubbs als auch die Trendtests nach Neumann waren für alle Messreihen negativ. Der F-Test ( $p = 0,05$ ) erbrachte keine signifikanten Unterschiede der Messreihen. Die mittleren Wiederfindungsraten lagen bei 98,8 % (Ansäuern der Proben direkt nach Probennahme) und 97,7 % (Ansäuern der Proben erst kurz vor der Extraktion).

Es konnte gezeigt werden, dass die Probenkonzentration von tt-MA innerhalb einer Woche, unabhängig von der Probenmatrix und der Lagerungstemperatur, stabil ist. Weder eine Ansäuern direkt nach der Probenentnahme noch die Kühlung bis zur Analyse sind notwendig.

Dies unterstreicht die hohe Stabilität des Benzolmetaboliten tt-MA zum Nachweis einer Benzolbelastung und seine sehr gute Eignung für arbeitsmedizinische Felduntersuchungen auch unter erschwerten Sammel-, Lagerungs- und Transportbedingungen.

## 4.2 Ambient air monitoring

### 4.2.1 Personenbezogene Bestimmung von organischen Verbindungen in Aktivkohleröhrchen nach Aktivsammlung

Bestimmt wurden in Aktivkohleröhrchen NIOSH Typ B/G die folgenden Verbindungen: Benzol, n-Hexan, Cyclohexan, Toluol, n-Heptan, n-Oktan, Ethylbenzol, meta-, para- und ortho-Xylol, n-Nonan, 4-Ethyltoluol, 2-Ethyltoluol, n-Dekan.

Die Aktivsammelpumpen der Fa. Dräger, welche mit den o. g. Aktivkohleröhrchen bestückt wurden, platzierten wir bei den Tankreinigern mit Tätigkeit im Tankinneren unter der vorgeschriebenen persönlichen Schutzausrüstung. Hier konnten wir sehr hohe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen messen; bei fünf der Messungen (Probanden T1 und T2, sowie T7 bis T9) traten Überladungen der Aktivkohleröhrchen bei diesen Bestimmungen auf, so dass diese nicht ausgewertet werden konnten. Diese Messungen führten wir exemplarisch während der ersten vier Tankreinigungen durch (Tabelle 1).

Die analysierte Benzolkonzentration unter der Schutzausrüstung lag bei einigen Probanden deutlich über dem bis 12/2004 geltenden TRK-Wert. In zwei Fällen konnten wir eine Überschreitung dieser Grenzwerte auch für n-Hexan feststellen (MAK 180 mg/m<sup>3</sup> bzw. 50 ppm).

Tabelle 1: Organische Verbindungen - personenbezogene Aktivsammlung der Tankreiniger

Organische Verbindungen [mg/m <sup>3</sup> ]	T 3	T 4	T 5	T 6
Benzol	3,6	<b>92,2</b>	<b>161,1</b>	<b>5,8</b>
n-Hexan	6,7	<b>286,9</b>	<b>212,1</b>	6,2
Cyclohexan	3,5	142,2	94,2	3,4
n-Heptan	4,6	181,7	109,9	4,1
Toluol	4,9	188,5	130,8	7,2
n-Oktan	3,5	128,9	84,2	3,7
Ethylbenzol	1,2	31,5	31,4	1,9
m,p-Xylol	3,5	87,8	49,7	3,8
o-Xylol	1,1	25,2	24,3	1,7
n-Nonan	2,0	58,7	22,9	1,5
4-Ethylbenzol	0,5	14,7	6,5	0,6
2-Ethylbenzol	0,7	6,6	3,4	0,8
n-Dekan	0,7	23,8	12,7	0,6

(T = Tankreiniger; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

Bei den Helfern platzierten wir die Aktivsammler mit Verlängerungsstücken atemwegsnah. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der Ergebnisse der Aktivsammler der Helfer. Eines der Röhren wurde zerbrochen und somit nicht ausgewertet (Proband H4). Auch bei den Helfern mit Tätigkeit vor dem Tank, ohne besondere PSA gegen Lösemittel, konnten dreimal Überschreitungen des derzeit gültigen TRK für Benzol festgestellt werden.

Tabelle 2: Organische Verbindungen – personenbezogene Aktivsammlung der Helfer

Organische Verbindungen [mg/m <sup>3</sup> ]	H 1	H 2	H 3	H 5	H 6
Benzol	1,7	<b>29,2</b>	<b>10,1</b>	<b>92,9</b>	2,0
n-Hexan	3,2	90,8	21,9	103,4	5,7
Cyclohexan	1,7	44,3	11,5	47,0	2,7
n-Heptan	3,7	57,7	14,9	63,2	3,3
Toluol	2,3	61,4	16,0	103,2	2,5
n-Oktan	4,6	41,4	11,2	56,6	1,8
Ethylbenzol	1,3	10,5	3,7	23,0	0,6
m,p-Xylol	1,0	30,2	10,7	39,7	1,3
o-Xylol	2,6	8,7	3,5	20,4	0,5
n-Nonan	1,0	20,6	6,2	23,8	0,8
4-Ethylbenzol	1,1	5,4	1,7	6,4	0,5
2-Ethylbenzol	0,8	2,3	2,1	8,9	0,5
n-Dekan	2,5	9,3	2,1	14,0	0,5

(H = Helfer; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

#### 4.2.2 Personenbezogene Bestimmung von organischen Verbindungen in Aktivkohleröhrchen aus Passivsammlern

Bei 11 Probanden (64,7 %) musste in den Bestimmungen aus den am Mann verbleibenden Passivsammlern eine Überschreitung des bis 12/2004 geltenden TRK-Wertes von 1 ppm bzw. 3,3 mg/m<sup>3</sup> für Benzol festgestellt werden. Von einem Probanden wurden während der vierten Messung/Tankreinigung beide Passivsammler beim Auskleiden verloren. Tabelle 3 zeigt die Messwerte der Passivsammler „durchgehend am Mann (AM)“ und die der in der Pause asservierten Passivsammler „Pause asserviert (PA)“ für Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol.

Tabelle 3: Schadstoffkonzentrationen aus der personenbezogenen Passivsammlung

Probanden	Benzol AM [mg/m <sup>3</sup> ]	Benzol PA [mg/m <sup>3</sup> ]	Toluol AM [mg/m <sup>3</sup> ]	Toluol PA [mg/m <sup>3</sup> ]	Ethylbenzol AM [mg/m <sup>3</sup> ]	Ethylbenzol PA [mg/m <sup>3</sup> ]	Xylol AM [mg/m <sup>3</sup> ]	Xylol PA [mg/m <sup>3</sup> ]
H1	2,2	0	4,2	/	0,7	/	6,0	
H2	<b>5,3</b>	0	5,0	7,0	0	1,9	2,7	5,5
H3	<b>5,0</b>	<b>4,2</b>	6,0	8,0	0,9	1,9	2,7	5,7
H4	0	/	0	/	0	/	0	
H5	0	0	1,7	0	0	0	0	0
H6	<b>4,4</b>	0	6,3	3,5	0,6	0	3,2	1,3
H7	<b>16,6</b>	<b>15,3</b>	8,9	8,4	2,5	2,5	8,2	10,2
H8	1,6	1,6	1,5	5,0	0	0,7	0,7	2,1
T1	1,75	0	3,3	/	0,7	/	6,0	
T2	<b>3,5</b>	0	7,4	/	2,6	/	9,0	
T3	2,5	0	4,6	0	0	0	2,2	0
T4	1,3	1,2	2,3	2,3	0	0	0	1,1
T5	0	0	0,8	1,7	0	0	0	0,1
T6	0	0	1,7	2,6	0	0,8	1,6	3,2
T7	<b>7,4</b>	2,9	6,3	3,4	0,6	0	0,1	1,3
T8	<b>5,2</b>	0	4,9	0	0	0	1,3	0
T9	<b>3,7</b>	0	4,2	0,7	0,6	0	3,82	0,6
T10	/	/	/	/	/	/	/	/
T11	<b>3,5</b>	1,3	1,3	0	0,6	0	1,2	0
T12	2,9	0	0	3,6	/	0,7	/	3,3
T13	<b>16,2</b>	<b>11,9</b>	11,3	15,8	1,1	1,5	7,0	8,9
T14	<b>112,7</b>	<b>114,7</b>	103,3	99,3	10,8	10,0	54,1	51,5

(T = Tankreiniger; H = Helfer; AM = am Mann; PA = Pause asserviert; /= keine Messung; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

Die in den Pausenzeiten entfernten Passivsammler ergaben bei vier Probanden eine Überschreitung der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte für Benzol. Während der ersten Messung/Tankreinigung waren diese zusätzlichen Passivsammler noch nicht verwendet worden, da wir erst vor Ort auf den hohen Nikotinkonsum der Probanden während der Pausenzeiten im Aufenthaltsraum aufmerksam wurden. Der Proband H4 (Helfer) nahm nicht an den Pausen teil bzw. arbeitete zeitunabhängig von der eigentlichen Reinigung auf dem Tankfeld und rauchte nicht, so dass er nur einen Passivsammler erhielt, der Proband T12 (Tankreiniger) verlor den zweiten Passivsammler.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen eine Gegenüberstellung der Messwerte der Aktivsammlung und der Passivsammler (AM = am Mann verbleibender Passivsammler) für Benzol getrennt für Tankreiniger und Tankreinigerhelfer. Es bestand zwischen den Messwerten der personenbezogenen Aktiv- und Passivsammlung keine engere Korrelation.

Tabelle 4: Benzolkonzentrationen des personenbezogenen Ambient air monitoring- Aktivsammler/Passivsammler Tankreiniger

Probanden	Benzolkonzentrationen gemessen mit Aktivsammlern [mg/m <sup>3</sup> ]	Benzolkonzentration gemessen mit Passivsammlern „am Mann“ [mg/m <sup>3</sup> ]
T1	/	1,75
T2	/	<b>3,5</b>
T3	<b>3,6</b>	2,5
T4	<b>92,2</b>	1,3
T5	<b>161,1</b>	0
T6	<b>5,8</b>	0
T7	/	<b>7,4</b>
T8	/	<b>5,2</b>
T9	/	<b>3,7</b>
T10	/	0
T11	/	<b>3,5</b>
T12	/	2,9
T13	/	<b>16,2</b>
T14	/	<b>112,7</b>

(T = Tankreiniger; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt; / = keine Messung)

Tabelle 5: Benzolkonzentrationen des personenbezogenen Ambient air monitoring - Aktivsammler/Passivsammler der Helfer

Probanden	Benzolkonzentration gemessen mit Aktivsammlern [mg/m <sup>3</sup> ]	Benzolkonzentration gemessen mit Passivsammlern „am Mann“ [mg/m <sup>3</sup> ]
H1	1,7	2,2
H2	<b>29,2</b>	<b>5,3</b>
H3	<b>10,1</b>	<b>5,0</b>
H4	<b>92,9</b>	0
H5	2,0	0
H6	/	<b>4,4</b>
H7	/	<b>16,6</b>
H8	/	1,6

(H = Helfer; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt; / = keine Messung)

### 4.3 Biomonitoring

Im Rahmen des Biomonitorings wurden bei 22 Probanden vor und nach einer Arbeitsschicht Toluol, Xylole, Ethylbenzol und Styrol im Vollblut bestimmt. Die Konzentrationen der untersuchten Parameter lagen bei allen Probanden unterhalb der apparativ bedingten Nachweisgrenze von 0,1 mg/l.

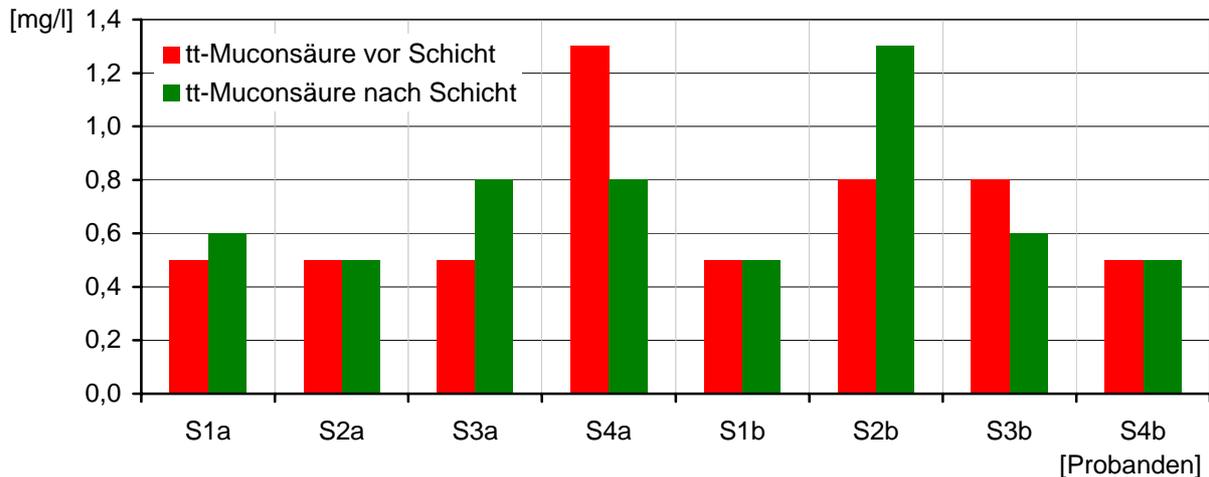
Zur Prüfung einer möglichen Benzolbelastung bestimmten wir bei allen 26 Probanden die Konzentration des Benzolmetaboliten tt-Muconsäure im Urin.

Zunächst wurde, während der manuellen Phase der Tankreinigung, die tt-MA aus Spontanurin vor und nach der ersten Arbeitsschicht nach der Tanköffnung bestimmt. Die Ergebnisse zeigten bei einigen Probanden bereits vor Beginn der ersten Arbeitsschicht deutlich erhöhte Werte im Vergleich zur Normalbevölkerung. Andere wiesen im Vor- zu Nach-Schichtvergleich einen auffällig hohen Anstieg der tt-MA im Urin auf. Diese Ergebnisse veranlassten uns zu Messungen auch während der Spülphase.

#### 4.3.1 Bestimmung von tt-Muconsäure während der Spülphase

Während der Spülphase einer Tankreinigung untersuchten wir bei 4 Probanden, ebenfalls vor und nach einer Arbeitsschicht, über jeweils zwei Tage die Konzentration von tt-MA im Urin. Dabei wurden die Teilnehmer mit S1a bis S4a für den ersten Untersuchungstag und mit S1b bis S4b für den zweiten Untersuchungstag bezeichnet.

Die Ergebnisse der Messungen zeigten bei einem Probanden am ersten Tag der Messung einen erhöhten Wert vor Beginn der Arbeitsschicht, ein zweiter Proband wies am zweiten Tag der Untersuchung nach der Schicht eine erhöhte Konzentration von tt-MA im Urin auf. Alle anderen Werte waren im Vergleich zu den Normalwerten (nicht exponierte Bevölkerung) nicht erhöht (siehe Abb.6).



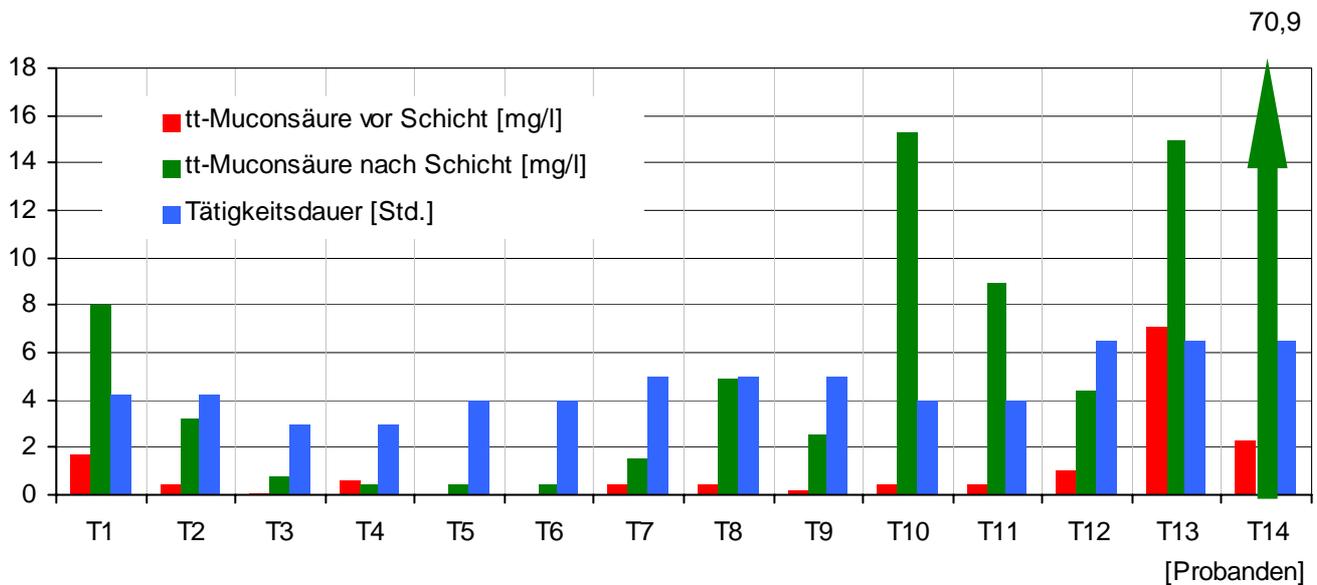
(S = Spülphase; 1-4 = Probandennummer; a = 1. Tag der Spülphase; b = 2. Tag der Spülphase)

Abbildung 6: tt-MA-Urin-Konzentrationen während der Spülphase

Die Tätigkeit erfolgte ohne besondere Schutzmaßnahmen zum Umgang mit Gefahrstoffen. Die Probanden trugen Schutzhelme und Sicherheitsschuhe wie auf den Raffineriegeländen grundsätzlich vorgeschrieben. Bei dieser Art der Tätigkeit erfolgt keine bzw. nur eine geringe Hautverschmutzung, üblicherweise nicht mit benzolhaltigem Material. Es befinden sich im Mittel zwei Beschäftigte direkt im Bereich der Tanköffnungen, weitere sind mit Einweisung des Kranführers und Zuarbeiten beschäftigt und haben ebenfalls keinen Kontakt zum Tankinhalt.

#### 4.3.2 Bestimmung von tt-Muconsäure während der manuellen Tankreinigung

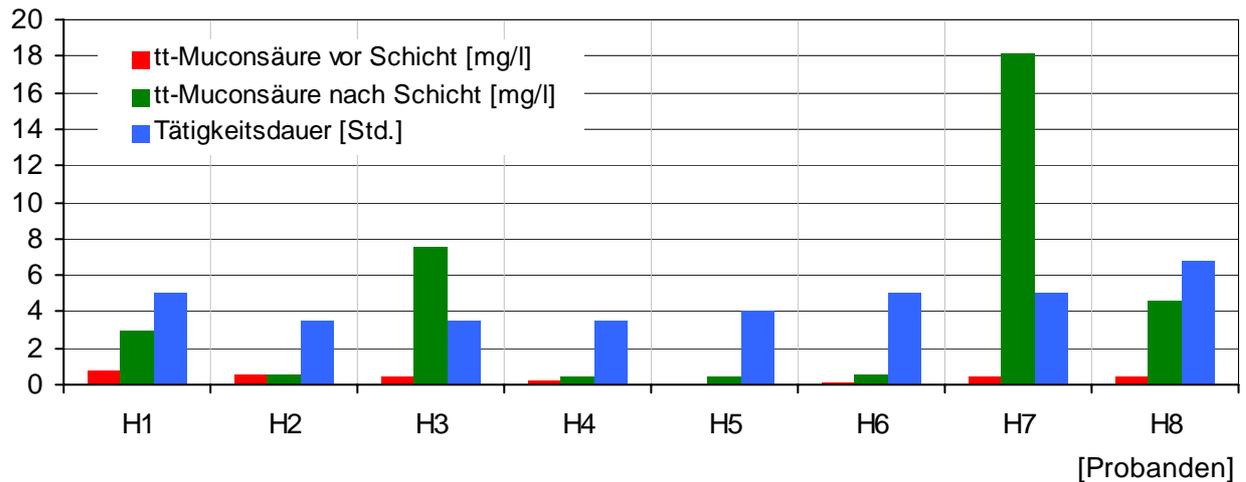
Zur Prüfung einer Belastung durch Benzol wurde vor und nach einer Arbeitsschicht die Konzentration der tt-MA im Urin analysiert. Bei zwei Probanden wurden bereits vor Beginn der Arbeitsschicht erhöhte Werte der tt-Muconsäure von über 1mg/l Urin (obere Normgrenze der nicht exponierten Bevölkerung) festgestellt.



(T = Tankreiniger; 1-14 = Probandennummern)

Abbildung 7: tt-MA-Urin-Konzentrationen Tankreiniger im Vergleich zur Tätigkeitsdauer

Nach der Schicht wiesen 13 Probanden (64 %) einen Anstieg der tt-MA im Urin auf. Im Vor- zu Nach-Schicht-Vergleich war im Mittel ein Anstieg von 0,68 auf 5,54 mg/l nachweisbar. Dieser Anstieg war signifikant, wobei ein Extremwert von 70,9 mg/l nicht berücksichtigt wurde. Abb. 7 zeigt eine Übersicht der Werte für tt-MA im Vor- zu Nach-Schicht-Vergleich für die Tankreiniger, d. h. für die Probanden mit Tätigkeit im Tank, Abbildung 8 stellt das Gleiche für die Helfer mit Tätigkeit „vor“ dem Tank dar (T = Tankreiniger, H = Helfer). Zum Vergleich ist jeweils die Tätigkeitsdauer der Probanden mit aufgeführt.



(H = Helfer; 1-8 = Probandennummern)

Abbildung 8: tt-MA-Urin-Konzentrationen Helfer im Vergleich zur Tätigkeitsdauer

#### 4.4 Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Ambient air- und Biomonitoring

Wir setzten die mittels der Aktivsammler im Atembereich der Probanden bestimmten Benzolwerte mit der tt-MA-Konzentration im Spontanurin nach Beendigung der Arbeitsschicht in Beziehung. Dabei fiel auf, dass eine hohe Benzolkonzentration der Luftmessungen nicht immer mit einer Überschreitung der Grenzwerte für tt-MA verbunden war. Tabelle 6 zeigt die Benzolkonzentration der Aktivsammler im Verhältnis zur Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe und zu den Werten für tt-MA im Urin nach Beendigung der Arbeitsschicht. Tabelle 7 und 8 geben eine Übersicht der Ergebnisse der Passivsammler, bezugnehmend auf die Konzentration der tt-MA.

Tabelle 6: Gesamt-KW- und Benzolbelastung (Aktivsammler, personenbezogene Messung) im Vergleich zum Anstieg der tt-MA-Urin-Konzentration während der ersten Arbeitsschicht

Probanden	Ges.-KW/n-Oktan [mg/m <sup>3</sup> ]	Benzol [mg/m <sup>3</sup> ]	tt-MA vor Schicht [mg/l]	tt-MA nach Schicht [mg/l]	Anstiegsdifferenz tt-MA
H1	37	1,7	0,8	<b>3,0</b>	3
H2	609	<b>29,2</b>	0,6	0,6	0,6
H3	526	<b>10,1</b>	0,4	<b>7,5</b>	7,5
H4	115	<b>92,9</b>	0,2	0,5	0,4
H5	109,6	2	-	0,5	0,5
T3	1656	<b>3,6</b>	0,1	0,8	0,8
T4	5086	<b>92,2</b>	0,6	0,4	0,4
T5	3213	<b>161,2</b>	-	0,5	0,4
T6	1959	<b>5,8</b>	-	0,5	0,4

(T = Tankreiniger; H = Helfer; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

Tabelle 7: Benzolkonzentrationen aus Passivsammlern der Helfer (Messung personenbezogen) im Vergleich zur tt-MA-Urin-Konzentration vor und am Ende der ersten Arbeitsschicht

Probanden	Benzolkonzentration Passivsammler [mg/m <sup>3</sup> ]	tt-MA vor Schicht [mg/l]	tt-MA nach Schicht [mg/l]
H1	2,2	0,8	3,0
H2	<b>5,3</b>	0,6	0,6
H3	<b>5,0</b>	0,4	<b>7,5</b>
H4	0	0,2	0,5
H5	0	-	0,5
H6	<b>4,4</b>	0,1	0,5
H7	<b>16,6</b>	0,5	<b>18,1</b>
H8	1,6	0,5	<b>4,6</b>

(H = Helfer; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

Tabelle 8: Benzolkonzentration aus Passivsammlern der Tankreiniger, (Messung personenbezogen) in Bezug zur tt-MA-Urin-Konzentration vor und am Ende der ersten Arbeitsschicht

Probanden	Benzolkonzentration Passivsammler [mg/m <sup>3</sup> ]	tt-MA vor Schicht [mg/l]	tt-MA nach Schicht [mg/l]
T1	1,75	1,7	0,8
T2	<b>3,5</b>	0,1	3,2
T3	2,5	0,1	0,8
T4	1,3	0,6	0,4
T5	0	-	0,5
T6	0	-	0,5
T7	<b>7,4</b>	0,5	<b>1,5</b>
T8	<b>5,2</b>	0,4	<b>4,9</b>
T9	<b>3,7</b>	0,2	<b>2,5</b>
T10	0	0,5	<b>15,3</b>
T11	<b>3,5</b>	0,5	<b>9,0</b>
T12	2,9	1,0	<b>4,4</b>
T13	<b>16,2</b>	<b>7,1</b>	<b>15,0</b>
T14	<b>112,7</b>	<b>2,3</b>	<b>70,9</b>

(T = Tankreiniger; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

Beim Vergleich der tt-MA-Werte mit den aktuellen Expositionsäquivalent-Werten für Benzol fällt auf, dass, gemäß der aktuellen EKA-Werte-Tabelle (Tabelle 9, Angerer et al. 2003), die tt-MA-Messwerte nur zum Teil durch die gemessenen Luftkonzentrationen zu erklären waren.

Tabelle 9: Expositionsäquivalent für kanzerogene Arbeitsstoffe (Benzol)

Benzol		Benzol Vollblut	tt-MA Urin
ml/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	µg/l	mg/l
0,3	1	0,9	/
0,6	2	2,4	<b>1,6</b>
0,9	3	4,4	/
1	3,3	5	2
2	6,5	14	3
4	13	38	5
6	19,5	/	7

( / = keine Messung; Obere Normgrenze tt-MA: 1,0 mg/l)

Unsere Messungen ergaben, dass die Tankreiniger insgesamt einer höheren Benzolbelastung ausgesetzt sind als die Helfer. Die Ergebnisse der Bestimmungen für Benzol aus ORSA-Passivsammlern sowie aus den Aktivsammlungen setzten wir in Beziehung mit den Messdaten der tt-MA im Urin vor bzw. nach der Schicht, der Anstiegendifferenz der tt-MA und dem Nikotinkonsum der Probanden. Bei sieben Tankreinigern zeigten sich bei einer Überschreitung des für Tankreinigungsarbeiten bis 12/2004 geltenden TRK-Wertes von 3,3 mg/m<sup>3</sup> gleichzeitig eine signifikante Erhöhung der tt-MA nach der Schicht. Diese Übereinstimmung konnten wir ebenfalls bei zwei der Helfer feststellen. Statistische Tests nach Kendall's bzw. Spearman's rho ergaben eine signifikante positive Korrelation (0,5-Level) zwischen den Konzentrationen der tt-MA im Spontanurin und den Luftanalysen der Passivsammler.

#### 4.5 Verwendung der Persönlichen Schutzausrüstung der Probanden

Die Probanden benutzten ausnahmslos die vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung (PSA). Bei deren Gebrauch fiel auf, dass besonders beim An- und Auskleiden in den Arbeitspausen regelmäßig großflächige Hautbenetzungen durch die stark verschmutzte und durch Rohölbestandteile kontaminierte Schutzkleidung entstanden. Der An- und Auskleidevorgang findet in unmittelbarer Nähe zum Mannloch und den damit verbundenen Absaugvorrichtungen für den auszutragenden Gatsch statt.

Abbildung 9 zeigt den Wiedereinstieg in den Tank nach einer der vorgeschriebenen Pausen. Am Mannloch befindet sich ein Tankreiniger im Chemieschutzanzug, im Begriff, den Atemschutz zur Tankbegehung anzulegen. Der Schutzanzug ist bereits durch die vorangegangenen Arbeiten stark verschmutzt. Beim Anlegen der PSA und dem Einstieg ist ihm ein Helfer in

herkömmlicher Arbeitskleidung behilflich, ohne zusätzliche PSA zur Expositionsprophylaxe gegenüber Lösemitteln



Abbildung 9: Wiedereinstieg in den Tank

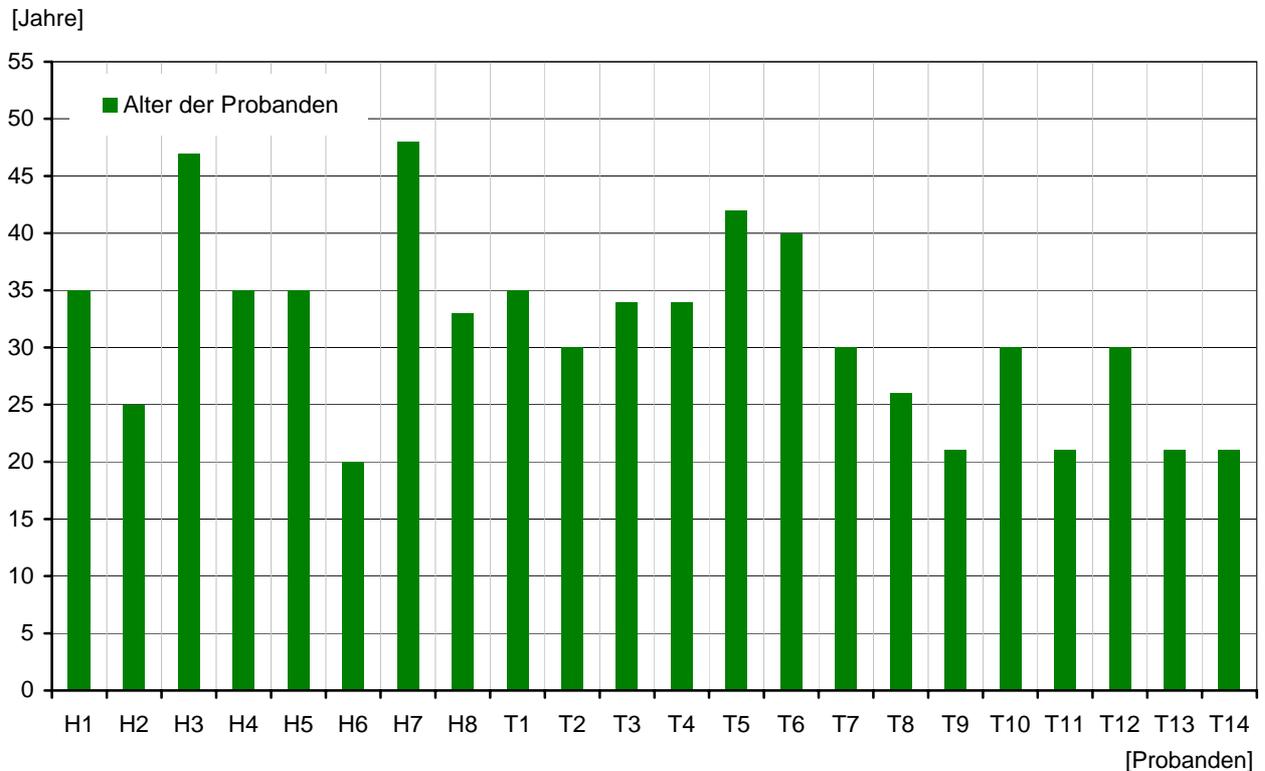
#### 4.5.1 Anamnese

Im Rahmen der Anamnese gab keiner der Probanden aktuelle körperliche Beschwerden an. Die Mehrheit der Untersuchten war ebenfalls zufrieden im Hinblick auf die sonstige eigene Gesundheit und das Befinden. 54,5 % der Probanden wiesen in der Eigenanamnese kleinere Operationen wie eine Appendektomie auf, bei einem Untersuchten war in der Vorgeschichte eine Tuberkulose zu verzeichnen. Ein anderer gab eine Nierenplastik im Kindesalter an. Bei einem Teilnehmer, der eine Magenteilresektion bei chronischem Ulcus ventrikuli angab, fiel zusätzlich ein erhöhter Alkoholkonsum auf. Bei einem Probanden zeigte die Anamnese stattgehabte Operationen im HNO-Bereich infolge chronischer Sinusitis und sinubronchialelem Syndrom.

Von 22 körperlich untersuchten Personen hatten 11 anamnestisch regelmäßig Husten, davon gaben sechs Befragte gleichzeitig Auswurf an. Diese Beschwerden korrelierten eng mit dem jeweiligen individuellen Zigarettenkonsum.

#### 4.5.2 Biometrische Daten der Probanden

Die Probanden waren zu den Messzeitpunkten zwischen 20 und 48 Jahre alt (Mittelwert 31,5 Jahre) und ausschließlich männlichen Geschlechts (Abb. 10).



(T = Tankreiniger; H = Helfer)

Abbildung 10: Alter der Probanden

77 % der Untersuchten wiesen ein Gewicht zwischen 60 und 80 kg auf, 22,75 % der Probanden zeigten ein Gewicht von über 80 kg. Abbildung 11 zeigt die Gewichtsverteilung. Ein Proband, der zweimal an der Studie teilnahm, war ehemaliger Leistungssportler und verfügte im Aspekt über eine deutlich vermehrte Muskelmasse, die sich nach der Berechnung des BMI als Adipositas darstellt. Alle übrigen Teilnehmer waren von eher athletischer Körperform.

- Normalgewicht = BMI 20 - 25
- Übergewicht = BMI 25 - 30
- Fettsucht = BMI > 30

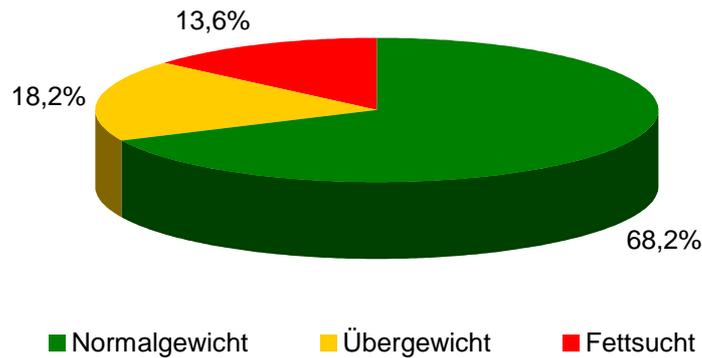


Abbildung 11: Relative Gewichtsverteilung der Probanden.

#### 4.5.3 Berufsalter

Die Dauer der Beschäftigung als Tankreiniger betrug zwischen 0,5 und 12 Jahre. Es besteht bei der Tätigkeit des Tankreinigers, bis auf wenige Stammarbeiter, eine hohe Fluktuation, die sich in der geringen Tätigkeitsverweildauer bei der Mehrheit der Probanden widerspiegelt.

Weit über 50 % der Teilnehmer waren weniger als zwei Jahre als Tankreiniger beschäftigt, etwa 20 % waren zwei bis vier Jahre beschäftigt. Nur ca. ein Viertel der Probanden arbeitete mehr als vier Jahre in diesem Tätigkeitsbereich (s. Abb. 11). Des Weiteren gaben viele Befragte an, diese Arbeit nicht länger als zwei Jahre ausüben zu wollen.

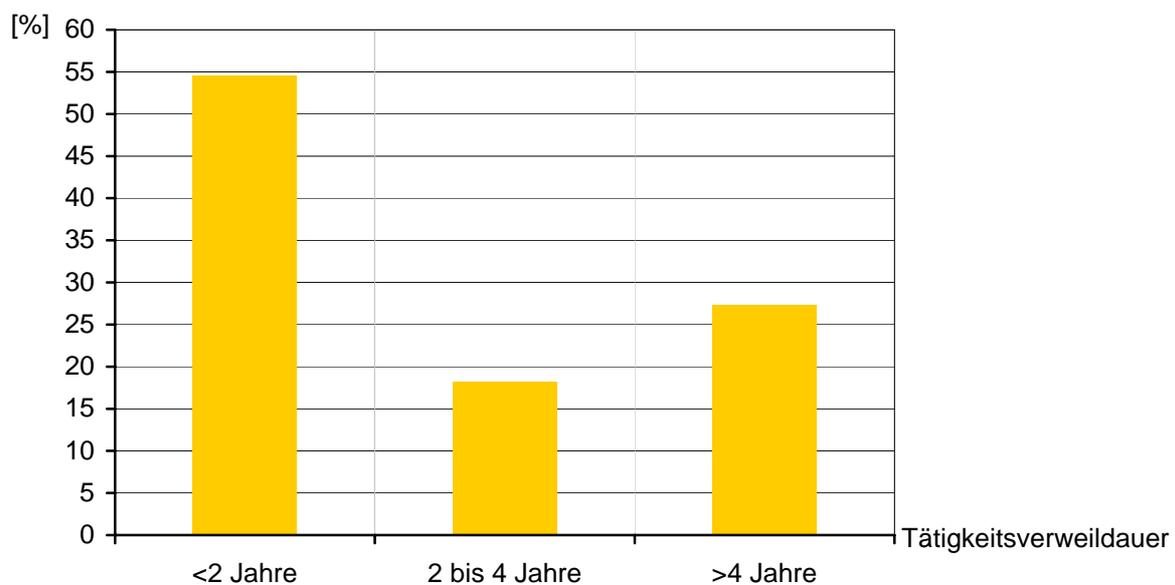


Abbildung 12: Tätigkeitsverweildauer der Probanden in Jahren

#### 4.5.4 Alkohol- und Nikotinkonsum

In der Befragung gaben 18 % der Probanden an, niemals Alkohol zu konsumieren, 36,3 % gaben einen gelegentlichen Konsum an, 22,7 % der Befragten berichteten über einen regelmäßigen Alkoholkonsum und ebenfalls 22,7 % gaben an, täglich Alkohol zu trinken (s. Abb. 13).

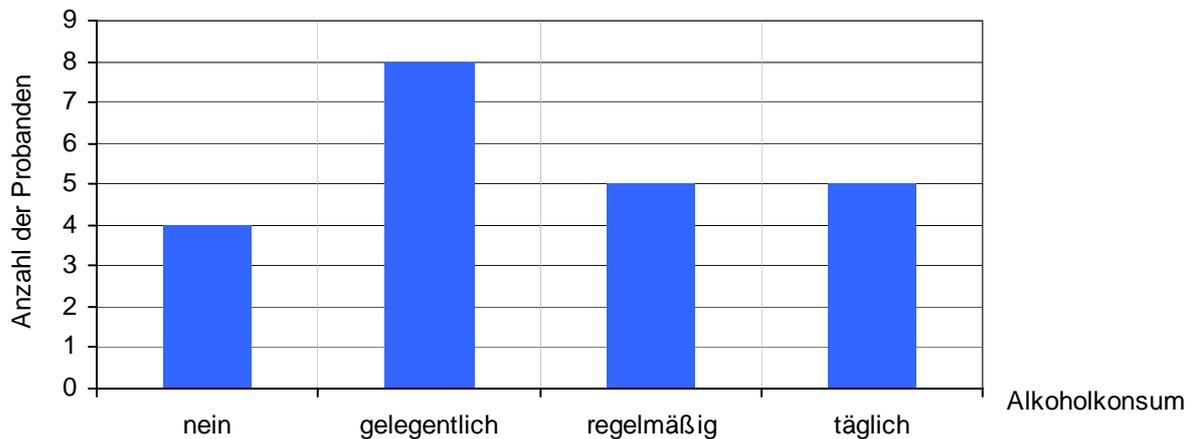


Abbildung 13: Häufigkeit des Alkoholkonsums der Probanden

Die Hälfte (50 %) der Befragten gaben in der Anamnese an, mehr als 20 Zigaretten pro Tag zu rauchen, 36 % weniger als 20 Zigaretten, 14 % der Probanden waren Nichtraucher (s. Abb. 13). Der Zigarettenkonsum während der Arbeitszeit erfolgte ausschließlich in den Pausenzeiten zwischen den Einsatzzeiten.

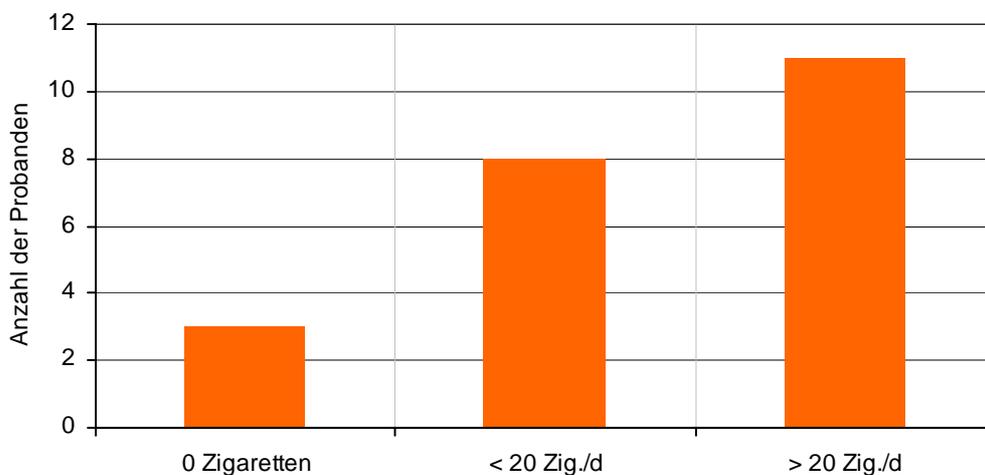


Abbildung 14: Zigarettenkonsum der Probanden pro Tag

Die Dokumentation des Nikotinkonsums erfolgte auch, um falsch positive Messergebnisse durch die nachgewiesene Benzolbelastung durch Zigarettenrauch auszuschließen (Angerer et al. 1993).

Aus den Ergebnissen unserer Analysen ergab sich kein Zusammenhang zwischen dem Nikotinkonsum, den unterschiedlichen Messwerten zwischen den in der Pause asservierten Passivsammlern und den am Mann verbliebenen sowie der inneren Belastung in Form der Messwerte der tt-MA. Es zeigte sich keinerlei Korrelation bezüglich der Menge des dokumentierten Nikotinkonsums und der absoluten Höhe der Benzolwerte bzw. dem Anstieg der tt-MA im Urin. Tabelle 10 zeigt die Benzolbelastung der Probanden aus der Passivsammlung, unterschieden in am Mann verbleibende (AM), in der Pause asservierte (PA) Passivsammler und die Anstiegendifferenz der tt-MA im Vergleich mit der Anzahl der pro Tag konsumierten Zigaretten für die Tankreiniger bzw. Helfer.

Tabelle 10: Benzolbelastung aus personenbezogener Passivsammlung im Vergleich zu dem Anstieg der tt-MA-Urin-Konzentration und dem Nikotinkonsum der Tankreiniger

Probanden	Benzol AM [mg/m <sup>3</sup> ]	Benzol PA [mg/m <sup>3</sup> ]	Anstieg der tt-MA-Konzentration im Urin [mg/l]	Zigaretten/Tag
T1	1,75	0	6,3	40
T2	<b>3,5</b>	0	3,1	40
T3	2,5	0	0,7	40
T4	1,3	1,2	0,0	40
T5	0	0	0,5	30
T6	0	0	0,5	20
T7	<b>7,4</b>	2,9	1,0	20
T8	<b>5,2</b>	0	4,5	60
T9	<b>3,7</b>	0	2,3	20
T10	/	/	14,8	30
T11	<b>3,5</b>	1,3	8,5	15
T12	2,9	0	3,4	30
T13	<b>16,2</b>	<b>11,9</b>	7,9	15
T14	<b>112,7</b>	<b>114,7</b>	68,6	15

(T = Tankreiniger; / = keine Messung; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

Tabelle 11: Benzolbelastung aus personenbezogener Passivsammlung im Vergleich zu dem Anstieg der tt-MA-Urin-Konzentration und dem Nikotinkonsum der Helfer

Probanden	Benzol AM [mg/m <sup>3</sup> ]	Benzol PA [mg/m <sup>3</sup> ]	Anstieg der tt-MA-Konzentration im Urin [mg/l]	Zigaretten/Tag
H1	2,2	0	2,2	0
H2	<b>5,3</b>	0	0,0	20
H3	<b>5,0</b>	<b>4,2</b>	7,1	30
H4	0	/	0,3	0
H5	0	0	0,5	20
H6	<b>4,4</b>	0	0,4	10
H7	<b>16,6</b>	<b>15,3</b>	17,6	30
H8	1,6	1,6	4,1	0

H = Helfer; / = keine Messung; Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte sind fett gedruckt)

#### 4.5.5 Körperliche Untersuchung

Im Rahmen unserer klinisch-körperlichen Untersuchungen zeigte sich in 20 Fällen ein unauffälliger pulmonaler Status. In einem Fall ließ sich ein abgeschwächtes Atemgeräusch auskultieren bei unauffälliger Perkussion, ein weiterer Proband wies auskultatorisch einen geringgradigen Stridor auf. Die Auskultation der Herztöne bzw. die Palpation des Radialispulses und die Pulswerte ergaben unauffällige Befunde sowohl vor als auch nach der Arbeitsschicht, lediglich bei einem Probanden war ein Systolikum zu hören. Bei vier Probanden war eine Vergrößerung der Leber tastbar, sonst bestanden keine abdominalen Auffälligkeiten. Alle Probanden verfügten über eine freie Beweglichkeit der Extremitäten. Es wurden auch keine pathologischen Befunde bei der orientierenden neurologischen Untersuchung erhoben.

#### 4.6 Blutuntersuchungen

Die Ergebnisse der Blutbildbestimmungen ergaben folgende Auffälligkeiten: bei zwei Probanden bestand eine geringgradige Leukopenie, bei zwei weiteren eine ebenfalls geringgradige Leukozytose. Zweimal wurde ein vergrößertes mittleres korpuskuläres Volumen (MCV) der Erythrozyten bestimmt. Im Differenzialblutbild ließ sich in einem Fall eine Monozytose feststellen. In der Untersuchung des Blutserums waren in vier der untersuchten Proben die Werte der GGT mit Werten bis zu 584 U/l deutlich erhöht. Das Serumkreatinin zeigte bei den Probanden mit Tätigkeit im Tankinneren einen signifikanten Anstieg über die Schicht bis auf 1,22 mg/dl.

## 4.7 Apparative Untersuchungen

### 4.7.1 Blutdruck

Die Blutdruckmessungen vor der Schicht im Stehen und im Sitzen ergaben bei fünf der Untersuchten erhöhte systolische Werte  $> 140$  mmHg, weitere fünf Probanden wiesen erhöhte diastolische Werte  $> 90$  mmHg auf. Nicht immer war ein erhöhter systolischer Wert mit einem erhöhten diastolischen Wert verbunden. 15 Probanden lagen mit beiden Werten im Normbereich. Die Blutdruckmessungen nach der Schicht, ebenfalls im Stehen und im Sitzen, ergaben bei sechs Probanden eine Erhöhung des systolischen Wertes  $> 140$  mmHg, acht Probanden zeigten eine Erhöhung des diastolischen Wertes  $> 90$  mmHg. 12 Probanden wiesen Werte im Normbereich auf.

### 4.7.2 Ruhe-EKG/Steh-EKG

Bei jedem Teilnehmer wurden vor und nach der Schicht ein Ruhe- sowie ein Steh-EKG abgeleitet. Die Auswertung der Aufzeichnungen ergab Auffälligkeiten bei zwei der Untersuchten. Ein Proband wies vor und nach der Schicht eine atemabhängige Sinusarrhythmie auf. Ein weiterer zeigte in den Brustwandableitungen Hinweise auf einen Rechtsschenkelblock sowie einen älteren Myokardinfarkt, subjektive Beschwerden wurden auch nach wiederholten Befragungen nicht angegeben, trotzdem wurde die Konsultation eines Arztes mehrfach empfohlen. Im Zusammenhang mit der arbeitsbedingten, körperlichen Belastung gab kein Proband Beschwerden an.

### 4.7.3 Lungenfunktionsprüfung

Nach dem Vergleich mit den in der Arbeitsmedizin gültigen Lungenfunktions-Referenzwerten der Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl (EGKS) von 1973, ergaben sich bei zwei Probanden geringgradig erniedrigte Werte der VC und der FEV<sub>1</sub>. Beide zeigten in der auskultatorischen Untersuchung typische Symptome einer akuten Infektion der oberen Atemwege mit Beteiligung des bronchialen Systems in Form von feuchten Rasselgeräuschen und geringgradigem Stridor. In der Befragung gaben beide Probanden Hinweise auf ein sinubronchiales Syndrom an.

#### 4.8 Psychologisch-Neurologischer Fragebogen

Der Fragebogen wurde von allen Probanden vollständig bearbeitet.

Die Einzel-Items betreffend zeigten 9 von 22 Probanden wenig Beschwerden, 6 Probanden gaben eine durchschnittliche Beschwerdenanzahl (Perzentilrang 1) und 5 Teilnehmer eine überdurchschnittliche Beschwerdenanzahl (Perzentilrang 2) an. Bei zwei der Untersuchten konnte eine erhöhte Beschwerdenanzahl nachgewiesen werden, nämlich einmal in der Dimension A (Antrieb) und einmal in der Dimension SP (spezifische Symptome), dies entsprach jedoch noch immer nur einem Perzentilrang 3. Kein Proband beklagte Beschwerden im Sinne einer deutlich erhöhten Beschwerdenanzahl bzw. Perzentilrang 4.

In der Bewertung der Summendimensionen PN + N waren 18 von 22 Probanden unauffällig, zwei wiesen eine durchschnittliche und zwei weitere Teilnehmer eine überdurchschnittliche Anzahl an Beschwerden auf. Die Auswertung der Summe A + E + K ergab bei 20 Befragten ein unauffälliges Beschwerdebild, ein Proband hatte eine durchschnittliche Zahl an Beschwerden, ein weiterer zeigte eine überdurchschnittliche Beschwerdenanzahl in dieser Summendimension. In der Dimension der Gesamtsumme ergab sich für 18 von 22 Probanden eine unauffällige Beschwerdenanzahl, lediglich 4 Probanden zeigten eine durchschnittliche Beschwerdenanzahl. Wir konnten insgesamt kein verstärktes Auftreten psychologischer oder neurologischer Symptome nachweisen. Dieses Ergebnis steht in enger Korrelation zu dem subjektiven Gesundheitsempfinden der Studienteilnehmer, die sich in der deutlichen Mehrheit als gesund und körperlich vollständig einsatzfähig beschrieben. Auffällig blieben lediglich die beiden Perzentilränge 3 in den Einzel-Items bei je einem Probanden, die sich selbst jedoch auch als völlig gesund erlebten. Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die Einzelkomponenten (PN, N, A, E, K, SP) und die Summendimensionen (PNN und AEK) des Fragebogens. (T = Tankreiniger; H = Helfer; die Ziffern geben die Perzentilränge an, wobei die Ziffern 0 bzw. 1 als unauffällig/wenig Beschwerden gewertet werden. Die erhöhten Perzentilränge sind fett markiert.

Tabelle 11: Ergebnisse PNF - Summenperzentilränge

Probanden	PN	N	A	E	K	SP	PNN	AEK	$\Sigma\Sigma$
T1	0	0	1	0	1	1	0	0	0
T2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T3	0	0	0	0	0	1	1	0	0
T4	0	0	1	<b>2</b>	1	<b>2</b>	0	<b>2</b>	1
T5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T8	0	0	0	0	0	<b>3</b>	0	0	0
T9	0	1	1	0	0	0	0	0	0
T10	0	0	1	0	0	0	0	0	0
T11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T13	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T14	0	0	1	0	0	1	0	0	0
H1	1	0	0	0	0	0	1	0	0
H2	0	0	0	0	0	<b>2</b>	0	0	0
H3	0	0	<b>3</b>	0	0	0	0	0	0
H4	1	1	<b>2</b>	0	0	0	<b>2</b>	1	1
H5	0	0	0	0	0	1	1	0	0
H6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H7	0	0	0	1	1	<b>2</b>	0	0	1
H8	<b>3</b>	1	0	1	0	0	<b>2</b>	0	1

(T = Tankreiniger; H = Helfer; Dimensionen des PNF: PN = Psycho- und neurovegetative Labilität, N = neurologische Symptome, A = Antrieb, E = Erregbarkeit, K = Konzentrations- und Gedächtnisstörungen, SP = spezifische Symptome)

## 5 Diskussion

Nach der Gefahrstoffverordnung Anhang IV Nr. 4 ist die Herstellung und Verwendung von Benzol aufgrund seiner kanzerogenen Eigenschaften verboten. Es existieren jedoch noch immer eine Reihe von Tätigkeiten, bei denen relevante Gefahrstoffbelastungen entstehen. Ein solches Kollektiv stellen die von uns untersuchten Tankreiniger dar, deren Belastungs- und Beanspruchungsprofil von uns untersucht wurde. Dabei konnten wir, trotz der Einhaltung vorgeschriebener Schutzkonzepte, deutliche Schadstoffbelastungen sowohl im Ambient air monitoring als auch im Biomonitoring feststellen.

### 5.1 Benzolbelastung - Ambient air und biologisches Monitoring

Müller et al. untersuchten bei 15 Kokereiarbeitern mittels Personal Air Samplings die Benzolbelastung aus der Luft sowie die innere Belastung nach Schichtende (Müller et al. 1995). Bestimmt wurden die Benzolkonzentration im Blut, die tt-Muconsäure und die S-Phenylmercaptursäure im Harn. Es konnte keine Korrelation bezüglich der Benzolkonzentration der Luft und der Ausscheidung von S-Phenylmercaptursäure nachgewiesen werden. Auch eine Beziehung zwischen der tt-Muconsäureausscheidung und der Benzolbelastung wurde nicht gefunden. Müller und seine Mitarbeiter maßen im Mittel 5 mg/l tt-MA, die nach geltender EKA-Tabelle einer Benzolbelastung von > 3 ppm der Luft entsprechen.

Angerer et. al untersuchten in zeitlichen Abständen Mitarbeiter der Mineralölindustrie auf deren berufliche Benzolbelastung (Angerer et al. 1993). In dieser Studie zeigte sich die tt-MA als geeigneterer Parameter zur Detektion einer Belastung mit Benzol als beispielsweise der Benzolmetabolit Phenol, der noch bis zum Jahr 1992 zur Einschätzung der äußeren Benzolbelastung empfohlen wurde (Henschler 1992). Phenol repräsentiert etwa 50 % des resorbierten Benzols (Yardley-Jones et al. 1991). Einige Autoren beschreiben die tt-MA als nicht geeigneten Parameter zur Prüfung einer niedrigen Benzolbelastung, da Benzol nicht ausschließlich zu tt-MA metabolisiert werde (Scherer et al. 1998, Pezzagno et al. 1999).

Da in unserer Studie eine hohe Benzolbelastung zu erwarten war entschieden wir uns, bei relativ einfacher Handhabung und nachgewiesener Eignung zur Überprüfung einer Benzolbelastung, für die tt-MA als Biomarker. Auch aktuelle Studien belegen den einfachen Nachweis mittels tt-MA im Urin vor und nach einer Arbeitsschicht sowie Auswertung von Passivsammlern (Panev et al. 2002, Yamauchi et al. 2005).

Eine Untersuchung von Tankreinigern über einen Tag erfolgte von Popp und Mitarbeitern (Popp et al. 1999). Es wurden fünf Arbeitnehmer untersucht, in deren Blut Benzol bzw. in

deren Spontanurin die Konzentrationen von tt-MA und S-Phenylmercaptursäure gemessen wurde. Die Bestimmungen erfolgten entsprechend den DFG-Vorschriften (Greim 1999). Dabei zeigten die Benzolwerte im Blut der Probanden mit Atemmasken oder mit Tätigkeiten außerhalb des Tanks keine Erhöhung gegenüber den Normwerten von beruflich nicht Exponierten, ein Anstieg im Verlauf der Schicht fand sich bei Arbeitnehmern ohne Atemmasken. Die von Popp et al. gemessenen tt-MA-Werte lagen ebenfalls im Normbereich beruflich nicht Exponierter. Hier fanden sich lediglich zwei Werte oberhalb der Nachweisgrenze von Arbeitern ohne Atemmasken. Auch Popp konnte keine signifikante Korrelation im Vergleich mit dem Expositionsäquivalent für Benzol belegen. Die Benzolwerte im Blut wiesen auf eine höhere Belastung aus der Luft hin als die gemessenen tt-MA-Werte. Popp et al. beschrieben eine relativ sichere Unterschreitung des bis 12/2004 geltenden TRK-Wertes im Tankinnern bei ausreichender Gasölpülung. Es wurde eine dermale Resorption diskutiert.

Blank et al. vermuteten schon 1985 eine dermale Resorption von Benzol nach einer experimentellen Studie mit menschlichen Hautpräparaten (Blank et al. 1985). Nach ihren Ergebnissen können bei Hautkontakten signifikante Mengen an Benzol in den menschlichen Organismus gelangen. Konsequentermaßen empfahlen Blank et al. eine Vermeidung von Hautkontakt mit benzolhaltigen Stoffen.

In unserer Studie bestimmten wir, ähnlich wie Müller et al., die Benzolbelastung aus der Umgebungsluft, die Benzolkonzentration im Vollblut sowie die tt-MA im Spontanurin der Probanden (Müller et al. 1995). Die Untersuchungen wurden im Vor- zu Nach-Schicht-Vergleich durchgeführt, so dass eine Veränderung der gemessenen Parameter über die Zeit der Arbeitsschicht beurteilt werden konnte. Erweiternd zu der von Popp et al. durchgeführten Studie untersuchten wir insgesamt 22 Probanden im Vor- zu Nach- Schichtvergleich und zu jahreszeitlich verschiedenen Zeitpunkten der Tankreinigungen mit unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, auch wir unterschieden die verschiedenen Tätigkeitsbereiche Tankreiniger und Helfer vor dem Tank sowie zwischen Trägern von Atemmasken und Probanden ohne Atemmasken (Popp 1999). Um eine Benzolbelastung und ggf. falsch positive Werte durch Kumulationseffekte bereits vor der manuellen Tankreinigung auszuschließen, untersuchten wir zusätzlich den Spontanurin einiger Probanden während der Spülphase einer Tankreinigung.

Während unserer Untersuchungen konnten wir in einigen Fällen hohe Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen im Ambient air monitoring sowohl in den Aktivsammlern unter der Kleidung, insbesondere aber auch in den Passivsammlern im Atembereich der Probanden feststellen, die im Gegensatz zu den Ergebnissen von Popp et al. den bis 12/2004 geltenden TRK-Wert für Benzol deutlich überschritten.

1997 untersuchten Göen et al. 26 männliche KFZ-Mechaniker bezüglich der beruflichen Benzolexposition (Göen et al. 1997). Unterschieden wurden verschiedene Tätigkeitsbereiche, vorhandener oder fehlender Kontakt zu Kraftstoff sowie Raucher und Nichtraucher. Göen und seine Mitarbeiter bestimmten die Benzolbelastung mittels ORSA-Passivsammlern, tt-MA sowie S-PMA im Urin vor und nach einer Arbeitsschicht und die Benzolkonzentration im Vollblut. Eine Kontrollgruppe wurde durch 48 Personen ohne berufliche Benzolbelastung gestellt. Die personengebundenen Luftkonzentrationen lagen bei 60 % der Teilnehmer unter der Nachweisgrenze ( $0,4 \text{ mg/m}^3$ ). Die Benzolkonzentrationen im Blut entsprachen nach EKA-Korrelation einer Luftkonzentration von bis zu  $1,0 \text{ mg/m}^3$ . Im Vergleich zur Kontrollgruppe fanden Göen et al. die Benzolkonzentrationen im Blut der KFZ-Mechaniker signifikant erhöht, allerdings bei weitreichenden Überlappungen der Konzentrationsbereiche. Auch war eine Erhöhung der tt-MA im Vor- zu Nach-Schichtvergleich zu erheben. Es konnten jedoch keine Überschreitungen des bis 12/2004 geltenden TRK-Wertes gefunden werden. Göen et al. gelang keine Unterscheidung der Benzolbelastung im Blut der zuvor differenzierten Gruppen. Deutlich war der Unterschied zwischen den Konzentrationen für tt-MA im Urin bei Personen mit direktem Kraftstoffkontakt und ohne Kraftstoffkontakt. Die Autoren diskutierten die geringe Halbwertszeit von Benzol im Vollblut und die damit verbundene schwierige laborchemische Nachweisbarkeit.

In unseren Untersuchungen lagen die Lösemittelkonzentrationen im Vollblut unter der apparativ bedingten Nachweisgrenze von  $0,1 \text{ mg/l}$ . Die räumliche Entfernung vom Institut und die nicht immer einfachen Lagerungs- und Kühlbedingungen der Vollblutproben könnten zu einer Überschreitung der Halbwertszeiten der schnell flüchtigen Substanzen geführt haben. Insbesondere unsere Nachweisgrenze für Benzol liegt jedoch deutlich über dem genannten TRK-Wert, so dass die Analyse-Ergebnisse von Benzol im Vollblut auch nicht für die Diskussion einer möglichen Benzolbelastung herangezogen wurden. Zur Identifizierung einer solchen diene aus diesem Grunde der sehr stabile Benzol-Metabolit tt-MA aus dem Spontanurin.

Im Vergleich zu der Studie von Göen et al. konnten auch wir einen signifikanten Anstieg von tt-MA im Spontanurin über die Arbeitsschicht bei 64 % der Probanden feststellen. Die tt-MA-Konzentrationen im Spontanurin korrelierten in unseren Analysen sehr eng mit der Benzolbelastung in den Luftanalysen. Dies wurde auch von Popp et al. beschrieben, denen bei insgesamt fünf untersuchten Arbeitnehmern eine Zuordnung des tt-MA-Anstiegs zu Trägern und Nichtträgern von Atemmasken gelang (Popp et al. 1994). Wir konnten ebenfalls zeigen, dass Tankreiniger, d. h. die Probanden mit Tätigkeit im Tank, insgesamt höher belastet sind, eine relevante Schadstoffexposition besteht aber auch für die Helfer außerhalb des Tanks. Wir

konnten eine positive Korrelation der gemessenen Luftwerte für Benzol und der tt-MA im Urin nachweisen. Auch andere Autoren beschrieben eine sehr gute Korrelation zwischen tt-Muconsäurespiegel im Urin und Benzolkonzentration in der Atemluft (Angerer et al. 2003, Popp et al. 1994, Rauscher et al. 1994). Allerdings konnten unsere Benzol-Messwerte im Atembereich die absolute Höhe der Belastung im Biomonitoring nicht erklären. Der EKA-Vergleich zeigte, dass die gemessenen Werte der tt-MA zum Teil wesentlich höhere Benzolkonzentrationen der Luft erfordern würden. Dieses Ergebnis spricht für eine zusätzliche Expositionsquelle, die nachfolgend diskutiert wird.

Da zwei Probanden bereits vor Beginn der eigentlichen Tankreinigung erhöhte tt-MA-Spiegel aufwiesen, hatten wir zunächst eine relevante Schadstoffbelastung durch die der Tankreinigung vorangehenden Spülphasen ausgeschlossen. Aus der Tätigkeitsanalyse für die Spülphase ergab sich, dass es in der Regel nicht zu rohölhaltigen Hautverschmutzungen oder nennenswerten inhalativen Belastungen kommt, so dass sich so auch die fehlende Nachweisbarkeit einer Benzolbelastung über die Schicht während der Spülphase erklärt. Möglicherweise resultierten die beiden, bereits vor Beginn der von uns untersuchten Tankreinigung erhöhten tt-MA-Urinspiegel, aus einer vorhergehenden Tankreinigung vor der Anreise der Probanden hier, d. h. die Belastungen wurden „mitgebracht“. Zwar wird als weitere Ursache für erhöhte tt-MA-Konzentrationen von einigen Autoren die Aufnahme von Konservierungsstoffen, insbesondere der Sorbinsäure als Zusatzstoff in Konserven, diskutiert (Ruppert et al. 1997, Panev et al. 2002). Allerdings liegen dann diese „Hintergrundbelastungen“ durch die Nahrung deutlich unter den von uns bestimmten Werten. Zudem konnten Cocco et al. in einer Untersuchung, in der die tt-MA Konzentration im Urin bei Männern und Frauen gemessen wurde, selbst nach einer Zugabe von Sorbinsäure zur Nahrung, keinen solchen Zusammenhang darstellen, insbesondere nicht bei den männlichen Probanden (Cocco et al. 2003).

Die von uns im Rahmen der Tankreinigung gemessenen tt-MA-Werte zeigten keine Abhängigkeit von der Tätigkeitsdauer der einzelnen Probanden. Auch der dokumentierte Nikotinkonsum der Studienteilnehmer korrelierte nicht mit dem Anstieg der tt-MA über den Verlauf der Arbeitsschicht, so dass der zusätzliche Resorptionsweg somit am ehesten in einer transdermalen Resorption besteht, da es, wie beschrieben, regelmäßig beim An- und Auskleiden zu Hautverschmutzungen mit Rohölbestandteilen kommt. Der An- und Auskleidevorgang erfolgt bei jedem Ein- und Ausstieg in das Tankinnere sowie bei den ungeschützten Zuarbeiten im Bereich des Mannloches. Aufgrund der gesetzlich vorgeschriebenen Pausenzeiten bei Atemschutzgeräteträgern erfolgen ca. drei Einstiege pro Schicht. Eine Hautreinigung wurde von den Probanden erst nach einer beendeten Arbeitsschicht und den damit verbundenen Auf-

räumarbeiten auf dem Tankfeld durchgeführt, so dass man von einem mehrstündigen, bis zu 10 Stunden anhaltendem kontinuierlichen Hautkontakt mit benzolhaltigen Substanzen ausgehen muss. Körperliche Beanspruchung erhöht dabei die Resorption, bei längerer Kontaktzeit auch in toxikologisch relevanten Mengen (Triebig 1998).

Des Weiteren besteht, wie wir in unserem Ambient air monitoring ebenfalls zeigen konnten, unter dem Schutzanzug eine hohe Gaskonzentration der genannten Gefahrstoffe, so dass eine zusätzliche, d. h. abgesehen von den rohölbedingten Hautverschmutzungen, transdermale Resorption wahrscheinlich ist. Begünstigt wird dies durch die schwere körperliche Arbeit und die damit verbundene starke Hautdurchblutung und die Schweißproduktion, die zu einer erleichterten Penetration führen.

Aufgrund unserer Ergebnisse muss im Bereich der Tankreinigungen von industriellen Rohöltanks zur Rohöllagerung von einer gesundheitsrelevanten Belastung der Beschäftigten der Tankreinigungsfirmen mit Benzol ausgegangen werden.

## 5.2 Klinisch-körperliche und apparative Untersuchungen

Kalkowsky et al. untersuchten zum Thema „Arbeit unter Klimabelastung“ Bergleute im Steinkohlebergbau (Kalkowsky et al. 1999). Diese verrichten ihre Tätigkeiten zum Teil bei Lufttemperaturen  $> 28\text{ °C}$ . Die Autoren zeichneten kontinuierlich Herzfrequenz und rektale Körpertemperatur bei 38 Bergleuten über insgesamt 125 Arbeitsschichten auf. Die Ergebnisse zeigten eine hohe körperliche Belastung der Probanden mit einer Herzfrequenz, die im Mittel über allen Schichten bei 103 Schlägen pro Minute lag.

Rose et al. untersuchten ein Kollektiv von Schlepperfahrern eines großen Flughafenbetriebes hinsichtlich klimatischer Belastungen bei Arbeiten im Freien sowie in geschlossenen Räumen und bei hohen Außentemperaturen (Rose et al. 1999). Dabei wurden bei allen Probanden fortlaufend Körpertemperatur, Blutdruck und Herzfrequenz registriert. Mit einem speziellen Fragebogen wurde die subjektive Befindlichkeit ermittelt. Unter Hitzebelastung war im Mittel eine Temperaturerhöhung von  $0,6\text{ °C}$  sowie ein Blutdruckabfall von 128/81 mmHg auf 111/73 mmHg zu verzeichnen. Die Pulsfrequenz war im Mittel um 24 % erhöht. In der Befindlichkeitseinschätzung war eine deutliche Zunahme der Ermüdung, der Schläfrigkeit und der empfundenen Beanspruchung zu erheben.

In unserer Studie war die kontinuierliche Messung der Vitalzeichen aufgrund technischer Gegebenheiten im Bereich des Tankinnern bzw. des Tankfeldes nicht möglich. Herkömmliche Geräte zur Aufzeichnung eines Langzeit-EKG bzw. einer Langzeit-Blutdruckmessung sind im Allgemeinen nicht explosionsgeschützt und somit nicht für das Tankinnere sowie das unmittel-

telbare Umfeld zugelassen. Durch die Entfernung zwischen Arbeitsplatz der Probanden (abhängig vom Standort des zu reinigenden Tanks auf dem Gelände der Raffinerie) und dem Ort der Untersuchungen entstanden regelmäßig längere Abstände zwischen dem letzten Ausstieg nach Schichtende und den anschließenden Messungen. Notwendige Aufräumarbeiten auf dem Tankfeld verzögerten zum Teil zusätzlich den Beginn der Untersuchungen nach Schichtende. Die Messungen von EKG und Blutdruck waren auch nach Schichtende bei der Mehrheit der Teilnehmer unauffällig. Nachweisbar war in der Erhebung der klinisch-körperlichen Befunde bei allen Probanden jedoch eine hohe Schweißneigung, auch noch ca. 30 min. nach Schichtende, die auf die Schwere der körperlichen Arbeit hinwies. Wir konnten nur anamnestisch und durch Beobachtung die körperliche Belastung während der Schicht dokumentieren, bei Temperaturen im Tank von bis zu 50 °C ist jedoch die Vergleichbarkeit mit der Belastung der von Kalkowsky untersuchten Bergleute gegeben.

Radon et al. untersuchten in einer Studie 78 Arbeitnehmer der aluminiumverarbeitenden Industrie aus unterschiedlichen Arbeitsbereichen hinsichtlich der Auswirkungen auf das bronchopulmonale System (Radon et al. 1999a). Vor und nach einer Arbeitsschicht wurde spirometrisch die Lungenfunktion untersucht. Die Ergebnisse zeigten signifikant niedrigere Werte vor der Schicht für die forcierte Vitalkapazität (FVC) sowie für die Werte des maximalen expiratorischen Spitzenflusses (PEF) im Vergleich mit der Kontrollgruppe. Im gleichen Jahr wurde erneut von Radon et al. eine Studie aus dem Bereich der Aluminiumindustrie veröffentlicht (Radon et al. 1999b). 75 Arbeiter, unterteilt in Raucher, Nie-Raucher und Ex-Raucher wurden hinsichtlich der Prävalenz respiratorischer Symptome verglichen sowie nach Auffälligkeiten in der Lungenfunktionsprüfung untersucht. Dabei war für die Raucher eine deutlich geringere Prävalenz für respiratorische Symptome zu verzeichnen. Eine Beeinträchtigung des respiratorischen Systems im Zusammenhang mit beruflicher Exposition war ausschließlich in der Nichtrauchergruppe zu erkennen. Im Unterschied zu unserer Studie, in der eine Exposition gegenüber Lösemitteln und ein Atemschutzgerät als potentielle bronchopulmonal irritierende Bedingungen vorlagen, bestand in der Studie von Radon et al. eine Exposition gegenüber Aluminiumstäuben. Radon et al. untersuchten schwerpunktmäßig Arbeitnehmer mit langer Expositionsdauer. In dem von uns untersuchten Kollektiv wiesen über 60 % der Probanden eine Tätigkeitsverweildauer von unter vier Jahren auf.

Wir bestimmten vor und nach einer Arbeitsschicht die Lungenfunktion spirometrisch vor und nach unspezifischer bronchialer Provokation mit Metacholin. Allen Probanden war die Durchführung einer Lungenfunktionsprüfung durch die regelmäßige Teilnahme an arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen gut bekannt. So konnten wir Fehlmessungen durch

mangelnde Compliance nahezu ausschließen. Im Vergleich zu der von Radon et al. durchgeführten Untersuchung konnten wir keine Auffälligkeiten, insbesondere im Vor- zu Nach-Schichtvergleich, feststellen. Bei zwei Probanden zeigten sich lediglich gering veränderte Werte der Vitalkapazität bzw. des FEV1 vor und nach der Arbeitsschicht sowie vor und nach der bronchopulmonalen Provokation, diese Ergebnisse lassen sich jedoch am ehesten mit akuten Infekten der oberen Atemwege zum Zeitpunkt der Messungen erklären. Im Unterschied zu den von Radon et al. erhobenen Ergebnissen bezüglich der Unterteilung der Probanden in Nie-Raucher, Raucher und Ex-Raucher konnten wir in unserer Studie keine signifikanten Differenzen zwischen Rauchern und Nicht-Rauchern feststellen, allerdings war die Probandenzahl unserer Untersuchung gering. Die unauffälligen Ergebnisse der Lungenfunktionsprüfungen korrelieren mit dem überwiegend guten Allgemeinzustand und dem subjektiv als sehr gut empfundenen Gesundheitszustand der von uns untersuchten Personen.

Die Tätigkeit als „aktiver“ Tankreiniger erfordert ein hohes Maß an muskulärer und kardiopulmonaler Belastbarkeit. Nach den von uns durchgeführten Untersuchungen konnten wir diese bis auf wenige Ausnahmen bestätigen.

### 5.3 Blutbild und klinische Chemie

In einer Studie untersuchten Lan und Mitarbeiter 250 Arbeiter einer chinesischen Schuhfabrik im Hinblick auf toxisch bedingte Veränderungen des Blutbildes (Lan et al. 2004). Die Probanden waren während ihrer Arbeit zum Teil erheblichen Benzolkonzentrationen ausgesetzt gewesen. Untersucht wurden zusätzlich die Blutbilder einer Kontrollgruppe ohne Benzolexposition. Lan et al. fanden bei Arbeitern der Schuhfabrik, die einer Exposition von 10 ppm ausgesetzt waren, eine Reduktion der Leukozyten von ca. 24 % im Vergleich zur Kontrollgruppe der Textilarbeiter. Auch bei einer Belastung von nur etwa 1 ppm konnte eine Verringerung der Leukozyten um ca. 15 % festgestellt werden. Die Autoren gingen von einer direkten Schädigung des Blutbildes durch eine Benzolbelastung aus. Erweiternd gelang einigen Autoren der Nachweis einer positiven Korrelation zwischen Luftwerten für Benzol, der tt-MA-Konzentration und einer relevanten Schädigung der lymphozytären DNA (Sul et al. 2005). In der betreffenden Studie wurden Mitarbeiter von Benzol fertigenden bzw. Benzol verwendenden Betrieben untersucht, es zeigte sich, dass die höchste Benzolbelastung der Probanden bei Verwendung, nicht bei der Fertigung von Benzol entstand.

In einer Fallkontrollstudie von Glass und Mitarbeitern von 2003 zeigte sich rückblickend ein enormes Risiko für die Entstehung einer Leukämie durch Exposition gegenüber Benzol

(Glass et al. 2003). Glass et al. beschrieben zusätzlich eine Erhöhung des Risikos bei kurzer Expositionsdauer mit hoher Intensität der Benzolbelastung.

In unserer Studie konnten wir bei zwei Teilnehmern eine geringgradige Reduktion der Leukozyten auf 3,63 und  $3,6 \times 10^9/\mu$  nachweisen. Bei einem von ihnen war gleichzeitig eine Überschreitung des genannten TRK-Wertes für Benzol aufgefallen. Von einigen Autoren wurden im Falle reduzierter Leukozytenzahlen, bei bestehender Benzolexposition, weitergehende Untersuchungen geleistet hinsichtlich potentieller Chromosomenschäden, die teilweise entsprechende Veränderungen zeigten (Kim et al. 2004). Dies war jedoch nicht Gegenstand unserer Untersuchungen, so dass in diesem individuellen Fall durch uns nicht geklärt werden konnte, ob die o. g. Veränderungen in einem Zusammenhang mit der Benzolexposition gesehen werden müssen.

Bei zwei Probanden ließ sich im Blutbild eine Erhöhung der Leukozyten nachweisen. Dies korrelierte gut mit deren klinischer Untersuchung, da diese zum Studienzeitpunkt einen akuten Infekt der oberen Atemwege aufwiesen.

Benzol kann unter Umständen auch bei kurzer Expositionsdauer zu einer Erhöhung des Erythrozytenvolumens führen (Mertens und Perlebach 1997). Bei drei der Probanden zeigte sich im Blutbild ein erhöhtes MCV, es ließ sich gleichzeitig eine Erhöhung der GGT nachweisen, klinisch bestand außerdem der Verdacht auf langjährigen Alkoholabusus, so dass eine exakte Zuordnung der Ursache, dieser auf eine toxische Schädigung hinweisenden Befunde, nicht möglich war. Auch die bei zwei der Probanden beobachtete Monozytose im Differenzialblutbild erlaubte keine weiterreichenden Schlüsse auf eine evtl. Schädigung durch eine Exposition gegenüber Benzol.

Zwar konnten wir mit unseren Messergebnissen zeigen, dass nicht nur hohe Benzolexpositionen in der Arbeitsumgebung vorlagen, sondern auch relevante Messwerte im Biomonitoring nachgewiesen wurden. Jedoch muss bei der Interpretation der Befunde auf die geringe Probandenzahl unseres Kollektivs hingewiesen werden, auf die niedrige durchschnittliche Tätigkeitsverweildauer, auf den Studiencharakter einer Querschnittsuntersuchung sowie auf die wahrscheinliche konkurrierende außerberufliche Noxe, Nikotin.

Betont wird erneut die Notwendigkeit fortlaufender, engmaschiger, arbeitsmedizinischer Vorsorge- und Kontrolluntersuchungen im Umgang mit Gefahrstoffen zur Detektion dauerhafter benzolbedingter Blutbildveränderungen und zur Äußerung von gesundheitlichen Bedenken gegenüber einem Einsatz von Personen für diese Tätigkeit im Rahmen der Vorsorgeuntersuchungen nach dem berufsgenossenschaftlichen Grundsatz G 8, bei denen bereits entsprechende Blutbildveränderungen oder ein Alkoholabusus/eine Alkoholabhängigkeit vorliegen.

#### 5.4 Psychologisch-neurologischer Fragebogen (PNF)

Kiesswetter et al. untersuchten zur Standardisierung und Validierung des psychologisch-neurologischen Fragebogens 361 Personen mit beruflicher Lösemittelexposition. Es zeigte sich eine signifikante Erhöhung der Beschwerdenanzahl (Kiesswetter et al. 1997). Die mittlere Expositionsdauer für diese Gruppe betrug 23 Jahre. Die Autoren verwiesen explizit auf einen Zusammenhang zwischen Lebensalter und Expositionsdauer. Der Fragebogen wurde auch nach einer aktuelleren Untersuchung der Arbeitsgruppe erneut als geeignetes Screeninginstrument zur Erfassung neurotoxisch bedingter Beschwerden bewertet (Schäper et al. 2000). Böckelmann und Mitarbeiter untersuchten drei Gruppen von Arbeitnehmern, nämlich mit beruflicher aktueller Lösemittelexposition, mit früherer Lösemittelexposition sowie eine Kontrollgruppe ohne Lösemittelexposition (Böckelmann et al. 2000). Neben anderen Screeningverfahren zur Erfassung neurotoxischer Symptome wurde der PNF verwendet. Böckelmann und seine Mitarbeiter konnten feststellen, dass die lösemittel-exponierten Arbeitnehmer gegenüber der Kontrollgruppe eine deutlich erhöhte Beschwerdenanzahl im PNF aufwiesen.

Ihrig et al. untersuchten die Sensivität des Fragebogeninventars Q16 mod. (Questionnaire 16 modifiziert), der ebenfalls als arbeitsmedizinisches Screening-Instrument zur Erfassung neurotoxischer Symptome eingesetzt wird (Ihrig et al. 1999). In ihrer Feldstudie wurden 483 Männer mit beruflicher Lösemittelexposition erfasst. In der Gegenüberstellung zu einer Stichprobe aus der Allgemeinbevölkerung zeigten die Probanden mit beruflicher Lösemittelexposition signifikant auffälliger Ergebnisse.

Im Vergleich der zur Verfügung stehenden validierten Screeninginstrumente zur Erfassung neurotoxischer Symptome entschieden wir uns letztlich für das Inventar PNF. Durch seinen überschaubaren Item-Umfang, den kurzen und gut verständlichen Fragen und dem übersichtlichen Aufbau des Bogens resultiert eine kurze Bearbeitungsdauer. Dies ließ ihn besonders geeignet erscheinen. Zusätzlich gilt der Q 16 eher als ein gutes Instrument, um toxische Enzephalopathien zu differenzieren, also eines Erkrankungsbildes, von dessen Vorliegen wir bereits primär nicht ausgingen (Ihrig et al. 1999; Ihrig et al. 2000).

Die Messergebnisse des PNF zeigten insgesamt keine erhöhte Beschwerdenanzahl im Vergleich zur nicht-exponierten Allgemeinbevölkerung. Dies steht in guter Korrelation zu der kurzen Tätigkeitsverweildauer unserer Probanden von im Mittel 3,7 Jahren. Kieswetter et al. beschrieben einen signifikanten Anstieg der Prävalenz neurotoxischer Symptome, jedoch erst ab einem Berufsalter von 18 Jahren und mehr (Kiesswetter et al. 1997). Sie beobachteten

ebenfalls eine Korrelation zwischen steigendem Alter und zunehmender Prävalenz von Symptomen ab dem 45. Lebensjahr, möglicherweise als Spätfolgen oder als Zeichen einer geminderten Kompensierbarkeit im Alter. Wir fanden keinen Zusammenhang zwischen zunehmendem Alter und einer Beschwerdanhäufung im Hinblick auf neurotoxische Symptome, allerdings betrug das Durchschnittsalter (Mittelwert/Median) unserer Probanden 31,5 Jahre, es handelt sich also um ein vergleichsweise junges Kollektiv, in dem sich entsprechende Symptome eventuell erst später zeigen könnten.

Die geringe Anzahl an Beschwerden im PNF stimmten bei nahezu allen Probanden mit dem subjektiv sehr guten Gesundheitsempfinden überein. Dies stand durchaus mehrfach im Gegensatz zu den Angaben in der Anamnese sowie zu objektiven Beobachtungen und klinischen Untersuchungsbefunden (erhöhte Schweißneigung, mittelschlägiger Tremor der oberen Extremitäten, zunehmende Nervosität).

Grenzwertig auffällig blieben im PNF lediglich drei Probanden in den Einzel-Items, die dort den Perzentilrang 3 erreichten. Dabei kann eine mögliche neurotoxische Schädigung als Ursache dieser erhöhten Beschwerdeanzahl nicht ausgeschlossen werden. Allerdings muss bei der Klärung einer möglichen Genese dieser Beschwerden durchaus auch an eine neurotoxische konkurrierende Noxe außerhalb der arbeitsbedingten Schadstoffexpositionen gedacht werden, insbesondere angesichts der kurzen Tätigkeitsverweildauern und der Anamnese bezüglich des Alkoholkonsums.

Es muss auch eine Dissimulation von Beschwerden diskutiert werden. Die Tätigkeit des Tankreinigers ist als ungelernete Tätigkeit einzustufen. Dies hat zur Folge, dass eine hohe Fluktuation unter den Mitarbeitern herrscht. Die Angst um den eigenen Arbeitsplatz könnte zu einer Negation von Beschwerden geführt haben, so dass eine „objektive“ Beantwortung der Items durchaus ein stärker auffälliges Ergebnis erbringen könnte.

Abschließend ist zu sagen, dass unsere Ergebnisse keine sicheren Hinweise auf eine beruflich verursachte neurotoxische Schädigung bei den Probanden erbrachten. Angesichts der kurzen Tätigkeitsverweildauer und des geringen Durchschnittsalters der Probanden können aus unserer Querschnittsstudie jedoch auch keine Rückschlüsse auf eine Induktion neurotoxischer Schädigungen durch die Tätigkeit als Tankreiniger gezogen werden. Viel eher deuten die von uns gewonnenen Messergebnisse im Ambient air monitoring auf eine relevante Schadstoffexposition gegenüber potentiell neurotoxischen Substanzen hin, von denen besonders die ungeschützt vor dem Tank arbeitenden Helfer betroffen sind. Neurotoxische Schädigungen sind also prinzipiell möglich, sofern eine hohe Expositionsdauer besteht.

### 5.5 Präanalytische Stabilität der tt-Muconsäure

Die bereits diskutierte hohe Stabilität und Spezifität der tt-MA als sensibler Biomarker für eine Benzolbelastung des menschlichen Organismus bestätigte sich auch in unseren Messungen. Die erwähnten erschwerten Lagerungs- und Kühlbedingungen der Proben während unserer Studie hatten uns zu einer Testreihe zur präanalytischen Stabilität der tt-Muconsäure veranlasst.

Nach derzeit geltenden Maßstäben wird die tt-MA mit der HPLC bestimmt. Nach bislang geltendem Standard erfolgte eine präanalytische, an die Urinmenge adaptierte Ansäuerung der Proben. Zudem war die an die Probengewinnung anschließende Kühlung bzw. Tiefkühlung bisheriger Goldstandard bis zur endgültigen Auswertung (Angerer et al. 1995). Dies ist jedoch nach den Ergebnissen unserer Analysen nicht zwingend notwendig. Die Versuchsreihe zur präanalytischen Stabilität der tt-MA zeigte, dass dieser Metabolit im Urin innerhalb einer Woche unabhängig von der Probenmatrix und der Lagerungstemperatur stabil ist. Es ist ebenso nicht notwendig, die Proben direkt nach der Probenentnahme anzusäuern und das präparierte Material bis zur Laboranalyse im Kühlschrank zu lagern.

Die tt-MA erweist sich nicht nur als sehr spezifisch zum Nachweis einer Benzolbelastung, sie zeigt sich zusätzlich auch als außerordentlich stabil und somit für den „Feldversuch“ besonders gut geeignet.

### 5.6 Schlussfolgerungen

Die Tätigkeit als Tankreiniger ist auch unter modernen Arbeitsschutzbedingungen, nicht nur verbunden mit schwerster körperlicher Arbeit, sondern auch mit einer Exposition gegenüber kanzerogenen, nephro-, neuro- und hämatotoxischen Arbeitsstoffen. Exemplarisch wurde dies belegt durch die Belastung mit dem Gefahrstoff Benzol. Wir konnten in unserer Studie anhand des sensiblen Biomarkers tt-Muconsäure eine deutliche Überschreitung der Normgrenzen nachweisen, dies zeigte sich in über 60 % der untersuchten Urinproben. Dabei ergibt sich die Benzolbelastung der Tankreiniger zum einen durch die transdermale Resorption von benzolhaltigem Material durch die Hautverschmutzungen beim An- und Auskleiden, die über mehrere Stunden vorliegen. Zum anderen besteht unter dem Schutzanzug eine hohe Gaskonzentration der genannten Gefahrstoffe, wie wir ebenfalls zeigen konnten. Eine Verstärkung der transdermale Resorption, begünstigt durch die schwere körperliche Arbeit und die damit verbundene starke Hautdurchblutung und Schweißproduktion mit erleichterter Penetration, ist

ebenfalls zu diskutieren. In Abbildung 15 wird noch einmal die starke Verschmutzung eines Schutzanzuges im Verlauf einer Arbeitsschicht deutlich (Abb. 15). In der Bildmitte ist der Schutzanzug eines Tankreinigers zu sehen, der nach dem Auskleiden in der Schichtpause stark verschmutzt vor dem Mannloch zurückgelassen wurde.



Abbildung 15: Tanköffnung mit abgelegter Arbeitskleidung in einer Arbeitspause

Toxische Wirkungen im Sinne von neuropsychologischen Symptomen oder Schädigungen des erythro- bzw. lymphoproliferativen Systems waren bei keinem der Probanden sicher nachzuweisen. Diese Wirkungen sind jedoch im Sinne von Langzeitschäden zu bewerten, die wir in unserer Studie aufgrund der geringen Tätigkeitsverweildauer der Probanden nicht berücksichtigen konnten.

Aus diesem Grunde muss auch heute, d. h. nicht nur retrospektiv, die Tätigkeit als Tankreiniger in Abhängigkeit von der Tätigkeitsverweildauer und der praktizierten persönlichen Schutzausrüstung als Risikofaktor für die Entstehung einer Berufskrankheit entsprechend Ziffer 1303 der BKV (Benzol, seine Homologe und Styrol) bewertet werden. Dies muss zusätzlich unter dem Gesichtspunkt gesehen werden, dass das bestehende Schutzkonzept der Tankreiniger prinzipiell als vorbildlich einzustufen ist.

Dringend geboten ist die Etablierung eines Schutzkonzeptes auch für die Helfer außerhalb des Tanks. Hier zeigten sich während der Messungen deutliche Überschreitungen der bis 12/2004 geltenden TRK-Werte für Benzol im Ambient air monitoring. Begründen lässt sich dies durch

die ungeschützte Arbeit in direkter Nähe zur Tanköffnung. Empfehlenswert ist ein leichter Atemschutz zum Umgang mit Lösemitteln. Erhöhte tt-MA-Werte ließen sich auch hier nachweisen, zu erklären mit der ebenfalls starken Hautverschmutzung. Unsere Empfehlung wäre der Hautschutz mit PVC-Handschuhen, da die größten Verschmutzungen mit Gatsch an den Händen zu beobachten waren.

Wir haben gezeigt, in welchem Maße die Teilnehmer der Studie körperlicher Beanspruchung ausgesetzt sind. Zu betonen sind hier die Belastung des kardiopulmonalen Systems für die Atemschutz tragenden Tankreiniger sowie die Arbeit in Schutzkleidung bei zum Teil hohen Temperaturen. Trotz der Schwere der körperlichen Belastung zeigte das von uns untersuchte Kollektiv eine geringe Neigung zu Beschwerden. Das Verständnis für die Notwendigkeit der vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen war bei der überwiegenden Anzahl der Studienteilnehmer als gering anzusehen. Das persönliche Schutzkonzept wurde eher als Belastung denn als Präventivmaßnahme im Arbeitsschutz empfunden. Auch Lillienberg und Mitarbeiter konnten in einer Studie mit Tankreinigern nachweisen, dass insgesamt nur 50% der Untersuchten die vorgeschriebene Schutzausrüstung verwendeten (Lillienberg et al. 1992). Es bestand ein hohes Maß an Toleranz gegenüber der insgesamt schweren Tätigkeit.

Es besteht im Rahmen der Primärprävention ein großer Bedarf an wiederholten Aufklärungen zum Umgang mit Gefahr- und kanzerogenen Arbeitsstoffen bei den Beschäftigten im Rahmen dieser Tätigkeit. Die Arbeitnehmer der Tankreinigungsfirmen sollten in regelmäßigen Schulungen über die Relevanz der persönlichen Schutzausrüstung informiert und mit deren korrekter Anwendung regelmäßig und wiederholt vertraut gemacht werden.

Die Schutzkonzepte sollten unter dem Gesichtspunkt der Hautresorption erneut durchdacht werden. Im Einzelnen sollte die Hautverschmutzung mit benzolhaltigem Gatsch vermieden bzw. eine sorgfältige Reinigung in jeder Schichtpause durchgeführt werden. Die Arbeitnehmer von Tankreinigungsfirmen sollten engmaschigen, arbeitsmedizinischen Kontrollen unterzogen werden, die in Form des tt-MA Nachweises erfolgen könnten. Begünstigt durch die einfache Handhabung kann das Probensammeln von den Beschäftigten selbst erfolgen, und im Anschluss den entsprechenden Nachweisverfahren zugeführt werden.

## 6 Zusammenfassung

Ziel unserer Studie war die Einschätzung der Belastungssituation von Beschäftigten der Tankreinigungsfirmen, die Überprüfung des Schutzkonzeptes sowie bei Bedarf die Etablierung neuer, adäquater, persönlicher Schutzausrüstungen.

Es wurden insgesamt 26 Probanden eines Tankreinigungsunternehmens untersucht und befragt, die Messungen fanden zu sechs unterschiedlichen Zeitpunkten, schichtbegleitend auf den Geländen der DEA/Shell-Mineralölgesellschaft in Brunsbüttel und Heide, statt. Personenbezogene Daten wurden mittels eines standardisierten Fragebogens des Institutes für Arbeitsmedizin der Universität zu Lübeck erhoben. Die klinisch-körperlichen Untersuchungen fanden jeweils vor Schichtbeginn und nach Schichtende statt. Klinisch-apparative Messungen, wie die Lungenfunktionsprüfung und EKG, wurden nach standardisierten Verfahren unter ortsgegebenen Bedingungen ebenfalls vor und nach einer Arbeitsschicht durchgeführt. Zur Erfassung eventueller neurotoxischer Symptome wurde das Inventar PNF an die Probanden ausgegeben. Es erfolgte ein Ambient air monitoring sowie ein biologisches Monitoring zur Abschätzung der Belastung mit Gefahrstoffen aus der Umgebung. Zur Einschätzung der inneren Benzolbelastung wurde im Spontanurin die Konzentration der tt-Muconsäure bestimmt.

Wir konnten feststellen, dass die Beschäftigten von Tankreinigungsfirmen schweren arbeitsbedingten Belastungen ausgesetzt sind. Zum einen besteht eine hohe Exposition gegenüber Benzol und anderen BTX-Aromaten, zum anderen ist die enorme Beanspruchung des menschlichen Organismus bei schwerster körperlicher Arbeit unter schwierigsten äußeren Bedingungen zu nennen. In mehreren Fällen wurden von uns deutliche Überschreitungen der TRK-Werte für Benzol gemessen. Bei über 60 % der Teilnehmer wies die Konzentration der tt-MA im Urin ebenfalls auf eine relevante Belastung mit dem Gefahrstoff Benzol hin. Wir konnten bei keinem Probanden einen sicheren Nachweis für eine benzolbedingte Erkrankung erbringen.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, dass die kontinuierliche Hautverschmutzung mit Rohölbestandteilen als entscheidende Expositionsquelle für eine relevante Benzolbelastung gesehen werden muss. Diese Gefahrstoffbelastung könnte in erheblichem Umfang durch den sorgfältigeren Umgang mit der Schutzausrüstung und durch zusätzliche Hautreinigungen in den Schichtpausen reduziert werden. Aufgrund der zum Teil hohen tt-MA-Messwerte, auch bei den Helfern mit Tätigkeit außerhalb des Tanks, sollte das Schutzkonzept auf diese erweitert werden. Zur Vermeidung schwerwiegender, berufsbedingter Erkrankungen durch Benzol muss der arbeitsmedizinischen Primär- und Sekundärprävention höchste Bedeutung beigegeben werden.

## 7 Literaturverzeichnis

**Ahlstrom R, Berglund B, Berglund U, Lindvall T, Wennberg, A:** Impaired odor perception in tankcleaners. *Scand J Work Environ Health*. 1986;12:574-581

**Angerer J, Bader M, Einhaus M, Pirich C, Rüdiger HW, Lehnert G:** Entwicklung und Erprobung von Methoden des Biologischen Monitorings für BTX-Aromaten (Schlussbericht). In: Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsmedizin. Forschung Fb 01 HK 459/01 HK 089. Berlin 1995

**Angerer J, Rauscher D, Schaller K H, Letzel S, Popp W, Müller G, Rüdiger H:** Die t,t-Muconsäure als Untersuchungsparameter beruflich bzw. ökologisch bedingter Benzolexposition. In: Triebig G, Stelzer O: *Arbeitsmedizin und Umweltmedizin, Erkrankungen durch Lösemittelgemische*. Gentner Verlag Stuttgart 1993;33:191-195

**Angerer J, Rauscher D, Will W, Schaller K H, Weltle D:** Biomonitoring einer Benzolbelastung anhand der t,t-Muconsäure-Ausscheidung im Harn. In: Kreuz R, Piekarski C: *Arbeitsmedizinische Aspekte der Arbeits(zeit-)organisation. Skeletterkrankungen und Beruf*. Gentner Verlag Stuttgart 1992;32:640-644

**Angerer J, Rauscher D, Will W:** tt-Muconsäure. In: Greim H: *Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Analysen im biologischen Material*. 15. Lieferung. Deutsche Forschungsgemeinschaft/Wiley-VCH Weinheim 2003;2:1-13

**Angerer J, Scherer G, Schaller KH, Lehnert G:** Quantifizierung geringer innerer Benzolbelastungen - Bestimmung von Benzolblutspiegeln im ppb-/ppt-Bereich. In: Schuckmann F, Schopper-Jochum S: *Berufskrankheiten, Krebserzeugende Arbeitsstoffe, Biological Monitoring*. Gentner Verlag, Stuttgart 1990;30:251-255

**Baak YM, Ahn BY, Chang HS, Kim JH, Kim KA, Lim Y:** Aplastic anemia in a Petrochemical Factory Worker. *Environmental Health Perspect*. 1999;107:851-853

**Bader M, Lehnert G, Angerer J:** Addukte des Benzols an Hämoglobin als Parameter des gesundheitlichen Risikos Exponierter. In: Triebig G, Stelzer O: Arbeitsmedizin und Umweltmedizin, Erkrankungen durch Lösemittelgemische. Gentner Verlag Stuttgart 1993;33:203-207

**Barchfeld T, Muhl H, Lehnert G, Schaller KH, Angerer J:** Messung und Bewertung ökologischer und beruflicher Benzolbelastung. In: Kreutz R, Piekarski C: Arbeitsmedizinische Aspekte der Arbeits(zeit-)organisation. Skeletterkrankungen und Beruf. Gentner Verlag, Stuttgart 1992;32:457-460

**BGR 117:** Arbeiten in Behältern und engen Räumen. Berufsgenossenschaftliche Regeln für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit. Fachausschuss „Chemie“ der BGZ, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), 2003

**Blank ICH, McAuliffe DJ, McAuliffe PD:** Penetration of benzene through human skin. J Invest Dermatol 1985;85:522-526

**Böckelmann I, Darius S, Ferl T, Peter B, Pfister EA:** Komplexe psychophysiologische und psychologische Untersuchung zur chronischen Neurotoxizität bei Autolackierern. In: Schäcke G, Lüth P: Arbeitsmedizin im Wandel - Bewährte Strategien und Herausforderungen. Rindt-Druck, Fulda 2000;40:160-164

**Chatterjee A, Babu RJ, Ahaghotu E, Singh M:** The effect of occlusive exposure to xylene and benzene on skin irritation and molecular responses in hairless rats. Arch Toxicol. 2005;13:294-301

**Chriske HW, Brockhaus A, Ewers U:** Benzolbelastung von im Außen- und Innendienst tätigen Personen einer verkehrsreichen Großstadt. Arbeitsmed Sozialmed Präventivmed. 1991;26:483-485

**Cocco, P, Tocco, MG, Ibba A, Scano L, Ennas MG, Flore C, Randaccio FS:** trans,trans-Muonic acid excretion in relation to environmental exposure to benzene. Int Arch Occup Environ Health. 2003;76:456-460

**Deutsches Ärzteblatt Online:** Gesundheitsrisiken durch Benzol – Blutbildveränderungen bereits unterhalb des MAK. 12/2004

**DGMK Deutsche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.:** Forschungsbericht 499 Immissionsschutz und Arbeitsschutz bei der Reinigung von Rohöltanks 1997

**DGMK Deutsche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.:** Forschungsbericht 499-01. Immissionsschutz und Arbeitsschutz bei der Reinigung von Rohöltanks – Fortschreibung, 2000

**DGMK Deutsche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle:** Tagungsbericht 9502 Kohlenwasserstoffemissionen bei der Reinigung von Rohöltanks 1995

**Ducos P, Gaudin R, Robert A, Francin JM, Maire C :** Improvement in HPLC analysis of urinary trans,trans-muconic acid, a promising substitute for phenol in the assessment of benzene exposure. *Int Arch Occup Environ Health.* 1990;62:529-534

**Falbe J, Regitz M:** Benzol, PAK, Toluol. In: Römpp Chemie Lexikon. 10. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1996

**Georgieva T, Michailova A, Panev T, Popov T:** Possibilities to control the health risk of petrochemical workers. *Int Arch Occup Environ Health.* 2002;75:21-26

**Glass Dc, Gray CN, Jolley DJ, Gibbons C, Sim MR, Fritschi L, Adams GG, Bisby JA, Manuell R:** Leukemia risk associated with low-level benzene exposure. *Epidemiology.* 2003;14:569–577

**Göen T, Bader M, Angerer J.:** Benzolbelastung von KFZ-Mechanikern - Ambient und Biological Monitoring. In: Borsch-Galetke E, Struve F: Psychomentale Belastungen und Beanspruchungen im Wandel von Arbeitswelt und Umwelt. Kanzerogenese und Synkanzerogenese. Rindt-Druck, Fulda 1997;37:301-305

**Goergens H W, Kurosinski I, Hajimiragha H, Ewers U, Brockhaus A:** Belastung von Kraftfahrzeugprüfern und -mechanikern durch Benzol und andere leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe. *Arbeitsmedizin Sozialmedizin Präventivmedizin*. 1991;26:50-54

**Greim H:** MAK- und BAT-Werte-Liste 2004, Mitteilung 40 der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Weinheim 2004

**GUV-R 189:** Benutzung von Schutzbekleidung. Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz. Gesetzliche Unfallversicherung. Oktober 1995

**GUV-R 190:** Benutzung von Atemschutzgeräten. Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz. Gesetzliche Unfallversicherung, April 1997

**GUV-R 191:** Benutzung von Fuß- und Beinschutz. Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz. Gesetzliche Unfallversicherung. Mai 2001. Aktualisierte Fassung 2002

**Hanisch K:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus arbeitsmedizinischer Sicht. In: Deutsche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.: Kohlenwasserstoffemissionen bei der Reinigung von Rohöltanks. DGMK. Hamburg 1995:175–195

**Henschler D:** MAK- und BAT-Werte-Liste 1992. Mitteilung 28 der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Weinheim 1992:114

**Hotz P, Carbonelle P, Haufroid V, Tschopp A, Buchet JP, Lauwerys R:** Biological monitoring of vehicle mechanics and other workers exposed to low concentrations of benzene. *Int Arch Occup Environ Health*. 1997;70:29-40

**Huber H, Lauschner R, Papenfuss F, Allmers H, Baur X:** Randomisierte Doppelblindstudie (third place blinded) zur Wirksamkeit und Nebenwirkungen von Metacholin im unspezifischen bronchialen Provokationstest. *Pneum*. 2000;54:99-103

**Hunting KL, Longbottom H, Kalavar SS, Stern F, Schwartz E, Welch LS:** Haemopoietic cancer mortality among vehicle mechanics. *Occup Environ Med*. 1995;52:673-678

**Ihrig A, Dietz MC, Triebig G:** Einsatz des Beschwerdefragebogens „Q16 mod.“ in einer Stichprobe aus der Allgemeinbevölkerung im Vergleich zu Lösemittel-exponierten Arbeitnehmern. In: Rettenmeier AW, Feldhaus C: Arbeitsmedizinische Gefährdungsbeurteilung: Individual- und Gruppenprävention - Biomechanik und Arbeitsmedizin. Rindt-Druck. Fulda 1999;39:613-616

**Ihrig A, Dietz MC, Triebig G:** Vergleich der Screeningfragebögen Q16 mod. und PNF beim Einsatz in der arbeitsmedizinisch-psychologischen Diagnostik. In: Schäcke G, Lüth P: Arbeitsmedizin im Wandel - Bewährte Strategien und Herausforderungen. Rindt-Druck. Fulda 2000;40:170-171

**Infante PF, Schwartz E, Cahill R:** Benzene in petrol a continuing hazard. Lancet. 1990;366:814-815

**Javelaud B, Vian L, Molle R, Allain P, Allemand B, André B, Barbier F, Churet AM, Dupuis J, Galand M, Millet F, Talmon J, Touron C, Vaissiere M, Vechambre D, Vieules M, Viver D :** Benzene exposure in car mechanics and road tanker drivers. Int Arch Occup Environ Health. 1998;71:277-283

**Kalkowsky B, Kampmann B, Piekarski C:** Arbeit unter Klimabelastung: Zur Beanspruchung von Bergleuten im Steinkohlenbergbau. In: Rettenmeier AW, Feldhaus C: Arbeitsmedizinische Gefährdungsbeurteilung: Individual- und Gruppenprävention - Biomechanik und Arbeitsmedizin. Rindt-Druck. Fulda 1999;39:671-673

**Kiesswetter E, Sietmann B, Seeber A:** Standardization of a Questionnaire for Neurotoxic Symptoms. Environmental Research. 1997;73:73-80

**Kim YJ, Cho YH, Paek D, Chung HW:** Determination of chromosome aberrations in workers in a petroleum refining factory. J Toxicol Environ Health. 2004;67:1915–1922

**Konietzko J:** Polyneuropathie oder Enzephalopathie durch organische Lösungsmittel oder deren Gemische. Arbeitsmedizin Sozialmedizin Umweltmedizin. 1997;32:404-407

**Kühn R, Birett K:** Benzol (B 012–1); Toluol (T 013–1). In: Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe. 97 Ecomed. Landsberg 1997

**Lee BL, New AL, Kok PW, Ong HY, Shi CY, Ong CN.** Urinary trans,trans-muconic acid determined by liquid chromatography: application in biological monitoring of benzene exposure. Clin Chem. 1993;39:1788-1792

**Lan Q, Zhang L, Li G, Vermeulen R, Weinberg RS, Dosemeci M, Rappaport SM, Shen M, Alter BP, Wu Y, Kopp W, Waidyanatha S, Rabkin C, Guo C, Chanock S, Hayes RB, Linet M, Kim S, Yin S, Rothmann N, Smith MT:** Hematotoxicity in Workers Exposed to Low Levels of Benzene. Science. 2004;306:1774-1776

**Lewalter J, Steffens W, Wimber M:** Biomarker der Polymorphismen im Benzol- und Phenol-Stoffwechsel. In: Triebig G, Stelzer O: Arbeitsmedizin und Umweltmedizin. Erkrankungen durch Lösemittelgemische. Gentner Verlag Stuttgart 1993;33:209-214

**Lewis SJ, Bell GM, Cordingley N, Pearlman ED, Rushton L:** Retrospektive estimation of exposure to benzene in a leukaemia case-control study of petroleum marketing and distribution workers in the United Kingdom. Occup Environ Med. 1997;54:167-175

**Lillienberg L, Hogstedt B, Jarvholm B, Nilson L:** Health effects of tank cleaners. Am Ind Hyg Assoc J. 1992;53:375-380

**Mertens G, Perlebach P:** Die Berufskrankheitenverordnung (BeKV) Erkrankungen durch Benzol, seine Homologe oder Styrol. BeKV 26. Lfg. 9/1995. Erich Schmidt Verlag Berlin 1977: M1303

**Müller G, Angerer J, Kraus R, Norpoth K:** Zur Spezifität der S-Phenylmercaptursäure (S-PMA)-Konzentration im Harn als Überwachungsparameter bei Benzolexposition im Kokereibereich. In: Schiele R, Beyer B, Petrovitch A: Innenraumbelastung aus arbeits- und umweltmedizinischer Sicht. Rindt-Druck. Fulda 1995;35:181-185

**Müller-Heuser G, Altmann B-R, Arp J, Schönwald H:** Immissionsschutz und Arbeitsschutz bei der Reinigung von Rohöltanks. DGMK-Forschungsbericht 499-1. Fortschreibung. Hamburg 2000

**Muzyka V, Scheepers PT, Bogovski S, Lang I, Schmidt N, Ryazanov V, Veidebaum T:** Porphyrin metabolism in lymphocytes of miners exposed to diesel exhaust at oil shale mine. *Sci Total Environ.* 2004;25:41–50

**Ong CN, Lee BL, Shi CY, Ong HY, Lee HP:** Elevated levels of benzene-related compounds in the urine of cigarette smokers. *Int J Cancer.* 1994;59:177-180

**Panev T, Popov T, Georgieva T, Chohadjieva D:** Assessment of the correlation between exposure to benzene and urinary excretion of t,t-muconic acid in workers from a petrochemical plant. *Int Arch Occup Environ Health.* 2002;75 Suppl:97-100

**Pezzagno G, Maestri L, Fiorentino ML:** Trans, Trans-muconic acid, a biological indicator to low levels of environmental benzene: Some aspects of its specificity. *American Journal of Industrial Medicine.* 1999;35:511-518

**Pflaumbaum W, Bock W, Willert G, Stückrath M, Blome H:** Arbeitsumweltdossier Benzol. In: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften HVBG: BIA-Report 3/93. Sankt Augustin 1993

**Popp W:** Tankreinigung in Dünkirchen vom 05. Juli 1999. Schriftlicher Bericht vom 11. September 1999 und persönliche Mitteilung erneuert am 01. März 2006. Institut für Hygiene und Arbeitsmedizin der Universitätsklinik Essen.

**Popp W, Rauscher D, Müller G, Angerer J, Norpoth K:** Concentrations of benzene in blood and S-phenylmercapturic and t,t-muconic acid in urine in car mechanics. *Int Arch Occup Environ Health.* 1994;66:1-6

**Radon K, Nowak D, Heinrich-Ramm R, Szadkowski D:** Respiratory Health and fluoride exposure in different arts of the modern primary aluminium industry. *Int Arch Occup Environ Health.* 1999a;72:297-303

**Radon K, Nowak D, Szadkowski D:** Lack of combined effects of exposure and smoking on respiratory health in aluminium potroom workers. *Occup Environ Med.* 1999b;56:468-472

**Rauscher D, Schaller K, Angerer J:** Neue Empfehlungen für das Biomonitoring von beruflichen Benzolbelastungen - Analytische Aspekte und Darstellung der EKA-Korrelation für t,t-Muconsäure im Harn. In: Kessel, R.: *Arbeitsmedizinische und umweltmedizinische Aspekte zu Altlasten-Bewertung und Bewältigung.* Gentner Verlag. Stuttgart 1994:377-379

**Rivedal E, Witz G:** Metabolites of benzene are potent inhibitors of gap-junction intercellular communication. *Arch Toxicol.* 2005;79:303-311

**Rohwer J, Wussow A, Weiler SW, Kessel R:** Präanalytische Stabilität von t,t-Muconsäure. In: Scheuch K, Haufe E: *Psychosoziale Faktoren in der Arbeit und Gesundheit. Arbeitsfähigkeit Älterer in unserer Gesellschaft.* Rindt-Druck. Fulda 2003;43:575-577

**Rose D-M, Wagner S, Thomsen E, Muttray A, Jung D, Bergau L, Konietzko J:** Klimatische Belastung bei Fahrern von Flugzeugschleppfahrzeugen auf einem Großflughafen. In: Rettenmeier A W, Feldhaus C: *Arbeitsmedizinische Gefährdungsbeurteilung: Individual- und Gruppenprävention-Biomechanik und Arbeitsmedizin.* Rindt-Druck. Fulda 1999;39:275-279

**Ruppert T, Scherer G, Tricker AR, Adlkofer F:** trans,trans-Muconic acid as a biomarker of non-occupational environmental exposure to benzene. *Int Arch Occup Environ Health.* 1997;69:347-251

**Rushton L, Romaniuk H:** A case-control study to investigate the risk of leukaemia associated with exposure to benzene in petroleum marketing and distribution workers in the United Kingdom. *Occup Environ Med.* 1997;54:152-166

**Schäper M, Kiesswetter E, Zupanic M, Seeber A:** Der Psychologisch-Neurologische Fragebogen (PNF): Normwerte nach 844 Anwendungen. In: Schäcke G, Lüth P: *Arbeitsmedizin im Wandel - bewährte Strategien und Herausforderungen.* Rindt-Druck. Fulda 2000;40:172-174

**Scheidt-Illig R, Erler M, Jarofke W, Bartsch R, Schiele R:** Bestimmung der trans,trans-Muconsäure im Harn bei beruflich und ökologisch belasteten Kollektiven. In: Hallier E, Bün-ger J: Gesundheitsgefahren durch biologische Arbeitsstoffe - Neuro-, Psycho- und Verhal-tenstoxizität. Rindt-Druck. Fulda 1998;38:233-237

**Scherer G, Renner T, Meger M:** Analysis and evaluation of trans,trans-muconic acid as a biomarker for benzene exposure. *J Chromatogr B Biomed Sci.* 1998;717:179-199

**Scott GC, Braun SR:** survey of the current use and methods of analysis of bronchoprovoca-tion challenges. *Chest.* 1991;100:322–328

**Seeber A, Blaszkewicz M, Kiesswetter E et al.:** Biomonitoring, Leistung und Befinden bei inhalativer Ethanolexposition. In: Kessel R: Arbeitsmedizinische und umweltmedizinische Aspekte zu Altlasten-Bewertung und Bewältigung. Gentner Verlag. Stuttgart 1994;34:205–209

**Seeber A, Kiesswetter E, Neidhart B, Blaszkewicz M:** Neurobehavioral toxicity of long-term exposure to tetrachlorethylene. *Neurotoxicol Teratol.* 1989;11:579-583

**Seeber A, Schneider H, Zeller HJ:** Ein psychologisch-neurologischer Fragebogen (PNF) als Screeningmethode zur Beschwerdeerfassung bei neurotoxisch Exponierten. *Prob Erg Psychol.* 1978;65:23–43

**Seeber A, Sietmann B, Zupanic M:** Search a dose–response relationship of solvent mixtures to neurobehavioural effects in paint manufacturing and painters. *Food and Chemical Toxicol-ogy.* 1996;34:1113–1120

**Seefeldt, R:** Tankreinigung in Rohöltanklagern - Ein Problem für den Arbeits- und Umwelt-schutz. *Staub - Reinhaltung der Luft.* 1993;53:461-464

**Seidler A, Mohner M, Berger J, Mester B, Deeg E, Elsner G, Nieters A, Becker N:** Sol-vent exposure and malignant lymphoma: a population-based case control study in Germany. *J Occup Med Toxicol.* 2007;1:2

**Smith MT, Jones RM, Smith AH:** Benzene exposure and risk of non-Hodgkin lymphoma. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* 2007;16:385-391

**Sorahan T, Kinlen LJ, Doll R:** Cancer risks in a historical UK cohort of benzene exposed workers. *Occup Environ Med.* 2005;62:231-236

**Sterk PJ, Fabbri LM, Quanjer PhH, Cockcroft DW, O'Byrne PM, Anderson SD, Juniper EF, Malo JL:** Airway responsiveness—Standardized challenge testing with pharmacological, physiological and sensitizing stimuli in adults. *Eur Respir.* 1993;6:53-83

**Sul D, Lee MY, Oh E, Im H, Lee J, Jung WW, Won N, Kang HS, Kim EM, Kang SK:** DNA damage in lymphocytes of benzene exposed workers correlates with trans,trans-muconic acids and breath benzene levels. *Mutat Res.* 2005;4:61-70

**Triebig G:** Aromatische Kohlenwasserstoffe. In: G. Triebig, G. Lehnert: Neurotoxikologie in der Arbeitsmedizin und Umweltmedizin. Gentner Verlag. Stuttgart 1998:382-403

**Triebig G:** BK 1303: Erkrankungen durch Benzol, seine Homologe oder Styrol. In: Mertens G, Perlebach P: Die Berufskrankheitenverordnung (BeKV). BeKV 26. Lfg. 9/1995. Erich Schmidt Verlag. Berlin 1977:224-229

**Weisel C, Yu R, Roy A, Georgopoulos P:** Biomarkers of environmental benzene exposure. *Environ Health Perspect.* 1996;104:1141-1146

**Woitowitz HJ, Thielmann H W, Norpoth K, Henschler D, Hallier E:** Benzol als Ausnahmekarzinogen in der Prävention und seine genotoxischen Folgen: Toxikologische, arbeitsmedizinische und sozialmedizinische Aspekte. *Zbl Arbeitsmed.* 2003;53:126-150

**Wolff SP:** Correlation between car ownership and leukämia: Is non-occupational exposure to benzene from petrol and motor vehicle exhaust a causative factor in leukämia and lymphoma? *Experientia.* 1992;48:301-304

**Wussow A, Möller W, Schönwald H, Rohwer J, Feige B, Kessel R:** Reinigung von Rohöltanks—Belastung und Beanspruchung. In: Scheuch K, Haufe E: Psychosoziale Faktoren in der

Arbeit und Gesundheit - Arbeitsfähigkeit Älterer in unserer Gesellschaft. Rindt-Druck. Fulda 2003;43:279–283

**Wussow A, Weiler SW, Möller W, Groneberg DA, Feige B, Angerer J, Kessel R:** Reinigungsarbeiten in der Rohölindustrie - wie gut sind unsere Schutzkonzepte in der Praxis? In: Baumgartner E, Stork J: Arbeitsmedizinische Aspekte der Metallbearbeitung. Gesundheitsschutz bei Einsatz neuer Technologien. Athesia-Tyrolia Druck GmbH. Innsbruck 2004;44:692-694

**Yamauchi T, Onodera C, Okada T, Yamada K, Takata T, Kadowaki T, Murayama T, Uchiyama I, Goto S:** [Personal exposures of benzene treated workers and a simple biological monitoring] [Artikel in japanischer Sprache]. JUOEH. 2005;27:97-104

**Yardley-Jones A, Anderson D, Parke D V:** The toxicity of benzene and its metabolism and molecular pathology in human risk assessment. British Journal of Industrial Medicine. 1991;48:437-444

**Zupanic M, Seeber A:** Ursachen von Leistungsminderungen und Beschwerden: Arbeitsstoffe, Alkoholabusus oder neurotische Störungen? 11. Jahrestagung der Gesellschaft für Neurophysiologie (GNP). Bad Wildungen 1996

## 8 Veröffentlichungen zu dieser Studie

**Wussow A, Möller W, Schönwald H, Rohwer J, Feige B, Kessel R:** Reinigung von Rohöltanks – Belastung und Beanspruchung. In: Scheuch K, Haufe E: Psychosoziale Faktoren in der Arbeit und Gesundheit - Arbeitsfähigkeit Älterer in unserer Gesellschaft. Rindt-Druck. Fulda 2003;43:279–283

**Wussow A, Weiler SW, Möller W, Groneberg DA, Feige B, Angerer J, Kessel R:** Reinigungsarbeiten in der Rohölindustrie - wie gut sind unsere Schutzkonzepte in der Praxis? In: Baumgartner E, Stork J: Arbeitsmedizinische Aspekte der Metallbearbeitung. Gesundheitsschutz bei Einsatz neuer Technologien. Athesia-Tyrolia Druck GmbH. Innsbruck 2004;44:692-694

**Rohwer J, Wussow A, Weiler SW, Kessel R:** Präanalytische Stabilität von t,t - Muconsäure. In: Scheuch K, Haufe E: Psychosoziale Faktoren in der Arbeit und Gesundheit - Arbeitsfähigkeit Älterer in unserer Gesellschaft. Rindt-Druck. Fulda 2003;43:575–577

## 9 Anhang

### Fragebogen zum Befinden

Kennung:  
Geschlecht:  
Schulbildung:

Datum:  
Alter:

In dem Fragebogen sollen körperliche Beschwerden und andere mögliche Beeinträchtigungen Ihres Befindens ermittelt werden. Wir bitten Sie, die Häufigkeit des genannten Symptoms anzukreuzen. Beziehen Sie sich auf Ihre Erfahrungen in den letzten 3-4 Monaten.

Wenn Sie z.B. in den letzten Monaten nie oder selten Kopfschmerzen hatten, kreuzen Sie bitte die Spalte "nie/selten" an. Traten nach Ihrer Meinung Kopfschmerzen oft auf, dann kreuzen Sie bitte die Spalte "oft" an.

	nie / selten	manchmal	oft	sehr oft
1. Kopfschmerzen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2. Neigung zum Schwitzen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3. Leichte Ermüdbarkeit	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4. Schwindelgefühle	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5. Zittern in den Armen, Beinen, am Körper	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6. Zur Arbeit nicht aufraffen können	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7. Brennen oder Tränen der Augen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8. Gleichgewichtsstörungen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9. Benommenheit, Druck im Kopf	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10. Kurzatmigkeit, Luftmangel	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11. Gliederschmerzen, schwere Glieder	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
12. Schwerer Atem, Atembeklemmung	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
13. Schlecht konzentrieren können	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
14. Völlegefühl, Magendrücken, Magen- Schmerzen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
15. Keine Energie haben	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
16. Trockenheit im Mund oder Rachen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
17. Schnell Geduld verlieren u. reizbar sein	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
18. Übelkeit	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
19. Unsicherheiten beim Laufen und sonstigen Bewegungen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
20. Gedrückte Stimmung haben	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- |   |                          |                          |                          |                          |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 21. Blähungen, Verstopfungen, Durchfälle                  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 22. Herzbeschwerden                                       | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 23. Für nichts interessieren, teilnahmslos sein           | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 24. Nachlassen der Muskelkraft in Armen<br>und Beinen     | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 25. An Namen und Personen schwer<br>erinnern können       | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 26. Sich richtig gesund und munter fühlen                 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 27. Jucken, Rötung, Reizung der Haut                      | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 28. Zerstreut und leicht ablenkbar sein                   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 29. Verminderte Verträglichkeit von Alkohol               | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 30. Vermehrter Hustenreiz                                 | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 31. Ärger nicht beherrschen können                        | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 32. Erhöhtes Schlafbedürfnis                              | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 33. Vergeßlichkeit  | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 34. Schon bei Kleinigkeiten erregt sein                   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 35. Laufende Nase   | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 36. Schwierigkeiten beim Merken<br>einfacher Dinge        | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 37. Kribbeln, Taubheitsgefühl in Händen,<br>Armen, Beinen | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 38. Leicht mit Gedanken abschweifen                       | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 39. Rundum Wohlfühlen                                     | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 40. Einschlaf-, Durchschlafstörungen                      | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 41. Unangenehme Geschmacks- und<br>Geruchsempfindungen    | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 42. Mattigkeit, Abgespantheit, Erschöpfung                | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

## Danksagung

Mein Dank gebührt zunächst Prof. Dr. Dr. R. Kessel für die Überlassung des Themas und die Bereitstellung aller Institutsressourcen und insbesondere der Studienleiterin und Betreuerin meiner Dissertation, Frau Dr. med. Anke van Mark, ohne deren Einsatz diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ich danke allen Angehörigen des Institutes für Arbeitsmedizin für die hervorragende Zusammenarbeit.

Im Besonderen danke ich allen Teilnehmern unserer Studie, die sich mit großer Geduld für die Untersuchungen bereit erklärten sowie dem Prokuristen Herrn Pöltzel der Firma Rohrer für die interessierte und tatkräftige Unterstützung während der Messungen.

Des Weiteren danke ich der DEA- und Shell-Mineralölgesellschaft für die Möglichkeit der Feldstudie auf den Geländen der Raffinerien Heide und Brunsbüttel sowie deren aktive und zuvorkommende Unterstützung, insbesondere durch die Mitarbeiter Herrn Dipl.-Ing. T. Schacht, Herrn Dipl.-Ing. U. Grossmann, Herrn Dipl.-Ing. R. Meißner, Herrn Schulzik und Herrn Refisch.

Zuletzt danke ich meiner Schwester, Frau Elske Nazarian, und meinem Lebensgefährten, Philipp Neumann, für die liebevolle Unterstützung bei der elektronischen Datenverarbeitung.

## Curriculum Vitae

Name:	Wiebke Ruth Ahrens, geb. Möller
Anschrift:	Beselerplatz 5, 22607 Hamburg
Geburtsort:	Göttingen
Geburtsdatum:	16.01.1976
Schulausbildung:	1982-1986 Grundschule Göttingen 1986-1995 Georg-Christoph-Lichtenberg Gesamtschule Göttingen
Schulabschluss:	Allgemeine Hochschulreife an der Georg-Christoph-Lichtenberg Gesamtschule Göttingen
Studium der Humanmedizin:	1995-1998 Georg-August-Universität zu Göttingen 1998-2002 Medizinische Universität zu Lübeck
Tätigkeit seit Studienabschluss	6/2002-1/2006 Chirurgische Abteilung der Sana-Kliniken Eutin, Assistenzärztin 1/2006-11/2006 Medizinische Klinik I des Klinikum Krefeld, Assistenzärztin Seit 12/2006 Innere Medizin/Gastroenterologie der Klinik Dr. Guth, Hamburg Assistenzärztin