

Ausgabe: Januar 2008

Stand: November 2007

Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische Verwendung als Lösemittel (Lösemittelkohlenwasserstoffe), additiv-frei (RCP-Methode)**Definition, Geltungsbereich**

Die Arbeitsplatzgrenzwerte sind anzuwenden auf flüssige Stoffgemische und auf Bestandteile flüssiger Stoffgemische, die ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen, wobei unter Kohlenwasserstoffen organische Verbindungen zu verstehen sind, die sich nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammensetzen. Hierzu gehören n-Aliphaten, iso-Aliphaten, Cycloaliphaten (Naphthene) und Aromaten. Im Gegensatz zu anderen komplexen kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen, wie Kühlschmierstoffe oder Kraftstoffe, enthalten Kohlenwasserstoff-Gemische dieser Definition keine olefinischen Kohlenwasserstoffe und keine kohlenwasserstofffremden Additive. Wenn Gemische aus Kohlenwasserstoffen und anderen Lösemitteln vorliegen, dann bezieht sich dieser Teil nur auf den Kohlenwasserstoffanteil in der Gesamtmischung einer Zubereitung.

Diese Regelung gilt nur für Stoffgemische mit einem Benzolgehalt < 0,1 Gew.-%. Die Gemische stellen in der Regel Siedeschnitte aus der Erdölverarbeitung dar und tragen Bezeichnungen wie z. B. Testbenzin, Siedegrenzenbenzin, Spezialbenzin, Petroleumäther, Terpentinersatz, white spirit, solvent naphtha usw. Zunehmend werden auch aromatenfreie synthetische Produkte aus Isoparaffinen verwendet.

Die Gemische kommen als Lösemittel in Lacken, Farben, Klebern, Reinigern, Verdünnern usw. zum Einsatz und enthalten Einzelkomponenten mit und ohne Luftgrenzwert, die C-Zahlen bis ca. C₁₅ (Siedebereiche bis ca. 270 °C) aufweisen. Bei höhersiedenden Kohlenwasserstoffen ist nicht mehr mit wesentlichen Dampfkonzentrationen zu rechnen. Einzelheiten und weitere Erläuterungen siehe Abschnitt „Anwendung und Vorkommen von Kohlenwasserstoff-Gemischen“.

Die Grenzwerte sind nicht anzuwenden auf Gemische aus Terpenkohlenwasserstoffen. Vegetabile Lösemittel (z. B. Rapsölprodukte) fallen ebenfalls nicht unter diese Regelung.

RCP-Methode zur Ermittlung eines Gruppengrenzwerts für Kohlenwasserstoff-Lösemittelgemische**Methodikbeschreibung**

Als pragmatischer Ansatz zur Ableitung von Arbeitsplatzgrenzwerten für komplexe Kohlenwasserstoffgemische, wie sie als Lösemittel zum Einsatz kommen, wird die RCP-Methode (RCP= reciprocal calculation-based procedure) vorgesehen. Diese Methodik wurde durch die CEFIC Hydrocarbon Solvent Producers Association (McKee et al., 2005) entwickelt, jedoch in der vorliegenden Version durch quanti

tative Anpassungen und durch ergänzende Regelungen angepasst. Ähnliche Methoden liegen auch anderweitig vor (ACGIH, 1997; HSE, 2002). Durch dieses Konzept wird das (ebenfalls mit dieser Methodik verwandte) Vorgehen, wie es in Deutschland in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 901 Teil II, Nr. 72 Teil 2 niedergelegt war, abgelöst.

Kohlenwasserstoff-Lösemittel enthalten einfache Moleküle, die nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt sind. Die Gemische können unterschiedliche Anteile an n-Paraffinen, iso-Paraffinen, cyclo-Paraffinen oder Aromaten enthalten. Sie enthalten keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Bereich geht von C5 (Pentan) bis C15. Voraussetzung und abzusichern ist, dass Benzol oder polyzyklische Kohlenwasserstoffe nicht oberhalb ihrer Berücksichtigungsgrenzen enthalten sind.

Wegen der wechselnden Zusammensetzung der Lösemittelgemische, wegen der Vielzahl der Einzelsubstanzen und wegen fehlender spezifischer toxikologischer Daten zu einzelnen Komponenten untergliedert der RCP-Ansatz die Kohlenwasserstoffe in 4 Stoffgruppen, bei denen davon ausgegangen wird, dass Substanzen, die in eine dieser Gruppe fallen, jeweils eine ähnliche Toxizität aufweisen. Ein Stoff mit bekannter Toxizität wird als Repräsentant der jeweiligen Gruppe ausgewählt oder die Unterschranke der Toxizität wird in Zusammenschau der Daten zu mehreren Vertretern der Gruppe abgeschätzt. Es wird unterstellt, dass alle Mitglieder der Gruppe die gleiche Toxizität (Art und Potenz) aufweisen oder geringer toxisch sind.

Die Gruppen werden wie folgt ausgewählt:

- C5-C8 Aliphaten
- C9-C15 Aliphaten
- C7-C8 Aromaten und
- C9-C15 Aromaten.

Es besteht die Möglichkeit, einzelne Substanzen aus den jeweiligen Gruppen auszunehmen, wenn diese toxikologische Besonderheiten aufweisen und insofern nicht als typische Vertreter der jeweiligen Gruppe angesehen werden können.

Der Grenzwert für das Gemisch ergibt sich nach einer Additivitätsregel:

$$\frac{1}{AGW_{\text{Gemisch}}} = \frac{\text{Fraktion}_a}{AGW_a} + \frac{\text{Fraktion}_b}{AGW_b} + \dots + \frac{\text{Fraktion}_n}{AGW_n}$$

wobei die einzelnen Fraktionen der jeweiligen anteiligen Menge der oben genannten 4 Gruppen in der Flüssigkeit entsprechen. Der Terminus AGW steht für den Arbeitsplatzgrenzwert (hier auch benutzt für den Grenzwert der jeweiligen Fraktion). Die anteiligen Mengen addieren sich insgesamt auf zur Summe 1. Die Einheit ist mg/m³.

Nur definierte Einzelsubstanzen (siehe Tabelle 2) werden aus der Gruppe ausgegliedert und sind dann in die Gesamtformel durch ihren mengenmäßigen Anteil und den Einzelstoffgrenzwert einzubeziehen, werden mengenmäßig aber in der Fraktion der Gruppe nicht nochmals berücksichtigt.

Folgende Gruppengrenzwerte wurden ermittelt (Tabelle 1):

Tabelle 1: Gruppen-AGW ($AGW_{a,b,c,d}$) zur Verwendung in der RCP-Methode

RCP-Gruppe	Gruppengrenzwert (AGW_x) mg/m^3
C5-C8 Aliphaten	1500
C9-C15 Aliphaten	600
C7-C8 Aromaten	200
C9-C15 Aromaten	100

Die Konzentrationsangabe kann durch Anwendung des mittleren Molekulargewichts in ppm umgerechnet werden. In Nummer 2 wird die Ermittlung der jeweiligen Gruppengrenzwerte erläutert.

Im ursprünglichen Konzept wurden nach diesem Grundsatz nur 2 Substanzen (n-Hexan und Naphthalin) aus der jeweiligen Gruppe ausgeklammert und als Einzelstoffe behandelt. Bei der Überprüfung der Datenlage zu Vertretern der Kohlenwasserstoff-Lösemittel hat sich jedoch gezeigt, dass eine größere Anzahl von Substanzen ausgegliedert werden müssen, da besonderen Eigenschaften Rechnung zu tragen ist. Es handelt sich im Einzelnen um die in Tabelle 2 genannten Stoffe. Zur Umsetzung des RCP-Konzepts in Deutschland ist diesen Substanzen ebenfalls ein AGW zuzuweisen, soweit derzeit nicht vorhanden.

Tabelle 2: Einzelstoffe, die aus der jeweiligen Gruppe auszugliedern sind und denen Einzelstoffgrenzwerte (AGW) zur Verwendung in der RCP-Methode zuzuweisen sind

Substanz	auszuklammern aus RCP-Gruppe	Einzelstoffgrenzwert (AGW_x) mg/m^3
n-Hexan	C5-C8 Aliphaten	180 mg/m^3
Cyclohexan	C5-C8 Aliphaten	700 mg/m^3
Naphthalin	C9-C15 Aromaten	noch festzulegen
1,2-Diethylbenzol	C9-C15 Aromaten	noch festzulegen
n-Butylbenzol	C9-C15 Aromaten	noch festzulegen

Andere Einzelsubstanzen dürfen nicht aus den jeweiligen Gruppen ausgegliedert werden, auch wenn für sie ein Einzelstoffgrenzwert etabliert wurde.

2 Hintergrund für die Grenzwerte der Einzelfractionen

2.1 Grundsatz

Bei der Bewertung der Einzelsubstanzen wurden vorliegende Substanzbewertungen und toxikologische Einzelstoffstudien dahingehend überprüft, ob die Substanzen ein ähnliches Wirkungspotenzial auszeichnet und ob Anhaltspunkte für eine Toxizität in ähnlicher Wirkpotenz gegeben sind. Mit der erwarteten Unsicherheit aufgrund einer

insgesamt sehr begrenzten Datenlage konnte dies bestätigt werden, wobei die Ausnahmen im Folgenden dargelegt sind. Als toxikologisch relevanter Endpunkt wurde insbesondere die Neurotoxizität vorgefunden und dazu vorliegende Studien (insbesondere TNO 1997 a,b, 1999a, 2000 a,b,c und 2001) überprüft. Daneben hat auch die lokale Wirkung (Reizwirkung im Atemtrakt) bei einigen Kohlenwasserstoffen eine relevante Bedeutung. Die unterstellte Additivität der Wirkung bei Mehrstoffgemischen wurde anhand von Studien mit Kohlenwasserstoff-Gemischen überprüft und bestätigt.

2.2 C5-C8 Aliphaten

Die folgenden Stoffgrenzwerte wurden ermittelt und zusätzliche Daten zur Überprüfung der Aktualität zur Bewertung herangezogen.

Tabelle 3: Vergleich internationaler Grenzwerte für Vertreter der C5-C8-Aliphaten

mg/m ³	ACGIH (TLV)	Deutschland (TRGS 900)	UK-HSE (EH40/2002)	SCOEL
n-Pentan	1770	3000	1800*	3000**
Cyclopentan	1720	-	1800*	-
Hexane (excl. n-Hexan)	1760	700	1800*	-
Cyclohexan	1010	700	350	700 ⁺
n-Heptan	1640	2100	800-1200*	2085 [#]
Methylcyclohexan	1610	810	800*	
Oktan	1400	2400 ^{##}	800-1200*	
RCP-Gruppen-AGW	1500			

* Gruppenleitwerte;

+ SCOEL, 2001;

** unveröffentlichte Daten;

HSC, 2000;

außer Trimethylpentanen

Die deutschen MAK-Werte für Hexan-Isomeren (2-, und 3-Methylpentan, 2,2- und 2,3-Dimethylbutan) liegen bei 700 mg/m³ (bzw. 720 mg/m³), sind in ihrer Begründung jedoch unklar und vorläufig („unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit Isoparaffinen“) und werden deshalb zur Zeit von der MAK-Kommission reevaluiert. Es wird daher vorgeschlagen, den ACGIH-Wert als Grundlage anzusehen und die Überprüfung der nationalen Bewertung in Deutschland abzuwarten. Bei Methylcyclohexan ist der MAK-Wert möglicherweise zu niedrig angesetzt, da Niereneffekte bei der männlichen Ratte bei der Ableitung des Wertes herangezogen wurden, die speziesspezifisch sein könnten. Dies ist der unzureichenden Dokumentation der unveröffentlichten Studie jedoch nicht zu entnehmen. Die Abweichung wird deshalb nicht berücksichtigt. Bei Trimethylpentanen wurden die Trimethylpentanisomere wegen Krebsverdacht (nationale Gruppe 3A der MAK-Kommission) getrennt von anderen

Oktanverbindungen bewertet. Für diese Verbindungen gilt deshalb auch in TRGS 900 der entsprechende Grenzwert nicht. Da diese nationale Vorgehensweise international nicht übernommen wurde und da eine vermutlich hohe Wirkschwelle für Trimethylpentane von der MAK-Kommission angenommen wird, werden die Substanzen zunächst nicht aus dem RCP-Gruppen-AGW ausgeklammert, sondern noch eingeschlossen. Die Substanzen werden jedoch für die nationale „Bearbeitungsliste“ vorgeschlagen mit Überprüfung der gewählten Vorgehensweise bei Vorliegen der entsprechenden Bewertung. Bei Cyclohexan ist jedoch eine quantitative Abweichung im Grenzwert relevant (vgl. Nummer 3.2).

Im Ergebnis kann der Gruppen-AGW von 1500 mg/m³ für C5-C8-Aliphaten vorläufig herangezogen werden, wenn Cyclohexan ausgeklammert wird. Für Methylpentane, Dimethylbutan, Methylcyclohexan und Trimethylpentane ist eine Überprüfung bzw. Erstellung nationaler AGW erforderlich.

2.3 C9-C15 Aliphaten

Die folgenden Stoffgrenzwerte wurden ermittelt und zusätzliche Daten zur Überprüfung der Aktualität zur Bewertung herangezogen.

Tabelle 4: Vergleich internationaler Grenzwerte für Vertreter der C9-C15-Aliphaten

mg/m ³	ACGIH (TLV)	Deutschland (TRGS 900)	UK-HSE (EH40/2002)	SCOEL
Nonan	1050	--	800-1200*	--
RCP-Gruppen-AGW	600			

* Gruppengrenzwert

Abweichend vom bestehenden RCP-Gruppenreferenzwert von 1200 mg/m³ ist für die Gruppe der C9-C12-Aliphaten ein niedrigerer Gruppen-AGW vorzusehen. Sensorische Reizungen sind deutlich unter dem vormaligen Gruppenreferenzwert zu beobachten. Der niederländische OEL für n-Nonan (nicht in oben genannter Liste aufgeführt) liegt mit 500 mg/m³ deutlich unter diesem Referenzwert. Für n-Decan würde beim alten Referenzwert ein unzureichender Sicherheitsabstand gegenüber der bei akuter Exposition beobachteten Neurotoxizität bestehen. Bei n-Undecan würde ein subchronischer NOAEL (beobachtet bei oraler Exposition) überschritten. Verschiedene Untersuchungen mit Gemischen (ISOPAR G, ISOPAR M, Stoddard solvent IIC, ISANE IP155, NORPAR 10) erfordern zudem eine Absenkung des entsprechenden Referenzwerts.

Zusammenfassend ist der RCP-Gruppen-AGW für C9-C15-Aliphaten auf 600 mg/m³ festzulegen.

2.4 C7-C8 Aromaten

Die folgenden Stoffgrenzwerte wurden ermittelt und zusätzliche Daten zur Überprüfung der Aktualität zur Bewertung herangezogen:

Tabelle 5: Vergleich internationaler Grenzwerte für C7-C8-Aromaten

mg/m ³	ACGIH (TLV)	Deutschland (TRGS 900)	UK-HSE (EH40/2002)	SCOEL
Toluol	188	190	191	192
Xylol	434	440	441	221
Ethylbenzol	434	440	441	442
RCP-Gruppen-AGW	200			

Für Toluol existiert zugleich ein deutlich niedrigerer DNEL-Wert (75 mg/m³) auf Basis eines EU-Risk Assessment Reports. Hier bestehen demnach widersprüchliche Bewertungen, die von uns nicht aufgelöst werden konnten. Bei Ethylbenzol besteht in Deutschland eine Diskussion um einen Krebsverdacht, die jedoch weder in einer EU-Einstufung ihren Niederschlag gefunden hat noch in einer Aussetzung der Grenzwerte (vgl. Tabelle 5). Die genannten Unsicherheiten werden in Kauf genommen und damit vorläufig ein RCP-Gruppen-AGW von 200 mg/m³ herangezogen.

2.5 C9-C15 Aromaten

Die folgenden Stoffgrenzwerte wurden ermittelt und zusätzliche Daten zur Überprüfung der Aktualität zur Bewertung herangezogen:

Tabelle 6: Vergleich internationaler Grenzwerte für C9-C15-Aromaten

mg/m ³	ACGIH (TLV)	Deutschland (TRGS 900)	UK-HSE (EH40/2002)	SCOEL
Trimethylbenzole, alle Isomere	123	100*	125	100
Isopropylbenzol (Cumol)	246	100	125	100
RCP-Gruppen-AGW	100			

* nur 1,2,3- und 1,2,4-Isomer

Daten zu Gemischen und Einzelsubstanzen unterstützen den RCP-Gruppen-AGW von 100 mg/m³. Einige Substanzen müssen jedoch von der Gruppe ausgenommen werden, da sie besondere Eigenschaften aufweisen: Dabei handelt es sich um 1,2-Diethylbenzol, n-Butylbenzol und Naphthalin. Darüber hinaus gibt es einige Unsicherheiten über den Schwellenwert für sensorische Reizung bei n-Amylbenzol und n-Hexylbenzol auf Basis der im Tierexperiment vorgefundenen respiratorischen Depression (RD₅₀) in niedrigen Konzentrationen. Zu 1,2,4-Triethylbenzol gibt es Hinweise auf periphere Neurotoxizität, jedoch ohne quantitative Zuordnung. Es liegen jedoch keine Einzelstoffbewertungen zu den letztgenannten Substanzen vor.

Auf diesem Hintergrund kann der RCP-Gruppen-AGW von 100 mg/m^3 vorläufig beibehalten werden. Für 1,2-Diethylbenzol, n-Butylbenzol und Naphthalin sind Einzelstoff-AGW abzuleiten. Die Toxizität von n-Amylbenzol, n-Hexylbenzol und 1,2,4-Triethylbenzol ist näher einzugrenzen, um die Notwendigkeit einer Aufstellung eigener ARW zu beurteilen. Die letztgenannten Stoffe werden zunächst jedoch nicht aus der Gruppe herausgenommen.

3 Hintergrund für die Ausklammerung von Einzelsubstanzen

3.1 n-Hexan

Für n-Hexan wurde keine detaillierte Überprüfung der kritischen Toxizität vorgenommen. Der Grenzwert von SCOEL in Höhe von 72 mg/m^3 und der Wert in TRGS 900 in Höhe von 180 mg/m^3 differieren etwas, wobei hier der nationalen Bewertung gefolgt wird. Da dieser Wert deutlich unter dem Gruppen-AGW liegt und die toxikologischen Endpunkte (periphere Neurotoxizität) bei anderen Vertretern der Gruppe der C5-C8-Aliphaten keine (oder eine zu vernachlässigende Rolle) spielt, wird eine Behandlung von n-Hexan als Einzelsubstanz vorgesehen.

3.2 Cyclohexan

Cyclohexan wurde kürzlich von der EU (ECB, 2004) und von SCOEL (SCOEL, 2001) neu bewertet. 875 mg/m^3 werden von der EU als NOAEL beim Menschen angesehen. Dies wird von den Befunden im Tierexperiment unterstützt, wenn Zeitextrapolation und ein gewisser Faktor zur Berücksichtigung der Intraspeziesvariabilität auf Basis eines NOAEL von 1400 mg/m^3 (akute Exposition, Tierexperiment) einbezogen werden. Auf diesem Hintergrund wird vorgesehen, den SCOEL-Wert von 700 mg/m^3 als AGW für diesen Stoff heranzuziehen. Dieser Wert entspricht auch dem deutschen AGW nach TRGS 900.

3.3 Naphthalin

Naphthalin wird als krebserzeugende Substanz eingeordnet. Ein gesundheits- oder risikobezogener OEL liegen zurzeit nicht vor. Im „risk assessment report“ der EU wird für dessen Ableitung dafür vorgeschlagen, von einem experimentellen „lowest observed adverse effect level“ (LOAEL) von 5 mg/m^3 auszugehen. Eine entsprechende Ableitung eines Einzelstoff-AGW steht aus.

3.4 1,2-Diethylbenzol

1,2-Diethylbenzol zeigt maternale Toxizität in einer Studie zur Reproduktionstoxizität bei $15 \text{ mg/kg} \times \text{d}$ (orale Aufnahme). Der NOAEL liegt bei $5 \text{ mg/kg} \times \text{d}$ (Sallenfait et al., 1999). Nach Vornahme einer Pfad-zu-Pfad-Extrapolation würde dieser Wert einer Konzentration ohne beobachteten adversen Effekt (NOAEL) von 35 mg/m^3 entsprechen, ohne dass weitere Extrapolationsfaktoren berücksichtigt wären. Außerdem

wird für die Substanz von einer sehr relevanten peripheren Neurotoxizität (LOEL 100 mg/kg x d) berichtet (Gagnaire et al. 1990). Auf diesem Hintergrund ist ein Einschluss in den RCP-Gruppen-AGW für C9-C15-Aromaten nicht möglich. Ein Einzelstoff AGW ist aufzustellen.

3.5 N-Butylbenzol

Für n-Butylbenzol wurde in einer subchronischen tierexperimentellen Studie mit Mäusen eine experimentellen „lowest observed adverse effect level“ (LAOEL) von 3,2 mg/kg x d (Tetra Tech, 2006) bei oraler Exposition festgestellt. Dies würde ohne Berücksichtigung weiterer Extrapolationsfaktoren bei Pfad-zu-Pfad-Extrapolation einer Effektkonzentration von 20 mg/m³ entsprechen und damit unter dem RCP-Gruppen-AGW liegen. Es ist daher eine Einzelstoff-Bewertung vorzunehmen, die auch die lokale Wirkung (Nielsen and Alarie, 1982) einbeziehen sollte.

4 Abgrenzung zum ehemaligen Verfahren (TRGS 901;2003)

Tabelle 7: Grenzwerte im ehemaligen deutschen Ansatz zur Bewertung von Kohlenwasserstoff-Lösemitteln (TRGS) 901, 2003

Gruppen Nr..	Definition	Richtwert (mg/m ³)
1	Aromatenfreie oder entaromatisierte Kohlenwasserstoff-Lösemittelgemische mit einem Aromatengehalt < 1%, n-Hexan: <5%, Cyclo-/Isohexane <25%	1000
2	Aromatenarme Kohlenwasserstoff- Lösemittelgemische mit Aromatengehalt: 1-25%, Σ Hexane: < 1%	350
3	Aromatenhaltige Kohlenwasserstoff-Lösemittelgemische mit Aromatengehalt: > 25%	100
4	Kohlenwasserstoff-Lösemittelgemische mit n-Hexan-Gehalt ≥ 5%	200
5	Iso-/Cyclohexan-reiche Kohlenwasserstoff-Lösemittelgemische mit einem Gehalt an Aromaten: <1%, n-Hexan: < 5%, Iso-/Cyclohexan: ≥ 25%	600

Repräsentative einzelne Arbeitsplatzgrenzwerte wurden verwendet, um diese Grenzwerte für die Gemische festzulegen mit

- Trimethylbenzol MAK: 100 mg/m³ für Aromaten
- n-Hexan MAK: 180 mg/m³
- Dimethylbutan MAK: 700 mg/m³ for Cyclo-/Isohexan
- Heptan MAK: 2000 mg/m³ for Aliphaten

Innerhalb der jeweiligen Gruppe wurde jeweils der Maximalgehalt der kritischen Komponenten unterstellt (z.B. in Gruppe Nr.1: 1% Trimethylbenzol für Aromaten, 5% n-Hexan, 25% Dimethylbutan für Cyclo-/Isohexan, 69% Heptan für andere Aliphaten), um den Gruppenrichtwert zu ermitteln. Die Konzentrationsangaben konnten in ppm umgerechnet werden, indem ein mittleres Molekulargewicht angenommen wurde.

Gegenüber dem RCP-Vorgehen bestanden beim früheren Ansatz in Deutschland einige Nachteile:

1. Veränderungen in der Zusammensetzung führten im ehemaligen deutschen Verfahren zu gravierenden Änderungen des Grenzwerts. Kleine Veränderungen konnten unzureichend durch eine kleine Änderung im Arbeitsplatzgrenzwert widergespiegelt werden
2. Neue Erkenntnisse zu Einzelsubstanzen konnten zu weit reichenden Änderungen im Gesamtsystem führen,
3. Die Berechnungen, die im deutschen Verfahren im Hintergrund standen, sind nicht leicht verständlich und erfordern entsprechende Qualifikationen des Anwenders. Insbesondere in Klein- und Mittelbetrieben führte dies leicht zur Überforderung und damit zur Nichtanwendung oder inkorrekten Anwendung des bestehenden Ansatzes.

Aus diesen Gründen erfolgt der Übergang zum RCP-Verfahren, wie oben beschrieben.

Anwendung und Vorkommen von Kohlenwasserstoff-Gemischen

Für die Anwendung der großen Anzahl von Kohlenwasserstoff-Gemischen sollen im Folgenden einige Beispiele aufgezeigt werden.

Spezialbenzine, auch Siedegrenzenbenzine genannt, sind aromatenfreie (< 0,1 %) Benzinschnitte, die nach ihren Siedebereichen unterschieden werden. Chemisch gesehen handelt es sich um Gemische von paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen. Diese Produkte haben ein sehr weites Anwendungsgebiet als Extraktions-, Reinigungs- sowie als Lösemittel (z. B. für Klebstoffe, Lacke und Farben, usw.).

Der Begriff Testbenzin - auch white spirit oder Mineralterpentin genannt - bezeichnet höher siedende Benzinfraktionen mit ca. 20 % Aromaten. Neben dem Flammpunkt werden Siedebereich und Verdunstungszahl angegeben. Testbenzine werden als Lösemittel für ölmodifizierte Kunstharze, Lacke und Farben, ferner in der Maschinen- und Metallreinigung verwendet.

Daneben gibt es entaromatisierte Testbenzine. Sie finden Anwendung in Farben und Lacken, in der Druckfarbenindustrie, in der Entwachsung, der Papierindustrie, als Polymerisationsmedium, als industrielles Reinigungsmittel und bei der Metallbearbeitung.

Eine weitere Gruppe sind hochreine synthetische iso-paraffinische Kohlenwasserstoffe. Sie eignen sich besonders zur Herstellung geruchsfreier Anstrichfarben und werden darüber hinaus in der Textilreinigung, zur Reinigung und Entfettung von Metall und als geruchsfreier Brennstoff eingesetzt.

Durch mehrstufige Fraktionierung werden genau definierte n-Paraffin-Kohlenwasserstoffe (Alkane) gewonnen, die zur chemischen Umsetzung und als Lösemittel Verwendung finden.

Aromatengemische, auch als Solvent Naphtha bezeichnet, mit Aromatengehalten über 70 % werden wegen ihres guten Lösevermögens in Farben und Lacken, in der Agrarchemie und der Bauchemie eingesetzt.

Entaromatisierte oder aromatenarme naphthenische Lösemittel (Cycloaliphaten) werden in der Klebstoffindustrie eingesetzt.

Messung und Analytik

Luftkonzentrationen von Kohlenwasserstoffen lassen sich durch Adsorption der Dämpfe an festen Trägermaterialien, anschließende Desorption und gaschromatographische Bestimmung der Einzelkomponenten in der Regel zuverlässig bestimmen. Diese Methode ist für Kohlenwasserstoff-Gemische wegen der großen Anzahl der in ihnen enthaltenen Komponenten bei der Auswertung der Chromatogramme sehr aufwendig und kaum praktikabel, da jeder Stoff über einen individuellen Standard quantifiziert werden muss und entsprechende Standards teilweise nicht verfügbar sind.

Daher werden bei der gaschromatographischen Auswertung die Peakflächen aufsummiert und

1. vorrangig mittels des entsprechenden Kohlenwasserstoffgemisches oder
2. mittels eines Kohlenwasserstoffs im mittleren Siedebereich des jeweiligen KW-Gemisches kalibriert. Bei Gemischen mit hohem Aromatengehalt wird empfohlen, zur Kalibrierung einen aromatischen Kohlenwasserstoff zu verwenden.

Bei der Auswertung sind nur Kohlenwasserstoffe einzubeziehen. Nicht eindeutig identifizierbare Stoffe sind wie Kohlenwasserstoffe zu bewerten. Andere Stoffe müssen getrennt ausgewertet werden und gehen neben dem Stoffindex für das Kohlenwasserstoff-Gemisch mit ihren Stoffindizes in die Berechnung des Bewertungsindex für das Gemisch ein.

Folgende Messverfahren können alternativ angewendet werden:

1. Adsorption an Aktivkohle
 - Desorption mittels eines leichtflüchtigen Lösemittels (z.B. Schwefelkohlenstoff).
 - Analyse mittels GC/FID.

Nachteil: Das leichtflüchtige Lösemittel überdeckt leichtflüchtige Anteile.

Diese Methode ist für alle Kohlenwasserstoff-Gemische ab circa C₆ geeignet.

2. Adsorption an Aktivkohle

- Desorption mittels eines schwerflüchtigen Lösemittels (z.B. Benzylalkohol, Dimethylformamid).
- Analyse mittels GC/FID.

Nachteil: Das schwerflüchtige Lösemittel überdeckt schwerflüchtige Anteile.

Diese Methode ist für Kohlenwasserstoff-Gemische mit größeren Anteilen unter C₆ geeignet.

3. Adsorption an Polymeren (z.B. Tenax)

- Thermodesorption.
- Analyse mittels GC/FID.

Diese Methode ist für alle Kohlenwasserstoff-Gemische geeignet.

Andere gaschromatographische Verfahren sind ebenfalls anwendbar, wenn sie mindestens die gleiche Sicherheit der Aussage erbringen.

Spielen im betreffenden Arbeitsbereich neben reinen Kohlenwasserstoffen sonstige flüchtige organische Stoffe keine Rolle, so kann auch ein FID als direktanzeigendes Gerät im Rahmen von Arbeitsplatzmessungen eingesetzt werden. Für die Kalibrierung des FID gelten die gleichen Empfehlungen, wie oben beschrieben.

Im Rahmen von Kontrollmessungen gemäß TRGS 402 können auch direktanzeigende Geräte wie FID, PID (Photoionisationsdetektor) oder nichtdispersive Infrarotdetektoren eingesetzt werden, die allerdings in der Regel nicht zwischen reinen Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Stoffen differenzieren. Beim Einsatz solcher Verfahren ist es erforderlich, im Rahmen von Arbeitsplatzmessungen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit denen eines oben beschriebenen gaschromatographischen Verfahrens sicherzustellen.

Beispiele

Nachstehend wird die Berechnung von Arbeitsplatzgrenzwerten für Kohlenwasserstoffgemische anhand der RCP-Methode beispielhaft beschrieben. Für die Berechnung wird folgende Formel verwendet:

$$\frac{1}{AGW_{\text{Gemisch}}} = \frac{\text{Fraktion}_a}{AGW_a} + \frac{\text{Fraktion}_b}{AGW_b} + \dots + \frac{\text{Fraktion}_n}{AGW_n}$$

Fraktion: Massenanteil (w/w) der jeweiligen Fraktion (RCP-Gruppe) des Kohlenwasserstoffgemisches oder eines Einzel-Kohlenwasserstoffs (siehe TRGS 900 Nummer 2.9 Abs. 3 und 4) oder eines Kohlenwasserstoffgemisches (siehe TRGS 900 Nummer 2.9 Abs. 3) im flüssigen Lösemittel.

AGW_{a...n}: Gruppengrenzwert der jeweiligen Fraktion (siehe Tabelle 1) oder stoffspezifischer Arbeitsplatzgrenzwert (siehe z.B. Tabelle 2)

Beispiel 1

Berechnung eines Arbeitsplatzgrenzwertes für ein Kohlenwasserstoffgemisch bestehend aus zwei oder mehr RCP-Gruppen.

Betrachtet wird ein handelsübliches Testbenzin - auch "White Spirit" genannt - bestehend aus:

2 Gew.-%	C5-C8 Aliphaten,
76 Gew.-%	C9-C15 Aliphaten,
1 Gew.-%	C7-C8-Aromaten und
21 Gew.-%	C9-C15 Aromaten.

Berechnung des Arbeitsplatzgrenzwertes:

$$\frac{1}{AGW} = \frac{0,02}{1500} + \frac{0,76}{600} + \frac{0,01}{200} + \frac{0,21}{100} =$$

$$0,0000133 + 0,001267 + 0,00005 + 0,0021 = 0,0034303$$

$$AGW (\text{Testbenzin}) = 292 \text{ mg/m}^3$$

Der errechnete Arbeitsplatzgrenzwert für das o.g. Testbenzin beträgt 292 mg/m³. Gemäß Rundungsregel nach Nummer 2.9 Abs. 2 der TRGS 900 ergibt sich ein Arbeitsplatzgrenzwert für das Testbenzin von 300 mg/m³.

Beispiel 2

Ein Verdünner besteht aus folgenden Kohlenwasserstoffen:

5 Gew.-%	n-Hexan,
20 Gew.-%	C9-C15 Aromaten und
75 Gew.-%	C9-C15-Aliphaten.

n-Hexan fällt nicht unter die Gruppengrenzwerte (siehe Tabelle 2) und geht in die Berechnung mit seinem stoffspezifischen Arbeitsplatzgrenzwert (180 mg/m³) ein.

Berechnung des Arbeitsplatzgrenzwertes:

$$\frac{1}{AGW} = \frac{0,05}{180} + \frac{0,2}{100} + \frac{0,75}{600} = 0,00353$$

$$AGW = 283 \text{ mg/m}^3$$

Gemäß Rundungsregel nach Nummer 2.9 Abs. 2 der TRGS 900 ergibt sich ein Arbeitsplatzgrenzwert für den Verdünner von 300 mg/m³.

Beispiel 3

Ein Verdünner wird aus einem Kohlenwasserstoffgemisch und Xylol zusammengesetzt.

Wird zu einem Kohlenwasserstoffgemisch ein Kohlenwasserstoff, wie z.B. Xylol zugegeben, so wird dieser mit dem RCP-Gruppengrenzwert, hier für C7-C8-Aromaten, bewertet oder der Anteil an Xylol zum Anteil der RCP-Gruppe C7-C8 Aromaten hinzugerechnet. In diesem Fall kommt der stoffspezifische Arbeitsplatzgrenzwert für Xylol von 440 mg/m³ bei der Berechnung nicht zur Anwendung (Ausnahmen siehe Tabelle 2).

Der Verdünner besteht aus

70 % Kohlenwasserstoffgemisch, AGW: 300 mg/m³ (nach Sicherheitsdatenblatt) und
30 % Xylol, Gruppengrenzwert: 200 mg/m³

Berechnung des neuen Arbeitsplatzgrenzwertes:

$$\frac{1}{AGW} = \frac{0,7}{300} + \frac{0,3}{200} = 0,00383$$

AGW (Verdünner) = 261 mg/m³

Gemäß Rundungsregel nach Nummer 2.9 Abs. 2 der TRGS 900 ergibt sich ein Arbeitsplatzgrenzwert für den Verdünner von 250 mg/m³.

Beispiel 4

Berechnung eines Kohlenwasserstoffgemischgrenzwertes für einen Lack zur Bewertung der Exposition bei der Weiterverarbeitung durch den Maler:

Lackansatz

500 kg	Harzlösung (60 % Alkydharz in D 60)
15 kg	Hautverhinderer (20 %ig in Methoxypropanol)
15 kg	Dispergieradditiv (20 %ig in D 60)
50 kg	Antiabsatzpaste
200 kg	Talkum
200 kg	Titandioxid
250 kg	Ca-Mg-Carbonat
70 kg	Solvent Naphtha 100
<u>100 kg</u>	<u>Testbenzin</u>
1400 kg	Lackansatz

Der Ansatz enthält 394 kg Lösemittel, davon 382 kg Kohlenwasserstoffe (KW)

200 kg D 60	= 52,4 % von 382 kg Kohlenwasserstoffgemisch
12 kg Methoxypropanol	(wird separat gemessen und bewertet, da kein KW)
12 kg D 60	= 3,1 %
70 kg Solvent Naphtha 100	= 18,3 %
100 kg Testbenzin	= 26,2 %

Arbeitsplatzgrenzwerte nach Sicherheitsdatenblatt:

D 60:	AGW 600 mg/m ³
Solvent Naphtha 100:	AGW 100 mg/m ³
Testbenzin:	AGW 300 mg/m ³

Berechnung des neuen Arbeitsplatzgrenzwertes:

$$\frac{1}{AGW} = \frac{0,524 + 0,031}{600} + \frac{0,183}{100} + \frac{0,262}{300} = 0,003625$$

AGW (Lack) = 276 mg/m³

Gemäß Rundungsregel nach Nummer 2.9 Abs. 2 der TRGS 900 ergibt sich ein Arbeitsplatzgrenzwert für den Kohlenwasserstoffanteil des Lackes von 300 mg/m³.

Beispiel 5

Ein neues Kohlenwasserstoffgemisch wird aus einem Spezialbenzin und Cyclohexan zusammengemischt.

Arbeitsplatzgrenzwerte nach Sicherheitsdatenblatt:

Spezialbenzin:	AGW 1000 mg/m ³
Cyclohexan:	AGW 700 mg/m ³

Zusammensetzung:

70 % Spezialbenzin
30 % Cyclohexan

Berechnung des neuen Arbeitsplatzgrenzwertes:

$$\frac{1}{AGW} = \frac{0,7}{1000} + \frac{0,3}{700} = 0,001129$$

AGW = 886 mg/m³

Gemäß Rundungsregel nach Nummer 2.9 Abs. 2 der TRGS 900 ergibt sich ein Arbeitsplatzgrenzwert für das neue Kohlenwasserstoffgemisch von 900 mg/m³.

Literatur

- [1] ACGIH, American Conference of Governmental and Industrial Hygienists, 1997. TLVs® and BEIs®. Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents. Cincinnati, OH.
- [2] ACGIH, American Conference of Governmental and Industrial Hygienists, 2001. Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances, 7th ed., Cincinnati, OH.
- [3] DECOS, Dutch Expert Committee on Occupational Standards, 1993. Health-Based Recommended occupational Exposure Limit for 2-Methylpentane, 3-Methylpentane, 2,2-Dimethylbutane, 2,3-Dimethylbutane (Hexane Isomers). Directorate General of Labour, The Netherlands.
- [4] DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 2006. MAK- und BAT-Werte-Liste 2006. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 42. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [5] EC, European Commission, 1994. Occupational Exposure Limits. Recommendations of the Scientific Expert Group 1991-92. Luxembourg.
- [6] ECB, European Chemicals Bureau, 2004. European Union Risk Assessment Report: Cyclohexane. 1st Priority List, Vol. 41. EUR 21015 EN, European Commission, Joint Research Centre.
- [7] Gagnaire et al., 1990 Gagnaire F; Marignac B; de Ceaurriz J, Diethylbenzene-induced sensorimotor neuropathy in rats, in: J Appl Toxicol. 1990, Apr; 10(2):105-12
- [8] HSC, Health and Safety Commission, 2000. European Commission Directive under the Chemical Agents Directive 98/24/EC to establish a First Consolidated List of Indicative Occupational Exposure Limit Values at European Community level. Consultative document.
- [9] HSE, Health and Safety Executive, 2002. Occupational Exposure Limits, EH 40/2002. London, UK.
- [10] McKee et al., 2005 McKee R.H; Medeiros A.M; Daughtrey W.C, A proposed methodology for setting occupational exposure limits for hydrocarbon solvents, in: J Occup Environ Hyg. 2005, Oct; 2(10):524-42.
- [11] Nielsen G.D. und ALARIE Y., 1982 Sensory irritation, pulmonary irritation and respiratory stimulation by airborne benzene and alkylbenzenes: Prediction of safe industrial exposure levels and correlation with their thermodynamic properties In: TOXICOL APPL PHARMACOL; 65 (3). 1982. 459-477
- [12] Saillenfait et al., 1999 Saillenfait, A. M.; Payan, J. P. Langonne, I. Gallissot, F.; Sabate, J. P. Beydon, D. Fabry, J. P. ; Assessment of the developmental toxicity and placental transfer of 1,2-diethylbenzene in rats, in: Food and chemical toxicology, 1999, vol. 37, n°11, pp. 1089-1096
- [13] SCOEL, Scientific Committee on Occupational Exposure Limits, 1993. Recommendation of the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Cumene. SEG/SUM/29 final.

- [14] SCOEL, Scientific Committee on Occupational Exposure Limits, 2001. Recommendation of the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Cyclohexane. SCOEL/SUM/13 final.
- [15] Tetra Tech, 2006 <http://www.swrcb.ca.gov/rwqcb1/geninfo/gp/060202/060202-Draft-Workplan.pdf>
- [16] TNO, 1997a. Model Studies for Evaluating the Behavioral Effects of Solvents and the Role of Toxicokinetic Factors: The Effects of Cyclohexane on Behavior in Human Volunteers. TNO Nutrition and Food Research Institute.
- [17] TNO, 1997b. Model Studies for Evaluating the Behavioral Effects of Petroleum Solvents and the Role of Toxicokinetic Factors: The Effects of Cyclohexane on Behavior in the Rat. TNO Nutrition and Food Research Institute.
- [18] TNO. 1999. The Effects of Short-term Inhalatory Exposure to 1,2,4-Trimethylbenzene on Behavior in the Rat. TNO Nutrition and Food Research Institute for CEFIC, Brussels, Belgium.
- [19] TNO, 2000a. The Effects of Short-term Inhalatory Exposure to Cyclopentane on Behavior in the Rat. TNO Nutrition and Food Research Institute for CEFIC, Brussels, Belgium.
- [20] TNO, 2000b. The Effects of Short-term Inhalatory Exposure to n-octane on Behavior in the Rat. TNO Nutrition and Food Research Institute for CEFIC, Brussels, Belgium
- [21] TNO. 2000c. The Effects of Short-term Inhalatory Exposure to n-Decane on Behavior in the Rat. TNO Nutrition and Food Research Institute for CEFIC, Brussels, Belgium.
- [22] TNO. 2001. The Effects of Short-term Inhalatory Exposure to SHELLSOL A on Behavior in the Rat. TNO Nutrition and Food Research Institute for CEFIC, Brussels, Belgium.
- [23] TRGS 901, 2003. Luftgrenzwerte für komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische, BArbBl. Heft 3/2003 S. 74-77.