

Vergleichende Bewertung von Epoxidharzen - Teil A: Entwicklung eines Rankingsystems für Epoxidharze

F. Kalberlah

**Forschung
Projekt F 2062**

**Forschung
Projekt F 2062**

F. Kalberlah

**Vergleichende Bewertung
von Epoxidharzen –
Teil A: Entwicklung eines Rankingsystems
für Epoxidharze**

Dortmund/Berlin/Dresden 2007

Diese Veröffentlichung ist der Abschlussbericht zum Projekt „Vergleichende Bewertung von Epoxidharzen - Teil A: Entwicklung eines Rankingsystems für Epoxidharze“ - Projekt F 2062 - im Auftrag der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei dem Autor.

Autor: Dr. Fritz Kalberlah

Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe GmbH (FoBiG)
Werderring 16, 79098 Freiburg

Herausgeber: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
Friedrich-Henkel-Weg 1-25, 44149 Dortmund
Telefon: 0231 9071-0
Telefax: 0231 9071-2454
E-Mail: poststelle@baua.bund.de
Internet: www.baua.de

Berlin:
Nöldnerstr. 40-42, 10317 Berlin
Telefon: 030 51548-0
Telefax: 030 51548-4170

Dresden:
Proschhübelstr. 8, 01099 Dresden
Telefon: 0351 5639-50
Telefax: 0351 5639-5210

Alle Rechte einschließlich der fotomechanischen Wiedergabe und des auszugsweisen Nachdrucks vorbehalten.

ISBN 978-3-88261-058-1

Inhaltsverzeichnis

Kurzreferat	5
Abstract	6
Résumé.....	7
1 Einführung	8
2 Bestehende Rankingsysteme für Epoxidharzsysteme	9
2.1 Niederländisches System	9
2.2 GISCODE	11
2.3 MALCODE	12
2.4 W-Faktoren (TRGS 440).....	13
3 Struktur eines neuen Rankingsystems für Epoxidharzsysteme	15
3.1 Grundsätzliches Konzept.....	15
3.2 Umgang mit mehreren Komponenten.....	16
3.3 Modifikation der W-Faktoren.....	18
3.3.1 Spreizung des W-Faktors für Sensibilisierung (Haut).....	20
3.3.2 Spreizung des W-Faktors für krebserzeugende Wirkung.....	24
3.3.3 Spreizung des W-Faktors für Hautreizung	27
3.3.4 Spreizung des W-Faktors auf Basis von Arbeitsplatzgrenzwerten und für weitere R-Sätze	28
3.4 Berücksichtigung der Freisetzung.....	29
3.5 Unvollständige Information im Sicherheitsdatenblatt	32
3.5.1 Summe der Menge der Inhaltsstoffe ergibt über 100%	32
3.5.2 Summe der Menge der Inhaltsstoffe ergibt unter 100%	32
3.5.3 Keine eindeutige Identifikation	33
3.6 W-Faktoren für Füllstoffe, sonstige Additive und Komponenten mit geringer gesundheitlicher Relevanz.....	35
3.7 Im Ranking nicht berücksichtigte Faktoren	35
3.8 Angabe von pR durch den Hersteller.....	36
4 Berechnung von Beispielen zur Plausibilitätsprüfung	37
4.1 Theoretische Rezeptur	37
4.2 Vergleich einiger Rezepturen mit GISCODE	39
4.3 Vergleich zweier Härter nach Industrieangaben	40

4.4	Vergleich der Deutschen Bauchemie bei einem Epoxidharz mit krebserzeugendem Inhaltsstoff.....	42
4.5	Grundierungen auf Epoxidharzbasis.....	42
4.6	Korrosionsschutz Schiffswasserbau auf Epoxidharzbasis	45
5	Diskussion und Vergleich des vorgeschlagenen Rankingsystems mit anderen Entwürfen.....	48
5.1	Vergleich mit GISBAU	48
5.2	Vergleich mit dem niederländischen System	48
6	Weitere Arbeitsschritte	50
7	Zusammenfassung	51
8	Summary.....	55
9	Literatur	59
ANHANG	61

Vergleichende Bewertung von Epoxidharzen – Teil A: Entwicklung eines Rankingsystems für Epoxidharze

Kurzreferat

Berufliche Tätigkeiten mit Epoxidharzsystemen, z.B. in der Bauwirtschaft, können zu erheblichen gesundheitlichen Schäden führen. Insbesondere ist das sensibilisierende Potential zu beachten. Je nach spezifischer Zusammensetzung ist das Risiko für Erkrankungen unterschiedlich. Diese Differenzierung in der gesundheitlichen Bedenklichkeit kommt jedoch in der Kennzeichnung der gefährlichen Eigenschaften von Epoxidharzsystemen nicht zum Ausdruck. Aus diesem Grunde wurde ein Rankingssystem entwickelt, das eine Auswahl unter gesundheitlichen Gesichtspunkten ermöglichen soll, wobei ein niedriges sensibilisierendes Potential ein Hauptkriterium darstellt. Hierfür soll eine Liste erstellt werden, in der die relative sensibilisierende Wirkstärke zahlreicher Substanzen vermerkt ist, die in Harzen, Beschleunigern oder Härtern eingesetzt werden („Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe“). Die Wirkstärke wird z.B. im Maus-Lymphknotentest (LLNA) experimentell erfasst, kann aber auch durch substanzspezifische Auswertung weiterer Testbefunde abgeschätzt werden. Zusammen mit dieser Liste, dem Sicherheitsdatenblatt und den darin ausgewiesenen Mengenangaben (Stoffmenge in der Zubereitung) wird eine Risikokennziffer abgeleitet, die für das Ranking alternativer Epoxidharzsysteme heranzuziehen ist. Der vorliegende Bericht dokumentiert die Methodik für ein solches Ranking und erläutert das Vorgehen mit zahlreichen Beispielen. Es handelt sich dabei um ein pragmatisches Vorgehen, das eine gesundheitsbasierte Prioritätssetzung und Produktauswahl ermöglicht, jedoch aufgrund der beschränkten Kenntnisse über die toxikologische Wirkungsweise komplexer Gemische und aufgrund der nicht genau erfassbaren Expositionsbedingungen nur orientierenden Charakter besitzt. Andere vorliegende Rankingsysteme für Epoxidharzsysteme werden vergleichend eingeordnet.

Schlagwörter:

Ersatzstoffe, Ranking, Epoxidharze, sensibilisierende Wirkung, Arbeitsschutz, Methode, Kennzeichnung, LLNA-Test, Bauchemie

Comparative evaluation of epoxy resins – Part A: Development of a ranking system for epoxy resins

Abstract

Occupational exposure to epoxy compounds, e.g. in construction industry, is linked to relevant health risks. Especially the skin sensitising potential is of high concern. The risk for occupational diseases may vary depending of the specific composition of the components. However, these differences in health risks are not reflected in the current product labelling. In consequence, a ranking system was developed to enable selection of epoxy compounds by health risk criteria, with lower sensitising potential as a main prioritising criterion. For this purpose a list is needed which contains information on the sensitising potency of the various substances, contained in resins, curing agents or reactive diluents (“ranking parameter list for epoxy resin constituents”). This list may, for example, be generated by application and evaluation of substance test results in the mouse lymph node assay (LLNA) together with other experimental test results. Using the effect potency data in this list together with the amounts contained in the composition as given in the safety data sheets, a risk figure may be derived to be used for ranking of alternative epoxy compounds. This report focuses on the methodology, which is also illustrated by a number of examples. A pragmatic procedure for health oriented priority setting and product selection is proposed. However, results may only provide a rough guidance for this process, due to complex and partially unknown toxicological relationships and due to specific exposure conditions which may not completely be covered by this ranking. Other existing ranking systems on epoxy resins are reported and discussed.

Key words:

Substitution, ranking, epoxy resins, sensitisation, occupational safety, health, methodology, labelling, LLNA test, construction industry

Évaluation comparative des résines époxydes – Part A : Développement d'un système de classement pour les résines époxydes

Résumé

Les activités professionnelles avec des composants de résines époxydes, p. ex. dans le domaine de la construction, peuvent conduire à des problèmes de santé. En particulier, le potentiel sensibilisateur est du plus haut intérêt. Le risque de maladies dépend de la composition spécifique des substances. Cette différenciation essentielle pour le jugement de la nuisance pour la santé n'apparaît pourtant pas dans l'étiquetage des composants de résines époxydes. C'est la raison pour laquelle, un système de classement a été conçu, permettant une sélection des composants de résines époxydes par des critères de santé, et avec un faible potentiel sensibilisateur comme critère principal. Pour arriver à ce but, une liste doit être établie, contenant l'effet sensibilisateur relatif d'un grand nombre de substances qui sont utilisées dans les résines, les accélérateurs ou les durcisseurs. La puissance sensibilisatrice peut p. ex. être gagnée expérimentalement par des tests de ganglions lymphatiques des souris (LLNA), mais peut être également évaluée par un dépouillement spécifique aux substances des résultats d'autres tests. La combinaison de cette liste avec la fiche de sécurité et des valeurs quantitatives inscrites dans cette fiche (quantité de matière dans la préparation) permet de déduire une référence des risques, pour pouvoir juger le classement d'autres composants de résines époxydes.

Le rapport présent démontre la méthodologie pour un tel classement, et explique la manière d'agir à l'aide de nombreux exemples. Il s'agit d'un procédé pragmatique, qui permet de poser des priorités à la base de la santé et une sélection de produits. Pourtant, ce procédé ne peut être utilisé qu'à titre indicatif, suite au manque de connaissances sur les effets toxicologiques des mélanges complexes, et suite à des conditions d'exposition, qui ne peuvent pas être exactement déterminées.

D'autres systèmes de classification présents pour les composants de résines époxydes sont intégrés sous forme comparative.

Mots clés:

Substitution, classification, résines époxydes, effet sensibilisateur, protection de travail, méthodologie, étiquetage, test LLNA, industrie de la construction

1 Einführung

Bestehende Rankingsysteme für Epoxidharzprodukte führen zu einer mangelnden Differenzierung in der Darstellung der gesundheitsgefährdenden Eigenschaften oder führen zu Rangfolgen, die aus Sicht des Arbeitsschutzes kritisiert wurden. Im Auftrag der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) soll deshalb mit dem vorliegenden Projekt ein Ansatz für ein Rankingsystem entwickelt werden, der möglichst ohne die Defizite bereits bestehender Vorschläge ein plausibles Vorgehen bei der Auswahl von Epoxidharzprodukten ermöglicht.

Dabei steht im Vordergrund, eine entsprechende Konzeption zu entwickeln und vorzustellen. Aufgrund der Vielzahl erforderlicher Einzelstoffbewertungen, die für Epoxidharzprodukte relevant oder möglich sind, ist es jedoch nicht Gegenstand dieses Projekts, bereits detaillierte stoffspezifische Daten zu berücksichtigen. Dennoch mussten für die Plausibilitätsprüfung erste Bewertungen von Inhaltsstoffen vorgenommen werden. Diese Einzelstoffbewertungen sind entsprechend als vorläufig anzusehen.

Wir wählen im Folgenden die Begrifflichkeit, dass von „Komponenten“ gesprochen wird, wenn die einzelnen Zubereitungen eines Mehrkomponentensystems (oder Epoxidharzproduktes) adressiert werden (also: Harz, Härter, ggf. Füllstoffe, soweit als gesondertes Gebinde erst beim Anwender zugegeben, sind Komponenten). Inhaltsstoffe sind die Einzelstoffe innerhalb einer Komponente (einer Zubereitung), z.B. Benzylalkohol, Bisphenol-A-Glycidylether etc.

Der vorliegende Bericht enthält eine Darstellung der methodischen Grundidee, die Berechnung einiger Beispiele und einen knappen Vergleich mit bestehenden Rankingsystemen, um die Charakteristika des vorgelegten Ansatzes einer Diskussion zugänglich zu machen.

Die Methodik wurde durch ausführliche Diskussionen mit Herstellern und Anwendern von Epoxidharzen sowie mit Arbeitsschutzfachleuten beeinflusst (vgl. auch ANHANG: Protokoll einer Präsentation des Konzepts beim Verband der Chemischen Industrie). Entsprechend wurde der Vorschlag auch in die internationale Diskussion eingebracht (Kontakt zu J. Terwoert, Niederlande).

2 Bestehende Rankingsysteme für Epoxidharzsysteme

2.1 Niederländisches System

Das Niederländische System basiert auf einer gründlichen Analyse des Sicherheitsdatenblatts zu Epoxidharzkomponenten. Wenn bestimmte gefährliche Stoffeigenschaften auftreten, werden „Maluspunkte“ vergeben. Die Höhe der Maluspunkte und die Kriterien für deren Vergabe sind der folgenden **Tab. 2.1** ausgewiesen.

Tab. 2.1 Niederländisches Rankingsystem; Maluspunkte und Kriterien für deren Vergabe (Quelle: TERWOERT, 2003)

Kriterium	Differenzierung	Maluspunkte
1 Gehalt an Epichlorhydrin (ECH) Monomer im Harz oder Reaktivverdünner	- ECH > AMPE-Grenze - ECH-Gehalt unbekannt	25 25
2 Anwesenheit von Verbindungen mit der Kennzeichnung T, T+	- je Inhaltsstoff mit T+> 0,1% - je Inhaltsstoff mit T> 1% - je Inhaltsstoff mit T+> 1%	10 10 20
3 Anwesenheit von krebserzeugenden, erbgutschädigenden, atemwegssensibilisierenden oder reproduktionstoxischen Inhaltsstoffen	- je Inhaltsstoff mit einem oder mehreren der folgenden R-Sätze 39,45, 46, 48, 49, 60, 61, oder 68 mit mehr als 0,1%; - je Inhaltsstoff mit R40, 42, 62, 63, 64 mit mehr als 1%	10
4 Anwesenheit ätzender oder sensibilisierender Härterinhaltsstoffe	- Härterinhaltsstoffe mit R34, R35 oder R43	15
5 Gehalt an (sensibilisierendem) Reaktivverdünner in Harz	je Reaktivverdünner, Gehalte von: - < 2,5% - 2,5-10% - 10-25% - > 25%	2 5 10 15
6 Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen (außer Benzylalkohol)	- > 100 g/l bei Metallbeschichtungen - > 60 g/l bei anderen Epoxidharzprodukten	10 10
7 Produktinformation fehlt	Einstufung wegen fehlender Info nicht möglich	150*
8 Siedepunkt Härterinhaltsstoff(e)	je Härter (Amin) mit Siedepunkt < 250 °C	5
9 Siedepunkt Reaktivverdünner	je Verdünner mit Siedepunkt < 250 °C	5
10 Molekulargewicht Härterinhaltsstoff(e)	je Härterinhaltsstoff mit Molekulargewicht < 200 200-400 > 400	10 5 0
11 Molekulargewicht Reaktivverdünner	je Reaktivverdünner mit Molekulargewicht < 200 200-300 > 300	10 5 0
12 Gehalt an freien Aminen im Härter	je freies Amin mit Menge von - < 2,5% - 2,5-10% - 10-25% - > 25%	2 5 10 15

*Ungefähr orientiert an der Anzahl von Maluspunkten für ein „worst case“ Produkt

Das System wurde an einer Vielzahl von Epoxidharzprodukten angewandt und ergibt eine gute Differenzierung. Allerdings wird das Verfahren kritisiert, z.B. weil es zu Doppelbewertungen bestimmter Eigenschaften kommen kann. Dabei werden Produkte bevorzugt, die nur aus wenigen Einzelinhaltsstoffen bestehen, während eine Verwendung einer Vielzahl von Inhaltsstoffen mit ähnlichen Eigenschaften zu erheb-

lichen Verzerrungen führen kann. Eine differenziertere kritische Bewertung des Bewertungsansatzes aus den Niederlanden erfolgt in Abschnitt 5.2.

2.2 GISCODE

Nach dem deutschen GISCODE werden Epoxidharze in 10 unterschiedliche Klassen eingeteilt (www.gisbau.de/giscodes), wobei eine Differenzierung erfolgt durch:

- Sensibilisierung,
- Lösemittelgehalt über oder unter 5% bzw. lösemittelfrei,
- Kennzeichnung als „Giftig“, und
- Krebserzeugende Wirkung

Diese Angaben, wie im Sicherheitsdatenblatt aufgeführt, sind entscheidend für die Zuordnung. Bei Epoxidharzprodukten ist das Gesamtsystem (integrierte Mehrkomponentenbetrachtung) maßgeblich.

Die Klassen im Einzelnen sind in folgender **Tab. 2.2** genannt:

Tab. 2.2 Einteilung von Epoxidharzprodukten in Klassen nach GISCODE

GISCODE	EU-Klassifizierung	Produktgruppen	Lösemittelgehalt
RE 0	Xi	Epoxidharzdispersionen	< 5%
RE 1	C	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, lösemittelfrei	Lösemittelfrei
RE 2	C + R10	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, lösemittelarm	< 5%
RE 2.5	Xn + F	Epoxidharz-Produkte; lösemittelhaltig	> 5%
RE 3	C + F	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, lösemittelhaltig	> 5%
RE 4	C + Xn + R10	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, giftige Einzelinhaltsstoffe; lösemittelarm	< 5%
RE 5	C + Xn + R11	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, giftige Einzelinhaltsstoffe, lösemittelhaltig	> 5%
RE 6	T	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, giftig, lösemittelarm	< 5%
RE 7	T + F	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, giftig, lösemittelhaltig	> 5%
RE 8	T	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, krebserzeugend, lösemittelarm	< 5%
RE 9	T + F	Epoxidharz-Produkte; sensibilisierend, krebserzeugend, lösemittelhaltig	> 5%

Eine Auswertung von Terwoert (ohne Jahrgang) zu ca. 900 Produkten zeigt, dass nahezu 700 von 900 Zubereitungen in RE 1 (Epoxidharz-Produkte, sensibilisierend, lösemittelfrei) fallen, weitere, ca. 100 Produkte in RE 3 (sensibilisierend, lösemittelhaltig), während insbesondere die Klassen RE 4 – RE 9 kaum besetzt sind. Die man-

gelnde Differenzierung innerhalb der Klassen RE 1 und RE 3 ist Hintergrund für den Wunsch nach einem ergänzenden Rankingsystem.

2.3 MALCODE

Als „MAL-Code“ wird ein Rankingsystem in Dänemark bezeichnet (DANISH WORKING ENVIRONMENT SERVICE, 1993).

Die Code-Nummer besteht aus zwei Elementen:

Element 1: indiziert notwendige Schutzmaßnahmen gegen flüchtige Substanzen (Inhalationspfad), betrifft also vor allem die Lösemittel. Nach einer Unterteilung in sieben Gruppen werden jeweils erhöhte Maßnahmen gefordert.

Element 2: indiziert weitere notwendige Schutzmaßnahmen, die den Hautkontakt und den Augenkontakt betreffen, aber auch die Inhalation von nichtflüchtigen Substanzen (wie Spraynebel). Sechs Gruppen werden unterschieden.

Die Zuordnung zu Element 1 erfolgt über eine Berechnungsformel, die den Arbeitsplatzgrenzwert als Maß für die Toxizität beinhaltet, die Menge eines Inhaltsstoffs in einem Gemisch und ein Maß für die Freisetzung (Dampfdruck). Die Größe des Gebindes geht nicht ein.

Die Zuordnung zu Element 2 erfolgt auf Basis der entsprechenden R-Sätze, wobei Mindestmengen berücksichtigt werden. Interessanterweise werden in diesem System Hinweise auf eine Sensibilisierung (Code: -3) in der Regel mit einem geringeren Gewicht bewertet als ätzende Stoffe (Code: -4). Es gibt jedoch bei stark sensibilisierenden Stoffen die Möglichkeit, dies zu berücksichtigen, indem ein höherer Code assoziiert wird (Code: -5)¹. Zwischen toxischer, sehr toxischer oder krebserzeugender Wirkung wird nicht mehr unterschieden (Code: -6).

Dieser Code wird auch für das Gemisch ausgewiesen, zum Beispiel auch für einen Zustand nach Zugabe eines Verdünners. Auch wenn erhöhte Betriebstemperaturen erwartet werden, erfolgt ein entsprechender Ausweis, indem für diesen Fall die Codenummer in Element 1 erhöht wird.

Mit diesem Code würden die meisten Inhaltsstoffe von Epoxidharzen identisch bewertet in Element 2 (Code: -5). Epichlorhydrin, wenn dieses mit unter 0,1% im Gemisch enthalten wäre, würde in Element 2 nur als einfaches Allergen angesehen (Code:-3). Aromatische Lösemittel (wie Xylol) würden in Element 2 gleichgesetzt mit einfachen Allergenen (Code:-3).

In Element 1 (Schutz vor flüchtigen Stoffen) erhalten die meisten Epoxid-Inhaltsstoffe eine niedrige Bewertung, auch weil sie keine Arbeitsplatzgrenzwerte haben. Die Lösemittel wie Xylol erhalten trotz Flüchtigkeit niedrige Codenummern in Element 1.

Die Zuordnung des MAL-Codes benötigt die vollständige Bereitstellung der Rezeptur, so dass auf Basis des Sicherheitsdatenblatts nur eine ungefähre Einordnung des resultierenden MAL-Codes erfolgen kann. Bei einer solchen cursorischen Bewertung durch Terwoert (ohne Jahrgang) wurde in fast allen Fällen in Element 1 eine identische Bewertung (Code: 00-) und in Element 2 ebenfalls eine identische Bewertung

¹ Wie die Wirkstärke dabei ermittelt und differenziert wird, ist in der uns zugänglichen Quelle (DANISH WORKING ENVIRONMENT SERVICE, 1993) nicht erläutert.

(Code: -5) errechnet. Allerdings zeigte sich in Element 1 bei einigen Rezepturen dann eine Differenzierung, wenn Lösemittel enthalten waren.

Der Vorteil des Systems ist die differenzierte Bewertung des Haut- und des Luftpfads, wobei beim Hautpfad (Element 2) die Mengendifferenzierung offensichtlich unzureichend ist, um hinsichtlich der sensibilisierenden Wirkung Unterschiede erkennen zu können. Die R-Sätze werden nur nach sehr groben Maßstäben differenziert. Die Kenntnisse der Rezeptur sind erforderlich (Berechnung nur durch den Hersteller) und für Element 1 ist es erforderlich einen Arbeitsplatzgrenzwert zur Verfügung zu haben, der jedoch nicht immer existiert. Für die Abwägung bei unterschiedlicher Bewertung in Element 1 oder in Element 2 bestehen keine Entscheidungsregeln. Im Grundgedanken sind jedoch viele Übereinstimmungen mit dem W-Faktorenmodell (vgl. Abschnitt 2.4) zu erkennen.

2.4 W-Faktoren (TRGS 440)

In der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 440 befinden sich Verfahren zur Prüfung von Ersatzstoffalternativen. Diese Verfahren wurden bisher nicht für die Bewertung von Epoxidharzsystemen herangezogen. Das so genannte „Spaltenmodell“ gründet auf der Kennzeichnung von Zubereitungen: dieses Verfahren ist für Epoxidharze nicht einzusetzen, da es keine Differenzierung nach Wirkstärke der einzelnen Inhaltsstoffe der Zubereitung zulässt. Ein weiteres in der TRGS 440 vorgestelltes Verfahren ist das Wirkfaktorenmodell.

In diesem Verfahren wird das gesundheitliche Risikopotenzial über die Toxizität und die Menge der in der Zubereitung enthaltenen Einzelverbindung definiert mit

W_i = Wirkpotenz (W-Faktor) von Einzelstoff i

P_i = Menge in Prozent / 100 von Einzelstoff i in der Zubereitung

F_i = Freisetzungsfaktor (F-Faktor) von Einzelstoff i .

Das „potenzielle relative Risiko“ (pR) einer Zubereitung ergibt sich mit

$$pR = (W_1 \times F_1 \times P_1) + (W_2 \times F_2 \times P_2) + \dots + (W_n \times F_n \times P_n),$$

wobei $\sum P_i = 1$.

Die Daten zur Quantifizierung dieses Risikowerts entstammen den relativ ungenauen Informationen, wie sie in dem Sicherheitsdatenblatt zur Verfügung gestellt werden. Hierbei sollten insbesondere die R-Sätze der Einzelstoffe zur Verfügung stehen, die jedoch in der Regel nur das Wirkpotenzial der Stoffe („reizend“, „krebserzeugend“ usw.) widerspiegeln und nur im begrenzten Umfang die Wirkstärke (Wirkpotenz). Das berechnete Risiko stellt nur eine Relativbewertung dar, die erst in Vergleich mit einer Alternative aussagefähig ist.

Für die Transformation der Informationen aus den R-Sätzen in Wirkfaktoren wurden Zahlenwerte ermittelt, die die Effektschwere (und – wo möglich – auch die Effektsstärke) reflektieren. Die gewählten Zuordnungen sind in der folgenden **Tab. 2.3** aufgelistet.

Tab. 2.3 Wirkfaktoren der TRGS 440 (AGS, 2002)

Wirkfaktoren (W)	
R45, R46, R49, M1, M2, K1, K2	50 000
R26, R27, R28, Luftgrenzwert < 0,1 mg/m ³	1 000
R32, R60, R61, R _E 1, R _E 2, R _F 1, R _F 2	
R35, R48/23, R48/24, R48/25, R42, R43 oder: Hautsensibilisierung nicht geprüft	500
R23, R24, R25, R29, R31, R34, R41	100
R33, R40, R68, K3, M3, pH < 2 bzw. > 11,5	
Nicht ausreichend geprüft (jedoch Hautsensibilisierung geprüft und nicht einstu- fungsrelevant) kein Luftgrenzwert	50
R48/20, R48/21, R48/22, R62, R63, R _E 3, R _F 3	
R20, R21, R22	10
R36, R37, R38, R65, R67	5
R66, Eingestuft (aber keines der genannten Kriterien) oder mit Luftgrenzwert > 100 mg/m ³	1
Stoffe mit bekanntermaßen geringem Gesundheitsrisiko	0
Liegt der Luftgrenzwert zwischen 0,1 und 100 mg/m ³ ,	100/
ist W = 100/Luftgrenzwert GW	GW

Das System der Wirkfaktoren der TRGS 440 wurde bisher nur für inhalative Belastungen angewendet und klammerte die eigenständige Bewertung dermalen Effekte aus, auch wenn einige R-Sätze die lokale Wirkung auf der Haut betreffen und als indikativ auch für das potenzielle relative Risiko nach Inhalation interpretiert wurden.

Die Bewertung von Epoxidharzsystemen führt auch bei der Anwendung des (unveränderten) Wirkfaktoren-Modells nach TRGS 440 nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen,

- weil keine Differenzierung in der Wirkstärke bei verschiedenen sensibilisierenden Substanzen erfolgt. Durch regelmäßige Zuweisung von W = 500 für den Fall, dass ein R-Satz R43 auftritt, ergibt sich dann keine Vergleichsmöglichkeit, wenn alle Alternativen einen ähnlich großen Anteil sensibilisierender Stoffe enthalten. Dies ist bei Epoxidharzsystemen der Fall.
- weil die besondere Relevanz des Hautpfads (mögliche Hautschäden durch Kontakt mit Epoxidharz und mögliche Durchdringung der Haut durch das Epoxidharz oder einzelne Inhaltsstoffe) nicht in dem Wirkfaktoren-Modell berücksichtigt wird.

Insofern liefert die TRGS 440 mit dem Wirkfaktoren-Modell in der jetzigen Form kein Instrument, um Epoxidharzsysteme mit hinreichender Genauigkeit vergleichend zu betrachten und auf dem Hintergrund der gesundheitlichen Wirkung eine Alternative auszuwählen.

3 Struktur eines neuen Rankingsystems für Epoxidharzsysteme

3.1 Grundsätzliches Konzept

Der vorliegende Vorschlag beruht auf der Anwendung des modifizierten Wirkfaktoren-Modells der TRGS 440. Einige wichtige Änderungen sind erforderlich, um mit diesem Modell eine vergleichende Bewertung von Epoxidharzsystemen unter gesundheitlichen Gesichtspunkten angemessen durchführen zu können:

- die gemeinsame Bewertung mehrerer Einzelkomponenten (bei in der Regel Zwei- oder Dreikomponentensystemen) muss ermöglicht werden,
- neben dem Inhalationspfad kommt der dermalen Exposition eine wichtige Bedeutung zu, die bei dem Vergleich von Epoxidharzsystemen in die Bewertung einzugehen hat,
- die Wirkung der Einzelstoffe kann nicht nur nach deren Wirkpotenzial (insbesondere dem sensibilisierenden Potenzial) erfolgen, sondern muss die Wirkpotenz (Differenzierung, z.B. zwischen stark und schwach sensibilisierenden Stoffen) einbeziehen; damit sind jedoch Informationen zu berücksichtigen, die nicht ohne weiteres im Sicherheitsdatenblatt ablesbar sind,
- es sind Regeln zu etablieren, wie mit weiteren Informationslücken im Sicherheitsdatenblatt (z.B. nicht immer vollständige und eindeutige Deklaration der Inhaltsstoffe) zu verfahren ist.

Der vorliegende Vorschlag greift diese Anforderungen auf und bietet eine Lösung an, die in den Folgeabschnitten konkretisiert wird.

- Es wird ein Expositionsszenario zugrunde gelegt, bei dem der Beschäftigte jeder Einzelkomponente des Epoxidharzsystems gegenüber einzeln ausgesetzt sein kann, jedoch auch eine Exposition gegenüber allen Komponenten zusammen erfolgen kann (additive Belastungssituation).
- Für den bewertenden Vergleich erfolgt keine verfahrensspezifische Differenzierung oder Differenzierung nach Anwendungsbereichen des Epoxidharzsystems: die vielfachen spezifischen Möglichkeiten der Exposition und die Auswirkungen auf die Belastung gegenüber den Einzelsubstanzen im Mehrkomponentengemisch übersteigen die Möglichkeiten eines einfachen Rankingverfahrens und müssen ggf. einzelfallbezogen in einem Expertensystem adressiert werden. Entsprechend wird kein „Verfahrensfaktor“ (wie grundsätzlich in der bestehenden TRGS 440 vorgesehen) berücksichtigt.
- Es wird davon ausgegangen, dass bei stärkerer Gewichtung der R-Sätze, die zur Charakterisierung der lokalen dermalen Belastung vorgesehen sind (höherer Wirkfaktor), das Wirkfaktorenmodell auch zur Bewertung einer Mehrpfadbelastung (inhalativer plus dermalen Belastungspfad) geeignet ist.
- Zur Abdeckung des zusätzlichen Informationsbedarfs, der über das Sicherheitsdatenblatt hinausgeht, wird die Erarbeitung einer Liste („Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe“) vorgeschlagen, die durch Experten erstellt wird, und die z.B. die Wirkpotenz für sensibilisierende oder krebserzeugende oder reizende Eigenschaften für relevante Inhaltsstoffe von Epo-

xidharzen enthält. Diese Liste kann als Anhang einer TRGS oder einer sonstigen Handlungsanweisung bereitgestellt werden, so dass mit diesem Hilfsmittel (und dem Sicherheitsdatenblatt) auch der toxikologisch nicht ausgebildete Anwender von Epoxidharzsystemen eine vergleichende Bewertung sachgerecht durchführen kann. Ähnlich kann diese Ranking Parameter Liste auch Angaben zur anzunehmenden Freisetzung bei flüchtigen Inhaltsstoffen in Abhängigkeit des Dampfdrucks enthalten (vgl. Abschnitt 3.4).

- Defizite im Sicherheitsdatenblatt oder im Informationsstand zu den Inhaltsstoffen von Epoxidharzsystemen werden durch plausible Verfahrensregeln oder „Defaultannahmen“ kompensiert. Dabei ist anzustreben, dass keine Entscheidung zugunsten solcher Epoxidharzsysteme getroffen werden soll, die im Sicherheitsdatenblatt unzureichend charakterisiert sind oder zu deren Inhaltsstoffen keine adäquaten toxikologischen Daten vorliegen.

Die folgenden Abschnitte erläutern diese Konzeption im Einzelnen.

3.2 Umgang mit mehreren Komponenten

Mehrkomponenten-Epoxidharzsysteme bestehen aus dem Harz, das üblicherweise bereits mit einem Reaktivbeschleuniger gemischt ist, und dem Härter. In einigen Fällen wird als dritte Komponente ein Füllstoff (z.B. Fasern) beigefügt. Von allen diesen Komponenten können Gefährdungen für die Gesundheit ausgehen. Bei der Bewertung sind demnach alle Komponenten integriert zu bewerten. Es ist nicht sinnvoll, z.B. nur den am wenigsten bedenklichen Härter auszuwählen, ohne zugleich zu prüfen, ob das zugehörige Harz ebenfalls vorteilhaft ist oder ob die Vorteile beim Härter durch die Nachteile beim Harz konterkariert werden.

Es ist grundsätzlich möglich, dass der beruflich Beschäftigte gegenüber allen Einzelkomponenten eines Mehrkomponentengemischs exponiert wird, ohne dass die Exposition dem angeforderten Mischungsverhältnis (etwa zwischen Harz und Härter) entspricht. Deshalb wird keine Gewichtung der Einzelkomponenten in Abhängigkeit vom angeforderten Mischungsverhältnis vorgenommen. Für die Bewertung ist der Anlieferungszustand entscheidend: wird ein fertiges Einkomponentensystem angeliefert, dann ist dieses zu bewerten. Werden die Komponenten einzeln geliefert (auch z.B. die Füllstoffe) und erfolgt das Mischen erst beim Anwender des Epoxidharzsystems, so sind die Einzelkomponenten zu betrachten. **Abb. 3.1** verdeutlicht schematisch die Bewertungssituation:

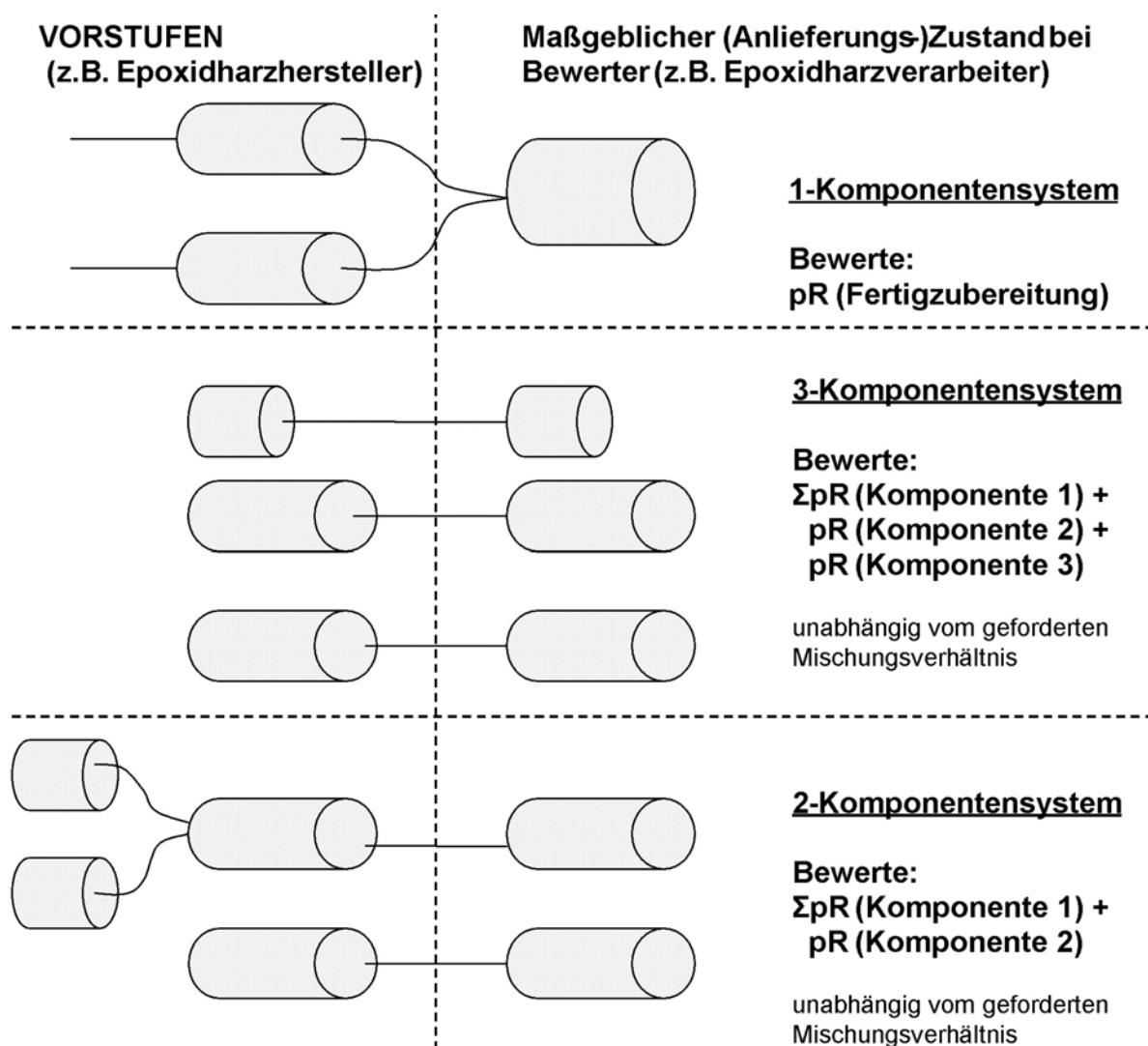


Abb. 3.1 Bewertung von Ein- und Mehrkomponentensystemen; schematische Darstellung

Während der Reaktionsphase beim Anmischen der Einzelkomponenten eines Mehrkomponentensystems oder beim Umgang mit den Einzelkomponenten sind die gravierendsten gesundheitlichen Effekte zu erwarten. Wir betrachten im Folgenden nur diese Phasen, nicht jedoch nachgelagerte Szenarien, die ebenfalls gesundheitliche Relevanz besitzen können, bei denen jedoch eine geringere Gefährdung anzunehmen ist. Zum Beispiel werden die Szenarien:

- Ausgasen von Monomeren aus bereits gemischten Epoxidharzsystemen,
- Bearbeiten (z.B. Schleifen) solcher ausgehärteten Epoxidharzsysteme

nicht betrachtet.

3.3 Modifikation der W-Faktoren

Für die Entwicklung von Wirkfaktoren, die die spezielle Situation von Epoxidsystemen berücksichtigt, werden die Wirkfaktoren der TRGS 440 (**Tab. 2.3**) genutzt. Die angepassten Wirkfaktoren sind in **Tab. 3.1** zu finden. Wenn keine zusätzlichen Erkenntnisse, insbesondere hinsichtlich der Wirkstärke bei einer sensibilisierenden Substanz oder bei einem krebserzeugenden Inhaltsstoff vorliegen, werden Standardannahmen getroffen.

In der ursprünglichen Interpretation der TRGS 440 bezogen sich die Wirkfaktoren ausschließlich auf den Luftpfad. Es wurden jedoch auch solche R-Sätze als indikativ für die Inhalation (Luftpfad) einbezogen, die eigentlich den (oralen oder auch den) Hautpfad betreffen; damit wurde also unterstellt, dass diese R-Sätze auch für die Inhalation eine Relevanz besitzen. Es handelte sich dabei um folgende R-Sätze:

a) lokale Wirkung auf der Haut

- R34 Verursacht Verätzungen
- R35 Verursacht schwere Verätzungen
- R38 Reizt die Haut
- R40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung (lokal: bei Hautkrebs)
- R43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- R45 Kann Krebs erzeugen (lokal: bei Hautkrebs)
- R66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen

Bei bestimmten pH-Werten (siehe **Tab. 2.3**) wurde zudem eine ätzende Wirkung unterstellt (analog: R34)

b) systemisch: Hautpenetration

- R21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
- R24 Giftig bei Berührung mit der Haut
- R27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut (vgl. TRGS 401)

Zusätzlich ist jedoch auch zu unterstellen, dass alle R-Sätze für systemische Effekte nach Hautkontakt eine Relevanz besitzen, wenn die Haut durchdrungen wird. Dies ist z.B. bei Substanzen der Fall, die mit einem „H“ gekennzeichnet sind („Skin“-Notation; vgl. Technische Regel TRGS 900) und bei vorgeschädigter Haut. Aus diesem Grunde können auch die meisten anderen R-Sätze (z.B. R20, R22, R61 usw.) für den Hautpfad Bedeutung haben. Diese Einordnung entspricht den Prinzipien der Technischen Regel TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt“.

Es wird vorgeschlagen, dass die W-Faktoren bei der Anwendung in einem Rankingschema für Epoxidharzsysteme sowohl für den Hautpfad wie für den Inhalationspfad herangezogen werden: der Wirkfaktor drückt die mögliche Gesamtwirkung (dermal plus inhalativ) aus.

Da zumindest ohne Anwendung von Schutzausrüstung eine (teilweise) Durchdringung der Haut bei allen Epoxidharzsystemen zu unterstellen ist (infolge der Reiz- und/oder der sensibilisierenden Wirkung oder einer ausgewiesenen hautpenetrierenden Eigenschaft), wird das Vorliegen einer „skin“-Notierung (vgl. TRGS 900) nicht

gesondert beachtet, sondern grundsätzlich angenommen. Graduelle Unterschiede in der Hautdurchdringung werden nicht erfasst, da zu viele Faktoren dabei eine Rolle spielen und jede pauschale Bewertung die Relationen in einem willkürlichen Ausmaß verschieben würde.

Abweichend von den oben berichteten Wirkfaktoren sollten jedoch die Wirkfaktoren für Hautreizung (R38) und der Hinweis auf die Möglichkeit „spröder und rissiger Haut“ (R66) deutlich höher bewertet werden, um den Hauptpfad angemessen im System der Wirkfaktoren (inhalativ + dermal) widerzuspiegeln. Es ist grundsätzlich anzunehmen, dass bei einer stark gereizten Haut auch Allergene verstärkt wirken können. Insofern ist im Default ein zehn- bis fünfzigfach erhöhter Wirkfaktor angemessen.

Ferner wird für sehr potente atemwegssensibilisierende Stoffe vorgeschlagen, die Grenze, ab der der Arbeitsplatzgrenzwert eine Rolle spielen kann, noch tiefer zu setzen, um im Einzelfall einen Wirkfaktor von 5 000 (Grenze: 0,02 mg/m³) statt 1 000 (Grenze: 0,1 mg/m³) zu ermöglichen. Schließlich erschien es angemessen, dass angesichts der anderen teilweise erhöhten Faktoren auch bei krebverdächtigen Substanzen („R40-Stoffe“) eine Anpassung erfolgen müsse, da diese sonst in der Relation unterbewertet würden.

Der Default-Wert für hautsensibilisierende Stoffe (R43) wird mit $W = 1\,000$ an den oberen Rand der Spanne möglicher W-Faktoren festgelegt ($W \leq 1\,000$), damit zusätzliche Erkenntnis zu einer Herabsetzung, nicht jedoch zu einer Erhöhung des W-Faktors führen kann. Analog wird die „Nichtprüfung der sensibilisierenden Eigenschaft“ mit einer hohen sensibilisierenden Wirkung gleichgesetzt.

Es ergibt sich die folgende Tabelle (**Tab. 3.1**) von Wirkfaktoren:

Tab. 3.1 Angepasste Wirkfaktoren für dermale und inhalative Exposition gegenüber Epoxidharzsystemen (Gesamtwirkung); Veränderung gegenüber (**Tab. 2.3**) durch Fettschrift hervorgehoben

Wirkfaktoren (W)	
R45, R46, R49, M1, M2, K1, K2	50 000
R26, R27, R28, Luftgrenzwert < 0,1 mg/m ³	1 000
R32, R60, R61, R _E 1, R _E 2, R _F 1, R _F 2 , R43 oder: Hautsensibilisierung nicht geprüft	
R35, R48/23, R48/24, R48/25, R42, R40	500
R23, R24, R25, R29, R31, R34, R41	100
R33, , R68, K3, M3, pH < 2 bzw. > 11,5	
Nicht ausreichend geprüft (jedoch Hautsensibilisierung geprüft und nicht einstu- fungsrelevant) kein Luftgrenzwert	50
R48/20, R48/21, R48/22, R62, R63, R _E 3, R _F 3, R38, R66	
R20, R21, R22	10
R36, R37, R65, R67	5
Eingestuft (aber keines der genannten Kriterien) oder mit Luftgrenzwert > 100 mg/m ³	1
Stoffe mit bekanntermaßen geringem Gesundheitsrisiko	0
Liegt der Luftgrenzwert zwischen 0,02 und 100 mg/m ³ ,	100/
ist $W = 100/\text{Luftgrenzwert GW}$, unter 0,02 mg/m³ : $W = 5\,000$	GW

Damit dienen die Wirkfaktoren mit den ihnen zugeordneten R-Sätzen der Charakterisierung der möglichen Gesamtwirkung einer Komponente auf den Menschen. Die Werte gelten dann, wenn keine genaueren Angaben möglich sind (vgl. Abschnitte 3.3.2 und 3.3.1).

3.3.1 Spreizung des W-Faktors für Sensibilisierung (Haut)

Für Sensibilisierung (Haut), wie dies durch die Kennzeichnung mit R43 kenntlich gemacht ist, wird in der TRGS 440 ein Wirkfaktor von 500 vorgegeben. Bei dessen Etablierung wurde davon ausgegangen, dass auch 1% eines sensibilisierenden Stoffs in einer Zubereitung oft noch eine relevante Wirkung ausüben kann und dann noch eine Bewertung erfahren soll wie 100% einer hautreizenden Substanz ($W = 5$). Mit stärkerer Gewichtung des dermalen Kontakts bei dem Einsatz dieses Schemas für den Umgang mit Epoxidharzen muss ggf. auch eine noch deutlichere Gewichtung der sensibilisierenden Eigenschaften möglich sein. Nach AKKAN et al. (2004) zeigt sich, dass die Einstufungsgrenzen in Zubereitungen bei schwach sensibilisierenden Substanzen auch bei 10% liegen könnten, während für stark oder sehr stark sensibilisierende Stoffe $> 0,01\%$ einer sensibilisierenden Substanz noch eingestuft werden sollten. Dies bedeutet, dass sich – ähnlich wie bei krebserzeugenden Substanzen (vgl. Abschnitt 3.3.2) – eine Differenzierung der Wirkpotenz hinsichtlich Sensibilisierung anbietet.

Für das Ranking von Epoxidharz-Inhaltsstoffen wird für den Fall fehlender genauerer Angaben von einem Wirkfaktor von $W = 1\ 000$ für hautsensibilisierende Wirkung (Maximalwert) ausgegangen. Dieser Faktor reduziert sich, wenn eine schwächere Potenz durch spezielle Testungen belegt ist.

In der jüngeren Literatur wird insbesondere der „Local Lymph Node Assay“ in der Maus (LLNA-Test) als Verfahren empfohlen, um sensibilisierende Eigenschaft und sensibilisierende Wirkstärke abzuschätzen (AKKAN et al., 2004). Um auch Bewertungen durchführen zu können, wenn nur ein Meerschweinchen-Maximierungstest (GPMT) vorliegt, wurden entsprechende Korrelationsrechnungen bereitgestellt, die (mit erhöhter Unsicherheit) auch bei Vorliegen dieses Testsystems eine Umrechnung in sensibilisierende Wirkstärke ermöglichen (EC, 2003).

Bedauerlicherweise liegen nur für wenige Inhaltsstoffe von Epoxidharzsystemen Bewertungen vor, die ohne erheblichen Aufwand eine Differenzierung der Wirkstärke bei den einzelnen Inhaltsstoffen ermöglichen. Oft ist die Wirkstärkenbestimmung derzeit nicht oder nur durch eine differenzierte Zusammenschau verschiedener Testbefunde möglich. In **Tab. 3.6** werden einige Beispiele von Inhaltsstoffen mit unterschiedlicher Wirkpotenz ausgewiesen, die auf einer solchen Zusammenschau beruhen. Zusätzlich wurden die Testergebnisse einbezogen, die in einem neuerlichen Projekt (BGIA, 2006) ermittelt wurden. Bei diesen Ergebnissen ist jedoch zu beachten:

- Offensichtlich zeigen nahezu alle getesteten Inhaltsstoffe eine starke sensibilisierende Wirkstärke ohne deutliche Differenzierung. Es ist anzunehmen, dass hierbei die gewählte Trägersubstanz (Aceton) einen Einfluss auf die beobachtete Wirkstärke hat, möglicherweise werden dadurch Differenzierungen, wie sie in der Realität bei beruflicher Exposition gegenüber Epoxidharz-Inhaltsstoffen beobachtet werden könnten, überdeckt. Möglicherweise wäre deshalb eine erneute Testung mit anderem Trägermaterial sinnvoll. Andererseits macht dieser Befund auch deutlich, dass in realen Expositions-

situationen deutliche Abweichungen von einer Potenzermittlung, wie sie unter standardisierten Bedingungen ermittelt wird, auftreten können. Dies bedeutet eine relevante Unsicherheit in der Zuordnung der Wirkstärke zu Inhaltsstoffen.

- Bei der Bewertung von C12/C14-Alkylglycidylethern wurde aufgrund des Widerspruchs zwischen dem Befund im LLNA-Test und den Humanerfahrungen zunächst den Humanerfahrungen mehr Bedeutung zugemessen, so dass die Einordnung in diesem Fall vorläufig ist.

Alle genannten Abschätzungen wären folglich zu späterem Zeitpunkt abzusichern, zu erweitern und zu vertiefen.

In der Arbeit von AKKAN et al. (2004) wurden Substanzen nach einer Effektkonzentration EC₃ (EC₃ = Verdreifachung der Proliferationsrate der Lymphozyten gegenüber der Kontrolle während Induktionsphase) unterteilt. Eine ähnliche Unterteilung schlägt die „Sensitization Expert Group“ vor (BASKETTER et al., 2005) vor. Danach wird folgende Einteilung vorgenommen (**Tab 3.2**):

Tab. 3.2 Einteilung sensibilisierender Stoffe nach Wirkstärke im LLNA-Test (1)

AKKAN et al. (2004)	Potenz	„Sensitization Expert Group“
Klasse	EC ₃ im LLNA	Kategorie
Klasse 1 „sehr stark sensibilisierend“	≤ 0,2%	„extreme“
Klasse 2 „stark sensibilisierend“	> 0,2 - ≤ 2%	„strong“
Klasse 3 „mäßig sensibilisierend“	> 2 - ≤ 20%	„moderate“
Klasse 4 „schwach sensibilisierend“	> 20%	

Für die Sensibilisierung im GPMT liegt nur die Kategorisierung der „Sensitization Expert Group“ vor, die je nach Ausmaß der Sensibilisierung und nach begleitender Reizauslösung differenziert (**Tab. 3.3**). Der GPMT-Test ist insgesamt jedoch im Vergleich zum LLNA-Test als ein ungenaueres Instrument zur Quantifizierung der sensibilisierenden Wirkung einzuordnen (Akkan et al., 2004) und sollte deshalb nur ergänzend herangezogen werden (zur Plausibilitätsprüfung bei heterogener Datenlage und ersatzweise, wenn kein LLNA-Befund vorliegt).

Tab. 3.3 Unterscheidung in Wirkstärken nach „Sensitization Expert Group“ auf Basis des Meerschweinchen-Maximierungstests (GPMT) (EC, 2003)

Intradermale Konzentration in der Induktionsphase (%)*	Sensibilisierungsinzidenz 30-60%	Sensibilisierungsinzidenz ≥ 60%
≤ 0,1	stark	sehr stark
> 0,1- ≤ 1	mäßig	stark
> 1	mäßig	mäßig

* Nach der Richtlinie muss die Induktionskonzentration gewählt werden, die der höchsten Konzentration mit nur leichter oder mäßiger Reizung entspricht.

Diese Einteilung nach **Tab. 3.2** oder **Tab. 3.3** ist in Wirkfaktoren zu transformieren, die zwischen 100 (Wirkfaktor für „giftige“ und „ätzende“ Stoffe) und 1 000 (Wirkfaktor für „sehr giftige“ Stoffe) liegen. Damit ergibt sich eine Differenzierung in der Höhe einer Größenordnung.

Tab. 3.4 liefert einen entsprechenden pragmatischen Vorschlag:

Tab. 3.4 Transformation von Kategorien für Wirkungsstärke im LLNA-Test oder im GMPT-Test in Wirkfaktoren

AKKAN et al. (2004)	„Sensitization Expert Group“ (EC, 2003)	„Sensitization Expert Group“ (EC, 2003)	Wirkfaktor
Sensibilisierend im LLNA (vgl. Tab. 3.2)	Sensibilisierend im LLNA (vgl. Tab. 3.2)	Sensibilisierend im GMPT (vgl. Tab. 3.3)	
„sehr stark“ ($EC_3 \leq 0,2\%$)	„extreme“ ($EC_3 \leq 0,2\%$)	„sehr stark“	1 000
„stark“ ($EC_3 > 0,2 - \leq 2\%$)	„strong“ ($EC_3 > 0,2 - \leq 2\%$)	„stark“	900
„mäßig“ ($EC_3 > 2 - \leq 20\%$)	„moderate“ ($EC_3 > 2 \%$)	„mäßig“	500
„schwach“ ($EC_3 > 20\%$)	-	-	100

Insbesondere wenn kein quantitatives Ergebnis aus dem LLNA-Test vorliegt, könnte die dargestellte Unterteilung in halbquantitative Klassen („schwach“ bis „sehr stark sensibilisierend“) somit zur Zuordnung von Wirkfaktoren gewählt werden. Liegt ein quantitativer Befund aus dem LLNA-Test vor, ist eine genauere Berechnung des Wirkfaktors möglich. Dies vermeidet bei Grenzfällen (z.B. Übergang von „stark“ zu „mäßig“) das Auftreten zu großer Stufensprünge, führt allerdings in der Abgrenzung zwischen „stark“ und „sehr stark“ sensibilisierenden Substanzen zu leichten Diskrepanzen zwischen quantitativer Berechnung und halbquantitativer Gruppenzuweisung, die in Kauf genommen werden. Folgende Berechnungsformel wäre anzuwenden:

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 1000 - 45 \cdot EC_3^{\text{Substanz X}}$$

, wenn $EC_3 \leq 20\%$

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 100$$

,wenn $EC_3 > 20\%$

Die Rundung sollte auf 2 signifikante Ziffern erfolgen.

Statt der Stufung der „Sensitization Expert Group“ und der von uns vorgeschlagenen Stufung (AKKAN et al., 2004), ist auch die Untergliederung der Wirkpotenz für sensibilisierende Stoffe entsprechend dem LLNA-Test von GERBERICK et al., (2005) zu diskutieren. Diese Arbeitsgruppe teilt entsprechend einem älteren ECETOC-Vorschlag ein in:

Tab. 3.5 Alternative Transformation von Wirkungsklassen im LLNA-Test in Wirkungsfaktoren

EC3	Potency	Umsetzung in Subklassen nach Wirkfaktoren
>= 10 to <= 100	weak	100
>= 1 to <= 10	moderate	400
>= 0.1 to <= 1	strong	700
< 0.1	extreme	1 000

Dies würde zu einer etwas deutlicher gespreizten, aber auch zu einer etwas weniger konservativen Einteilung der EC₃ führen als der von uns vorgestellte Ansatz, mit:

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 1000 - 90 \cdot EC_3^{\text{Substanz X}}$$

, wenn EC₃ ≤ 10%

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 100$$

, wenn EC₃ > 10%

Für einige Beispielsstoffe, die in Epoxidharzprodukten eine Rolle spielen, ergibt sich somit folgende Einordnung in Wirkfaktoren (**Tab. 3.6**):

Tab. 3.6 Vorläufige Zuweisung von Wirkstärken (halbquantitativ) und Wirkfaktoren (quantitativ) zu einzelnen Substanzen in Epoxidharzsystemen auf Basis verschiedener Klassierungssysteme (W-Faktoren ohne Klammer: Stufung ähnlich AKKAN et al., 2004; W-Faktoren in Klammern: Stufung nach GERBERICK et al., 2005)

Substanz	Cas-Nr.	Einordnung Wirkstärke	Basis	Wirkstärke quantitativ
Harz				
Bisphenol-A-Diglycidyl-ether, Molmasse ≤ 720	25068-38-6; 25085-99-8; 1675-54-3	sehr stark	LLNA (EC3: 0,1%)*	1 000 (1 000)
Bisphenol-A-Diglycidyl-ether, mittlere Molmasse > 720	25036-25-3	mäßig	gestützt durch GPMT	500 (400)
Bisphenol-A-Diglycidyl-ether, Oligomergehalt < 10%; Oligomere bis MW 624 (n = 0 oder n = 1)	(Oligomere: 25085-99-8; 1675-54-3)	schwach	gestützt durch GPMT	100 (100)
Bisphenol-F-Harz	9003-36-5	stark	LLNA (EC3: 0,7%)*	970 (940)

Substanz	Cas-Nr.	Einordnung Wirkstärke	Basis	Wirkstärke quantitativ
Beschleuniger				
1,6 Hexandiglycidylether	16096-31-4	stark	LLNA (EC3: 1,9%)*	910 (830)
4-tert.-Butylphenylglyci- dylether	3101-60-8	stark	LLNA (EC3: 0,4%)*	
n-Butylglycidylether	2426-08-6	schwach	LLNA (EC3: 30,9%)	100 (100)
C12-C14-Alkylglycidyl- ether	68609-97-2	schwach	Humanerfah- rungen	300 (200)
		stark	LLNA (EC3: 0,6%)*	
Härter				
Ethylendiamin	107-15-3	mäßig	LLNA (EC3: 2,2%); GPMT	900 (800)
Diethylentriamin	111-40-0	stark	LLNA(EC3: 1,85%)	920 (830)
Isophorondiamin	2855-13-2	stark	LLNA (EC3: 1%)*	950 (910)
N-aminoethylethanol- amin	111-41-1	mä- ßig/schwach	LLNA (EC3: 15,2 %)*	310 (100)
Tetraethylenpentamin	112-57-2	schwach**	Guinea pig (OECD, SIDS)	300
Xylidendiamin	1477-55-0	stark	LLNA (EC3: 0,4 %)*	980 (960)
Dipropylentriamin	56-18-8	stark	LLNA (EC3: 0,9 %)*	960 (920)
1,2-Diaminocyclohexan	694-83-7	stark	LLNA (EC3: 0,6 %)*	970 (950)
Trimethylhexan-1,6- diamin	25620-58-0	stark	LLNA (EC3: 1,9 %)*	910 (830)

*) Werte aus unveröffentlichter Studie (BGIA, 2006), **) Basis: kursorische Auswertung SIDS-Dokument

Somit führt die Einbeziehung der Wirkstärke zu einer Differenzierung der sensibilisierenden Potenz und kann beim Ranking berücksichtigt werden. Die Relevanz dieser Differenzierung ist jedoch eingeschränkt, wenn tatsächlich die EC3-Werte für Harze, Härter und Beschleuniger so ähnlich sind, wie sich dies auf Basis der jüngsten Testungen im LLNA-Test (BGIA, 2006) andeutet.

3.3.2 Spreizung des W-Faktors für krebserzeugende Wirkung

Für krebserzeugende Wirkung (R49, R45) wird im Default ein Wirkfaktor von 50 000 unterstellt. Nach KALBERLAH und WRIEDT (1998) wurde dieser Wirkfaktor durch die Schwere des Effekts und durch die Wirkstärke von „starken“ Kanzerogenen begründet. Es handelte sich dabei um Benzo(a)pyren und Cadmium.

Tatsächlich gibt es jedoch stärkere und schwächere Kanzerogene. In einem differenzierten Bewertungssystem soll es möglich sein, solche Unterschiede in der krebserzeugenden Potenz zumindest in einer gewissen Annäherung in dem zugeordneten Wirkfaktor widerzuspiegeln. Zum Beispiel wird Neopentyl Glykol Diglycidyl Ether

(CAS: 17557-23-2; nicht eingestuft) eine krebserzeugende Potenz zugeordnet, die 0,0014 mal so stark ist wie diejenige von Benzo(a)pyren (OTA, 1982).

Bei Epoxidharzen spielen einige Inhaltsstoffe eine Rolle, bei denen „nur“ ein Verdacht auf krebserzeugende Wirkung besteht (R40; z.B. Allylglycidylether, CAS: 106-92-3; Resorcinoldiglycidylether, CAS: 101-90-6; n-Butylglycidylether; CAS: 2426-08-6). Bei diesen kann eine Differenzierung der krebserzeugenden Potenz nicht erfolgen, da offensichtlich mit der Bekundung eines Verdachts eine relevante Unsicherheit verknüpft ist, so dass jegliche weitere Quantifizierung eine Überinterpretation (scheinwissenschaftliche Genauigkeit) bedeuten würde. Im Folgenden beschränken wir uns daher darauf, bei eindeutig als Kanzerogen eingestuft Substanzen die krebserzeugende Wirkstärke näher zu betrachten. Es ist jedoch darauf zu verweisen, dass in TRGS 905 (alt) und in der MAK-Liste der DFG einige dieser Verdachtstoffe als „Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen anzusehen sind“ (Kat. 2) eingeordnet werden.

Die krebserzeugende Wirkstärke wird orientierend verglichen und quantifiziert, indem die Dosis betrachtet wird, die im Tierexperiment bei 25% der Versuchstiere Krebs erzeugt (Interpolation). Diese Dosis wird auch als „T25“ bezeichnet.

Nach DYBING et al. (1997) liegen die T25-Werte schwacher Kanzerogene bei 200 mg/kg · d oder darüber, die T25-Werte starker Kanzerogene befinden sich unter 1 mg/kg · d. Die Mittelwerte (als Median) befinden sich bei einem T25 von 16 bis 177,5 mg/kg · d, je nach Auswahl des Datensatzes.

In Epoxidharzsystemen wurden folgende krebserzeugende Stoffe mit R45 gefunden:

Epichlorhydrin	R45	(CAS: 106-89-8)
4,4'-Diaminodiphenylmethan	R45	(CAS: 101-77-9)
Phenylglycidylether	R45	(CAS: 122-60-1)
Epoxypropanol	R45	(CAS: 556-52-5)

Der folgenden **Tab. 3.7** sind Angaben zur Wirkstärke dieser Substanzen zu entnehmen:

Tab. 3.7 Wirkstärke krebserzeugender Epoxidharz-Inhaltsstoffe; Vergleich mit Benzo(a)pyren

Substanz	T25	Quelle
Epichlorhydrin	Oral: 62 mg/kg · d	EPA, 2006
Diaminodiphenylmethan	oral: 6,2 mg/kg · d	CHRISTOU, 2000
Phenylglycidylether	40 ppm (250 mg/m ³) = 186 mg/kg · d	HENSCHLER, 1991; umgerechnet in Körperdosis
Epoxypropanol	oral: 10 mg/kg · d	DYBING et al., 1997
<u>Zum Vergleich:</u> Benzo(a)pyren	0,38-2,15 mg/kg · d	siehe http://ecb.jrc.it/classlab/2402a1_N_benzoapyrene.doc

Die oben vorgestellten Krebsrisiken (anhand des berechneten T25) schwanken über 3 Größenordnungen (0,3-186 mg/kg · d) unter Einschluss von Benzo(a)pyren (Be-

zugssubstanz) bzw. über 2 Größenordnungen ohne Einbezug von Benzo(a)pyren (6,2-186 mg/m³). Die Zahlenwerte sind in einer detaillierteren Auswertung für die Ranking Parameter Liste abzusichern, da an dieser Stelle nur Sekundärliteratur verwendet wurde und die Gültigkeit dieser Berechnungen für den Luftpfad überprüft werden muss. Nach der oben vorgenommenen Einteilung (vgl. DYBING et al., 1997) handelt es sich demnach um starke Kanzerogene (Benzo(a)pyren) bzw. um Kanzerogene mit mittlerer Wirkstärke. Schwache Kanzerogene sind in dieser Zusammenstellung nicht enthalten.

Es scheint danach gerechtfertigt, differenzierte Wirkfaktoren für die krebserzeugende Wirkung bei Epoxidharzen zu berücksichtigen. Unter Einbezug der grundsätzlichen Schwere des Effekts wird festgelegt, dass auch schwachen Kanzerogenen ein Wirkfaktor von mindestens 2 000 (als Reinsubstanz) zugeordnet werden soll. Damit liegt dieser Wirkfaktor über demjenigen für „sehr giftige“ Substanzen. Der zugeordnete T25-Wert wird mit $T_{25} \geq 200 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ festgelegt. Sehr starke Kanzerogene können auch die Wirkstärke von Benzo(a)pyren noch deutlich überschreiten: wir legen den diesbezüglichen T25-Wert auf $T_{25} \leq 0,1 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$ fest. Der maximale Wirkfaktor für ein sehr starkes Kanzerogen soll bei 50 000 liegen. Damit ergibt sich

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 50000 - 240 \cdot T_{25}^{\text{Substanz X}}$$

für $T_{25} \leq 200 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$;

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 2000$$

für $T_{25} > 200 \text{ mg/kg} \cdot \text{d}$.

Der Wert $W = 50\,000$ gilt zugleich als Defaultwert, d.h. er wird genutzt, wenn keine Angaben zum T25 verfügbar sind und nur die kanzerogene Eigenschaft („Hazard“) für den W-Faktor herangezogen werden kann.

Ferner sollte bei dieser Berechnung eine Rundung auf maximal 2 signifikante Zahlen erfolgen (z.B. 49 860 ergibt gerundet 50 000; 49 400 ergibt gerundet 49 000). Die resultierenden Wirkfaktoren sind in **Tab. 3.8** aufgelistet.

Tab. 3.8 W-Faktoren für krebserzeugende Epoxidharz-Inhaltsstoffe; Vergleich mit Benzo(a)pyren

Substanz	T25	W-Faktor
Epichlorhydrin	Oral: 62 mg/kg · d	35 000
Diaminodiphenylmethan	oral: 6,2 mg/kg · d	49 000
Phenylglycidylether	40 ppm (250 mg/m ³) = 186 mg/kg · d	5 400
Epoxypropanol	oral: 10 mg/kg · d	48 000
<u>Zum Vergleich:</u> Benzo(a)pyren	0,38-2,15 mg/kg · d	50 000

Für die nach ihrer Wirkstärke differenzierten Stoffe ergibt sich somit folgendes Bild (**Abb. 3.2**):

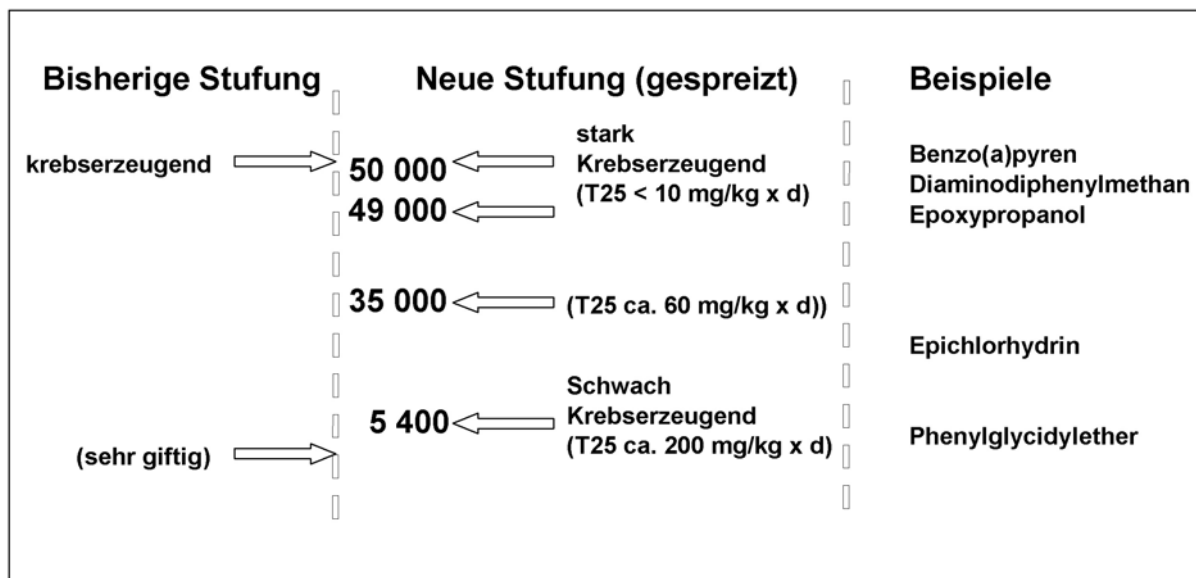


Abb. 3.2 Spreizung des Wirkfaktors für krebserzeugende Wirkung in Anlehnung an die krebserzeugende Potenz als T25; Vergleich zu Benzo(a)pyren

Epichlorhydrin würde somit mit einem Wirkfaktor von 35 000 eingeordnet, so dass z.B. eine Konzentration von 0,1 % in einer Zubereitung eine etwas geringere Bedeutung ($p \times W = 35$) erhalten würde (0,1% führt zu $p \times W = 50$ bei $W = 50 000$, Default für Kanzerogene). Bei Phenylglycidylether ergäbe sich eine geringere Relevanz, falls davon Restgehalte vorlägen.

3.3.3 Spreizung des W-Faktors für Hautreizung

In vielen Fällen ist die „irritative“ Eigenschaft von Epoxidharz-Inhaltsstoffen (als R38) oder die anderweitig hautschädigende Wirkung (R66) nicht bewertungsentscheidend. Sollte jedoch die Reizwirkung (oder anderweitig hautschädigende Wirkung) im Vordergrund stehen (maßgeblicher R-Satz für diesen Stoff), dann ist dieser Eigenschaft auch deshalb eine hohe Bedeutung zuzumessen, weil Kombinationswirkungen mit hautsensibilisierenden Eigenschaften nicht ausgeschlossen sind.

Auch bei der Hautreizung kann nach Wirkstärke (insbesondere nach Draize-Test) unterschieden werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, den entsprechenden W-Faktor aufzuspreizen zwischen „stark hautreizend“ bis „wenig hautreizend“ bzw. zwischen dem Wirkfaktor 100 bis 10 bei einem Default-Wert von 50. **Tab. 3.9** zeigt einige halbquantitative Befunde zur hautreizenden Wirkstärke von Glycidylethern nach GARDINER et al. ,1992.

Im derzeitigen Entwicklungsstadium des Modells wurde jedoch diese Differenzierung noch nicht systematisch berücksichtigt. Wenn hinreichende Erfahrungen mit dem Schema bestehen, kann geprüft werden, ob die entsprechende Spreizung erforderlich wird. Der Berechnungsmodus kann ggf. analog dem Vorgehen für kanzerogene und sensibilisierende Wirkstärke erfolgen.

Tab. 3.9 Unterschiedliche Wirkstärke bei hautreizenden Stoffen nach GARDINER et al., 1992

Substanz	Wirkstärke (hautreizende Wirkung)
Allyl Glycidylether	++++
n-Butylglycidylether	++++
t-Butylglycidylether	++++
Polypropylenglykolyglycidylether	+
Cresylglycidylether	++++
Phenylglycidylether	++++

3.3.4 Spreizung des W-Faktors auf Basis von Arbeitsplatzgrenzwerten und für weitere R-Sätze

Nach TRGS 440 ist bereits vorgesehen, dass Arbeitsplatzgrenzwerte (Einheit mg/m³) dann für die Errechnung des Wirkfaktors herangezogen werden sollen, wenn sie zu einer kritischeren Bewertung führen als der maßgebliche R-Satz. Diese Regelung wird für das Rankingsystem von Epoxidharzen übernommen. Der Wirkfaktor wird dann nach der Formel:

$$W - \text{Faktor}_{\text{Substanz X}} = 100 / \text{Arbeitsplatzgrenzwert}_{\text{Substanz X}}$$

berechnet, mit $W = 5\,000$, falls der Arbeitsplatzgrenzwert unter $0,02 \text{ mg/m}^3$ liegt. So könnte z.B. bei zyklischen Säureanhydridverbindungen mit einem Grenzwert von $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (KESKINEN, 2004) sich ein W-Faktor von $W = 5\,000$ für die unverdünnte Substanz ergeben.

Grundsätzlich könnte auch bei anderen R-Sätzen eine Differenzierung vorgenommen werden.

- Es würde jedoch oft methodische Schwierigkeiten bereiten, geeignete Kriterien in einfacher Weise bereitzustellen, um diese Transformation durchzuführen.
- Teilweise bestehen bereits Differenzierungen in der Potenz wie bei den R-Sätzen für „gesundheitsschädliche“, „giftige“, „sehr giftige“ Eigenschaften oder bei „verursacht Verätzungen“, „verursacht starke Verätzungen“.
- Die Handhabung durch toxikologische Laien würde zunehmend schwieriger.
- Die Frage nach der Sensibilisierung und krebserzeugenden Wirkung erscheint in den meisten Fällen zentral für das geplante Ranking.

Zur Beibehaltung einer einfach handhabbaren Methodik wird demnach eine gewisse Ungenauigkeit in dem Ranking Verfahren in Kauf genommen, die auch der Ungenauigkeit entspricht, die bereits bei der Bewertung der krebserzeugenden und der sensibilisierenden Wirkung anzuerkennen ist. Entsprechend wird auf die meisten Differenzierungen verzichtet außer der Berücksichtigung eventuell vorhandener Arbeitsplatzgrenzwerte.

3.4 Berücksichtigung der Freisetzung

Im ursprünglichen Konzept der TRGS 440 war ein Freisetzungsfaktor vorgesehen, der die unterschiedliche Flüchtigkeit der Inhaltsstoffe in Zubereitungen berücksichtigt. Die Höhe dieses Faktors wurde jedoch nicht konkretisiert, da thermodynamische Befunde zeigten, dass in Gemischen zum Teil dramatische Abweichungen gegenüber dem Dampfdruck der Einzel-Inhaltsstoffe auftraten, so dass die Formel Menge x Freisetzungsfaktor (als Funktion des Dampfdruck) zu erheblichen Fehlern führen kann. Einfache Regeln zur zuverlässigen Abschätzung des Dampfdrucks in komplexen Gemischen sind nicht verfügbar.

Andererseits bedeutet die Vernachlässigung des Dampfdrucks, dass das Auftreten von Lösemitteln (mit meist erhöhtem Dampfdruck) in Epoxidharzgemischen praktisch ohne Relevanz bleibt. Es ergibt sich eine Unterbewertung des Inhalationspfads, wenn die Flüchtigkeit einzelner Inhaltsstoffe überhaupt keinen Einfluss auf die Bewertung hat.

Aus diesem Grund wurde speziell für die Anwendung in Epoxidharzgemischen (Mehrpfadbetrachtung mit dominanter Bewertung der dermalen Exposition) pragmatisch ein einfacher Freisetzungsfaktor eingeführt, der vor allem dann zum Tragen kommen soll, wenn Lösemittel in relevantem Umfang im Gemisch auftreten. Über diesen Faktor soll auch eine bessere Kompatibilität zum Vorgehen nach GISCODE erreicht werden, wo – weitergehend – dem Lösemittelgehalt eine zentrale Bedeutung zukommt.

Für die Ermittlung des Freisetzungsfaktors gelten 2 Regeln:

- 1.) Dieser Faktor ist – unabhängig vom Dampfdruck – dann nicht zu berücksichtigen, wenn eine Substanz ohnehin schon als mindestens giftig ($W > 100$) anzusehen ist. Damit werden Doppelbewertungen vermieden, z.B. werden ätzende (R34-Stoffe) oder hautsensibilisierende (R43-Stoffe) Substanzen nicht noch mal zusätzlich wegen ihrer ebenfalls möglicherweise relevanten Wirkung über den Luftpfad besonders gewichtet. Eine additive Wirkung ist nicht zu unterstellen.
- 2.) Für Substanzen mit einem niedrigeren W-Faktor ($W = 1$ bis $W = 100$) ist der Dampfdruck zu ermitteln. Hier ist es möglich, dass diese Substanzen über den Hautpfad unauffällig sind und dann insgesamt, wegen der hohen Relevanz des Hautpfades, nachrangig bleiben, wenn ihre gesundheitsgefährdende Wirkung über den Luftpfad nicht berücksichtigt wird. Es gilt deshalb folgende Zuordnung von Freisetzungsfaktoren (**Tab. 3.10**):

Tab. 3.10 Methodischer Vorschlag zur Transformation von Dampfdruck in Freisetzungsfaktoren

Dampfdruck (20-25°C)	Freisetzungsfaktor
< 0,1 hPa	F=1
0,1-5 hPa	F=5
5-15 hPa	F=10
15-99 hPa	F=15
> 100 hPa	F=20

Hintergrund für diese Regel ist eine Berechnung mit EUSES, bei der Expositionskonzentrationen in Abhängigkeit vom Dampfdruck (in ppm) errechnet werden. Die Exposition wächst im Mittel mit dem gleichen Stufensprung, wie er hier zugrunde gelegt wurde². Die Stufung erfolgt in Anlehnung an diese Expositionsberechnung.

Die folgende **Tab. 3.11** zeigt die Konsequenzen für Epoxidharz-Inhaltsstoffe, insbesondere für einige Lösemittel, aber auch für andere Substanzen mit erhöhtem Dampfdruck:

² Mit EUSES ("wide dispersive use", "direct handling") kann folgender Zusammenhang zwischen Expositionshöhe und Dampfdruck ermittelt werden. Die Klasse 0,01 bis 5 hPa wurde von uns nochmals unterteilt und ab 0,1 hPa eine erhöhte Flüchtigkeit unterstellt (fünffach). Die weitere Steigerung ergibt sich aus dem Verhältnis der modellierten Expositionskonzentrationen beim jeweiligen Dampfdruck:

Dampfdruck bei Prozesstemperatur (hPa)	Expositionskonzentration (ppm) ¹	Angenommene Zunahme des Freisetzungsfaktors
< 0,01	0,01 (0-0,01)	1
0,01-5,0	250 (200-300)	Basis: 5
5,1-14,9	400 (300-500)	Basis x 2
15,0-99	600 (500-700)	Basis x 3
100-249	850 (700-1 000)	Basis x 4
≥ 250	1 000 (>1 000)	

¹ Mit Ausnahme des untersten und obersten Wertes handelt es sich um die Mittelwerte, die sich aus den mit EUSES berechneten Bereichen (in Klammern) ergeben.

Tab. 3.11 Zuordnung von Dampfdruck und Freisetzungsfaktor zu verschiedenen Epoxidharz-Inhaltsstoffen

CAS-Nummer	Substanz	Dampfdruck (20°C oder 25°C)	Quelle	Freisetzung
Harze				
25068-38-6	Bisphenol-A-Diglycidylether	< 0,1 hPa	SiDaBl	1
25085-99-8		< 0,1 hPa	SiDaBl	1
1675-54-3		< 0,1 hPa	SiDaBl	1
Reaktivbeschleuniger				
16096-31-4	1,6-Hexandiglycidylether	< 0,1 hPa	SiDaBl	1
3101-60-8	4-tert-Butylphenylglycidylether	< 0,1 hPa	SiDaBl	1
2426-08-6	n-Butylglycidylether	4,3 hPa	ICSC	1, wegen R43
68609-97-2	C12-C14-Alkylglycidylether	< 0,1 hPa	SiDaBl	1
Härter				
107-15-3	Ethylendiamin	14 hPa	ICSC	1, wegen R43
111-40-0	Diethylentriamin	0,37 hPa	ICSC	1, wegen R43
2855-13-2	Isophorondiamin	0,02 hPa	ICSC	1, weil < 0,1 hPa
111-41-1	N-aminoethylethanolamin	0,003 hPa	SiDaBl	1, weil < 0,1 hPa
1477-55-0	Xylidendiamin	0,04 hPa	ICSC	1, weil < 0,1 hPa
56-18-8	Dipropylentriamin	< 0,1 hPa	SiDaBl	1
694-83-7	1,2-Diamincyclohexan	0,4 hPa	ChemID	1, wegen R43
25620-58-0	Trimethylhexan-1,6-diamin			1, wegen R43
90-72-2	2,4,6-tris[(dimethylamino)methyl]phenol	0,00075	Robust sum.	1 weil < 0,1 hPa
9046-10-0	Diaminopolypropylen-glykol	1,33 hPa	SiDaBl	1, wegen R34
Lösemittel und sonstige Inhaltsstoffe				
108-88-3	Toluol	29 hPa	MAK (2005)	15
1330-20-7	Xylol	7-9 hPa	MAK (2005)	10
100-41-4	Ethylbenzol	9 hPa	ICSC	10
100-51-6	Benzylalkohol	0,13 hPa	ICSC	5
64-17-5	Ethanol	58 hPa	ICSC	15
71-36-3	1-Butanol	5,8 hPa	ICSC	10
108-93-0	Cyclohexanol	1,3 hPa	ICSC	5
64742-95-6	Naphtha	2,6-13 hPa	Intox	10
200-580-7	Essigsäure	15 hPa	ICSC	15
98-54-4	Butylphenol	0,3 hPa	ICSC;	1, wegen W=200 auf Basis MAK-Wert
108-83-8	2,6-Dimethylheptanon	1,65 hPa	ChemID	5

Die genannten Freisetzungsfaktoren können in der „Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe“ enthalten sein, die ohnehin als Basis für die Aufstellung von W-Faktoren vorgesehen ist (vgl. Abschnitt 3.1).

3.5 Unvollständige Information im Sicherheitsdatenblatt

3.5.1 Summe der Menge der Inhaltsstoffe ergibt über 100%

Sehr häufig addieren sich die Mengenangaben für die einzelne Substanz i einer Zubereitung im Sicherheitsdatenblatt nicht zu 100%. Es werden oft Bereiche genannt, z.B. 25 - 50%, die keine exakte Information der anteiligen Menge ermöglichen. Sofern die Summe der Obergrenzen bei den jeweiligen Bereichsangaben mehr als 100% ergibt, wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen:

$$m = 100 / \sum \text{Obergrenze}_{\text{Substanz } i}$$

$$\text{Angenommene Menge } p_i = \text{Obergrenze}_i \cdot m$$

Folgende **Tab. 3.12** enthält ein Beispiel einer solchen Umrechnung:

Tab. 3.12 Transformation von Mengenspannen in angenommene Mengen nach Angaben im Sicherheitsdatenblatt (Summe der Obergrenze über 100%)

Substanz i in	Angegebene Spanne	Angenommene Menge p_i
Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz	25-50%	0,345
Bisphenol-F-Epichlorhydrinharz	25-50%	0,345
Alkylglycidylether, C12-C14	10-25%	0,172
Benzylalkohol	2,5-10%	0,069
Nonylphenoxydiglycol	2,5-10%	0,069
SUMME OBERGRENZE	145%	1 = 100%
Multiplikator m	100/145 = 0,69	

Die Summe kann beim Epoxidharz dann von 100% auf 100,1% wachsen, wenn wegen fehlender exakter Angaben zusätzlich angenommen wird, dass 0,1% Epichlorhydrin zu ergänzen sind (vgl. Abschnitt 3.5.3). Diese rechnerische Ungenauigkeit wird in Kauf genommen, um aus Vorsorgegründen die fehlende Angabe zu dem wichtigen Restgehalt an Epichlorhydrin angemessen gewichten zu können.

3.5.2 Summe der Menge der Inhaltsstoffe ergibt unter 100%

Nach Auskunft des Verbandes der Bauchemie ist grundsätzlich anzunehmen, dass fehlende Angaben auf 100% durch Substanzen aufzufüllen sind, die keine toxikologische Relevanz besitzen (vgl. Abschnitt 3.6). In einigen Fällen wird auch im Sicherheitsdatenblatt explizit verzeichnet, dass es sich bei den fehlenden Prozenten um Inhaltsstoffe handelt, die nicht kennzeichnungspflichtig sind.

Es wurde jedoch auch festgestellt, dass zahlreiche relevante Inhaltsstoffe von Epoxidharzkomponenten nach EU (RL 67/548/EEC, Annex 1) nicht gekennzeichnet sind, obwohl die toxikologischen Daten eine gesundheitliche Relevanz besitzen. Dies sollte beim Hersteller zu einer Selbsteinstufung führen und sich entsprechend im Sicherheitsdatenblatt niederschlagen. Dieses Vorgehen scheint uns jedoch nicht abgesichert.

Es ist daher abzuwägen, ob nicht im Sicherheitsdatenblatt als zusätzliche Information gefordert werden sollte: „keine Kennzeichnung nach Annex 1, RL 67/548/EEC und keine Selbsteinstufung durch Hersteller erforderlich“. Fehlt diese Angabe, so könnte für fehlende Prozente auf 100% im Sicherheitsdatenblatt dieser Prozentsatz einer fiktiven Substanz zugewiesen und für diese ein relevanter Wirkfaktor angenommen werden. Es bietet sich ein Wirkfaktor von $W = 100$ an. Ist der eindeutige Beleg gegeben, dass keine Kennzeichnungspflicht besteht und keine Selbsteinstufung erforderlich wäre, so gilt $W = 0$ für diese fiktive Substanz, mit der die 100% aufzufüllen sind.

Für die Substanzen, die mit einer Spanne im Sicherheitsdatenblatt aufgeführt sind, wäre jeweils die Obergrenze dieser Spanne als Konzentration in der Zubereitung anzunehmen. Es ergibt sich im Beispiel (**Tab. 3.13**):

Tab. 3.13 Transformation von Wirkungsspannen in angenommene Mengen (Summe aus der Spanne kleiner als 100%)

Substanz i	Angegebene Spanne	Angenommene Menge p_i
Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz	25-50%	0,5
Benzylalkohol	2,5-10%	0,1
Neodecansäureglycidester	2,5-10%	0,1
Entaromatisiert. aliphat. Kohlenwasserstoffgemisch	$\leq 2,5\%$	0,025
Cyclohexanon	$\leq 2,5\%$	0,025
Fehlende Angaben	25%	0,25
	100%	1

Werden Angaben „größer als“ ($>$) im Sicherheitsdatenblatt gemacht, so ist diesen Substanzen die auf 100% fehlende Menge zuzuordnen. Ist für mehrere Substanzen eine Angabe „größer als“ ($>$) vorhanden, dann erfolgt eine proportionale Auffüllung auf 100% analog dem Ansatz in Abschnitt 3.5.1.

3.5.3 Keine eindeutige Identifikation

Sicherheitsdatenblätter können eine Reihe weiterer ungenauer Angaben enthalten, für die Konventionen im Vorgehen erforderlich sind:

3.5.3.1 Substanzeigenschaften nicht bekannt

Für alle Substanzen, die in einem Epoxidharzsystem zur Anwendung kommen, sollte zunächst überprüft werden, ob sie in einer Liste („Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe“) aufgeführt sind, die aufgrund Einzelstoffanalyse fachlich qualifiziertere W-Faktoren vorschlägt, als dies nur durch Orientierung an R-Sätzen mög-

lich ist (vgl. Abschnitt 3.1). Ist eine Substanz eindeutig identifizierbar (CAS-Nummer) und dort gelistet, ist der angegebene W-Faktor zu verwenden.

Sollte eine Substanz nicht in der angesprochenen Liste aufgeführt sein, so kann die Kennzeichnung der EU (RL 67/548/EEC, Annex 1) herangezogen werden. Dann ist die Zuordnung von Defaultwerten notwendig, da ohne zusätzliche Hintergrundkenntnisse keine Transformation in differenziertere W-Faktoren möglich ist. Die Defaultfaktoren finden sich in **Tab. 3.1**.

Gibt es keine Einstufung in Annex 1 der RL 67/548/EEC und ist der Stoff nicht in der Liste („Substanzspezifische W-Faktoren für Epoxidharzranking“), so ist eine Suche nach anderen Sicherheitsdatenblättern angezeigt, die Selbsteinstufungen der Industrie beinhalten. Es sind dann die dort aufgeführten R-Sätze und die ihnen zugeordneten W-Faktoren maßgeblich.

Sofern eine geeignete Datenbankrecherche möglich ist, sollte jedoch geprüft werden, ob die Eigenschaft der Hautsensibilisierung überhaupt geprüft wurde. Wäre dies nicht der Fall, so sollte diese ungeprüfte Eigenschaft bei Harzen, Beschleunigern oder Härtern zum Wert $W = 1\ 000$ führen.

3.5.3.2 Substanzidentität nicht eindeutig

Der Nutzer eines Sicherheitsdatenblatts sollte sich grundsätzlich darum bemühen, eindeutige CAS-Nummern für die in den Zubereitungen genannten Stoffe zu erhalten. Sind diese im Sicherheitsdatenblatt nicht aufgeführt, sollte eine Klärung durch Rückfrage erfolgen. Führt diese nicht zu einem Erfolg, können unter Verlust von möglichen Differenzierungen einige Standardannahmen getroffen werden:

Bei Bisphenol-A-**Epichlorhydrin**harzen und Bisphenol-F-Epichlorhydrinharzen mit angegebenem (durchschnittlichem!) Molekulargewicht ist in der Regel von einem Gemisch auszugehen, bei dem auch Harze mit geringerem Molekulargewicht enthalten sind. Die vorliegende Zuordnung von W-Faktoren trägt diesem Problem Rechnung: würde eine hohe Homogenität bestehen, dann wäre bei einem Molekulargewicht > 900 nicht mehr mit einer sensibilisierenden Wirkung zu rechnen; es wird jedoch ein gewisser Anteil an Oligomeren mit geringerem Molekulargewicht angenommen, der als ausschlaggebend für die sensibilisierende Wirkung angesehen wird. Ist der Gehalt an Oligomeren eindeutig bekannt, wird ein kleiner Oligomergehalt durch einen geringeren W-Faktor „belohnt“ (vgl. **Tab. 3.6**).

Polyamine sind (ohne nähere Angabe) zu behandeln wie sensibilisierende Stoffe mit Default-W-Faktor ($W = 1\ 000$).

3.5.3.3 Reinheitsgrad der Substanzen

Ist kein Reinheitsgrad im Sicherheitsdatenblatt genannt, so ist in der Regel bei Bisphenol-A-Epichlorhydrinharzen, Bisphenol-F-Epichlorhydrinharzen und bei epichlorhydrinhaltigen Reaktivbeschleunigern zu erwarten, dass sie einen relevanten Restgehalt von **Epichlorhydrin** enthalten. Wegen der besonderen Gefährlichkeit (Kannzerogenität, Sensibilisierende Wirkung) ist als „worst case“ von einem Restgehalt von 0,1 % auszugehen, auch wenn diese Menge ungewöhnlich hoch wäre. Diese Annahme entfällt, wenn der Restgehalt an Epichlorhydrin ausgewiesen ist, oder wenn ein Verweis gemacht ist, dass Harz und Reaktivverdünner den Vorgaben der AMPE entsprechen.

Nach Angaben der „Deutschen Bauchemie“ wird der Gehalt an **freien Aminen** im (Amin-)Härter ausgewiesen, sofern die Kennzeichnungsgrenze überschritten ist. Diese haben in der Regel ein hohes Sensibilisierungspotenzial und sind somit ggf. anders zu bewerten als das Polyamin bzw. Amin-Addukte. Die Kennzeichnungsgrenze für die kritische Eigenschaft (also Sensibilisierung, ätzendes oder reizendes Potenzial) ist auch für die Nennung im Sicherheitsdatenblatt zugrunde zu legen: damit wäre bei sensibilisierenden Stoffen 1%, bei ätzenden Stoffen 10% und bei reizenden Stoffen 20% als Kennzeichnungsgrenze auszumachen. Bei einem korrekt ausgefüllten Sicherheitsdatenblatt wären demnach freie Amine mit sensibilisierender Wirkung in Höhe von $\geq 1\%$ im Sicherheitsdatenblatt auszuweisen. Das Rankingverfahren geht von einem solchen richtig ausgefüllten Sicherheitsdatenblatt aus, so dass wegen der freien Amine kein pauschaler Zuschlag im Berechnungsverfahren berücksichtigt wird.

3.6 W-Faktoren für Füllstoffe, sonstige Additive und Komponenten mit geringer gesundheitlicher Relevanz

Grundsätzlich ergibt sich der W-Faktor für einen Inhaltsstoff aus den ihm zugewiesenen R-Sätzen. Dies gilt auch für Additive und Füllstoffe, für die in der Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe keine W-Faktoren gefunden wurden. Wurden auch im Anhang der Richtlinie 67/548/EWG für eine Substanz keine R-Sätze gefunden, kann dies auf mangelhafter toxikologischer Prüfung des betreffenden Inhaltsstoffes oder seiner geringen toxikologischen Relevanz basieren. Im Zweifel würden durch einen externen Bewerter die W-Faktoren für eine unzureichende Prüfung zugeordnet. Kann jedoch gezeigt werden, dass eine Substanz zwar ausreichend geprüft wurde, in diesen Prüfungen jedoch keine auffällige Toxizität zeigte, so ist ein Wirkfaktor von 0 oder 1 (vgl. **Tab. 3.1**) zuzuordnen. Gegenwärtig besitzen z.B. einige Füllstoffe von Epoxidharzsystemen keinen toxikologisch begründeten R-Satz (Beispiel: Bariumsulfat, Titandioxid). Für diese Substanzen kann im Rahmen des vorgeschlagenen Ranking Systems von einem W-Faktor von 0 ausgegangen werden. Hinweise auf bedenkliche und unbedenkliche Additive und Füllstoffe in Epoxidharzkomponenten finden sich z.B. in einem neuerlichen Synoptic-Dokument der EU (EC, 2005).

3.7 Im Ranking nicht berücksichtigte Faktoren

Der vorgeschlagene Ansatz muss relevante Ungenauigkeiten enthalten, da er im Wesentlichen auf den Angaben im Sicherheitsdatenblatt, den etwas spezifischeren Angaben einer Anhangsliste, den ungenauen Mengenangaben, den nur ungenauen W-Faktoren und einer unterstellten Additivität der Wirkung ausgeht. In dieser Hinsicht bestehen ähnliche Vereinfachungen wie bei anderen Rankingsystemen.

Zusätzlich ist darauf zu verweisen, dass der vorgeschlagene Ansatz zurzeit nicht berücksichtigt:

- Verfahrenseinflüsse sind in dem Rankingsystem nicht einbezogen.
- Lösemittel: die Toxizität der Lösemittel ist, sofern relevant, über deren R-Sätze und anteilige Menge und den Freisetzungsfaktor (vgl. Abschnitt 3.4) in der Zubereitung zu erfassen und wird nicht als eigenes Charakteristikum eines Epoxidharzsystems isoliert hervorgehoben, jedoch implizit in Bewertungsansatz enthalten. Insofern unterscheidet sich das Vorgehen z.B. vom GISBAU-Ansatz.

- Temperatur: auch die Temperatur beeinflusst die Flüchtigkeit in relevantem Umfang. Deren differenzierte Auswirkung auf die einzelnen Substanzen ist jedoch in einem einfachen System nicht hinreichend qualifiziert zu erfassen. Beim Vergleich mehrerer Epoxidharzsysteme, die jeweils erhöhte Temperaturen benötigen, wird angenommen, dass deren Einfluss auf alle Alternativen gleichgerichtet erfolgt, so dass keine Veränderung im Ranking auftritt. Beim Vergleich eines Systems, für das erhöhte Temperatur erforderlich ist mit einem solchen, bei dem keine erhöhte Temperatur erforderlich ist, ist jenseits des formalen Bewertungsschemas zu prüfen, ob die berechneten Unterschiede sich unter Einbezug der Temperatur verstärken oder abschwächen würden.

3.8 Angabe von pR durch den Hersteller

Eine Berechnung von pR (potenzielles relatives Risiko; vgl. Abschnitte 3.1 und 2.4) entfällt, wenn der Hersteller im Sicherheitsdatenblatt dieses angibt. Dies hätte den Vorteil, dass ohne weitere Offenlegungen seitens des Herstellers im Sicherheitsdatenblatt genauere Berechnungen in die Kalkulation eingehen könnten, ohne dass pauschale Annahmen (z. B. über anteilige Mengen etc.) eingesetzt werden müssen. Der Anwender hätte dann nur die pR-Werte für die einzelnen Komponenten (Harz, Härter, ggf. Füllstoffe) aufzuaddieren, um Gesamt-pR zu erhalten und könnte dann verschiedene Epoxidharzsysteme miteinander vergleichen. Ähnliche Angaben werden derzeit in den Sicherheitsdatenblättern, z.B. zum GISBAU-Code vorgenommen.

4 Berechnung von Beispielen zur Plausibilitätsprüfung

4.1 Theoretische Rezeptur

In einem ersten Schritt sollten typische Rezepturen von Epoxidharzkomponenten ohne Identifizierung auf Basis ihrer Eigenschaften geprüft werden,

- wie sich Schwankungen im relativen Gehalt einzelner Inhaltsstoffe auf das relative potenzielle Risiko der Gesamtkomponente auswirken,
- wie sich die in Abschnitt 3.3 beschriebene Spreizung der Wirkfaktoren auf das potenzielle relative Risiko auswirkt: hat eine solche Veränderung überhaupt hinreichend Gewicht, um erkannt zu werden?
- Ferner war zu prüfen, wie es sich auswirkt, wenn die Nichtdeklaration von freiem Epichlorhydrin mit in die Berechnung einbezogen wird (0,1 % Annahme).

6 Rezepturen wurden gegenübergestellt:

Rezeptur I

12% mäßig sensibilisierend (Annahme: $W = 500$)

22% default sensibilisierend

32% hautreizend

34% nicht kennzeichnungspflichtig

Rezeptur II (höherer Anteil Irritative Wirkung vgl. Rezeptur I)

12% mäßig sensibilisierend

22% default sensibilisierend

66% hautreizend

0% nicht kennzeichnungspflichtig

Rezeptur III (höherer Teil sensibilisierend gegenüber Rezeptur II)

12% mäßig sensibilisierend

40% default sensibilisierend

48% hautreizend

0% nicht kennzeichnungspflichtig

Rezeptur IV (niedrigerer Teil stark (=default) sensibilisierend gegenüber Rezeptur III)

12% default sensibilisierend

40% mäßig sensibilisierend

48% hautreizend

0% nicht kennzeichnungspflichtig

Rezeptur V (höherer Teil sensibilisierend, teilweise schwach, gegenüber Rezeptur III)

12% schwach sensibilisierend

64% mäßig sensibilisierend

24% hautreizend

0% nicht kennzeichnungspflichtig

Rezeptur VI (Epichlorhydrin ausgewiesen, im Vergleich zu Rezeptur V)

12% schwach sensibilisierend

63,9% mäßig sensibilisierend

24% hautreizend

0,1% freies Epichlorhydrin (angenommen)

0% nicht kennzeichnungspflichtig

Die folgende **Abb. 4.1** zeigt die sich ergebende jeweilige Veränderung und das potenzielle relative Risiko bei den einzelnen Rezepten:

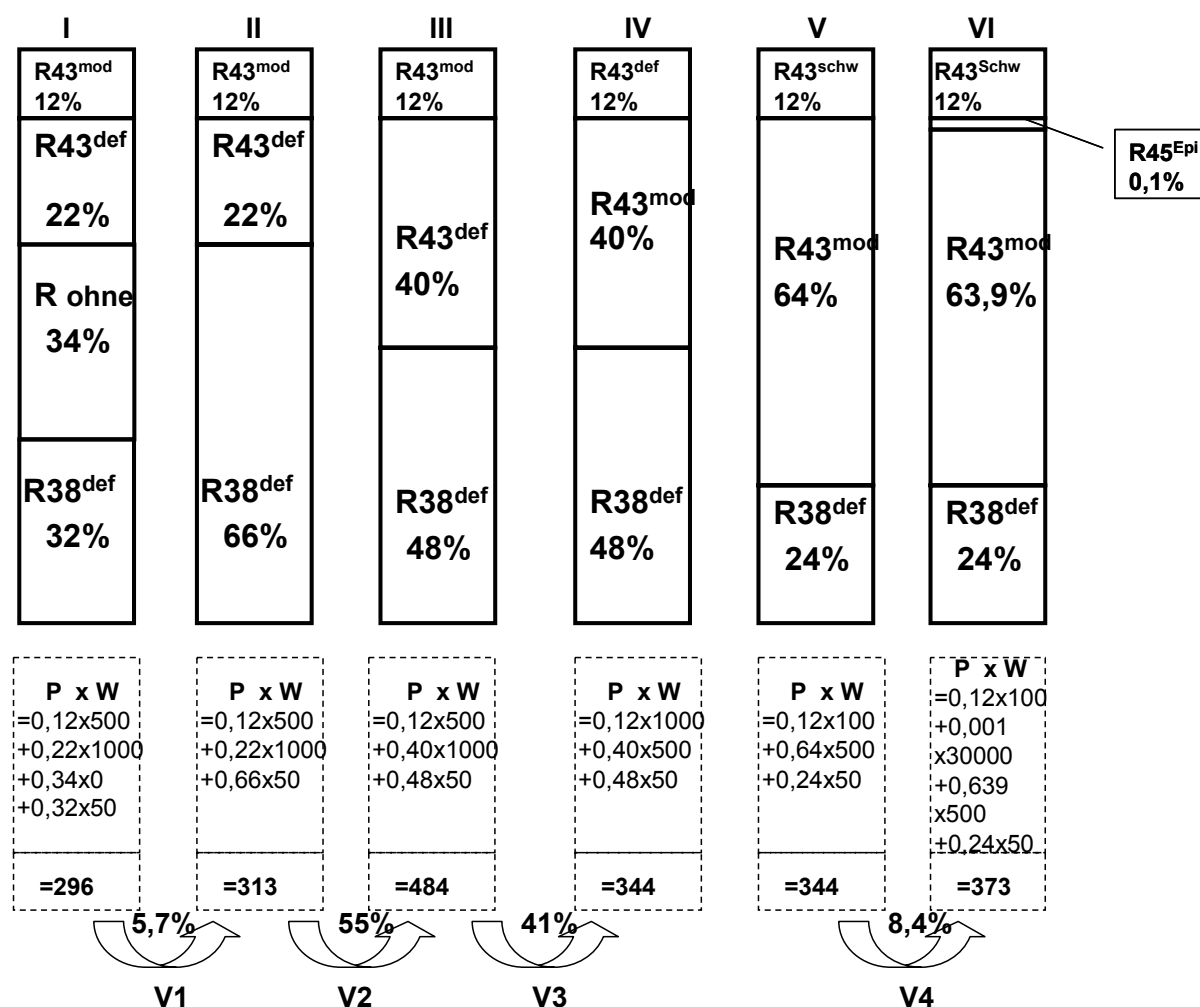


Abb. 4.1 Vergleichende Berechnung des potenziellen relativen Risikos (theoretische Beispieldaten)

Die Veränderung zwischen Rezeptur II und III zeigt, dass der Anstieg der Menge von sensibilisierenden Inhaltsstoffen sich sehr deutlich auf das Ergebnis auswirkt. Auch die Reduzierung der sensibilisierenden Potenz (Rezeptur IV vs. Rezeptur III) hat beträchtlichen Einfluss. Die Ausweisung des Epichlorhydringehalts (Rezeptur VI vs. Rezeptur V) hat noch eine merkliche Erhöhung des Risikos zur Folge (8,4%), auch wenn nur 0,1% Epichlorhydrin angenommen werden. Insgesamt erweist sich die Bewertung als ausreichend differenziert, um Risikounterschiede aufzuspüren und darzustellen. Auf dieser Basis könnte ein **Abschneidekriterium** etabliert werden. Zum Beispiel könnten Unterschiede im Bereich unter 25% in der Regel als irrelevant gelten, jedoch dann nähere Begründungen erfordern, wenn die Unterschiede noch über 5% liegen. Im vorliegenden Fall wären die Rezepturen I oder V durchaus noch geeignete Alternativen zu den Rezepturen II oder VI, während ein solcher Unterschied bei anderer Begründung nicht ausreichen würde, um eine Substitutionsempfehlung abzugeben.

4.2 Vergleich einiger Rezepturen mit GISCODE

Für den folgenden Vergleich wurden Mengenangaben für Einzelkomponenten von Mehrkomponentensystemen aus dem Sicherheitsdatenblatt gewählt, der Produktname anonymisiert, der jeweilige GISCODE vermerkt, und eine vergleichende Betrachtung des potenziellen relativen Risikos durchgeführt. Alle drei Rezepturen besitzen den GISCODE RE1.

Rezeptur I (Harz mit Reaktivverdünner):

Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harz MG<700 25-50%

C12-C14 Aliphatischer Glycidylether 25-50%

Alkylglycidylether 5-25%

Rezeptur II (Harz mit Reaktivverdünner):

Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harz MG<700 60-80%

1,4-Bis(2,3-epoxypropox)butan 20-40%

Rezeptur III (Harz mit Reaktivverdünner):

Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harz MG<700 75-100%

Hexandioldiglycidylether: 10-25%

Bei den genannten Inhaltsstoffen kann auf die Berücksichtigung eines Freisetzungsfaktors verzichtet werden (verkürzte Vorgehensweise), da keine flüchtigen Substanzen enthalten sind.

Rezeptur I ist mit $m = 0,8$ auf 100% zu normieren. Es wird angenommen, dass der aliphatische Glycidylether mit $W = 300$ zu bewerten ist, während bei dem Alkylglycidylether ohne nähere Angabe $W = 1\ 000$ (default) unterstellt wurde. Es folgt: $pR = 0,6 \times 1\ 000 + 0,4 \times 300 = 720$

Rezeptur II erhält zurzeit (wegen der Defaultbewertung für 1,4-Bis(2,3-epoxypropox)butan) einen Wert von $pR = 1\ 000$

Rezeptur III ist mit $m = 0,8$ auf 100% zu normieren. Für Hexandioldiglycidylether wird der W-Faktor $W = 910$ aus **Tab. 3.6** übernommen. Es ergibt sich: $pR = 0,8 \times 1\ 000 + 0,2 \times 910 = 982$

Die drei Harze mit GISCODE RE1 unterscheiden sich nach dieser Bewertung in ihrem potenziellen relativen Risiko. Die Rezeptur I wäre demnach zu bevorzugen (32% zwischen 720 und 982 entspricht einem signifikanten Unterschied), obwohl die Kennzeichnung der Komponente nach GISCODE identisch wäre.

4.3 Vergleich zweier Härter nach Industrieangaben

Durch den Verband der „Deutschen Bauchemie“ wurden uns zwei (fiktive) Härter benannt, die sich als „Schnellhärter“ oder „Normalhärter“ für das gleiche Harz einsetzen lassen und die mit den gleichen Füllstoffen beaufschlagt werden. Nur das Mischungsverhältnis verschiebt sich, das jedoch nach unserem Vorschlag nicht in die Bewertung eingeht. Folglich sind nur die beiden Härter vergleichend zu bewerten:

SCHNELLHÄRTER:

Diaminocyclohexan (R34), 694-83-7, 18%, Freisetzungsfaktor (F) = 1

Pentamethyldiamin (R38), 462-94-2, 25%, (Dampfdruck niedrig, nicht ausgewiesen)

Polyamin (keine näheren Angaben, default sensibilisierend) 20%, Annahme: Dampfdruck niedrig

Benzylalkohol (Hinweise auf Sens., aber nur Xn; 100-51-5;) 35%, F = 5

Salicylsäure (Xn; 69-72-7) 2%, F = 5

NORMALHÄRTER:

Isohorondiamin (R43) 2855-13-2, 44%, F = 1

Xylidendiamin (R43) 1477-55-0, 10%, F = 1

Trimethylhexamethyldiamin (nicht eingestuft, sensibilisierend), 25620-58-0, 5%; F = 1

Benzylalkohol (Hinweise auf Sens., aber nur Xn; 100-51-5;) 30%, F = 5

Salicylsäure (Xn; 69-72-7) 1%, F = 5

Polyamin (keine näheren Angaben, default sensibilisierend) 10%; F = 1

Die Berechnung ergibt für den Schnellhärter:

$$\begin{aligned}
 &970 \times 0,18 + \\
 &50 \times 0,25 + \\
 &1\,000 \times 0,2 + \\
 &10 \times 5 \times 0,35 + \\
 &10 \times 5 \times 0,02 = \\
 &= 175 + 200 + 17,5 + 12,5 = \mathbf{405}
 \end{aligned}$$

und für den Normalhärter (vgl. Wirkstärke der Sensibilisierung nach **Tab. 3.6**):

$$\begin{aligned}
 &950 \times 0,44 + \\
 &980 \times 0,10 + \\
 &910 \times 0,05 + \\
 &10 \times 5 \times 0,30 + \\
 &10 \times 5 \times 0,01 + \\
 &1\,000 \times 0,1 = 418 + 98 + 45 + 15 + 0,5 + 100 = \mathbf{676,5}
 \end{aligned}$$

Der Normalhärter erweist sich nach dieser Rechnung also wesentlich problematischer als der Schnellhärter, was aufgrund der deutlichen sensibilisierenden Wirkung verständlich ist. Allerdings habe der Schnellhärter nach Industrieangaben eine so stark ätzende Wirkung (Diaminocyclohexan), dass „die Leute den Raum verlassen“. Die vorliegenden Bewertungsunterschiede (intuitiv, dieses System) betreffen also das Spannungsfeld zwischen sinnlicher Wahrnehmung einer Sofortwirkung und einer deutlich stärker ausgeprägten sensibilisierenden Wirkung bei dem Normalhärter. Der Geruch von Diaminocyclohexan wird als ammoniakartig beschrieben (o.V., 2003), so dass die entsprechende Geruchswahrnehmung möglicherweise die subjektive Bewertung beeinflusst. Dagegen macht das Rankingsystem auf den weniger offensichtlichen Effekt (Sensibilisierung) aufmerksam. Die Flüchtigkeit von Diaminocyclohexan ist mit 0,4 hPa leicht erhöht, jedoch sind keine hohen Raumluftkonzentrationen zu erwarten. Nach einer vorläufigen Bewertung durch die herstellende Industrie in den USA (o.V., 2003) würde ein Arbeitsplatzgrenzwert von 5 mg/m³ angemessen sein. Eine Exposition in dieser Höhe würde jedoch kaum erreicht (die Gefahr einer den Grenzwert überschreitenden Exposition läge bei weniger als 5%) (o.V., 2003). Auch wenn diese Bewertung auf einer ungenügenden Datenbasis beruht, kann demnach nach derzeitigem Informationsstand nicht geschlussfolgert werden, dass Diaminocyclohexan in dem Schnellhärter zu relevanten nachteiligen Effekten auf die Gesundheit führen würde. Im Rahmen unserer vorläufigen vergleichenden Bewertung der Toxizität bestätigt sich demnach die geringere Gesundheitsgefahr bei dem Schnellhärter, wobei Fragen der Expositionsdauer und der Menge nicht berücksichtigt sind.

4.4 Vergleich der Deutschen Bauchemie bei einem Epoxidharz mit krebserzeugendem Inhaltsstoff

In einer unveröffentlichten Stellungnahme zum EPOXYCODE aus den Niederlanden durch die „Deutsche Bauchemie“ vom 7.4.2004 wurde zur Verdeutlichung die Bewertung eines typischen CYCLO-Systems einer Bewertung eines typischen AROMATISCHEN-Systems jeweils mit Malus-Punkten nach niederländischem Epoxycode gegenübergestellt. Die beispielhaft gewählten Rezepturen waren:

Rezeptur 1 (Typical cyclo system):

Härter:

Xylidendiamin 18%

Isophorondiamin 28%

Bisphenol-Harz 10%

Benzylalkohol 44%

Stamm:

Bisphenol-Harz 75%

C12-C14 Diluent 12,5%

Hexandioldiglycidylether 12,5%

Rezeptur 2 (Typical aromatic system):

Härter:

Diaminodiphenylmethan 50%

Benzylalkohol 50%

Stamm:

Bisphenol-Harz 85%

C12-C14 Diluent 15%

Bei der Bewertung mit dem niederländischen EPOXYCODE wurde das aromatische System mit 120 Maluspunkten besser bewertet als Rezeptur 1 (120 vs. 185 Punkte). Demgegenüber würde mit der vorliegenden Methodik das aromatische System deutlich schlechter bewertet, da 50% des Härters im aromatischen System durch Diaminodiphenylmethan bestimmt werden ($W = 49\ 000$; $pR = 24\ 500$; vgl. **Tab. 3.7**). Damit wird eine andere Größenordnung erreicht, die jenseits dessen liegt, was mit nicht-krebserzeugenden Komponenten erzielt werden könnte.

4.5 Grundierungen auf Epoxidharzbasis

Auf Basis von Herstellerangaben stellen die folgenden Produkte Substitute dar, wobei jedoch Qualitätsunterschiede bestehen. Wir gehen davon aus, dass es Verwendungszwecke gibt, wo die geringere technische Qualität bestimmter Alternativen in

Kauf genommen werden kann. Ferner ist zu beachten, dass die Bewertung weiterer Validierung bedarf, so dass die Vergleiche nicht zur Bewertung real existierender Produkte herangezogen werden dürfen.

Unter Beachtung dieser Einschränkungen lässt sich für die Alternativen I bis IV folgendes potenzielles Risiko abschätzen (vgl. **Tab. 4.1** bis **Tab. 4.5**):

Tab. 4.1 Grundierung von Bodenflächen, pR-Berechnung Alternative I

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	Krit. R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
ALTERNATIVE I: Grundierung von Bodenflächen						
Harz (modifiziertes Epoxidharz)						
Bisph.A-Epoxidharz, MG < 700	25068-38-6	43	60-80	72,8	1 000	910
Neodecansäure-Glycidylester	26761-45-5	43	10-20	18,2	1 000	
Hexandioldiglyglycidylether	16096-31-4	43	5-10	9	910	82
Summe						992
Härter (Basis aliphatische Polyamine)						
Isophorondiamin	2855-13-2	43	40-60	43	1 000	430
Nonylphenol	25154-52-3	34	20-40	28,5	100	57
Polyoxypropylendiamin	9046-10-0	34	20-40	28,5	100	
						487
Gesamtsumme						1 479

Tab. 4.2 Grundierung von Bodenflächen, pR-Berechnung Alternative II

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
ALTERNATIVE II: Grundierung, Egalisierung von Bodenflächen						
Harz (modifiziertes Epoxidharz)						
Bisphenol F- Epoxidharz, MG < 700	9003-36-5	43	2,5-10	8,3	970	81
Bisph.A-Epoxidharz, MG < 700	25068-38-6		50-100	83,3	1 000	833
C12-C14-Alkylglycidylether	68609-97-2		2,5-10	8,4	300	25
Summe						939
Härter (modifiziertes Polyamin)						
Benzylalkohol	100-51-6	20	25-50	37,7	10 x 5= *	18,8
Xylidendiamin	1477-55-0	43	10-25	18,8	980	184
Isophorondiamin	2855-13-2		10-25	18,8	950	178
Tetraethylenpentamin	112-57-2		2,5-10	7,6	300	23
Trimethylhexan-1,6-diamin	25620-58-0		1-2,5	1,9	910	17,3
Trimethylhexamethylendiamin, cyanethyliert			2,5-10	7,6	1000	76
2,4,6-Tri-(dimethylamino-methyl)phenol	90-72-2	38	2,5-10	7,6	50	38
Summe						535
Gesamtsumme						1 474

*) unter Einschluss des Freisetzungsfaktors für Benzylalkohol

Tab. 4.3 Grundierung von Bodenflächen, pR-Berechnung Alternative III

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
ALTERNATIVE III: Gießharz, „Haftbrücke“						
Harz						
Bisph.A-Epoxidharz, MG < 700	25068-38-6	43	20-50	50	1 000	500
andere			50	50	0	0
Summe						500
Härter						
4-tert-Butylphenol	98-54-4	38	20-50	50	200*)	100
Xylidendiamin	1477-55-0	43	10-20	20	980	196
Trimethylhexan-1,6-diamin	25620-58-0	43	2,5-10	10	910	91
Nonylphenol	25154-52-3	34	2,5-10	10	100	10
andere			10		0	0
Summe						397
Gesamtsumme						897

*) W-Faktor wurde nicht auf Basis des R-Satzes, sondern des kritischeren MAK-Werts von 0,5 mg/m³ abgeleitet

Tab. 4.4 Grundierung von Bodenflächen, pR-Berechnung Alternative IV

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
ALTERNATIVE IV: Versiegelung zementgebundener Flächen						
Harz (modifiziertes Epoxidharz)						
Bisphenol F- Epoxidharz, MG < 700	9003-36-5	43	2,5-10	8,3	970	81
Bisph.A-Epoxidharz, MG < 700	25068-38-6		50-100	83,3	1 000	833
C12-C14-Alkylglycidylether	68609-97-2		2,5-10	8,4	300	25
Summe						939
Härter (modifiziertes Polyamin)						
Benzylalkohol	100-51-6	20	25-50	40	10 x 5=50*	20
Xylidendiamin	1477-55-0	43	10-25	20	980	196
Isophorondiamin	2855-13-2		25-50	40	950	380
Summe						596
Gesamtsumme						1 545

*) unter Einschluss des Freisetzungsfaktors für Benzylalkohol

Im Vergleich ergibt sich:

Tab. 4.5 Grundierung von Bodenflächen, Vergleich der Alternativen

Alternative	pR	Gründe für Differenz	Ranking
I	1 479 (992+487)	Härter für sich wäre etwas weniger toxisch gegenüber II und IV, weil nur ca. 43% R43-Stoffe	2
II	1 474 (939+535)	Vorteil gegenüber I im Harz (C12-C14-Alkylglycidylether), jedoch problematischer beim Härter	2
III	897 (500+397)	Beim Harz ca. 50% nicht kennzeichnungspflichtig, beim Härter ca. 30% R43, bei II und IV ca. 60-70% R43-Stoffe	1 (technisch weniger geeignet lt. Mitbewerber)
IV	1 545 (939+596)	Vorteil gegenüber I im Harz (C12-C14-Alkylglycidylether), jedoch problematischer beim Härter	2
<p>Der Vergleich basiert zwar auf realen Sicherheitsdatenblättern, jedoch sind die W-Faktoren und damit pR sowie das resultierende Ranking nicht abschließend überprüft. Daher lassen sich aus dem vorgenommenen Vergleich keinerlei reale Bewertungen konkreter Epoxidharz-Grundierungen ableiten!</p>			

Der Vergleich zeigt einen signifikanten Unterschied zwischen Alternative III und den anderen Produkten (Alternative I, II, IV).

4.6 Korrosionsschutz Schiffswasserbau auf Epoxidharzbasis

Auch das folgende Beispiel ist der Literatur entnommen und basiert auf realen Sicherheitsdatenblättern von technischen Substituten (vgl. **Tab. 4.6**, **Tab. 4.7**). Die Daten wurden jedoch anonymisiert. Die entsprechende Bewertung hat nur vorläufigen Charakter und soll die Methodik erläutern, ist aber zum jetzigen Zeitpunkt nicht geeignet, reale Zubereitungen zu bewerten. Unter diesen Nebenbedingungen ergibt sich folgender Vergleich:

Tab. 4.6 Beschichtungen Korrosionsschutz Stahlwasserbau, pR-Berechnung Alternative I

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
ALTERNATIVE I: Beschichtungen Korrosionsschutz Stahlwasserbau						
Harz (modifiziertes Epoxidharz)						
Bisphenol F- Epoxidharz, MG < 700	9003-36-5	43	2,5-10	10	970	97
Bisph.A-Epoxidharz, MG < 700	25068-38-6		10-25	25	1 000	250
Lösemittelnaphtha	64742-95-6	66	2,5-10	10	50 x 10**	50
sonstige	-			55	0	0
Summe (ca. 10% Lösemittelanteil)						397
Härter (modifiziertes Polyamin)						
Polyoxypropyldiamin	9046-10-0	34	10-25	22,75	100	23
4-tert-Butylphenol	98-54-4	38	10-25	22,75	200*	45,5
Methylpentamethyldiamin	15520-10-2	34	2,5-10	9	100	9
Xylidendiamin	1477-55-0	43	10-25	22,75	980	223
Mannich Base	223131-74-6		10-25	22,75	1 000	227
Summe (ca. 45% Anteil sensibilisierende Stoffe)						527,5
Gesamtsumme						924,5

*) wegen niedrigem MAK-Wert, nicht wegen R-Satz

***) unter Berücksichtigung des Freisetzungsfaktors von 10

Tab. 4.7 Beschichtungen Korrosionsschutz Stahlwasserbau, pR-Berechnung Alternative II

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
ALTERNATIVE II: Beschichtungen Korrosionsschutz Stahlwasserbau						
Harz (modifiziertes Epoxidharz)						
Epoxidharz mit einem mittleren Mol.gewicht	9003-36-5	43	5-10	10	1 000	100
Bisph.A-Epoxidharz, MG < 700	25068-38-6		15-20	20	1 000	200
Xylol	1330-20-7	38	5-10	10	50 x 10*	50
Butan-1-ol	71-36-3	41	3-5	5	100 x 10*	50
Ethylbenzol	100-41-4	20	1-3	3	10 x 10*	3
Alpha'-(1,3-xylenediyl)bis(12-Hydrooktadecanamide)		20	1-3	3		0,3
Lösemittelnaphtha	64742-95-6	66	0,5-1	1	50 x 10*	5
sonstige	-			48	0	0
Summe (ca. 20% Lösemittelanteil)						408

Inhaltsstoff	CAS-Nr.	R-Sätze	Angeg. Menge	Gerech. Menge	W-Faktor	pR
Härter (modifiziertes Polyamin)						
Xylol	1330-20-7	38	12,5-15	15	50x10*	75
MXDA+p-tert-butylphenol+Mannichbase	133548-08-0	43	10-12,5	12,5	1 000	125
Butan-1-ol	71-36-3	41	5-10	10	100 x 10*	100
p-tert-Butylphenol	98-54-4	38	5-10	10	200**	20
Ethanol	64-17-5	-	3-5	5	0	0
Ethylbenzol	100-41-4	20	3-5	5	10x10*	5
Pine-Oil	8002-09-3	38	1-3	3	50	1,5
2,4,6-Tri-(dimethylaminomethyl)phenol	90-72-2	38	1-3	3	50	1,5
Diisobutylketon	108-83-8	37	1-3	3	5 x 10*	2
3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethyl-oxysilane	1760-24-3	43	0,5-1	1	1 000	10
Xylidendiamin	1477-55-0	43	3-5	5	980	49
Trimethylhexan-1,6-diamin	25620-58-0		1-3	3	910	27,3
Andere	-			24,5	0	416
Summe (ca. 18% Anteil sensibilisierende Stoffe, 38% Lösemittelanteil)						
Gesamtsumme						824

***) wegen niedrigem MAK-Wert, nicht wegen R-Satz

*) unter Berücksichtigung des Freisetzungsfaktors von 10

Der Vergleich der Zubereitungen zeigt insgesamt einen leichten Vorteil für Alternative II (pR = 824 vs. 924). Dabei liegt dieser Vorteil nicht am Harz. Beim Härter ist zwischen dem höheren Lösemittelgehalt der Alternative II und dem höheren Gehalt an sensibilisierenden Inhaltsstoffen bei Alternative I abzuwägen. Die Unterschiede zwischen den Alternativen erweisen sich als nicht signifikant (ca. 12%, also < 25% Differenz im pR-Wert). Zwischen diesen Lösungen könnte erst nach einer sorgfältigen Abwägung entschieden werden. Hierzu sind die einzelnen Inhaltsstoffe gründlicher zu bewerten, als dies im vorliegenden Rahmen möglich war. Die Verwendung des Rankingschemas ermöglicht eine differenzierte Gegenüberstellung der Produktalternativen.

5 Diskussion und Vergleich des vorgeschlagenen Rankingsystems mit anderen Entwürfen

5.1 Vergleich mit GISBAU

Das in diesem Bericht vorgeschlagene Verfahren ermöglicht eine wesentlich differenziertere Bewertung von Epoxidharzprodukten auf dem Hintergrund ihrer sensibilisierenden Potenz, aber auch aufgrund anderer Eigenschaften.

Drei hervorstechende kritische Punkte sind aus regulatorischer Sicht zu diskutieren:

- Es kann beim hier vorgeschlagenen Rankingsystem dazu kommen, dass sofort wahrnehmbare reizende oder ätzende Charakteristika gegenüber der sensibilisierenden hohen Wirkpotenz nachrangig bewertet werden. Da im GISBAU-System die sensibilisierende Eigenschaft undifferenziert praktisch in allen Epoxidharz-Einstufungen eine Rolle spielt, ergeben sich hier gravierende Unterschiede.
- Die Eigenschaft „lösemittelhaltig“ wird im vorliegenden Vorschlag in der Regel weniger gravierend bewertet im Vergleich zur Eigenschaft „sensibilisierend“ oder „ätzend“. Dies ist durch die höher gewichtete Hautexposition bedingt und die Annahme, dass der Lösemittelgehalt für diese Hautpenetration nur eine relativ nachgeordnete Rolle spielt, da grundsätzlich bei jedem Umgang mit Epoxidharzen mit einer hohen Hautresorption (durch Vorschädigungen der Haut oder zugleich stark hautreizende Eigenschaften vieler Inhaltsstoffe des Epoxidproduktes) gerechnet wird. Im GISBAU-Verfahren kommt der Eigenschaft „lösemittelhaltig“ eine zentrale Bedeutung zu, wobei die Menge bei Überschreitung von 5% nicht mehr differenziert wird. Dennoch wurde durch Berücksichtigung des Freisetzungsfaktors auch im vorliegenden Rankingsystem beachtet, dass ein hoher Lösemittelgehalt unerwünscht ist.
- Die Mengenrelationen zwischen Harz und Härter sowie ggf. Füllstoffen werden im vorliegenden Ansatz nicht betrachtet, weil immer auch die Exposition nur gegenüber der Einzelkomponente erfolgen kann. Wird z.B. durch einen hohen Füllstoffanteil die Relevanz der Einzelkomponente relativ geringer, würde dies nicht mehr abgebildet, wenn die Mengenverhältnisse in die Bewertung einbezogen würden. Der GISBAU-Ansatz bezieht sich auf das Gesamtprodukt und führt so bei einigen Mehrkomponentensystemen dazu, dass eine besonders nachteilige Eigenschaft einer Komponente aufgrund von deren kleiner Menge im Gesamtsystem nicht mehr deutlich wird.

5.2 Vergleich mit dem niederländischen System

In der folgenden **Tab. 5.1** wird dargestellt, wie sich für jede der Eigenschaften im Malusssystem der Niederländer eine Entsprechung im hier vorgeschlagenen System befindet. Die Kritikpunkte, wie sie z.B. von der Deutschen Bauchemie gegenüber dem niederländischen Ansatz zu Recht angesprochen wurden, sind somit im hier vorgeschlagenen Verfahren berücksichtigt.

Tab. 5.1 Gegenüberstellung der Vorgehensweise im Ranking (Niederländ. System) im Vergleich zur Vorgehensweise in diesem Projekt

Kriterium im Epoxycode-Ansatz der Niederlande	Vorgehen im hier vorgeschlagenen Rankingsystem
1 Gehalt an verbleibendem Epichlorhydrin-Monomer führt zu Maluspunkten	Ähnlich zu NL: Erhöhter Wirkfaktor durch Annahme eines relevanten Anteils (0,1%) an freiem Epichlorhydrin bei fehlenden Angaben
2 Anzahl von „giftigen“ und „sehr giftigen“ Stoffen wird berücksichtigt	Keine Berücksichtigung der Anzahl, sondern der Menge an kritischen Stoffen in der Zubereitung; dadurch wird der Dosisabhängigkeit der Wirkung Rechnung getragen. „Giftig“ oder „sehr giftig“ kommt nur zum Tragen, wenn Stoff nicht noch gravierendere Wirkung besitzt. Dadurch wird auch eine Doppelbewertung (z.B. „kanzerogen“ und „T+“) vermieden.
3 Auftreten von Stoffen mit anderen kritischen R-Sätzen wie „krebserzeugend“	Keine Berücksichtigung der Anzahl, sondern der Gesamtmenge an kritischen Stoffen in der Zubereitung; dadurch wird eine zu starke Gewichtung vermieden und der Dosisabhängigkeit der Wirkung Rechnung getragen
4 Auftreten von als „ätzend“ oder „sensibilisierend“ eingestuftem Härterinhaltsstoffen	Keine Berücksichtigung der Anzahl, sondern der Gesamtmenge an kritischen Stoffen in der Zubereitung; dadurch wird eine zu starke Gewichtung vermieden und der Dosisabhängigkeit der Wirkung Rechnung getragen
5 Konzentration von Reaktivverdünnern mit sensibilisierender Eigenschaft im Harz	Ähnliches Vorgehen; Berücksichtigung der sensibilisierenden Wirkstärke; differenziertere Mengenberücksichtigung, ggf. auch Beachtung anderer Eigenschaften außer Sensibilisierung
6 Inhalt von VOC (außer Benzylalkohol)	VOC werden nicht pauschal berücksichtigt, sondern über die Kennzeichnung und die Menge der konkreten VOC
7 Produktinformation fehlt	Wird ebenfalls berücksichtigt und differenziert (welche Information fehlt), ggf. Defaultannahmen statt pauschalem Malus
8 Siedepunkt der Härterinhaltsstoffe (Amine)	Spezifischere Daten zur Charakterisierung werden herangezogen; statt der Siedepunkte können in der „Ranking Parameter Liste“ einzelne Dampfdrücke ausgewiesen und Freisetzungsfaktoren benannt werden
9 Siedepunkt der Reaktivverdünnern	
10 Molekulargewicht von Härtern	Spezifischere Daten zur Charakterisierung werden herangezogen; evtl. Doppelbewertung zu 2 und 6 wird vermieden
11 Molekulargewicht von Reaktivverdünnern	Spezifischere Daten zur Charakterisierung werden herangezogen; evtl. Doppelbewertung zu 3 und 7 wird vermieden
12 Gehalt an freien Aminen im Härter; Angaben so nicht sicher im Sicherheitsdatenblatt	Es wird vorausgesetzt, dass die Angaben im Sicherheitsdatenblatt korrekt sind

6 Weitere Arbeitsschritte

Die Diskussion von zusätzlichen Beispielen (Basis: qualifizierte „Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe“, vgl. **Tab. 3.6**, jedoch nach substanzspezifischen Überarbeitungen und Erweiterungen) würde der Weiterentwicklung des Ansatzes und seiner Umsetzung dienen. Die Gewichtung der Einflussfaktoren könnte im Rahmen des hier vorgestellten Grundkonzepts durch Diskussion mit den betroffenen Akteuren optimiert werden. Eine synoptische Betrachtung der wesentlichen vorliegenden Testbefunde (LLNA-Test, Meerschweinchen-Tests, Humanbefunde etc.) ergänzt mit Erkenntnissen aus der QSAR-Forschung zur sensibilisierenden Wirkung der wichtigsten Epoxidharz-Inhaltsstoffe könnte eine bessere Differenzierung des W-Faktors in diesem zentralen Parameter für das Ranking erbringen. Dabei wäre es wünschenswert, auch zusätzliche Testergebnisse (z.B. Ausdehnung des LLNA-Tests mit zusätzlichen Substanzen und optimiertem Vehikel) einbeziehen zu können.

7 Zusammenfassung

Das hier vorgestellte Konzept für ein Ranking beinhaltet die vergleichende Bewertung von verschiedenen Epoxidharzprodukten (Ein- und Mehrkomponentensystemen) unter dem Blickwinkel des Gesundheitsschutzes. Ein Ziel dabei war es, eine differenziertere Bewertung zu ermöglichen, da ohne ein solches Ranking gegenwärtig die meisten Epoxidharzsysteme aufgrund ihrer jeweils vorhandenen sensibilisierenden Wirkung unterschiedslos als ähnlich gefährdend eingeordnet werden, obwohl durchaus von stärkerer oder weniger starker Gesundheitsgefährdung ausgegangen werden kann.

Der vorliegende Bewertungsansatz nutzt das „Wirkfaktoren-Modell“ der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 440, das zur stärkeren Gewichtung des Hauptpfades modifiziert wurde, und in dieser Form für eine Gesamtbewertung des inhalativen und des dermalen Expositionspfades gegenüber Epoxidharzprodukten anwendbar wird. Das Wirkfaktoren-Modell beinhaltet ein Ranking der den Inhaltsstoffen von Zubereitungen zugeordneten R-Sätze.

Der Vorschlag ist weiter durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet,

- die Menge der einzelnen Inhaltsstoffe (prozentual) wird mit dem jeweiligen Wirkfaktor multipliziert, um das „potentielle relative Risiko“ zu berechnen,
- die Freisetzung wird in begrenztem Umfang einbezogen, um weiterhin neben dem dermalen Pfad auch den Inhalationspfad angemessen zu berücksichtigen. Dies erfolgt durch eine Umrechnung aus dem Dampfdruck der relevanten Inhaltsstoffe und eine Integration in das „potentielle relative Risiko“,
- in Mehrkomponentensystemen wird unterstellt, dass die Exposition gegenüber jeder Einzelkomponente oder gegenüber allen Einzelkomponenten eines Epoxidharzproduktes zugleich erfolgen kann (ohne Gewichtung des Mischungsverhältnisses),
- die wichtigsten einzelnen Inhaltsstoffe von Epoxidharzprodukten sollten in einer Liste mit spezifischen Wirkfaktoren („Ranking Parameter Liste für Epoxidharz-Inhaltsstoffe“; Anhang zu einer TRGS oder zu einer Ranking-Vorschrift) enthalten sein und in dieser Weise das Sicherheitsdatenblatt als primäre Informationsbasis für das Ranking ergänzen. Wo solche Wirkfaktoren für einzelnen Stoffe nicht in der Liste enthalten sind, sind diese über die vorliegenden R-Sätze und Arbeitsplatzgrenzwerte zu berechnen oder aber (bei fehlenden Informationen) durch Defaultwerte zu ersetzen,
- zur Kompensation unvollständiger oder ungenauer Mengen- und Substanzangaben im Sicherheitsdatenblatt werden Konventionen vorgeschlagen (z.B. Aufrundungsregeln bei fehlenden Angaben zu Inhaltsstoffen auf 100%, Unterstellungen zum Reinhaltsgehalt bei fehlender Spezifizierung)

Ferner wurden folgende Änderungen des Wirkfaktoren-Modells zur Umsetzung des hier vorgeschlagenen Ranking-Ansatzes vorgenommen:

- Die mögliche sensibilisierende Wirkstärke von allergenen Inhaltsstoffen wurde differenziert. Hierfür wurden die Ergebnisse aus dem Maus-Lymphknotentest (LLNA) herangezogen und zur Spezifizierung des Wirkfaktors genutzt. Im Falle fehlender Befunde in diesem Testsystem sollen je-

doch auch andere Testergebnisse (z.B. Meerschweinchen-Maximierungstest) für die Potenzcharakterisierung verwendet werden.

- Die mögliche krebserzeugende Wirkstärke von kanzerogenen Inhaltsstoffen wurde differenziert. Zur Potenzbeschreibung wird die Dosis, die im Experiment bei 25% der Tiere Krebs erzeugt, herangezogen und der Wirkfaktor entsprechend transformiert.
- Die mögliche irritative Wirkstärke von hautreizenden Inhaltsstoffen wurde skizziert und kann ggf. ebenfalls differenziert einbezogen werden. Hierfür könnten Befunde aus dem Draize-Test genutzt werden.
- Für stark atemwegssensibilisierende Substanzen wurde die Möglichkeit ausgeweitet, Arbeitsplatzgrenzwerte einzubeziehen. Auch niedrige Arbeitsplatzgrenzwerte können danach in Wirkfaktoren transformiert werden.
- Für nicht deklarierten oder unzureichend eingeschränkten Gehalt an monomeren Epichlorhydrin wurde eine fiktive Inhaltsmenge vorgesehen.
- Es wird vorgeschlagen, ein Abschneidekriterium (z.B. 25%) vorzusehen: wenn das „potentielle relative Risiko“ im Vergleich zwischen zwei Zubereitungen diesen Wert überschreitet, ist in der Regel (bei technischer Substitutionsmöglichkeit) aus gesundheitlichen Gründen ein Ersatz vorzusehen. Bei darunter liegenden Unterschieden (z.B. Spanne 5-25%) ist eine gründlichere Einzelfallprüfung erforderlich, die in Einzelfällen eine Substitution nahe legt. Bei Unterschieden unter 5% ist von gleicher gesundheitlicher Relevanz auszugehen.

Das vorgesehene Rankingsystem berücksichtigt keine verfahrensabhängigen Varianten oder Schutzmaßnahmen. Insofern wird auf das „relative potenzielle“ Risiko abgehoben, das zudem voraussetzt, dass eine im Ranking günstig erscheinende Lösung technisch tatsächlich eine Alternative darstellt. Es ist nicht möglich, mit diesem Verfahren absolute Risikoaussagen zu treffen oder Produkte vergleichend zu bewerten, die technisch keine Substitute sind.

Im gegenwärtigen Entwicklungsstadium werden für die oben genannte Anhangsliste einzelnen Inhaltsstoffen von Epoxidharzprodukten W-Faktoren zugewiesen, die entweder plausiblen Setzungen („Defaultannahmen“) entsprechen oder die einer cursorischen ersten toxikologischen Bewertung entsprechen. Eine angemessen differenzierte toxikologische Bewertung der relevanten Inhaltsstoffe erfolgte jedoch noch nicht und ist nicht Gegenstand dieses Projekts.

Auf dem Hintergrund der genannten Einschränkungen erweist sich der Ansatz als geeignet, Epoxidharzprodukte deutlich nach ihrer Wirkstärke zu unterscheiden und somit ein differenziertes Ranking durchzuführen, das im Einklang mit einer gesundheitlichen Bewertung steht. Unsicherheiten und Ungenauigkeiten werden dabei festgestellt, sind jedoch der erforderlichen beschränkten Datenbasis und der gewünschten Einfachheit des Bewertungsansatzes geschuldet.

Gegenüber dem GISBAU-System des Epoxidharz-Ranking ergibt sich eine deutlichere Differenzierung. Die Bedeutung des Lösemittelgehalts wird stärker mit der sensibilisierenden Potenz abgewogen.

Gegenüber dem niederländischen Rankingsystem werden die dort beobachteten Doppelbewertungen einzelner Eigenschaften vermieden, die Menge der Inhaltsstoffe geht deutlicher ein und die bewertungsrelevanten Annahmen sind weniger pauschal,

wobei jedoch zusätzliche Basisinformation im Vergleich zu dem niederländischen Ansatz erforderlich wird.

Beispielsberechnungen zeigen:

- Die Ausdehnung des Mengenanteils sensibilisierender Inhaltsstoffe in einer Zubereitung (etwa von 22% auf 40%) führt (bei sonst gleichen Bedingungen) zu einer signifikanten Verschlechterung der Bewertung, was in einer Substitutionsempfehlung münden würde.
- Der Wechsel von einem starken Allergen zu einem mäßigen Allergen (jeweiliger Mengenanteil in der Zubereitung 40%) führt (bei sonst gleichen Inhaltsstoffen und Mengen) zu einer signifikanten Verbesserung der Bewertung, was in einer Substitutionsempfehlung münden würde.
- Der Wechsel von einem „reizenden“ Inhaltsstoff (34%) zu einem Stoff ohne Kennzeichnung (kein R-Satz) in gleicher Menge würde bei gleicher Flüchtigkeit bei einem sonst hohen Anteil sensibilisierender Inhaltsstoffe (ebenfalls 34%) kaum noch als erkennbare Minderung der Gesundheitsbelastung ins Gewicht fallen (in der konkreten Beispielsrechnung 5,7%).
- Die Ausweisung eines Anteils von freiem Epichlorhydrin (0,1%) würde – bei sonst gleicher Zusammensetzung und einem hohen Anteil sensibilisierender Inhaltsstoffe (64%) – sich nicht stark auf das Ergebnis auswirken und erst bei genauerer Analyse der Zusammensetzung des „potentiellen relativen Risikos“ möglicherweise zur Substitution führen (Risikoerhöhung um ca. 8%).
- Zubereitungen (z.B. Harz mit Reaktivverdünner) mit identischem GISCODE (RE 1) führen teilweise zu signifikant differierendem „potentiellem relativen Risiko“, im Beispiel bedingt durch unterschiedliche Wirkstärke eines der sensibilisierenden Inhaltsstoffe.
- Die sensorische Wahrnehmung führt möglicherweise zu einer anderen Rangreihe als das hier vorgestellte Berechnungsverfahren, da deutliche Augen- und Hautreizungen Epoxidharzsysteme als gefährlicher erscheinen lassen als hoch sensibilisierende. Letztere werden im vorgeschlagenen Ansatz jedoch deutlich stärker gewichtet.
- Der Vergleich zweier Härter (einer basierend auf Cyclo-system, anderer auf aromatischem System mit krebserzeugender Wirkung) führt eindeutig zur korrekten Rangreihe.
- Der Vergleich mehrerer Grundierungen auf Epoxidharzbasis, die jeweils für den gleichen Zweck in der Bauchemie eingesetzt werden, zeigte im Einzelfall deutliche Unterschiede auf Grund des differierenden Mengenanteils sensibilisierender Inhaltsstoffe (unabhängig von deren sensibilisierender Wirkstärke).
- Der Vergleich zweier Korrosionsschutzbeschichtungen im Stahlwasserbau zeigte die Notwendigkeit, auch die Flüchtigkeit des Lösemittelanteils zu gewichten (Freisetzungsfaktor). Ohne diese Gewichtung wäre die stark lösemittelhaltige Zubereitung deutlich besser bewertet worden als die stärker sensibilisierende Zubereitung. Durch stärkere Gewichtung des Inhalationspfads (Freisetzung) nähert sich das „potentielle relative Risiko“ der beiden Lösungen an.

Die Anwendung des Ranking-Verfahrens ermöglicht somit hier auch eine Analyse über die Hintergründe unterschiedlicher angenommener Gefährdungen und fördert so eine rationalere Produktauswahl. Bereits in dieser Phase (Methodenentwicklung ohne detaillierte Einzelstoffbewertung) zeichnet sich ein differenziertes und – aus Sicht der gesundheitlichen Bewertung – plausibles Verfahren ab.

Die weitere Diskussion von Beispielen (Basis: qualifizierte Liste mit toxikologisch gestützten W-Faktoren) würde der Weiterentwicklung des Ansatzes und seiner Umsetzung dienen. Die Gewichtung der Einflussfaktoren könnte im Rahmen des hier vorgestellten Grundkonzepts optimiert werden. Dabei wäre es wünschenswert, auch zusätzliche Testergebnisse (z.B. Ausdehnung des LLNA-Tests mit zusätzlichen Substanzen und mit anderem Träger) einbeziehen zu können.

Das Verfahren besitzt entsprechend seine Grenzen, wo unzureichende toxikologische Befunde zu Inhaltsstoffen vorliegen und wo Wechselwirkungen (z.B. Kreuzallergie; Beeinflussung der sensibilisierenden Potenz des Inhaltsstoffs A durch die hautpenetrierende und reizende Eigenschaft von Inhaltsstoff B; reales Freisetzungverhalten aus komplexen Gemischen) besondere Bedeutung erhalten. Verfahrensmäßige Einflussfaktoren (z.B. Temperatureinfluss, Auswahl der Schutzmaßnahmen) können die Relevanz der vorgestellten Ergebnisse beeinflussen.

Das Projekt wurde durch die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (Dortmund) gefördert und durch zahlreiche Diskussionen mit Vertretern der herstellenden Industrie, der Anwender in der Bauwirtschaft und mit Fachleuten des Arbeitsschutzes gestützt.

8 Summary

In this report a ranking procedure for the comparative occupational health risk assessment of epoxy resin systems (single or multiple component systems) is proposed. Currently most epoxy resin systems are labelled identically as “sensitising”. Thus, without such a ranking procedure no relevant differences may be detected despite the fact that sensitising potency and other health related properties may differ considerably between various products.

The proposed approach is closely related to an existing general ranking procedure, established in a German technical rule on hazardous substances (TRGS 440), where risk phrases are transformed into potency factors to characterise adverse health effects (“W-factors”). This approach had to be changed in order to integrate the dermal exposure pathway in addition to the inhalation pathway because of the high relevance of dermal exposure in case of epoxy resins.

Further, the approach is characterised by the following properties:

- The fractional amount of a substance within a preparation (percentage) is multiplied by the effect potency factor (W-factor) to calculate the „potential relative risk” (pR) of this substance and summed up for all substances to calculate pR of a preparation.
- A release potential (“F-factor”) is included for volatile substances in order not to neglect the inhalation pathway where the risk phrases related to dermal contact may be dominating (skin sensitising and corrosive properties of epoxy resins). This is accomplished by transforming classes of vapour pressure into different F-factors and integrate the result into the “potential relative risk” (pR).
- For multi component systems (e.g., resin plus curing agent plus diluent plus filling) it is assumed that exposure may be to each single component or additively to all of the single components. The mixing ratio is not included into this assessment.
- A data file has to be elaborated (“ranking parameter list – for epoxy resin constituents”) containing the W-factors and the F-factors of major constituents of epoxy resin systems. Where, for a certain substance, this information is not provided in the list, it may be calculated from the risk phrases, occupational limit values and from the vapour pressure properties. In case of lacking data default values are proposed.
- For unspecified or imprecise information in safety data sheets (SDS) some conventions are generated (e.g., rules how to arrive at 100% constituents if less than 100% are specified in the SDS; assumptions on purity, if purity is not given in relevant cases).

Besides, the following modifications of the W-factor model (compared to the existing ranking procedure) are used:

- The sensitising properties were specified with regard to potency (potency spreading of W-factors). For this, the results from the mouse local lymph node assay (LLNA) were used and transformed into W-factors. Where no LLNA tests were performed also results from other animal test systems (like guinea pig maximisation test) could be included.

- The carcinogenic potency was also integrated into the W-factor (potency spreading of W-factors) by using the T25 (calculated dose which leads to 25 percent incidence of tumours in exposed animals).
- The eventual integration of different irritating potencies is also discussed (potency spreading of W-factors). For this, the Draize test may be employed. However, this element is not (yet) put into practise, as it makes the procedure considerably more complicated and may not be the main focus for epoxy resins with dominating other properties.
- For monomeric epichlorohydrin, a virtual amount is specified if the residual amount of this substance is not declared.
- It is proposed to establish a cut off level (e.g., 25%): if the difference in “potential relative risk” (pR) of potential substitutes exceeds this level, a substitution should generally take place as indicated by the relative health risk. If differences are smaller (i.e., for example from 5% to 25%) a more thorough case-by-case analysis is necessary and only in single cases substitution may be the appropriate choice. If the differences are less than e.g. 5%, the alternatives in choice are regarded as equally toxic.

The proposed ranking system does not address process dependent influences on health risk or the effect of protection measures. Only the “relative” and the “potential” risk is quantified. It is assumed that the two epoxy resin systems which are compared really are technical substitutes. It is not possible to derive any absolute risk indication from the procedure.

For the purpose of this methodological report the “ranking parameter list” was filled with W-factors which appeared plausible or default assumptions were used or, in some instances, a preliminary assessment was performed. However, no adequate health risk assessment was included yet, as this is due and not part of this project.

Considering this restriction the proposed procedure appears appropriate to discriminate epoxy resin systems with regard to their health risk potency and to perform the respective ranking. Uncertainties and limitations are taken into account in order to maintain a certain simplicity and transparency of the approach. Moreover, the toxicological understanding and existing information on such complex mixtures as epoxy resins currently is limited.

Another currently existing German ranking system for various chemicals in construction industry including epoxy resins (GISBAU) leads to less differentiated results. It overly focuses on the content of solvents within the preparation and it does not discriminate sensitising potency. A ranking system proposed by the Netherlands (EPOXYCODE) attributes “malus-“scores to certain properties which may be counted twice. Thus, multisubstance preparations may be assigned with worse scores than preparations with few substances, even though the health risk may rather not depend on the number of ingredients. However, EPOXYCODE only uses the information from the safety data sheet (no “ranking parameter list”) which certainly limits the availability of data to be used in the methodology.

This report includes examples which demonstrate the following:

- In the proposed ranking system, the increase in content of sensitising constituents (e.g, from 22% to 40%) with otherwise constant properties leads to

a significant worse score in the ranking with a subsequent substitution advice.

- The change from a strong allergen to a moderate allergen as constituent of a preparation (each with a fraction amount of 40%) with otherwise constant properties leads to a significant better score in the ranking with a subsequent substitution advice.
- A change from an “irritating” constituent (34%) to a substance without risk phrases (equal amount, equal volatility) and a high fraction of sensitising constituents (again 34%) in this preparation, would only marginally change the assumed health risk (5.7% in the specific example calculation), because of the focus on sensitising properties.
- If a certain residual amount of free epichlorohydrin (0.1%) is accounted for (otherwise identical composition with 64% sensitising constituents in the preparation) this will only marginally influence the “potential relative risk” compared to the substitute without calculatory inclusion of free epichlorohydrin. Substitution could only take place after thorough evaluation of the reasons for the slightly different scores (change is calculated risk by about 8%).
- Preparations (e.g., some resins composed with reactive diluents) with identical GISCODE (German ranking system; specifically RE 1) would sometimes be associated with significantly differing “potential relative risk” with the here proposed ranking system. In the case of this example this was due to differing sensitising potency of the constituents.
- Sensory perception may sometimes differ from the calculated ranking, as sensitising properties are generally regarded as a more serious health effect compared to irritation, including sensory irritation of the eyes or skin.
- The comparison by ranking of two hardeners (one based on a cyclo-system, the other one based on aromatic components with carcinogenic properties) clearly favoured the correct composition.
- The comparison of several epoxy prime coatings with identical use profile in construction industry showed a significant lower score in “potential relative risk” compared to others. This was due to a smaller fraction of sensitising constituents, not due to potency differences.
- The comparison of two corrosion coating epoxy products (steel containments with water contact) demonstrated that the content of solvents has to be taken into account (by covering the volatility by the release potential factor). Otherwise a product with high solvent share would have been clearly in advantage to a low solvent product, based on the dominating sensitising properties. By a stronger weight to the inhalation pathway the results of the two products became more similar.

The use of the ranking procedure also permits a close analysis of the reasons for different risk scores and thus promotes a better founded product selection. Already at this stage (where the methodology is the main focus, but specific data are not yet elaborated) the procedure leads to plausible and differentiated results.

Further discussions of examples based on the “ranking parameter list” are anticipated to lead to refinements of the methodology and support the implementation of the ranking procedure. The weighing of the parameters may still be optimised. It would be appreciated to have more results from experimental testing available. For example, more results with the LLNA test on epoxy components with an appropriate vehicle would be very valuable.

Consequently, the procedure is limited in quality if only incomplete and insufficient toxicological results are available on the various constituents and if combination effects have a high relevance (e.g., cross sensitivity, influence of the sensitising potency of substance A by the skin penetrating or skin damaging properties of substance B; major changes in release from complex mixtures deviating from vapour pressure under ideal circumstances). Process dependent influences on risk including those from safety measures may influence the practical relevance of the proposed ranking.

This project was funded by the Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAuA) in Dortmund, Germany (Project No. F2062). It benefited greatly from numerous discussions with representatives from the producing industry, the epoxy resin users in the construction industry and experts in occupational safety and health.

9 Literatur

AGS, Ausschuss für Gefahrstoffe: TRGS 440 - Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen durch Gefahrstoffe am Arbeitsplatz: Ermitteln von Gefahrstoffen und Methoden zur Ersatzstoffprüfung.

http://87.106.1.133/recht/t_regeln/trgs/trgs400/440a.htm, 2002

Akkan, Z.; Kalberlah, F.; Oltmanns, J.; Schneider, K.: Beurteilung der Wirkstärke hautsensibilisierender Chemikalien anhand des Local Lymph Node Assay. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Fb 1009. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund/Berlin/Dresden. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven 2004

Basketter, D.A.; Andersen, K.E.; Liden, C.; van Loveren, H.; Boman, A.; Kimber, I.; Alanko, K.; Berggren, E.: Evaluation of the skin sensitizing potency of chemicals by using the existing methods and considerations of relevance for elicitation. *Contact Dermatitis* 52 (2005), 1, 39-43

BGIA, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit: Projektbegleitkreis „Sensibilisierende Potenz von Epoxidharzkomponenten“. St. Augustin, 2006

Christou, M.: Carcinogens in the Context of Council Directive 96/82/EC. Report by Technical Working Group 8. Institute for Systems Informatics and Safety; Joint Research Centre. European Commission, EUR 19650 EN, 2000

Danish Working Environment Service: (English translation) Arbejdstilsynets bekendtgørelse Nr. 301, 1993, ISBN 87-7534-456-4; vgl. auch

<http://147.29.40.91/DELFIN/HTML/B1993/0030105.htm>,

<http://147.29.40.90/DELFIN/HTML/B1993/0030105.htm>

Dybing, E.; Sanner, T.; Roelfzema, H.; Kroese, D.; Tennant, R.W.: T25: a simplified carcinogenic potency index: description of the system and study of correlations between carcinogenic potency and species/site specificity and mutagenicity. *Pharmacology & Toxicology* 80 (1997), 6, 272-279

EPA, Environmental Protection Agency: Integrated Risk Information System (IRIS). online: <http://www.epa.gov/iris/>; Druckdatum: Januar 2006

EC, European Commission: Meeting of the Sensitisation Expert Group, Ispra 4-6 November 2002. ECBI/81/02 Rev. 2, 6 January 2003

EC, European Commission: Synoptic Document. Provisional list of monomers and additives notified to European Commission as substances which may be used in the manufacture of plastics or coatings intended to come into contact with foodstuffs (updated to June 2005).

http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/synoptic_doc_en.pdf

Gardiner, T.H.; Waechter, J.M.; Wiedow, M.A.; Solomon, W.T.: Glycidyoxy compounds used in epoxy resin systems: a toxicology review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 15 (1992), 2, S1-S77

Gerberick, G.F.; Ryan, C.A.; Kern, P.S.; Schlatter, H.; Dearman, R.J.; Kimber, I.; Patlewicz, G.; Basketter, D.A.: Compilation of historical local lymph node data for the evaluation of skin sensitization alternatives. *Dermatitis* 16 (2005), 157-202

Henschler, D.: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, Loseblattsammlung, 17. Lfg.. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlag Weinheim 1991

Kalberlah, F.; Wriedt, H.: Bewertung und Fortentwicklung der Regelsetzung: Anwendbarkeit der TRGS 440. Fb 784. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund 1998

Keskinen, H.: Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee on Occupational Standards. 136. Cyclic acid anhydrides. *Arbete och Hälsa* 15, 2004

OTA, Office of Technology Assessment: Chem Haz Information Profile. *Toxline spezial*. 1982

o.V.: Robust summary for amine heads category, Doc. 201-14400A, OPPT NCIC received April 2003, <http://www.epa.gov/chemrtk/amnhdcat/c14400tp.pdf>, 2003

Terwoert, J.: Comparison of product ranking systems related to the case of epoxy's. unpublished paper, o.J.

Terwoert, J.: Working Conference on Epoxies, London, April 11th, 2003. ISBN 90-77286-15-2, 2003

ANHANG

Protokoll der Präsentation bei Bauchemie, 19.06.06, 14:00 Uhr beim VCI, Frankfurt/Main

Anwesend: Glöckner, Hohberg, Karl, Klippstein, als Referent: Kalberlah

Ergebnis:

Der Vorschlag für das Rankingsystem (Epoxidharzsysteme) wurde insgesamt positiv aufgenommen. Er sei eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem NL-Ansatz und biete eine geeignete Basis für eine Differenzierung in der Wirkpotenz (vor allem bei sensibilisierender Wirkung) von Epoxidharzsystemen. Allerdings seien einige Verbesserungen erforderlich, die z.T. für einen sinnvollen Einsatz des Systems unabdingbar seien. Die wesentlichen Punkte sind unten aufgelistet. Bei der Einordnung durch die Beteiligten handelt es sich nicht um eine offizielle Stellungnahme der Deutschen Bauchemie bzw. des VCI oder seiner Gremien.

1. Lösemittelgehalt

Angesichts des starken Gewichts in dem Ranking für die sensibilisierende Potenz wurde befürchtet, dass dies dem Ziel, ein lösemittelarmes oder lösemittelfreies System zu formulieren, entgegenlaufe, da Lösemittel zu geringen Einfluss auf das Kalkulationsergebnis hätten (insbesondere wenn sie nicht sehr toxisch sind). Ferner müsse angesichts der Erfahrungen mit Aceton befürchtet werden, dass hohe Lösemittelgehalte auch die sensibilisierende Wirkung erhöhen würden, was so nicht in den gegenwärtigen Vorschlag eingehe.

Als erster Ansatz wurde diskutiert, dieses Problem dadurch zu lösen, dass eine integrierte Bewertung sowohl über den Wirkfaktor (als potentiell relatives Risiko pR) wie über den GISCODE (soweit er Lösemittelgehalte betrifft) erfolgt. Die Regeln für eine solche Integration wurden nicht näher diskutiert.

Anmerkung (FK): Dem Argument ist zuzustimmen, wobei dies nur begrenzt daran liegt, dass die Flüchtigkeit nicht in dem System berücksichtigt wird. Toxikologisch ist die undifferenziert hohe Bewertung des Lösemittelanteils (z.B. beim GISCODE) nicht immer nachzuvollziehen, ist jedoch als Faustregel ein sinnvolles Vorgehen. Ferner ergibt sich durch das häufige Zuordnen des hohen Werts für Hautsensibilisierung ($W = 900 - 1\ 000$) für fast alle im BGIA-Projekt bewerteten Stoffe und als Default ein besonders starkes Gewicht der Hautsensibilisierung, das mit der Gewichtung der R-Sätze für Lösemittel nicht hinreichend kompatibel ist.

2. Andere flüchtige Komponenten

Am Beispiel einer sehr flüchtigen (und zugleich reizenden) Aminkomponente und eines ausgasenden (nicht kennzeichnungspflichtigen) Weichmachers wurde weitergehend zu 1. die Befürchtung geäußert, dass flüchtige Komponenten insgesamt un-

terbewertet seien. Auch geruchsintensive Stoffe würden so möglicherweise unterbewertet.

Diese Kritik wurde als zwar im Grundsatz berechtigt angesehen, jedoch von KALBERLAH als eine zu komplexe Anforderung an das Rankingsystem eingeordnet. Wenn z.B. ein (nichtallergenes) Amin zu geröteten Augen bei achtstündiger inhalativer Exposition führe, sei dies in der Regel durch einen niedrigen Arbeitsplatzgrenzwert (wirkt sich als eine Erhöhung des W-Faktors aus) oder durch seine Charakterisierung als ätzend (R34, R35) oder augenschädigend (R41) und den damit verbundenen erhöhten R-Satz vermutlich berücksichtigt. Es wird demnach nicht erwartet, dass die Reizwirkung eines R38-Stoffs in einer Zubereitung die Gesamtwirkung so dominiert, dass zur Vermeidung dieser Reizung die sensibilisierende Wirkung in Kauf genommen werden sollte. Möglicherweise liegen anderweitige Erfahrungen an einer fehlerhaften Kennzeichnung entsprechender Komponenten.

Bei (nicht kennzeichnungspflichtigen) Komponenten wie bestimmten Weichmachern wurde diskutiert, ob deren Vermeidung nicht vor allem wegen deren Persistenz (ökotoxikologische Kriterien) erwünscht sei. Damit würde wiederum ein Kriterium in das Ranking übernommen, das dieses überfordere. Allerdings sei hier eine wichtige Frage angeschnitten, die neben dem humantoxikologisch orientierten Ranking zu beachten sei.

Ebenso muss der geruchlichen Wirkung evtl. gesondert Rechnung getragen werden.

Schlussfolgerung: es ist deutlich zu machen, dass das (humantoxikologisch orientierte) Ranking nicht der einzige Entscheidungsmaßstab sein kann, sondern dass daneben weitere Beurteilungsebenen existieren.

3. Signifikanzgrenzen

KALBERLAH schlug (ohne eine abschließende Festlegung) bei pR-Werten um 300 oder darüber ein 5%-Kriterium vor, um signifikante Differenzen zwischen zwei Epoxidharzkomponenten auszumachen. Zum Beispiel sei ein Harz mit pR von 320 einem solchen mit einem pR von >336 vorzuziehen, während ein pR von z.B. 330 noch keinen unterschiedlichen Rang bedeuten würde. Das genannte Signifikanzkriterium wurde als zu eng eingeordnet, wobei kein definitiver Vorschlag für ein alternatives Signifikanzkriterium genannt wurde. Es sei zu beachten, dass die sensibilisierende Potenz nur sehr grob angegeben werden könne, so dass zu enge Signifikanzgrenzen fragwürdig erschienen. Ferner sei es dann leicht, z.B. durch marginalen Zusatz von (nicht kennzeichnungspflichtigen) Komponenten die Rezeptur einer Epoxidharzkomponente so zu manipulieren, dass die Signifikanzgrenze gerade überschritten wird (und so ein nur wenig unterschiedliches Harz, z.B. als signifikant besser als ein anderes erscheinen zu lassen).

In der Diskussion wurde deutlich, dass eine solche Manipulation nicht gänzlich auszuräumen ist, auch wenn die Signifikanzkriterien grober gewählt werden. Zudem sei damit auch grundsätzlich der Anteil kennzeichnungspflichtiger und damit gefährlicher Komponenten (z.B. sensibilisierend) tatsächlich reduziert. Einzelne Teilnehmer zweifelten an dieser Stelle, dass sich tatsächlich die sensibilisierende Wirkung linear reduziert, wenn von z.B. 90% eines Allergens auf 85% eines Allergens in der Zubereitung reduziert wird (bei gleichzeitiger Auffüllung dieses Anteils durch 5% nicht-kennzeichnungspflichtiger Stoffe).

Es wird vorgeschlagen, tatsächlich eine grobere Signifikanzgrenze zu wählen, wobei jedoch a) derzeit noch keine abschließende Festlegung erfolgt, b) damit die Manipulationsmöglichkeit nicht gänzlich ausgeräumt werden kann.

4. Kennzeichnungspflichtige Inhaltsstoffe

Die in bestimmten anteiligen Mengen nichtkennzeichnungspflichtigen Stoffe (Konzentrationen unterhalb der Berücksichtigungsgrenzen der Zubereitungsrichtlinie) und deren Mengen sind nicht in Sicherheitsdatenblättern angegeben. Deren Beitrag zu pR ist deshalb vermutlich gering, muss jedoch nicht vernachlässigbar sein. Die Teilnehmer aus der Bauchemie schlugen hierbei vor, dass dieser Anteil gänzlich unberücksichtigt bleiben soll. Dafür spräche a) einheitlichere Handhabung nicht ausgewiesener Beiträge, unabhängig davon, ob pR durch den Hersteller (Rezepturkenntnis) oder durch einen sonstigen Fachkundigen (keine Rezepturkenntnis) errechnet werde, b) das Ranking sei schwer mit einem Honorierungs-/Sanktionsinstrument für mangelhafte Testung und/oder mangelhafte Angaben in einem Sicherheitsdatenblatt verknüpfbar. Die Bereitstellung eines qualifizierten Sicherheitsdatenblatts sei auf anderer Ebene zu befördern. Bei Anwendung des Rankingsystems sollte grundsätzlich von einem korrekt erstellten Sicherheitsdatenblatt ausgegangen werden. Dementsprechend sei es auch nicht notwendig, freie Amine gesondert auszuweisen oder bei deren Nichtausweisung Maluspunkte zu vergeben: entweder sei deren Menge unter der Kennzeichnungsgrenze oder es sei offiziell erforderlich, die kennzeichnungspflichtigen freien Amine auch zu nennen, so dass bei korrekt erstelltem Sicherheitsdatenblatt hier kein Defizit bestehe.

Tatsächlich scheint es schwer, den Hersteller zu zwingen, nicht kennzeichnungspflichtige Komponenten nach dem System zu bewerten und die Bewertung offenzulegen. Wird die Bewertung nicht offen gelegt, besteht hohe Intransparenz und ein Externer würde zwangsläufig zu deutlich anderen pR-Werten kommen als ein Interner. Aus diesem Grunde sollte überlegt werden, ob man nicht die gewünschte bessere Dokumentationspflicht und die gewünschte Verbesserung des Sicherheitsdatenblatts über einen anderen Hebel als durch das Ranking löst. Dies schließt nicht aus, dass man trotzdem, z.B. die Ausweisung des Epichlorhydrin-Gehalts durch einen Malus bei Nichtausweisung befördert. Dieses isolierte Element könnte einheitlich gehandhabt werden.

5. Mehrkomponentensysteme

Anfangs wurde das Vorgehen im Ranking-Vorschlag von FoBiG kritisiert, dass die Einzelkomponenten jeweils einzeln mit pR bewertet werden, jedoch dann die Summe über alle Komponenten ohne Gewichtung gebildet wird (also Gesamtwert = pR Harz + pR Härter + (ggf.) pR Füllstoff). Als Alternative wurde vorgeschlagen, nur jeweils den dominierenden pR-Wert für die Entscheidung heranzuziehen (also etwa nur den pR-Wert des Härters, wenn dieser der höchste von allen ist). Als weitere Alternative wurde diskutiert, doch das Mischungsverhältnis zu berücksichtigen (etwa: 2:1, wenn Harz zu Härter im Verhältnis 2:1 verwendet werden). Mit fortschreitender Diskussion wurden diese Alternativen weitgehend verworfen. Erstens kann die Exposition gegenüber nur 1 Komponente erfolgen – die dadurch entstehende Gefährdung wird nicht abgebildet, wenn das Mischungsverhältnis bei dem Ranking einbezogen wird. Zweitens kann nicht der „schlechteste“ Härter alleine bewertet werden, weil es zum Teil leicht möglich ist, die pR-scores von Harz und Härter zu verschieben (Füllstoff kann in Harz oder Härter verschoben werden). Aus diesem Grunde wurde schließlich (ohne abschließende Beschlussfassung) dem vorgeschlagenen Ansatz von FoBiG

der Vorzug gegeben. Möglicherweise könnte der Summenwert (pR Harz plus pR Härter) auch nur im technischen Merkblatt ausgewiesen werden (ohne Zuordnung auf die Einzelkomponente im Sicherheitsdatenblatt), da ohnehin selten eine bestimmte Harzzubereitung ohne die zugehörige Härterkomponente verwendet wird.