

Anpassung der Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (Lösemittelkohlenwasserstoffe)

Teil 1: Ableitung der neuen Grenzwerte

E. Nies, K. Heine, R. Jacobi, E. Leibold, D. Breuer, A. Csomor, W. Pflaumbaum, S. Werner, F. Kalberlah

Zusammenfassung Bei Tätigkeiten mit additivfreien Lösemittelkohlenwasserstoffen sind in Deutschland Arbeitsplatzgrenzwerte nach der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900 anzuwenden. Das seit 2007 geltende Verfahren basiert auf Gruppengrenzwerten für definierte Kohlenwasserstofffraktionen, von denen wenige Einzelsubstanzen wegen atypischer toxikologischer Eigenschaften ausgenommen und stoffspezifisch bewertet werden müssen. Neuere Entwicklungen machten eine Überprüfung der Grenzwerte unter Beibehaltung des bewährten Grundkonzepts erforderlich. Die vom Ausschuss für Gefahrstoffe entwickelte Anpassung des Regelsystems für Lösemittelkohlenwasserstoffe trat im Herbst 2017 in Kraft.

Adjustment of the occupational exposure limit values for hydrocarbon mixtures (hydrocarbon solvents) – Part 1: Derivation of the new limit values

Abstract The exposure to hydrocarbon mixtures in solvents (free from additives) at workplaces is regulated by occupational exposure limits (AGW) according to the Technical Rule on Hazardous Substances (TRGS) 900 in Germany. The respective assessment scheme has been valid since 2007 and is based on group guidance values for defined hydrocarbon fractions, with a few exemptions for single substances that have to be controlled individually due to their atypical toxicological properties. Recent developments called for a major revision of the AGW while maintaining the general structure of the well-established scheme. An adjustment of the regulatory system for hydrocarbon mixtures was elaborated by the German Committee on Hazardous Substances and came into force in late 2017.

1 Einleitung

Kohlenwasserstoffgemische werden an den unterschiedlichsten Arbeitsplätzen eingesetzt. Sie bestehen aus Verbindungen der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Die große Bandbreite verschiedener Kohlenwasserstoffgemische beruht hauptsächlich auf der chemischen Struktur ihrer Einzelkomponenten (lineare, verzweigte oder

cyclische Aliphaten sowie Aromaten) und deren Kohlenstoffkettenlängen-Verteilung.

Wegen ihrer weiten Verbreitung an Arbeitsplätzen, beispielsweise in Lösemitteln, Kühlschmierstoffen oder für andere Verwendungszwecke (Umformschmierstoffe, Getriebeöle, Isolieröle, Trennmittel usw.), und ihrer toxikologischen Eigenschaften müssen Kohlenwasserstoffgemische in vielen Unternehmen bei der Durchführung der Gefährdungsbeurteilung berücksichtigt werden. Dabei ist sehr genau darauf zu achten, ob den Kohlenwasserstoffgemischen Additive zugesetzt wurden oder ob sie additivfrei sind:

- Zur Beurteilung der Exposition gegen additivhaltige Kohlenwasserstoffgemische (Additivgehalt > 1 Gew.-%), zu denen z. B. die Kühlschmierstoffe und die sonstigen komplexen kohlenwasserstoffhaltigen Gemische gehören, liegen Schriften und Beurteilungsmaßstäbe der Unfallversicherungsträger vor (DGUV Regel 109-003 und DGUV Information 213-726).

- Bei Tätigkeiten mit additivfreien Lösemittelkohlenwasserstoffen sind in Deutschland die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) nach der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900 [1] anzuwenden.

Kohlenwasserstoffe sind Produkte aus der Erdölverarbeitung. In Raffinerien wird aus den verschiedenen Rohölen mit unterschiedlichen Eigenschaften eine Vielzahl von Zwischen- und Fertigprodukten mit anwendungsgerechten Eigenschaften hergestellt. Die verschiedenen aus der Erdölverarbeitung stammenden Raffinerieströme und deren Konversion in Endprodukte sowie die Art und Zusammensetzung von handelsüblichen Lösemittelkohlenwasserstoffen wurden bereits beschrieben [2; 3]. Im Regelfall handelt es sich bei den Inhaltsstoffen um gesättigte aliphatische und alicyclische und/oder aromatische Verbindungen.

Die Produkte haben ein sehr breites Anwendungsgebiet und werden beispielsweise als Extraktionsmittel, Reinigungsmittel (z. B. zur Textilreinigung, Maschinen- und Metallreinigung, Entwachsung) und Lösemittel (z. B. für Klebstoffe, Kunstharze, Lacke, Farben, Verdüner) eingesetzt.

Grenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (Lösemittelkohlenwasserstoffe) erschienen erstmals im September 1992 in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe zur Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) als TRGS 404 [4]. Im Dezember 2007 wurde als Ergebnis einer Überprüfung das alte Konzept zur Ableitung der Grenzwerte aufgegeben und durch ein neues ersetzt. Dieses neue Konzept sieht eine Berechnung der anzuwendenden Grenzwerte durch die Hersteller und Anwender von Lösemittelkohlenwasserstoffen auf der Basis der in der TRGS 900 veröffentlichten Gruppengrenzwerte für definierte Kohlenwasserstofffraktionen vor. Die von 2007 [5] bis 2017 geltenden Gruppengrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische, die als Lösemittel verwendet werden, sind in **Tabelle 1** aufgeführt.

Dr. Eberhard Nies, Prof. Dr. Dietmar Breuer,
Dr. Wolfgang Pflaumbaum,
Dipl.-Chem. Silke Werner,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
Dr. Karin Heine, Dr. Fritz Kalberlah,
Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe
(FoBiG), Freiburg.
Dr. Reinhard Jacobi,
DHC Solvent Chemie, Mülheim an der Ruhr.
Dr. Edgar Leibold,
BASF SE, Ludwigshafen.
Dr. Anita Csomor,
Regierungspräsidium Kassel.

Tabelle 1. 2007 eingeführte Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) für Kohlenwasserstoffgemische, die mit der Veröffentlichung der aktualisierten Regelungen im Jahr 2017 ihre Gültigkeit verloren haben.

Kohlenwasserstoffgemische, Verwendung als Lösemittel (Lösemittelkohlenwasserstoffe), additiv-frei	AGW in mg/m ³	Spitzenbegrenzung
Fraktionen:		
C ₅ -C ₈ -Aliphaten	1 500	2 (II)
C ₉ -C ₁₅ -Aliphaten	600	
C ₇ -C ₈ -Aromaten	200	
C ₉ -C ₁₅ -Aromaten	100	

Die nach diesem Konzept berechneten AGW sind mit Bezug auf die TRGS 900 vom Hersteller der Lösemittelkohlenwasserstoffe im Sicherheitsdatenblatt anzugeben. Bei Tätigkeiten mit ausschließlich diesem Lösemittelkohlenwasserstoffgemisch ist der im Sicherheitsdatenblatt angegebene AGW bei der Gefährdungsbeurteilung zugrunde zu legen. Wird jedoch das Lösemittelkohlenwasserstoffgemisch mit anderen Kohlenwasserstoffgemischen oder Einzelkohlenwasserstoffen zu einem neuen Produkt (z. B. Lack oder Reinigungsmittel) verarbeitet, muss der nachgeschaltete Anwender für das dann vorliegende neue Kohlenwasserstoffgemisch einen neuen AGW berechnen. Es hat sich gezeigt, dass einige nachgeschaltete Anwender auch nach zehn Jahren noch Schwierigkeiten mit Berechnung und Angabe des anzuwendenden AGW für das in ihren Produkten verwendete Lösemittelkohlenwasserstoffgemisch haben. In die im Mai 2017 durch den Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) verabschiedete Anpassung des Konzeptes floss unter anderem auch dieser Aspekt ein.

2 Neuere Entwicklungen

Das im Dezember 2007 in Deutschland eingeführte neue methodische Konzept zur Bewertung von Kohlenwasserstofflösemitteln in der Luft am Arbeitsplatz galt im Wesentlichen bis zum Jahr 2017. Seine toxikologischen Grundlagen waren detailliert in einem – inzwischen zurückgezogenen – Begründungspapier des AGS beschrieben worden. Das Konzept basiert auf der Aufstellung von Gruppengrenzwerten, die jeweils für aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe in einem eingegrenzten Bereich gültig sind, der durch die Anzahl ihrer Kohlenstoffatome charakterisiert wird. Vier solcher Bereiche wurden definiert. Die zugehörigen Gruppengrenzwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen. Wegen der Berechnungsformel für Gemische, in welche die Kehrwerte der Gruppengrenzwerte einfließen, spricht man auch von „Reciprocal Calculation-based Procedure“, kurz „RCP“. Eine differenziertere Beschreibung der angewandten Methodik liefert ein zweiter Teilartikel zu dieser Thematik [6].

Die Gruppengrenzwerte im jeweiligen Bereich orientierten sich an den bereits vorliegenden AGW zu Einzelstoffen, die dann als „Leitsubstanzen“ für den gesamten Bereich („Gruppe“) herangezogen wurden. Zum Beispiel gab es 2007 in Deutschland für Trimethylbenzole (alle Isomeren, aromatischer C₉-Kohlenwasserstoff) einen AGW von 100 mg/m³. Dieser Wert wurde im Rahmen der RCP-Methodik auf die gesamte Gruppe der C₉-C₁₅-aromatischen Kohlenwasserstoffe als AGW übertragen. Dies begründete sich damit, dass für die meisten anderen C₉-C₁₅-Aromaten keine

toxikologischen Daten zur Verfügung standen und man berechtigt annehmen konnte, dass die anderen Stoffe in diesem Bereich eine ähnliche Wirkstärke und eine ähnliche Art der Wirkung wie die Leitsubstanz besitzen.

Bereits bei der Etablierung dieser Methode im Jahr 2007 war den Mitgliedern des AGS bewusst, dass gewisse Ungenauigkeiten und Unsicherheiten in Kauf zu nehmen sind:

- Die Annahme großer Ähnlichkeit aller Kohlenwasserstoffe im jeweiligen Bereich ist eine Idealvorstellung; tatsächlich war mit gewissen Abweichungen im Wirkprofil und in der Wirkstärke der Einzelstoffe gegenüber der Leitsubstanz zu rechnen.
- Für die Leitsubstanz wurden bereits bestehende AGW herangezogen, die teilweise schon älteren Datums waren oder die in ihrer Ableitungsmethodik Schwächen aufwiesen. Hierzu erfolgten keine weiteren Überprüfungen, da eine gute Kompatibilität des RCP-Konzepts mit den damals aktuellen Einzelstoff-AGW vordringliches Ziel war.
- Es sollten nicht immer „Worst case“-Annahmen zugrunde gelegt werden, sodass der Gruppen-AGW nicht notwendigerweise den allerniedrigsten AGW von allen bekannten Vertretern des jeweiligen Bereichs darstellte. So gab es im Bereich C₅-C₈-Aliphaten Einzelstoffe mit AGW zwischen 810 und 3 000 mg/m³ – als Gruppen-AGW wurde 2007 schließlich 1 500 mg/m³ ausgewählt.

2.1 Verbesserung der toxikologischen Datenbasis

Vor allem neuere toxikologische Erkenntnisse in den Folgejahren waren der Anlass, unter Beibehaltung der allgemeinen Methodik nach relativ kurzer Zeit wieder eine Überprüfung der Gruppen-AGW vorzunehmen: Die Widersprüche zwischen aktualisierten Luftgrenzwerten für Einzelsubstanzen und den AGW für diese Einzelsubstanzen enthaltenden Kohlenwasserstoffgruppen waren zu groß geworden.

Im Jahr 2007 trat die EU-Chemikalienverordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) in Kraft, in deren Folge für die nun verpflichtenden Stoffregistrierungen zusätzliche toxikologische Tests durchgeführt oder veröffentlicht und von den Registranten Referenzwerte (Derived No-Effect Levels, DNEL) abgeleitet wurden, die sich teilweise erheblich von den bestehenden deutschen AGW unterschieden. Die Erkenntnisse unter REACH wiederum führten in den Gremien des AGS zur Überarbeitung von AGW, wodurch die Bezugswerte der Tabelle 1 zunehmend infrage gestellt wurden.

Ersten Erkenntnissen über vom Gruppengrenzwert abweichende (niedrigere) Grenzwerte für Einzelstoffe wurde vorübergehend dadurch Rechnung getragen, dass mehr und mehr Einzelstoffe aus ihrem Referenzbereich herausgelöst und gesondert reguliert wurden. So wurde bereits 2007 in Deutschland diskutiert, neben n-Hexan und Cyclohexan auch Trimethylpentane aus der Gruppe der C₅-C₈-Aliphaten auszuklammern. Wegen der Maßgabe, möglichst wenige solcher Sonderregelungen für Einzelsubstanzen zuzulassen, gewann die Notwendigkeit einer Revision der Gruppengrenzwerte in der Folgezeit weiter an Bedeutung.

Schließlich liegen auch neuere tierexperimentelle Studien mit definierten Kohlenwasserstoffgemischen vor, die von der Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission) einer Bewertung unterzogen wurden.

Tabelle 2. Wichtige Referenz-Beurteilungsmaßstäbe aus der TRGS 900 (AGW) und von der MAK-Kommission im Vergleich mit den Gruppengrenzwert-Vorschlägen des AGS im Jahr 2007 (alt) und 2017 (neu).

Substanz oder definiertes Gemisch	Aktueller Beurteilungsmaßstab (2017) in mg/m ³	Zugeordneter Gruppen-AGW (alt) in mg/m ³	Zugeordneter Gruppen-AGW (neu) in mg/m ³	Bemerkungen
Trimethylpentan	470 (MAK)	1 500	700	[7]
Cyclohexan	700 (AGW)	1 500	700	kann in die Gruppe der C ₆ -C ₈ -Aliphaten integriert werden (Leitsubstanz), vorher als Einzelstoff gesondert geregelt [8]
Methylcyclohexan	810 (AGW)	1 500	700	bisher wurde die Unterschreitung des Gruppengrenzwerts nicht berücksichtigt [9]
Decalin	29 (AGW)	600	–	als Einzelstoff ausgeklammert [10]
Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte leichte (Dampf)	350 (MAK)	600	300	Gemisch aus C ₉ -C ₁₆ -Aliphaten [11]
Naphtha (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte, schwere	300 (MAK)	600/1 500	300	Paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe C ₆ -C ₁₃ , aromatenfrei [12]
Isopropylbenzol (Cumol)	50 (AGW)	100	50	Leitsubstanz der RCP-Gruppe „C ₉ -C ₁₄ -Aromaten“ [13]
1,3-Diethylbenzol, 1,4-Diethylbenzol	28 (MAK)	100	–	als Einzelstoffe gesondert zu regeln [14]
1,2-Diethylbenzol	5,6 (MAK)			

Einige der daraus resultierenden MAK-Werte standen im Konflikt mit den bestehenden Gruppengrenzwerten im RCP-Ansatz und den daraus abgeleiteten AGW nach TRGS 900.

Die ersten drei Spalten der **Tabelle 2** geben Beispiele für Diskrepanzen zwischen den AGW-Gruppengrenzwerten und existierenden Einzelstoff-Beurteilungsmaßstäben.

2.2 „Naming Convention“ für UVCB-Kohlenwasserstoffgemische

Die EU-weit gültige REACH-Verordnung legt besonderen Wert auf eine klare und eindeutige Identifizierung chemischer Stoffe, zu denen auch Kohlenwasserstoffgemische aus der Erdölverarbeitung zählen, die weit über die Stoffdefinitionen des Europäischen Altstoffverzeichnisses (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances, EINECS) hinausgehen. Gemäß dem Motto „ein Stoff – eine Registrierung“ verlangt REACH eine unverwechselbare Stoffidentität. Diesen Anspruch konnte das herkömmliche EINECS-System, das für Lösemittelkohlenwasserstoffgemische aufgrund der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 („Altstoffverordnung“) Mehrfachzuordnungen zu einer EINECS-Nummer zuließ, nicht erfüllen.

Eine weitere Besonderheit von REACH ist, dass registrierungspflichtige Stoffe mit unbekannter oder variabler Zusammensetzung, komplexe Reaktionsprodukte oder biologische Materialien als „UVCB-Stoffe“ (Chemical Substances of Unknown or Variable Composition, Complex Reaction Products and Biological Materials) identifiziert, beschrieben und bewertet werden müssen. Handelsübliche Kohlenwasserstoffgemische, die als Lösemittel Verwendung finden, erfüllen nach REACH die Kriterien für UVCB-Stoffe, da ihre einzelnen Kohlenwasserstoffverbindungen

zumeist unbekannt sind und/oder deren Zusammensetzung schwanken können.

Das eigens für REACH von der Vereinigung der Europäischen Kohlenwasserstoff-Lösemittelhersteller (HSPA, Hydrocarbon Solvents Producer Association) erarbeitete und von der Europäischen Chemikalienagentur ECHA anerkannte Nomenklaturkonzept (Naming Convention) für Lösemittelkohlenwasserstoffe und -gemische ermöglicht sowohl eine eindeutige Zuordnung der Stoffidentität als auch eine detaillierte Beschreibung der UVCB-Kohlenwasserstoffe. Zur Benennung von UVCB-Kohlenwasserstoffen sieht das Konzept vor:

- Der Begriff „Hydrocarbons“ erscheint als erster Teil des Namens, um den spezifischen chemischen Charakter zu verdeutlichen.
- Der C-Zahl-Bereich, der mindestens 80 % aller Inhaltsstoffe einbeziehen muss, wird genannt.
- Die Struktur der Kohlenwasserstoffverbindungen wird ausgewiesen, d. h. hinsichtlich n-Alkanen, Isoalkanen, gesättigten Cycloaliphaten (Naphthenen) und Aromaten. Die jeweilige Struktur aliphatischer Kohlenwasserstoffe ist Bestandteil des Namens, wenn zwischen 10 und 80 % davon im Lösemittelkohlenwasserstoffgemisch enthalten sind. Liegen jedoch mehr als 80 % einer einzelnen aliphatischen oder aromatischen Struktur vor, wird der Name allein durch diese Kohlenwasserstoffstruktur bestimmt. Aliphaten und Aromaten sind mittels Gaschromatographie oder gleichwertiger Analysenmethode zu bestimmen. Der in aliphatischen Lösemittelkohlenwasserstoffgemischen enthaltene Anteil an Aromaten wird – soweit relevant – als Namensbestandteil ausgewiesen (<2 %, 2 bis 25 %, 2 bis 50 %).

- Inhaltsstoffe mit spezifischer Toxikologie oder Einstufung werden entsprechend ihrem Einstufungsgrenzwert namentlich aufgeführt.

Unter Berücksichtigung dieser „Naming Convention“ wurden von den Lösemittelherstellern 77 Kohlenwasserstoffgemische unter REACH registriert. Eine Übersicht handelsüblicher Lösemittelkohlenwasserstoffgemische mit einer Auswahl ihrer UVCB-Namen wird in Teil 2 dieses Beitrags [6] gegeben.

3 Das Update: Vorgehensweise

In einem mehrjährigen Diskussionsprozess, in den auch Fachleute aus chemischer Analytik, der Industrie und der deutschen Unfallversicherungsträger eingebunden waren, entwickelte der Unterausschuss III „Gefahrstoffbewertung“ des AGS ein aktualisiertes Schema zur Beurteilung von Lösemittelkohlenwasserstoffgemischen. Die Vorgabe lautete, unter Beibehaltung des grundsätzlich bewährten RCP-Verfahrens und bei Beachtung neuerer toxikologisch-arbeitsmedizinischer Erkenntnisse ein vereinfachtes Regelsystem mit möglichst wenigen Gruppengrenzwerten und einem Minimum an separat zu betrachtenden Einzelstoffen zu entwerfen.

Zunächst beauftragte die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV) ein privates Dienstleistungsunternehmen damit, die relevanten Literaturdaten zur Toxikologie einschließlich internationaler Luftgrenzwerte von aliphatischen Kohlenwasserstoffen (unverzweigt und verzweigt, nicht cyclisch und cyclisch) mit einer Gesamtkohlenstoffzahl zwischen C_5 und C_{15} im Molekül sowie von aromatischen Kohlenwasserstoffen (ohne und mit aliphatischen Seitenketten) mit einer Gesamtkohlenstoffzahl im Molekül zwischen C_7 und C_{15} zusammenzustellen und einen ersten Neuregelungsvorschlag zu unterbreiten. Diese Datenübersicht wurde in englischer Sprache veröffentlicht, um auch gegenüber einem internationalen Fachpublikum Transparenz zu schaffen [15].

Auf Initiative des europäischen Herstellerverbandes von Lösemittelkohlenwasserstoffgemischen (HSPA) fand im September 2015 ein ganztägiger internationaler Meinungsaustausch zwischen HSPA-Fachleuten und Mitgliedern des AGS-Unterschusses III (UA III) statt, bei dem Fragen zur toxikologischen Bewertung im Vordergrund standen. Schließlich bildete der UA III eine kleine Arbeitsgruppe mit mehreren Vertretern der MAK-Kommission, die ein knappes deutschsprachiges Begründungspapier zum Reformvorschlag vorlegte [16].

Unter Würdigung der vorgebrachten Argumente beschloss der UA III einen Gesamtvorschlag, der auch eine Anpassung des Abschnitts 2.9 der TRGS 900 enthielt und den der AGS im Frühjahr 2017 verabschiedete.

4 Das Update: Ergebnisse

Nur für einen kleinen Bruchteil aus der Vielzahl der fraglichen Kohlenwasserstoffe gibt es valide toxikologische Einzelstoffstudien und es finden sich in der Literatur vergleichsweise wenige toxikologische Untersuchungen an Gemischen. Dem RCP-Konzept liegt die Idealvorstellung zugrunde, dass chemisch ähnliche Substanzen toxikologisch ähnliche Wirkungen entfalten. Im Vordergrund stehen bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen die akute

Neurotoxizität, bei Aromaten die sensorische Reizwirkung neben einer unspezifischen adaptativen Lebertoxizität und akuter Neurotoxizität. Wegen der lückenhaften Datenlage und des Zwangs zu Analogieschlüssen ergibt sich ein gewisser Ermessensspielraum. Die Herleitung von Gruppengrenzwerten ist deshalb weniger stringent als bei den AGW für definierte Einzelsubstanzen und ihre Höhe ist mit größeren Unsicherheiten behaftet.

Zur Ableitung der Grenzwerte fanden die üblichen Extrapolationsfaktoren des AGS [17] Anwendung. Bei Vorliegen qualitativ befriedigender akuter Studien zu Verhaltensänderungen, kognitiven und anderen milden neurotoxischen Effekten wurde keine Zeitextrapolation auf längerfristige Belastungen durchgeführt, da ein Vergleich mit chronischen Studien keine Anzeichen einer Wirkungsverstärkung über die Zeit ergab.

Im Dialog mit Expertinnen und Experten aus dem Bereich der organisch-chemischen Analytik reifte relativ früh der Entschluss, die Pentan-Isomeren, die C_7 - und C_8 -Aromaten (Toluol, Ethylbenzol und Xylol-Isomeren) sowie Naphthalin aus dem RCP-Regelungsbereich auszugliedern. Damit bot es sich an, die zuvor mit zwei Gruppengrenzwerten geregelten Aromaten zu einer einzigen RCP-Gruppe zusammenzufassen.

Wegen der stärkeren Anreicherung im Zentralnervensystem weisen Cycloaliphaten generell eine höhere toxikologische Wirkstärke auf als nicht ringförmige Aliphaten. Eine Aufteilung in zwei Gruppen mit unterschiedlichen Gruppengrenzwerten für cyclische und nicht cyclische Aliphaten würde aber das RCP-Gefüge verändern, brächte einen deutlich erhöhten Arbeitsaufwand für die Analytik und spiegelt sich nicht in der „Naming Convention“ (siehe Abschn. 2) wider. Da andererseits die Anreicherung im Zentralnervensystem von C_6 nach C_8 ansteigt, erschien die Wahl des relativ gut untersuchten Cyclohexans [8] als Leitsubstanz einer RCP-Gruppe „ C_6 - C_8 -Aliphaten“ und die Übernahme des AGW von 700 mg/m^3 , der einen mittleren Schätzwert repräsentiert, für diese Gruppe als angemessen.

Der Vorschlag für länger-kettige Aliphaten orientierte sich an neueren Gemisch-Bewertungen der MAK-Kommission [11; 12]. Der MAK-Wert für „Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte leichte (Dampf)“, im Wesentlichen ein Gemisch aus C_9 - C_{16} -Aliphaten, liegt bei 350 mg/m^3 . Im Jahr 2009 wurde eine MAK-Begründung für paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe C_6 - C_{15} , aromatenfrei, mit einem MAK-Wert von 300 mg/m^3 abgeschlossen.

Das Wissen zur Toxikologie aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit höherem Molekulargewicht (C_{12} - C_{15}) ist spärlich. Aufgrund des mit zunehmender Kettenlänge abnehmenden Dampfdruckes kommt ihre neurotoxische Wirkung offenbar nicht zum Tragen und darüber hinaus gewinnt bei langkettigen Kohlenwasserstoffen neben der Gasphase am Arbeitsplatz die Partikelphase (Tröpfchen) immer mehr an Bedeutung. Somit müssen langkettige Kohlenwasserstoffe als Partikel/Dampf-Gemische bewertet werden. Bis zum Tetradecan (C_{14} -Alkan) kann man noch davon ausgehen, dass am Arbeitsplatz auftretende Tröpfchen rasch verdampfen [18]. Diese Tatsachen führten zu der Empfehlung, den über RCP regulierten Bereich mit den C_{14} -Aliphaten enden zu lassen und den Gültigkeitsbereich einer zweiten aliphatischen RCP-Gruppe auf die Kohlenstoffzahl C_9 - C_{14} zu beschränken.

Tabelle 3. Die neuen AGW für Kohlenwasserstoffgemische, Verwendung als Lösemittel (Lösemittelkohlenwasserstoffe), additivfrei, nach TRGS 900.

Gruppengrenzwerte in mg/m ³		Spitzenbegrenzung
C ₆ -C ₈ -Aliphaten	700	
C ₉ -C ₁₄ -Aliphaten	300	
C ₉ -C ₁₄ -Aromaten	50	

Die toxikologische Datenlage zu aromatischen Kohlenwasserstoffen ist heterogener als bei den Aliphaten, speziell bei Aromaten mit hohem Molekulargewicht. Die Ableitung eines Gruppengrenzwerts erscheint hier besonders schwierig und unsicher. Wegen des Fehlens publizierter Befunde zu höhermolekularen Aromaten ist es daher auch aus toxikologischer Sicht nicht sinnvoll, die obere Grenze der Kohlenwasserstoffgruppe auf eine Kohlenstoffzahl im Molekül von größer als 14 auszuweiten. Die Gesamtschau der vorliegenden Erkenntnisse zu Cumol (Lebertoxizität [13]), Trimethylbenzol (akute Neurotoxizität) und zur sensorischen Reizwirkung bei C₁₀-C₁₂-Aromaten legt einen Gruppengrenzwert von 50 mg/m³ für C₉-C₁₄-Aromaten nahe.

5 Die neuen Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische

Die neuen Kohlenwasserstoffgruppen sowie die zugehörigen AGW (RCP-Gruppengrenzwerte) sind in **Tabelle 3** zusammengefasst. Augenfälligstes Charakteristikum des novellierten Konzepts im Vergleich mit den überkommenen Regelungen aus dem Jahr 2007 ist die Reduktion der Gruppengrenzwerte von vier auf drei: Während die aliphatischen Kohlenwasserstoffe weiterhin in zwei RCP-Gruppen mit unterschiedlichen Gruppengrenzwerten unterteilt sind, wurden die Aromaten zu einer Gruppe vereinigt. Im Lichte neuerer toxikologischer Erkenntnisse (siehe Abschn. 4) mussten die Gruppengrenzwerte etwa um den Faktor 2 abgesenkt werden. Die Spitzenbegrenzung bleibt erhalten: 2 (II).

Die aliphatischen Pentane (alle Isomeren), Toluol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol, Naphthalin sowie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 14 Kohlenstoffatomen im Molekül unterliegen nicht mehr der neuen RCP-Regelung (Tabelle 3).

Neben Naphthalin wurden aufgrund ihrer besonderen toxikologischen Eigenschaften folgende Substanzen, die wegen ihrer Kohlenstoffzahl formal zu einer der drei RCP-Gruppen gehören, aus dem Gruppengrenzwertkonzept bzw. dem RCP-Regelungsbereich herausgelöst und müssen stoffspezifisch betrachtet werden: n-Hexan und Decahydronaphthalin (Decalin). Die in Deutschland gültigen AGW für n-Hexan (180 mg/m³), Decalin (29 mg/m³) und Naphthalin (0,5 mg/m³ E) finden sich in der TRGS 900.

Weitere Stoffe, die wegen spezifischer toxikologischer Charakteristika in Zukunft nach Beratung im AGS ggf. nicht mehr unter die Gruppengrenzwerte fallen oder aus dem RCP-Regelungsbereich ausgegliedert werden, sind Diethylbenzol (alle Isomeren), 1,2,4-Triethylbenzol, n-Butylbenzol, Biphenyl, Methylnaphthalin (alle Isomeren) und Tetrahydronaphthalin (Tetralin). Für Diethylbenzole, 1,2,4-Triethylbenzol und n-Butylbenzol gibt es seit 2017 MAK-Werte der DFG-Arbeitsstoffkommission. Diese können nach



Bild. Faltblatt „Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische“.

TRGS 402 ebenso wie ein älterer MAK-Wert für Tetralin als Beurteilungsmaßstäbe dienen, wenn keine unter das RCP-Konzept fallenden Kohlenwasserstoffgemische verwendet werden, also eine Einzelstoffbeurteilung erfolgen soll. Sofern diese Aromaten Bestandteile von Kohlenwasserstoffgemischen sind, gilt vorläufig der Gruppengrenzwert von 50 mg/m³, bis der AGS eine gesonderte Regelung getroffen hat.

Die neuen vom AGS vorgeschlagenen Gruppengrenzwerte sollten die Beurteilung von Kohlenwasserstoffgemischen erleichtern und passen nun auch gut in die aktuelle Grenzwert-„Landschaft“, wie die Übersicht in Tabelle 2 verdeutlicht.

Ausführliche Anwendungshinweise zur Beurteilung der Exposition gegenüber Lösemittelkohlenwasserstoffen am Arbeitsplatz geben ein Folgeartikel in dieser Zeitschrift [6] sowie die IFA-Arbeitsmappe [19]. Eine erste Übersicht liefert das Faltblatt „Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische“ der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [20], das auch im Internet zum Download zur Verfügung steht (**Bild**).

Danksagung

Herrn Dr. Rüdiger Bartsch, Wissenschaftliches Sekretariat der Ständigen Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, danken wir für die kritischen Fachdiskussionen und die außerordentlich kompetente Unterstützung bei der Interpretation relevanter Daten aus der wissenschaftlichen Literatur.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). B ArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; mehrfach geänd.
- [2] Pflaumbaum, W.; Bagschik, U.; Blome, H.; Breuer, D.; Jacobi, R.; Kalberlah, F.; Kruse, K.; Krutisch, I.; Rabente, T.; Rühl, R.: Neue Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (Lösemittelkohlenwasserstoffe). Teil 1: Ableitung und Anwendung. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 68 (2008) Nr. 6, S. 270-274.
- [3] Pflaumbaum, W.; Bagschik, U.; Blome, H.; Breuer, D.; Jacobi, R.; Kalberlah, F.; Kruse, K.; Krutisch, I.; Rabente, T.; Rühl, R.: Neue Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (Lösemittelkohlenwasserstoffe). Teil 2: Geltungsbereich und Auswirkungen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 68 (2008) Nr. 9, S. 391-397.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Bewertung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft am Arbeitsplatz (TRGS 404). B ArbBl. (1992) Nr. 9, S. 40; aufgehoben 1997.
- [5] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). GMBL. (2007) Nr. 55, S. 1094-1099.
- [6] Pflaumbaum, W.; Csomor, A.; Werner, S.; Jacobi, R.; Breuer, D.; Heine, K.; Kalberlah, F.; Leibold, E.; Nies, E.: Anpassung der Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (Lösemittelkohlenwasserstoffe). Teil 2: Anwendung der neuen Grenzwerte. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 78 (2018) (eingereicht).
- [7] Trimethylpentan (alle Isomere). In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2016. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb2922248ismd0038/pdf>
- [8] Cyclohexan. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2001. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb11082d0033/full>
- [9] Methylcyclohexan. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2007. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb10887d0042/pdf>
- [10] Decahydronaphthalin. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2014. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb9117d0058/pdf>
- [11] Destillate (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte leichte. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2016. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb6474247yold0060/pdf>
- [12] Naphtha (Erdöl), mit Wasserstoff behandelte schwere. In: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2009. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb6474248yold0048/full>
- [13] Begründung zu Isopropylbenzol (Cumol) in TRGS 900. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2014. www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/900/900-cumol.pdf
- [14] MAK- und BAT-Werte-Liste 2017. Hrsg.: Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Mitteilung 53. Weinheim: Wiley-VCH 2017.
- [15] Heine, K.; Kalberlah, F.: Weiterentwicklung der RCP-Methode zur Bewertung von Lösemittelkohlenwasserstoff-Gemischen am Arbeitsplatz. DGUV-Forschungsprojekt 617.0-FP372. Erstellt im Auftrag von: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, Freiburg (2014). www.dguv.de/projektdatenbank/0372/fp372_rcp_fobig_final01.pdf
- [16] Begründungen zu Arbeitsplatzgrenzwerten der TRGS 900. Begründung zu den Arbeitsplatzgrenzwerten für Lösemittel-Kohlenwasserstoffgemische, additiv-frei (RCP-Methode). Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2017. www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/900/900-kohlenwasserstoffgemische.pdf
- [17] Bekanntmachung zu Gefahrstoffen: Kriterien zur Ableitung von Arbeitsplatzgrenzwerten (BekGS 901). GMBL. (2010) Nr. 32, S. 691-696. www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/Bekanntmachung-901.html
- [18] Dragan, G. C.; Karg, E.; Nordsieck, H.; Schnelle-Kreis, J.; Breuer, D.; Arteaga-Salas, J. M.; Ferron, G. A.; Zimmermann, R.: Short-term evaporation of semi-volatile n-alkane aerosol particles: Experimental and computational approach. Environ. Eng. Manag. J. 13 (2014) Nr. 7, S. 1775-1785.
- [19] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt – Losebl.-Ausg. 1989. www.ifa-arbeitsmappedigital.de
- [20] Pflaumbaum, W.: Arbeitsplatzgrenzwerte für Kohlenwasserstoffgemische (Lösemittelkohlenwasserstoffe). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2017. www.dguv.de/ifa, Webcode: d17651