

Hintergrundinformationen zur stoffbezogenen Expositionsbeschreibung für Benzylalkohol

1 EINLEITUNG

Benzylalkohol ist ein wichtiger Inhaltsstoff von Bau-Chemikalien und wird u.a. in Epoxidharz-Systemen, Abbeizern und Grundreinigungsmitteln eingesetzt. Aufgrund des relativ hohen Siedepunktes von 205°C gehört Benzylalkohol zu den schwerer flüchtigen Lösemitteln, bei 20°C beträgt der Dampfdruck 0,03 hPa und die Sättigungskonzentration 130 mg/m³. Angesichts der Bedeutung dieses Stoffes für Epoxidharzbeschichtungen in der Bauwirtschaft hat das Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, GISBAU¹, die Exposition gegenüber Benzylalkohol beim Verarbeiten dieser Produkte auf Baustellen bestimmt. Diese Expositionsbeschreibung liefert also nicht die gesamte Gefahrstoff-Exposition („Summenindex“) sondern betrachtet ausschließlich die Exposition gegenüber diesen einen Stoff. Sie erlaubt damit zwar eine Entscheidung über eine sichere Verwendung von Benzylalkohol z.B. im Rahmen von REACH, für eine Festlegung der Schutzmaßnahmen beim Verarbeiten der Produkte sind ggf. jedoch noch weitere inhalative Expositionen gegenüber anderen Stoffen zu berücksichtigen.

2 MESSVERFAHREN

Die Messung der Benzylalkoholkonzentration erfolgt nach dem IFA-Standardverfahren. Die Probenahme geschieht mittels PAS-Pumpe und Aktivkohle-Röhrchen Typ B. Nach Extraktion mit Methanol / Dichlormethan / Schwefelkohlenstoff (2:1:1) erfolgt die Analytik durch Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor.

3 DATENKOLLEKTIV

In der GISBAU-Messdatenbank (alle abgeschlossenen Berichte der BG BAU bis Januar 2011) liegen 85 Datensätze für Benzylalkohol (CAS# 100-51-6, Gefahrstoff-Code 14734) vor. Eine Übersicht über die Zuordnung dieser Messungen zu den verschiedenen Produktgruppen / Tätigkeiten liefert Tabelle 1.

Tabelle 1: Verteilung der Messungen auf verschiedene Produktgruppen-Bereiche. Bereiche, auf die in dieser Ausarbeitung nicht weiter eingegangen wird, sind kursiv gesetzt.

Gruppe	Anzahl	Gruppe	Anzahl
Abbeizer	16	RE1-Heiss spritzen	4
<i>EP/PU-Kombination</i>	1	RE1-Streichen	28
Grundreiniger	3	RE2-Streichen	6
<i>Plattenproduktion</i>	1	RE3-Spritzen	1
<i>Siebreinigung</i>	1	REX-Streichen	12
<i>PU-Produkt</i>	1	RE1-Vorbelastung	3
<i>ProduktUnklar²</i>	8		
Gesamt	85	hier ausgewertet	73

¹ www.gisbau.de

² Ein Teil der Messungen kann aus unterschiedlichen Gründen nicht zugeordnet werden, möglicherweise können mit weiteren tiefergehenden Nachforschungen einige dieser Messungen doch noch den ausgewerteten GISCODES zugeordnet werden. Bei entsprechendem Bedarf könnte das noch geschehen. Hierbei ist u.a. auch das Verhältnis von Nutzen und Aufwand zu berücksichtigen, das je nach Höhe des DNEL und der hier ermittelten Expositionshöhe ggf. anders zu bewerten ist.

Der größte Teil der Messungen liegt für die Verarbeitung von Epoxidharz-Systemen vor (54 ausgewertete Messungen). Bei 12 davon ließ sich bislang keine Zuordnung zu einem GISCODE RE durchführen, da unbekannt ist, zu welchem GISCODE das Produkt zum Zeitpunkt der Messung gehörte (im folgenden mit REX bezeichnet). Bei 7 zusätzlichen Messungen ist unklar, ob eine sinnvolle Zuordnung zu einem GISCODE überhaupt möglich ist, Unterlagen zu diesen Produkten liegen GISBAU nicht vor und die Messwerte für Benzylalkohol liegen i.d.R. unterhalb der Bestimmungsgrenze. Möglicherweise haben diese Produkte gar kein Benzylalkohol enthalten.

Mit 16 Messungen für Abbeizer ist das nächste Teilkollektiv bereits deutlich kleiner. Für die Grundreinigung bei Gebäudereinigern liegen 3 Messungen vor (Produkt-Code GG90). Weitere punktuelle Messungen gibt es für PU- bzw. EP/PU-Systeme sowie für die Produktion von Sandwich-Systemplatten und bei der Siebdruckreinigung. Auf diese Einzelwerte wird im folgenden nicht weiter eingegangen.

Messwerte kleiner der Bestimmungsgrenze gehen in Höhe der halben Bestimmungsgrenze in die Statistik ein³. In einem Fall wurde ein Messwert mit „>2 mg/m³“ ausgewiesen - hierbei handelt es sich vorraussichtlich um einen Übertragungsfehler, diese Messung wurde mit = 2 mg/m³ berücksichtigt.

Im folgenden wird also auf 73 Benzylalkohol-Messungen eingegangen, die bei Epoxidharz-Systemen, Abbeizern und Grundreinigern erhalten wurden. Tabelle 2 zeigt die gesamte Statistik für diese Messungen. Da der weitaus überwiegende Anteil der Messwerte in mg/m³ ohne Nachkommastelle ausgewiesen wurde, wird auch im Weiteren darauf verzichtet Nachkommastellen anzugeben um somit keine höhere Genauigkeit vorzuspiegeln.

Tabelle 2: Gesamtstatistik.

	P-WERTE	Alle	Abbeizer	Grundreiniger	RE1.Heiss-spritzen	RE1-Streichen	RE1-Vorbelastung	RE2-Streichen	RE3-Spritzen	REX-Streichen
		N =	N =	N =	N =	N =	N =	N =	N =	N =
Anzahl		73	16	3	4	28	3	6	1	12
Maximum	1	55	55	7	33	28	8	3	31	10
95%-Wert	0,95	29	39			15				9
90%-Wert	0,9	23	31			13				8
80%-Wert	0,8	15	23			10				7
O-Quartil	0,75	10	22			9				6
70%-Wert	0,7	9	19			6				6
60%-Wert	0,6	6	16			5				6
50%-Wert	0,5	5	14			3				5
40%-Wert	0,4	3	8			2				4
30%-Wert	0,3	2	6			2				3
U-Quartil	0,25	2	5			2				3
20%-Wert	0,2	2	4			2				3
10%-Wert	0,1	2	3			1				2
5%-Wert	0,05	1	2			1				2
Minimum	0	1	2	2	20	1	1	1	31	2
Mittelwert		9	16	4	25	6	4	2	31	5
Stdabw		10	14	2	5	6	3	1	0	2
geo-MVV		5	11	3	25	4	3	2	31	4
Anzahl "<=NWG"		26	2	2	0	12	1	5	0	4
% "<=NWG"		36%	13%	67%	0%	43%	33%	83%	0%	33%

³ In einem Fall (200 g EP-Naturstein-Kleber wurden innerhalb von 15 Minuten verarbeitet) war bei der kurzen Probenahmedauer die Bestimmungsgrenze recht hoch (<27 mg/m³), so dass diese Messung zu den unklaren Produkten gezählt wurde.

Die insgesamt 73 Messwerte liegen zwischen $<2 \text{ mg/m}^3$ und 55 mg/m^3 . In etwa einem Drittel der Fälle war der Messwert $<$ Bestimmungsgrenze. Der Interquartilsabstand zeigt, dass die Hälfte der Messwerte zwischen $<4 \text{ mg/m}^3$ und 10 mg/m^3 liegt. Die Probenahmen erfolgten grundsätzlich personengetragen, nur in 10% der Fälle stationär. Die Probenahmedauer betrug in aller Regel zwei Stunden, in 41 % der Fälle war sie verfahrensbedingt kürzer. Die hier beschriebenen Messungen zeigen also tätigkeitsbezogene Expositionen und sind keine Schichtmittelwerte. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass einige Tätigkeiten auch über eine gesamte Schicht ausgeführt werden.

4 AUSWERTUNG EPOXIDHARZ-SYSTEME

Für die Verarbeitung von Benzylalkohol-haltigen Epoxidharz-Systemen liegen 51 ausgewertete Messwerte vor: Für Handanstrich-Anwendungen (Streichen/Spachteln/Rollen, Dosierwagen) liegen 46 Messungen von 15 Baustellen vor. 28 (55%) davon wurden bei RE1-Produkten durchgeführt, 6 (12%) bei RE2-Produkten. Für 12 (24%) kann noch keine Zuordnung zu einem GISCODE vorgenommen werden. Die Verteilungen dieser 3 Subkollektive sind recht ähnlich⁴ (vgl. Abbildung 1), so dass diese drei Subkollektive gemeinsam betrachtet werden können.

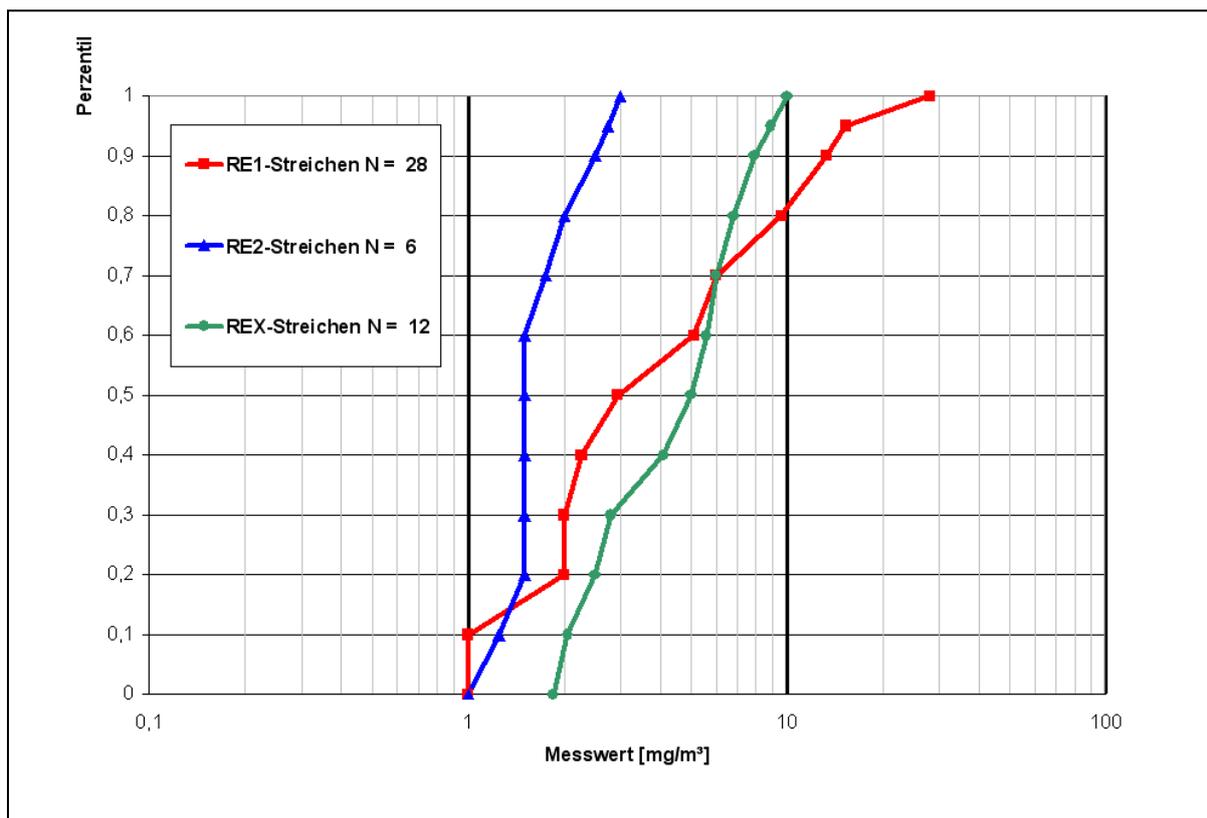


Abbildung 1: Differenzierung der Messungen bei Epoxidharz-Systemen im Handanstrich nach Produktgruppen

⁴ ob die auffällig niedrigen 6 Messwerte für RE2-Produkte Zufall sind oder beispielsweise auf einen geringeren Benzylalkoholgehalt bei lösemittelarmen EP-Systemen wäre ggf. zu hinterfragen

Von den 46 Messwerten für Epoxidharz-Systeme „im Handanstrich“ wurden 41 bei der Beschichtung von Industrie-/Hallenböden auf 12 Baustellen erhalten. Auf diese wird im folgenden vertieft eingegangen. Vier Messwerte stammen von 2 Baustellen bei der Behälter-Innenbeschichtung (5-7,5 kg eines RE1-Produktes, Benzylalkoholgehalt in der Mischung ca. 5%) und zeigen Expositionen von <2 mg/m³ bis 28 mg/m³. Ein Messwert (<4 mg/m³) wurde bei einer Balkon-Beschichtung im Freien mit 20 kg eines RE2-Produktes (Benzylalkoholgehalt in der Mischung ca. 1%) ermittelt.

Für Spritzanwendungen liegen von 2 Baustellen im Stahlwasserbau 5 Messwerte vor. Ein Messwert beim Airless-Spritzen von 600 l eines RE3-Produktes in einem Behälter zeigt eine Exposition von 32 mg/m³. Vier Messwerte beim thermischen Spritzen mit einer Heißspritzanlage (90°C, 450 l eines RE1-Produktes) zeigen Expositionen von 20 mg/m³ bis 33 mg/m³.

BESCHICHTUNG VON INDUSTRIE-/HALLENBÖDEN

Der überwiegende Teil der Messwerte stammt von der Verarbeitung von Epoxidharz-Systemen (-Bodenbeschichtungen und -Estriche). Diese, in der Regel zweikomponentigen Produkte, werden vor der Verarbeitung durch Rühren mit einem Rührer oder Mischgerät angemischt, ggf. zum Einbauort transportiert und dann verarbeitet. Das angemischte Produkt wird bei der Beschichtung von Industrie- und Hallenböden auf den Boden gegossen und anschließend mit einem Spachtel, Rakel Gummischieber o.ä. verteilt und glatt gezogen. Häufig erfolgt eine Nachbehandlung mit einer Stachelwalze sowie ein Abstreuen mit (Quarz-)Sand.

In Tabelle 3 sind die Messungen der RE1-, RE2- sowie der noch nicht zugeordneten REX-Produkte zusammen statistisch ausgewertet. Alle beschriebenen Tätigkeiten werden hier gemeinsam betrachtet, da eine Untergliederung in die einzelnen Arbeitsschritte zu zu kleinen Datenkollektiven führen würde. Diese Tätigkeiten können sowohl von derselben Person in einer Schicht nacheinander ausgeführt werden, als auch von mehreren Personen gleichzeitig. Ein Vergleich der Messwerte für Mischarbeiten + Transportieren mit denen für das Auftragen (vgl. Abbildung 2), deutet an, dass die Expositionen hierbei niedriger sind als beim eigentlichen Auftragen der Beschichtung.

Tabelle 3: Expositionen gegenüber Benzylalkohol [mg/m³]. Die mit einem Sternchen gekennzeichneten Werte sind durch Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze festgelegt.

Tätigkeit	Anzahl	<NWG	Minimum	50-Perzentil	75-Perzentil	95-Perzentil	Maximum
Industriebodenbeschichtung RE1, RE2, REX	41	18	1*	3	6	10	16

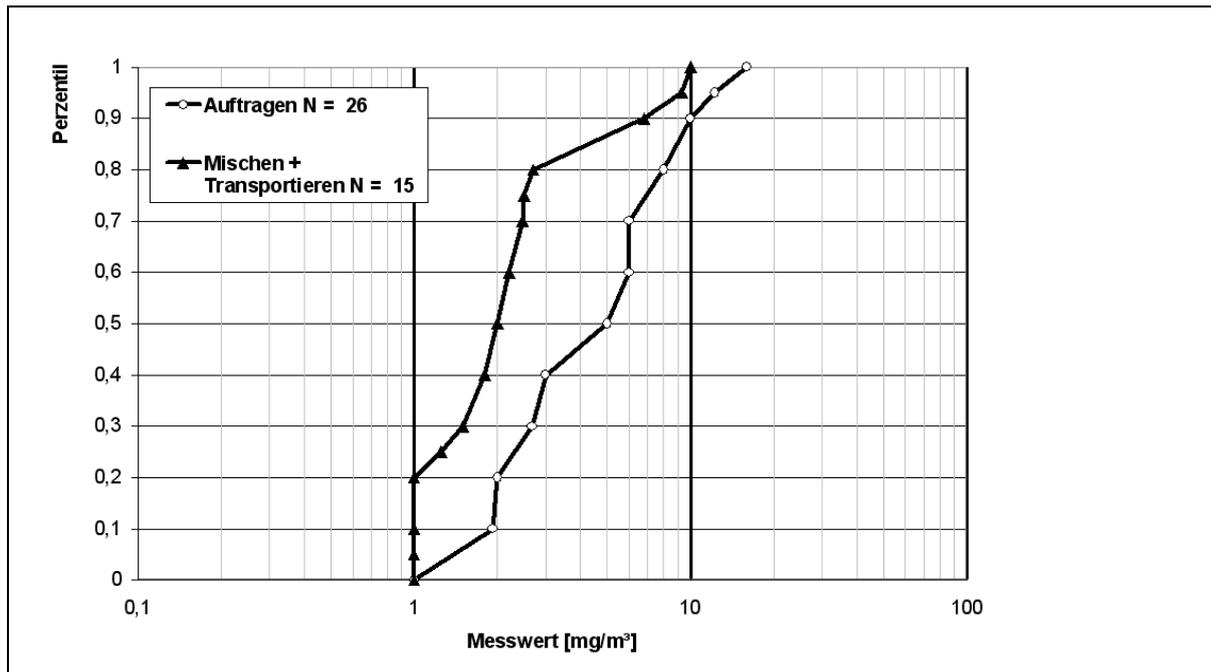


Abbildung 2: Vergleich der Expositionen bei den Tätigkeiten ‚Mischen + Transportieren‘ mit dem eigentlichen ‚Auftragen‘.

Die Abbildungen 3-7 zeigen die gemessenen Benzylalkoholkonzentrationen in Abhängigkeit verschiedener Rahmenparameter (nicht für alle Messwerte liegen Daten für alle Parameter vor). Für die Einflussfaktoren Verarbeitungsmenge, Raumgrundfläche, Raumvolumen und relative Luftfeuchte lässt sich aus den Abbildungen kein stringenter Einfluss auf die Expositionshöhe erkennen. Lediglich bei der Raumtemperatur zeigen die Messungen unterhalb 15°C niedrigere Werte im Vergleich zu höheren Temperaturen.

Die Angaben zu den Verarbeitungsmengen liegen zwischen 5 kg und 420 kg. Hier ist gewiss zu unterscheiden, ob die Menge während der Messdauer von der jeweiligen Person oder insgesamt an diesem Tag von der gesamten Kolonne verarbeitet wurde. Aus dem Interquartilsabstand ergibt sich, dass die Hälfte der Angaben zur Verarbeitungsmenge zwischen 50 kg und 400 kg liegt. Das sind sicherlich Angaben, die die üblichen Verarbeitungsmengen auf solchen Baustellen widerspiegeln.

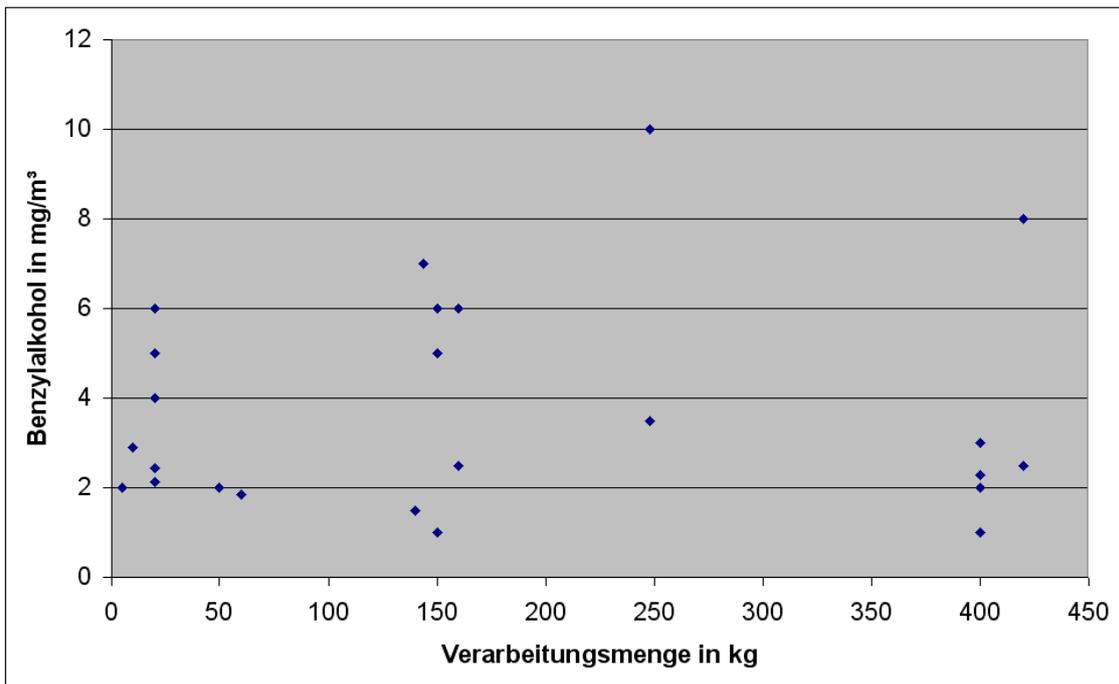


Abbildung 3: Exposition vs. Verarbeitungsmenge

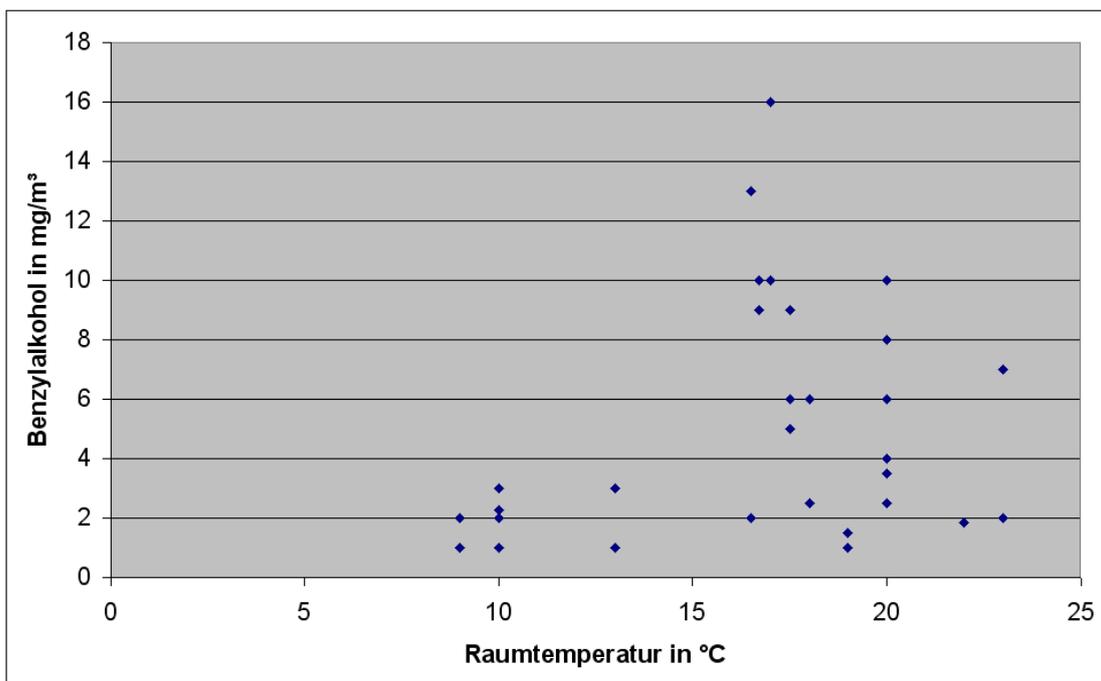


Abbildung 4: Exposition vs. Raumtemperatur

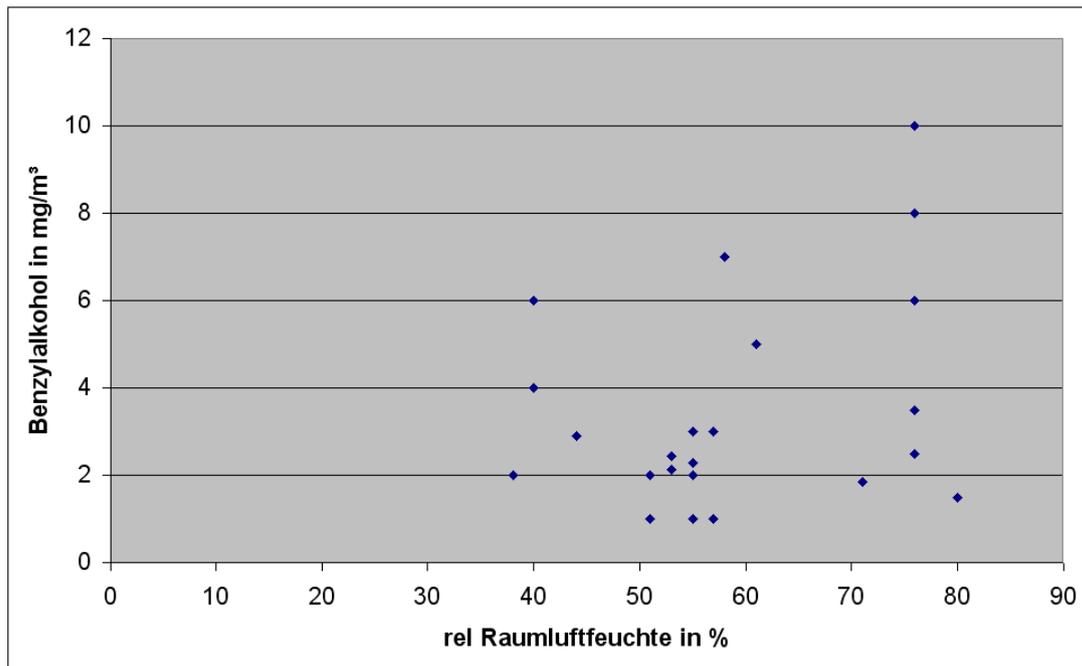


Abbildung 5: Exposition vs. Luftfeuchte

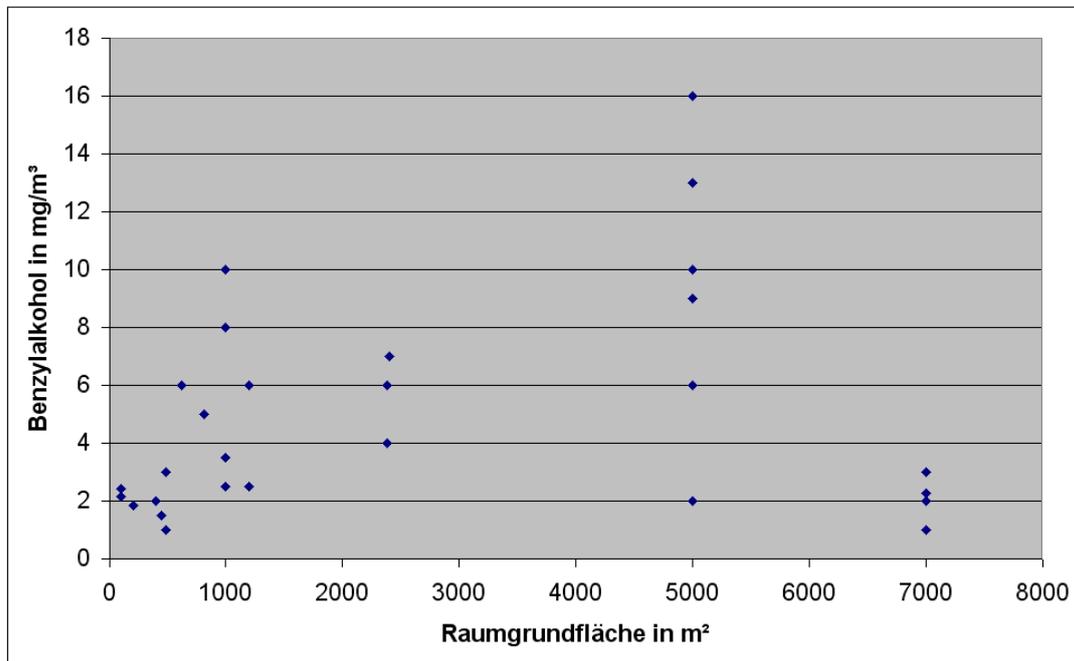


Abbildung 6: Exposition vs. Grundfläche des Raumes

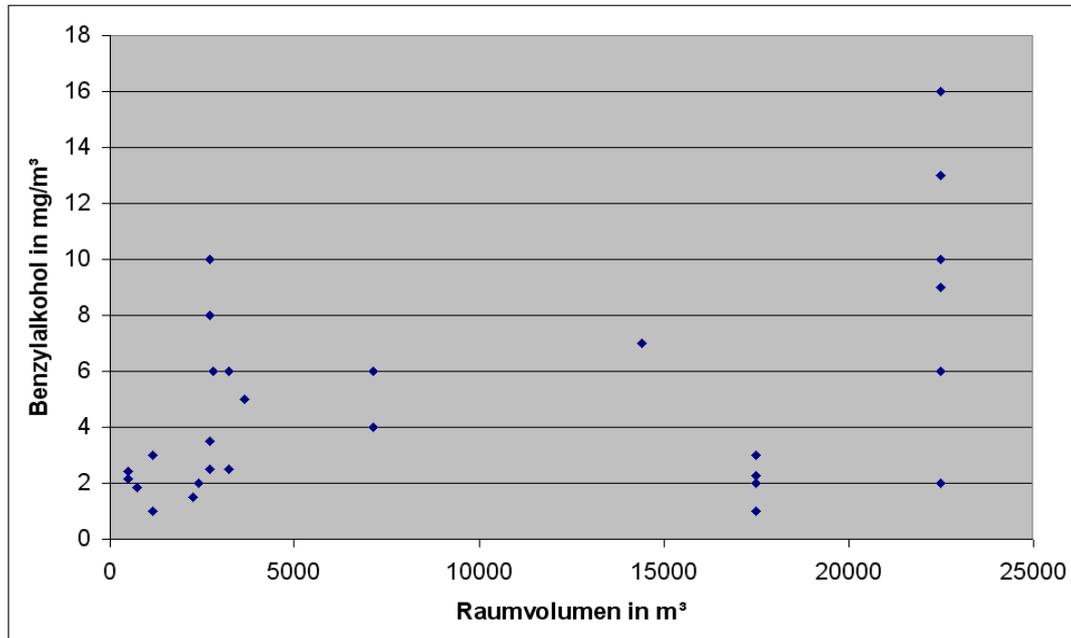


Abbildung 7: Exposition vs. Raumvolumen

In Tabelle 4 sind die Angaben zum Gehalt an Benzylalkohol in den verwendeten Epoxidharz-Systemen aufgeführt. Der Gehalt in der anwendungsfertigen Mischung (also unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses) liegt etwa zwischen 4% und 16%. Der - bezogen auf die Anzahl der für ein EP-System mit bekanntem Benzylalkoholgehalt vorliegenden Messwerte - gewichtete Mittelwert des Benzylalkoholgehaltes liegt bei 12%. Bei genauer Kenntnis des Gehalts aus der Rezeptur wurde dieser Rezepturwert herangezogen, ansonsten orientieren sich die Angaben an der unteren Grenze der Bereichsangaben in den Sicherheitsdatenblättern.

Tabelle 4: Angaben zum Benzylalkoholgehalt der Produkte in Gewichtsprozent. Rezepturangaben sind fett gesetzt.

Produktgruppe	Produkt anonym	Anzahl	MischVerh. A:B	BenzAlk-Gehalt in A-Komponente	BenzAlk-Gehalt in B Komponente	% in der Mischung	SDB-Datum	Jahr der Messung
REX-Streichen	B1	1	3:1	0	25-50	6	25.04.2002	2001
REX-Streichen	B2	3						1996
REX-Streichen	B3	8						1996
RE1-Streichen	D2	2	3:1	5	0	3,8		1996
RE2-Streichen	D3	5	2:1	2	45	16,3		2010
REX-Streichen	K1	1	2:1					1999
RE1-Streichen	M1	2	2:1	0	35	12,3		2002
REX-Streichen	R1	4	ca. 6:1					1995
REX-Streichen	R2	2	2:1					1995
REX-Streichen	R3	1	2:1					1996
RE1-Streichen	S1	10	3:1	0	48	12,0		1996
RE1-Streichen	S2	2	2:1	0	37	12,3		1996

Um die Grenzen einer Verallgemeinerung der hier beschriebenen Messergebnisse ansatzweise aufzeigen zu können, sollen im folgenden die Rahmenparameter bei den höchsten gemessenen Expositionen zusammengestellt werden bzw. die Benzylalkoholkonzentrationen bei den Extremwerten der Rahmenparameter.

Es liegen 9 Messwerte vor (7 mg/m^3 - 16 mg/m^3), die oberhalb des 75-Perzentilwertes der Messwertverteilung liegen. Diese stammen von 3 Baustellen aus den Jahren 1995 - 1996. Die Angaben zur verarbeiteten Menge reichen von 144 kg bis 420 kg. Die Raumfläche lag zwischen 1000 m^2 und 5000 m^2 , das Raumvolumen zwischen 2700 m^3 und 22500 m^3 . Die relative Luftfeuchte variierte zwischen 58% und 76%, die Raumtemperaturen zwischen 17°C und 23°C . Angaben zum Benzylalkoholgehalt in den hier verwendeten Produkten liegen leider nicht vor.

Die 10 größten Angaben zur Verarbeitungsmenge sind 420kg und 400kg (die nächste wäre 248 kg); hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen in Bereichen von $<2 - 8 \text{ mg/m}^3$.

Die 18 größten Angaben zur Raumfläche sind 7000m^2 und 5000^2 (die nächste wäre 2400m^2); hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen in Bereichen von $<2 - 3 \text{ mg/m}^3$ bzw. $2 - 16 \text{ mg/m}^3$. Die 3 kleinsten Angaben zur Raumfläche sind 100m^2 bzw. 210m^2 , hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen im Bereich von $<4 \text{ mg/m}^3$.

Die 19 größten Angaben zum Raumvolumen sind 22500m^3 , 17500m^3 und 14400m^3 (die nächste wäre 7140m^3); hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen in Bereichen von $2 - 16 \text{ mg/m}^3$, $<2 - 3 \text{ mg/m}^3$ bzw. bei 7 mg/m^3 . Die 3 kleinsten Raumvolumenangaben sind 500m^3 bzw. 735m^3 , hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen im Bereich von $<4 \text{ mg/m}^3$ (das sind dieselben Werte wie bei der kleinsten Raumfläche).

Die 9 höchsten Werte für die relative Luftfeuchtigkeit liegen bei 76% bzw. 80% (bei Raumtemperaturen zwischen $18-20^\circ\text{C}$), hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen im Bereich von $<2 - 10 \text{ mg/m}^3$. Die 4 niedrigsten Werte liegen zwischen 38% und 44% (bei Raumtemperaturen zwischen $20-23^\circ\text{C}$), hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen im Bereich von $2 - 6 \text{ mg/m}^3$.

Ein ausgeprägter Sprung der Angaben zur Raumtemperatur liegt nicht vor, die 3 höchsten Werte liegen bei 22°C bzw. 23°C , hier sind die Benzylalkoholkonzentrationen im Bereich von $<4 - 7 \text{ mg/m}^3$.

Neben den hier angesprochenen Rahmenparametern können auch die am Vortag verarbeiteten Produkte einen Einfluss auf die Exposition der Arbeiter haben. Dieser - unter Umständen nicht zu vernachlässigende - Effekt konnte auf einer Baustelle beobachtet werden, bei der am ersten Tag eine relativ stark Benzylalkohol-haltige Grundierung (16% in der anwendungsfertigen Mischung) verarbeitet wurde, auf die am Folgetag eine Benzylalkohol-freie Beschichtung aufgetragen wurde. Während der Verarbeitung der Benzylalkohol-haltigen Grundierung⁵ lag die Exposition unter der Bestimmungsgrenze, dagegen am Folgetag bei der Verarbeitung der Benzylalkohol-freien Beschichtung bei $4 \text{ mg/m}^3 - 8 \text{ mg/m}^3$. Offenbar war der Luftaustausch über Nacht in diesem $90*5*5 \text{ m}^3$ großen Raum im ersten Untergeschoss so gering, dass am Folgetag eine Benzylalkoholkonzentration gemessen werden konnte. Die

⁵ auf einer weiteren Baustelle wurde während des Auftrags etwa der dreifachen Menge des gleichen Produktes in einem Raum von $29*17*2,4 \text{ m}^3$ eine Exposition von 3 mg/m^3 gemessen beim Mischen war die Exposition ebenfalls kleiner der Bestimmungsgrenze.

Freisetzung dieser relativ schwer flüchtigen Substanz erfolgte zum größten Teil also erst mit einiger Verzögerung nach der Verarbeitung. Solche ‚nachgehenden Messungen‘ finden im Rahmen unserer Untersuchungen i.d.R. nicht statt. Aber möglicherweise ist der Stoff Benzylalkohol weniger ein Thema für Arbeitsplatz-Messungen bei der Verarbeitung als vielmehr ein Thema für die Innenraumluft-Bewertung⁶. Gegebenenfalls muss dieser Effekt der ‚Vorbelastung‘ bei zukünftigen Messungen berücksichtigt werden.

5 AUSWERTUNG ABBEIZER / GRUNDREINIGER

Für die Verarbeitung Abbeizern liegen 16 Messungen auf Benzylalkohol vor, die von <4 mg/m³ bis zu 55 mg/m³ reichen. Die Expositionen sind hier höher als bei der Verarbeitung von Epoxidharz-Systemen bei Industrie- und Hallenböden, liegen aber mit einem 95-Perzentil von 39 mg/m³ immer noch deutlich unter dem DNEL-Wert von 90 mg/m³.

Die 3 Messungen bei Grundreinigungsarbeiten an Fußböden zeigen nur sehr geringe Expositionen von maximal 7 mg/m³ an.

Diese Expositionsbeschreibung wurde von der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft im April 2011 erstellt.

Ansprechpartner:

Dr. Uwe Musanke, uwe.musanke@bgbau.de, Tel. 069 / 4705 - 283

Dr. Klaus Kersting, klaus.kersting@bgbau.de, Tel. 069 / 4705 - 281

⁶ Für Benzylalkohol gibt es einen Innenraumluft-Richtwert I von 0,4 mg/m³ („keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten“) und einen Richtwert II von 4 mg/m³ („bei Überschreitung unverzügliches Handeln erforderlich“).