

# Hilfen für die Expositionsbeurteilung bei Tätigkeiten mit komplexen kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen

## 1 Einleitung

Die zentrale Frage bei der Beurteilung von komplexen kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen (KKG) muss stets sein:

### **Welches KKG ist im jeweiligen Arbeitsbereich vorherrschend und somit die geeignete Bewertungsgrundlage?**

Bedingt durch das nicht selektive Messverfahren für Kühlschmierstoffe (KSS) und eine gleichzeitig nicht lückenlos durchgeführte Ermittlung von Fremdquellen kam es früher bei der Interpretation von Messwerten vielfach zu Fehlbeurteilungen, die in einigen Fällen zu nicht unerheblichen Fehlinvestitionen geführt haben [1]. Der folgende Leitfaden, der auf den Erfahrungen des Messsystems Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) [2] basiert, soll helfen, Fehlinterpretationen von Messergebnissen weitgehend zu vermeiden.

## 2 Technische Randbedingungen

Bei der Beurteilung ist zuerst festzustellen, ob die technischen Randbedingungen den heute gängigen Möglichkeiten entsprechen, also den Stand der Technik darstellen. Weiterhin ist zu gewährleisten, dass auch Wartung und Pflege der KKG dem heute üblichen Standard entsprechen.

Der Stand der Technik ist unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen zu ermitteln:

- Zusammenstellung sämtlicher Stoffe, z. B. Lösemittel oder KKG, die freigesetzt werden können (dabei sind auch kleine Mengen zu berücksichtigen)
- Be- und Verarbeitungsverfahren, u. a. insbesondere Anwendungs- und Umlauftemperatur sowie Aerosol- und Dampf Bildung
- Wartung und Pflege des KKG
- Eignung der technischen Lüftung
- technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen
- Ermittlung diffuser Quellen (z. B. Späne, Rücklaufrippen).

Nach Ermittlung sämtlicher Randbedingungen ist festzulegen, welches Kohlenwasserstoffgemisch im Wesentlichen für die Emissionen verantwortlich und somit zu bewerten ist. Wird damit nach dem Stand der Technik gearbeitet, so sollte dieser nur noch abschließend mit Messungen bestätigt werden.

## 3 Messverfahren

Das Messverfahren für die KKG beruht auf der infrarotspektroskopischen Messung der CH-Valenzschwingung und erfasst sämtliche organische Moleküle, die derartige Molekülanteile aufweisen (z. B. Kohlenwasserstoffe, Lösemittel wie Aceton, Alkohole, Essigester). Daher sind ohne besonders sorgfältige Ermittlung von Fremdemissionen die Messergebnisse nicht beurteilbar.

Allgemein lässt sich feststellen, dass sich Beeinflussungen umso stärker auswirken, je schwerer flüchtig das im Arbeitsbereich eingesetzte KKG ist.

Bei Messungen auf KSS oder auf KKG ist grundsätzlich parallel zur Probenahme auf das jeweilige Kohlenwasserstoffgemisch eine Probenahme auf leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe und Lösemittel vorzunehmen. Für KSS und wassermischbare Umformhilfsstoffe ist bei Messwerten oberhalb von  $7 \text{ mg/m}^3$  und  $28 \text{ mg/m}^3$  für nichtwassermischbare Umformhilfsstoffe (jeweils 70 % des Expositionsbegrenzungswerts) zu prüfen, ob bei der gaschromatographischen Auswertung der Aktivkohleröhrchen andere Emissionen festgestellt werden können. Für sonstige KKG ist ebenfalls bei Messwerten ab  $7 \text{ mg/m}^3$  (KKG Teil 4 Gruppe C),  $28 \text{ mg/m}^3$  (KKG Teil 4 Gruppe B) bzw.  $70 \text{ mg/m}^3$  (KKG Teil 4 Gruppe A) zu prüfen, ob bei der gaschromatographischen Auswertung der Aktivkohleröhrchen andere Emissionen festgestellt werden können. Die zweite Probe bietet eine gute Sicherheit, dass alle möglichen Beeinflussungen erkannt bzw. ausgeschlossen werden können. Aus der Auswertung der Proben lässt sich in der Regel das emissionsbestimmende Kohlenwasserstoffgemisch ermitteln; dieses ist zu bewerten.

Werden z. B. Lösemittel als Störkomponenten ermittelt, ist eine Bewertung für KSS oder sonstige KKG nicht möglich.

#### **4 Beeinflussungen der Messungen von KSS oder sonstigen KKG**

Die Messwertbeeinflussungen, die bei Vorliegen eines Kohlenwasserstoffes oder Lösemittels infrarotspektroskopisch (Sättigung im Dampf,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unter Anwendung des KSS-Messverfahrens ermittelt würden, können sich je nach Ursprung stark unterscheiden. Für die Kohlenwasserstoffe wurde dabei als Näherung angenommen, dass sie die gleiche infrarotspektroskopische Empfindlichkeit aufweisen wie das Mineralöl für die Spektroskopie. Bei den Lösemitteln wurde die infrarotspektroskopische Empfindlichkeit im Vergleich zu einem Mineralöl für die Spektroskopie ermittelt. Die relative Empfindlichkeit wurde mit der Sättigungsdampfkonzentration des Lösemittels multipliziert, um das „Mineralöläquivalent“ zu erhalten. Bei den Werten handelt es sich um empirische Zahlen, da nicht angenommen werden kann, dass die Dämpfe in der Luft sich mit den Kohlenwasserstoffen oder anderen Lösemitteln sättigen. Die erhaltenen Werte veranschaulichen jedoch das Maß an Beeinflussung einer KSS-Messung.

Insbesondere Substanzen mit hoher Flüchtigkeit können die Messwerte beeinflussen. Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Octan verdampfen sehr schnell und können sich gut über den gesamten Bereich einer Halle verteilen. Gleiches gilt für Lösemittel wie Aceton, Ethanol oder Toluol. Selbst kleine Mengen dieser Lösemittel können eine Messung massiv verfälschen.

Um Fehlmessungen von vornherein zu vermeiden, ist bei der Suche nach Emissionsquellen auch auf scheinbar unbedeutende Mengen von Lösemitteln zu achten. Mögliche Quellen sind z. B. Entfettungsflüssigkeiten, die im Bereich der Qualitätskontrolle eingesetzt werden. Meist haben die dort verwendeten Behälter einen Inhalt von nur wenigen Litern Lösemittel. Darüber hinaus werden diese Behälter häufig nur geöffnet, wenn sie benötigt werden. Doch selbst dies reicht in einigen Fällen aus, um eine Messung zu beeinflussen, was die folgende Modellrechnung verdeutlichen soll. Für die Berechnung der Konzentration von Gefahrstoffen in belüfteten Räumen kann der folgende mathematische Ansatz gewählt werden:

$$c = \frac{E}{LW * V_R} * (1 - e^{-LW*t})$$

mit

- LW Luftwechsel [1/h]
- c Konzentration [mg/m<sup>3</sup>]
- E Emissionsrate [mg/h]
- V<sub>R</sub> Raumvolumen [m<sup>3</sup>]
- t Zeit [h]

Für stationäre Bedingungen gilt:

$$(1 - e^{-LW*t}) \sim 1$$

Daraus folgt:

$$c = \frac{E}{LW * V_R}$$

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen. In einer Halle wird ein Benzingerisch als Entfettungsmittel zur Qualitätskontrolle verwendet. Die Rahmenbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Rahmenbedingungen für Berechnungsbeispiel

Rahmenbedingungen für Berechnungsbeispiel	
<b>Hallengröße</b>	Länge: 30 m; Breite: 20 m; Höhe: 7 m Volumen: 4.200 m <sup>3</sup>
<b>Verbrauch Benzin</b>	1 l/Schicht = 700.000 mg/Schicht gültig für Octan mit ρ = 700 g/l
<b>Luftwechsel</b>	ca. 3-fach pro Stunde
<b>Weitere Annahmen</b>	gleichmäßige Verteilung des Lösemittels über die Halle Emission verläuft praktisch kontinuierlich
<b>Konzentration</b>	6,9 mg/m <sup>3</sup>

Diese empirische Rechnung zeigt, dass im angenommenen Fall bereits das Verdampfen von einem Liter Benzin die Grundbelastung der Halle um fast 7 mg/m<sup>3</sup> erhöht. Es ist somit leicht vorstellbar, dass eine höhere Konzentration für KSS vorgetäuscht wird, wenn diese Quelle nicht berücksichtigt wird. Mit der im [Dokument Messstrategie](#) beschriebenen Methode der doppelten Probenahme werden Fremdemissionen, wie im Beispiel beschrieben, sicher erkannt.

Vergleichbare Beeinflussungen erhält man, wenn Fremdverfahren wie Funkenerodieranlagen oder Honanlagen, bei denen Kohlenwasserstoffe mit Flammpunkten unter 100 °C eingesetzt werden, im Hallenbereich betrieben werden. Die dort eingesetzten Mineralöle haben zwar nicht die Flüchtigkeit von Octan, doch sind auch diese Kohlenwasserstoffgemische deutlich flüchtiger als wassergemischte KSS oder nichtwassermischbare KSS. Die verdampften Anteile würden ebenfalls Hilfen zur Expositionsbeurteilung (12/2014)

bei einer Kühlschmierstoffmessung mitgemessen.

Nicht nur Fremdverfahren müssen bei der Ermittlung im Rahmen von KSS-Messungen berücksichtigt werden, sondern auch die verschiedenen im Hallenbereich verwendeten KSS. Wesentlich für die infrarotspektroskopische Empfindlichkeit ist der Mineralölanteil eines KSS.

Wassermischbare bzw. wassergemischte KSS können sich erheblich im Mineralölanteil des KSS-Konzentrats unterscheiden. Die Spanne reicht von mineralölfrei bei synthetischen KSS bis hin zu Mineralölanteilen von mehr als 50 %. Darüber hinaus geben die Zusätze ebenfalls ein infrarotspektroskopisches Signal, sodass sich die relative IR-Empfindlichkeit eines wassermischbaren KSS nur schwer vorhersagen lässt. Bei mineralölfreien Metallbearbeitungsflüssigkeiten ist zu beachten, dass das hier beschriebene Messverfahren für KSS bzw. sonstige KKG nicht anwendbar ist. Für eine Beurteilung der Belastung am Arbeitsplatz durch diese Metallbearbeitungsflüssigkeiten sind die Inhalts- bzw. Zusatzstoffe und deren Messverfahren heranzuziehen (z. B. Alkanolamine).

Anders stellt sich die Situation bei den nichtwassermischbaren KSS dar. Bei diesen Produkten ist das Mineralöl in der Regel mit mehr als 90 % Hauptbestandteil des KSS, die infrarotspektroskopische Empfindlichkeit von verschiedenen nichtwassermischbaren KSS unterscheidet sich somit nur wenig.

Bei parallelem Einsatz von wassermischbaren und nichtwassermischbaren KSS muss entschieden werden können, welcher KSS messwertbestimmend ist. Die Erfahrungen zeigen eindeutig, dass es meist der nichtwassermischbare KSS ist. Nur bei größeren Entfernungen der Maschinen voneinander oder bei einer guten Erfassung der nichtwassermischbaren KSS an der Emissionsquelle ist der zu beurteilende wassergemischte KSS messwertbestimmend.

Beispiele für die relative infrarotspektroskopische Empfindlichkeit von KSS und anderen Mineralölprodukten gibt Tabelle 2.

Als Bezugssubstanz wurde ein Mineralöl für die Spektroskopie (Nr. 1) gewählt. Diese recht zufällige Übersicht zeigt anschaulich, dass die relative infrarotspektroskopische Empfindlichkeit über einen großen Bereich streut:

- Bei wassermischbaren KSS (Nr. 3 bis 15) ergibt sich eine Bandbreite von  $I_{rel.} = 0,104$  bis  $I_{rel.} = 0,692$ .
- Für nichtwassermischbare KSS (Nr. 16 bis 20) sind die Unterschiede deutlich geringer und die relativen Empfindlichkeiten  $I_{rel.} = 0,767$  bis  $I_{rel.} = 1,08$  durchweg größer als bei den wassermischbaren Produkten.
- Bei Mineralölprodukten wie KSS mit Flammpunkten  $< 100$  °C (Nr. 21 bis 24) oder Funkenerodierflüssigkeiten (Nr. 25 bis 27) liegen die relativen Empfindlichkeiten stets um 1 ( $I_{rel.} = 0,900$  bis  $I_{rel.} = 1,18$ ).
- Für sonstige Mineralölprodukte (Nr. 28 bis 30) wurden ebenfalls recht hohe relative Empfindlichkeiten ermittelt. Ausnahme ist hier ein aromatisches Kautschukweichmacheröl mit einem  $I_{rel.}$  von 0,534.
- Die infrarotspektroskopische Methode eignet sich auch zur Messung von Produkten auf der Basis nachwachsender Rohstoffe (Nr. 29).

Tabelle 2: Infrarotspektroskopische Empfindlichkeit einiger KSS und anderer KKG (Bezug: Mineralöl für Spektroskopie; wm = wassermischbar, nwm = nichtwassermischbar)

Nr.	Produktname	Angaben im Sicherheitsdatenblatt	wm	nwm	Relative Infrarotempfindlichkeit I <sub>rel.</sub>
1	Mineralöl für die Spektroskopie	-	-	ja	1
2	Petroleum	-	-	ja	1,04
3	Lubricor B 434	Spindelölraffinat und Borsäureesterverbindung, nichtionogene Emulgatoren, Fettsäuren, Alkanolamine, Fungizide	ja	-	0,104
4	Castrol Syntilo DC 83	Emulgierbare mineralölfreie Zubereitung mit Wirkstoffen	ja	-	0,174
5	Cimstar MB 275	ionogene und nicht ionogene Emulgatoren, Mineralöl (max. 18 %), Konservierungsmittel, Farbstoff	ja	-	0,136
6	Castrol Produkt 293/19	hoch raffiniertes Mineralöl, Emulgatoren und Additive	ja	-	0,462
7	Castrol Alusol M – F	hoch raffiniertes Mineralöl, Emulgatoren und Additive	ja	-	0,443
8	Acmosit 64-02	Mineralöl und Wirkstoffe in Wasser emulgiert	ja	-	0,272
9	Rondocor 750	hoch raffiniertes Mineralöl, Emulgatoren und Additive	ja	-	0,588
10	Anticorit MBR	mineralöhlhaltige Zubereitung aus anionischen und nichtionogenen Emulgatoren, Lösungsvermittler auf Glykol-Fettalkoholbasis	ja	-	0,692
11	Aral Sarol 474 EP	Mineralölraffinat, Emulgatoren, polare Wirkstoffe, Buntmetallinhibitoren	ja	-	0,507
12	Blasocut Kombi 883-12	Gemisch aus Mineralöl, Emulgatoren und Inhibitoren	ja	-	0,537
13	Blasocut 2000 universal	Gemisch aus Mineralöl, Emulgatoren, EP-Additiven (Chlorparaffin) und Inhibitoren	ja	-	0,467
14	Rondocor MB 40 LP	hoch raffiniertes Mineralöl, Emulgatoren und Additive	ja	-	0,381
15	Multidraw DF	naphthenische Kohlenwasserstoffe, modifizierte Fettstoffe, anionische und nichtionische Tenside, produktspezifische Wirkstoffe	ja	-	0,554
16	Fanox O	hoch raffiniertes Grundöl (Flammpunkt 190 °C)	-	ja	1,06
17	Automatenöl VG 10	hoch raffinierte Mineralöle (Flammpunkt ca. 150 °C)	-	ja	0,917

Nr.	Produktname	Angaben im Sicherheitsdatenblatt	wm	nwm	Relative Infrarotempfindlichkeit I <sub>rel.</sub>
18	Ratak W 505 Schneidöl	Paraffinium perliquidium (Flammpunkt 195 °C)	-	ja	1,08
19	Aral Ropa WZ 24	Gemisch aus paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen	-	ja	0,934
20	Aral Sumurool CM 5	Mineralölraffinat mit Wirkstoffen (Flammpunkt > 100 °C)	-	ja	0,767
21	Scharrsol TI	Erdöldestillatmischung aus n- und i- Paraffinen (Flammpunkt 92 °C, Dampfdruck 4 hPa)	-	ja	0,991
22	Genrex 56	Metallbearbeitungsflüssigkeit (Flammpunkt 86 °C, Dampfdruck < 10 hPa)	-	ja	1,00
23	Aral Ropa 4115	n-Paraffingehalt ca. 99 % (Flammpunkt > 65 °C, Dampfdruck < 10 hPa)	-	ja	1,05
24	SURVOS Standard	Kohlenwasserstoffe/Glykolether (Flammpunkt 61 °C, Dampfdruck < 5 hPa)	-	ja	1,09
25	Funkenerodieröl 07	hochraffiniertes unlegiertes Mineralölraffinat (Flammpunkt 92 °C, Dampfdruck 0,3 hPa)	-	ja	1,04
26	BP Dielectric 180	hochraffiniertes Mineralölraffinat und Wirkstoffe (Flammpunkt 78 °C, Dampfdruck 0,3 hPa)	-	ja	1,18
27	Homberg Erosionsöl IME 82	synthetische aliphatische Kohlenwasserstoffe (Flammpunkt 82 °C)	-	ja	0,900
28	Fimitol Staroil Hydrauliköl Nr 100	ausgewählte Solventraffinate und Additive	-	ja	0,855
29	Novasol	Universalreiniger für Farbwalzen auf Basis vegetabiler Ölderivate (Flammpunkt 192 °C)	-	ja	0,731
30	Naphtholen ZD	aromatisches Kautschukweichmacheröl (Flammpunkt 230 °C)	-	ja	0,534

Die zahlreichen Fallbeispiele sollen verdeutlichen, dass die Ermittlung der Emissionsquellen und die Festlegung der richtigen Beurteilungsgrundlage von höchster Bedeutung im Zusammenhang mit der KSS-Messung sind.

Da die analytische Kalibrierung einer KSS-Messung im Labor mit dem am Arbeitsplatz verwendeten KSS-Konzentrat erfolgen muss, ist die Festlegung des messwertbestimmenden KSS mit in die Ermittlung einzubeziehen. Bei paralleler Anwendung eines wassergemischten und eines nichtwassermischbaren KSS ist nach den Erfahrungen des IFA in der Regel der nichtwassermischbare KSS messwertbestimmend.

Bei paralleler Anwendung von zwei oder mehreren wassergemischten KSS sollte der Arbeitsbereich beurteilt werden, in dem die höchste Konzentration zu erwarten ist. Verfahrensparameter wie Temperatur, Bearbeitungsgeschwindigkeit etc. sind zu beachten! Wenn dies nicht möglich ist, sollten alle eingesetzten KSS dem Labor zugesandt werden. Im Labor wird anhand der Empfindlichkeit (Mineralölanteil) der KSS das passende KSS-Konzentrat für die Kalibrierung verwendet.

Erst nach sorgfältiger Vorermittlung sollte eine Messung auf KSS durchgeführt werden. Der direkte Weg, die Messung ohne Vorermittlung durchzuführen, kann nur in Ausnahmefällen bei einheitlichen Arbeitsbereichen empfohlen werden, bei denen eine Beeinflussung der Messung von vornherein ausgeschlossen werden kann.

Bei der Messung von KKG ist besonders auf Fremdeinflüsse zu achten. Durch leichtflüchtige organische Stoffe werden insbesondere die infrarotspektroskopischen Analysen von Kohlenwasserstoffgemischen gestört.

Der Versuch einer Rangfolge der Einflussstärke ist in Abbildung 2 gemacht. Die Größe des Einflusses nimmt dabei in Pfeilrichtung zu.

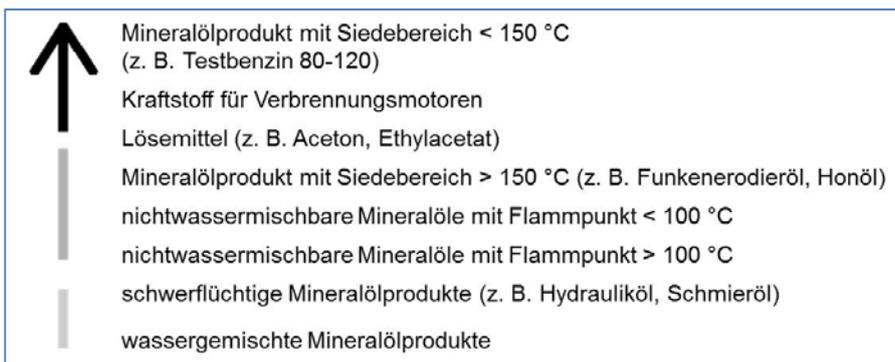


Abbildung 2: Abschätzung der Einflussstärke von Querempfindlichkeiten bei der Messung von KKG

## Literatur

- [1] Kiechle, A. et. al.: Komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische – Probleme bei der Anwendung des Luftgrenzwertes für Kühlschmierstoffe. Die BG (1997) Nr. 12, S. 723
- [2] Breuer, D.: Messstrategie für Kühlschmierstoffe und komplexe kohlenwasserstoffhaltige Gemische (Kennzahl 0514/5). In: IFA- Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Lfg. 1 – IV/2013. Hrsg: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin. Erich Schmidt, Berlin 2011 – Losebl.-Ausg., [www.ifa-arbeitsmappe.digital.de/0514.5](http://www.ifa-arbeitsmappe.digital.de/0514.5)