Check for updates

Gefahrstoffverordnung

Stoffe und Verfahren ersetzen

Bei der Beratung zu Substitutionsprüfungen sind für einen Stoff etwa Luftgrenzwerte und Aufnahmewege zu berücksichtigen. Dabei hilft ein Spaltenmodell. Beispiele zeigen, wie sich dabei Prüfungsmethoden kombinieren lassen.

Chemikalien sollen weder Menschen noch Umwelt schädigen. Diesen Zweck verfolgt das Chemikaliengesetz. Hierfür sind Gefahrstoffe und Verfahren durch weniger gefährliche Stoffe und Verfahren zu ersetzen und ihre Mengen zu reduzieren. Wie Unternehmen dieses Prinzip umsetzen, zeigen Nagellackentferner ohne Aceton oder Geschirrspültabs ohne Benzotriazol.

Das Spaltenmodell

Arbeitgeber müssen nach Arbeitsschutzgesetz die Gefährdung beurteilen. Dabei gehört es zu den Pflichen der Gefahrstoffverordnung, alle Möglichkeiten der Substitution zu berücksichtigen – also ob ein Ersatzstoff oder -verfahren infrage kommt. Die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 500 „Schutzmaßnahmen“ legt über das Stop-Prinzip eine Rangfolge fest: Auf die Substitutionsprüfung folgen Prüfungen auf technische, organisatorische und zuletzt persönliche Schutzmaßnahmen.

Horst Klemeyer ist Lehrbeauftragter und Postdoc an der Universität Hamburg. Er ist Lehrer am Gymnasium Neu Wulmstorf und Fachkraft für Arbeitssicherheit an der niedersächsischen Landesschulbehörde. Nach der Promotion in Chemie an der TU Berlin und Postdoc an der Ohio State University hat er die Staatsexamen für das gymnasiale Lehramt in Chemie und Physik in Göttingen abgelegt. Sein Schwerpunkt liegt auf Forschung und Lehre zum sicheren Experimentalunterricht.
Veröffentlichungen: t1p.de/z79d9

Mit dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) stimmen die Vereinten Nationen Vorschriften ab. Bei der Substitutionsprüfung helfen die TRGS 600 „Substitution“ und das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung mit dem GHS-Spaltenmodell.

Dieses Modell gliedert die Stoffgefahren in sieben Spalten und bewertet sie mit den fünf Gefahrenhöhen vernachlässigbar, gering, mittel, hoch und sehr hoch. Gefahrensätze (H-Sätze), die mit einer 2 beginnen, sind in der Spalte physikalisch-chemischer Einwirkungen, die mit einer 3 beginnen, in den Spalten akut oder chronisch toxischer Gefahren, die mit einer 4 beginnen, bei Umweltgefahren. Die fünfte Spalte zeigt, wie sich eine Substanz verhält, wenn sie freigesetzt wird, oder wie gefährlich sie wegen ihres Dampfdrucks oder Staubungsvermögens ist. Die sechste Spalte bewertet die Gefahren des Verfahrens. Dabei gilt: Je verlässlicher ein Verfahren die Arbeitsumgebung vor Freisetzen von Dämpfen oder Stäuben schützt, desto kleiner ist der Verfahrensindex der TRGS 500 und um so geringer sind die Gefahren.

Aufnahmewege

Um Stoffeigenschaften und daraus resultierende Gefahren zu ermitteln, ist zu berücksichtigen, auf welchem Weg ein Stoff in den menschlichen Körper gelangt.

Für akut toxische Gefahren nennen die Gefahrensätze den Aufnahmeweg, bei dem die Gefährdung eintritt: Einatmen, Hautkontakt, Augenkontakt oder Verschlucken.

Bei Gefahr chronischer Erkrankungen stehen die Aufnahmewege zumeist nicht in den Gefahrensätzen. Hier lassen sie sich häufig indirekt bestimmen. Dies kann über eine zusätzliche Einstufung einer akuten Gesundheitsgefahr geschehen oder, wenn vorhanden, über das Freisetzungsverhalten, den Index H (hautresortptiv) in der TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“, oder über die Grenzwerte der Deutschen Forschungsgemeinschaft (maximale Arbeitsplatzkonzentration, MAK).

Dies kann geschehen über eine Einstufung anhand akut toxischer Gesundheitsgefahren – etwa wenn die TRGS 900 sie als hautgängig (hautresorptiv, H) beschreibt – oder anhand des Freisetzungsverhaltens des Stoffs.

Gibt es für die vier Aufnahmewege unterschiedliche Gesundheitsgefahren, ist es in der Regel sinnvoll, bei der Substitutionsprüfung die unterschiedlichen Aufnahmewege zu berücksichtigen (Tabelle rechts).

Luftgrenzwerte

Die TRGS 400 „Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ nennt weitere Quellen, um Stoffeigenschaften zu ermitteln: etwa die Arbeitsplatzgrenzwerte der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin sowie

die Gestis-Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.

Die TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“ beschreibt, wie nützlich Luftgrenzwerte sind, um die inhalative Exposition zu bewerten. Gibt es für einen Stoff oder ein Gemisch keinen Arbeitsplatzgrenzwert (AGW), sind hierfür der Reihe nach folgende Grenzwerte zu berücksichtigen: MAK-Liste, EU-Grenzwerte, solche aus dem weiteren Ausland und schließlich DNEL-Werte. Das sind abgeleitete Expositionshöhen, unterhalb derer der Stoff die menschliche Gesundheit nicht beeinträchtigt (derived no-effect level, DNEL).

Die Information 213–080 der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung beschreibt eine dimensionslose Gefährdungszahl (GZ), die sich aus dem Quotienten des stoffspezifischen und temperaturabhängigen Sättungsdampfdrucks und dem jeweiligen Luftgrenzwert (LGW) ergibt. Dabei gilt: je größer die GZ, desto stärker die Tendenz, den Arbeitsplatzgrenzwert zu überschreiten. Anhand der GZ lässt sich somit der toxikologische Aspekt des Freisetzungsverhaltens bewerten. Bei der Substitutionsprüfung ist demzufolge eine möglichst kleine Gefährdungszahl anzustreben.

Modelle kombinieren

Um für die Substitutionsprüfung alle Aspekte des Spaltenmodells und die Luftgrenzwerte zu berücksichtigen, ist es sinnvoll, die Gefährdungszahlen wie beim Spaltenmodell in fünf Gefahrenhöhen einzuteilen. Hierfür gibt es bis jetzt kein allgemein anerkanntes Verfahren.

Um die Expositionsgefahren üblicher Laborchemikalien und Lösungsmittel zu bestimmen, ist es praktikabel, den Gefährdungszahlen Gefahrenhöhen zuzuordnen. Dabei wird die Gefährdungszahl durch 20 geteilt. So lassen sich die Maßzahlen für die Schwellendrücke des Freisetzungsverhaltens zur Beurteilung der Gefahrenhöhe anhand der Gefährdungszahl übernehmen.

Anschließend wird sie nach den gleichen Kriterien wie bei der Beurteilung des Freisetzungsverhaltens einer Gefahrenhöhe zugeteilt.

Gefahrenhöhe	Gefahren über alle Expositionswege: chronische Gesundheitsgefahren oder Zielorganschäden			Gefahren über konkrete Expositionswege					
						Einatmen	Haut	Auge	Verschlucken
	Piktogramme	Eigenschaft	H-Satz	Piktogramme	Eigenschaft	H-Satz	H-Satz	H-Satz	H-Satz
sehr hoch	CMR-Stoff Kat.1	krebserzeugend erbgutschädigend Kat. 1 *Methanol*	H350 H340 TRGS 905	Lebensgefahr	sehr giftig *Brom*	H330	H310		H300
				Entwickelt giftige Gase mit Wasser/Säure	können sehr giftige Gase bilden *Kaliumcyanid*	EUH032			
				CMR-Stoff Kat. 1	krebserzeugend *Holzstaube*	H350i			
hoch		reproduktionstoxisch Kat.1	H360 H360F H360D H360FD H360Fd	Giftig	giftig *Methanol*	H331	H311	EUH070	H301
		können Organe bei einmaliger Exposition gezielt schädigen	H370	Entwickelt giftige Gase mit Wasser/Säure	können giftige Gase bilden *Kaliumdisulfit*	EUH029 EUH031			
	Schädigt die Organe	können Organe bei wiederholter Exposition gezielt schädigen *Tetrachlormethan*	H372	Allergisierend bei Einatmen & Hautkontakt	allergisierend *Urease*	H334 / TRGS 900 (Sa, Sah)	H317 / TRGS 900 (Sh, Sah)		
	CMR-Stoff Kat.2	krebserzeugend erbgutschädigend Kat. 2 *Acetaldehyd*	H351 H341 TRGS 905	Ätzend/Korrosiv	ätzend *Chlorwasserstoff*	EUH071	H314 Kat. 1a		
mittel		reproduktionstoxisch Kat.2 *n-Hexan, Toluol*	H361 H361f H361d H361fd		ätzend *Schwefeldioxid*	EUH071	H314 Kat. 1b, 1c	H318	
	Kann die Organe schädigen	können bei einmaliger Exposition Organe schädigen	H371	Gesundheitsschädlich	gesundheitsschädlich *2-Aminoethanol*	H332	H312		H302
		können bei wiederholter Exposition Organe schädigen	H373 H362*1						
gering	-	auf sonstige Weise schädigend	Index H TRGS900 BK1317	Reizend	reizend *Limonen*	H335 EUH066	H315	H319	-
				Aspiration lebensgefährlich	Lungenschäden bei Verschlucken *Lampenöl*	-			H304
				Betäubend	Schläfrigkeit und Benommenheit bei Einatmen *Ethylacetat*	H336			-
vernachlässigbar	erfahrungsgemäß unbedenklich *Wasser, Zucker, Paraffin*								

Aufteilung der Gefahrensätze für die Substitutionsprüfung, die die Aufnahmewege berücksichtigt.
Quelle: Stoffgefahren im GHS-Spaltenmodell und ihre Kennzeichnung sowie Lit.[6]

18680054, 2023, 07-08, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/nadc.20234136669 by GDCH TPS 1, Wiley Online Library on [08/11/2024]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Diese Gefährdungszahl lässt sich als zusätzliche Spalte in das Spaltenmodell einfügen (Tabelle unten).

Datenbankunterstützung

Die Kriterien zur Ersatzstoff- und Verfahrensprüfung lassen sich mit einer relationalen Datenbank parallel anwenden, etwa mit dem „Viewer zur Stoffliste“ für Gefahrstoffe in Schulen .[1)] Diese Datenbank ergänzt die Stoffliste der DGUV-Information 213–098 um Daten aus BK-1317, TRGS 900, MAK-Liste und DNEL-Werte. Sie wurde nach Aufnahmewegen und dem GHS-Spaltenmodell gegliedert und als PDF-Datei „Stoffliste-Daten“ exportiert.[2)] Nach Bewerten der Gefahren wurde dies als PDF-Datei „Stoffliste-Spalten“ exportiert.[3)] Anhand dieser Dateien lassen sich für alle dort aufgenommenen Stoffe Substitutionsentscheidungen treffen, die gefährliche Eigenschaften vollständig berücksichtigen.

Flüchtige Kohlenwasserstoffe

Beispiel n-Alkane (Tabelle rechts oben): Nur bei n-Dekan liegt der Flammpunkt oberhalb der in Arbeitsstätten angestrebten maximalen Lufttemperatur von 26 °C. Wenn also Beschäftigte mit den tabellierten n-Alkanen offen arbeiten, ist es nur bei n-Dekan unwahrscheinlich, dass aus den Dämpfen eine entzündbare Wolke entsteht.

Einatmen der Dämpfe von n-Hexan oder n-Heptan kann Nerven- und Hirnentzündungen verursachen. Die Luftgrenzwerte für eine kurzzeitige Exposition steigen dementsprechen von n-Hexan bis n-Dekan. Daher sinkt die Gefährdungszahl von n-Hexan (400 = mittlere Gefahr der Luftgrenzwertüberschreitung) über n-Heptan (94 = geringe Gefahr) zum n-Dekan (1 = vernachlässigbare Gefahr).

n-Dekan ist also sowohl nach den Kriterien des Spaltenmodells als auch nach den Expositionsgefahren weniger gefährlich als die leichter flüchtigen homologen n-Alkane.

Beipiel Aromaten (Tabelle unten-Mitte): Bei der Beurteilung der aromatischen Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylole und Trimethylbenzol (Mesitylen) ergibt sich anderes Bild: Nach den Kriterien des Spaltenmodells sinken die Stoffgefahren innerhalb der homologen Reihe zwar von Benzol über Toluol und die Xylole bis zum Mesitylen. Jedoch sind die Arbeitsplatzgrenzwerte von Toluol und den Xylolen größer als der Arbeitsplatzgrenzwert von Mesitylen. Daher ist zu prüfen, ob entgegen der Ergebnisse des Spaltenmodells Mesitylen größere Gefahren bei Exposition als die Xylole oder Toluol verursachen kann. Es zeigt sich, dass dem nicht so ist: Denn in der Reihe sinkt die Freisetzungstendenz stärker als die Arbeitsplatzgrenzwerte. Die Gefahrenzahl sinkt somit vom Benzol zum Mesitylen. Mesitylen ist also auch nach den Kriterien des Spaltenmodells und der Expositionsgefahren weniger gefährlich als die leichter flüchtigen homologen Aromaten.

Der Vergleich der gefährlichen Eigenschaften innerhalb der Stoffgruppe der n-Alkane und innerhalb der Stoffgruppe der Aromaten beweist eine bekannte Tendenz: Je weniger flüchtig ein Stoff ist, desto geringer sind die Brand- und die Gesundheitsgefahren durch eine inhalative Exposition.

Thermische Prozesse

Das Spaltenmodell berücksichtigt zwar die Flammpunkte, aber nicht, wie die Temperatur die Gefahrenhöhe in anderer Weise ändern kann. So entsteht der Eindruck,

Gefahrenhöhe	Exposition durch das Freisetzungsverhalten (*alle Beispiele bei 20°*)			Exposition durch das Verfahren (TRGS 500)			
	Dampfdruck $_{hPa}$	Gz = Sättigungskonzentration $_{ppm}$ / Luftgrenzwert $_{ppm}$	VD = Verdunstungszeit $_{Gemisch}$ / Verdunstungszeit $_{Diethylether}$	Erwärmung & Reaktionsführung	Abfüllen & Abmessen	Reinigen & Nachbereiten	Verfahrensindex
sehr hoch	> 250 *Pentan, Diethylether, MtB-Ether, Dichlormethan*	> 5.000 *Essigsäureanhydrid, Methylformiat, Triethylamin, Ethanal, Propanal, Trichlormethan, Methylpyridine,Isopren, Piperidin, Bromwasser*	< 3,5 *Aceton, Butanon, n-Heptan, Ethylformiat, Cyclohexan, Ethylacetat*				4 offene Bauart, natürliche Lüftung
hoch	250 bis 50 *1-Hexen*	5.000 bis 1.000 *Methanol, Pyridin, Isobutyraldehyd*	3,5 bis 10 *Toluol, Ethanol, n-Octan*		passive Gaspendelung	Ultraschallbad abgedeckt	2 teilweise offene Bauart
mittel	50 bis 10 *Cyclohexen, 1-Octen*	1.000 bis 200 *Propionsäureanhydrid, Essigsäure,Benzaldehyd, Anisol, 1-Butylpropionat*	10 bis 35 *1-Butylacetat, 1-Pentylacetat, 2-Propanol, 1-Butanol, (Xylole,Styrol)*		aktive Gaspendelung	Schnellkochtopf	1 geschlossene Bauart, Dichtheit nicht gewährleistet
gering	10 bis 2 *(DMF)*	200 bis 40 *Mesitylen, Propionsäure, Buttersäure, 1-Pentanol, (Phenol, Anilin)*	35 bis 50 *(Cyclohexanon)*		unter dem Abzug		0,5 geschlossene Bauart, Dichtheit gewährleistet
vernachlässigbar	< 2 *Triacetin, Pflanzenöl, Zucker*	> 40 *Lampenöl, n-Decan, 1-Hexylacetat, 1-Decen*	> 50 *1-Hexanol, (DMSO)*	Reaktion im Bombenrohr		Laborspülmaschine mit Kondensator	0,25 geschlossene Anlage

Die Gefährdungszahl GZ als zusätzliche Spalte zwischen Verdunstungszahlen und Freisetzungsverhalten. Quelle: GHS-Spaltenmodell sowie Lit.[6)]

18680054, 2023, 07-08, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/nadc.20234136669 by GDCH TPS 1, Wiley Online Library on [08/11/2024]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

dass sich die Spalten des Freisetzungsverhaltens und des Verfahrens nur auf den Umgang mit Gefahrstoffen bei Raumtemperatur beziehen. Dies ändert sich, wenn man den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Dampfdruck für Stoffe und Gemische berücksichtigt.

Um dies umzusetzen, können stoffcharakteristische Daten als Auslösungs- oder Schwellentemperaturen ausreichen.[4] So sind etwa die in der TRGS 600 genannten Grenzdampfdrücke Schwellen für bestimmte Gefahrenhöhen: 2 hPa (vernachlässigbare / geringe Gefahr), 10 hPa (geringe / mittlere Gefahr), 50 hPa (mittlere / hohe Gefahr) und 250 hPa (hohe / sehr hohe Gefahr).

Die Schwellentemperaturen sind für 1376 Stoffe und Gemische in einer frei zugänglichen Datei tabelliert.[5] Mit diesen Daten lassen sich für jede stoffspezifische Auslösungs- oder Schwellentemperatur die jeweiligen Gefährdungszahlen berechnen. Eine Ersatzstoff- und Verfahrensprüfung lässt sich somit bei verschiedenen Reaktions- oder Anwendungstemperaturen vornehmen.

Salzschmelzen als Beispiel

Für NaCl gibt es weder AGW noch MAK-Werte (Tabelle rechts unten). Für Schmelzen wird ein Wert verwendet, unterhalb dessen der Stoff die Gesundheit nicht beeinträchtigt (derived no-effect level, DNEL).

LiCl ist als gesundheitsschädlich bei Verschlucken eingestuft. Aber Schmelzen führt aufgrund des niedrigen Arbeitsplatzgrenzwerts zu einer Gefährdungszahl von deutlich über 1000 und damit einer hohen Gefahr, den Luftgrenzwert zu überschreiten.

$CoCl_2$ ist als Stoff eingestuft, der Krebs (Kat. 2) und Allergien durch Einatmen erzeugen kann. Er sublimiert unterhalb seines Schmelzpunkts mit einen Dampfdruck oberhalb von 10 hPa. Die $CoCl_2$-Schmelze hat ein mittleres Freisetzungsverhalten. Da $CoCl_2$ zudem einen sehr niedrigen Luftgrenzwert hat, besteht bei der Schmelze eine sehr hohe Gefahr, diesen zu überschreiten.

Für die Verfahren bei der Arbeit mit den Salzen bedeutet dies, dass für das Schmelzen von NaCl nur die Arbeitsschutzstandards zu beachten sind, die für die thermische Sicherheit bei chemischen Prozessen gelten. Beim Schmelzen von Lithiumsalzen sollte die Anlage zumindest mit einer Absaugung ausgestattet sein, um die Exposition durch freigesetzte Lithiumsalze zu minimieren. Das Schmelzen von Cobaltsalzen sollte in geschlossenen Anlagen erfolgen, um jede Exposition auszuschließen. ■

1) *PDF-Datei Viewer zur Stoffliste doi: 10.13140/RG.2.2.26435.94247*
2) *degintu.klemeyer.net/stoffliste-daten.pdf*
3) *degintu.klemeyer.net/stoffliste-spalten.pdf*
4) *Chemkon 2019 – 2020 a) doi: 10.1002/ckon.201900063, b) doi: 10.1002/ckon.202000031, c) doi: 10.1002/ckon.201900094*
5) *freisetzungsverhalten.klemeyer.net/freisetzungsverhalten.xlsx*
6) *blume-im-inter.net: t1p.de/2hbla*

Alkane	Flammpunkt [°C]	Freisetzungsverhalten bei 20 °C [hPa]	Arbeitsplatzgrenzwert [ppm]	Gefährdungszahl
n-Pentan	–48	562,0	2000	277
n-Hexan	–20	162,0	400	400
n-Heptan	–7	47,0	500	94
n-Octan	12	14,0	1000	14
n-Dekan	46	1,7	1800	1

Bei Temperaturen bis 26 °C nehmen beim offenen Umgang mit den tabellierten n-Alkanen die physikalisch-chemischen Gefahren, das Freisetzungsverhalten und die chronischen Gesundheitsgefahren von oben nach unten ab. Für diese drei Tabellen: Die Gefahrenhöhe steigt von Grün (vernachlässigbar) zu Violett (extreme Gefahr).

Aromaten	Flammpunkt [°C]	Freisetzungsverhalten bei 20 °C [hPa]	Luft-grenzwert [ppm]	Gefährdungszahl
Benzol	–11	100,0	0,6	165528
Toluol	6	29,1	200,0	144
Xylole	25	8,0	100,0	79
Mesitylen	44	2,7	40,0	66

Die Stoffgefahren sinken von Benzol über Toluol und die Xylole bis zum Mesitylen. Da das abnehmende Freisetzungsverhalten den Effekt der abnehmenden Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) mehr als ausgleicht, sinkt die Gefahrenzahl GZ vom Benzol zum Mesitylen.

Salzschmelzen	Schmelzpunkt [°C]	Schwellentemperatur [°C]	Freisetzungsverhalten [hPa]	Luftgrenzwert [ppm]	Gefährdungszahl
NaCl	801	20	0	853	0
		877	2		2
LiCl	610	547	1,33	0,695	1891
		800	2		2843
$CoCl_2$	735	656	10	0,0016	6034344
		764	50		30171721

Welche Gefahr der Luftgrenzwert-Überschreitung beim Schmelzen von NaCl, LiCl und $CoCl_2$ bei der Substitutionsprüfung zu berücksichtigen ist. Smp: Schmelzpunkt, TK: Toleranzkonzentration.

18680054, 2023, 07-08, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/nadc.20234136669 by GDCH TPS 1, Wiley Online Library on [08/11/2024]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License