



Beurteilung der Exposition von Arbeitnehmenden gegenüber komplexen chemischen Gemischen Endbericht

Autor:
Dr. Claudia Marcolli

Dezember 2024

1 Motivation

Unter dem Europäischen Chemikalienrecht REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) wurden von über 23'000 Einzelstoffen Sicherheitsdaten (z.B. Einstufung, toxikologische und physikalisch-chemische Eigenschaften, identifizierte Verwendungen) veröffentlicht. Die in der Schweiz in Verkehr gebrachten Zubereitungen sind mehrheitlich aus diesen Stoffen zusammengesetzt. Diese grosse Menge an neu generierten Daten zu den Chemikalien soll nun in die Sicherheitskultur der Betriebe einfließen.

2 Vorgehen

In Zusammenarbeit mit dem SECO (Kontaktpersonen: Dr. Bojan Gasic und Dr. Kaspar Schmid) wurden die Fragestellungen definiert, welche in der Doktorarbeit bearbeitet werden sollen.

Nach Ausschreibung der Doktorarbeit und Durchsicht der Bewerbungen, wurde Srdjan Sabic als Doktorand eingestellt. Mit Verzögerung wegen SARS-CoV-2 startete Srdjan Sabic seine Doktorarbeit am 1.9.2020. Die direkte Supervision erfolgte durch Dr. Claudia Marcolli. Doktorvater war bis zu seiner Emeritierung Prof. Thomas Peter und anschliessend Prof. Ulrike Lohmann.

Das SECO vermittelte Kontakte zur deutschen Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) für den wissenschaftlichen Austausch (Kontaktpersonen: Dr. Urs Schlüter, Dr. Jessica Meyer, Dr. Michael Roitzsch und Dr. Martin Tischer) und zur SUVA (Kontaktperson: Jan Priess) zur Beratung und Unterstützung mit arbeitshygienischen Messungen vor Ort.

Die Zusammenarbeit mit dem PSI (Paul Scherrer Institut; Kontaktperson: Dr. Dave Bell) ermöglichte online Messungen direkt am Arbeitsplatz.

Im Zentrum der Doktorarbeit standen die folgenden Fragestellungen:

- Welches sind die typischen Produkte und ihre Verwendung in ausgewählten Branchen? Wie häufig sind Produkte mit besonders gesundheitsgefährdenden Inhaltsstoffen?
- Was ist das Potential von Online-Messmethoden bei der Abklärung von Gasphasenexpositionen am Arbeitsplatz?
- Ausarbeitung einer Vorgehensweise, wie die Voraussage der Exposition gegenüber Dämpfen bei Applikationen von Produkten verbessert werden kann. Dabei soll abgeklärt werden, ob die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten zu einer wesentlichen Verbesserung von Expositionsmodellen führen kann.

2.1 Kategorisierung der in der Schweiz zugelassenen Produkte

In einem ersten Schritt erhielten wir vom SECO eine Liste der in der Schweiz gemeldeten Produkte, die Srdjan Sabic hinsichtlich verschiedener Kenngrössen kategorisierte. Zu diesem Zwecke importierte er die Liste in PYTHON um sie anhand der vom SECO gewünschten Kenngrössen auszuwerten, wie zum Beispiel die Anzahl Chemikalien pro Verwendungszweck, die häufigsten Inhaltsstoffe und ihr Gefährdungspotential.

2.2 Analyse der Produktelisten des Auto- und Zweiradgewerbes (BAZ)

Anhand der vom SECO zur Verfügung gestellten Produktelisten von drei Musterbetrieben des Auto- und Zweiradgewerbes wurden die Produkte, welche in dieser Branche verwendet, werden hinsichtlich Applikation und chemischer Zusammensetzung analysiert. Da sich die Applikationen und die Zusammensetzungen der in den drei Musterbetrieben verwendeten chemischen Produkte ähnelten, konzentrierten wir uns im Folgenden auf die Analyse der Produkte, die in der Autogarage (einer Ruckstuhlgarage) zum Einsatz kommen.

2.3 Online-Messungen von chemischen Produkten und am Arbeitsplatz

Online-Messungen ermöglichen eine kontinuierliche Erfassung von Konzentrationen chemischer Substanzen mit hoher Zeitauflösung, so dass der Verlauf einer Exposition erfasst werden kann. Dabei können gewisse Messwerte instantan abgelesen werden, die vollständige Auswertung eines Datensatzes erfolgt aber, wie bei Offline-Messungen, erst anschliessend.

Die Gasphasenkonzentrationen der chemischen Substanzen wurden mittels eines PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer) und eines THC (Total Hydrocarbon) Analysators gemessen. Mittels des PTR-ToF-MS können chemische Substanzen anhand der Masse der Moleküle und von Molekülfragmenten identifiziert werden. Die Masse von Molekül(fragment)en wird dabei nach der Ionisation durch Anlagerung von H^+ anhand der masse- und ladungsabhängigen Beschleunigung in einem elektrischen Feld bestimmt (Zeitauflösung: 1 s). Die Substanzen können anhand des Massepeaks und des Fragmentierungsmusters identifiziert werden. Die Ionisierung mit H^+ wird als «sanfte» Ionisierung bezeichnet, welche zu nur geringer Fragmentierung führt. Das PTR-ToF-MS wird erfolgreich in der Atmosphärenchemie zur Bestimmung von Spurenstoffen verwendet.

Der THC misst die Summe aller Kohlenwasserstoffe in der Luft online (Zeitauflösung: 5 s). Da bei der Messung der Garagenprodukte die Gasphasenkonzentrationen hoch bis sehr hoch sind, musste für diese Messungen die eingesogene Luft mit Nullluft verdünnt werden.

Online-Messungen eines Farbsprays

Die Applikation eines schwarzen Farbsprays, welcher in der Ruckstuhl Autogarage verwendet wird, wurde detailliert untersucht. Wir erachten diese Anwendung als typisch für Anwendungen gesprayerter Produkte, die organische Lösungsmittel enthalten.

Bei dieser Anwendung wurde für ca. 2 min eine 64 cm x 64 cm Kupferplatte in der Aussenluft besprayed und anschliessend in einen Container (Volumen: 26 m³) transferiert, um die Verdampfung während des Trocknungsprozesses zu verfolgen. Die Zusammensetzung der Umgebungsluft wurde während der Applikation und während der Verdampfungsphase gemessen. Der Einlass zum PTR-ToF-MS befand sich beim Spraying und Verdampfen in einer Distanz von 30 cm zur Platte. Diese Messungen wurden mehrmals durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Sprayphase zu untersuchen, und um die Lüftungsbedingungen beim Trocknen im Container zu variieren. Die Lüftung fand durch die Containertür statt, welche einmal vollständig offen, einmal leicht geöffnet, und einmal geschlossen gehalten wurde.

Messkampagne in der Ruckstuhl Garage

Srdjan Sabic hat zwei Messkampagnen in der Ruckstuhl Garage in Zürich durchgeführt. In dieser Garage finden in einer grossen Halle (Volumen: 400 m³) mit drei Autohebebühnen kleinere Reparaturen und Servicearbeiten mit verschiedenen Produkten statt. Diese Halle hat keine Klimaanlage mit Aussenluftzufuhr, sondern wird über das grosse Rolltor, durch welches die Autos in die Garage gefahren werden, belüftet. Die erste Messkampagne fand anfangs März (Winterkampagne), die zweite anfangs Juli (Sommerkampagne) statt. Während der Winterkampagne wurde das Rolltor nur geöffnet, um Autos ein- und auszufahren. Während der Sommerkampagne war das Rolltor tagsüber offen und wurde nur nachts über geschlossen. Als Messgeräte waren das PTR-ToF-MS und der THC-Analysator im Einsatz. Die Messgeräte wurden im Garagenraum an einem fixen Standort platziert, um die Konzentration von Chemikalien in der Luft während den alltäglichen Arbeiten kontinuierlich zu messen.

Während beider Messkampagnen führte die Garage auf unsere Anfrage hin Sprayarbeiten mit dem Farbspray durch, welchen wir zuvor in unseren Farbsprayexperimenten untersucht haben. Während der Winterkampagne führte die SUVA am Tag der Farbspraymessung gleichzeitig Expositionsmessungen gemäss ihrer Standardarbeitsanweisung durch. Bei diesen Messungen wird die Luft mittels einer Pumpe durch ein mit Aktivkohle gefülltes Röhrchen gepumpt, so dass die volatilen Chemikalien im Röhrchen abgeschieden werden und später im Labor aufgearbeitet und mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie analysiert werden können. Die SUVA platzierte die Röhrchen an verschiedenen Stellen in der Halle, wobei eines von der Mechanikerin, welche die Sprüharbeiten durchführte, getragen wurde.

Vergleich mit Expositionsmodellen

Der Einsatz von Expositionsmodellen, wie sie beispielsweise von der ECHA empfohlen werden, ermöglicht die Abschätzung, ob die maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration bei der Verwendung eines Produkts eingehalten wird. Dabei sollen einfache (Tier 1) Modelle für eine konservative Abschätzung der Exposition verwendet werden. Falls diese eine hohe Exposition ergeben, soll mit komplexeren (Tier 2) Modellen eine möglichst exakte Exposition berechnet werden. Als Eingabe benötigen diese Modelle Information zum chemischen Produkt, zur Anwendung des Produkts und zu den Umständen der Anwendung wie Raumgrösse, Ventilation und mögliche Schutzmassnahmen. Wenn ein Produkt mehrere volatile Chemikalien enthält, wird die Exposition für jede dieser Chemikalien einzeln berechnet. Wesentliche Informationen zur Berechnung der Gasphasenkonzentration einer Chemikalie sind ihr Dampfdruck als Reinsubstanz und ihre Aktivität im Produkt. Das Expositionsmodell ART (Tier 2) erlaubt zusätzlich die Eingabe der Aktivitätskoeffizienten der im Produkt enthaltenen Substanzen. Aktivitätskoeffizienten werden bei der Berechnung des Dampfdrucks von Chemikalien verwendet, wenn sich diese nichtideal mischen. Sie können mittels thermodynamischer Modelle wie AIOMFAC (Aerosol Inorganic–Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients <http://www.aiomfac.caltech.edu/>) berechnet werden. Ihre Werte sind abhängig von der Gesamtzusammensetzung der Mischung (welche Chemikalien in welchem Mischungsverhältnis gemischt werden).

Im Rahmen dieses Projektes verglichen wir die gemessene Exposition während des Sprayens mit den Voraussagen folgender drei Expositionsmodelle: ECETOC TRA (v3; Tier 1), Stoffenmanager (v4; Tier 1.5) und ART (v1.5; Tier 2). Zusätzlich sollte abgeklärt werden, ob die Eingabe von Aktivitätskoeffizienten die Abschätzung von Gasphasenexpositionen verbessern kann.

3 Wichtigste Resultate

Kategorisierung der Produkte

Eine Übersicht über die Anzahl Produkte und Chemikalien inklusive einer Auflistung der meistverwendeten Chemikalien aufgeschlüsselt nach Verwendungszweck wurde dem SECO übermittelt.

Exposition in der Garage

Zusammensetzung der in der Garage verwendeten Produkte

- In der Autogarage überwiegen Produkte, welche Kohlenwasserstoffe enthalten. Darunter sind Reinigungsprodukte wie Bremsenreiniger, Motorenöl, sowie Treibstoffe und ihre Abgase. Unter den Kohlenwasserstoffen sind aliphatische von unterschiedlicher Kettenlänge (kurzkettige z. B. als Treibmittel in Sprays, langkettige in Motorenöl) aber auch aromatische, darunter die BTEX Chemikalien (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) aus Abgasen.
- Weitere flüchtige Bestandteile in den Garagenprodukten sind Alkohole, vor allem Ethanol (Scheibenreiniger, Farbspray) und Propanol (Bremsenreiniger, Klimaanlage-reiniger), Aceton (Farbspray, Nitroverdünner) und Ester (z.B. Methylacetat und Butylacetat im Nitroverdünner).
- Der Farbspray, der verschiedene organische Chemikalien als Lösungsmittel und Treibmittel enthält, kommt nur selten zum Einsatz in der Garage.

Anwendungen

- Die Anwendungen können aufgeteilt werden in Spraysen/Versprühen, Aufbringen/Verwischen und Einfüllen/Ausgiessen/Umfüllen.
- Beim Aufbringen/Verwischen ist anschliessendes Lufttrocknen wesentlicher Bestandteil der Anwendung. Die Exposition kann deshalb länger dauern als die Anwendung des Produktes selbst.

Expositionen

- Dank der Online-Messungen konnte der Verlauf der Gasphasenkonzentration in der Garage direkt verfolgt werden. Die meisten Expositionen konnten den Inhaltsstoffen der zu dieser Zeit verwendeten Produkte zugeordnet werden.
- Die häufigsten Expositionen erfolgten durch Abgase, Reinigen der Autoscheiben, Reinigung von Autoteilen und des Garagenbodens mit Bremsenreiniger.

- Die höchsten Expositionen, welche Produkten zugeordnet werden konnten, erfolgten durch den Bremsenreiniger, den Nitroverdünner und den Farbspray.
- Unerwarteterweise führte ebenfalls der Wechsel des Batteriekühlmittels von Elektroautos zu hohen Gasphasenkonzentrationen von Kohlenwasserstoffen, obwohl dieses Produkt keine Kohlenwasserstoffe enthält.
- Einige Male wurden hohe Expositionen gemessen, ohne dass ein Produkt verwendet wurde. Da zu diesen Zeiten das Rolltor offen war, kamen die erhöhten Konzentrationen wahrscheinlich von Quellen ausserhalb der Garage (eventuell von den Bahngleisen) zustande.

Ventilation

- Die Ventilation in der Garagenhalle erfolgt ausschliesslich über das Rolltor. Dieses bleibt im Winter geschlossen und wird nur für das Ein- und Ausfahren der Fahrzeuge geöffnet. Im Sommer ist es während der Öffnungszeit der Garage durchgehend offen.
- Die online-Messungen zeigten, dass die Exposition während den Applikationen bei offenem und geschlossenem Rolltor vergleichbar ist, jedoch verblieben die Dämpfe im Winter viel länger in der Garagenluft als im Sommer.

Hintergrundexposition

- Die Garage weist eine fortlaufende Hintergrundexposition auf, welche aus allen häufig verwendeten Chemikalien besteht, und vor allem bei Nacht festgestellt werden kann.
- Die während der verschiedenen Applikationen emittierten Chemikalien scheinen von den Garagenoberflächen teilweise absorbiert zu werden. Desorption erfolgt, wenn die Gasphasenkonzentration niedrig ist. Die Temperatur in der Garage könnte auch eine Rolle spielen.

Farbspraymessungen

- Der Farbspray wurde zum einen als Einzelanwendung im PSI getestet, wobei der Einlass des Messgerätes ca. 30 cm von der besprayten Platte entfernt war (Nahfeldanordnung), zum andern in der Garage, wo der Einlass einige Meter von der besprühten Fläche entfernt war (Fernfeldanordnung).
- Die online-Messung der Exposition während der Farbsprayanwendung zeigte, dass die Gasphasenkonzentration während des Sprayens stark variierte, mit sehr hohen Peaks, gefolgt von tiefen Konzentrationen. Bei der Nahfeldanordnung, als sich der Einlass direkt in der Spraywolke befand, kam die starke Variabilität durch das gepulste Sprayen zustande, bei der Fernfeldanordnung spielte zusätzlich die Sprayrichtung eine Rolle (hohe Konzentrationen, wenn Richtung Einlass gesprayed wurde).
- Die Exposition nach der Anwendung hing stark von der Raumgrösse und den Lüftungsbedingungen ab. Im Container (26 m³) erreichte die Konzentration bei geschlossener Tür bei einigen Lösungsmitteln sogar höhere Werte als beim Sprayen. Während der Winterkampagne wurde eine Autounterseite in der Garagenhalle besprayed, und anschliessend aus der Garage hinausgefahren, so dass sich die Trocknungsphase nicht beobachten liess. Bei offener Tür fielen die Konzentrationen nach dem Sprayen sowohl im Container als auch in der Garage schnell wieder ab.
- Die gemessenen Farbspraykonzentrationen während der Winterkampagne stimmten innerhalb der Messunsicherheit mit denjenigen der SUVA-Messungen überein.

Verwendung von Online-Messtechniken in der Garage

- Die zwei einwöchigen Garagenkampagnen erlaubten die Abklärung der wesentlichen Expositionen in der Garage. Die hohe Zeitaufösung ermöglichte dabei die Zuordnung der Gasphasenkonzentrationen zu Aktivitäten und die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs. Beides ist mit offline Methoden nicht gleichermassen möglich.
- Dank der kontinuierlichen Messung konnten unerwartete Expositionen, welche sich nicht aus der Zusammensetzung der Produkte und ihrer Anwendung ergeben, entdeckt werden. Diese könnten nun durch weitere Messungen abgeklärt werden.
- Mit dem verwendeten PTR-ToF-MS war jedoch eine vollständige und quantitative Erfassung der Gasphasenzusammensetzung nicht möglich, da viele Chemikalien zu stark fragmentierten um eindeutig bestimmbar zu sein.

- Ein weiteres Problem war, dass eine gleichzeitige Erfassung von tiefen und sehr hohen Gasphasenkonzentration wegen des zu kleinen dynamischen Bereiches der Online-Messgeräte nicht möglich war.

Expositionsmodelle

- Die gemessene Gasphasenkonzentration während des Sprayens wurden mit den Voraussagen gängiger Expositionsmodelle verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Modelle mehrheitlich ihre Aufgabe erfüllten, jedoch noch Verbesserungspotential besteht. So ergab das Tier 1 Modell ECETOC-TRA nicht immer eine konservative Abschätzung der Exposition, während sich das Tier 2 Modell ART als das ungenaueste erwies, obwohl es das Exakteste sein sollte. Der Stoffenmanager zeigte insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Messungen.
- Diese Resultate zeigen die Problematik des von der ECHA empfohlenen Tier-Ansatzes und die Stärke des TREXMO-Programms, welches über eine einheitliche Eingabefläche die Voraussagen verschiedener Expositionsmodelle ermöglicht, darunter auch ECETOC TRA, Stoffenmanager und ART.

Aktivitätskoeffizienten

Zur Abklärung, ob der Einbezug von Aktivitätskoeffizienten die Voraussagen von Expositionsmodellen verbessern kann, dienten die Zusammensetzung der in der Garage verwendeten Produkte, die Vollständigkeit ihrer Offenlegung in den Sicherheitsdatenblättern, sowie ihre Anwendung.

- Diese Abklärung ergab, dass eine exakte Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten für die meisten Produkte und ihre Anwendung nicht möglich ist, weil:
 - o die Zusammensetzung der Produkte in den Sicherheitsdatenblättern nicht mit genügender Genauigkeit offengelegt ist (angegebene Komponenten nur als von/bis-Bereich, Komponenten ohne MAK-Wert fehlen);
 - o vielen Produktkomponenten keine exakte chemische Struktur zugeordnet werden kann, da sie selbst Mischungen sind (z.B. aufgearbeitete Fraktionen aus der Destillation von Rohöl oder Reaktionsgemische);
 - o häufige Inhaltsstoffe der Produkte in den thermodynamischen Modellen nicht parametrisiert sind;
 - o und auch wenn sie parametrisiert sind, können die vom Modell berechneten Werte beträchtliche Fehler aufweisen.
- Auch wenn eine exakte Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten möglich wäre, besteht immer noch das Problem, dass diese keine konstanten Werte aufweisen, wenn Inhaltsstoffe des Produktes verdampfen. Dies ist bei allen Produkten der Fall, die gesprayed/aufgetragen werden und anschliessend abtrocknen (Sprays, Reinigungsmittel). In solchen Fällen müsste die Anwendung modelliert und die Aktivitätskoeffizienten fortlaufend neu berechnet werden, was mit grossem Aufwand verbunden wäre.
- Aktivitätskoeffizienten weisen nur dann konstante Werte auf, wenn Produkte in einem offenen Gefäss vorliegen und teilweise abdampfen, ohne dass sich ihre Zusammensetzung wesentlich ändert.

Empfehlungen

- Die online-Messungen haben sich als nützliches Hilfsmittel zur Abklärung der Expositionssituation in der Autogarage erwiesen, und könnten auch in anderen Arbeitsplätzen und Branchen hilfreich bei Expositionsabklärungen sein. Ihr Einsatz würde eine zielgerichtete Verringerung von Expositionen ermöglichen, darunter auch von unerwarteten, die sonst nicht berücksichtigt werden würden. Gleichzeitig könnte zusätzliche Erfahrung mit online-Messungen gesammelt, und ihr Einsatz optimiert werden.
- Beim jetzigen Stand der Technik kann PTR-ToF-MS die Standardmessungen nicht ersetzen, da viele Chemikalien mit dieser Technik nicht eindeutig bestimmbar sind. Jedoch sollte hier die Weiterentwicklung der Messtechniken beobachtet werden.
- Die Expositionsmodelle haben Potential zur Verbesserung. So wird die Trocknungsphase als Expositionsquelle nicht adäquat berücksichtigt. Online-Messstudien würden hier eine zusätzliche Möglichkeit zu ihrer Validierung bieten. Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten sollte keine Priorität haben, da diese für die meisten Produkte und Anwendungen nicht die erforderliche Genauigkeit aufweisen können.

3.1 Publikationen und Konferenzbeiträge

Konferenzbeiträge präsentiert von Srdjan Sabic

Posterpräsentation an der ISES (International Society of Exposure Science) Konferenz, 30.8.–2.9.2021, virtuell. Titel: «Assessing workers' exposure to complex chemical mixtures».

Posterpräsentation an der ISES (International Society of Exposure Science) Konferenz, 25.–29.9.2022, Lissabon. Titel «Using standard PTR-ToF-MS to assess worker exposure to products used in garages».

Wissenschaftliche Artikel

Sabic, S., Bell, D., Gasic, B., Schmid, K., Peter, T. and Marcolli, C. (2024): Exposure assessment during paint spraying and drying using PTR-ToF-MS, *Front. Public Health*, 11:1327187. doi: 10.3389/fpubh.2023.1327187.

Sabic, S., Bell, D., Peter, T., and Marcolli, C: Online monitoring of workplace exposure in an automotive garage, submitted to *Annals Work Exp. Health*.

Kontakt

ETH Zürich
Dr. Claudia Marcolli
Institut für Atmosphäre und Klima
CHN O 18
Universitätstrasse 16
8092 Zürich, Schweiz

claudia.marcolli@env.ethz.ch

www.iac.ethz.ch

+41 44 633 2769 phone

+41 44 633 1058 fax