

Lösemittel in Frischklebern für Tischtennisschläger

Gesundheitliche Bewertung des BfR vom 15. April 2004

Um die Absprungeigenschaften des Tischtennisballs zu verbessern, wird im Tischtennisport der Belag Gummi des Schlägers immer wieder neu auf das Schlägerblatt geklebt. Dies geschieht vor jedem Training und Wettkampf, mehrfach auch während des Wettkampfes. Beim Bekleben bildet sich unter dem Gummibelag ein Gaspolster, das dem Ball eine größere Geschwindigkeit und einen besseren „Spin“ verleiht.

Die zugelassenen Kleber sind in einer Liste des Internationalen Tischtennisverbandes aufgeführt. Weil sie zum Teil große Mengen flüchtiger organischer Lösemittel enthalten, soll nur in extra dafür ausgewiesenen Räumen oder im Freien geklebt werden.

Das BfR hat am Beispiel des flüchtigen Lösemittels „Cyclohexan“ eine Risikobewertung durchgeführt und kommt zu dem Ergebnis, dass die Raumluftkonzentration, insbesondere in kleinen Räumen, einen Grad erreichen kann, bei dem gesundheitliche Auswirkungen auf die Kinder und Jugendlichen nicht ausgeschlossen werden können.

Das Institut empfiehlt, die Raumluftkonzentrationen an Lösemitteln, zum Beispiel durch die Ausstattung mit Abzugshauben, zu senken und möglichst im Freien zu kleben. Für Kinder sollte ein Klebeverbot erwogen werden.

Über das Ergebnis der gesundheitlichen Bewertung hat das BfR die Tischtennis-Verbände informiert. Der internationale Tischtennisverband und der deutsche Tischtennisbund haben zwischenzeitlich mitgeteilt, dass das sogenannte Frischkleben in geschlossenen Räumen ab September 2006 verboten wird. Ab September 2007 dürfen darüber hinaus keine gesundheitsschädlichen Substanzen mehr beim Kleben von Schlägerbelägen verwendet werden. Der deutsche Tischtennisbund will das Klebeverbot in geschlossenen Räumen schon früher umsetzen.

Gegenstand der Bewertung

Anlass für diese Bewertung ist die Frage an das BfR nach der gesundheitlichen Gefährdung von Kindern und Jugendlichen durch die inhalative Belastung mit Lösemitteldämpfen aus Tischtennisklebern.

Vom Internationalen Tischtennisverband (ITTF) wird eine Liste der zugelassenen TT-Kleber herausgegeben, die auch für den deutschen Tischtennisbund (DTTB) bindend ist. Verbandsintern verboten sind laut ITTF Equipment Committee Frischkleber mit chlorierten Kohlenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, d.h. Benzol und seinen Derivaten als Lösemittel. Darüber hinaus gibt es nach mündlicher Auskunft des DTTB Richtlinien für das Frischkleben. Danach muss ein Extraraum zur Verfügung stehen und auch als Kleberaum gekennzeichnet sein. Wenn kein Raum zur Verfügung steht, ist im Freien zu kleben.

Von verschiedenen Firmen werden für das Frischkleben Kleber angeboten, die einen hohen Anteil flüchtiger organischer Lösemittel enthalten. Beim Aufkleben des Belaggummis verdampft ein Teil des Lösemittels. Es wird vermutet, dass in den sogenannten „Kleberäumen“ bei Anwesenheit mehrerer klebender Personen hohe, gesundheitlich bedenkliche Lösemittelkonzentrationen auftreten können.

Zur Beurteilung der Kleber liegen dem BfR Rezeptur-Informationen von drei Vertreibern vor. Danach werden folgende Lösemittel verwendet:

Cyclohexan, Heptan und Isomere, n-Butylacetat, Ethylacetat sowie Kohlenwasserstoffe wie Spezialbenzine, Naphtha (Petroleum) hydro-treated light und Hydrocarbon solvent (aliphatic), die nicht näher durch Angabe der entsprechenden CAS-Nr. spezifiziert wurden.

Sicherheitsdatenblätter einer Firma, in denen auf mögliche Gefahren durch diese Substanzen und arbeitshygienische Maßnahmen hingewiesen wird, enthalten unter anderem folgende Hinweise: ".....für ausreichende Entlüftung ist zu sorgen, damit Staub- bzw. Dampfkonzentrationen so gering wie möglich gehalten werden" und "..... darf nicht in die Hände von Kindern gelangen" (Kennzeichnung S 02).

Das BfR hat seine Risikobewertung beispielhaft an dem Lösemittel Cyclohexan vorgenommen. Diese Substanz ist chemisch eindeutig definiert, kommt in Klebern in hohen Konzentrationen vor, und es sind für eine Risikocharakterisierung ausreichende toxikologische Daten vorhanden. Für n-Butylacetat und n-Heptan wird eine kurze vergleichende Betrachtung vorgenommen (s. Anhang).

Ergebnis

Werden Tischtenniskleber mit dem leicht flüchtigen Lösemittel „Cyclohexan“ zum Aufkleben von Belag gummi auf die Schlägerblätter verwendet, kann es in kleinen Räumen zu gesundheitlich bedenklichen Luftkonzentrationen kommen. Die dann erreichten Werte weisen keinen ausreichenden Sicherheitsabstand zum aktuellen „no observed adverse effect level“ (NOAEL) für neurotoxische Effekte auf. Dieser NOAEL charakterisiert die Schadstoffmenge, nach deren Einatmung gerade noch keine nervenschädigenden Wirkungen beobachtet werden.

Damit ist ein gesundheitliches Risiko nicht auszuschließen. Das Bundesinstitut für Risikobewertung empfiehlt deshalb Maßnahmen zur Expositionsbegrenzung und damit zur Verminderung eines gesundheitlichen Risikos.

Begründung

Risikobewertung

Agens

Cyclohexan (CAS: 110-82-7)

Chemisch-physikalische Charakteristika:

rel. Molmasse: 84

Dichte: 0,78 g/cm³

Wasserlöslichkeit: 50 mg/l

Dampfdruck bei 20° C: 10,4 kPa

log pow: 3,09

Siedepunkt: 80,7 °C

Gefährdungspotential

Cyclohexan besitzt eine geringe akute und chronische Toxizität (ausgenommen ist die akute Neurotoxizität).

Nach Inhalation wurden als häufigste toxische Endpunkte neurotoxische Effekte mit entsprechenden Symptomen (z.B. Schläfrigkeit und Benommenheit), aber vor allem „neuro-behavioural effects“ (1) beobachtet.

Akute Toxizität

Die LD 50 beträgt für Ratten 6200-30000 mg/kg KG, für Mäuse 1300 mg/kg KG (1). Für neurotoxische Effekte mit entsprechenden Symptomen nach akuter Exposition wurde für Tiere ein NOAEL von 400 ppm festgelegt (2). Für Menschen kann für neurotoxische Effekte ein NOAEL von 250 ppm angenommen werden, basierend auf experimentellen Daten (2).

Chronische Toxizität

Inhalative Exposition mit Cyclohexan-Konzentrationen bis zu 7 000 ppm bei Ratten und Mäusen über 90 Tage führten zu neurotoxischen Effekten mit einem NOAEL von 500 ppm und zu einer Zunahme des Lebergewichtes mit einem NOAEL von 2 000 ppm (2).

Wirkung auf Haut und Schleimhäute

Cyclohexan hat nur leicht reizende Wirkung auf Haut und Schleimhäute.

Genotoxizität

Cyclohexan ist in vitro nicht genotoxisch. In allen gut evaluierten Testsystemen zeigte es keine Effekte, die auf Genotoxizität hinweisen.

Kanzerogenität

Es liegt kein valider Kanzerogenitätstest mit Cyclohexan vor. Aus Screening-Tests ergeben sich vage Hinweise auf eine schwache tumorpromovierende Wirkung.

Reproduktionstoxizität/Fertilitätsminderung

Aus einer 2-Generationen-Studie an Ratten ergeben sich keine Hinweise auf mögliche Beeinträchtigungen der Fertilität.

Einstufung und Kennzeichnung

Gemäß den EU-Einstufungskriterien ist Cyclohexan wie folgt eingestuft:

<i>Gefahrensymbole:</i>	F	leicht entzündlich
	Xn	gesundheitsschädlich
	N	umweltgefährlich

R-Sätze: 11-38-50/53-65-67

S-Sätze: (2)-9-16-33-60-61-62

(Die Einstufung mit Xn und dem R65-Satz „kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen“ resultiert aus der kinematischen Viskosität von $1,259 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Oberflächenspannung von 25,3 mN/m bei 20 °C)

Grenzwert in der Luft am Arbeitsplatz („Luftgrenzwert“) nach TRGS 900:

MAK: 200 ml/m³ (ppm) (entspricht 700 mg/m³)

Es ist ein Überschreitungsfaktor von 4 für Kurzzeitwerte zulässig (maximal 4mal für 15 min pro Schicht).

Exposition

Beschreibung der Anwendungs-/Expositionsszenarien

Es wird Klebstoff auf beide Flächen des TT-Schlägers und auf die zwei Schaumgummiflächen aufgetragen. Die durch Wägen ermittelte Klebermenge beträgt 12 g. Bezogen auf den

Anteil von 95% ergibt sich daraus eine Menge an Lösemittel von 11,4 g. Diese Menge kann aufgrund der unterschiedlichen Viskosität der Kleber und der wechselnden Schichtdicke schwanken.

Die Exposition gegenüber den Lösemitteln erfolgt in den Kleberäumen und in der Sporthalle.

1. Kleberaum (KR)

Das Kleben erfolgt in einem sogenannten Kleberaum, der unter ungünstigsten Bedingungen eine Größe von 30 m³ aufweisen kann. Dies wurde aufgrund von Besuchen von Sporthallen festgestellt. Der Klebevorgang dauert 5 min, so dass auch die Aufenthaltsdauer im Raum mit 5 min angenommen werden kann. Die Zahl der gleichzeitig im Raum klebenden Personen wird im ungünstigsten Fall mit 4 angenommen, im Abstand von 30 min kommen jeweils 2 Personen hinzu, die kleben.

In einem alternativ gerechneten Szenario beginnen 2 Personen gleichzeitig mit dem Kleben. Nach jeweils 30 min kommen 2 weitere Personen zum Kleben hinzu. Diese Annahmen wurden nach Rücksprachen mit Tischtennisrainern und dem TT-Verband getroffen.

Für die Schätzung der Raumlufkonzentration wurde angenommen, dass 50 % des Lösemittels (= 5,7 g pro Schläger) im Kleberaum verdampfen.

2. Sporthalle (SH)

Für die Sporthalle wurde eine Größe von 2250 m³ und eine Aufenthaltsdauer der spielenden Personen in der Halle von 180 min angenommen.

Die Annahme geht ferner davon aus, dass in der Halle gleichzeitig 6 Personen spielen. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass die restlichen 50 % des Lösemittels (= 5,7 g pro Schläger) in der Sporthalle verdampfen.

Expositionsschätzung

Deterministische Schätzung (Punktschätzer)

Die Schätzung der Exposition erfolgte mit Hilfe eines Consumer Exposure Modells, das Eingang in das Computerprogramm „CONSEXPO“ (9) gefunden hat und vom holländischen Rijksinstituut voor de Volksgezondheit en Milieuhygiene (RIVM) entwickelt wurde. Es handelt sich hierbei um ein Modell mit Punktschätzung. Aus den vom Programm angebotenen Kontakt- und Expositionsszenarien wurde das Kontakt-Szenario: „user defined“ und für die inhalative Aufnahmeroute das Expositionsszenario: „source and ventilation“ ausgewählt.

Unter Berücksichtigung des gewählten Kontakt- und Expositionsszenarios wurden für Kleberaum und Sporthalle folgende unterschiedliche Expositionsfaktoren festgelegt und in die Modellrechnungen eingesetzt (7).

1. Kleberaum:

Kontaktdaten

- Häufigkeit der Anwendung: 1 mal pro Tag
- Dauer der Anwendung: 5 min
- Dauer des Aufenthalts : 5 min

Expositionsdaten

- Raumvolumen: 30 m³
- Verdampfungsrate des Lösemittels (in CONSEXPO als generation rate bezeichnet) ist die Menge Lösemittel, die pro min verdampft; bei 5 min ergeben sich pro verwendetem Schläger 1140 mg/min.
- Ventilationsrate (oder Luftwechselrate): 1, entspricht 30 m³/h
Hierbei wird davon ausgegangen, dass die gesamte Luft pro Stunde einmal ausgetauscht wird. Die Luftwechselrate ist mit 1 h⁻¹ relativ hoch angesetzt, um den Empfehlungen der Hersteller und des TT-Verbandes Rechnung zu tragen, wonach für ausreichende Belüftung gesorgt werden muss.

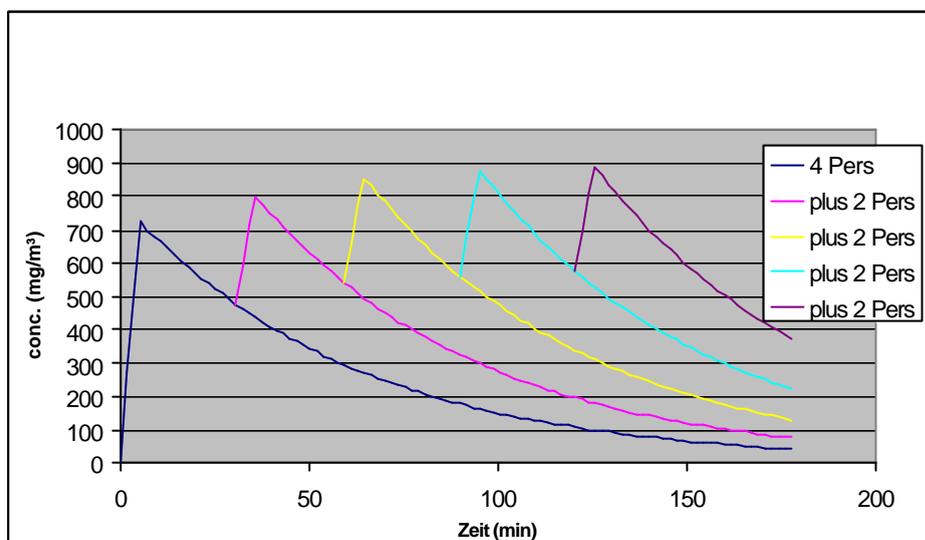


Abb. 1: Lösemittel-Raumluftkonzentrationen im Kleberaum. Vier Spieler beginnen, zwei weitere Spieler kleben im Abstand von 30 Minuten.

Üblicherweise wird mit einer Luftwechselrate von 0,2 bzw. 0,5 h⁻¹ gerechnet. Die Raumluftkonzentrationen, die unter Verwendung der oben angegebenen Expositionsfaktoren erreicht werden können, verdeutlicht Abb. 1.

In diesem Beispiel ist die erste Konzentrations-Zeit-Kurve durch vier gleichzeitig klebende Personen verursacht. Die Annahme begründet sich darauf, dass in einer kleinen Sporthalle mindestens zwei Paare gleichzeitig spielen. Anschließend folgen jeweils weitere Spielerpaare, die ebenfalls im Abstand von 30 Minuten kleben, was zu den jeweils folgenden Kurven führt. Dabei können Raumluftkonzentrationen von ca. 700 bis zu 900 mg/m³ erreicht werden.

Die zweite Variante, bei der 2 Personen gleichzeitig mit dem Kleben beginnen und nach jeweils 30 min 2 weitere Personen zum Kleben kommen, führt zu anfänglichen Konzentrationen, die nur halb so hoch sind wie im vorherigen Szenario. Durch Addition der durch die Folgespieler erzeugten Raumluftkonzentrationen kommt es allerdings zu einer erheblichen Kumulation. Auch hier können Lösemittelkonzentrationen von bis zu ca. 800 mg/m³ erreicht werden, wie Abb. 2 zeigt.

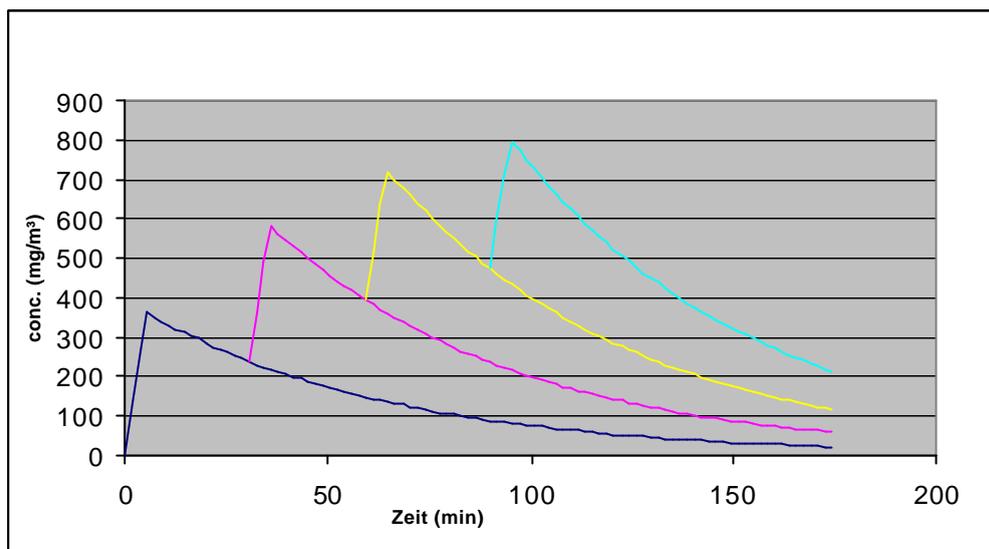


Abb. 2: Lösemittel-Raumluftkonzentrationen im Kleberaum. Zwei Spieler beginnen, nach jeweils 30 Minuten kleben zwei weitere Spieler.

2. Sporthalle:

Kontaktdaten

- Häufigkeit: 1-mal pro Tag
- Dauer des Aufenthalts: 180 min

Expositionsdaten

- Raumvolumen: 2250 m³ (Recherche über Sporthallengröße und Angabe eines Trainers)
- Verdampfungsrate des Lösemittels (in CONSEXPO als generation rate bezeichnet) ist die Menge Lösemittel, die pro min verdunstet; bei 180 min sind das pro verwendete Schläger 31,7 mg/min.
- Ventilationsrate (Luftwechselrate): 1 h⁻¹, entspricht 2250 m³/h (Annahme); es wird davon ausgegangen, dass die gesamte Luft pro Stunde einmal ausgetauscht wird. Die Luftwechselrate ist auch hier mit 1 relativ hoch angesetzt. In diesem Szenario wird die Ventilation innerhalb der Sporthalle (ohne Austausch nach außen) nicht berücksichtigt.

In der Sporthalle werden unter den angenommenen Bedingungen Konzentrationen von ca. 5 mg/m³ erreicht, wie Abb. 3 verdeutlicht. Die mittlere Konzentration liegt bei ca. 3,5 mg/m³ (Ergebnis der Berechnung mit CONSEXPO).

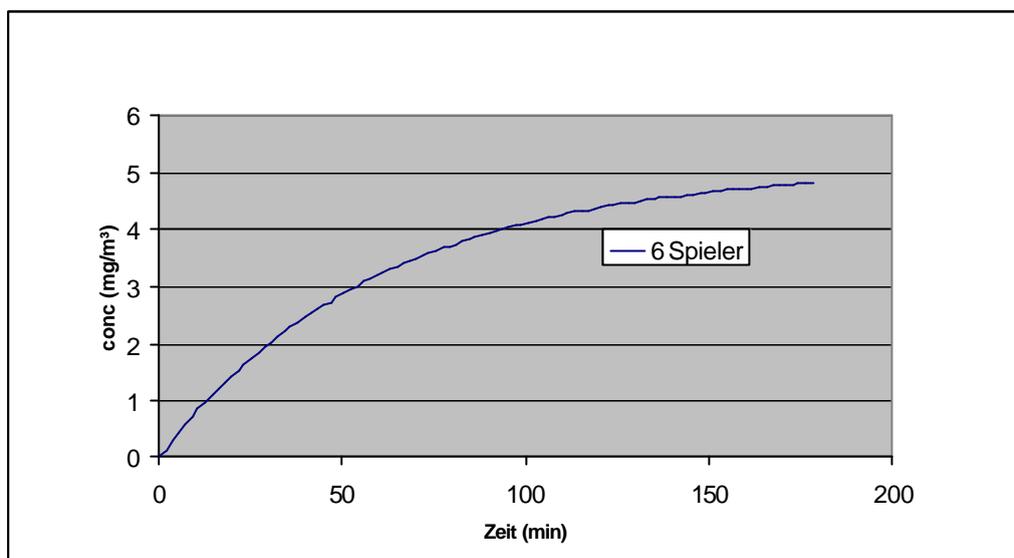


Abb.3: Lösemittel-Raumluftkonzentration in der Sporthalle; 6 Spieler trainieren 3 Stunden

Verteilungsbasierte Schätzung der Exposition (Berücksichtigung möglicher Unsicherheiten und Variabilitäten der für die Schätzung verwendeten Parameter)

Die Exposition unterliegt generell einer Schwankung, die in der Variabilität der Expositionsfaktoren und der Unsicherheit der angenommenen Daten zur Expositionsabschätzung begründet ist. Sporthallengrößen schwanken zwischen 2.250 und 10.000 m³, entsprechend unterschiedlich fallen die Größen der Nebenräume aus, in denen geklebt wird, und auch die Zahl der gleichzeitig agierenden Spieler. Die Berücksichtigung dieser Vielfalt ist bei der Schätzung der Exposition mit dem oben angewandten Modell durch Punktschätzer nur ansatzweise möglich.

Aus diesem Grunde wird die Expositionsschätzung durch eine probabilistische Schätzung ergänzt. Durch Annahme von einfachen Verteilungen als Modellvariablen kann in einer solchen Schätzung die Variabilität und Unsicherheit berücksichtigt werden.

Für das probabilistische Vorgehen wurde das Modell von Zeh & Kolhammer (8) zur Schätzung der Exposition mit flüchtigen Stoffen verwendet, das dem im CONSEXPO verwendeten Modell¹ entspricht. Ein Modellvergleich zeigte, dass beide Methoden identische Schätzwerte liefern, wenn im Zeh/Kolhammer-Modell (8) eine hohe Emissionsrate angenommen wird, was für das gewählte Szenario auch zutrifft. Die Berechnung der Expositionshöhe erfolgte mit Hilfe des Computerprogrammes "Analytica"².

Der Rechengang erfolgt mit Hilfe der sog. Monte-Carlo Simulation. Dabei werden von den innerhalb der jeweiligen Verteilungsgrenzen liegenden Werten zufällig Zahlen ausgewählt und im Modell verrechnet. Dieser Vorgang wird 10.000 mal wiederholt, so dass eine ausreichend große Zahl von Berechnungen vorliegt, bei denen jede denkbare Zahl innerhalb der Verteilung einbezogen werden kann.

¹ Eine detaillierte Nachmodellierung des CONSEXPO Modells ist wegen der unzureichenden Beschreibung nicht möglich

² Lumina Decision Systems, Los Gatos, CA (USA)

Für die Modellvariablen wurden folgende Annahmen getroffen:

Variable	Werte	Art der Verteilung
Fläche der TT-Schläger	min: 0,08, max. 0,12, höchstwahrscheinlich 0,1 m ²	triangular.
Gehalt Lösemittel	min 85 %, max. 95%	uniform
Lösemitteldichte	0,8 g/cm ³	Punktschätzer
Spielerzahl	min: 1, max. 8, höchstwahrscheinlich 4	triangular
Schichtdicke	min: 0,1, max. 0,4, höchstwahrscheinlich 0,25 mm	triangular
Anteil verdampften Lösemittels	min: 0,4, max. 0,8, höchstwahrscheinlich 0,5	triangular
Luftwechselrate	min: 0,2, max. 5, höchstwahrscheinlich 1 h ⁻¹	triangular
Emissionsratenkonstante	0,1	Punktschätzer
Raumvolumen Kleberaum	min: 30, max. 120, höchstwahrscheinlich 70 m ³	triangular

Tabelle 1: Variablen für die probabilistische Schätzung der Lösemittelkonzentrationen in der Raumluft bei Verwendung von Frischklebern für Tischtennisschläger

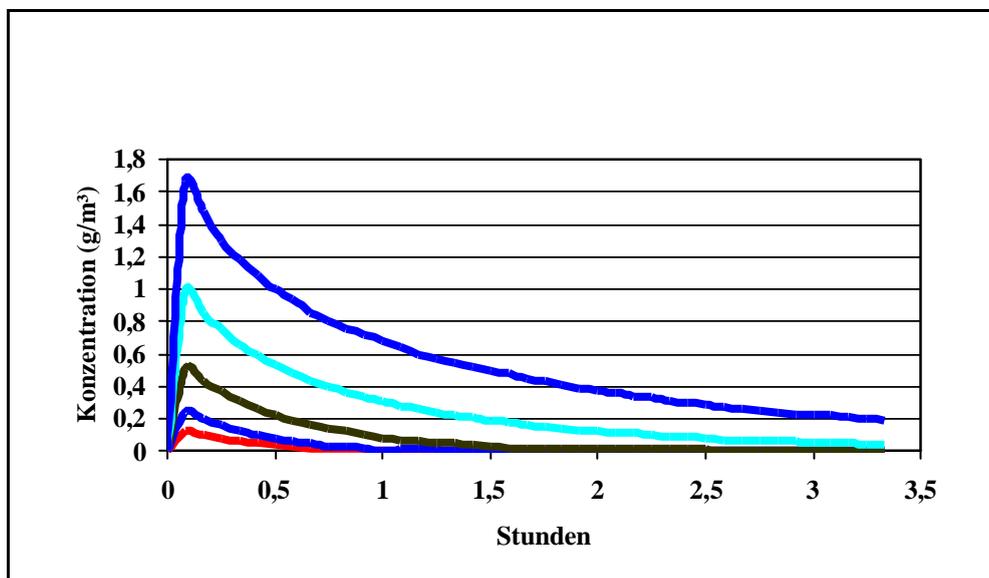


Abb. 4: Verteilungsbasiert ermittelte Lösemittel-Raumluftkonzentration im Kleberaum

In Abbildung 4 ist das Ergebnis der Schätzung der Raumluftkonzentration dargestellt. Von der obersten bis zur untersten Kurve sind die 99., 90., 50., 10., und 1. Perzentile dargestellt. Das 99. Perzentil der Konzentration liegt bei dieser Schätzung etwa doppelt so hoch, das 90. Perzentil im gleichen Bereich wie die durch Punktschätzung ermittelten Werte für die Raumluftkonzentration. Da die im Modell verwendeten Eingangsvariablen selbst Schätzwerte darstellen, zeigt dieses Ergebnis eher die Unsicherheit der Schätzung und weist gleichzeitig darauf hin, dass sich die Konzentrationen unter exzessiven Bedingungen stark unterscheiden.

den können. Allerdings muss auch berücksichtigt werden, dass das Verrechnen mehrerer extremer Werte, z.B. einer hohen Spielerzahl in einem kleinen Raum, zu Verzerrungen des Ergebnisses führen kann. Aus diesem Grund stellt das 90. Perzentil einen für eine Risikobewertung realistischen Wert dar. Das Ergebnis stimmt auch gut mit der durch Punktschätzung ermittelten Expositionshöhe überein und kann damit auch quantitativ eingeordnet werden. Die Ergebnisse lassen aber auch erkennen, dass sehr wohl deutlich geringere Raumluftkonzentrationen bei geringerer Spielerzahl in ausreichend großen und gut gelüfteten Räumen möglich sind.

Für die Exposition in der Sporthalle wurde eine mittlere Konzentration des 99. Perzentils für die Dauer von 180 Minuten ermittelt. Hierzu wurde die Fläche unter der Konzentrationskurve ermittelt. Die mittlere Konzentration betrug dabei 6,1 mg/m³ für das 99. und 2,7 mg/m³ für das 90. Perzentil.

Ergebnisse der Expositionsabschätzung

Tabelle 2: Raumluftkonzentrationen bei Punkt- und verteilungsbasierter Schätzung

	Raumluftkonzentrationen	
	Punktschätzer	Verteilungsschätzer
Kleberaum	700 - 900 mg/m ³	1.600 mg/m ³ (99. Perz., 5 min)
		1.000 mg/m ³ (90. Perz., 5 min)
Sporthalle	5 mg/m ³ (maximale Konz.)	6,1 mg/m ³ (99. Perz., 180 min)
		2,7 mg/m ³ (90. Perz., 180 min)
	3,5 mg/m ³ (mittlere Konz.)	

Die Punktschätzung für die Lösemittelkonzentration im Kleberaum zeigt, dass das aufeinander folgende Kleben sogar zu einer Zunahme der Raumluftkonzentration führen kann (siehe Abb. 1 und 2); die verteilungsbasierte Schätzung verdeutlicht die enorme Variabilität des möglichen Konzentrationsbereiches, wobei gleichzeitig der konservative Ansatz des Punktschätzers bestätigt wird.

Für die nachfolgende Risikocharakterisierung wurde für den Kleberaum eine Expositionskonzentration von 900 mg/m³ verwendet.

Risikocharakterisierung

Zur Risikocharakterisierung wird das „Margin of Safety“-Konzept angewendet. Der "Margin of Safety" (MOS) (auch "Margin of Exposure", MOE) (5) ist das Ergebnis der Gegenüberstellung von NOAEL und der ermittelten Expositionshöhe. Man kann den Wert auch als Quotienten (NOAEL/EXPO) ausdrücken. Je größer dieser ist, desto geringer ist das Risiko eines gesundheitlichen Schadens. Der NOAEL sollte mindestens 100fach höher als der Expositionswert sein, in Anlehnung an andere toxikologische Konzepte zur Grenzwertermittlung.

Versuche mit Freiwilligen zur Neurotoxizität durch Inhalation führten zur Festlegung eines NOAEL von 875 mg/m³ (250 ppm), bezogen auf eine 4-stündige Exposition (2). Da nur sehr selten für alle erforderlichen Expositionszeiträume akute Toxizitätsdaten existieren, ist es erforderlich, eine Extrapolation des NOAEL auf die hier zutreffende Expositionszeit – hier 5 min im Kleberaum bzw. 180 min in der Sporthalle - vorzunehmen.

Von den in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten (3) - zwei werden hier zum Vergleich verwendet -, erhält man

- nach der „Haber’schen Regel“

Konzentration x Zeit = K

(NOAEL = 875 mg/m³) x (240 min) = (210.000)

Der auf diese Weise extrapolierte NOAEL (875 mg/m³ = 250 ppm, Expositionszeitraum 4h) ergibt für die Zeiträume 5 min bzw. 3 h folgende Werte:

Expositionszeitraum 5 min (<u>Kleberaum</u>)	12 000 ppm (=42 000 mg/m ³)
Expositionszeitraum 3 h (<u>Sporthalle</u>)	333 ppm (= 1167 mg/m ³)

- nach dem „Konzept nach ten Berge“ (4)

(Konzentration)ⁿ x Zeit = K

(für n wurde 3 verwendet, gilt als "default"-Vorgabe für die Extrapolation von längeren auf kürzere Zeitperioden) (4)

ergeben sich folgende Werte für den NOAEL

Expositionszeitraum 5 min (<u>Kleberaum</u>)	910 ppm (3185 mg/ m ³)
Expositionszeitraum 3 h (<u>Sporthalle</u>)	275 ppm (963 mg/ m ³)

Vergleich "extrapolierter NOAEL ÷ EXPO":

1. Kleberaum

Bildet man den NOAEL/Expositions-Quotienten, so ergeben sich MOS-Werte von

- 42 000 mg/m³: 900 mg/m³ = 46,6 bzw.
- 3185 mg/ m³: 900 mg/m³ = 3,5.

Beide MOS-Werte liegen unter 100 und werden als Indiz für die Notwendigkeit einer genaueren Evaluation interpretiert.

2. Sporthalle

Bildet man den NOAEL/Expositions-Quotienten, so ergeben sich MOS-Werte von

- 1167 mg/m³ ÷ 5 mg/m³ = 233 bzw.
- 963 mg/ m³ ÷ 5 mg/m³ = 192.

Beide MOS-Werte liegen über 100 und stellen damit einen ausreichenden Sicherheitsabstand für den Aufenthalt in der Sporthalle dar.

Diskussion und Maßnahmenvorschläge

Die Ergebnisse der Expositionsschätzung - punkt- und verteilungsbasiert - und die unter Verwendung des im Risk Assessment Report "Cyclohexan" angegebenen NOAEL für neurotoxische Effekte durchgeführte Risikocharakterisierung sprechen für die Notwendigkeit, die Exposition und damit das sich daraus ableitende Risiko in bestimmten Fällen zu reduzieren.

Die verteilungsbasierte Schätzung zeigt aber auch, dass unter günstigen Bedingungen (größere Räume, geringe Personenzahl, gute Belüftung) durchaus Raumluftkonzentrationen und

damit Expositionshöhen erreicht werden können, die gesundheitlich als nicht bedenklich anzusehen sind, was im Einzelfall durch entsprechende Messungen zu belegen wäre.

Vom BfR wird vorgeschlagen,

- die Kleberäume mit Abzügen auszustatten (z.B. Küchenabzugshauben) oder, sofern die Witterung dies zulässt,
- den Klebevorgang im Freien vorzunehmen (was ja bereits als Alternative geläufig ist und auch empfohlen wird).

- Für Kinder sollte ein Klebeverbot erwogen werden.
Wahrscheinlich kann nur so den bereits vorhandenen Hinweisen der Vertrieber und den Vorschriften auf den Sicherheitsdatenblättern „..... darf nicht in die Hände von Kindern gelangen....“ entsprochen werden.

Das BfR hat den Internationalen Tischtennisverband und den Deutschen Tischtennisbund über die Ergebnisse der Expositionsschätzungen und die vorgeschlagenen Maßnahmen zur Expositions- und Risikominderung informiert.

Referenzen:

1. CHEMIS-Datenbank, BfR, Stand: 2003
2. European Commission, European Chemicals Bureau: Risk Assessment Report „Cyclohexane“ (2004) Vol. 41
3. Rusch, G M, Garret R, Tobin P et al. (2000) The development of acute exposure guideline levels for hazardous substances. Process Safety Progress 19; 1-5
4. Ten Berge WF, Zwart A, Appelmann LM (1986) Concentration-time mortality response relationship of irritant and systematically acting vapours and gases. J Hazard Mater 13; 301-309
5. Lichtensteiger Walter, NDR Risiko und Sicherheit, Zürich 24.09-26.09.2003
6. Standards zur Expositionsabschätzung (1995) Bericht des Ausschusses für Umwelthygiene. Hrsg.: Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Hamburg S. 56
7. Heinemeyer G (2003) Exposition des Verbrauchers - Grundlegende Überlegungen für die Expositionsabschätzung im regulativen Bereich. Bundesgesundheitsblatt 46; 397 - 404
8. Zeh H, Kohlhammer K, Krell M (1994) VOC-emission from latex paints and plasters during application. Surface Coatings International 4; 142-152
9. van Veen MP (2001) CONSEXPO 3.0. Consumer exposure and uptake models. RIVM report 612810011

Anhang

Für die vergleichende Betrachtung von Cyclohexan mit n-Butylacetat und n-Heptan, die ebenfalls als Lösemittel in Klebern Verwendung finden, wurden die gleichen Expositionsszenarien gewählt. Aufgrund ähnlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften und einer vorherigen Modellschätzung sind keine Unterschiede in den sich einstellenden Raumluftkonzentrationen zu erwarten.

Als Anhaltspunkte dienen die in der folgenden Tabelle 4 zusammengefassten wichtigsten toxikologischen Kennzahlen für o.g. Stoffe sowie für Cyclohexan. Für beide Stoffe liegen keine Abschätzungen eines NOAEL vor, ein Vergleich der verfügbaren Daten zeigt aber, dass n-Butylacetat eher etwas toxischer, (gleiche bis halbe Dosis), n-Heptan eher etwas

weniger toxisch ist (etwa 3 - 4 fach höhere Dosis) als Cyclohexan. Insgesamt sind die Unterschiede aber gering, so dass eine Differenzierung nicht vorgenommen werden sollte.

Tabelle 3: Zusammenstellung toxikologischer Kennzahlen von Cyclohexan, n-Butylacetat, und n-Heptan.

	CAS-Nr.	MAK Wert	LC 50	TCLo/LCLo	NOEL	NOAEL
Cyclohexan	110-82-7	700 mg/m ³ (200ppm)	13900 mg/m ³ 4 h Ratte	keine Angaben	500 mg/m ³ (Ratten) für neurotox. Effekt	875 mg/m ³ = 250 ppm (Mensch)
n-Butylacetat	123-86-4	480 mg/m ³ (100 ppm)	9680 mg/m ³ 4h (Ratte)	LC Lo: 200 ppm (Mensch)	500 ppm (Ratten) für neurotox. Effekt	keine Angaben
n-Heptan	142-82-5	2100 mg/m ³ (500 ppm) (gilt für alle Heptan - Isomeren)	58000 mg/m ³ 4h (Ratte)	TC Lo: 1000 - 5000 ppm (Mensch)	keine Angaben	keine Angaben