

Informationsmaterial Druckfarben

Positionspapier: TOLUOL - Fakten und Daten

11. Auflage, Stand: Oktober 2022

Vorwort

Die folgende Zusammenstellung soll dazu dienen, einerseits die bekannten Daten über Toluol leicht aufzufinden und andererseits Argumente für eine Diskussion mit Mitarbeitern, dem Betriebsrat oder anderen zu finden, die durch sachlich unrichtige Pressemitteilungen verunsichert sein könnten.

1. Chemie

Summenformel: C₇H₈

Strukturformel:

Name: Toluol, engl. Toluene

Synonym: Methylbenzol

CAS-Nummer: 108-88-3

EG-Index Nummer: 601-021-00-3

EG-Nummer: 203-625-9

Toluol gehört zu den aromatischen (einkernigen) Kohlenwasserstoffen. Wegen seiner Verwandtschaft zu Benzol wird es leider oft, aber fälschlich in einen Topf mit diesem geworfen.

Benzol ist krebserzeugend, Toluol eindeutig nicht (s.u.). Ein anderes Beispiel dafür, dass chemisch sehr ähnliche Verbindungen oft völlig andere Eigenschaften haben, ist der Unterschied von Methanol und Ethanol. Ethanol hat eine Methylengruppe mehr als Methanol und wird als Genussmittel geschätzt. Methanol ist dagegen als giftig eingestuft und muss mit dem Totenkopf gekennzeichnet werden.

2. Verwendung

Toluol wird in Form von Reintoluol nach DIN 16513 als Lösemittel in der Lack- und Druckfarbenindustrie - vor allem im Illustrationstiefdruck - eingesetzt. Es ist Bestandteil von Vergasertreibstoff und dient als Ausgangsstoff für viele chemische Synthesen.

3. Physikalische Daten

Summenformel:	C ₇ H ₈
Molmasse:	92,14 g/mol
CAS-Nr.:	108-88-3

EINECS-Nr.:	203-625-9
Siedepunkt:	110,8 °C
Erstarrungspunkt:	- 95 °C
Dichte:	0,867 g/cm³ bei 20 °C
Brechungsindex:	$n_D^{20} = 1,4969$
Verdunstungszahl (Diethylether = 1):	6,1
Dampfdruck:	28 mbar/20 °C
Flammpunkt:	6 °C
Zündtemperatur:	535 °C
Untere Explosionsgrenze (UEG):	1,1 Vol% = 42 g/m³ Luft
Obere Explosionsgrenze (OEG):	$7.8 \text{ Vol\%} = 300 \text{ g/m}^3 \text{ Luft}$
dyn. Viskosität:	0,58 mPa*s
Dielektrizitätskonstante:	2,4
Spezifische Wärme:	1,7 J/g
Verdunstungswärme:	363 J/g
Wasseraufnahme:	0,05 % bei 20 °C (500 ppm)
Löslichkeit in Wasser:	0,05 % bei 20 °C (500 ppm)
Geruchsschwelle:	0,6 - 153 mg/m³
elektr. Leitfähigkeit:	8 pS/m bei 20 °C

4. Biologischer Abbau

Im menschlichen und tierischen Organismus wird Toluol über Benzoesäure zur Hippursäure abgebaut.

Hippursäure ist ein normales Stoffwechselendprodukt des Menschen und wird täglich auch ohne Toluolexposition in einer Menge zwischen 1 und 2,5 g ausgeschieden.¹⁾

Dagegen ist der biologische Abbau des Benzols sehr erschwert und verläuft über toxische Zwischenprodukte.

In Kläranlagen oder Biofilteranlagen wird Toluol über Benzoesäure, Bernsteinsäure, Essigsäure zu CO₂ und Wasser vollständig abgebaut.

Auch in der Luft wird Toluol schadstofffrei abgebaut. Die Halbwertzeit beträgt dabei 1,5 Tage. In keinem Fall ist eine Kumulierung zu beobachten.

Aufgrund dieser Befunde wurde Toluol auch vom zuständigen EU-Gremium nicht als umweltgefährdend eingestuft.²⁾

5. Luftreinhaltung

<u>Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Verwendung organischer Lösemittel in bestimmten Anlagen – 31. BlmSchV³⁾</u>
Toluol ist ein flüchtiges organisches Lösemittel (VOC) i.S. der 31. BlmSchV.

Daher unterliegen sowohl Anlagen zur Herstellung von Illustrationstiefdruckfarben als auch Illustrationstiefdruckanlagen hinsichtlich der Begrenzung der Lösemittelemissionen den Vorgaben dieser Verordnung.

Die Emissionsgrenzwerte für gefasste Abgase betragen

- bei Anlagen zur Herstellung von Illustrationstiefdruckfarben (Anhang III zu § 4, Ziffer 16.4): bei einem Lösemittelverbrauch von mehr als 1000 t/a: i.d.R. 50 mg C/m³ (bei thermischen Nachverbrennungsanlagen: 20 mg C/m³, bei Biofilteranlagen: 90 mg C/m³)
- bei Illustrationstiefdruckanlagen (Anhang III zu § 4, Ziffer 1.2): i.d.R. 50 mg C/m³

Bei Altanlagen, das heißt bestehenden Anlagen, müssen die Emissionsgrenzwerte spätestens seit 1. November 2007 eingehalten werden, bei Erfüllung bestimmter Voraussetzungen spätestens seit 1. Januar 2014.

6. Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW, BGW, Kurzzeitwert)

Luftgrenzwert (TRGS 900): 50 ppm bzw. 190 mg/m³ (MAK)

Kurzzeitwert (TRGS 900): 200 ppm (Spitzenbegrenzung: Überschreitungsfaktor 4)

Schwangerschaft (TRGS 900): Bemerkung Y BGW-Wert (TRGS 903): 0,6 mg/l (Vollblut)

6.1. Luftgrenzwert (TRGS 900⁴⁾, Kapitel 1)

(1) Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) ist der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) der Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum. Er gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit von Beschäftigten im Allgemeinen nicht zu erwarten sind (§ 2 Absatz 8 GefStoffV).

(2) Arbeitsplatzgrenzwerte sind Schichtmittelwerte bei in der Regel täglich achtstündiger Exposition an 5 Tagen pro Woche während der Lebensarbeitszeit. Expositionsspitzen während einer Schicht werden entsprechend Nummer 2.3 mit Kurzzeitwerten beurteilt.

6.2. Kurzzeitwerte (TRGS 9004), Kapitel 2.3)

- (1) An Arbeitsplätzen kann die Konzentration der Stoffe in der Atemluft erheblichen Schwankungen unterworfen sein. Die Abweichung vom Schichtmittelwert nach oben bedarf bei vielen Stoffen der Begrenzung, um Gesundheitsschäden zu verhüten.
- (2) Kurzzeitwerte ergänzen die Arbeitsplatzgrenzwerte, indem sie die Konzentrationsschwankungen um den Schichtmittelwert nach oben hin sowie in ihrer Dauer und Häufigkeit beschränken. Die maximale Höhe der kurzzeitigen Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes hat sich an den sehr unterschiedlichen Wirkungseigenschaften der einzelnen Stoffe zu orientieren. Eine pauschale Festlegung der Kurzzeitwertparameter ist daher nicht möglich. Die Kurzzeitwertkonzentration ergibt sich aus dem Produkt von Arbeitsplatzgrenzwert und Überschreitungsfaktor. Der Schichtmittelwert ist in jedem Fall einzuhalten.

Kategorie II Resorptiv wirksame Stoffe

Als Basiswert (15-Minuten-Mittelwert) wird ein Überschreitungsfaktor von 2 festgelegt, der stoffspezifisch angepasst werden kann (bis max. 8). Die betriebliche Überwachung soll durch messtechnische Mittelwertbildung über 15 Minuten erfolgen, z.B. durch eine 15 minütige Probenahme. Bei Stoffen der Kurzzeitwert-Kategorie II sind auch längere Überschreitungsdauern zulässig, solange das Produkt aus Überschreitungsfaktor (ÜF) und Überschreitungsdauer eingehalten wird (Beispiel: Bei einem ÜF von 8 ist auch ein ÜF 4 über 30 min oder ein ÜF 2 über 60 min möglich).

6.3. AGW und Schwangerschaft (TRGS 900⁴⁾, Kapitel 2.7)

Mit der Bemerkung "Y" werden Stoffe ausgewiesen, die bezüglich der entwicklungs-toxischen Wirkung bewertet werden können und bei denen ein Risiko der Frucht-schädigung bei Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwertes und des biologischen Grenzwertes (BGW) nicht befürchtet zu werden braucht. Die Bemerkung "Z" wird für Stoffe vergeben, die bezüglich der entwicklungstoxischen Wirkung bewertet werden können und für die ein Risiko der Fruchtschädigung auch bei Einhaltung des AGW und des BGW nicht ausgeschlossen werden kann. Stoffe, die bezüglich der Entwicklungstoxischen Wirkung nicht bewertet werden können bzw. bei denen noch keine entsprechende Bewertung erfolgt ist, sind nicht entsprechend markiert.

6.4. Biologischer Grenzwert (BGW) (TRGS 9035)

- (3) Der biologische Grenzwert (BGW) ist der Grenzwert für die toxikologisch-arbeitsmedizinisch abgeleitete Konzentration eines Stoffes, seines Metaboliten oder eines Beanspruchungsindikators im entsprechenden biologischen Material. Er gibt an, bis zu welcher Konzentration die Gesundheit von Beschäftigten im Allgemeinen nicht beeinträchtigt wird (§ 2 Absatz 9 GefStoffV).
- (4) Biologische Grenzwerte sind als mittlere Werte für gesunde Einzelpersonen konzipiert. Bei mehreren Untersuchungen einer Person darf die mittlere Konzentration des Parameters den BGW nicht überschreiten; Messwerte oberhalb des BGW müssen arbeitsmedizinisch-toxikologisch bewertet werden. Aus einer alleinigen Überschreitung des

BGW kann nicht notwendigerweise eine gesundheitliche Beeinträchtigung abgeleitet werden.

- (5) Abweichend von Absatz 4 werden für Stoffe mit akut toxischen Effekten die biologischen Grenzwerte als Höchstwerte festgelegt, deren Überschreitung zu keinem Zeitpunkt toleriert werden darf. Hinweise zur akuten Toxizität finden sich in den einzelnen Stoffbegründungen. Weiterhin werden Stoffe, deren BGW auf eine akute Toxizität abzielt, in der Liste der biologischen Grenzwerte mit einer entsprechenden Fußnote gekennzeichnet ("Ableitung des BGW als Höchstwert wegen akut toxischer Effekte").
- (6) Biologische Grenzwerte werden unter Berücksichtigung der Wirkungscharakteristika der Stoffe in der Regel für Blut und/oder Urin aufgestellt. Maßgebend sind dabei arbeitsmedizinisch-toxikologisch fundierte Kriterien des Gesundheitsschutzes. Biologische Grenzwerte gelten in der Regel für eine Belastung mit Einzelstoffen.
- (7) Biologische Grenzwerte k\u00f6nnen als Konzentrationen, Bildungs- oder Ausscheidungsraten (Menge/Zeiteinheit) definiert sein. Wie bei den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) wird in der Regel eine Stoffbelastung von maximal acht Stunden t\u00e4glich und 40 Stunden w\u00f6chentlich zugrunde gelegt.
- (8) Allergische Erscheinungen können nach Sensibilisierung, z. B. der Haut oder der Atemwege, je nach persönlicher Disposition unterschiedlich schnell und stark durch Stoffe verschiedener Art ausgelöst werden. Die Einhaltung des biologischen Grenzwertes gibt keine Sicherheit gegen das Auftreten derartiger Reaktionen.

7. Feldstudie "Toluol in Tiefdruckereien"6)

Seit Beginn der Neunziger Jahre verstärkte sich, ausgelöst durch neue wissenschaftliche Hinweise, die Diskussion um die gesundheitlichen Auswirkungen einer Toluolexposition auch im Niedrigdosisbereich, wie er im Illustrationstiefdruck vorliegt.

Um bestehende Unsicherheiten unter den konkreten Bedingungen des Tiefdrucks zu beseitigen, führte die Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung in Zusammenarbeit mit Studienpartnern die umfangreiche Feldstudie "Toluol in Tiefdruckereien" durch, die im November 2001 nach fast zehnjähriger aufwendiger Forschung abgeschlossen wurde.

Dabei wurden folgende mögliche Wirkungen auf den Menschen in Folge der aktuellen und zurückliegenden Toluol-Exposition untersucht und bewertet:

- Akute und chronische Wirkungen auf das Nervensystem,
- krebserzeugendes Potential und Sterblichkeit,
- Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit

sowie im Verbund damit

- Herzrhythmusstörungen,
- Haut- und Lungenerkrankungen,
- Blutbildveränderungen,
- Schäden des Immunsystems,
- Leber- und Nierenschäden
- Ototoxizität (Hörminderung)

Als Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse ist festzustellen:

Gesundheitsgefahren für die Beschäftigten im Illustrationstiefdruck auf Grund der Einwirkung von Toluol wurden nicht festgestellt. Das bedeutet für alle Illustrationstiefdruckereien und ihre Mitarbeiter, dass an den Arbeitsplätzen im modernen Tiefdruck keine Beeinträchtigung der Gesundheit zu erwarten ist.

8. Einstufung und Kennzeichnung

8.1. Nach Gefahrstoffrecht (gemäß EU-Verordnung EG 1272/2008 CLP)



H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.

H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.

H373: Kann die Organe schädigen (Zentrales Nervensystem) bei längerer oder

wiederholter Exposition durch Einatmen.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

P210: Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht

rauchen.

P233: Behälter dicht verschlossen halten.

P241: Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel/ Lüftungsanlagen/ Be-

leuchtung/... verwenden.

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz tragen.

P301+P310: Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P331: Kein Erbrechen herbeiführen.

8.2. Nach Gefahrgutrecht (GGVSE, ADR/RID, IATA, GGVSee, IMDG-Code)

Klasse 3, Verpackungsgruppe II

Kennzeichnung (Gefahrzettel):

33 1294

Warntafel:

UN 1294: Toluen

33: leicht entzündbarer flüssiger Stoff (Flammpunkt unter 23 °C)

(Kemler-Zahl)

8.3. Zusätzliche Einstufungen in Deutschland

Stark wassergefährdend (Wassergefährdungsklasse (WGK) 3)

8.4. Weitere Hinweise

Zusätzliche und stets aktualisierte Hinweise zur sicheren Lagerung und Verwendung sind in den Sicherheitsdatenblättern gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) enthalten.

9. Recycling

Das im Illustrationstiefdruck eingesetzte Toluol wird in den Druckereien durch Adsorption an Aktivkohle und Desorption mit heißem Wasserdampf zurückgewonnen. Toluol und Wasser trennen sich beim Erkalten, das Toluol wird als Verdünner in den Druckereien wiederverwendet und der Überschuss an die Druckfarbenfabriken zurückgegeben. Das Wasser wird wieder zur Dampferzeugung verwendet.

Die Recyclingquote liegt bei durchschnittlich 95 %. Dies ist ein absoluter Spitzenwert in der Materialwirtschaft.

10. Toluol und Lebensmittel

Zum Schutz des Verbrauchers von Lebensmitteln besteht die gesetzliche Forderung ("Rahmenverordnung" (EG) Nr. 1935/2004 sowie Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch – LFGB §§ 30 und 31) nach Unbedenklichkeit der Lebensmittelverpackungen und anderer Bedarfsgegenstände hinsichtlich einer Gefährdung der menschlichen Gesundheit sowie einer Beeinflussung der organoleptischen Eigenschaften (Geruch und Geschmack) durch migrierende Bestandteile. Spezifische Richtlinien wie die "Kunststoffverordnung" (EU) Nr. 10/2011 oder die "Zellglasfolien-Richtlinie" 2007/42/EG sowie in Deutschland die Bedarfsgegenstände-Verordnung setzen dazu Grenzwerte fest.

Für beschichtete Zellglasfolien gibt die Richtlinie 2007/42/EG 7) sowie die Bedarfsgegenständeverordnung 8) einen Höchstwert von 0,06 mg Toluol/dm 2 des Lacks auf der Berührungsfläche mit dem Lebensmittel an. Unter der Annahme, dass 1 kg Lebensmittel in 6 dm 2 Zellglasfolie verpackt sind (EU-Würfel), bedeutet das einen maximalen Übergang von 0,36 mg = 360 μ g Toluol in 1 kg Lebensmittel.

Im Synoptic Document, dem Arbeitsdokument des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der EU Kommission für die Bewertung von Monomeren und Additiven für die Herstellung von Kunststoffen und Beschichtungen für bestimmungsgemäßen direkten Lebensmittelkontakt ist ein spezifisches Migrationslimit von 1,2 mg Toluol/kg Lebensmittel genannt, das auch in die Europaratsresolution ResAP (2004) 1 zu Lacken für den bestimmungsgemäßen Lebensmittelkontakt und die "Swiss Ordinance" SR 817.023.021 übernommen wurde.

Bei Untersuchungen des Max-von-Pettenkofer-Instituts bzw. des Bundesgesundheitsministeriums wurden Toluolspuren in fetthaltigen Lebensmitteln wie Schokolade gefunden.

Dies wurde z.B. in Tankstellen, Kiosken und Supermärkten beobachtet. Eine Ursache ist neben dem Vergaserkraftstoff die Zusammenlagerung von Illustrationstiefdruckerzeugnissen und Lebensmitteln. Die gefundenen Werte liegen im ppb-Bereich (parts per billion), z.B. 250 µg/kg

Schokolade = 0,000025 %, und liegen unterhalb der oben genannten Migrationslimits. Diese Werte sind gesundheitlich nicht schädigend⁹⁾ und nach Untersuchungen des Fraunhofer Instituts in München auch nicht geschmacklich und geruchlich wahrnehmbar. Die Reizschwelle liegt bei ca. hundertmal höheren Konzentrationen¹⁰⁾.

Zusammenfassung

Toluol ist ein sehr genau erforschter Arbeitsstoff, bei dessen richtiger Handhabung es zu keinerlei Gefährdung der Mitarbeiter(innen) in den Druckereien kommt. Die Konzentrationen, denen Kioskverkäufer(innen) und Endverbraucher(innen) ausgesetzt sein könnten, liegen weit unter denen, die für 40stündige Exposition am Arbeitsplatz festgelegt wurden.

Es besteht also kein Anlass, eine bewährte, ausgereifte Technologie aufzugeben, nur weil die Öffentlichkeit durch unsachgemäße Argumente verunsichert wird. Eine bessere Information und Aufklärung wären aber sicher hilfreich. Dazu soll diese Zusammenfassung beitragen.

Literaturangaben

- 1) Römpp Chemielexikon, 9. Auflage 1990
- Commission Working Group on the Classification and Labelling of Dangerous Substances, Meeting on Environmental Effects, Ispra, 25-27 September 2000
- Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen vom 21.8.2001, zuletzt geändert 24. März 2017 (BGBI. I, S. 656)
- 4) Technische Regeln für Gefahrstoffe: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz "Luftgrenzwerte" (TRGS 900), Ausgabe: Januar 2006, zuletzt geändert GMBI 05/2018
- 5) Technische Regeln für Gefahrstoffe: Biologische Arbeitsplatztoleranzwerte BAT-Werte (TRGS 903), Ausgabe: Februar 2013, mit Änderungen und Ergänzungen: GMBI 01/2018
- 6) Feldstudie Toluol in Tiefdruckereien Alle Ergebnisse auf einen Blick, Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung, Wiesbaden März 2002
- 7) Richtlinie 2007/42/EG der Kommission vom 29.06.2007 über Materialien und Gegenstände aus Zellglasfolien, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- 8) Bedarfsgegenständeverordnung vom 23.12.1997, Anlage 2: Stoffe, die für die Herstellung von Zellglasfolien zugelassen sind
- 9) E. Schmidt, Gesundheitliche Bedeutung chemischer Kontamination, Bundesgesundheitsblatt 3/90 S. 96 98
- 10) Monika Rüter, Einfluss von Restlösemitteln aus Verpackungen auf die sensorischen Eigenschaften von Lebensmitteln, Verpackungsrundschau Jahrgang 43 (1992) Nr. 8, Technischwissenschaftliche Beilage, S. 53 57

Herausgeber:

Technische Kommission Druckfarbe im Verband der deutschen Lackund Druckfarbenindustrie e.V. Mainzer Landstraße 55 60329 Frankfurt am Main

Tel.: 069 2556 1411 E-Mail: vdl@vci.de www.WirSindFarbe.de