



**WTConsulting GMBH**

WIETSCHORKE TSCHECH & PARTNER

Consultants in Regulatory Affairs and Science

## **Sicherheitsbewertung**

### **GASODOR® S-FREE**

### **Exposition von Konsumenten, Arbeitern, Umwelt**

Ein Produkt von

**Th. Geyer Ingredients GmbH & Co. KG**

Im Wesertal 11

D – 37671 Höxter

Bewertung erstellt von

**WTConsulting GmbH**

Weierweg 7

CH – 4410 Liestal

**WTConsulting GmbH**

Weierweg 7

4410 Liestal

Switzerland

Phone +41 (0)61 923 30 00

Fax +41 (0)61 923 30 02

[www.wtconsulting.ch](http://www.wtconsulting.ch)

## Problemstellung

Gasodor® S-Free bezeichnet eine Riechstoffmischung, die dem Erdgas in einer Konzentration von maximal 7 ppm beigemischt wird, um Warngeruch hervorzurufen. Die wesentlichen Inhaltsstoffe sind Ethylacrylat (CAS-Nr. 140-88-5) und Methylacrylat (CAS-Nr. 96-33-3), die im Produkt in Konzentrationen von > 50 % bzw. von 25-49 % enthalten sind. Beide Stoffe sind in Anhang VI der CLP-Verordnung Nr. 1272/2008 aufgeführt [1]. Im Rahmen der REACH-Registrierung der beiden Hauptinhaltsstoffe wurden weitere Untersuchungen zum toxischen und umwelttoxischen Potential durchgeführt, die zu einer strengeren Einstufung der beiden Stoffe führen als in der derzeit gültigen CLP-Verordnung.

WTConsulting hat im Jahr 2009 eine Sicherheitsbewertung im Hinblick auf die Haut-sensibilisierenden Eigenschaften und ein mögliches Atemwege-Sensibilisierungspotential durchgeführt [2]. Die hierin gezogene Schlussfolgerung, dass eine Sensibilisierung der Atemwege durch Gasodor® S-Free, wenn dieses zusammen mit nicht-verbranntem Erdgas in die Raumluft gelangt, nicht zu erwarten ist, wurde seither in weiteren Beobachtungen bestätigt.

Die strengere Einstufung der Acrylsäureester betrifft die akute inhalative Exposition sowie die Umweltexposition: „Giftig beim Einatmen, H331“ (akute Toxizität Kategorie 3) und „Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung, H412“ (chronische aquatische Toxizität Kategorie 3). In der vorliegenden Bewertung werden die möglichen Auswirkungen der neuen strengeren Einstufung von Gasodor® S-Free im Hinblick auf die Konsumentensicherheit sowie auf die Sicherheit von Arbeitern, die Gasodor® S-Free in konzentrierter Form handhaben, und die Umwelt betrachtet.

## Einstufung von Gasodor® S-Free

In der folgenden Tabelle ist die Einstufung von Gasodor® S-Free, wie sie gemäss dem (noch) aktuellen Stand der Verordnung 1272/2008 entspricht, der neuen Einstufung auf Basis der Einstufungen von Ethylacrylat und Methylacrylat in den aktualisierten Sicherheitsdatenblättern gegenübergestellt.

Einstufungskriterium	Einstufung bisher	Einstufung neu
Entzündbare Flüssigkeiten	Kategorie 2 H225	Kategorie 2 H225
Akute Toxizität, oral	Kategorie 4 H302	Kategorie 4 H302
Akute Toxizität, Inhalation	Kategorie 4 H332	<b>Kategorie 3 H331</b>
Akute Toxizität, dermal	Kategorie 4 H312	Kategorie 4 H312
Hautreizung	Kategorie 2 H315	Kategorie 2 H315
Augenreizung	Kategorie 2 H319	Kategorie 2 H319
Haut-Sensibilisierung	Kategorie 1 H317	Kategorie 1 H317
Spez. Organtoxizität	Kategorie 3 H335	Kategorie 3 H335
Chronische aquatische Tox.	---	<b>Kategorie 3 H412</b>

## Bewertung der Konsumentensicherheit

Mit Ethylacrylat und Methylacrylat wurden nach Fertigstellung der Sicherheitsbewertung von 2009 Untersuchungen zur akuten inhalativen Toxizität der beiden Acrylsäureester durchgeführt. Die Ergebnisse führten zu einer Umklassifizierung von Kategorie 4 (H332 gesundheitsschädlich bei Einatmen) zu Kategorie 3 (H331 giftig bei Einatmen), was zu einer Kennzeichnung beider Stoffe mit dem Gefahrenpiktogramm GHS06 für akute Toxizität führt. Diese Einstufung in Kategorie 3 beruht auf einer akut letalen Wirkung auf die Hälfte der exponierten Versuchstiere ( $LC_{50}$ ) im Konzentrationsbereich zwischen 2 mg/l und 10 mg/l (oder zwischen 500 ppm und 2'500 ppm), der gegenüber die Tiere während vier Stunden exponiert waren [1].

In der Sicherheitsbewertung von 2009 wurde die maximale akute Exposition von Konsumenten, den Endverbrauchern von odoriertem Erdgas, gegenüber Gasodor® S-Free berechnet. Kurzfristig, d.h. während weniger Minuten, könnte die Konzentration 0,0035 ppm betragen. Die im Tierversuch nach vierstündiger Exposition ermittelte letale Konzentration ( $LC_{50}$ ) lag somit um den Faktor von mindestens 140'000 höher. Eine akute Gefährdung der Konsumenten durch kurzzeitiges Einatmen einer geringen Luftkonzentration von Gasodor® S-Free ist somit unwahrscheinlich.

In der Sicherheitsbewertung von 2009 wurde geschlossen, dass bei einer kurzzeitigen Exposition von Konsumenten gegenüber Gasodor® S-Free eine Sensibilisierung der Atemwege nicht zu erwarten ist. Zudem wurde für die Konsumentenexposition ein Sicherheitsabstand zum Arbeitsplatzgrenzwert\* von mindestens 1'400 berechnet. Im letzten Jahr wurde von der MAK-Kommission eine Neubewertung von Ethylacrylat durchgeführt [3]. Zum einen wird in dieser Neubewertung festgehalten, dass seit 1999 weiterhin keine Befunde zur atemwegs-sensibilisierenden Wirkung vorliegen. Zum anderen wurde aufgrund neuer Daten zur Reizwirkung an Auge und Nase des Menschen der Arbeitsplatzgrenzwert von 5 ppm auf 2 ppm gesenkt. Nach dieser Senkung des Arbeitsplatzgrenzwertes besteht immer noch ein Sicherheitsabstand von 570 zwischen der maximal zu erwartenden Konsumentenexposition und dem zulässigen Arbeitsplatzgrenzwert.

Die neuen Daten zur akut letalen Toxizität von Ethylacrylat und Methylacrylat sowie zum erniedrigten Arbeitsplatzgrenzwert von Ethylacrylat bedeuten keine Minderung im Hinblick auf die Konsumentensicherheit. Der Sicherheitsabstand zu gesundheitlich kritischen Konzentrationen bleibt ausreichend gross.

---

\* Der Arbeitsplatzgrenzwert entspricht der Luftkonzentration eines Stoffes am Arbeitsplatz, der gegenüber ein Arbeiter wiederholt und langfristig während einer 8-stündigen Arbeitsschicht an fünf Tagen pro Woche exponiert sein kann, ohne dass eine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist [4]. Der neue Arbeitsplatzgrenzwert wurde in der aktuellen Version der MAK-Werte-Liste von 2015 publiziert und noch nicht in die TRGS 900 (Technische Regeln für Gefahrstoffe) übernommen.

## **Sicherheit am Arbeitsplatz beim Umgang mit konzentriertem Produkt Gasodor® S-Free**

Die Hauptgefahren von konzentriertem Gasodor® S-Free gehen von der Entzündlichkeit des flüssigen Gemisches sowie seinem hohen Dampfdruck aus, der zum einen zu explosiven Luftgemischen und zum anderen zusätzlich zur dermalen auch zu inhalativer Exposition von Arbeitern am Arbeitsplatz führen kann. Gasodor® S-Free wirkt reizend auf Auge, Nase und Haut.

Für den sicheren Umgang mit derartigen Produkten gibt es konkrete Vorschriften für die entsprechenden Arbeitsplätze. Gasodor® S-Free besteht aus den Hauptbestandteilen Ethylacrylat und Methylacrylat und ist identisch wie diese für sein Gefährdungspotential eingestuft und gekennzeichnet. Für den Umgang mit dem Gemisch Gasodor® S-Free gelten daher dieselben Sicherheitsvorschriften wie für die Einzelstoffe. Diese Sicherheitsvorschriften sind detailliert in den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern beschrieben.

Durch die neue, strengere Einstufung von Ethylacrylat und Methylacrylat und somit auch von Gasodor® S-Free in Kategorie 3 anstatt Kategorie 4 für akute inhalative Toxizität gibt es im Hinblick auf den Umgang mit konzentriertem Gasodor® S-Free am Arbeitsplatz keine Änderungen zu den bereits zuvor geltenden Sicherheitsvorschriften. Beim Umgang mit Gasodor® S-Free ist immer für eine sehr gute Belüftung am Arbeitsplatz zu sorgen. Wenn dies nicht in ausreichendem Masse gewährleistet werden kann, ist persönlicher Atemschutz zu tragen. Weiterhin ist stets eine spritzgeschützte Chemikalienschutzbrille zu tragen, ggfs. Gesichtsschutz. Zur Vermeidung von Hautkontakt sind chemikalienbeständige Handschuhe zu tragen, wenn notwendig chemikalienbeständige Schürze, Stiefel, Chemieanzug. Beschmutzte Kleidung ist zu entfernen und vor der Wiederverwendung zu waschen. Hände sind sofort nach der Handhabung des Produktes sowie vor Pausen zu waschen.

Aufgrund seiner Reizwirkung auf Auge und Nase ist die maximale Arbeitsplatzkonzentration für die beiden Acrylate auf jeweils 5 ppm begrenzt. Der Grenzwert für Ethylacrylat wurde aufgrund neuer Befunde der Reizung von Auge und Nase beim Menschen von der MAK-Kommission letztes Jahr auf 2 ppm festgelegt [4]. Die neue Einstufung der beiden Acrylate in Kategorie 3 für akute inhalative Toxizität erfolgte aufgrund der im Tierversuch beobachteten akuten letalen Wirkung bei Tieren, die während vier Stunden einer Atmosphäre, die zwischen 500 ppm und 2'500 ppm Ethylacrylat oder Methylacrylat enthielt, exponiert waren. Somit war die im Tierversuch ermittelte tödliche Konzentration mindestens 100mal höher als der Arbeitsplatzgrenzwert von 5 ppm. Da bei Konzentrationen ab 5 ppm bereits Auge und Nase gereizt werden, ist davon auszugehen, dass sich Arbeiter an Orten mit höheren Konzentrationen nicht länger aufhalten werden, so dass eine längere Exposition gegenüber hohen Konzentrationen, die im Tierversuch letal wirkten, nicht zu erwarten ist.

Bei Einhaltung der Sicherheitsvorschriften gemäss Sicherheitsdatenblatt zur Vermeidung einer dermalen und inhalativen Exposition während der Handhabung von Gasodor® S-Free ist eine Beeinträchtigung der Gesundheit der Arbeiter nicht zu erwarten. Die Einstufung von Gasodor® S-Free in Kategorie 3 für akute inhalative Toxizität bedingt keine zusätzlichen Sicherheitsvorkehrungen für den Umgang mit dem konzentrierten Produkt Gasodor® S-Free.

Weitere Informationen zu Ethylacrylat und Methylacrylat und ihrer sicheren Handhabung sind in einer Broschüre der europäischen Vereinigung der Acrylat-Monomer-Hersteller (EBAM, European Basic Acrylic Monomer Group) beschrieben [5].

## Sicherer Umgang am Arbeitsplatz mit konzentriertem Produkt Gasodor® S-Free im Hinblick auf eine Umweltexposition

Entsprechend der neuen Einstufung von Gasodor® S-Free für chronische aquatische Toxizität Kategorie 3 („Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung, H412“) muss das Gemisch mit den Sicherheitshinweisen P273 (Freisetzen in die Umwelt vermeiden) sowie P501 (Inhalt/Behälter ..... zuführen) gekennzeichnet werden. Änderungen in der Handhabung sind nicht notwendig.

Wenn die in den entsprechenden Expositionsszenarien der erweiterten Sicherheitsdatenblätter beschriebenen Sicherheitsvorschriften bei der Handhabung von Gasodor® S-Free befolgt werden, kann davon ausgegangen werden, dass der Grenzwert der tolerierbaren Konzentration in Gewässern (PNEC, Predicted No Effect Concentration) eingehalten wird und keine Umweltgefährdung entsteht.

### Transport- und Lagervorschriften

Durch die neue, strengere Einstufung von Ethylacrylat und Methylacrylat und somit auch von Gasodor® S-Free für akute inhalative Toxizität Kategorie 3 sowie für chronische aquatische Toxizität Kategorie 3 gibt es im Hinblick auf Transport und Lagerung von Gasodor® S-Free keine zusätzlichen Vorschriften zu den bereits bestehenden. Die alten und neuen Vorschriften zur Kennzeichnung bei der Beförderung des gefährlichen Produktes Gasodor® S-Free sind die Folgenden:

Transportgefahrenklassen	ADR 3	RID 3	IMDG 3	IATA-DGR 3
Verpackungsgruppe	ADR II	RID II	IMDG II	IATA DGR II
UN Nummer	1266			

Weitere Informationen zu Ethylacrylat und Methylacrylat finden sich in der EBAM-Broschüre [5]. Es ist davon auszugehen, dass die Angaben für die Einzelstoffe auch für das Gemisch zutreffen, da die physikalisch-chemischen Eigenschaften der beiden Stoffe sehr ähnlich sind.

### Weitere Vorschriften

Aufgrund der Einstufung der beiden Acrylate sowie von Gasodor® S-Free in Kategorie 3 für akute inhalative Toxizität fallen diese Stoffe und Gasodor® S-Free unter die Richtlinie 2012/18/EU [6]. Die Mengenschwelle für Betriebe der unteren Klasse beginnt bei 50 t, die der oberen Klasse bei 200 t.

### Zusammenfassung

Die Hauptgefahren von konzentriertem Gasodor® S-Free mit den Hauptbestandteilen Methylacrylat und Ethylacrylat gehen von der Entzündlichkeit des flüssigen Gemisches sowie seinem hohen Dampfdruck aus, der zum einen zu explosiven Luftgemischen und zum anderen zusätzlich zur dermalen auch zur inhalativen Exposition von Arbeitern am Arbeitsplatz führen kann. Gasodor® S-Free ist haut- und schleimhautreizend. Eine Reizwirkung an

Auge und Nase wurde beim Menschen bereits bei einer Luftkonzentration von 5 ppm Ethylacrylat beobachtet. Aufgrund aktueller Untersuchungen wurden die Acrylate neu als akut toxisch Kategorie 3 (H331) für inhalative Exposition und für chronische aquatische Toxizität Kategorie 3 (H412) eingestuft.

Für den Umgang mit Gasodor® S-Free am Arbeitsplatz, beim Transport und bei der Lagerung bestehen bereits strenge Sicherheitsvorschriften wegen der Entzündlichkeit sowie der haut- und schleimhautreizenden Eigenschaften. Zudem hat Gasodor® S-Free einen sehr niedrigen Schwellenwert für die Geruchswahrnehmung, die als sehr unangenehm empfunden wird. Aufgrund dieser bereits bestehenden strengen Sicherheitsvorschriften und der frühzeitigen Wahrnehmung einer Exposition durch Geruch sowie Reizung von Auge und Nase bedingen die neuen Einstufungen, H331 und H412, keine Änderungen im Umgang mit Gasodor® S-Free. Direkter Haut- und Augenkontakt ist zu vermeiden. Der Arbeitsplatzgrenzwert für die Acrylate ist einzuhalten. Das Produkt darf nicht in die Umwelt gelangen.

Bei Einhaltung dieser Sicherheitsvorschriften am Arbeitsplatz ist eine Beeinträchtigung der Gesundheit der Beschäftigten weder bei akuter noch bei wiederholter und langfristiger Exposition zu erwarten. Im Hinblick auf die Konsumentensicherheit ergeben sich durch die Neueinstufung von Gasodor® S-Free ebenfalls keine Änderungen.



Dr. Andreas Tschech

## Referenzen

- [1] VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen
- [2] Sicherheitsbewertung GASODOR® S-FREE (2009), WTConsulting GmbH, Schweiz
- [3] Ethylacrylat, Nachtrag 2016 in: The MAK Collection for Occupational Health and Safety 2016, Vol 1, No1; doi 10.1002/3527600418.mb14088d0060
- [4] MAK- und BAT-Werte-Liste 2015, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Mitteilung 51
- [5] Brochure: Safe Handling and Storage of Acrylic Acid Esters, 3<sup>rd</sup> Ed. (2015), European Basic Acrylic Monomer Group  
[http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/products.html?filter\\_id=7](http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/products.html?filter_id=7)
- [6] RICHTLINIE 2012/18/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 4. Juli 2012 zur Beherrschung der Gefahren schwerer Unfälle mit gefährlichen Stoffen