

Abschlußbericht zum
AIF-Forschungsvorhaben Nr. 10219 N

Untersuchung des Einflusses verfahrens- und textilspezifischer Parameter auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Emission von KWL-Reinigungsanlagen mit dem Ziel der Investitionsrisikoabschätzung und der Konzeption von Überwachungsmethoden

Forschungsstelle 1:

wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e.V.
Adlerstraße 42, D-47798 Krefeld ☒ Postfach 130762, D-47759 Krefeld
☎ 02151/770072 ☎ 02151/770075 e-mail: info@wfk.de
www home page: <http://www.wfk.de>

Institutsleiter: Dr. Helmut Krüßmann
Projektleiter: Dr. Jürgen Bohnen

Forschungsstelle 2:

Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e.V.
Bliersheimer Straße 60, D-47229 Duisburg
☎ 02065/4180 ☎ 02065/418211

Institutsleiter: Prof. Dr. Klaus Gerhard Schmidt
Projektleiter: Dr. Christine Kube-Schwickardi

- **wfk-Forschungsinstitut für
Reinigungstechnologie e.V.**
- **Institut für Umwelttechnologie
und Umweltanalytik e.V.**

Name der Forschungsstelle(n)

10219 N / V

AiF-Vorhaben Nr. / GAG

01.01.1995 bis 31.12.1996

Bewilligungszeitraum

Abschlußbericht für den Zeitraum:

01.01.1995 bis 31.12.1996

(Forschungsstellen 1 und 2)

Forschungsthema:

Untersuchung des Einflusses verfahrens- und textilspezifischer Parameter auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Emission von KWL-Reinigungsanlagen mit dem Ziel der Investitionsrisikoabschätzung und der Konzeption von Überwachungsmethoden

Krefeld/Duisburg, 27. Juni 1997

Ort/Datum

Unterschrift der (des) Projektleiter(s)

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
0	<u>Kurzfassung der Ergebnisse</u>	3
1	<u>Wissenschaftliche Fragestellung</u>	4
2	<u>Stand der Forschung</u>	5
	2.1 KWL-Reinigungstechnik	5
	2.2 Eigenschaften der KWL	6
	2.3 Emissionsquellen in der Textilreinigung	8
	2.4 KWL-Analytik	8
3	<u>Problemstellung und prinzipieller Lösungsweg</u>	10
4	<u>Experimenteller Teil</u>	10
	4.1 Allgemeines	10
	4.2 Off-Line-Verfahren	11
	4.2.1 Probenahme	11
	4.2.2 Probenaufbereitung	11
	4.2.3 Desorptionsausbeute	11
	4.2.4 Gaschromatographie	12
	4.2.5 Berechnung der KWL-Konzentration	12
	4.3 On-Line-Verfahren	13
	4.3.1 Probenahme und Detektion	13
	4.3.2 Berechnung der KWL-Konzentration	13
	4.4 Prüfung der Vergleichbarkeit von Off-Line- und On-Line-Methode	14
	4.5 KWL-Bestimmung im Kontaktwasser	15
	4.6 KWL-Bestimmung in gereinigten und getrockneten Textilien	15
	4.7 KWL-Reinigungsmaschine	15
	4.8 Bei den Reinigungsversuchen verwendete Textilien	16
5	<u>Ergebnisse und Diskussion der Einzelergebnisse</u>	16
	5.1 Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der KWL-Einzelkomponenten	16
	5.2 Vergleich der Ergebnisse von Off-Line- und On-Line-Methode	17
	5.3 Grundlastmessungen	20
	5.4 Verfahrensbedingte KWL-Emissionen	21
	5.4.1 KWL-Emissionen in die Raumluft bei Routinebetrieb	21
	5.4.2 KWL-Emissionen bei verminderter Trocknungstemperatur	26
	5.4.3 Emissionspfad Kontaktwasser	28
	5.5 Maschinenbedingte Emissionen	28
	5.5.1 KWL-Emissionen während des Reinigungsprozesses	28
	5.5.2 KWL-Emissionen beim Betanken der Reinigungsmaschine	29

5.5.3	KWL-Emissionen bei Entleerung bzw. Reinigung der Destillationsblase	29
5.5.4	KWL-Emissionen beim Ablassen des Kontaktwassers	29
5.6	Emissionpfad Textil	31
5.6.1	KWL-Retention	31
5.6.2	KWL-Emissionen des Reinigungsgutes unmittelbar nach dem Reinigen und Trocknen	31
5.6.3	KWL-Emissionen des Reinigungsgutes beim Bügeln	32
5.7	Immissions- bzw. Expositionsmessungen	32
6	<u>Zusammenfassende Diskussion und Folgerungen für die Praxis</u>	33
6.1	Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der KWL-Einzelkomponenten	34
6.2	Vergleich der Ergebnisse von Off-Line- und On-Line-Methode	34
6.3	Grundlastmessungen	35
6.4	Verfahrensbedingte KWL-Emissionen	35
6.5	Maschinenbedingte Emissionen	36
6.6	Emissionpfad Textil	36
6.7	Immissions- bzw. Expositionsmessungen	36
6.8	Folgerungen für die Praxis	37
7	<u>Danksagung</u>	37
8	<u>Literatur</u>	37

O Kurzfassung der Ergebnisse

Der für die KWL-Reinigungstechnik bei Beginn des vorliegenden Forschungsprojektes vorliegende Kenntnisstand über Zusammenhänge zwischen KWL-Emissionen und verfahrens-, maschinen- und textilspezifischen Parametern war unzureichend. Dies führte zu wirtschaftlichen Nachteilen für Chemischreinigungsbetriebe, die sich für die KWL-Technik entscheiden wollten, da Investitionsentscheidungen erschwert wurden und Unwägbarkeiten in Form unnötiger und zum Teil kostenaufwendiger Auflagen bei Umwelt- und Arbeitsschutz sowie der Standortauswahl auftreten konnten. Ziel des Forschungsprojektes war die Beschreibung des Emissionsstatus der derzeitigen KWL-Technik in qualitativer und quantitativer Hinsicht abhängig von verfahrens-, maschinen- und textilspezifischen Parametern sowie eine Überprüfung der Aussagefähigkeit der einsetzbaren Meßmethoden.

Um Erkenntnisse über die Zusammensetzung der in der Chemischreinigung eingesetzten KWL zu erhalten, wurden verschiedene gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der hohen Zahl chemisch sehr ähnlicher KWL-Einzelkomponenten gelangen die Auftrennung der Einzelkomponenten und deren Identifizierung jedoch nicht vollständig. Hinsichtlich der inzwischen hauptsächlich eingesetzten Isoparaffingemische liegen aber keine Hinweise auf negative Langzeitwirkungen einzelner Komponenten vor.

Eine Off-Line-Methode zur Bestimmung von KWL-Konzentrationen in Luft (Beprobung von Aktivkohleröhrchen, gaschromatographische Auswertung) wurde mit einer On-Line-Methode (transportabler Flammenionisationsdetektor) verglichen. Die mit On-Line- und Off-Line-Methode erhaltenen Meßwerte stimmten weitgehend überein. Für die Überwachung der KWL-Emissionen von Chemischreinigungsanlagen ist ein transportabler Flammenionisationsdetektor somit gut geeignet.

Die Grundlastmessungen ergaben, daß Kohlenwasserstoffe aus anderen Herkunftsbereichen keine Rolle spielten und somit nicht zu analytischen Problemen durch zu hohe Blindwerte o.ä. führten. Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks der KWL und der sehr geringen Verdunstung resultieren sehr geringe Emissionen: Alle im Betriebsraum gemessenen verfahrens-, maschinen- und textilbedingten KWL-Konzentrationen sowie die Expositionswerte (Schichtmittelwerte) für in Textilreinigungen beschäftigte Personen lagen weit unterhalb des Grenzwertes der TRGS 404 von 350 ml/m³. Vor dem Hintergrund der geringen Emissionen sowie aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der KWL (sehr niedrige Dampfdrücke und Diffusionskoeffizienten) ist davon auszugehen, daß zur Verhinderung des Übertritts von KWL-Dämpfen in benachbarte Räume im Regelfall keine speziellen diffusionshemmenden Maßnahmen erforderlich sind.

Alle Werte für den KWL-Gehalt im Reinigungsgut (Retention) nach Reinigung und Trocknung lagen weit unter 0,1 %. Dieser Wert erscheint vor dem Hintergrund anderer derzeit für Textilien vorgeschriebener Grenzwerte, z.B. für krebserzeugende Arylamine aus bestimmten Azofarbstoffen, unkritisch.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist trotz der noch fehlenden Untersuchungen zur Langzeitwirkung der KWL davon auszugehen, daß die KWL-Reinigungstechnik gegenüber der PER-Reinigungstechnik hinsichtlich ökologischer und toxikologischer Aspekte keinerlei Nachteile aufweist.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

1 Wissenschaftliche Fragestellung

In der Textilreinigung (Chemischreinigung) wurden in der Vergangenheit Halogenkohlenwasserstoffe als Reinigungsmedien für wasserempfindliche, aber auch für stark mit fettartigem und mineralölhaltigem Schmutz kontaminierte Textilien eingesetzt. Aufgrund der 2. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (2. BImSchV) ^[1] sind Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) für die Verwendung in Chemischreinigungen nicht mehr zugelassen. Als Halogenkohlenwasserstoff darf nur noch Tetrachlorethen (PER) verwendet werden.

Die Besonderheit der Chemischreinigung als mittelständischem Gewerbe ist vor allem darin zu sehen, daß sie als direkte Dienstleistung für den Endverbraucher aus wirtschaftlichen Gründen verbrauchernah tätig sein muß. Chemischreinigungsbetriebe sind daher vor allem in gemischt genutzten Wohnbereichen angesiedelt, in denen Emissionen anders zu bewerten sind, als dies für Betriebe in Gewerbe- und Industriegebieten der Fall ist.

Nachteilig für den Einsatz von Tetrachlorethen sind dessen human- und ökotoxikologische Eigenschaften sowie das hohe Lösevermögen in Fett (Kontamination von Lebensmitteln) und in einigen textilen Substraten. Daneben wurde Tetrachlorethen in der schwarzen Liste der EG als besonders wassergefährdend eingestuft. Die Emission in das Abwasser wird durch den auf § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) ^[2] basierenden Anhang 52 (Chemischreinigung) zur Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift ^[3] auf 0,5 mg/l limitiert.

Ferner müssen die Maschinenemissionen der Chemischreinigungsbetriebe mit erheblichem finanziellem Aufwand nach dem Stand der Technik so gering gehalten werden, daß sie die nach der 2. BImSchV zulässigen Tetrachlorethen-Emissionswerte nicht überschreiten. Tetrachlorethen wird in erheblichen Mengen in den wichtigsten Textilsubstraten (Wolle, Polyester) zurückgehalten. Hierdurch ist der systembedingte Austrag an Lösemittel durch die Textilien von Bedeutung, der auch weit außerhalb des Betriebsbereichs "Chemischreinigung" beim Verbraucher zu Raumluftbelastungen, gegebenenfalls oberhalb der zulässigen Grenze von 0,1 mg/m³, führen kann.

Als technisch und wirtschaftlich einsetzbare Alternativen für die FCKW und Tetrachlorethen werden seit einigen Jahren Lösemittel auf der Basis von Kohlenwasserstoffen (Kohlenwasserstofflösemittel, KWL) und entsprechende Reinigungstechniken angeboten.

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand sind die eingesetzten KWL unter den Betriebsbedingungen der Chemischreinigung (Reinigungsphase unterhalb des Flammpunktes, Trocknungsphase und Destillation unter Vakuum, Inertisierung oder KWL-Dampfkonzentrationsbegrenzung) bezüglich physikalisch-chemischer Merkmale (explosionsgefährlich, brandfördernd, hochentzündlich, leichtentzündlich, entzündlich) sicher zu handhaben.

Der bei Beginn des vorliegenden Forschungsprojektes gegebene Kenntnisstand reichte jedoch nicht aus, um die KWL-Reinigungstechnik in der unmittelbaren Nähe von Wohnungen und Lebensmittelbereichen als Alternative zum Reinigen mit Tetrachlorethen zu bewerten. Hier bestand noch eine Vielzahl offener Fragen ^[4], die zu Unsicherheiten beim Reiniger hinsichtlich seiner Investitionsentscheidungen und Wirtschaftlichkeitsberechnung, bzw. zu unübersichtlichen Situationen hinsichtlich eventuell notwendiger emissionsverhindernder Maßnahmen führten. Eine Stellungnahme des früheren Bundesgesundheitsamtes bezüglich möglicher Toxizitäten der

neuen Lösemittel hatte zu einer Verschärfung dieser Situation beigetragen^[6]. Die Ergebnisse einer inzwischen vom Umweltbundesamt gemeinsam mit dem Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin durchgeführten Expertenanhörung haben dies aber relativiert^[6]. Die genannten Unsicherheiten sind von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung für das Textilreinigungsgewerbe, da sie Prognosen für die Wirtschaftlichkeit der neuen Verfahrenstechnik unmöglich machen.

Zwar stehen alle offenen Fragen im Zusammenhang mit einem möglichen gesundheits- und umweltgefährdenden Potential der Lösemittel selbst, zu einer Bewertung ist es jedoch vor allem erforderlich, mögliche Emissionen bei ordnungsgemäßem Betrieb der Chemischreinigungsanlagen abzuschätzen und eine relevante und wirtschaftlich vertretbare Methode zur Überwachung zu finden.

Ziel des vorliegenden Forschungsprojektes war, im Hinblick hierauf quantitative und auch qualitative Aussagen zu Emissionen von KWL-Reinigungsbetrieben zu gewinnen.

Gleichzeitig erlauben die so ermittelten Daten, realistische Anforderungen an eine aus arbeits- und umweltsicherheitstechnischen Gründen erforderliche Überwachungstechnik zu erstellen und hieraus eine wirtschaftlich vertretbare Meßtechnik abzuleiten.

Die Messungen der Emissionen müssen dazu bei unterschiedlichen Betriebszuständen vorgenommen werden, um die möglichen quantitativen und qualitativen Veränderungen in Abhängigkeit von den Verfahrensparametern abschätzen zu können und hieraus Hinweise zum wirtschaftlichen Handeln abzuleiten.

Ähnliche Gesichtspunkte spielen auch in der Metallreinigung eine Rolle, insbesondere bei mittelständischen Metallbearbeitern, die in Gewerbegebieten tätig sind.

2 Stand der Forschung

2.1 KWL-Reinigungstechnik

Im Rahmen eines BMFT-Projektes des wfk-Forschungsinstitutes für Reinigungstechnologie e.V.^[7] und weiterer Untersuchungen^[8] wurden die grundsätzlichen Möglichkeiten zum Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Chemischreinigung untersucht. Es zeigte sich, daß bis auf reinigungstechnische Optimierungen eine Substitution von FCKW und Tetrachlorethen für solche Textilien möglich ist, die gegen die bei KWL höheren Trocknungstemperaturen von ca. 65 °C stabil sind.

Ein weiteres Projekt des Antragstellers, das vom Umweltbundesamt^[9] gefördert wurde, befaßte sich mit der Entwicklung neuer Lösemitteltechniken, die niedrigere Trocknungstemperaturen zulassen. Die Aufnahme des Textilsubstrats an Lösemittel ist deutlich geringer^[7], dies schließt jedoch nicht a priori Emissionen durch mehrlagige Konstruktionen und poröse Bestandteile aus.

Die Rückgewinnung der KWL muß allerdings anders als bei Tetrachlorethen über eine Vakuumdestillation erfolgen. Nebenprodukte bilden sich hierbei nicht in nachweisbaren Mengen^[7]. Die alternativ untersuchte Ultrafiltration ist wegen fehlender Entfernung geruchsbildender, niedermolekularer Komponenten nicht geeignet^[10].

Derzeit werden unterschiedliche Reinigungstechniken verschiedenster Hersteller angeboten. Sie unterscheiden sich durch eine gewollte Trennung von Reinigung und Trocknung (Umladetechnik) oder geschlossene Verfahrensweise mit integrierter Reinigung und Trocknung in einer Maschine sowie durch die Art der Inertisierung (Vakuum oder Inertisierung durch Stickstoff, KWL-Dampfkonzentrationsbegrenzung). Reinigen und Trocknen selbst erfolgen in geschlossenen Systemen. Der Trocknungsvorgang wird erst beendet, wenn eine Umlufttemperatur von 25 °C nicht überschritten wird. Hierdurch ergeben sich Gleichgewichtskonzentrationen an KWL in der Trommelluft nach der Trocknung zwischen 5 und 10 g/m³. Nach dem Trocknen wird dieser Anteil in einigen Fällen über Dach ausgeblasen. Je nach eingesetzter Technik und Lösemittel ergeben sich unterschiedliche Quellpunkte für Emissionen. Zur Frage des Emissionsstatus in Chemischreinigungen wurde im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie, Berlin, eine Untersuchung in verschiedenen Chemischreinigungsbetrieben durchgeführt ^[11]. Hierbei zeigte sich, daß die Höhe der KWL-Emissionen nicht zwingend auf die verschiedenen KWL-Maschinen bzw. -Techniken zurückzuführen war: Parameter wie Raumbedingungen (z.B. Größe, Art und Kapazität der Raumentlüftung), Menge und Art des Reinigungsgutes, unterschiedliche Maschinenauslastungen sowie das unterschiedliche Verhalten der Reiniger beim Be- und Entladen bzw. Umladen der Chemischreinigungsmaschinen (mit der Folge unterschiedlicher und nicht reproduzierbarer Luftverwirbelungen und Luftströmungen) führten zu unterschiedlichen und schwankenden Meßwerten.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes ^[11] können aufgrund der genannten, während des Routinebetriebes in Chemischreinigungen auftretenden, nicht reproduzierbaren bzw. unbekanntenen Randbedingungen nicht auf die Fragestellung des vorliegenden Forschungsprojektes übertragen werden, da hier systematisch die Abhängigkeit der Emissionen von den relevanten Randbedingungen untersucht werden sollte. Dies ist in einer in Betrieb befindlichen Chemischreinigung nicht möglich, sondern erfordert vielmehr Untersuchungen an einer praxisüblichen KWL-Maschine unter Technikumsbedingungen, da hier die reproduzierbare und kontrollierte Einstellung der Randbedingungen möglich ist.

2.2 **Eigenschaften der für die Chemischreinigung eingesetzten KWL-Lösemittel**

Für die Chemischreinigung werden derzeit gerucharme bis geruchlose Erdölfraktionen relativ enger Siedebereiche sowohl auf Basis geradkettiger KWL wie n-Undecan (z.B. Satec N11, Halpaclean) oder von Gemischen aus verzweigten und auch cyclischen Aliphaten mit 8 bis 13 C-Atomen (z.B. Actrel 3356 D, Shellsol Reiniger TK, Total TDC 3) und mit Flammpunkten > 55 °C (Gefahrenklasse III nach VbF ^[12]) eingesetzt.

Die Charakterisierung ist uneinheitlich und erfolgt z.B. über den Siedebereich, Handelsbezeichnung oder Zusatzbezeichnungen. Der Aromatengehalt liegt in der Regel unter 0,01 Gew. %, die Siedepunkte zwischen 170 und 195 °C, der Dampfdruck ist sehr niedrig (ca. 1 hPa bei Raumtemperatur). Es sind daher niedrigere Emissionen als bei Tetrachlorethen und vor allem FCKW zu erwarten.

Die KWL sind zwar wassergefährdende Stoffe im Sinne des § 19g WHG, ihre Gefährdungsklasse ist aber mit 1 niedrig. Die Löslichkeit in Wasser liegt unter 20 mg/l.

Daten liegen bisher nur zur akuten Toxizität vor ^[6,11,13]. Danach sind die KWL nicht als akut toxisch einzustufen. Es wurden aber bisher keine Langzeituntersuchungen zu möglichen humantoxischen und ökotoxischen Wirkungen durchgeführt. Ebenso liegen keine Messungen über die Geschwindigkeit der Verteilung (Mobilität) und über die Anreicherung (Akkumulierbarkeit) der KWL in den Umweltmedien (Luft, Boden, Wasser) vor.

Das ozonbildende Potential in der Troposphäre ist für KWL im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen (Alkene, Aromaten) gering. Nach heutigen Erkenntnissen tragen die KWL-Emissionen außerdem nur in unbedeutender Weise zum Treibhauseffekt bei und haben wegen ihrer geringen Lebensdauer von wenigen Tagen kein ozonabbauendes Potential in der Stratosphäre. Aufgrund der Literaturdaten ist keine akute Toxizität oder längerfristig schädliche Wirkung für Wasserorganismen zu erwarten. Die Eliminationsrate der KWL in biologischen Kläranlagen ist mit über 98 % sehr hoch.

In einigen älteren Veröffentlichungen finden sich vage Hinweise auf ein kokarzinogenes Potential einiger linearer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. für n-Dekan. Dieses ist jedoch in den derzeit marktbeherrschenden Isoparaffingemischen nach bisherigen Erkenntnissen nur in extrem niedrigen bzw. nicht nachweisbaren Konzentrationen enthalten. Werte für die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und für die Technische Richtkonzentration (TRK) sind für die Einzelkomponenten der KWL bisher nicht festgelegt worden.

Nach der TRGS 404 ^[14] hängt die Toxizität der Kohlenwasserstoffgemische von der Zusammensetzung ab, die je nach Herstellungsverfahren und Siedegrenzen sehr unterschiedlich sein kann. Für entaromatisierte Kohlenwasserstoffgemische, wie sie zur Zeit in der Chemischreinigung eingesetzt werden, soll ein Grenzwert von 350 ml/m³ (ca. 2200 mg/m³) als Schichtmittelwert (maximale Konzentration für 40 Stunden pro Woche) nicht überschritten werden. Dieser Wert liegt unterhalb des Gleichgewichtsdampfdrucks bei Raumtemperatur.

Seit 1990 liegt zudem ein Abschlußbericht einer VOC-Task Force der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa vor ^[15], der in der Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) neben Tetrachloren auch die in der Chemischreinigung eingesetzten Kohlenwasserstoffe erfaßt.

Als Grundlage für eine angestrebte generelle Vermeidung oder Verringerung anthropogener VOC-Emissionen wurde ein Maßnahmenkatalog vorgelegt, der auch für die Kohlenwasserstofflösemittel eine quantitative Erfassung und Bewertung der Emissionen und Begrenzung nach dem Stand der Technik verlangt. Dieser Forderung nachzukommen, ist eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz der KWL in der Chemischreinigung.

2.3 Emissionsquellen in der Textilreinigung

Wesentliche Emissionsquellen stellen die Beladetüren der Reinigungsmaschinen bei der Be- und Entladung bzw. Umladung dar. Als weitere mögliche Emissionsquellen müssen vor allem die Textilien selbst berücksichtigt werden: die hier in Abhängigkeit von den Randbedingungen zu erwartenden Mengen sind schwer abzuschätzen, da sie nicht nur von den Textilkonstruktionen (Doppellagen, Polster etc.), sondern auch von dem erzielten Trocknungsgrad abhängen. Bei einer angenommenen Rest"feuchte" von 0,5 % würde dies immerhin einen Wert von 60 g für eine 12 kg-Charge (kleinste angebotene Maschine) bedeuten. Diese Anteile werden diffus in den Raum emittiert, ihre lokale Konzentration am Arbeitsplatz und ihre Verteilung ist nicht bekannt, aber von erheblichem Interesse.

Von Bedeutung sind neben der Emission in die Umwelt vor allem die Expositionen der beschäftigten Personen in der Chemischreinigung.

2.4 KWL-Analytik

Zur Bestimmung von KWL-Emissionen bzw. KWL-Konzentrationen in Luft kann auf prinzipielle methodische Ansätze zurückgegriffen werden: Die kontinuierlich-registrierende Messung von Lösemitteldämpfen nach den "Luftanalysen" der DFG^[16], die "Messung von Gefahrstoffen" nach der BIA-Arbeitsmappe^[17] und die "Meßtechnische Überwachung der Konzentration von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft am Arbeitsplatz" nach der TRGS 404^[14].

Die Höhe von Stoffkonzentrationen an Arbeitsplätzen unterliegt aufgrund wechselnder Arbeits- und Lüftungsbedingungen großen zeitlichen Schwankungen. Aussagen über die Höhe der Emissionen von KWL in Textilreinigungen erfordern deshalb kontinuierliche Messungen. Stichprobenmessungen sind mit Unsicherheiten verbunden, wenn Konzentrationswerte als Schätzwerte für einen Beurteilungszeitraum ermittelt werden sollen. Der Schätzwert läßt sich nur bedingt an einen wahren Wert annähern, obwohl durch Probenahmendauer, Probenanzahl und Verteilung der Probenahmen über den Beurteilungszeitraum der Grad der Annäherung beeinflusbar ist.

Zur Bewertung der Emissionen einer KWL-Reinigungsanlage sind orts-, aber auch personenbezogene Expositionsmessungen durchzuführen. Unter Exposition wird das Vorhandensein eines gefährlichen Stoffes in der Luft im Atembereich des Arbeitnehmers verstanden^[18,19].

Die Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Luft kann prinzipiell mit On-Line- und Off-Line-Verfahren bestimmt werden. Die Art der Probenahme ist hierbei entscheidend für das anschließende Analysenverfahren.

Unter On-Line-Verfahren fallen solche Messungen, die mit direktanzeigenden Geräten (mit Flammenionisations-, Photoionisations- oder Infrarotdetektoren) durchgeführt werden. Beim Einsatz solcher Verfahren kann jedoch nicht zwischen Kohlenwasserstoffen und anderen Stoffen unterschieden werden. Die Probenahme erfolgt hierbei quasi vor Ort durch das Gerät selbst, da die Geräte über eine eigene Proben-gasansaugung verfügen. Die Kalibration erfolgt häufig mit Hilfe sogenannter Spangase. Diese Spangase sind definiert eingestellte Gasmischungen von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (in der Regel Methan, Propan oder Butan) in synthetischer Luft.

Bei Off-Line-Verfahren wird die Konzentration nach entsprechender Adsorption an Sorbentien (Aktivkohle oder Polymere) und nachfolgender Desorption mit einem geeigneten Desorptionsmittel (z.B. Kohlenstoffdisulfid) oder Thermodesorption durch anschließende gaschromatographische Trennung und Detektion ermittelt. Die Probenahme kann aktiv oder passiv erfolgen.

Bei der aktiven Probenahme wird ein definiertes Probengasvolumen über Sammelröhrchen, die mit einem geeigneten Sorbens gefüllt sind, angesaugt. Zum Ansaugen werden kalibrierfähige Pumpen verwendet.

Neben den hier dargestellten Probenahmemöglichkeiten kann die Probenahme auch in chemisch präparierten Behältern wie Kanistern oder Gasbeuteln erfolgen. Wegen der Möglichkeit von Adsorptionen insbesondere höherer Aliphaten an den inneren Oberflächen der verwendeten Behälter sollte diese Art der Probenahme die Ausnahme darstellen.

Die Quantifizierung der an Trägermaterialien adsorbierten Kohlenwasserstoffe kann nach dem Verfahren des internen Standards oder durch externe Kalibrierung erfolgen.

Bei der Auswertung von On-Line-Daten ist es nach TRGS 404 erforderlich, die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Ergebnissen der Off-Line-Technik sicherzustellen. Darüberhinaus sind nach TRGS 404 alle Substanzen, außer den eindeutig als nicht KWL identifizierten Stoffen, als Kohlenwasserstoffe auszuwerten.

Derartige diskontinuierliche Messungen lassen sich trotz der zeitlichen und örtlichen Schwankungen bei entsprechender Verkürzung der Probenahmedauer, Erhöhung der Probenanzahl und Verteilung der Probenahmen als quasikontinuierlich ansehen.

Da jeder Mitarbeiter eines Betriebes im Verlaufe seines Arbeitstages je nach Tätigkeit, Aufenthaltsort und Aufenthaltsdauer ein ganz persönliches Expositionsprofil aufweist, kann die Exposition nicht durch ortsfeste Messungen, sondern nur durch personenbezogene Messungen zutreffend ermittelt werden. Im räumlich begrenzten Kleinbetrieb - wie in der Textilreinigung - sind die Expositionen allerdings für alle Mitarbeiter als annähernd gleich zu erwarten. Für personenbezogene Probenahmen muß der Probenahmekopf im Einatmungsbereich an der Kleidung der überwachten Person angebracht werden. Geeignet sind akkubetriebene Luftsammelpumpen mit geeigneten Probenahmensonden ^[20].

Im Falle der KWL kann wegen deren hoher Siedepunkte bei On-Line-Messungen eine Kondensation in den Detektorzuleitungen auftreten. Zuleitungen müssen daher beheizt werden. Dies ist im Falle des hier zur Anwendung gekommenen örtlich unbundenen Flammenionisationsdetektors (FID) problemlos möglich. Der FID zeichnet sich zusätzlich gegenüber dem Photoionisationsdetektor und dem Infrarot-Detektor durch eine größere Empfindlichkeit bei der quantitativen Bestimmung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus.

Zur Bestimmung des Responsefaktors sind verschiedene Lösemitteldampf-Luft-Gemische bekannter Konzentration erforderlich. Dazu sind verschiedene Verfahren einsetzbar. Die statischen und dynamischen Verfahren ^[20] sind apparativ aufwendig; die Gasdiluter-Methode ist weniger aufwendig, erfordert aber für die hier herzustellenden definierten KWL-Luft-Gemische eine Beheizung.

3 Problemstellung und prinzipieller Lösungsweg

Für die KWL-Reinigungstechnik reicht der derzeitige Kenntnisstand über Zusammenhänge zwischen Emissionen und Maschinen- bzw. Verfahrenstechnik noch nicht aus. Dies führt zu wirtschaftlichen Nachteilen für Chemischreinigungsbetriebe, die sich für die neue Technik entscheiden wollen, in Form von Erschwernissen bei Investitionsentscheidungen, eventuellen unnötigen Auflagen bei der Standortauswahl oder kostenaufwendigen Maßnahmen zur Emissionsvermeidung und hat daher erhebliche Konsequenzen für die Zukunft des Gewerbes.

Ein erster Schritt zur Verbesserung der Situation für die investitionsbereiten Betriebe ist eine exakte Beschreibung des Emissionsstatus der derzeitigen Technik in qualitativer und quantitativer Hinsicht abhängig von textil-, maschinen- und verfahrensspezifischen Parametern sowie eine Überprüfung der Aussagefähigkeit der einsetzbaren Meßmethoden. Hieraus läßt sich zunächst eine Risikoabschätzung für zukünftige Maßnahmen im Hinblick auf Ort und Ausmaß und damit auch im Hinblick auf die Kosten vornehmen. Daten über den Emissionsstatus ermöglichen auch, die wirtschaftlichen Auswirkungen gegenüber Auflagen seitens des Arbeits- und Umweltschutzes zu kalkulieren. Weiterhin können aus diesen Daten Konzepte zur Prozeßoptimierung und zur Entwicklung einer geeigneten und wirtschaftlich vertretbaren Meßtechnik formuliert werden.

Die Messungen der Emissionen müssen unter unterschiedlichen üblichen Betriebsbedingungen und Betriebszuständen vorgenommen werden, um die Abhängigkeit der Emissionen von den jeweiligen Randbedingungen abschätzen zu können. Hierbei müssen neben der Abgabe von KWL auf dem Luftpfad auch andere Emissionspfade wie Kontaktwasser und Textil einbezogen werden. Dabei muß aufgrund des ubiquitären Vorkommens von Kohlenwasserstoffen die KWL-Grundlast am Untersuchungsort miterfaßt werden.

Kontinuierliche Überwachungen von Emissionen sind ein erheblicher Kostenfaktor. Es werden Investitionsmittel (Meßgeräte, Laboreinrichtungen) und Betriebskosten (Material, Personal) verursacht. Von daher ist für eine durchgehend kontinuierliche Überwachung von Emissionen während der gesamten Lebensdauer der KWL-Reinigungsanlage ein einfaches Meßverfahren wünschenswert.

Hierbei ist die Frage von Bedeutung, ob eine summarische Erfassung der KWL unter Vernachlässigung eventuell noch vorhandener Fremdstoffe ausreichend ist, oder ob wegen der Fremdstoffe eine selektive und damit aufwendigere Überwachungsmethode erforderlich ist.

Die Entwicklung eines brauchbaren, wirtschaftlichen Meßverfahrens war zwar nicht Ziel dieses Forschungsvorhabens, es sollten jedoch aus den ermittelten Zusammenhängen Vorschläge für eine wirtschaftlich tragbare Lösung erarbeitet werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Im Rahmen der Emissionsmessungen wurden sowohl Off-Line-Verfahren (Adsorption des Kohlenwasserstoffgemisches an Aktivkohleröhrchen mittels entsprechender Pumpe mit anschließender Bearbeitung und gaschromatographischer Auswertung im

Labor) als auch On-Line-Verfahren [Gesamtkohlenstoffanalysator mit Direktanzeige (Flammenionisationsdetektor, FID)] eingesetzt. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde ein Teil der Emissionsmessungen parallel mit beiden Verfahren durchgeführt. Die experimentellen Einzelheiten werden im folgenden beschrieben.

4.2 Off-Line-Verfahren

4.2.1 Probenahme

Probenahmen für zeit- und ortsabhängige Emissionsmessungen beim Be- und Entladen sowie einige punktuelle Messungen erfolgten mit einem Gasprobennehmer GPS-5/1-8 D (thermischer Massendurchflußmesser, Meßbereich 0,12 - 6 l/min), Firma HORIBA EUROPE, durch Adsorption an Aktivkohle-Röhrchen Typ NIOSH und Typ G.

Die Probenahme erfolgte dabei zu definierten Zeitpunkten vor, während und nach dem Öffnen der Beladetüren der Chemischreinigungsmaschine. Die einzelnen Messungen erfolgten an unterschiedlichen Textilchargen. Für die Messungen an den Maschinentüren wurden die Probenahme-Röhrchen in ca. 1 m Höhe unmittelbar vor der Beladeöffnung befestigt.

Personenbezogene KWL-Messungen erfolgten unter Verwendung einer Probenahmepumpe PP5-Ex, Modell HFS-513A (akkubetrieben, programmierbare Start- und Laufzeit, 1 bis 0,5 l/min, Durchflußkontrollregelung), Firma STRÖHLEIN, durch Adsorption an Aktivkohle-Röhrchen Typ NIOSH und Typ G (Sorptionsmaterial: Kokosnußschalenkohle, Adsorptionsschicht: 750 mg, Röhrchenlänge: 125 mm, Außendurchmesser: 7 mm, Innendurchmesser: 5 mm) der Firmen DRÄGER und GÜNTHER KARL. Für die personenbezogenen Messungen (Expositionsmessungen) wurde das Röhrchen mit einer Halterung im Einatembereich der Testperson an der Kleidung im oberen Brustbereich befestigt. Nach den Probenahmen wurden die Röhrchen mit Polyethylenkappen verschlossen.

4.2.2 Probenaufbereitung

Zur quantitativen gaschromatographischen Bestimmung muß das adsorbierte KWL desorbiert werden. Dazu wurden die Aktivkohleröhrchen entgegen der Saugrichtung mit Kohlenstoffdisulfid - mit n-Tridecan als internem Standard versetzt - eluiert.

Die Röhrchen wurden hierzu in einer geeigneten Apparatur senkrecht befestigt. Anschließend wurde die mit internem Standard versetzte Elutionslösung auf die Aktivkohle pipettiert. Das Eluat wurde in einem 1 ml-Meßkolben aufgefangen.

4.2.3 Desorptionsausbeute

Bekanntlich ist das Ausmaß der Desorption von verschiedenen Faktoren abhängig (neben Art und Menge des Sorptionsmittels, des adsorbierten Stoffes und des Desorptionsmittels auch von eventuellen Störkomponenten sowie systematischen und zufälligen Fehlern). Die Desorptionsausbeute ergibt sich aus dem Verhältnis der bei der Probenaufbereitung erhaltenen Masse zur Masse des bei der Probenahme gesammel-

ten Stoffes. Die dimensionslose Desorptionsausbeute ist daher immer kleiner oder maximal gleich 1.

Nach Literaturangaben ^[20] beträgt die Desorptionsausbeute für Aktivkohle-Röhrchen Typ NIOSH und Typ G für die geradkettigen Homologenvorläufer (n-Hexan, n-Heptan, n-Octan) der KWL-Komponenten mehr als 0,95.

In Übereinstimmung damit steht der Wert der experimentell bestimmten Wiederfindungsrate (WFR). Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wurden Kohlenstoffdisulfidlösungen mit bekanntem n-Tridecangehalt über Aktivkohleröhrchen gegeben und anschließend nach der Methode der externen Kalibrierung quantifiziert. Die Wiederfindungsrate ergab sich zu 98,9%. Unter Berücksichtigung der nahezu identischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten aliphatischen Kohlenwasserstofflösemittel und n-Tridekan bezüglich Adsorption an Aktivkohle und Desorption mit Kohlenstoffdisulfid darf auf die WFR der KWL induziert werden. Die für die KWL erhaltenen Konzentrationswerte können somit über die WFR von n-Tridekan korrigiert werden.

Sämtliche Probenahmesysteme wurden im Rahmen der Blindwertbestimmung auf ihre Reinheit überprüft. Dazu wurden Aktivkohle-Röhrchen in der gleichen Weise aufbereitet und analysiert wie die beladenen Röhrchen. Es ergaben sich in keinem Fall Grundbelastungen.

4.2.4 Gaschromatographie

Die quantitative Analyse der Eluate erfolgte gaschromatographisch (AutoSystem der Firma PERKIN ELMER mit Autosampler, Auswertesoftware TURBOCHROM, ebenfalls PERKIN ELMER).

Einspritzblock:	Split/splitless-Injektor
Einspritzblocktemperatur:	275 °C
Probenvolumen:	5 ml, 1 Minute splitless
Trennsäule:	RTX-1 (Länge 60 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,5 mm)
Trennsäulenofen:	2 min 60 °C isotherm; 10 °C/min bis 225 °C
Detektortyp:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur:	300 °C
Betriebsgase:	Trärgas He (Trärgasdruck 125 kPa) Brenngase H ₂ (5.0)/synthetische Luft (5.0)
Daten-Bearbeitung:	Signal-“lumping“ während der Elutionsphase des Kohlenwasserstoffgemischs
Auswertung:	Methode des internen Standards, n-Tridekan

4.2.5 Berechnung der KWL-Konzentration

Die KWL-Konzentration in der Luft ergibt sich für die Messungen mit Aktivkohleröhrchen (Typ NIOSH und Typ G) aus der gaschromatographisch nach der Desorp-

tion bestimmten KWL-Masse in den Röhrchen und den Probenahmeverolumina. Auf die Umrechnung der dargestellten Analyseergebnisse in „Octanäquivalente“, wie in der TRGS 404 angeregt, wurde verzichtet.

4.3 On-Line-Verfahren

4.3.1 Probenahme und Detektion

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurde für die On-Line-Messungen ein direktanzeigender Gesamtkohlenstoffanalysator der Firma BERNATH ATOMIC, Modell 3006, eingesetzt. Das Meßgas gelangt durch eine elektronisch regulierte, beheizbare Leitung zum eingebauten Flammenionisationsdetektor (FID). Der Meßgasfluß beträgt hierbei ca. 70 l/h. Die Gerätekenlinie wurde mittels eines Kalibriergases (sogenanntes Spangas) ermittelt. Zur Meßdatenregistrierung wurde ein Datenlogger (A/D-Wandler), ebenfalls BERNATH ATOMIC, Modell 8002, benutzt. Der Datenlogger verfügt über insgesamt 8 getrennt voneinander programmierbare Kanäle (Datenbreite: 8 Bit). Das Meßsignal kann dabei entweder im Bereich von 0 bis 20 mA oder - über einen genügend hohen Vorwiderstand - von 0 bis 10 V übergeben werden. Der Abruf der Meßdaten vom Datenlogger zum Personal-Computer zur externen Speicherung und Archivierung erfolgte über die mitgelieferte AAC-2-Software, Version 8.01 D, BERNATH ATOMIC.

Das am FID abgegriffene Analogsignal wurde über eine Signalleitung direkt in den Speicher des A/D-Wandlers übergeben. Mittels Datenleitung wurden die Daten über die serielle Schnittstelle der Datenauswertesoftware übergeben.

Betriebsgase:	Wasserstoff (5.0), synthetische Luft (5.0)
Kalibriergas:	Methan in synthetischer Luft Konzentration: 800 ml/m ³
Detektortyp:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur:	200 °C
Probenahme:	durch beheizte Leitung, chemisch inert gegen Kohlenwasserstoffe
Leitungsbeheizung:	aus dem Analysator, elektronisch geregelt
Leitungstemperatur:	200 °C
Signalausgang:	Strom: 0 - 20 mA; Spannung: 0 - 10 V

4.3.2 Berechnung der KWL-Konzentration

Im Gegensatz zur Kalibrierfunktion, die unter Berücksichtigung der thermodynamischen und stofflichen Eigenschaften des zu untersuchenden Gases das gesamte Meßsystem beschreibt, wurde aufgrund der stofflichen Eigenschaften des eingesetzten KWL (Siedebereich: 180 - 196 °C, Dampfdruck: 5 mbar bei 37,8 °C) lediglich die Gerätekenlinie des Gesamtkohlenstoffanalysators durch direkte Prüfgasaufgabe bestimmt [vergl. Entwurf VDI 3481, Blatt 3, „Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere von Lösemitteln, mit dem Flammenionisationsdetektor (FID)“]

Für die Berechnung der KWL-Konzentration wurden die Messwerte, die als Methan-äquivalente vorliegen, über einen definierten Zeitraum gemittelt und für das verwendete Lösemittel in mg/m^3 umgerechnet. Die Umrechnung der Volumenteile in die entsprechende Massenkonzentration erfolgte dabei über das ideale Gasgesetz.

4.4 Prüfung der Vergleichbarkeit von Off-Line und On-Line-Methode

Die mit dem Gesamtkohlenstoffanalysator erhaltenen Meßdaten werden über die Signalleitung und Datenlogger der Auswertesoftware zugeführt. Je nach Programmierung des Datenloggers können unterschiedlich große Meßintervalle vorgewählt werden. Die kleinstmögliche Datenrate, die am benutzten Modell gewählt werden kann, beträgt 1 Wert pro Sekunde. Mit dieser Voreinstellung wurden die On-Line-Messungen durchgeführt.

Zur Prüfung der Vergleichbarkeit der Meßergebnisse von On-Line- und Off-Line-Verfahren wurde die Dauer der Meßintervalle vom Gesamtkohlenstoffanalysator der Dauer der Probenahme über Aktivkohleröhrchen angeglichen. Der Start der Parallelmessungen zum Zeitpunkt $t = 0$ ist bei allen unter Punkt 5 aufgeführten Abbildungen für beide Methoden identisch. Die für die On-Line-Messungen angegebenen Ergebnisse stellen Mittelwerte von 30 Sekunden-Intervallen dar, die somit den Werten aus den Off-Line-Messungen direkt gegenübergestellt werden können.

Abbildung 1 zeigt exemplarisch das zeitaufgelöste Signal einer On-Line-Messung mit dem Gesamtkohlenstoffanalysator.

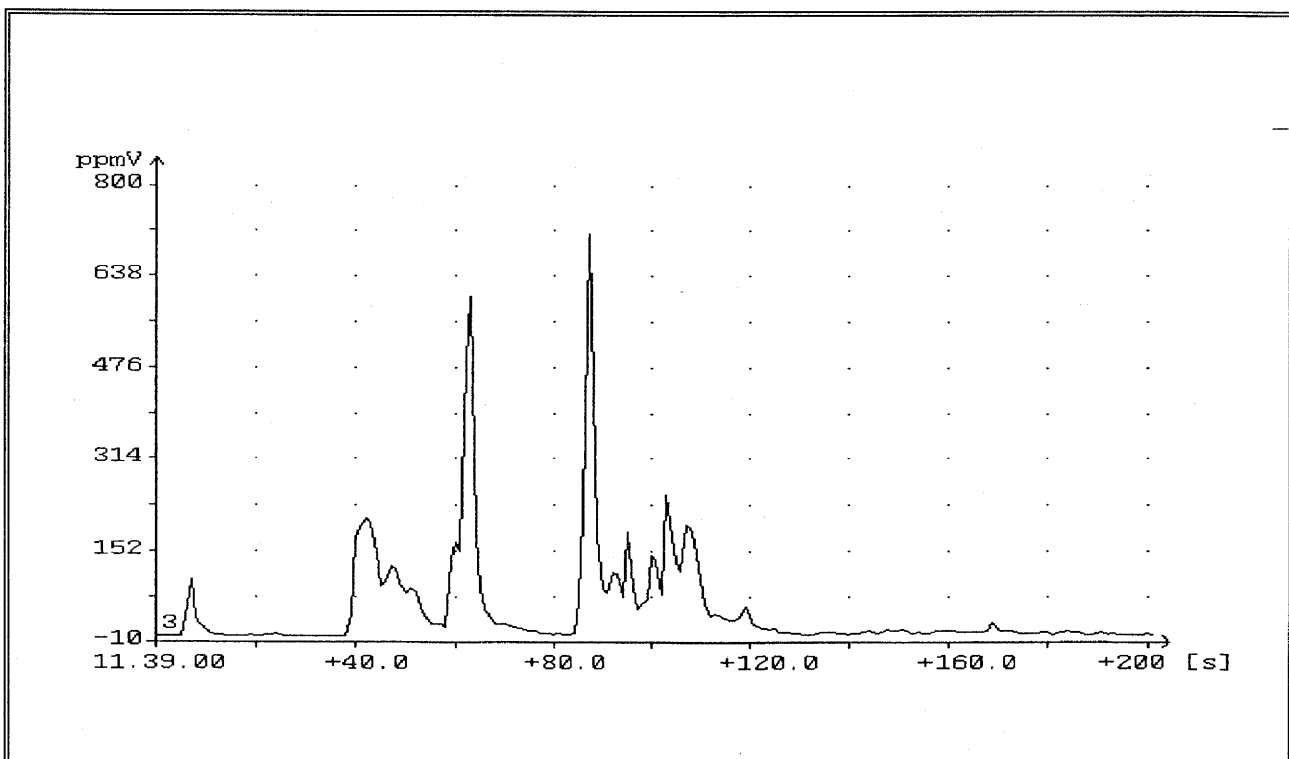


Abbildung 1: Zeitaufgelöstes Signal des Gesamtkohlenstoffanalysators

4.5 KWL-Bestimmung im Kontaktwasser

Der KWL-Gehalt im Kontaktwasser wurde in Anlehnung an DIN 38409 H18 [21] bestimmt.

4.6 KWL-Bestimmung in gereinigten und getrockneten Textilien

Lösemittel können in die Textilfasern migrieren und nach Reinigung und Trocknung von der Faser zurückgehalten werden (Retention).

Die Bestimmung der KWL-Retention erfolgte gaschromatographisch durch Dampf-raum-Analyse [Multiple-Head-Space (MHS)]. Zur Kalibrierung wurden definierte Mengen KWL auf ca. 4 cm² große Baumwollgewebe (Testgewebe wfk 10 A) und Polyester-gewebe (Testgewebe wfk 30 A) gegeben. Die zu untersuchenden Gewebeproben wurden 45 Minuten im Headspace-Kopf bei 100 °C temperiert. Anschließend wurde je Headspace-Gläschen dreimal aus der Gasphase injiziert.

Für die Bestimmung der Retention wurden wfk-Testgewebe (10 A und 30 A) sowie Herren-Jacketts (Wolle) in der KWL-Maschine einem Standardreinigungs- und Trocknungsprogramm unterworfen. Anschließend wurden aus den Schulterpolstern (Polyurethan), dem Innenfutter (Viskose) sowie aus dem (verdickten) Nahtbereich [Mischung aus Wolle (ca. 90 %), Mischgewebe und Nähgarn] jeweils 3 x 1 cm große Gewebestücke (ca. 50 mg) abgetrennt und in ein Headspace-Gläschen (Volumen: 6 ml) eingeschlossen. Die quantitative Analyse des retenierten KWL erfolgte in gleicher Weise wie die Kalibrierungen.

Für die Bestimmungen wurde ein Gaschromatograph der Firma PERKIN ELMER, Modell 8500 mit eingebautem Flammenionisationsdetektor (FID) und Headspace-Modul HS 6 verwendet. Die Datenauswertung erfolgte durch „Signal-Lumping“ im Elutionsbereich des KWL.

Trennsäule:	RTX-1 (Länge 60 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,5 mm)
Temperatur Head-Space (HS):	100 °C
Temperierzeit:	1 h
Temperatur Injektor:	275 °C
Temperatur Detektor:	300 °C
Säulenvordruck:	200 kPa
Probenaufgabedauer:	0,18 min
Betriebsgase:	Wasserstoff (5.0), synthetische Luft (5.0)
Trägergas:	Stickstoff (5.0)

4.7 KWL-Reinigungsmaschine

Die Emissionsmessungen wurden an einer handelsüblichen KWL-Reinigungsmaschine (Dry-to-dry-Technik, Inertisierung mit Stickstoff) durchgeführt.

4.8 Bei den Reinigungsversuchen verwendete Textilien

Während der Emissionsmessungen wurden in der KWL-Reinigungsmaschine verschiedene Arten von Textilien gereinigt. Hierbei wurden auch solche Bekleidungsstücke (jeweils getrennt) gereinigt, bei denen aufgrund des Materials ein erschwertes Trocknungsverhalten zu erwarten war, wie z.B. Daunenjacken und Wintermäntel aus Wolle. Darüber hinaus wurden u.a. auch Herren-Jacketts sowie ein Polyester-Baumwoll-Mischgewebe in die Untersuchungen einbezogen.

5 Ergebnisse und Diskussion der Einzelergebnisse

5.1 Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der KWL-Einzelkomponenten

Für die Textilreinigung werden derzeit gerucharme bis geruchlose klare, farblose synthetische Kohlenwasserstoffgemische oder Erdölfraktionen relativ enger Siedebereiche eingesetzt, sowohl auf Basis geradkettiger KWL als auch auf Basis von Gemischen aus geradkettigen, verzweigten und cyclischen Alkanen mit 10 bis 14 C-Atomen. Den weitaus überwiegenden Marktanteil haben derzeit Isoparaffine. Auch bei allen im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Untersuchungen wurde ein Isoparaffingemisch verwendet.

Um Erkenntnisse über die Zusammensetzung solcher Isoparaffingemische zu erhalten, wurden mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion sowie massenspektrometrischer Detektion unter Variation verschiedener relevanter Parameter (GC-Säulen, Temperaturprogramme, Splitverhältnis etc.) Untersuchungen zur Auftrennung der KWL in ihre Einzelkomponenten durchgeführt.

Weitere Versuche wurden zur Problematik der Identifikation der Einzelkomponenten unternommen. Dabei kamen die Standardaddition, der Vergleich der jeweiligen Retentionszeiten und die massenspektrometrische Detektion zum Einsatz. Zur Optimierung der Trennung bzw. Identifizierung der KWL-Komponenten wurden auch verschiedene Säulenkopplungen erprobt.

Die gaschromatographische Auftrennung des im Rahmen der Untersuchungen eingesetzte Isoparaffingemischs ergab Chromatogramme mit einer sehr hohen Zahl einzelner Peaks. Ein typisches Chromatogramm zeigt exemplarisch **Abbildung 2**. Die einzelnen Peaks stellen aber noch nicht notwendigerweise definierte chemische Einzelsubstanzen dar, sondern spalten bei entsprechender Modifikation der Verfahrensparameter weiter auf, da sie durch ein Gemisch chemisch sehr ähnlicher Einzelverbindungen erzeugt werden.

Aufgrund der hohen Zahl von Einzelkomponenten und deren großer chemischer Ähnlichkeit gelang letztlich weder eine vollständige Auftrennung der Einzelkomponenten noch deren Identifizierung. Auch mit Hilfe der Massenspektrometrie konnten die Einzelkomponenten nicht differenziert bzw. identifiziert werden.

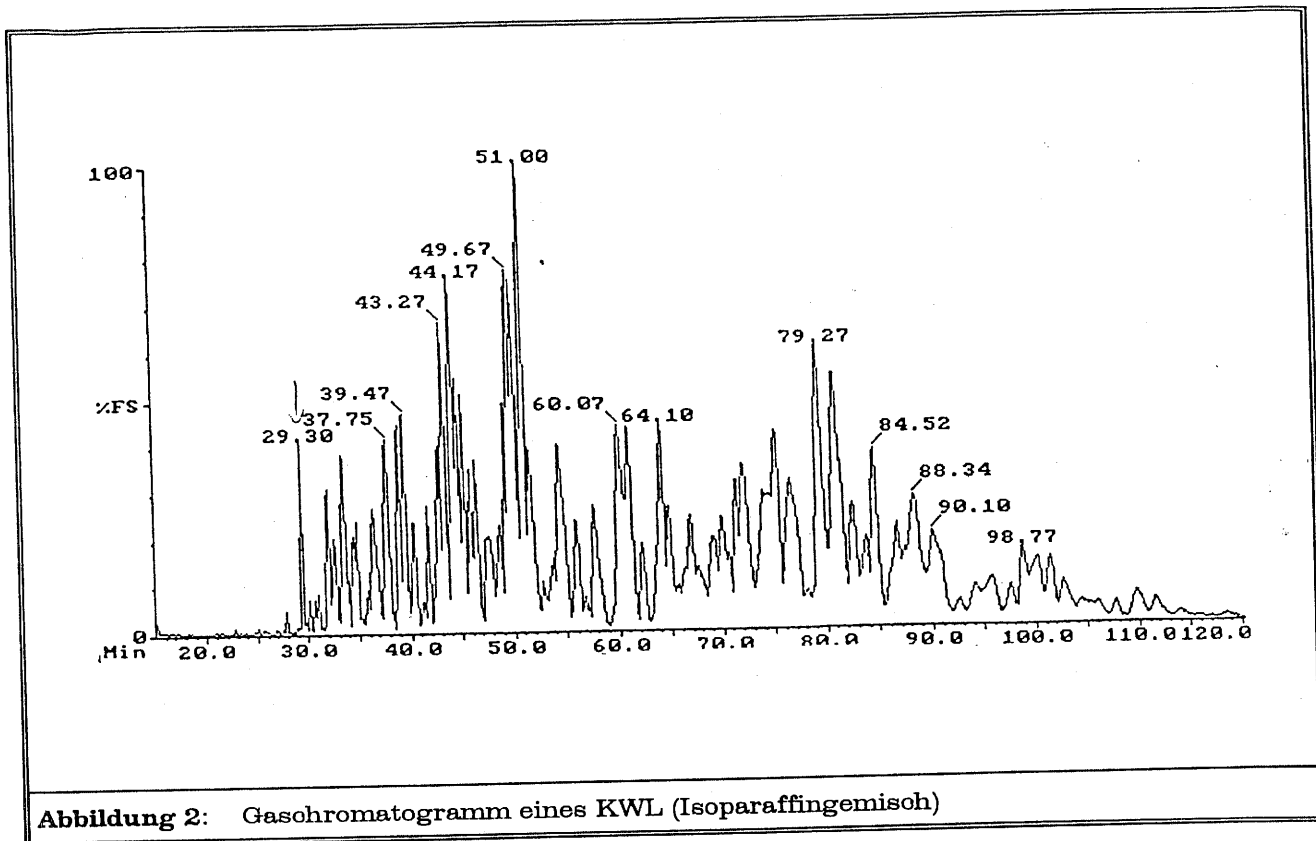


Abbildung 2: Gaschromatogramm eines KWL (Isoparaffingemisch)

Die Auftrennung und Identifizierung der KWL-Einzelkomponenten wurde ursprünglich geplant, weil bei der Beantragung des vorliegenden Forschungsprojektes insbesondere bestimmte lineare Alkane wegen möglicher toxikologischer Probleme diskutiert wurden. Lineare Alkane kommen in den inzwischen marktbeherrschenden Isoparaffingemischen aber nur in extrem niedrigen bzw. nicht nachweisbaren Konzentrationen vor, so daß diese zum Zeitpunkt der Antragstellung noch relevante Frage stark an Bedeutung verloren hat.

5.2 Vergleich der Ergebnisse von Emissionsmessungen mit Off-Line- und On-Line-Methode

Unter Punkt 4 wurden zwei unterschiedliche Methoden der Emissionsmessung, beschrieben. Bei der Off-Line-Methode wird ein definiertes Volumen der auf ihren KWL-Gehalt zu untersuchenden Luft durch ein Aktivkohleröhrchen gepumpt. Anschließend werden die dabei an der Aktivkohle adsorbierten KWL im Labor durch ein geeignetes Elutionsmittel wieder von der Aktivkohle desorbiert und gaschromatographisch mittels Flammenionisationsdetektor quantifiziert. Durch ein zeitlich direkt aufeinanderfolgendes Beprobieren von mehreren Aktivkohleröhrchen für einen Zeitraum von jeweils 30 Sekunden können zeitabhängige Konzentrationsmessungen durchgeführt werden. Das Ergebnis liegt aber erst zeitlich versetzt nach der Auswertung der Messungen im Labor vor.

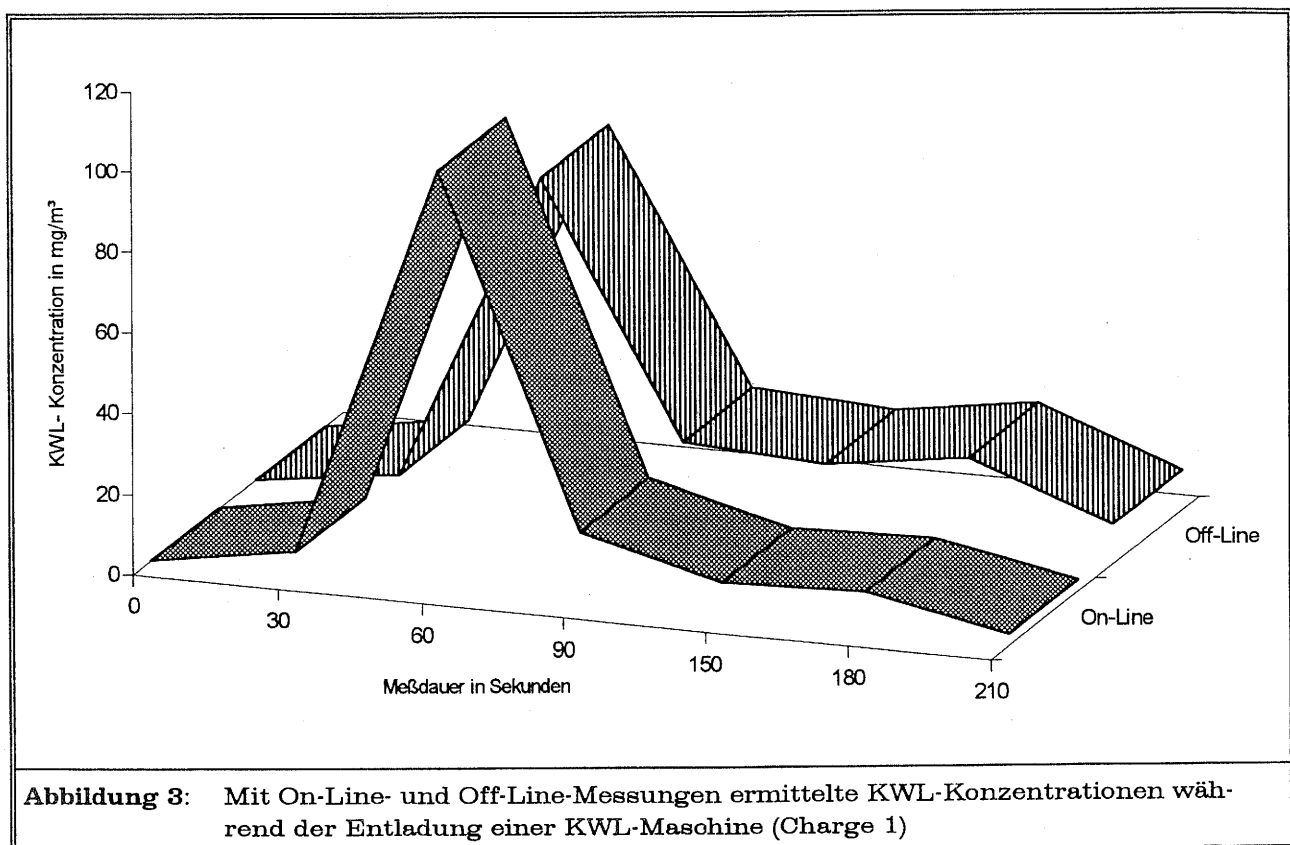
Bei der unter Punkt 4 ebenfalls im Detail beschriebenen On-Line-Methode wird die auf ihren KWL-Gehalt zu untersuchende Luft direkt vor Ort mittels eines transportablen Meßgerätes mit Flammenionisationsdetektor angesaugt und der KWL-Gehalt als Summe quantifiziert. Während bei der gaschromatographischen Untersuchung

kohlenstoffhaltige Fremdkomponenten, die zwar keine KWL darstellen, aber dennoch ein FID-Signal liefern, aufgrund der vorgeschalteten Auftrennung auf einer Kapillarsäule in der Regel erkannt werden können, ist dies beim transportablen FID nicht möglich.

Da die Off-Line-Methode sehr aufwendig und teuer ist und die Ergebnisse erst nach Auswertung der Aktivkohleröhrchen im Labor vorliegen, liegt ein Vorteil der On-Line-Methode im geringeren Aufwand und im ohne Zeitverzug vorliegenden Ergebnis.

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurden deshalb zunächst vergleichende Messungen mit On-Line- und Off-Line-Methode durchgeführt, um die Aussagekraft der On-Line-Methode im Hinblick auf die Fragestellung des Forschungsprojektes zu ermitteln.

Hierzu wurden während des Be- und Entladens der KWL-Maschine mit Reinigungsgut Messungen (On-Line-Methode) bzw. Probenahmen mit anschließender Auswertung (Off-Line-Methode) durchgeführt. Die Ergebnisse sind exemplarisch in den **ABBILDUNGEN 3 bis 6** dargestellt.



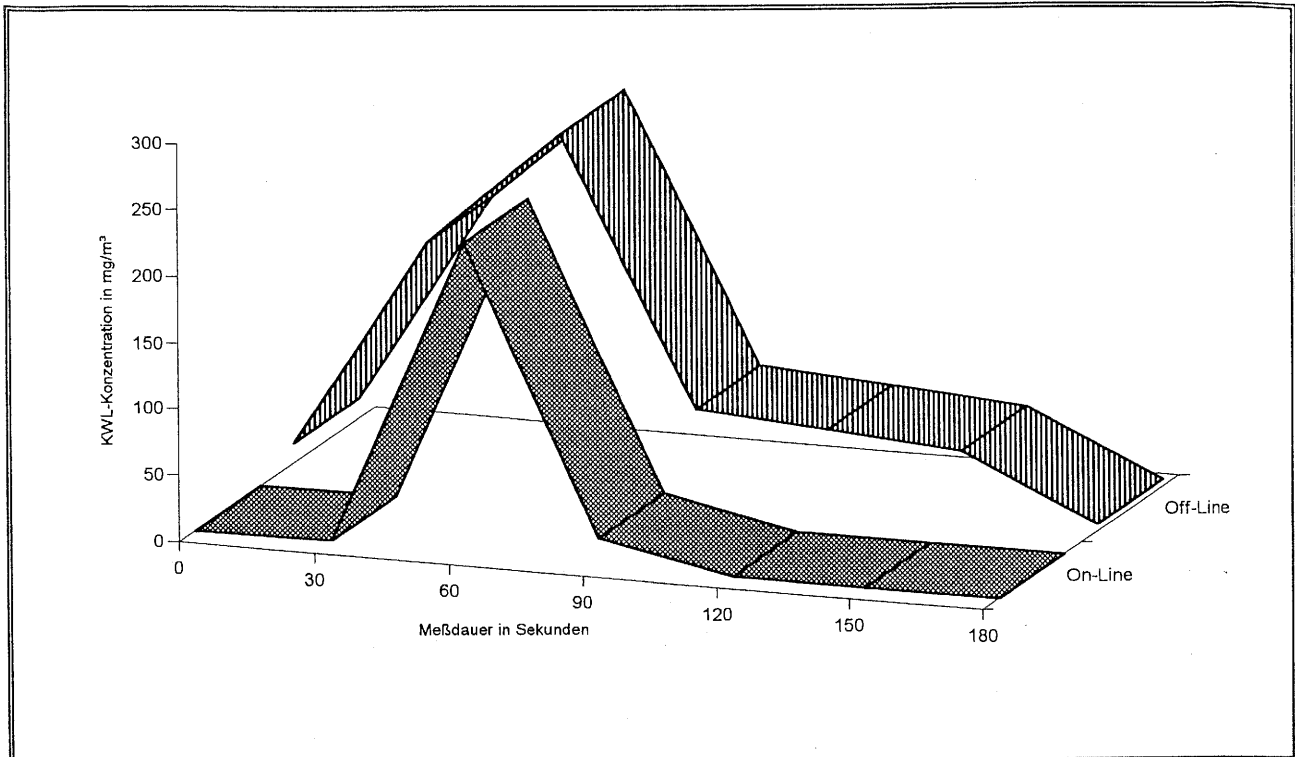


Abbildung 4: Mit On-Line- und Off-Line-Messungen ermittelte KWL-Konzentrationen während der Entladung einer KWL-Maschine (Charge 2)

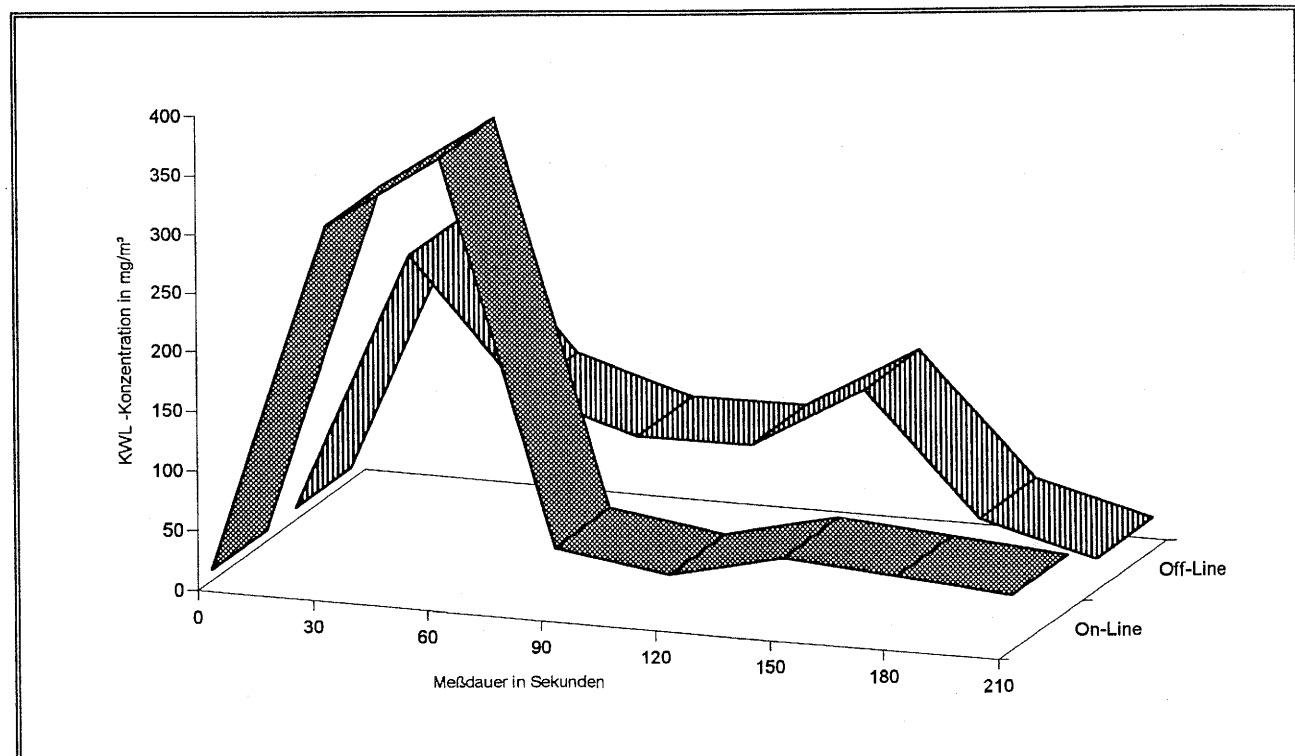
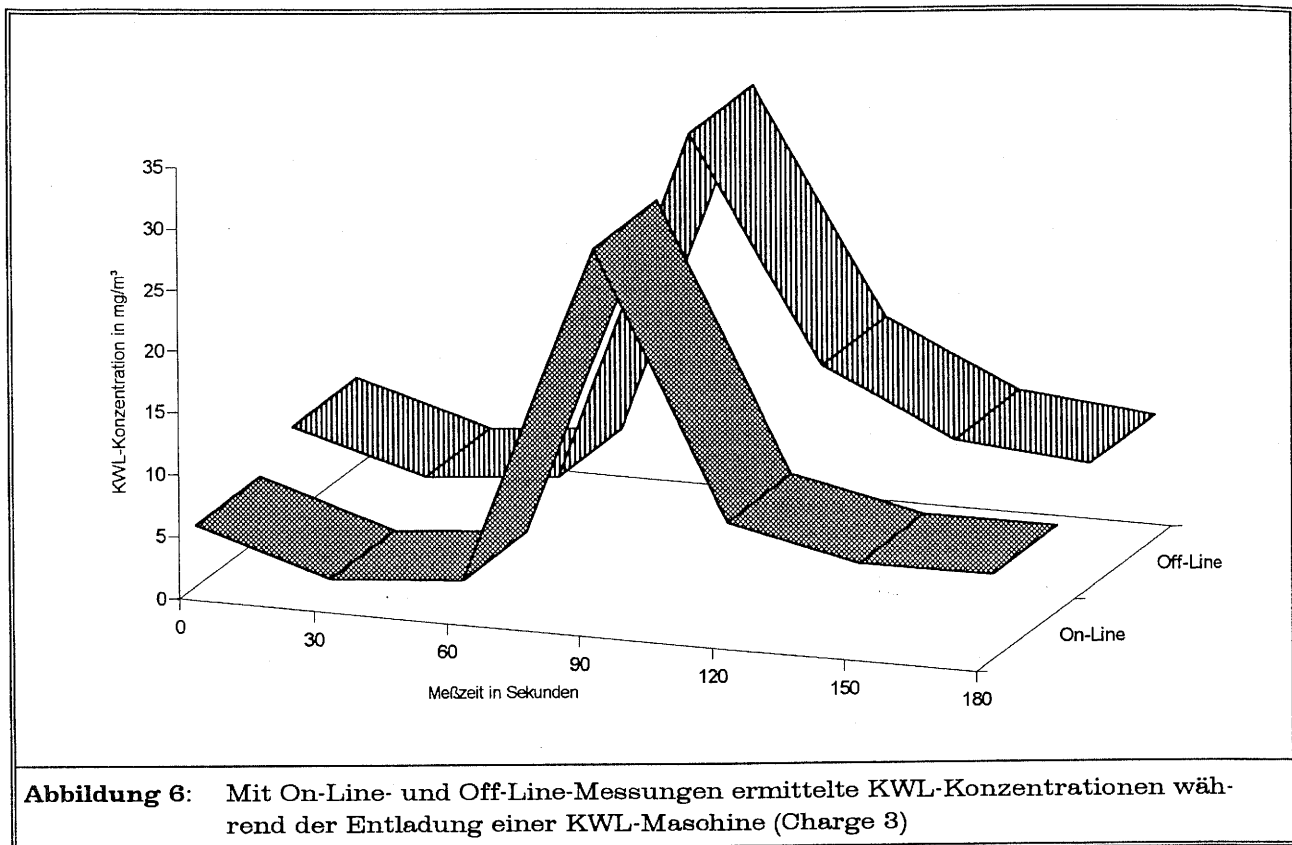


Abbildung 5: Mit On-Line- und Off-Line-Messungen ermittelte KWL-Konzentrationen während der Beladung einer KWL-Maschine (Charge 3)



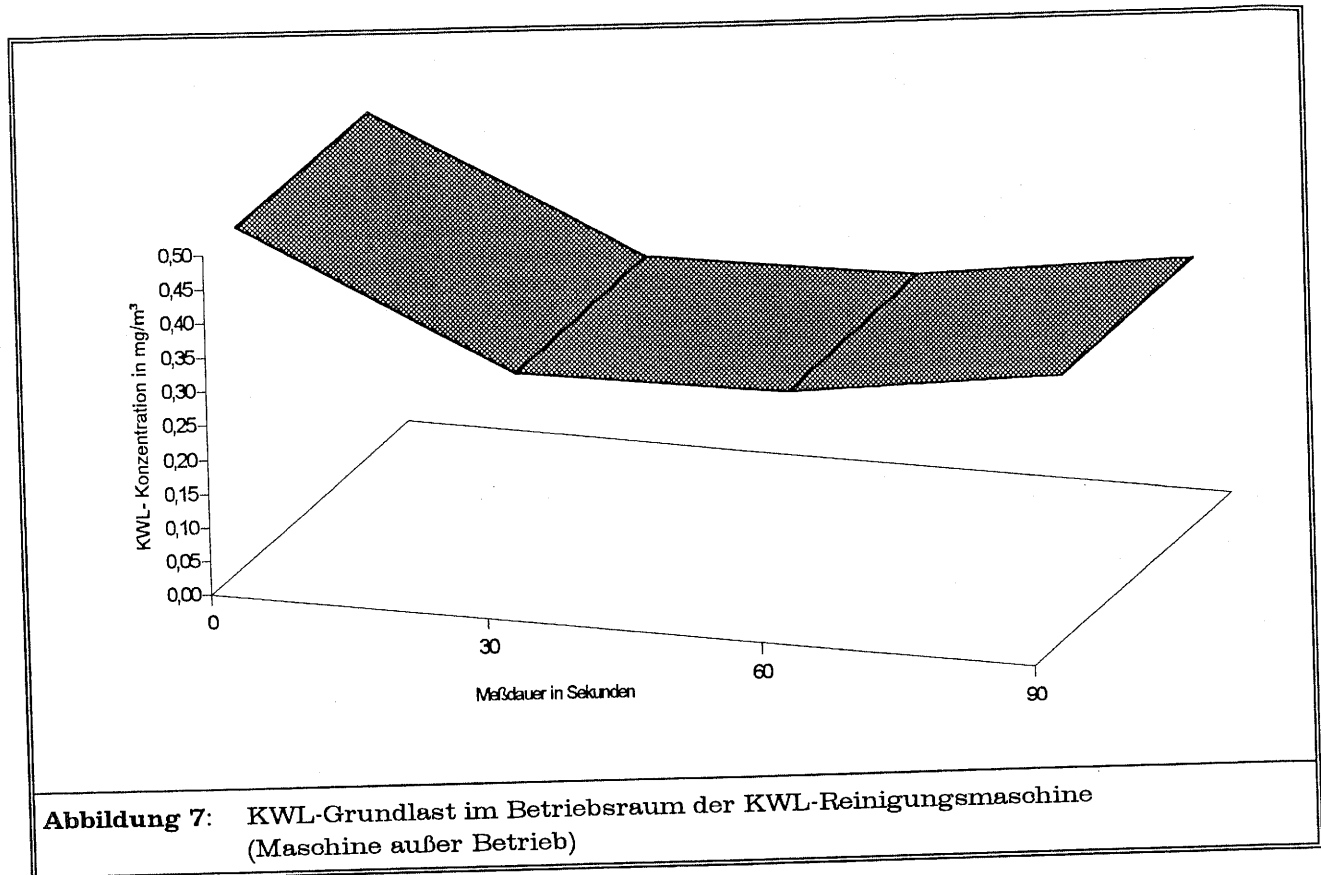
Die mit On-Line- und Off-Line-Methode erhaltenen Meßwerte stimmten in der Regel weitgehend überein. In einigen Fällen traten Abweichungen auf. Diese konnten auf unvermeidliche Effekte, wie z.B. Verwirbelungen der Luft während des manuell erfolgenden Be- und Entladens der Maschine, zurückgeführt werden.

Aufgrund der gefundenen Übereinstimmung zwischen Off-Line- und On-Line-Methode wurden die weiteren Untersuchungen nur noch mittels der schnelleren und kostengünstigeren On-Line-Methode durchgeführt.

5.3 Grundlastmessungen

Aufgrund der breiten Verwendung von Kohlenwasserstoffen auch außerhalb der Chemischreinigung von Textilien waren zunächst Grundlastmessungen erforderlich, um den Anteil solcher Kohlenwasserstoffemissionen zu erfassen und bei den Emissionsmessungen gegebenenfalls berücksichtigen zu können. Grundlastmessungen wurden im Betriebsraum bei außer Betrieb befindlicher KWL-Maschine durchgeführt. Die KWL-Konzentrationen (Abbildung 7) lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (1 mg/m^3). Die genannten Konzentrationen liegen in einem vor dem Hintergrund des ubiquitären Vorkommens von Kohlenwasserstoffen sehr niedrigen Bereich und stimmen mit bereits publizierten Daten^[11] im wesentlichen überein. Kohlenwasserstoff-Emissionen anderer Herkunft kamen im Betriebsraum somit offensichtlich nicht in nachweisbaren Konzentrationen vor und führten im Rahmen der KWL-Emissionsmessungen nicht zu analytischen Problemen durch zu hohe Blindwerte o.ä.. Bezüglich der in Abbildung 7 dargestellten Werte ist zu berücksichtigen, daß

diese sehr niedrig sind und somit im wesentlichen als „Grundrauschen“ des Meßgerätes zu betrachten sind.



5.4 Verfahrensbedingte KWL-Emissionen

5.4.1 Emissionen in die Raumluft bei Routinebetrieb

Das Reinigungsgut wird vor Beginn des Reinigungsprozesses in die KWL-Reinigungsmaschine geladen und nach Abschluß des Reinigungsprozesses (bei der Umladetechnik) bzw. nach Abschluß des Reinigungs- und Trocknungsprozesses (bei der Dry-to-dry-Technik) wieder aus der Maschine entladen. Deshalb ist zu erwarten, daß das Öffnen der Beladetür zum Be- und Entladen der Maschine zu einem Anstieg der KWL-Emission in den Betriebsraum führt.

Die Höhe der Emissionen kann hierbei von verschiedenen verfahrenstechnischen Parametern beeinflusst werden, wie insbesondere der Art des Reinigungsgutes und der Trocknungsdauer bzw. Trocknungstemperatur. Zur Untersuchung des Einflusses der genannten Parameter wurden im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes verschiedene Textilien, bei denen aufgrund von Materialien und Verarbeitung ein unterschiedliches Trocknungsverhalten bzw. unterschiedliche KWL-Restgehalte nach der Reinigung zu erwarten waren, in einer KWL-Maschine behandelt. Dabei wurden u.a. Daunenjacken, Wintermäntel, Herrenjackets sowie Polyester/Baumwoll-Mischgewebe (jeweils getrennt) behandelt (siehe auch Punkt 4). Die beim Be- und Entladen der KWL-Maschine für verschiedene Textilien gemessenen Emissionen zeigen die Abbildungen 8 bis 15.

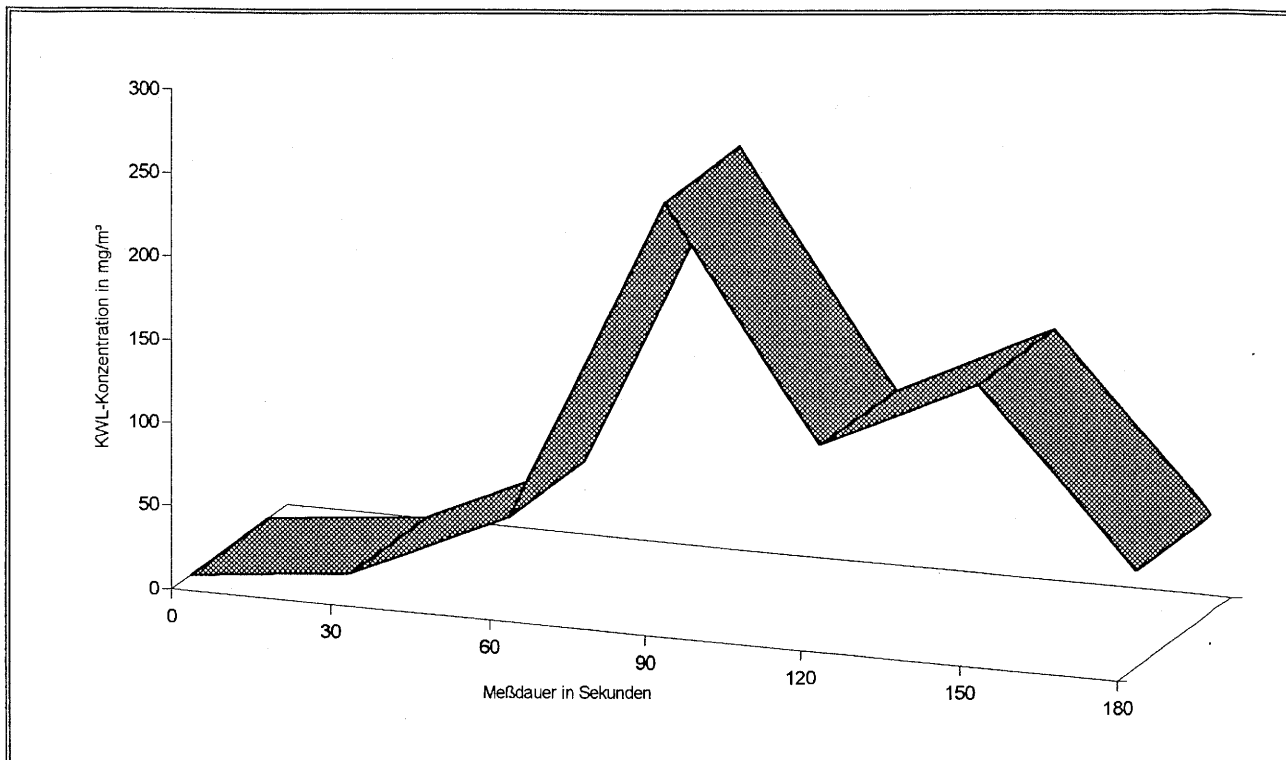


Abbildung 8: KWL-Emissionen während des Beladens einer KWL-Maschine (Daunenjaaken)

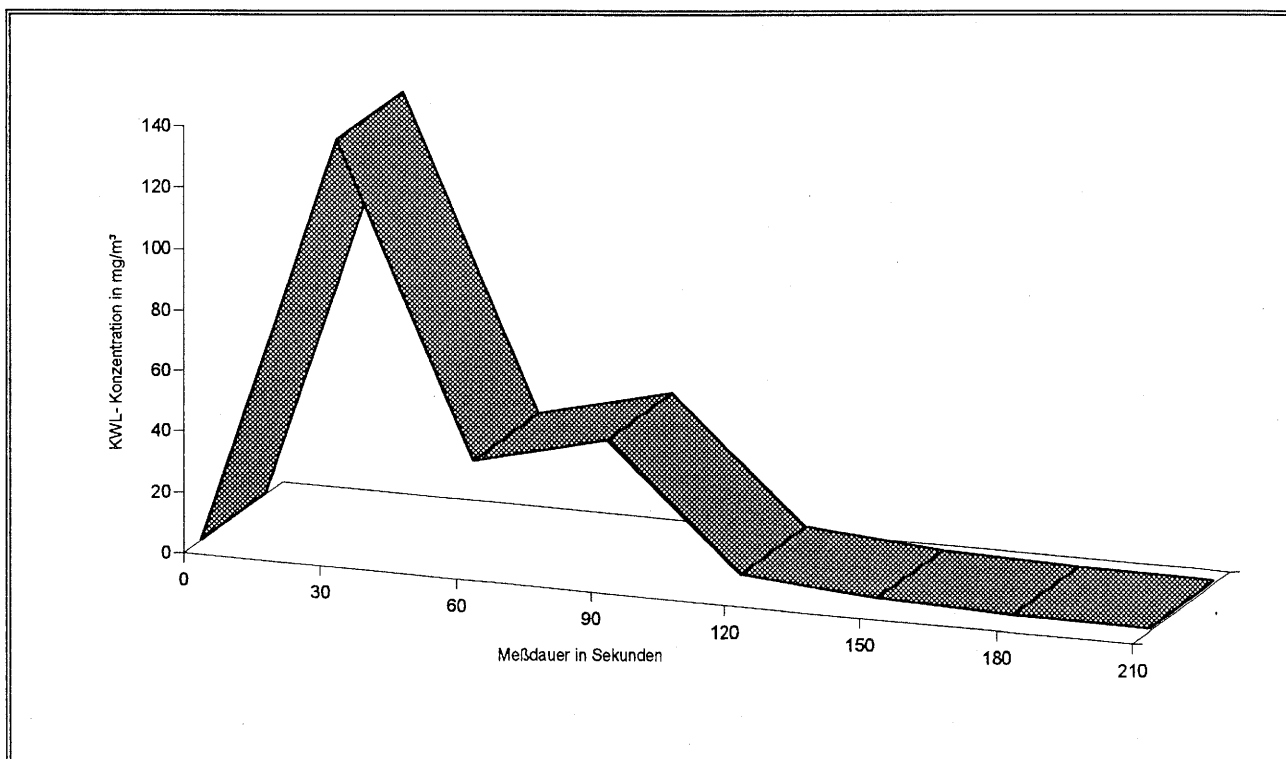


Abbildung 9: KWL-Emissionen während des Entladens einer KWL-Maschine (Daunenjaaken)

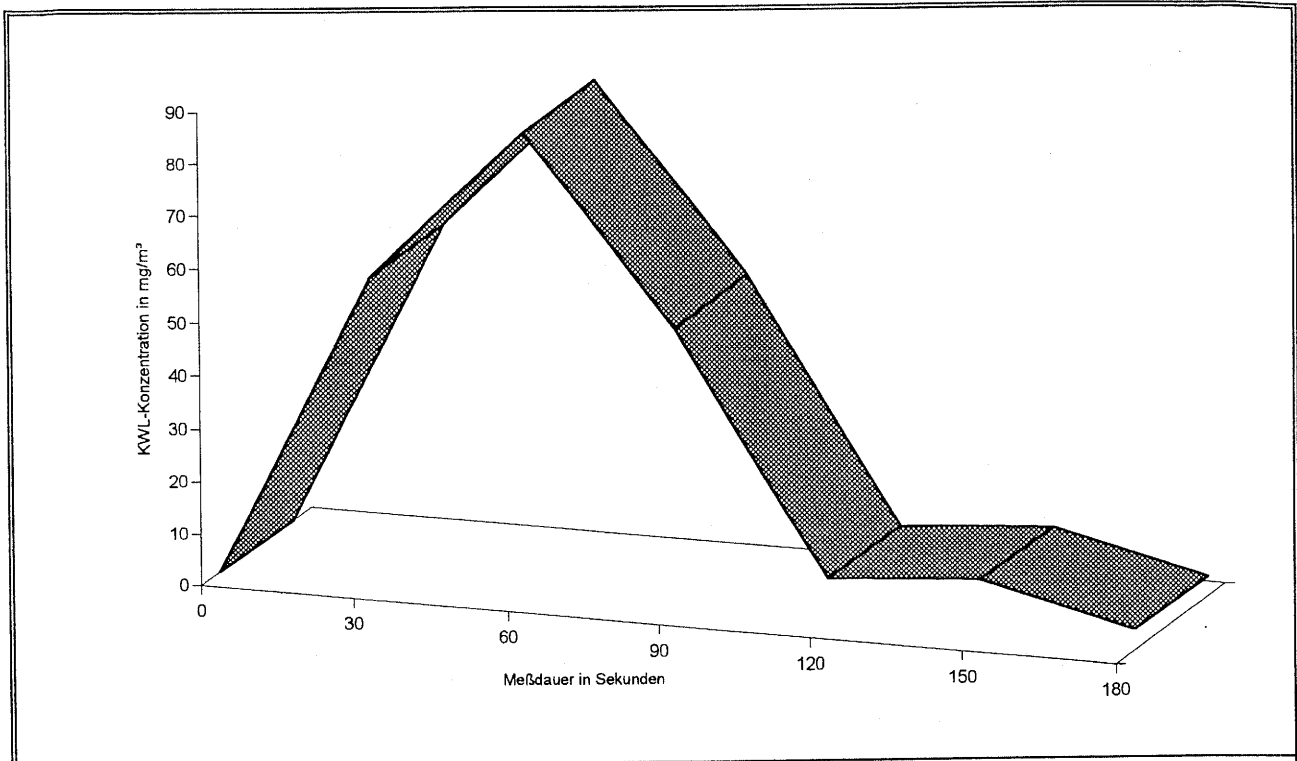


Abbildung 10: KWL-Emissionen während des Beladens einer KWL-Maschine (Wintermäntel aus Wolle)

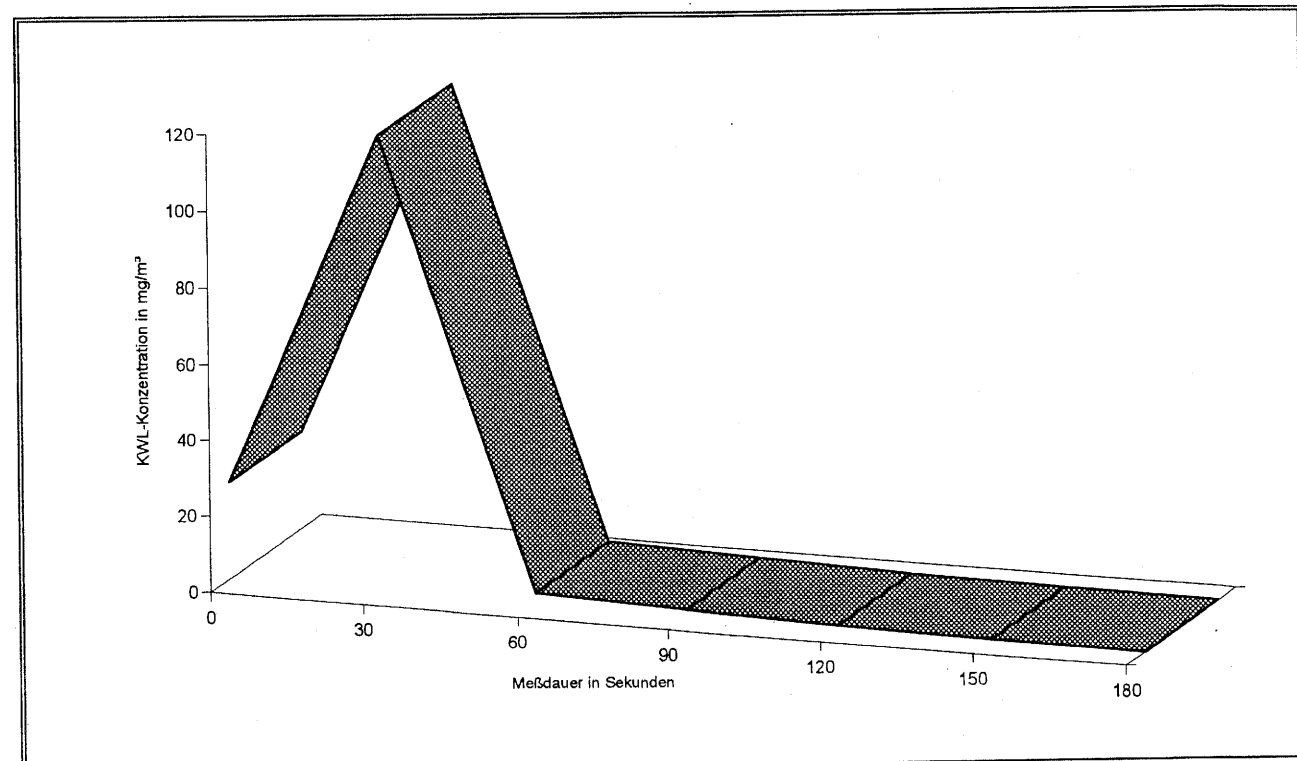


Abbildung 11: KWL-Emissionen während des Entladens einer KWL-Maschine (Wintermäntel aus Wolle)

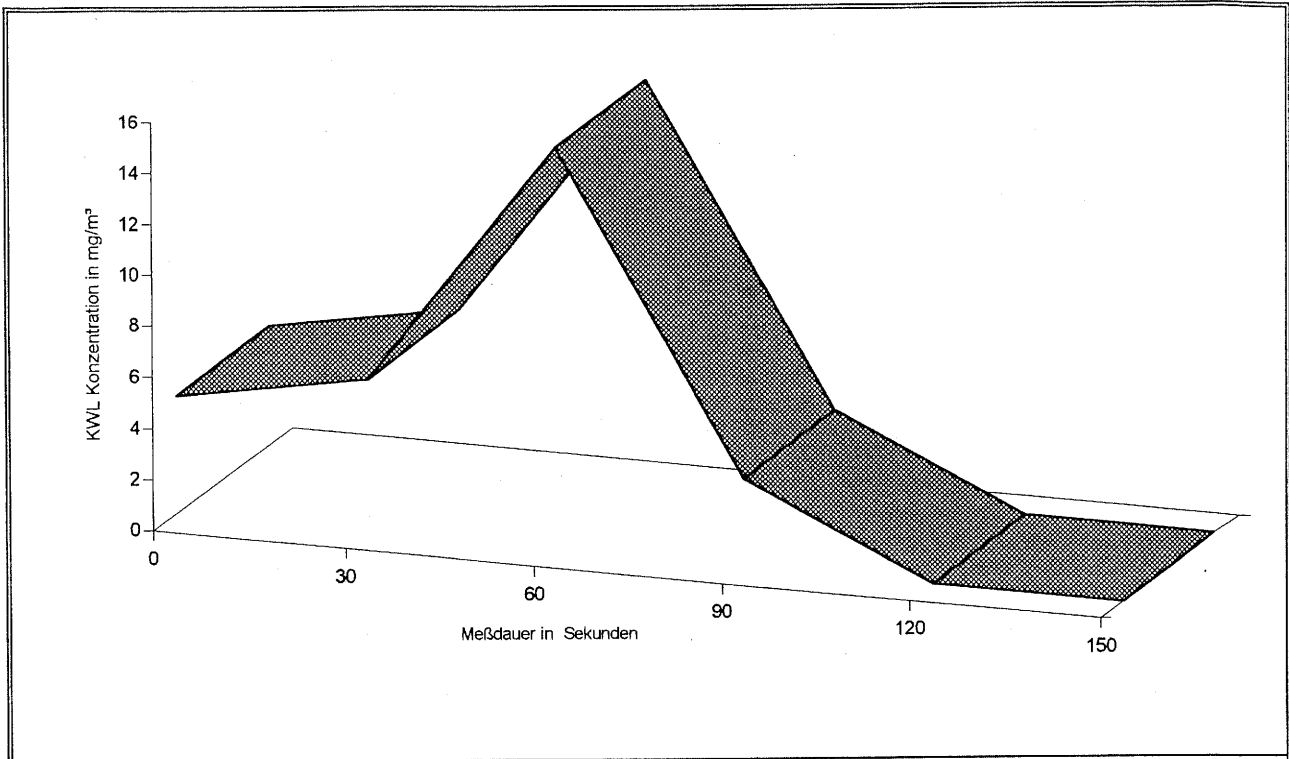


Abbildung 12: KWL-Emissionen während des Beladens einer KWL-Maschine (Herren-Jacketts)

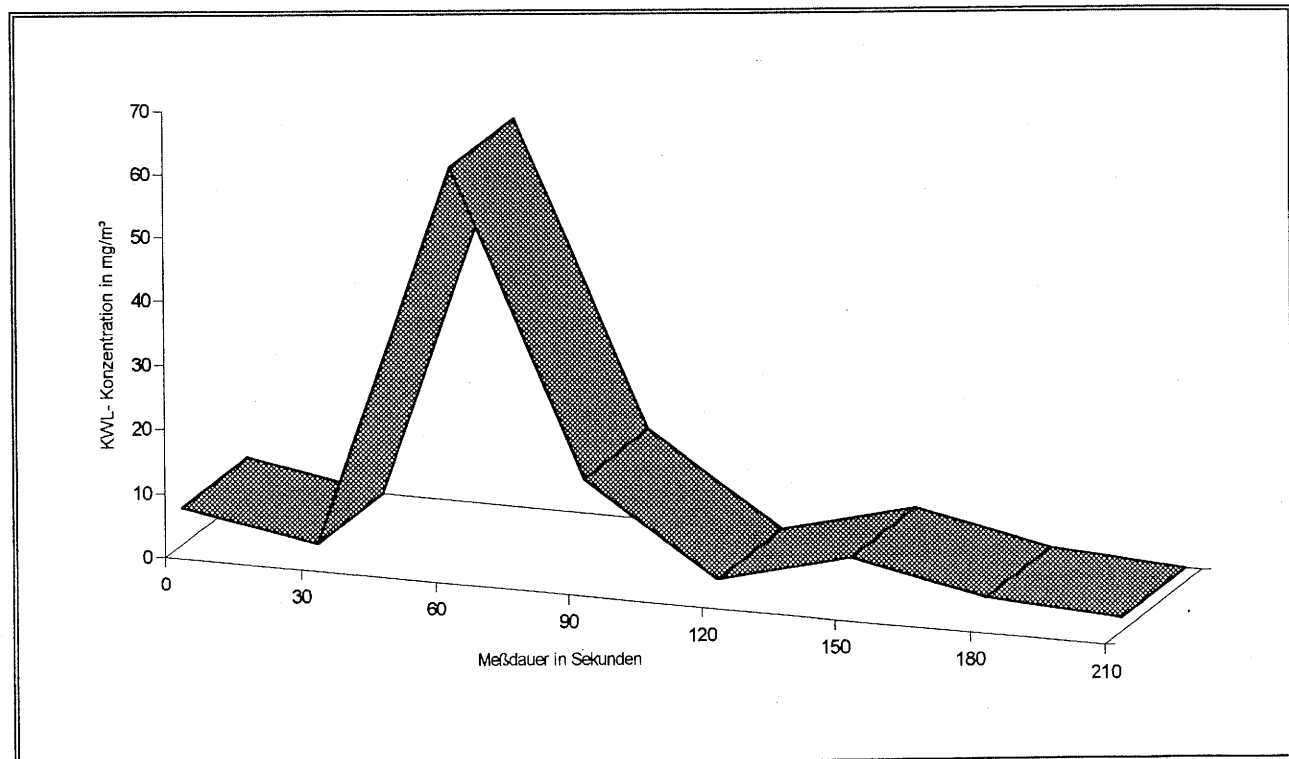


Abbildung 13: KWL-Emissionen während des Entladens einer KWL-Maschine (Herren-Jacketts)

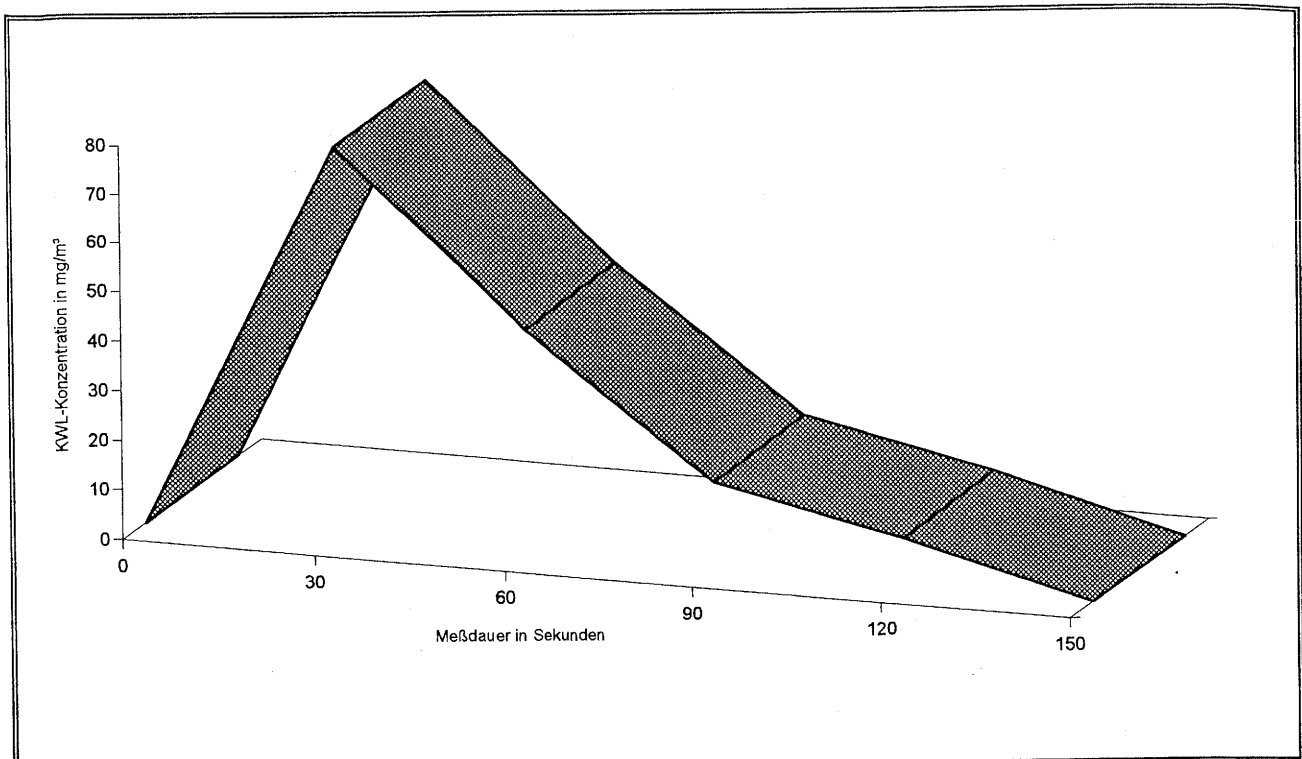


Abbildung 14: KWL-Emissionen während des Beladens einer KWL-Maschine (Polyester/Baumwoll-Mischgewebe)

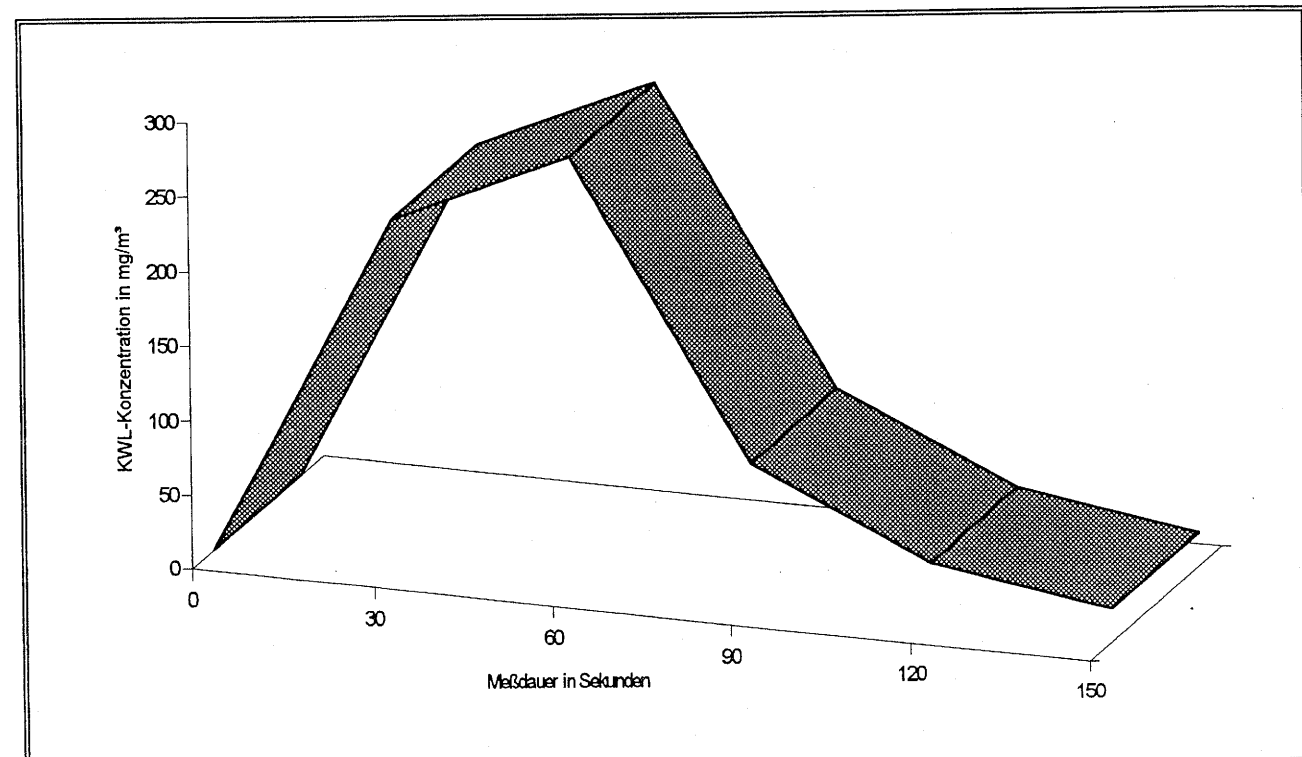


Abbildung 15: KWL-Emissionen während des Entladens einer KWL-Maschine (Polyester/Baumwoll-Mischgewebe)

Die zeitabhängig gemessenen KWL-Emissionsprofile während des Be- und Entladens Meßwerte sind einander bezüglich ihres Verlaufes sehr ähnlich: Kurz nach dem Öffnen der Beladetür steigt die KWL-Konzentration erwartungsgemäß steil an und fällt nach kurzer Zeit (ca. 30 bis 120 Sekunden) steil wieder ab. Es zeigt sich eine Tendenz zu höheren KWL-Emissionen während der Beladung. Dies ist in der Tatsache begründet, daß die KWL-haltige Luft beim Beladen aus der Maschine herausgedrückt wird.

Eine signifikante Abhängigkeit der KWL-Emissionen von der Art des Reinigungsgutes konnte nicht festgestellt werden.

Bei der Interpretation aller Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß durch das manuell erfolgende Be- und Entladen der KWL-Maschine nicht reproduzierbare Luftverwirbelungen und Luftströmungen erzeugt werden, die zu unterschiedlichen KWL-Konzentrationen am Ort der Probenahme führen.

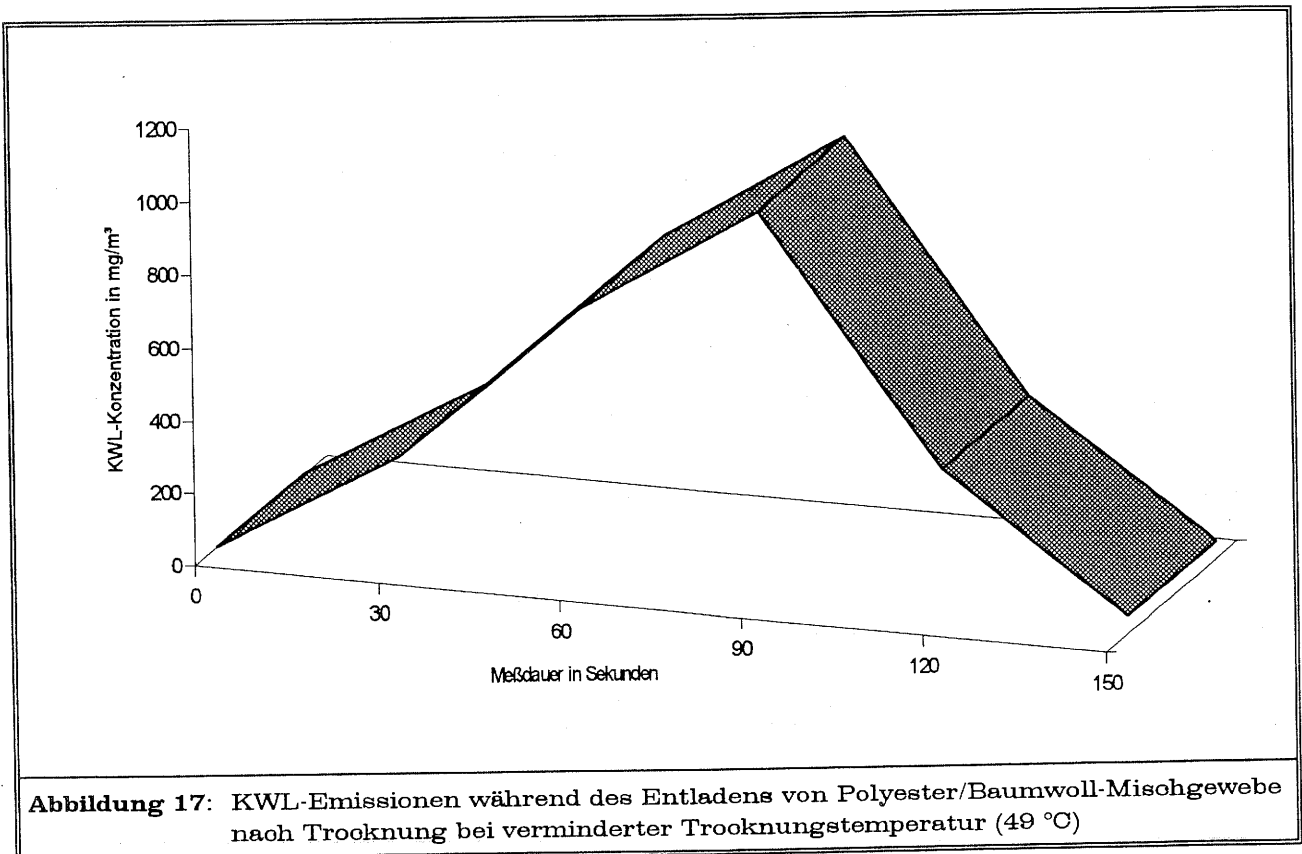
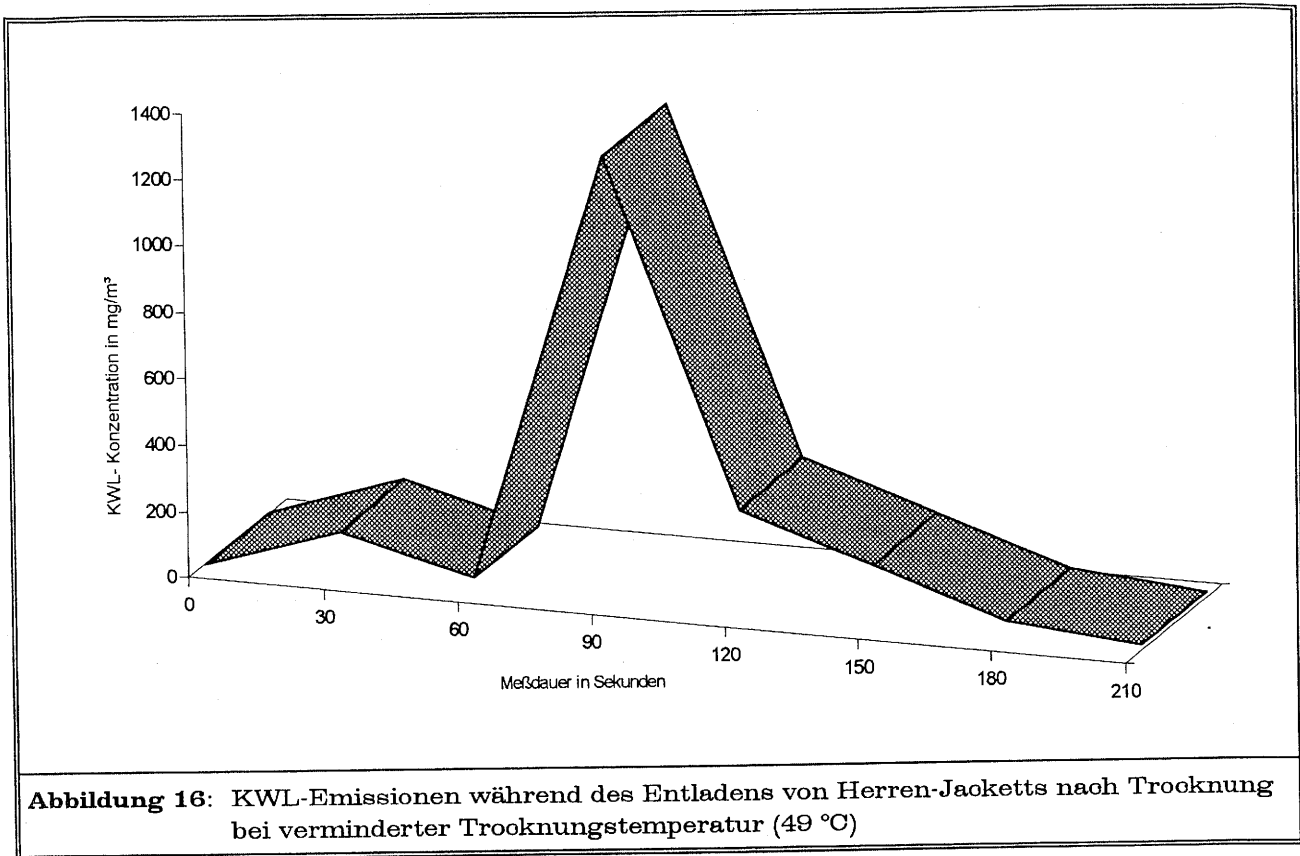
Alle gemessenen KWL-Konzentrationen liegen weit unterhalb des Schichtmittelwertes der TRGS 404 von 350 ml/m^3 (ca. 2200 mg/m^3 , Maximalwert für eine Exposition von 40 Stunden pro Woche).

5.4.2 KWL-Emissionen bei verminderter Trocknungstemperatur

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen wurde das vom Maschinenhersteller für das jeweilige Reinigungsgut vorgesehene Trocknungsprogramm (Trocknungstemperatur $69 \text{ }^\circ\text{C}$) eingesetzt. Um den Einfluß der Trocknungstemperatur auf die KWL-Emissionen zu untersuchen, wurden Reinigungsversuche bei verminderter Trocknungstemperatur durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen exemplarisch die **Abbildungen 16** und **17** für den Entladungsprozeß bei Herrenjacketts bzw. Polyester/Baumwoll-Mischgewebe. Mit kurzzeitigen Spitzenwerten von ca. 1300 mg/m^3 bzw. 1000 mg/m^3 liegen die KWL-Konzentrationen um mehr als das Zehnfache über den Konzentrationen, die für dasselbe Reinigungsgut bei der normalen Trocknungstemperatur von $69 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt wurden.

Eine optimale Einstellung des Trocknungsprogramms führt somit erwartungsgemäß zu einer Minimierung der KWL-Emissionen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß selbst die bei verminderter Trocknungstemperatur auftretenden erhöhten KWL-Emissionen noch weit unterhalb des Schichtmittelwertes der TRGS 404 von 350 ml/m^3 (ca. 2200 mg/m^3) liegen.



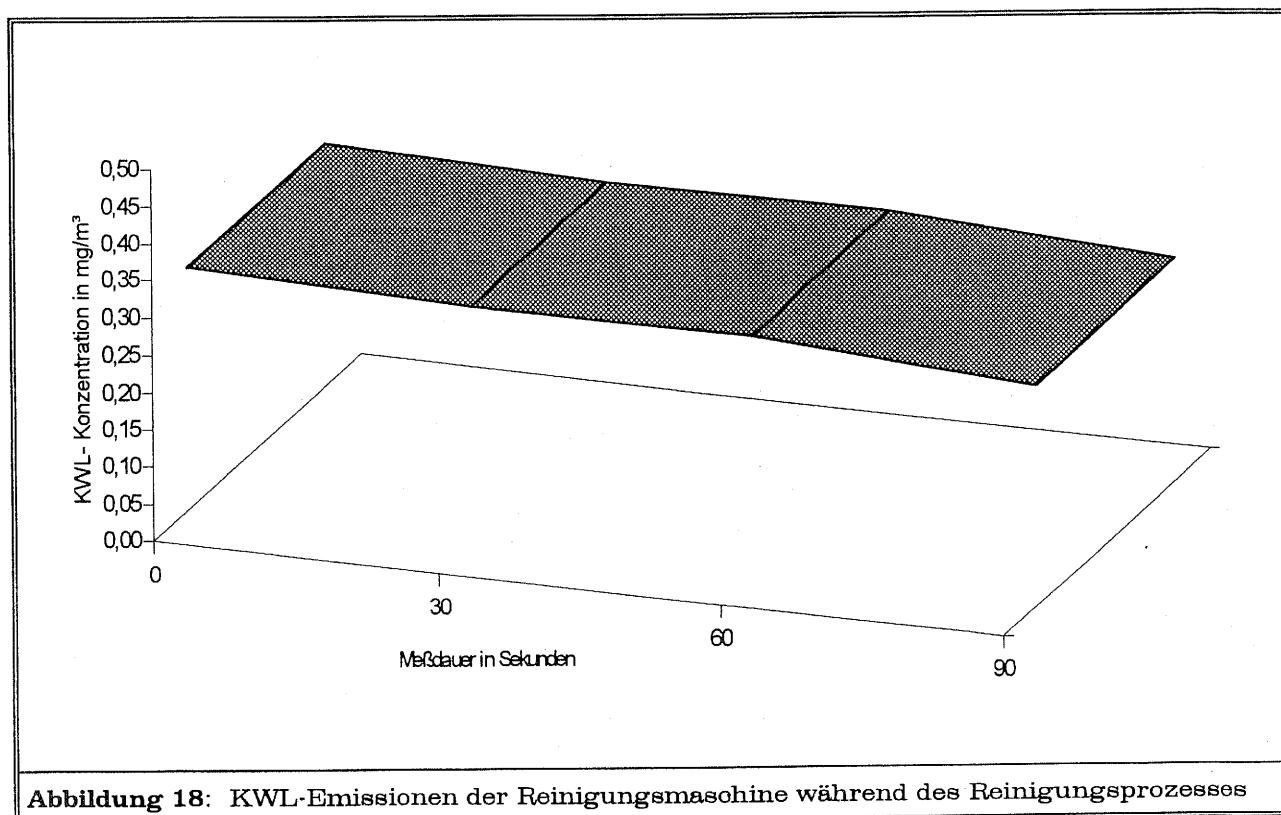
5.4.3 Emissionspfad Kontaktwasser

KWL sind in Wasser aufgrund ihrer unpolaren Eigenschaften nur in sehr geringem Maße löslich ($< 20 \text{ mg/l}$), so daß der übliche Grenzwert von 20 mg/l für Kohlenwasserstoffe in Abwasservorschriften bei Verwendung reiner KWL einhaltbar wäre. Da den KWL aber für die Ablösung bestimmter Schmutzarten neben geringen Wassermengen tensidhaltige Reinigungsverstärker zugesetzt werden, kann der KWL-Gehalt des Kontaktwassers auch über der maximalen Löslichkeit der reinen KWL in Wasser liegen. Deshalb wurde das Kontaktwasser der verwendeten KWL-Reinigungsmaschine nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38409 H 18) infrarotspektroskopisch auf seinen KWL-Gehalt untersucht. Die gemessenen KWL-Konzentrationen betragen maximal 240 mg/l .

5.5 Maschinenbedingte Emissionen

5.5.1 Emissionen während des Reinigungsprozesses

Die bei laufender KWL-Maschine gemessenen KWL-Konzentrationen waren extrem niedrig und lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (1 mg/m^3) des Verfahrens (**Abbildung 18**). Die KWL-Konzentrationen während des Betriebs der Maschine lagen damit in der gleichen Größenordnung wie die gemessene KWL-Grundlast (**Abbildung 7**). Bezüglich der in **Abbildung 18** dargestellten Werte ist zu berücksichtigen, daß diese sehr niedrig sind und somit im wesentlichen als „Grundrauschen“ des Meßgerätes zu betrachten sind.



5.5.2 KWL-Emissionen beim Betanken der Reinigungsmaschine

Weitere Messungen wurden während des Betankens der KWL-Maschine mit Lösemittel vorgenommen. Dabei wurde das Lösemittel über eine Schlauchverbindung direkt vom Vorratsbehälter in die KWL-Maschine gepumpt. Die gemessenen KWL-Konzentrationen lagen mit Werten unterhalb von 3 mg/m^3 in einem sehr niedrigen Bereich (Abbildung 19).

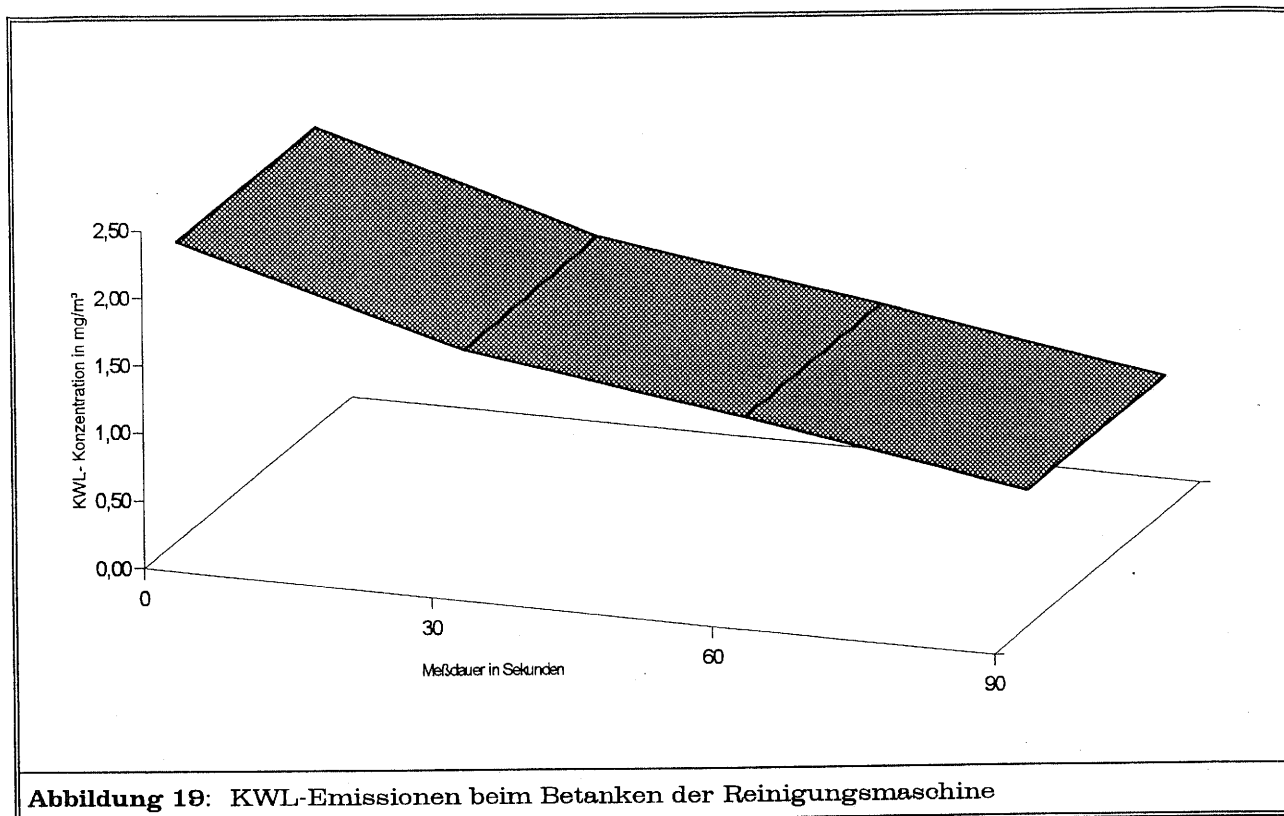


Abbildung 19: KWL-Emissionen beim Betanken der Reinigungsmaschine

5.5.3 KWL-Emissionen beim Entleeren bzw. Reinigen der Destillationsblase

Auch das Entleeren und Reinigen der Destillationsblase stellt eine mögliche Emissionsquelle dar. Die beim Entleeren gemessenen KWL-Konzentrationen (Abbildung 20) lagen kurzfristig im Bereich von ca. 1600 mg/m^3 . Dieser kurzfristig auftretende Spitzenwert liegt ebenfalls noch unter dem Schichtmittelwert der TRGS 404 von 350 ml/m^3 (ca. 2200 mg/m^3).

5.5.4 KWL-Emissionen beim Ablassen des Kontaktwassers

Abbildung 21 zeigt die beim Ablassen des Kontaktwassers gemessenen KWL-Konzentrationen, die mit Maximalwerten von 60 bis 70 mg/m^3 ebenfalls sehr gering sind und sehr schnell wieder abnehmen.

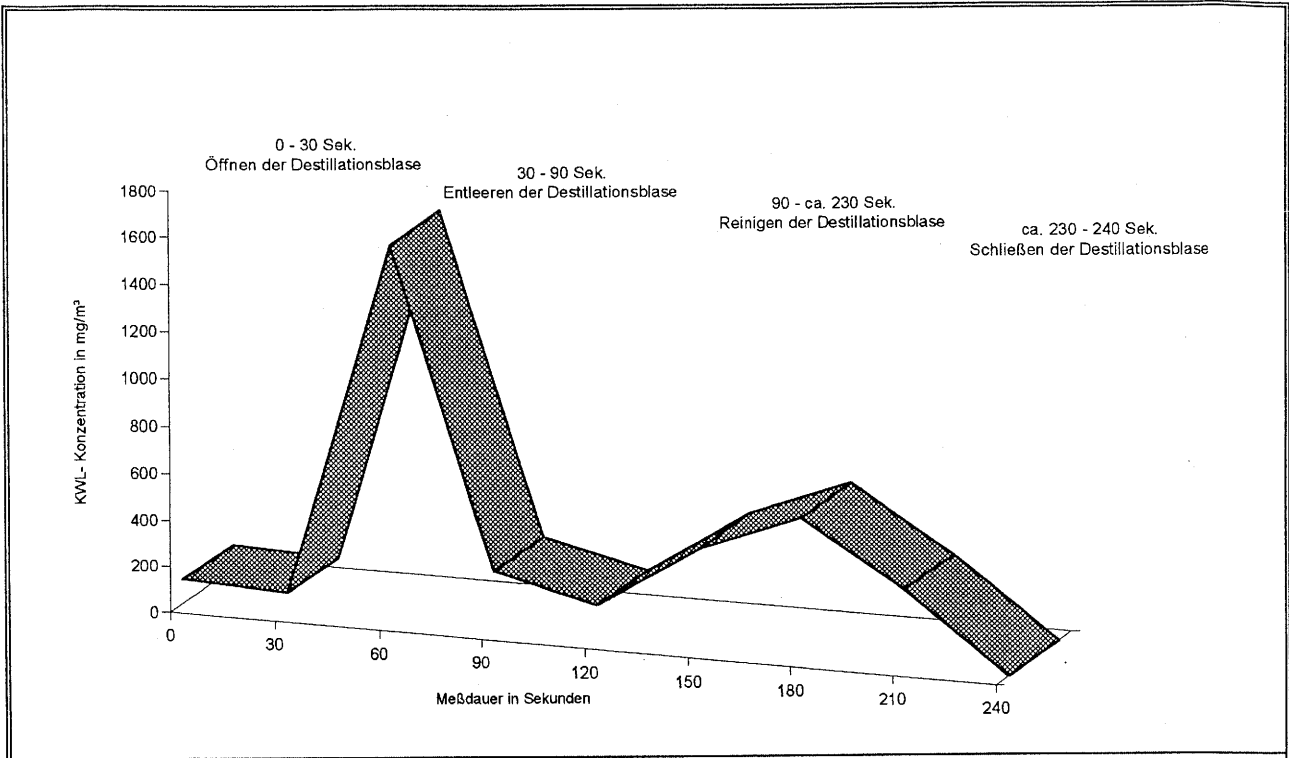


Abbildung 20: KWL-Emissionen beim Entleeren bzw. Reinigen der Destillationsblase

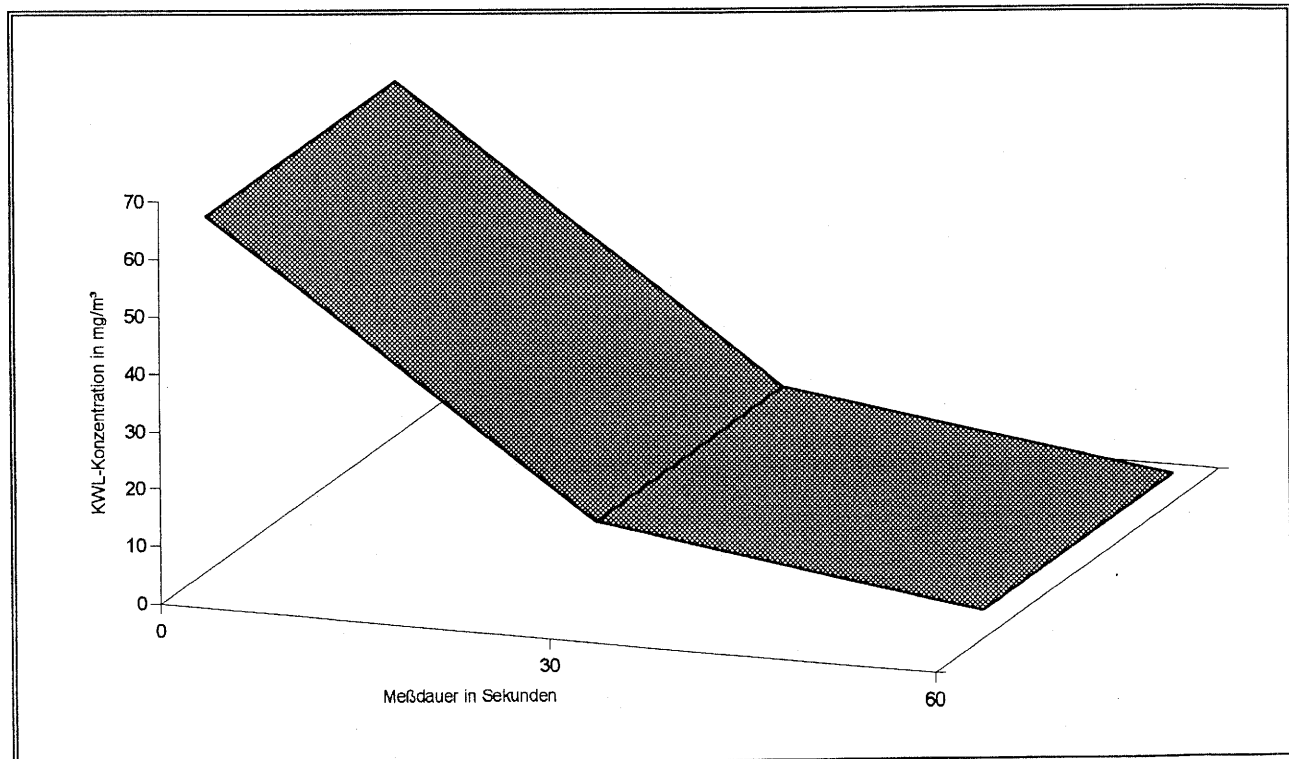


Abbildung 21: KWL-Emissionen beim Ablassen des Kontaktwassers

5.6 Emissionspfad Textil

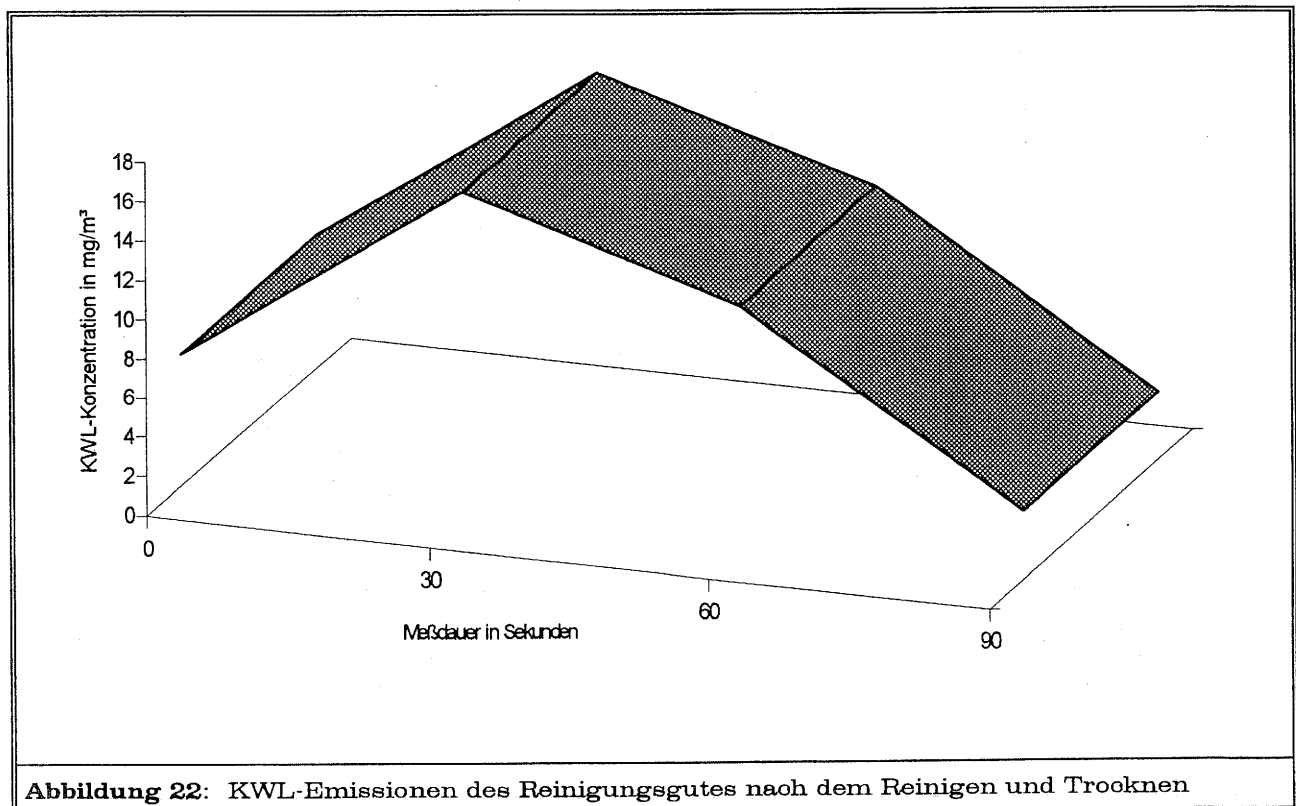
5.6.1 KWL-Retention

Das Reinigungsgut enthält nach dem Reinigungsprozeß KWL. Diese müssen deshalb durch einen Trocknungsprozeß wieder aus den Textilien entfernt werden. Da die KWL hohe Siedebereiche und einen niedrigen Dampfdruck aufweisen, ist eine ausreichende Trocknungsdauer sowie eine ausreichende Trocknungstemperatur erforderlich, um eine möglichst vollständige Entfernung der KWL aus den Textilien zu gewährleisten. Hierbei ist zu erwarten, daß in bestimmten Bereichen wie z.B. mehrlagigen Materialien (Nahtbereiche) und Schulterpolstern erhöhte KWL-Restgehalte auftreten.

Deshalb wurden verschiedene textile Materialien nach dem Reinigen und Trocknen mittels Headspace-Gaschromatographie auf ihre KWL-Restgehalte untersucht. Alle Werte für den KWL-Gehalt im Reinigungsgut (Retention) nach Reinigung und Trocknung lagen im Bereich weniger Hundert mg pro kg Textil und damit weit unter 0,1 %. Dies gilt auch für die untersuchten Schulterpolster und die (verdickten) Nahtbereiche in Herren-Jacketts aus Wolle. Baumwolle wies erwartungsgemäß höhere KWL-Restgehalte auf als Polyester.

5.6.2 KWL-Emissionen des Reinigungsgutes nach dem Reinigen und Trocknen

Unmittelbar nach Entnahme des Reinigungsgutes aus der Maschine wurden direkt oberhalb des noch warmen Reinigungsgutes KWL-Messungen durchgeführt. Auch hier lagen die Maximalkonzentrationen mit Werten um 20 mg/m^3 sehr niedrig und fielen nach wenigen Minuten wieder stark ab (Abbildung 22).



5.6.3 KWL-Emissionen des Reinigungsgutes beim Bügeln

Beim Bügeln des Reinigungsgutes sind aufgrund der Erwärmung eventuell erhöhte KWL-Emissionen zu erwarten. Deshalb wurde das unter Punkt 5.6.2 beschriebene Reinigungsgut gebügelt. Dabei wurden direkt oberhalb der Ware die KWL-Emissionen bestimmt. Auch hier erwiesen sich die gemessenen KWL-Konzentrationen (um 5 mg/m^3) als sehr gering (Abbildung 23).

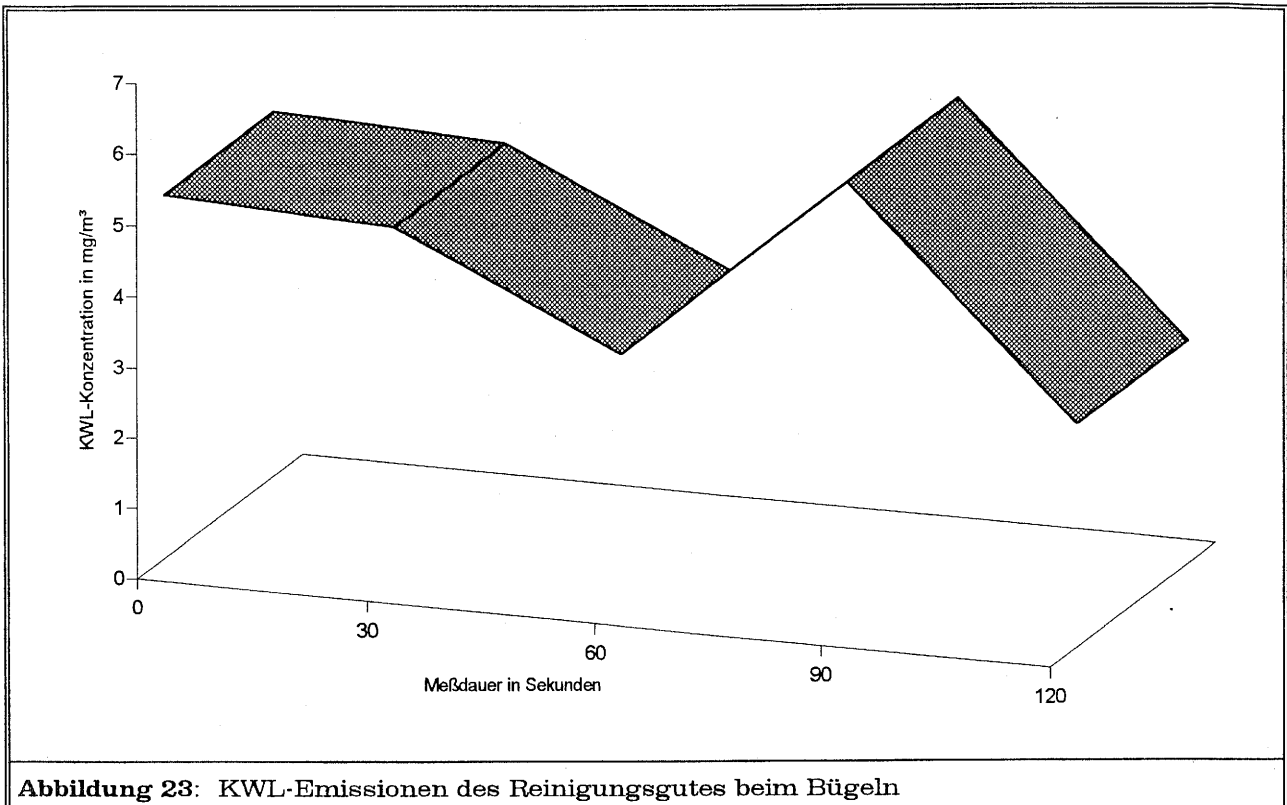


Abbildung 23: KWL-Emissionen des Reinigungsgutes beim Bügeln

5.7 Immissions- bzw. Expositionsmessungen

Die in Chemischreinigungen tätigen Personen sind notwendigerweise den dort auftretenden KWL-Konzentrationen ausgesetzt. Um die Exposition solcher Personen gegenüber KWL zu ermitteln, wurden mittels personenbezogener Probenahmesysteme Langzeitmessungen in Atemhöhe der Testperson durchgeführt. Die dabei ermittelten Werte lagen im Normalbetrieb der KWL-Reinigungsmaschine zwischen 3 und 5 mg/m^3 (Abbildung 24).

Selbst bei Versuchen mit erniedrigter Trocknungstemperatur, die zu einer erhöhten KWL-Emission beim Entladen der Maschine führten (siehe 5.4.2), lag die Langzeitbelastung der Testperson nur bei 13 mg/m^3 . Die Werte im Normalbetrieb lagen somit im vorliegenden Fall um einen Faktor von ca. 400 unter dem Schichtmittelwert (maximale Exposition für 40 Stunden pro Woche) von 350 ppm (ca. 2200 mg/m^3) der TRGS 404.

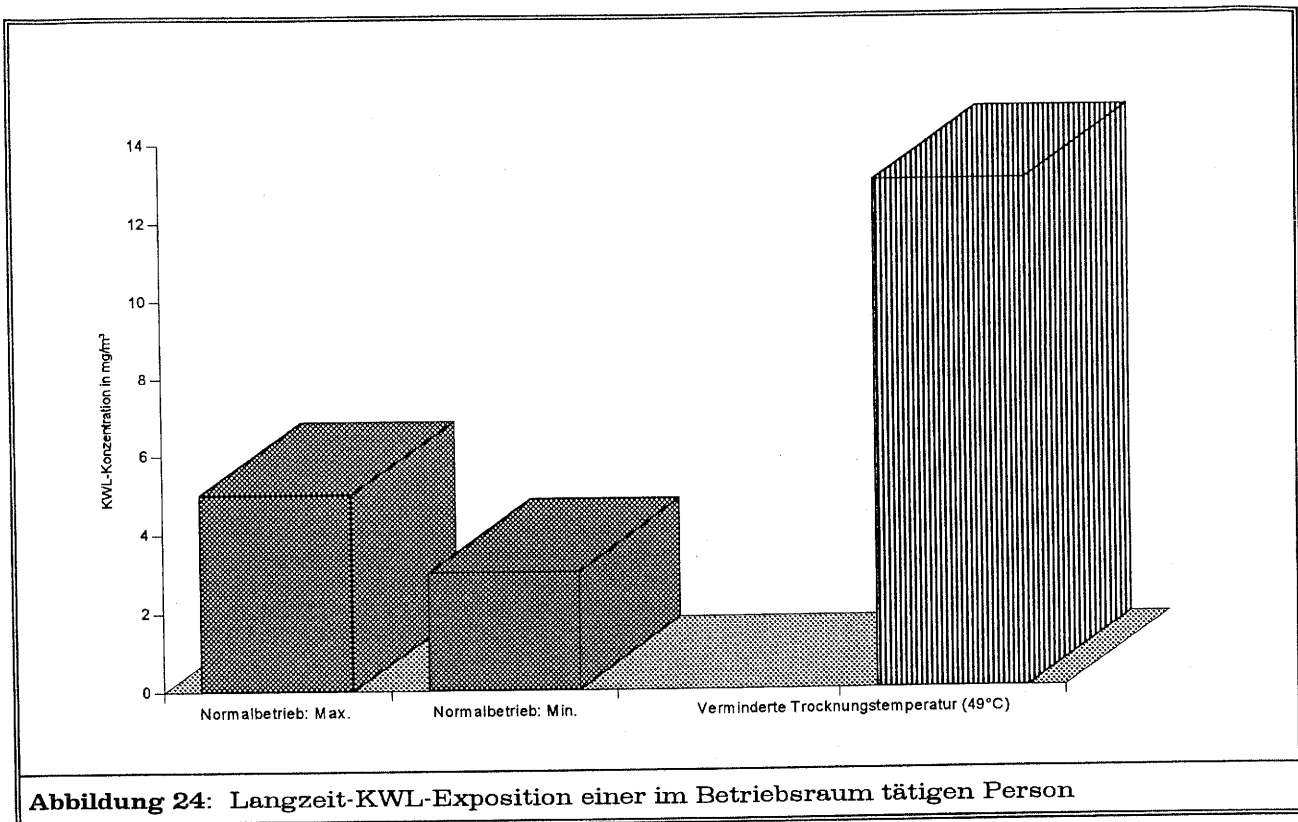


Abbildung 24: Langzeit-KWL-Exposition einer im Betriebsraum tätigen Person

6 Zusammenfassende Diskussion und Folgerungen für die Praxis

Für die KWL-Reinigungstechnik reichte der bei Beantragung des vorliegenden Forschungsprojektes vorliegende Kenntnisstand über Zusammenhänge zwischen KWL-Emissionen und Maschinen- bzw. Verfahrenstechnik noch nicht aus. Dies führt zu wirtschaftlichen Nachteilen für Chemischreinigungsbetriebe, die sich für die KWL-Technik entscheiden wollen, in Form von Erschwernissen bei Investitionsentscheidungen, eventuellen unnötigen Auflagen bei der Standortauswahl oder kostenintensiven Maßnahmen zur Emissionsvermeidung und hat daher erhebliche Konsequenzen für die Zukunft des Gewerbes.

Ein erster Schritt zur Verbesserung der Situation für die investitionsbereiten Betriebe ist eine exakte Beschreibung des Emissionsstatus der derzeitigen Technik in qualitativer und quantitativer Hinsicht abhängig von verfahrens-, maschinen- und textilspezifischen Parametern sowie eine Überprüfung der Aussagefähigkeit der einsetzbaren Meßmethoden. Hieraus läßt sich zunächst eine Risikoabschätzung für zukünftige Maßnahmen im Hinblick auf Ort, Ausmaß und damit auch im Hinblick auf die Kosten vornehmen. Daten über den Emissionsstatus ermöglichen auch, die wirtschaftlichen Auswirkungen gegenüber Auflagen seitens des Arbeits- und Umweltschutzes zu kalkulieren. Weiterhin können aus diesen Daten Konzepte zur Prozessoptimierung und zur Entwicklung einer geeigneten und wirtschaftlich vertretbaren Meßtechnik formuliert werden.

Die Messungen der KWL-Emissionen wurden unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen und Betriebszuständen vorgenommen, um die möglichen Veränderungen der Emission in Abhängigkeit von den gewählten Randbedingungen ab-

schätzen zu können. Neben der direkten KWL-Emission der Reinigungsmaschine müssen auch weitere mögliche Emissionsquellen wie Textilien und Kontaktwasser berücksichtigt werden. Aufgrund des ubiquitären Vorkommens von Kohlenwasserstoffen (z.B. Verkehr, Haushalt) muß die KWL-Grundlast in unmittelbarer Nachbarschaft des Untersuchungsortes erfaßt werden.

Kontinuierliche Überwachungen von Emissionen sind ein erheblicher Kostenfaktor. Es werden Investitionsmittel (Meßgeräte, Laboreinrichtungen) und Betriebskosten (Material, Personal) verursacht. Von daher ist für eine durchgehend kontinuierliche Überwachung von Emissionen während der gesamten Lebensdauer der KWL-Reinigungsanlage ein einfaches Meßverfahren wünschenswert.

Hierbei ist die Frage von Bedeutung, ob eine summarische Erfassung der KWL unter Vernachlässigung eventuell noch vorhandener Fremdstoffe ausreichend ist.

6.1 Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der KWL-Einzelkomponenten

Um Erkenntnisse über die Zusammensetzung der in der KWL-Reinigung derzeit hauptsächlich eingesetzten Isoparaffingemische zu erhalten, wurden verschiedene gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der hohen Zahl chemisch sehr ähnlicher KWL-Einzelkomponenten gelang jedoch weder eine vollständige Auftrennung der Einzelkomponenten noch deren Identifizierung. Auch mit Hilfe der Massenspektrometrie konnten die Einzelkomponenten nicht differenziert bzw. identifiziert werden.

Die Auftrennung und Identifizierung der KWL-Einzelkomponenten war ursprünglich geplant, weil bei der Beantragung des vorliegenden Forschungsprojektes insbesondere bestimmte lineare Alkane wie z.B. n-Dekan wegen möglicher toxikologischer Probleme diskutiert wurden. Lineare Alkane kommen in den inzwischen marktbeherrschenden Isoparaffingemischen aber nur in extrem niedrigen bzw. nicht nachweisbaren Konzentrationen vor, so daß diese zum Zeitpunkt der Antragstellung noch relevante Frage stark an Bedeutung verloren hat.

6.2 Vergleich der Ergebnisse von Emissionsmessungen mit Off-Line- und On-Line-Methode

Eine Off-Line-Methode zur Bestimmung von KWL-Konzentrationen in Luft (Beprobung von Aktivkohleröhrchen, anschließende Desorption und gaschromatographische Auswertung) wurde mit einer On-Line-Methode (transportabler Flammenionisationsdetektor, FID) verglichen. Die mit On-Line- und Off-Line-Methode erhaltenen Meßwerte stimmten weitgehend überein. Geringe Abweichungen konnten auf unvermeidliche Luftverwirbelungen während des manuell erfolgenden Be- und Entladens der KWL-Maschine zurückgeführt werden.

Für die Überwachung der KWL-Emissionen von Chemischreinigungsanlagen hat sich somit der transportable Flammenionisationsdetektor als gut geeignet erwiesen. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist davon auszugehen, daß kohlenstoffhaltige Fremdkomponenten unter den Betriebsbedingungen der KWL-Reinigung keine Rolle spielen, so daß auf die aufwendigen und teuren Off-Line-Messungen mit gaschromatographischer Auswertung verzichtet werden kann. Der transportable FID erlaubt die Messung von KWL-Emissionen unter allen praxisrelevanten Betriebsbedin-

gungen und kann alle hier vorkommenden KWL-Konzentrationen kontinuierlich erfassen. Die Meßergebnisse stehen sofort zur Verfügung, während die bei der Off-Line-Methode erhaltenen Proben zunächst im Labor ausgewertet werden müssen.

6.3 Grundlastmessungen

Die im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes durchgeführten Grundlastmessungen ergaben, daß Kohlenwasserstoffe aus anderen Herkunftsbereichen keine Rolle spielten und somit nicht zu analytischen Problemen durch zu hohe Blindwerte o.ä. führten. Im Normalfall ist somit davon auszugehen, daß ubiquitär vorkommende Kohlenwasserstoffe aus anderen Quellen (z.B. Straßenverkehr, Heizöl etc.) die analytische Überwachung der KWL-Emissionen in Chemischreinigungsbetrieben hinsichtlich der relevanten Konzentrationsbereiche nicht stören.

6.4 Verfahrensbedingte KWL-Emissionen

Die zeitabhängig gemessenen KWL-Emissionsprofile während des Be- und Entladens waren einander - unabhängig von der gereinigten Ware - bezüglich ihres Verlaufes sehr ähnlich: Kurz nach dem Öffnen der Beladetür steigt die KWL-Konzentration erwartungsgemäß steil an und fällt nach kurzer Zeit (in der Regel ca. 30 bis 180 Sekunden) wieder ab. Es zeigte sich eine Tendenz zu höheren KWL-Emissionen während der Beladung. Dies ist in der Tatsache begründet, daß die KWL-haltige Luft beim Beladen aus der Maschine herausgedrückt wird. Eine signifikante Abhängigkeit der KWL-Emissionen von der Art des Reinigungsgutes konnte nicht festgestellt werden.

Alle gemessenen KWL-Konzentrationen, auch die nur sehr kurzfristig auftretenden Maximalkonzentrationen, lagen weit unterhalb des Schichtmittelwertes der TRGS 404 von 350 ml/m^3 (ca. 2200 mg/m^3 , Maximalwert für eine Exposition von 40 Stunden pro Woche).

Eine - im Normalbetrieb nicht vorgesehene - starke Verminderung der Trocknungstemperatur von $69 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $49 \text{ }^\circ\text{C}$ führte zwar zu deutlich höheren KWL-Emissionen beim Entladen, jedoch lagen auch hier die kurzfristig auftretenden Maximalwerte noch weit unterhalb des Schichtmittelwertes der TRGS 404. Obwohl selbst bei nicht optimalen Trocknungsparametern somit keine Grenzwertüberschreitungen zu erwarten sind, sollte das Trocknungsprogramm zur Minimierung der KWL-Emissionen immer bestmöglich eingestellt sein.

Die gemessenen KWL-Konzentrationen im Kontaktwasser betragen maximal 240 mg/l . Der KWL-Gehalt des Kontaktwassers hängt u.a von der Art und Menge des zugesetzten Reinigungsverstärkers ab, da die im Reinigungsverstärker enthaltenen Tenside die KWL emulgieren. Grenzwerte für die KWL im Abwasser sind in den jeweiligen kommunalen Entwässerungssatzungen festgelegt. Die kommunalen Entwässerungssatzungen sind regional sehr unterschiedlich. Als Basis für diese Satzungen wird häufig das Arbeitsblatt A 115 ^[22] der Abwassertechnischen Vereinigung e.V. (ATV) herangezogen, das Hinweise bezüglich der Problemparameter gibt, die den Kläranlagen- bzw. Kanalisationsbetrieb nachhaltig stören können und unbedenkliche Maximalwerte angibt. Für Kohlenwasserstoffe wird hier ein Grenzwert von 100 mg/l angegeben. Soweit im Einzelfall eine weitergehende Entfernung der Kohlenwasserstoffe erforderlich ist, gilt ein Grenzwert von 20 mg/l .

Im Falle des Kontaktwassers aus KWL-Reinigungsanlagen ist nach derzeitigem Kenntnisstand aufgrund der sehr geringen Volumina sowie aufgrund des hohen Eliminierungsgrades der KWL in Kläranlagen auch bei Überschreitung dieser Werte in der Regel nicht davon auszugehen, daß der Kanalisations- bzw. Kläranlagenbetrieb beeinträchtigt wird. Dennoch muß jeder Einzelfall unter Berücksichtigung der Kontaktwasseranalysen und der jeweils gültigen kommunalen Entwässerungssatzung geprüft werden.

6.5 Maschinenbedingte Emissionen

Die bei laufender KWL-Maschine gemessenen KWL-Konzentrationen waren extrem niedrig und lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze (1 mg/m^3) des Verfahrens; sie lagen damit in der gleichen Größenordnung wie die gemessene KWL-Grundlast.

Weitere Messungen wurden während des Betankens der KWL-Maschine mit Lösemittel vorgenommen. Die gemessenen KWL-Konzentrationen lagen mit Werten unterhalb von 3 mg/m^3 in einem sehr niedrigen Bereich.

Die beim Entleeren bzw. Reinigen der Destillationsblase gemessenen KWL-Konzentrationen lagen kurzfristig bei einer Maximalkonzentration von ca. 1600 mg/m^3 . Dieser kurzfristig auftretende Spitzenwert liegt ebenfalls noch unter dem Schichtmittelwert der TRGS 404 von 350 ml/m^3 (ca. 2200 mg/m^3).

Auch die beim Ablassen des Kontaktwassers gemessenen KWL-Konzentrationen waren mit Maximalwerten von 60 bis 70 mg/m^3 sehr gering.

6.6 Emissionspfad Textil

Verschiedene textile Materialien wurden nach dem Reinigen und Trocknen auf ihre KWL-Restgehalte untersucht. Alle Werte für den KWL-Gehalt im Reinigungsgut (Retention) nach Reinigung und Trocknung lagen im Bereich weniger Hundert mg KWL pro kg Textil und damit weit unter 0,1 %. Dies gilt auch für die untersuchten Problembereiche wie Schulterpolster und (verdickte) Nahtbereiche in Herren-Jacketts aus Wolle. Baumwolle wies erwartungsgemäß höhere KWL-Restgehalte auf als Polyester.

Weitere mögliche Emissionsquellen sind die Lagerung des Reinigungsgutes nach dem Reinigen und Trocknen sowie das Bügeln. Zur Untersuchung derartiger Emissionen wurden deshalb unmittelbar nach Entnahme des Reinigungsgutes aus der Maschine direkt oberhalb des noch warmen Reinigungsgutes KWL-Messungen durchgeführt. Auch hier lagen die Maximalkonzentrationen mit Werten um 20 mg/m^3 sehr niedrig und fielen nach wenigen Minuten wieder stark ab.

Beim Bügeln des Reinigungsgutes erwiesen sich die gemessenen KWL-Konzentrationen (um 5 mg/m^3) ebenfalls als sehr gering.

6.7 Immissions- bzw. Expositionsmessungen

Zur Bestimmung der Exposition von in Chemischreinigungen tätigen Personen mit KWL wurden mittels personenbezogener Probenahmesysteme Langzeitmessungen in Atemhöhe der Testperson durchgeführt. Die dabei ermittelten Werte lagen im Nor-

malbetrieb der KWL-Reinigungsmaschine zwischen 3 und 5 mg/m³. Selbst bei Versuchen mit erniedrigter Trocknungstemperatur, die zu einer erhöhten KWL-Emission beim Entladen der Maschine führten, lag die Langzeitbelastung der Testperson nur bei 13 mg/m³. Die Werte im Normalbetrieb lagen somit im vorliegenden Fall um einen Faktor von ca. 400 unter dem Schichtmittelwert (maximale Exposition für 40 Stunden pro Woche) von 350 ppm (ca. 2200 mg/m³) der TRGS 404.

6.8 Folgerungen für die Praxis

Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks der KWL und der sehr geringen Verdunstung resultieren sehr geringe Emissionen: Alle im Betriebsraum gemessenen verfahrens-, maschinen- und textilbedingten KWL-Konzentrationen sowie die Expositionswerte (Schichtmittelwerte) für in Textilreinigungen beschäftigte Personen lagen weit unterhalb des Grenzwertes (Schichtmittelwert) der TRGS 404 [350 ml/m³, ca. 2200 mg/m³].

Vor dem Hintergrund der geringen Emissionen sowie aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der KWL (sehr niedrige Dampfdrücke und Diffusionskoeffizienten) ist davon auszugehen, daß zur Verhinderung des Übertritts von KWL-Dämpfen in benachbarte Räume im Regelfall keine speziellen diffusionshemmenden Maßnahmen erforderlich sind.

Alle Werte für den KWL-Gehalt im Reinigungsgut (Retention) nach Reinigung und Trocknung lagen weit unter 0,1 %. Dieser Wert erscheint vor dem Hintergrund anderer derzeit für Textilien vorgeschriebener Grenzwerte, z.B. für nachgewiesenermaßen krebserzeugende Arylamine aus bestimmten Azofarbstoffen, unkritisch.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse ist trotz der noch fehlenden Untersuchungen zur Langzeitwirkung der KWL davon auszugehen, daß die KWL-Reinigungstechnik gegenüber der PER-Reinigungstechnik hinsichtlich ökologischer und toxikologischer Aspekte keinerlei Nachteile aufweist.

7 Danksagung

Wir danken dem Forschungskuratrium Gesamttextil e.V. für die finanzielle Förderung der Arbeiten, die aus Mitteln des Bundeswirtschaftsministeriums über einen Zuschuß der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AIF-Nr. 10219 N) erfolgte. Ferner danken wir zahlreichen Mitgliedsfirmen für die Bereitstellung von Versuchsmaterialien sowie für die Begleitung der Arbeiten mit Beratung und Hilfe beim Transfer.

8 Literatur

1. Zweite Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung zur Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen - 2. BImSchV) in der Neufassung vom 5. Juni 1991
2. Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) in der Neufassung vom 26. August 1992

3. Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer
- Rahmen-AbwasserVwV - in der Fassung vom 29. Oktober 1992
4. Ad-hoc-AK des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI)
Anforderungen beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen (KWL) in Chemischreinigungen
Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1994
5. Kommission Innenraumlufthygiene des BGA
Zum Ersatz von Tetrachlorethen (PER) durch Kohlenwasserstoff-Lösemittel (KWL) in Chemisch-Reinigungen
Bundesgesundheitsblatt 9 (1993), 392
6. Anhörung des Umweltbundesamtes und des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin über Kohlenwasserstofflösemittel
17. und 18.04.1996, Berlin
7. Krüßmann, H., Bluhm, Th., Bohnen, J.
Zur Minimierung der Emission halogenorganischer Verbindungen in der Textilreinigung - Lösungswege für die Berufskleidung
BMFT-Forschungsprojekt Nr. 01 ZH 8915, 1989 - 1991
8. Bekleidungsphysiologisches Institut e.V., Hohenstein
Verbundprojekt: FCKW-Emissionsminderung
Teilvorhaben: Ersatz von FCKW 113 durch aromatenfreie Kohlenwasserstoff-Lösemittel und Prüfung aller in der Textilreinigung möglichen Anwendungsgebiete
BMFT-Forschungsprojekt Nr. 01 ZH 90A3/1, 1990 - 1993
9. wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e.V., Krefeld
Versuche zur Substitution von Tetrachlorethen in der Reinigung nicht waschbarer Textilien (Kleiderreinigung)
UBA-Forschungsprojekt Nr. 104 08 323, 1992 - 1994
10. Krüßmamm, H., Hütter, B.
Untersuchungen zum Einsatz der Ultrafiltration zur Wiederaufbereitung von hochsiedenden Lösemitteln der Chemischreinigung
AIF-Forschungsprojekt Nr. 224D, 1991 - 1992
11. Bluhm, Th., Bohnen, J., Krüßmann, H.
Untersuchungen zum umweltverträglichen Einsatz der KWL-Reinigungstechnik
Forschungsprojekt B 1731 UF, im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie, Berlin, 1996
12. Verordnung über Anlagen zur Lagerung, Abfüllung und Beförderung brennbarer Flüssigkeiten zu Lande
(Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF)
in der Fassung vom 27. Februar 1980
13. Mullin, L.S., Ader, A.W., Daughtrey, W.C., Frost, D.Z., Greenwood, M.R.
Toxicology Update Isoparaffinic Hydrocarbons: A Summary of Physical Properties, Toxicity Studies and Human Exposure Data
J. Appl. Toxicology 10 (1990), 135-142
14. Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 404
Bewertung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft am Arbeitsplatz (nur Kohlenstoff- und Wasserstoff-haltig)
September 1992
15. Economic Commission for Europe VOC Task Force
Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources and Possibilities of their Control
Final Report, Karlsruhe 1990
16. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)
Luftanalysen, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitstoffe
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985
17. Messung von Gefahrstoffen, BIA- Arbeitsmappe
Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit - BIA des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften e.V.
Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, 1989
18. Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 402
Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz
November 1988

19. Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 408
Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz
Oktober 1989
20. Drägerwerk AG
Probenahme-Handbuch
Lübeck 1991
21. DIN 38409 H 18
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)
Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18)
Februar 1981
22. Abwassertechnische Vereinigung (ATV) e.V.
ATV-Arbeitsblatt A 115
Sankt Augustin, 1994