



© FOX

Endspurt bei der Umstellung auf die CLP-Verordnung: (III) Lösungen

John, Darschnik, Plog BAuA

A: Neue Legaleinstufung



Sensibilisierung

Kanzerogenität

Spezifische Zielorgantoxizität

04.05.2015

A.1 - Lösungsweg

Konzentrationsgrenze Skin Sens: 1%; Resp Sens: 1%

Konzentrationsgrenze Carc 2: 1%; Carc. 1A/B: 0,1%

Konzentrationsgrenze Muta 2: 1%

Vor 6. ATP:

→ 12% bzw. 10% Skin Sens Stoff → Gemisch ist Skin Sens

→ 10% Resp Sens Stoff → Gemisch ist Resp Sens

→ 12% Carc 2 Stoff → Gemisch ist Carc 2

Nach 6. ATP:

→ Skin und Resp Sens wie vorher

→ 12% Carc 1B Stoff → Gemisch ist Carc 1B

→ 12% Muta 2 Stoff → Gemisch ist Muta 2

04.05.2015

A.1 - Lösung

Einstufung nach CLP vor 6.ATP

Skin Sens 1	H317
Resp Sens	H334
Carc. 2	H351

Einstufung nach CLP nach 6.ATP

Skin Sens 1	H317
Resp Sens	H334
Carc. 1B	H350
Muta 2	H341



Gefahr

04.05.2015

Aufgabe 2 - Lösungsweg

Konzentrationsgrenze Skin Sens: 1%; Resp Sens: 1%

→5% (Glutaral) Skin Sens Stoff → Gemisch ist Skin Sens

→5% (Glutaral) Resp Sens Stoff → Gemisch ist Resp Sens

→Gilt für alle Fragen

Konzentrationsgrenze Carc 2: 1%; Carc. 1A/B: 0,1%

Konzentrationsgrenze Muta 2: 1%

Konzentrationsgrenzwert STOT RE 1: 10% STOT RE 1 Stoff

Konzentrationsgrenzwert STOT RE 2: 1-10% STOT RE 1 Stoff

Konzentrationsgrenzwert STOT RE 2: 10% STOT RE 2 Stoff

04.05.2015

A.2 – Lösungsweg 1. und 2.

Lösungsweg 1:

- 2% Carc 2 – Bestandteil → Carc 2
- 2% STOT SE 1 – Bestandteil → STOT SE 2
- Die 0,7% STOT SE 1 vom Methanol haben keinen Effekt

Lösungsweg 2:

- 2% Muta 2 – Bestandteil → Muta 2
- 2% Carc 1B – Bestandteil → Carc 1B
- 2% STOT SE 1 – Bestandteil → STOT SE 2
- Die 0,7% STOT SE 1 vom Methanol haben keinen Effekt

04.05.2015

A.2 – Lösungsweg 3. und 4.

Lösungsweg 3:

Bestandteil Carc 2 – Stoff (Formaldehyd) im Gemisch:

- $35\% \cdot 2\% = 0,7\% \rightarrow$ Kleiner 1%, daher nicht Carc 2

STOT SE 1: Zwei Bestandteile, beide male Methanol \rightarrow Addition;

- $0,7\% + 2\% \cdot 10\%$ (aus Formalin) = $0,9\% \rightarrow$ Kleiner 1%, daher nicht STOT SE 1 oder STOT SE 2

Lösungsweg 4:

0,7% Carc 1B \rightarrow Carc 1B

0,7% Muta 2 \rightarrow Kein Muta

Weiterhin kein STOT SE (Siehe Teil 3)

04.05.2015

A.2 – Lösungsweg 5.

Gehalt Methanol in Gemisch:

- $2\% \cdot 10\% + 1\% = 1,2\%$
- Bzw. $2\% \cdot 10\% + 0,8\% = 1\%$
- 1,2% bzw. 1% STOT SE 1 – Stoff → Gemisch ist STOT SE 2

Rest: Wie bei Lösungsweg 3

A.2 – Lösungsweg Zusatzfrage

Methanolgehalt in Formalin: <10%

→ Formalin STOT SE 2 (statt STOT SE 1)

Gemisch enthält:

- <2 % STOT SE 2 (Formalin) → Kein STOT SE
- <1 % STOT SE 1 (Methanol) → Kein STOT SE

→ Gemisch wird nicht für STOT SE eingestuft
(sonst wie Lösungsweg 1 bzw. 2)

04.05.2015

A.2 - Lösung

Einstufung vor CLP vor 6.ATP Formalin als Stoff (Lösungsweg 1)

Skin Sens 1	H317
Carc 2	H351
STOT SE 2	H371
Resp Sens 1	H334

Einstufung nach CLP vor 6.ATP Formalin als Stoff (Lösungsweg 2)

Skin Sens 1	H317
Carc 1B	H350
STOT SE 2	H371
Resp Sens 1	H334
Muta 2	H341

Einstufung vor CLP vor 6.ATP Formalin als Gemisch (Lösungsweg 3)

Skin Sens 1	H317
Resp Sens 1	H334

Einstufung nach CLP vor 6.ATP Formalin als Gemische (Lösungsweg 4)

Skin Sens 1	H317
Resp Sens 1	H334
Carc 1B	H350

Einstufung vor CLP vor 6.ATP Formalin als Stoff, Methanol 0,8-1% (Lösungsweg 5)

Skin Sens 1	H317
Resp Sens 1	H334
STOT SE 2	H371

Zusatzfrage:

Formalin würde von STOT SE1 auf STOT SE 2 fallen.

Gemisch (Frage 1) wäre dann nicht mehr STOT SE 2.



Gefahr

04.05.2015

B: Galvanik




akute Toxizität
und
Störfallregelungen

04.05.2015

B: Umformen der Formel

Berechnung des ATE_{mix} = „LC₅₀/LD₅₀-Wert“ des Bades

Umstellung des ATE-Rechners nach ATE_{mix} :


$$ATE_{\text{mix}} = \frac{100}{C_i} \cdot ATE_i$$

04.05.2015

B: LD_{50}/LC_{50} –Werte

Folgende Werte in die Formel einsetzen

ATE-Werte für

- inhalative Tox.: $LC_{50} = 0,217$ mg/l (Aerosol)
- dermale Tox.: $LD_{50} = 57$ mg/kg
- orale Tox.: $LD_{50} = 53 - 113$ mg/kg

- Konzentration an $CrO_3 = 13,2\%$

$$ATE_{\text{mix}} = \frac{100}{C_i} \cdot ATE_i$$

04.05.2015

B: Einsetzen und Ausrechnen

inhalative Tox.: $ATE_{\text{mix}} = \frac{100}{13,2} \cdot 0,217 = 1,6 \text{ mg/l}$

dermale Tox.: $ATE_{\text{mix}} = \frac{100}{13,2} \cdot 57 = 432 \text{ mg/kg}$

orale Tox.: $ATE_{\text{mix}} = \frac{100}{13,2} \cdot 53 = 401 \text{ mg/kg}$

$$ATE_{\text{mix}} = \frac{100}{13,2} \cdot 113 = 856 \text{ mg/kg}$$

B: Teilergebnisse

inhalative Tox.:

$$ATE_{\text{mix}} = 1,6 \text{ mg/l}$$

➡ Kategorie 4

dermale Tox.:

$$ATE_{\text{mix}} = 432 \text{ mg/kg}$$

➡ Kategorie 3

orale Tox.:

$$ATE_{\text{mix}} = 401 \text{ mg/kg}$$

$$ATE_{\text{mix}} = 856 \text{ mg/kg}$$

➡ Kategorie 4

Expositionsweg	Einstufungskategorie oder im Versuch ermittelter Bereich der ATE	Umrechnungswert der akuten Toxizität (siehe Hinweis 1)
oral (mg/kg Körpergewicht)	$0 < \text{Kategorie 1} \leq 5$ $5 < \text{Kategorie 2} \leq 50$ $50 < \text{Kategorie 3} \leq 300$ $300 < \text{Kategorie 4} \leq 2\,000$	0,5 5 100 500
dermal (mg/kg Körpergewicht)	$0 < \text{Kategorie 1} \leq 50$ $50 < \text{Kategorie 2} \leq 200$ $200 < \text{Kategorie 3} \leq 1\,000$ $1\,000 < \text{Kategorie 4} \leq 2\,000$	5 50 300 1\,100
Stäube/Nebel (mg/l)	$0 < \text{Kategorie 1} \leq 0,05$ $0,05 < \text{Kategorie 2} \leq 0,5$ $0,5 < \text{Kategorie 3} \leq 1,0$ $1,0 < \text{Kategorie 4} \leq 5,0$	0,005 0,05 0,5 1,5

04.05.2015

B.1 und B.2 - Lösung

Frage B.1:

das Galvanikbad ist hinsichtlich der akuten Toxizität gemäß der Regeln der CLP-VO einzustufen als:

Acute Tox. 3 (dermal); H311

Acute Tox. 4 (inhalativ); H332

Acute Tox. 4 (oral); H302

Frage B.2:

Mit **Acute Tox. 3 (dermal); H311** (schärfste akut toxische Einstufung)

fällt das Bad nicht unter Anhang I Teil 1 und 2 der Seveso-III-RL und ist sogar nach Art. 3 „Begriffsbestimmungen“ Nr. 10 kein gefährlicher Stoff im Sinne der Seveso-III-RL

04.05.2015

C: Reinigungskonzentrat



Verdünnungseffekte

bei

Haut- und Augenreizung

(akute Toxizität)

04.05.2015

C.1 und C.2: Berechnung Haut

Bestandteile			1:5	1:10
Skin Corr. 1B	2-Amino-ethanol	6 %	1,2 %	0,6 %
		Skin Corr. 1B	x 10 = 12 %	x 10 = 6 %
Skin Irrit.	2-Butoxy-ethanol	5%	1 %	0,5 %
		Gesamt	13 %	6,5 %
			Skin Irrit. 2	Keine Einstufung

04.05.2015

C.1 und C.2: Berechnung Auge

Bestandteile			1:5	1:10
Skin Corr. + Eye Dam.	Tetranatrium EDTA	10 %	2 %	1%
	2-Aminoethanol	6 %	1,2 %	0,6 %
	Isodecylalkohol	3 %	0,6 %	0,3 %
	Gesamt	19%	3,8 %	1,9%
		Eye Dam. 1	Eye Dam. 1	x 10 = 19 %
Eye Irrit.	2-Butoxy-ethanol	5%	1 %	0,5 %
			Gesamt	19,5 %
				Eye Irrit. 2

04.05.2015

C.1: Berechnung Akute Toxizität

Cat.	Content	LD ₅₀ oral
4	10%	350
4	6%	-
4	5%	500

Umrechnungswert
500
(Tab. 3.1.2)

$$\begin{aligned}
 \frac{100}{ATE_{mix}} &= \frac{10}{350} + \frac{6}{500} + \frac{5}{500} \\
 &= 0,0286 + 0,012 + 0,01 = 0,0506
 \end{aligned}$$

$$ATE_{mix} = \frac{100}{0,0506} = 1972$$

Cat. 4

Mortality range 300 – 2000 mg/kg (oral)

C.3 und C.4 - Lösungen

C.3: Verdünnung zur nichteingestuften Lösung

Um die Einstufung der Reinigungslösung insgesamt zu vermeiden muss die gewichtete Berechnung bei der Augenreizung zu einem Wert unter 10 % kommen.

Dies wird bei einer **Verdünnung von 1:20** erreicht

($19 \% \times 10 + 5 \% = 195 \%$; $195 \% : 20 = 9,75 \%$)

C.4: Probleme im Originalbeispiel

Die Angaben zu den Konzentrationen der Inhaltsstoffe sind nur als Bereiche erfolgt. Dann ist immer der **oberste Wert des jeweiligen Bereiches** in die Rechnungen einzusetzen.

04.05.2015

Kontakt

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

FB 4 "Sicherheit und Gesundheit
bei chemischen und biologischen
Arbeitsstoffen"
Gr. 4.6 "Gefahrstoffmanagement,,

Friedrich-Henkel-Weg 1-25
D-44149 Dortmund
Fax 0231-90712611
www.baua.de

Matthias Plog
Tel. 0231-9071 2757
Plog.Matthias@baua.bund.de

Ralf John
Tel. 0231-9071 2592
John.Ralf@baua.bund.de

Sabine Darschnik
Tel. 0231-9071 2581
Darschnik.Sabine@baua.bund.de

04.05.2015