

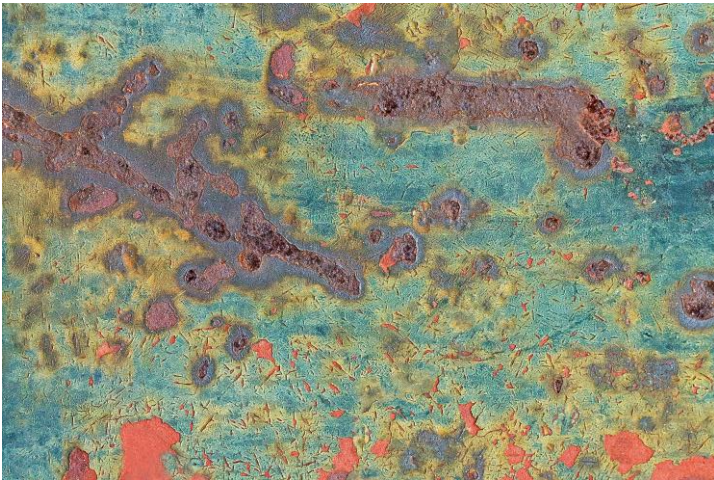
Physikalische Gefahren – Korrosion, Feuer, Explosionen?

Online-Seminarreihe: Zulassung von Biozidprodukten –
Anforderungen, Erfahrungen und Erkenntnisse

Tobias Deden
Bundesstelle für Chemikalien

Was sind physikalische Gefahren?

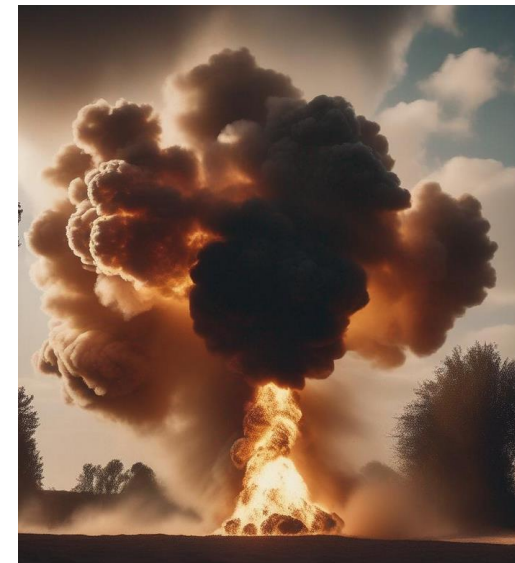
- Abstrakter Begriff im Vergleich zu **Gesundheitsgefahren** oder **Umweltgefahren**
 - Schäden an Material und Umgebung, die zu Schäden an Mensch und Umwelt führen können
- Vereinfachende Kategorisierung:



„Korrosion“



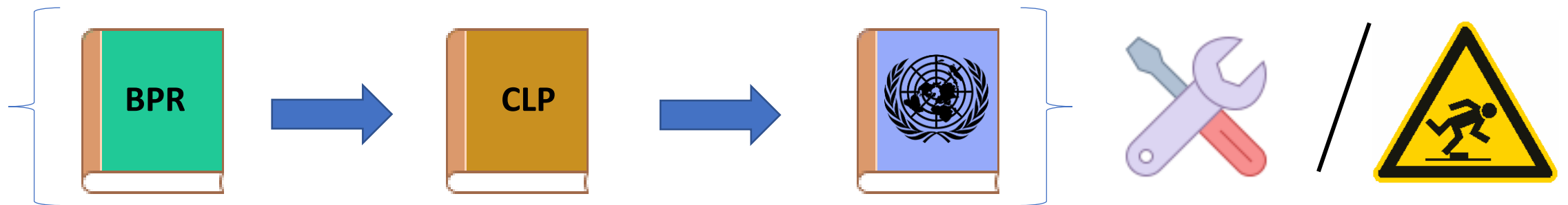
„Feuer“



„Explosion“

Physikalische Gefahren in der BPR

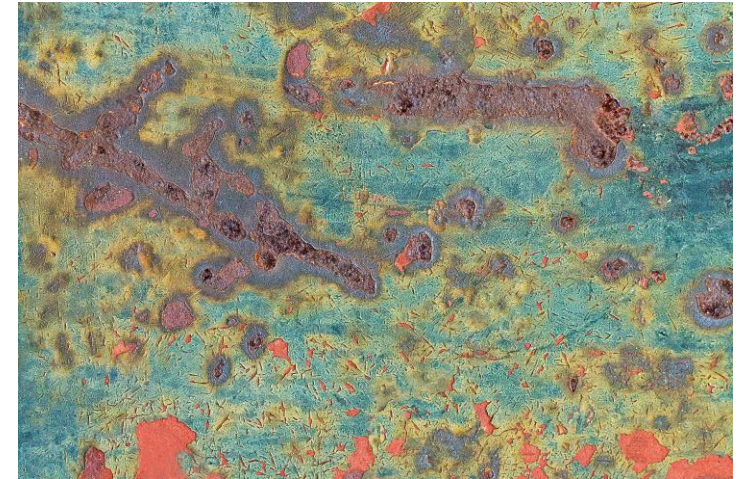
- [BPR Anhang II / III](#) (Informationsanforderungen für Wirkstoffe / Biozidprodukte), Nr. 4.1 – 4.17 (Physikalische Gefahren und entsprechende Charakteristika)
- [Leitlinien zur Biozidverordnung](#) → Verweis auf [CLP-Verordnung](#) (Anhang I, Teil 2: Physikalische Gefahren)
- [CLP-Verordnung](#) → Verweis auf UN-Transportrecht ([UN Recommendations on the Transport and Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria](#))



Korrosion

CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt...

- 2.16: **Korrosiv** gegenüber Metallen

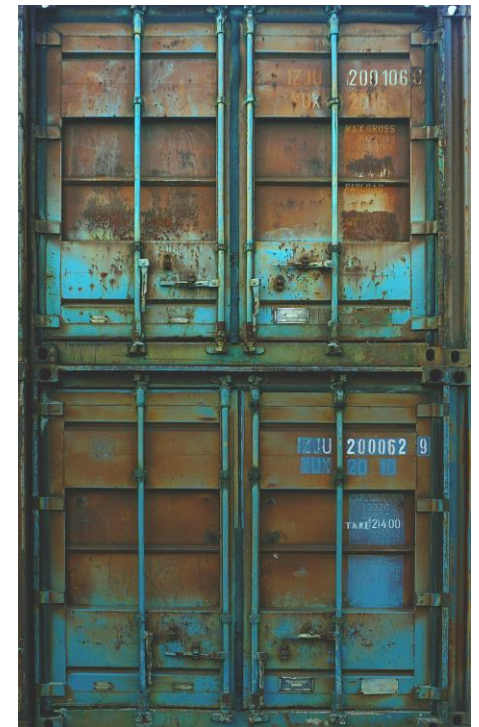


Korrosiv gegenüber Metallen

- CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.16:
- „Stoffe oder Gemische, die auf Metalle chemisch einwirken und sie beschädigen oder sogar zerstören.“

Wann müssen keine Daten vorgelegt werden (vgl. [APCP-TAB](#))?

- Feststoffe (Ausnahme: Schmelzpunkt $< 55^{\circ}\text{C}$)
- Flüssige Produkte, für die zutrifft:
 - pH-neutral ($\text{pH} > 5,5$ oder $< 8,5$) und
 - enthalte KEINE Säuren, Basen, Komplexmierungsmittel oder Halogene.
- Kein Test notwendig, wenn Gemische bekanntermaßen stark korrosiv sind.
 - Belege erforderlich (z. B. Literaturdaten).
 - Korrosivität von Verdünnungen muss nachgewiesen werden



Metallkorrosivität: Test nach UN C.1


- UN Manual of Tests and Criteria, Abschnitt 37
- Untersuchung der Korrosion von Metallplatten aus Aluminium und Stahl in reinem Produkt bei 55 °C
(I: vollständig eingetaucht, II: halb eingetaucht, III: Gasphase)
- Einstufung bei Korrosionsrate > 6,25 mm pro Jahr

??




Metallkorrosivität: Test nach UN C.1

- Einstufung bei Korrosionsrate $> 6,25$ mm pro Jahr
 - umgerechnet auf Testzeitraum
 - bezogen auf uniforme Korrosion (Massenverlust) oder lokale Korrosion (Lochkorrosion)



Exposure time (days)	Mass loss (%)
7	13.5
14	26.5
21	39.2
28	51.5



Exposure time (days)	Min. intrusion depth (μm)
7	120
14	240
21	360
28	480

- Sobald EIN Kriterium für EIN Testobjekt erfüllt ist, wird eingestuft!
 - Korrosiv gegenüber Metallen, Kategorie 1



Typische Stolpersteine

- Instabile Produkte (z. B. Biozidprodukte mit Aktivchlor, Wasserstoffperoxid oder Peressigsäure) → Testlösung muss in angemessenen Intervallen erneuert werden.
 - Alternativ / ergänzend: Analyse der Testlösung
- Produkte mit Korrosionsinhibitoren
 - Maximale Testdauer angebracht (28 Tage)
- Lochkorrosion wird vergessen
- Vollst. Zusammensetzung (der Inhaltsstoffe) nicht bekannt



Feuer

CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt...

- 2.2, 2.6, 2.7: **Entzündbare** Gase / Flüssigkeiten / Feststoffe
- 2.9, 2.10: **Pyrophore** Flüssigkeiten / Feststoffe
- 2.12: Stoffe und Gemische, die in Berührung mit Wasser **entzündbare Gase entwickeln**
- 2.4, 2.13, 2.14: **Oxidierende** Gase / Flüssigkeiten / Feststoffe
- 2.3: **Aerosole**
- 2.11: **Selbsterhitzungsfähige** Stoffe und Gemische

BPR Anhang III, Nr. ...

- 4.17.1, 4.17.2: **Selbstentzündungstemperatur** für Flüssigkeiten + Gase / Feststoffe



Feuer

CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt...

- 2.2, 2.6, 2.7: **Entzündbare** Gase / Flüssigkeiten / Feststoffe
- 2.9, 2.10: Pyrophore Flüssigkeiten / Feststoffe
- 2.12: Stoffe und Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln **Nichteinstufung aus Erfahrung!**
- 2.4, 2.13, 2.14: **Oxidierende** Gase / Flüssigkeiten / Feststoffe
- 2.3: Aerosole
- 2.11: Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische

BPR Anhang III, Nr. ...

- 4.17.1, 4.17.2: Selbstentzündungstemperatur für Flüssigkeiten + Gase / Feststoffe



Entzündbare Flüssigkeiten

- CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.6: „*Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt von maximal 60 °C*“
- Flammpunkt: Niedrigste Temperatur, bei der sich das Gas- oder Dampf-gemisch über einer Flüssigkeit entzünden lässt
 - Einstufung in drei Kategorien:

Kriterien für entzündbare Flüssigkeiten

Kategorie	Kriterien
1	Flammpunkt < 23 °C und Siedebeginn ≤ 35 °C
2	Flammpunkt < 23 °C und Siedebeginn > 35 °C
3	Flammpunkt ≥ 23 °C und ≤ 60 °C



Entzündbare Flüssigkeiten

Wann müssen keine Daten vorgelegt werden (vgl. [APCP-TAB](#))?

- Wassergehalt > 80 % und **keine entzündbaren Bestandteile enthalten.**
 - Flammpunktbestimmung für flüssige Biozidprodukte häufig erforderlich
 - Methoden nach [CLP Anhang I](#), Tabelle 2.6.3



Infos u.
Flammpunkt-
bestimmung
z. B. aus SDBs!

Was ist zu beachten?



- Berechnung des Flammpunkts theoretisch möglich, aber kompliziert ([CLP Anhang I](#), Abschnitt 2.6.4.2)
- Flammpunkt eines Gemischs kann niedriger sein als niedrigster Flammpunkt einzelner Bestandteile
- Bei Flammpunkt ≥ 23 °C und < 60 °C keine Einstufung als Entzündbare Flüssigkeit Kat. 3, wenn Wassergehalt > 90 % oder UN L.2 negativ ([UN Manual of Tests and Criteria](#), Abschnitt 32)
- Wenn Flammpunkt innerhalb ± 2 °C von Einstufungsgrenze \rightarrow Gleichgewichtsmethode!



Oxidierende Flüssigkeiten / Feststoffe

- CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.13 / 2.14: „Gemische, die, obwohl selbst nicht notwendigerweise brennbar, im Allgemeinen durch die Abgabe von Sauerstoff einen Brand anderer Materialien verursachen oder unterstützen können.“
 - Oxidierend = brandfördernd ≠ korrosiv!
- Einstufung in drei Kategorien durch Bestimmung der brandfördernden Wirkung auf Cellulose im Vergleich mit Referenzsubstanzen
 - Test nach UN O.2 bzw. O.1 / O.3 ([UN Manual of Tests and Criteria](#), Abschnitt 34)



Oxidierende Flüssigkeiten / Feststoffe

Wann müssen keine Daten vorgelegt werden?

- Organische Stoffe: kein Sauerstoff, Fluor oder Chlor oder chem. Bindung nur an Kohlenstoff oder Wasserstoff (vollst. Zusammensetzung) 
- Anorganische Stoffe: kein Sauerstoff oder Halogen enthalten
- Wässrige Lösung enthält < 20 % oxidierende Feststoffe
- Gemisch ist entzündbar → Test nicht aussagekräftig
- Wissenschaftliche Begründung mit Bezug auf Zusammensetzung 

Oxidierende Flüssigkeiten: Spezialfall Wasserstoffperoxid

- Harmonisierte Einstufung Wasserstoffperoxid:
 - **** → Bestätigung durch Prüfung erforderlich
 - < 50 % → keine Einstufung?



- Erfahrung aus Transportrecht nutzen (vgl. [APCP-TAB](#), 7.4)
- $\text{H}_2\text{O}_2 < 8\%$ → keine oxidierende Flüssigkeit
- $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 8\%$ und $< 20\%$ → ox. Fl. Kat. 3
- $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 20\%$ und $\leq 60\%$ → ox. Fl. Kat. 2
- $\text{H}_2\text{O}_2 > 60\%$ → ox. Fl. Kat. 1

Specific Concentration limits, M-Factors, Acute Toxicity Estimates (ATE)

Eye Dam. 1; H318: $8\% \leq C < 50\%$

Eye Irrit. 2; H319: $5\% \leq C < 8\%$

Ox. Liq. 1; H271: $C \geq 70\%$ ****

Ox. Liq. 2; H272: $50\% \leq C < 70\%$ ****

STOT SE 3; H335: $C \geq 35\%$

Skin Corr. 1A; H314: $C \geq 70\%$

Skin Corr. 1B; H314: $50\% \leq C < 70\%$

Skin Irrit. 2; H315: $35\% \leq C < 50\%$

Explosionen

CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt...

- 2.1: **Explosive** Stoffe und Gemische
- 2.8: **Selbstzersetzliche** Stoffe und Gemische
- 2.15: Organische **Peroxide**

BPR Anhang III, Nr. ...

- 4.17.3: **Staubexplosions**gefahr



Explosionen

CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt...

- 2.1: **Explosive** Stoffe und Gemische
- 2.8: **Selbstzersetzliche** Stoffe und Gemische
- 2.15: Organische **Peroxide**

BPR Anhang III, Nr. ...

- 4.17.3: Staubexplosionsgefahr



Explosive Gemische

- CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.1: „*Stoffgemische, die durch chemische Reaktion Gase solcher Temperatur, solchen Drucks und solcher Geschwindigkeit entwickeln können, dass hierdurch in der Umgebung Zerstörungen eintreten.*“
 - Tests nach [UN Manual of Tests and Criteria](#), Part I (8 Prüfserien, Abschnitte 10 bis 18)
 - Einstufung in 6 Unterklassen



Wann müssen keine Daten vorgelegt werden?

- Screening immer benötigt, um expl. Eigenschaften auszuschließen!
- Wenn Screening ausreichend, keine weiteren Tests erforderlich




Explosivität: Screening-Verfahren

- CLP, Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.1.4.2 / 2.1.4.3
- a) Chemische Struktur (→ [UN Manual of Tests and Criteria](#))

Table A6.1: Examples of chemical groups indicating explosive properties in organic materials

Structural feature	Examples
C-C unsaturation	Acetylenes, acetylides, 1,2-dienes
C-Metal, N-Metal	Grignard reagents, organo-lithium compounds
Contiguous nitrogen atoms	Azides, aliphatic azo compounds, diazonium salts, hydrazines, sulphonylhydrazides
Contiguous oxygen atoms	Peroxides, ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, nitro compounds, nitroso compounds, N-oxides, 1,2-oxazoles
N-halogen	Chloramines, fluoroamines
O-halogen	Chlorates, perchlorates, iodosyl compounds



- Vollständige Zusammensetzung muss bekannt sein, Screening aller chem. Strukturen 
- Keine Konzentrations-Untergrenze bei „Struktur-Alarm“, wiss. Begründung (vgl. [APCP-TAB 7.1.4.1](#))

Explosivität: Screening-Verfahren

- CLP, Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.1.4.2 / 2.1.4.3

b) Sauerstoffbilanz

b) der Stoff chemische Gruppen mit Sauerstoffatomen enthält, die auf explosive Eigenschaften hinweisen, die errechnete Sauerstoffbilanz aber kleiner als - 200 ist.

Die Sauerstoffbilanz der chemischen Reaktion berechnet sich wie folgt:



unter Verwendung folgender Formel:

$$\text{Sauerstoffbilanz} = -1\,600 [2x + (y/2) - z] / \text{Molekulargewicht};$$

- Andere Atome als C, H, O?
- Explosivität Eigenschaft des Systems
 - Nur in Einzelfällen anwendbar



Explosivität: Screening-Verfahren

- CLP, Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.1.4.2 / 2.1.4.3

c) Exotherme Zersetzungsenergie

- c) bei einem organischen Stoff oder einem homogenen Gemisch organischer Stoffe, der/das eine chemische Gruppe (oder chemische Gruppen) enthält, die auf explosive Eigenschaften hinweisen,
 - die exotherme Zersetzungsenergie kleiner als 500 J/g ist oder
 - die exotherme Zersetzung bei 500 °C oder mehr einsetzt,

➤ DSC-Messung!

- DSC: **differential scanning calorimetry** → Messung von Wärmestrom beim Aufheizen
- Labor über Zweck der Messung informieren → adäquate Durchführung

➤ z. B. Verwendung von Edelstahl-Hochdrucktiegel, Heizrate 2 – 5 K/min (vgl. [APCP-TAB](#), 7.3)



Selbstzersetzliche Gemische

- CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.1: „Gemische, die sich auch ohne Beteiligung von Sauerstoff (Luft) stark exotherm zersetzen können.“
- Tests nach [UN Manual of Tests and Criteria](#), Part II (Prüfserie A – H, Abschnitte 20 bis 28)
- Einstufung in 7 Kategorien (Typ A – G)



Wann müssen keine Daten vorgelegt werden?

- Oxidierend*, Explosiv oder Organisches Peroxid
- Andernfalls Screening immer benötigt, um selbstzersetzliche Eigenschaften auszuschließen!
- Wenn Screening ausreichend, keine weiteren Tests erforderlich



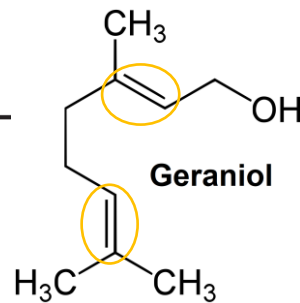
Selbstzers. Gemische: Screening-Verfahren

- UN Manual of Tests and Criteria, A6.5.1

a) Chemische Struktur

Table A6.3: Examples of chemical groups indicating self-reactive properties in organic materials

Structural feature	Examples
Mutually reactive groups	Aminonitriles, haloanilines, organic salts of oxidizing acids
S=O	Sulphonyl halides, sulphonyl cyanides, sulphonyl hydrazides
P-O	Phosphites
Strained rings	Epoxides, aziridines
Unsaturation	Olefins, cyanates



➤ Vollständige Zusammensetzung muss bekannt sein

➤ Keine Konzentrations-Untergrenze, wiss. Begründung erforderlich (vgl. [APCP-TAB 7.1.4.1](#))



Selbstzers. Gemische: Screening-Verfahren

- b) Exotherme Zersetzungsenergie (DSC) $< 300 \text{ J/g}$ \rightarrow gleichzeitiges Screening auf explosive Eigenschaften (s. o.)

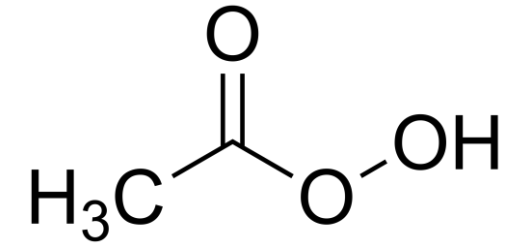
- c) Temperatur der selbstbeschleunigten Zersetzung (SADT) $> 75 \text{ °C}$ für ein 50-kg-Packstück
 - SADT = self-accelerating decomposition temperature

- UN Test der H-Serie (H.1 – H.4, [UN Manual of Tests and Criteria](#), Abschnitt 28.4)



Organische Peroxide

- CLP Anhang I, Teil 2, Abschnitt 2.15: „organische Stoffe, die die bivalente Struktur -O-O- enthalten [...]. Der Begriff organische Peroxide umfasst auch Gemische (Formulierungen) mit mindestens einem organischen Peroxid.“
- Spezialfall selbstzers. Gemische → Gleiches Einstufungsverfahren
- Einstufung in 7 Kategorien (Typ A – G)



Peressigsäure

Wann müssen keine Daten vorgelegt werden?

„Alle organischen Peroxide sind dieser Klasse zuzuordnen, außer:

- a) sie enthalten nicht mehr als 1,0 % Aktivsauerstoff und höchstens 1,0 % Wasserstoffperoxid, oder
- b) sie enthalten nicht mehr als 0,5 % Aktivsauerstoff und mehr als 1,0 % jedoch höchstens 7,0 % Wasserstoffperoxid.“ (vgl. [CLP Anhang 1](#), Abschnitt 2.15.2.1.)

Organische Peroxide

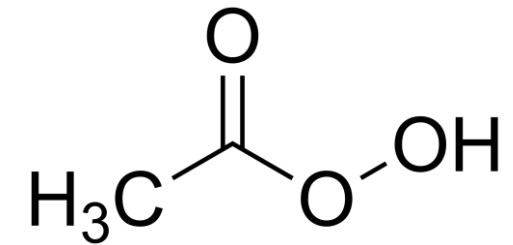
- Zweiteiliges Einstufungsverfahren:

a) Prüfsreihe A – H („flow-chart“ tests)

- Zuordnung der Kategorie (Typ A – G)

b) SADT (Prüfsreihe H)

- Entscheidung über Temperaturkontrolle (z. B. für Typ E und F bei SADT ≤ 45 °C)
- Muss repräsentativ sein für Verpackung (insb. Größe)!



Peressigsäure



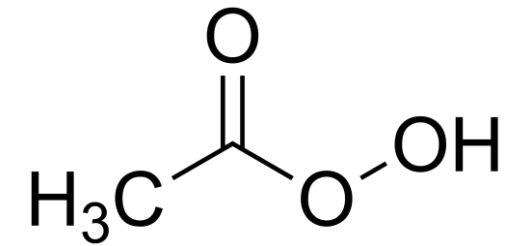
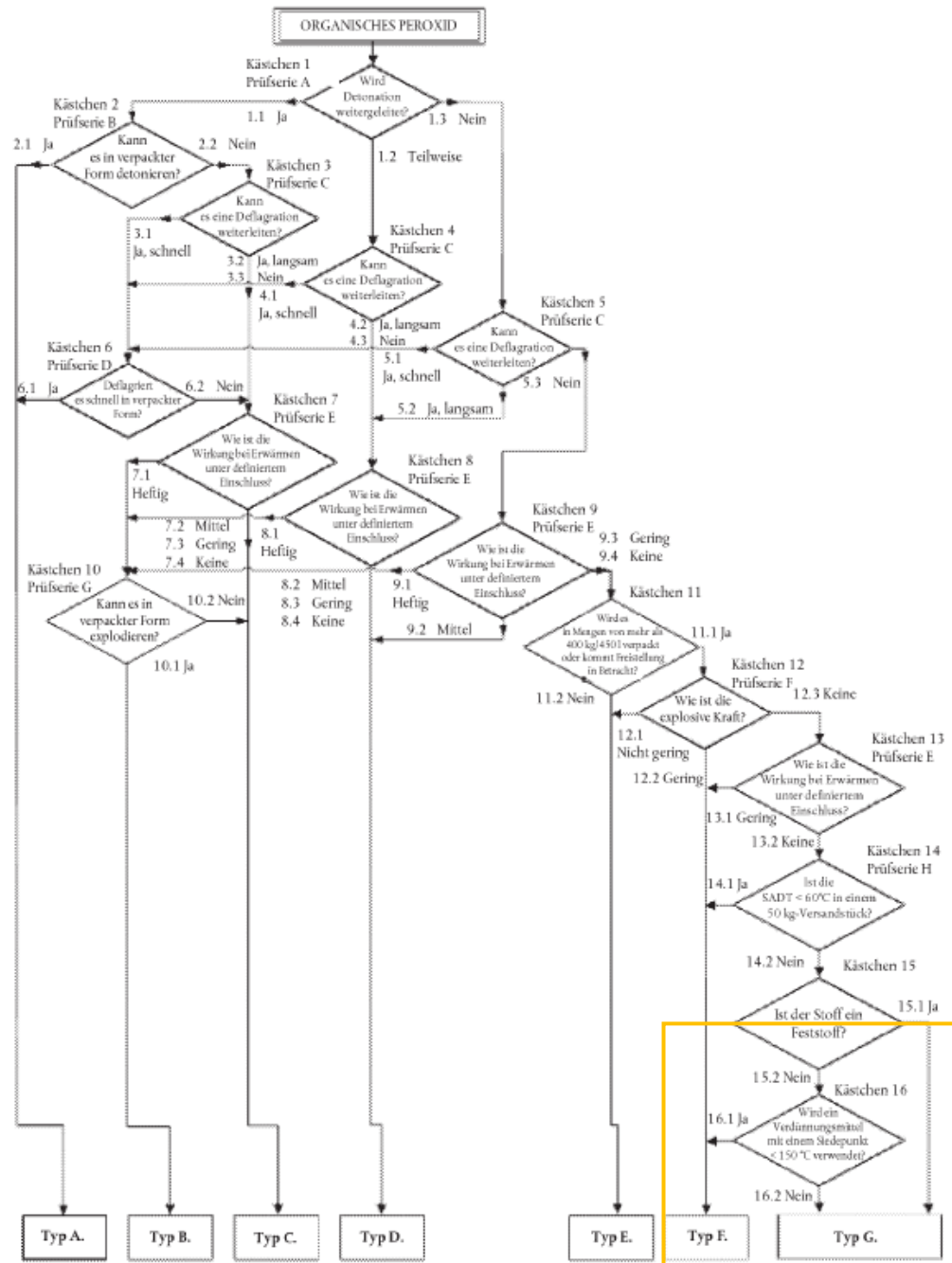
UN 3149 (vgl. [CLP-Guidance](#), Abschnitt 2.15.6)

- Gemische aus Peressigsäure, Wasserstoffperoxid und Säure(n), ≤ 5 % Peressigsäure

- Einstufung als oxidierende Flüssigkeit Kat. 2
- Tests trotzdem erforderlich! (s. Bedingungen UN 3149 / SP 196)



- Zweiteiliges Einstufungsverfahren
 - Prüfserie A – H („flc“)
 - Zuordnung der
 - SADT (Prüfserie H)
 - Entscheidung über
 - Muss repräsentativ sein
- Gemische aus Peroxiden
 - Einstufung als oxidierend
 - Tests trotzdem erforderlich



Peressigsäure

≤ 45 °C)

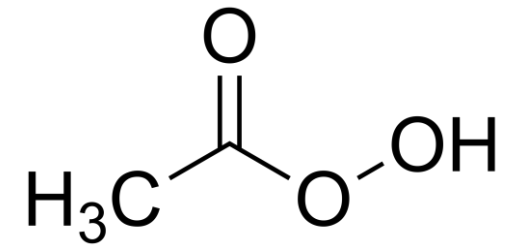
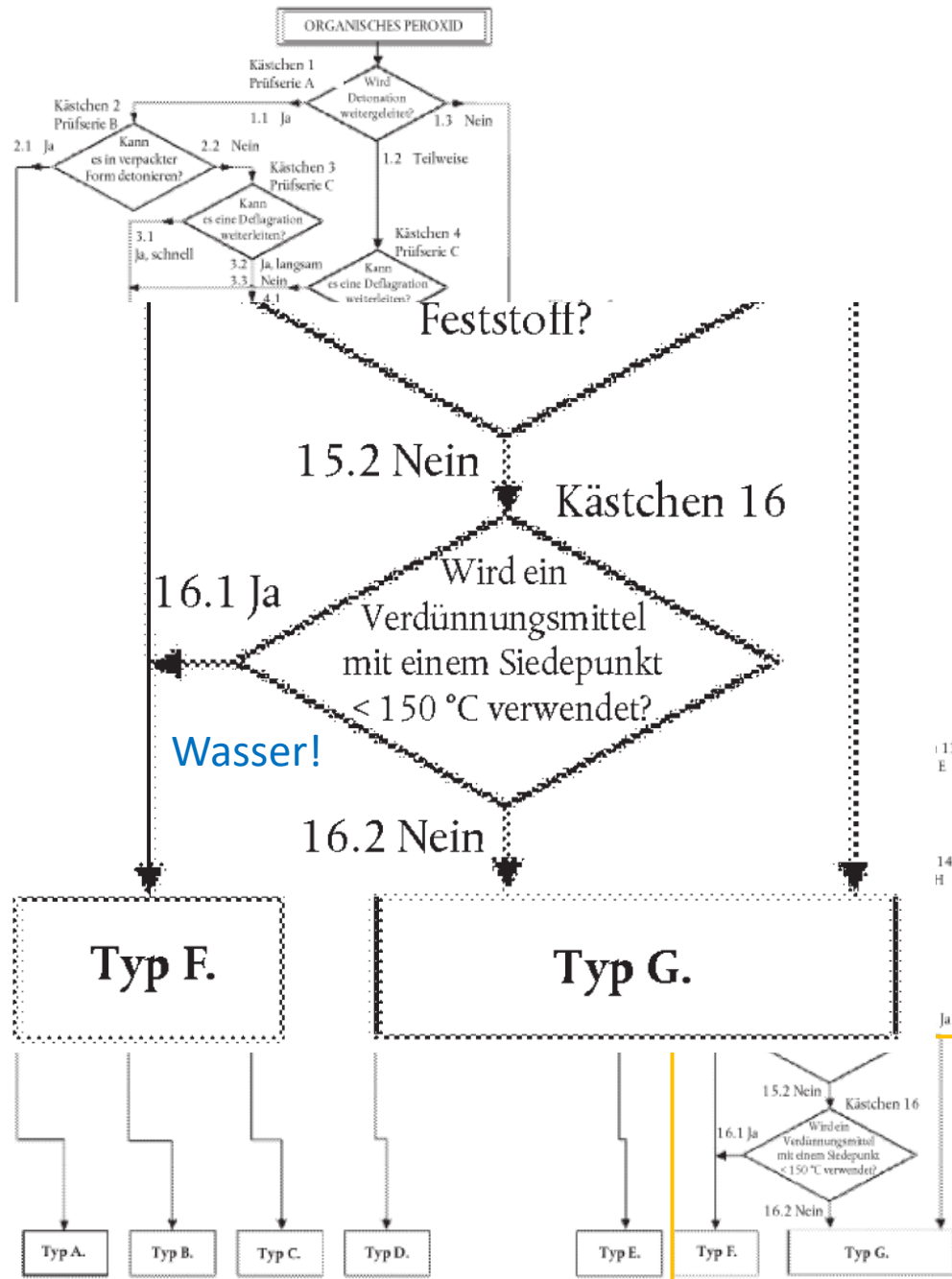


3säure

- Zweiteiliges Einstufu
 - a) Prüfsrie A – H („fcl
 - Zuordnung der
 - b) SADT (Prüfsrie H)
 - Entscheidung ü
 - Muss repräsent

UN 3149 (vgl. [CLP-Guide](#))

 - Gemische aus Peress
 - Einstufung als o)
 - Tests trotzdem e



Peressigsäure

≤ 45 °C)



säure

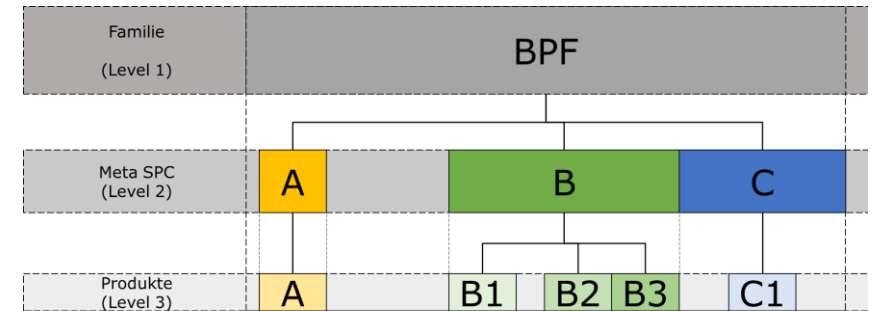
Physikalische Gefahren bei Biozidproduktfamilien

- Worst-case-Betrachtungen
- Einstufung für jedes Meta-SPC belegen

Besonders herausfordernde Beispiele:



- Organische Peroxide (Peressigsäure-Familien)
 - Teststrategie für Flow-chart-Tests und SADT (← nahezu kein read-across möglich)
- Korrosiv gegenüber Metallen (Aktivchlor-Familien)
 - Grenze für Einstufung herausfinden und durch mehrere Tests belegen
- Entzündbare Flüssigkeiten (Isopropanol-Familien)
 - Teilweise entscheidender Einfluss von Beistoffen (z. B. Parfüm) wenn Flammpunkt nah am Grenzwert (z. B. $23 \pm 0,5 \text{ °C}$)



Stolpersteine beim Renewal

- „Übersetzung“ alter Datenanforderungen in CLP-Gefahrenklassen
 - z. B. „Flammability“ → entzündbare ..., pyrophore ..., Selbsterhitzung, ...
- Neue Gefahrenklassen: 2.8 Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische + 2.16 Korrosiv gegenüber Metallen
- Übertragbarkeit von Testergebnissen: EC-Methoden vs. UN-Methoden
 - z. B. EC A.17 vs. UN O.1 / O.3 → oxidierende Feststoffe)



Fazit

- Physikalische Gefahren müssen für Biozidprodukte gem. CLP adressiert werden
- Häufigster Stolperstein: Es werden keine Daten vorgelegt / Begründungen unzureichend
- Wichtige Aspekte:
 - Möglichst umfassendes Wissen über Zusammensetzung hilfreich
 - Richtig angewandte Screening-Methoden → effizient und sicher
 - Fundierte wissenschaftliche Begründungen („waiving“) oft möglich, aber aufwändig
 - Physikalische Eigenschaften oft Eigenschaften des Systems, mehr als Summe der Bestandteile



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

So erreichen Sie uns:

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)

Friedrich-Henkel-Weg 1-25

D-44149 Dortmund

Telefon 023 9071-2971 (Service-Telefon der BAuA)

Fax 0231 9071-2679

E-Mail reach-clp-biozid@baua.bund.de

Internet www.reach-clp-biozid-helpdesk.de

Wichtige Links

- **CLP-Guidance:** Guidance on the Application of the CLP Criteria, Version 5.0, July 2017
 - https://www.echa.europa.eu/documents/10162/23036412/clp_en.pdf/58b5dc6d-ac2a-4910-9702-e9e1f5051cc5
- **UN Manual of Tests and Criteria**, 7th revised edition, 2019 (ST/SG/AC.10/11/Rev.7) & Amendment 1, 2021 (ST/SG/AC.10/11/Rev.7/Amend.1)
 - <https://unece.org/transport/dangerous-goods/rev7-files>
- **APCP-TAB:** Technical Agreements for Biocides; Analytical Methods, Physico-Chemical Properties and Physical Hazards (APCP) (Version 4.0, September 2023)
 - <https://webgate.ec.europa.eu/s-circabc>