



© FOX

Endspurt bei der Umstellung auf die CLP-Verordnung: (I) Gemische berechnen

Dr. Sabine Darschnik, BAuA

Auch für Gemische

01. Juni 2015

UN - Globally harmonised system
(GHS „purple book“)



**Verordnung (EG)
No 1272/2008
(CLP-Verordnung)**

~~Directive 1999/45/EC
(Zubereitungs-Richtlinie)~~

04.05.2015

Umwandlung war für Stoffe sinnvoll

<http://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/Publikationen/Poster/Poster.html>

Anhang VII

Umwandlungstabelle

Das Global Harmonisierte System (GHS) in der EU
die neue Einstufung und Kennzeichnung nach CLP-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008
Umwandlungshilfe : Gesundheitsgefahren

baua:
Bundesamt für Arbeitsschutz
und Arbeitsmedizin

Gefahrskategorie	Richtlinie 67/548/EWG		CLP - Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		Anmerkungen
	Gefahrensymbol	Gefahrenhinweis (H) (Einstufungskategorie)	Gefahrensymbol (GHS)	Gefahrenhinweis (H)	
Akute Toxizität	R41	Sehr giftig bei Einatmen (Staub)	H302	Lebensgefahr bei Einatmen	H302 ist nur für 1 und 2 zu verwenden. Umwandlungshilfe: siehe Anhang VII, Tabelle A.1. Die Anwendung der Umwandlungshilfe (Beilage VII) ist in diesen Fällen zu einer MindestEinstufung, die mit Hilfe der verfügbaren Daten überprüft werden muss. Es kann eine Gesundheitsgefahr in einer strengeren Kategorie erforderlich sein, Details siehe Tabelle A.2.
	R42	Sehr giftig bei Einatmen (Dampf)	H303	Lebensgefahr bei Einatmen	
	R43	Sehr giftig bei Einatmen (Lösung)	H304	Lebensgefahr bei Einatmen	
	R44	Sehr giftig bei Einatmen (Lösung)	H305	Lebensgefahr bei Einatmen	
Reizwirkung	R36	Reizt die Augen	H312	Reizt die Augen	H312 ist nur für 1 und 2 zu verwenden. Umwandlungshilfe: siehe Anhang VII, Tabelle A.1. Die Anwendung der Umwandlungshilfe (Beilage VII) ist in diesen Fällen zu einer MindestEinstufung, die mit Hilfe der verfügbaren Daten überprüft werden muss. Es kann eine Gesundheitsgefahr in einer strengeren Kategorie erforderlich sein, Details siehe Tabelle A.2.
	R37	Reizt die Atemwege	H313	Reizt die Atemwege	
	R38	Reizt die Haut	H314	Reizt die Haut	
	R39	Reizt die Haut (bei längerer Exposition)	H315	Reizt die Haut	

Reizwirkung, Haut, Augen, Atemwege		Reizend	R41	Gefahr ernster Augenschäden	Augenschäd. 1		H318	Verursacht schwere Augenschäden
			R36	Reizt die Augen	Augenreiz. 2		H319	Verursacht schwere Augenreizung
			R38	Reizt die Haut	Hautreiz. 2		H315	Verursacht Hautreizungen
			R37	Reizt die Atemwege	STOT einm. 3		H335	Kann die Atemwege reizen

Gefahrskategorie	Richtlinie 67/548/EWG		CLP - Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		Anmerkungen
	Gefahrensymbol	Gefahrenhinweis (H) (Einstufungskategorie)	Gefahrensymbol (GHS)	Gefahrenhinweis (H)	
Spezifische Zielorgane (Schwermetalle, Schwermetalle, Schwermetalle)	R41	Sehr giftig bei Einatmen (Staub)	H302	Lebensgefahr bei Einatmen	H302 ist nur für 1 und 2 zu verwenden. Umwandlungshilfe: siehe Anhang VII, Tabelle A.1. Die Anwendung der Umwandlungshilfe (Beilage VII) ist in diesen Fällen zu einer MindestEinstufung, die mit Hilfe der verfügbaren Daten überprüft werden muss. Es kann eine Gesundheitsgefahr in einer strengeren Kategorie erforderlich sein, Details siehe Tabelle A.2.
	R42	Sehr giftig bei Einatmen (Dampf)	H303	Lebensgefahr bei Einatmen	
	R43	Sehr giftig bei Einatmen (Lösung)	H304	Lebensgefahr bei Einatmen	
	R44	Sehr giftig bei Einatmen (Lösung)	H305	Lebensgefahr bei Einatmen	
Spezifische Zielorgane (Schwermetalle, Schwermetalle, Schwermetalle)	R36	Reizt die Augen	H312	Reizt die Augen	H312 ist nur für 1 und 2 zu verwenden. Umwandlungshilfe: siehe Anhang VII, Tabelle A.1. Die Anwendung der Umwandlungshilfe (Beilage VII) ist in diesen Fällen zu einer MindestEinstufung, die mit Hilfe der verfügbaren Daten überprüft werden muss. Es kann eine Gesundheitsgefahr in einer strengeren Kategorie erforderlich sein, Details siehe Tabelle A.2.
	R37	Reizt die Atemwege	H313	Reizt die Atemwege	
	R38	Reizt die Haut	H314	Reizt die Haut	
	R39	Reizt die Haut (bei längerer Exposition)	H315	Reizt die Haut	

Zusätzliche Informationen zu Änderungen

04.05.2015



Gemische sind **ANDERS**

➤ Für physikalische Gefahren keine Umwandlung

Neue Tests am Gemisch durchführen

➤ Geänderte Einstufungskriterien

Akute Toxizität

STOT einmalige / wiederholte Exposition

➤ Andere Konzentrationsgrenzwerte

Ätz/Reizwirkung auf die Haut

Schwere Augenschädigung/Augenreizung

Sensibilisierung

Reproduktionstoxizität

➤ Neue Berechnungsverfahren

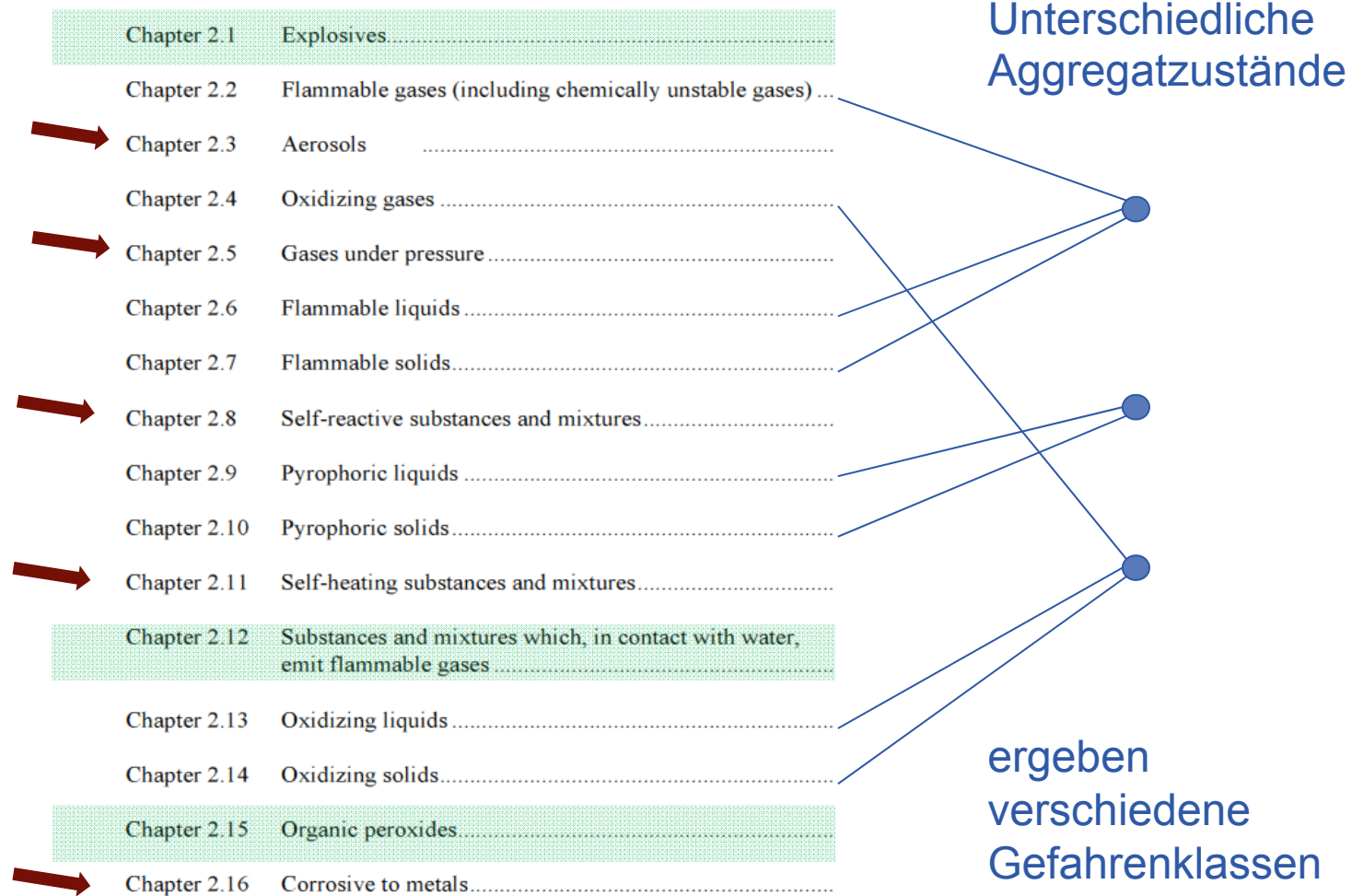
Akute Toxizität

Aquatische Toxizität

04.05.2015

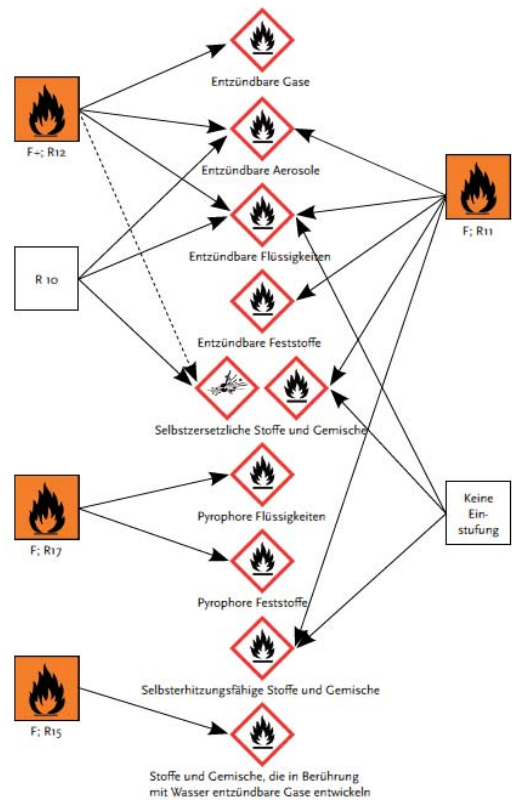
Physikalische Gefahren - Übersicht

Part 2. PHYSICAL HAZARDS



04.05.2015

Physikalische Gefahren



Die korrekte
Einstufung
nach CLP
erfordert
häufig
neue Tests
am Gemisch

Bestimmung der
Explosionsgrenzen
von Ammoniak
nach DIN EN 1839



04.05.2015

Einfache Bewertung

Testdaten



Kriterien

Anhang I
der CLP-
Verordnung



**Einstufung
des
Gemisches**

04.05.2015

„Expert judgement“ bei Gemischen betont

Bild:
Labor Ratte

Keine in vivo-Tests mit Gemischen
(Tierschutzgründe)



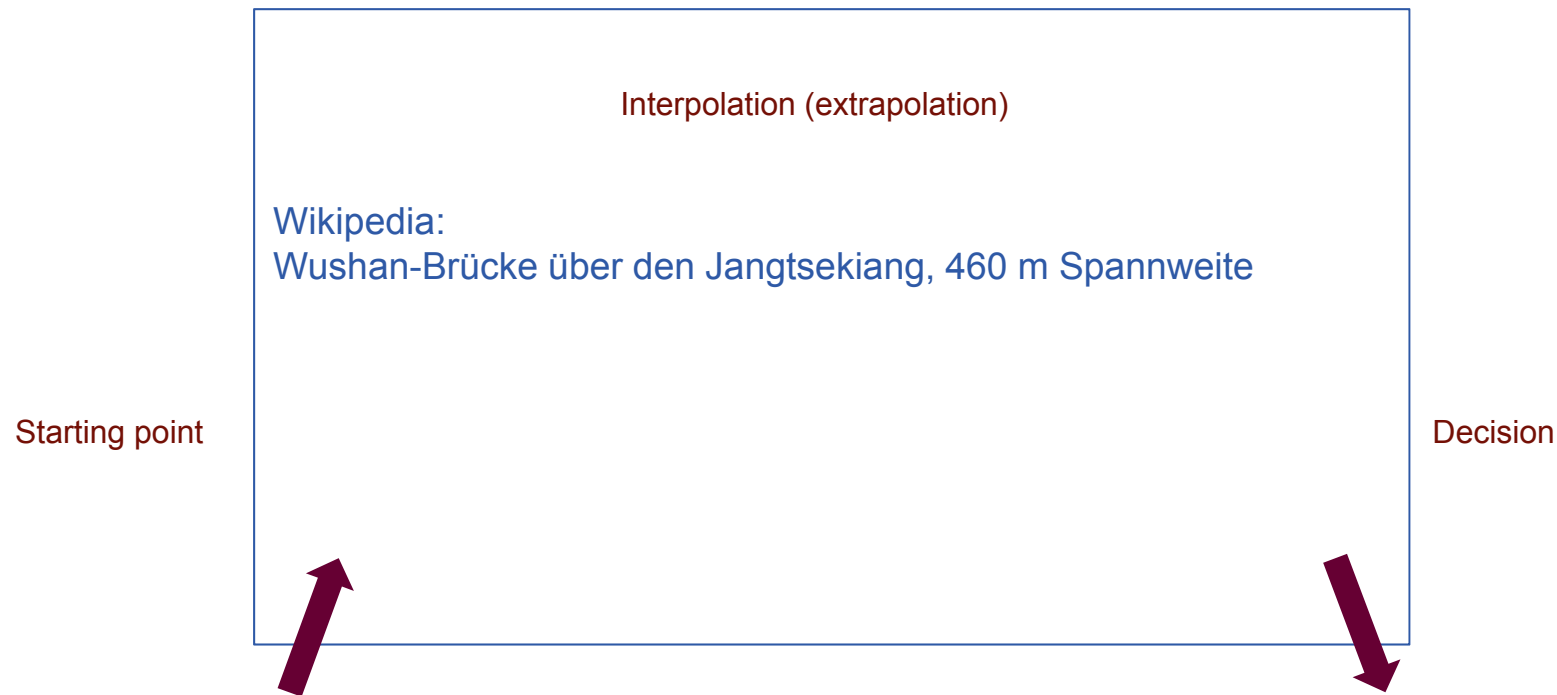
- Daten von anderen Gemischen (wenn vorhanden)
- Daten von den Inhaltsstoffen

**Weight of evidence
approach**

zur Einstufung
der Gesundheitsgefahren
eines Gemisches

04.05.2015

Bridging



Classification

- well-known mixture A
- test data available

- well-known mixture B
- no test data

04.05.2015

Reizende Gemische

Ingredients	Skin / Eye Classification	% in new product	% in Reference Formulation
Anionic surfactants			
Alkyl (C12-18) sulphate Na salt	Skin Cat 2 Eye Cat 1	2.5	4
Non-ionic surfactants			
Fatty alcohol (C8-C18), > 5 - 15 EO	Eye Cat 1	1	2
Soaps			
Fatty acids (C8-12), sodium salt	NC	0.5	1.0
Acids			
Citric Acid	Eye Cat 2	2.0	3.0
Others (Not relevant or below generic cut-off values)			
Viscosity Modifier	NC	1.0	2.2
Preservative NOS	Eye Cat 1	0.1*	0.2*
Perfume	NC	0.15	0.2
Water		To 100%	To 100%
pH		3.5	3.0
Skin Classification			Not tested
Eye Classification		Non classified	Non classified (ICE)

Isolated chicken eye

04.05.2015

Nicht-additiv



Sind grundsätzlich...

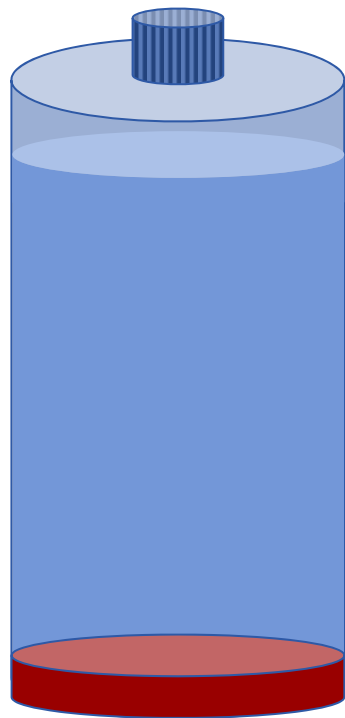
- Kanzerogenität
- Mutagenität
- Reproduktionstoxizität
- Sensibilisierung (Haut, Atemtrakt)
- Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmaliger / wiederholte Exposition)

STOT: specific target organ toxicity

04.05.2015

Einstufung mit Konzentrationsgrenzwerten

- ✓ Simple to perform
- ✓ Easy to understand
- ✓ Plausible to check



Ingredient

Mixture

≥ 1% Carc. Cat 2

Carc. Cat. 2

→ ≥ 0,1% Carc. Cat. 1A/1B

Carc. Cat. 1A/ 1B

04.05.2015

Konzentrationsgrenzwerte CMR + S

Gemisch	Kanzero- genität/ Mutagenität		Reproduktions- toxizität		Sensibili- sierung		Sensibili- sierung Auslösung	
	1A/1B	2	1A/1B	2	1A	1B / 1	1A	1B / 1
1A/1B	0,1		0,3					
1					0,1	1 0,2*	0,01	0,1
2		1		3				

*Gas






04.05.2015

Spezifische Konzentrationsgrenzwerte

Nickel sulphate

[Quelle: C+L Inventory]

...jede Menge
Konzentrationsgrenzwerte zu beachten...

Index Number	EC Number	CAS Number	International Chemical Identification		
028-009-00-5	232-104-9	7786-81-4	nickel sulfate		
ATP Inserted / Updated: ATP01/ATP01corr					
CLP Classification (Table 3.1)					
Classification		Labelling			Specific C
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)	
Acute Tox. 4 *	H302	H302		GHS07	M=1
Skin Irrit. 2	H315	H315		GHS09	STOT RE 1
Skin Sens. 1	H317	H317		GHS08	Skin Sens. 1
Acute Tox. 4 *	H332	H332		Dgr	STOT RE 1
Resp. Sens. 1	H334	H334			Skin Irrit. 2
Muta. 2	H341	H341			STOT RE 2
Carc. 1A	H350i	H350i			
Repr. 1B	H360D ***	H360D ***			
STOT RE 1	H372 **	H372 **			
Aquatic Acute 1	H400				
Aquatic Chronic 1	H410	H410			
Signal Words		Pictograms			
Danger		  			
		Exclamation mark Environment Health hazard			

Skin sens 1 **0,01 %**

STOT RE 2 **0,1 %**

STOT RE 1 **1%**

Skin Irrit 2 **20%**

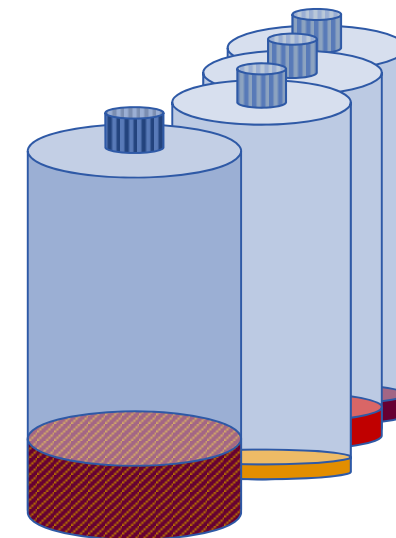
04.05.2015

Additive Wirkungen

Anhang I, Tabelle 1.1

Gefahrenklassen	Allgemeine Berücksichtigungsgrenzwerte
Akute Toxizität	
– Kategorie 1-3	0,1 %
– Kategorie 4	1 %
Ätz-/Reizwirkung auf die Haut	1 %
Schwere Augenschädigung/ -reizung	1 %
Gewässergefährdend	
– Akut Kategorie 1	0,1 %
– Chronisch Kategorie 1	0,1 %
– Chronisch Kategorie 2-4	1 %

Generic cut off values



04.05.2015

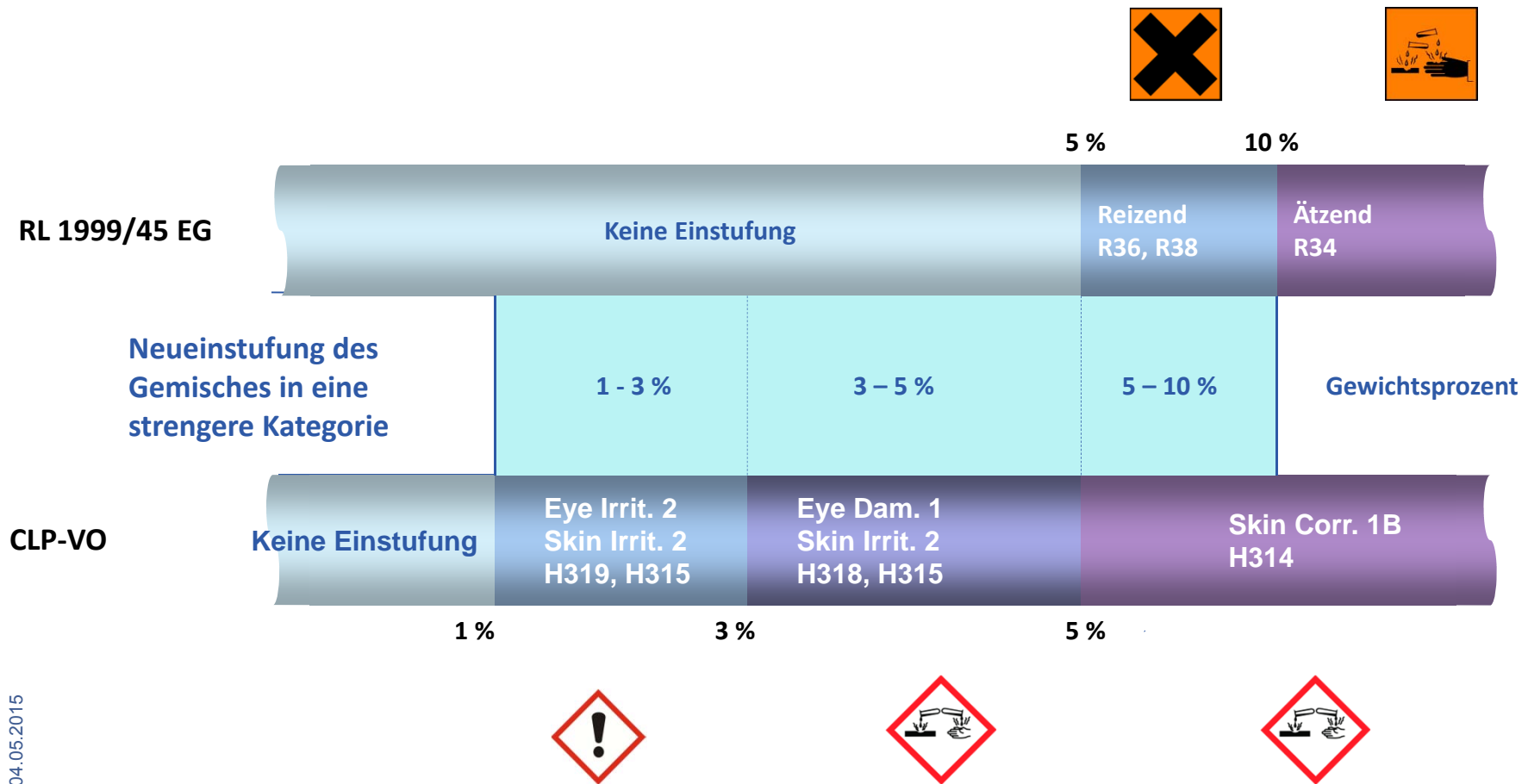
Konzentrationsgrenzwerte

additive Wirkungen

Gemisch	Ätz-/Reizwirkung auf die Haut		Schwere Augenschädigung/-reizung		Spezifische Zielorgan-toxizität(STOT) SE, RE			Aspirations-toxizität
	1A/1B/1C	2	1	2	1	2	3	1
1A/1B/1C	5							
1			3		10			10
2	1 - 5	10	1-3	10	1	10		
3							20	
	↑	↑	↑	↑			↑	↑

04.05.2015

Stolperstelle ätzende Inhaltsstoffe



04.05.2015

Berechnungsverfahren



... gibt die Verordnung vor,
Berechnungen muss man selber machen

■

➤ Haut- und Augenreizung

➤ Akute Toxizität

■

04.05.2015

Gewichtete Berechnung

Hauteffekte eines Gemisches:

Konzentration der ätzenden Inhaltsstoffe x 10
Konzentration der hautreizende Inhaltsstoffe x 1

Beispiel

3 % hautreizend, Kat. 2	(x1)	3 %	
0,9 % hautätzend, Kat 1 B	(x10)	9 %	
	Gesamt	12 %	(≥ 10 %)

Berück-
Sichtigungs-
Grenzwert
ist 1 %



Hautreizend, Kat. 2

04.05.2015

Komplexe gewichtete Berechnung

ATE-
Formel

$$\frac{100}{ATE_{\text{mix}}} = \frac{C_1}{ATE_1} + \frac{C_2}{ATE_2} + \frac{C_3}{ATE_3} + \dots$$

...für die akute Toxizität

Nur ein
Inhaltsstoff

$$\frac{100}{ATE_{\text{mix}}} = \frac{C_{\text{substance}}}{ATE_{\text{substance}}}$$

$$ATE_{\text{mix}} = \frac{LD/LC_{50}}{C_{\text{substance}}} \times 100$$

04.05.2015

Anwendung der ATE-Formel

>> diese Berechnung ersetzt die allgemeinen Konzentrationsgrenzwerte <<

Cat.	Content	LD ₅₀ oral
1	2%	0,5
3	10%	100
4	50%	500
-	38%	>2000

$$\begin{aligned}
 \frac{100}{ATE_{mix}} &= \frac{2}{0,5} + \frac{10}{100} + \frac{50}{500} + \frac{\cancel{38}}{\cancel{2000}} \\
 &= 4 + 0,1 + 0,1 + \cancel{0,02} = \cancel{4,22}
 \end{aligned}$$

$$ATE_{mix} = \frac{100}{4,22} = 23,7$$

Cat. 2

Mortality range 5 – 50 mg/kg (oral)

Mögliche Quellen für den ATE

- Sicherheitsdatenblatt
- Lieferant
- Registrierungsdatenbank
- Einstufungsdossier
- **Tabelle 3.1.2 im Anhang I der CLP-VO**

Table 3.1.2

Conversion from experimentally obtained acute toxicity range values (or acute toxicity hazard categories) to acute toxicity point estimates for use in the formulas for the classification of mixtures

Exposure routes	Classification Category or experimentally obtained acute toxicity range estimate	Converted acute toxicity point estimate (see Note 1)
Oral (mg/kg body-weight)	0 < Category 1 ≤ 5	0,5
	5 < Category 2 ≤ 50	5
	50 < Category 3 ≤ 300	100
	300 < Category 4 ≤ 2 000	500
Dermal (mg/kg body-weight)	0 < Category 1 ≤ 50	5
	50 < Category 2 ≤ 200	50
	200 < Category 3 ≤ 1 000	300
	1 000 < Category 4 ≤ 2 000	1 100
Gases (ppmV)	0 < Category 1 ≤ 100	10
	100 < Category 2 ≤ 500	100
	500 < Category 3 ≤ 2 500	700
	2 500 < Category 4 ≤ 20 000	4 500
Vapours (mg/l)	0 < Category 1 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < Category 2 ≤ 2,0	0,5
	2,0 < Category 3 ≤ 10,0	3
	10,0 < Category 4 ≤ 20,0	11
Dust/mist (mg/l)	0 < Category 1 ≤ 0,05	0,005
	0,05 < Category 2 ≤ 0,5	0,05
	0,5 < Category 3 ≤ 1,0	0,5
	1,0 < Category 4 ≤ 5,0	1,5

04.05.2015

Beispiel zur akuten Toxizität

T, R25

- * 25% Gemisch mit Wasser
- * 3% Gemisch mit Wasser

Mit den allgemeinen Konzentrationsgrenzwerten aus der
Richtlinie 1999/45/EWG

Einstufung der Gemische

≥ 25% T, R25

≥ 3% Xn, R22

?

04.05.2015

Zusammenfassung

Stoff	T, R25
Umwandlung	acute tox. 3*
LD ₅₀	75 mg/kg
Schätzwert	ATE = 100

$$ATE_{\text{mix}} = \frac{LD/LC_{50}}{C_{\text{substance}}} \times 100$$

Gemische	RL 1999/45
25%	T, R25
3%	Xn, R22

04.05.2015

Kontakt

Dr. Sabine Darschnik
Federal Institute for Occupational Safety and Health
Unit 4 – Hazardous Substances and Biological Agents
Friedrich-Henkel-Weg 1-25
44149 Dortmund

Phone: +49 231 9071-2581
Darschnik.Sabine@baua.bund.de
<http://www.baua.de>

04.05.2015