



© FOX

## Endspurt bei der Umstellung auf die CLP-Verordnung: (II) Aufgaben

John, Darschnik, Plog BAuA

# A: Neue Legaleinstufung



Bedeutung der Legaleinstufung  
Vorgehen bei Änderung einer Legaleinstufung  
Gemische als Gemische

Nicht additive  
Endpunkte

DE-  
anrüt

Sensibilisierend  
Kancerogen  
Mutagen  
Spezifische Zielorgantoxizität

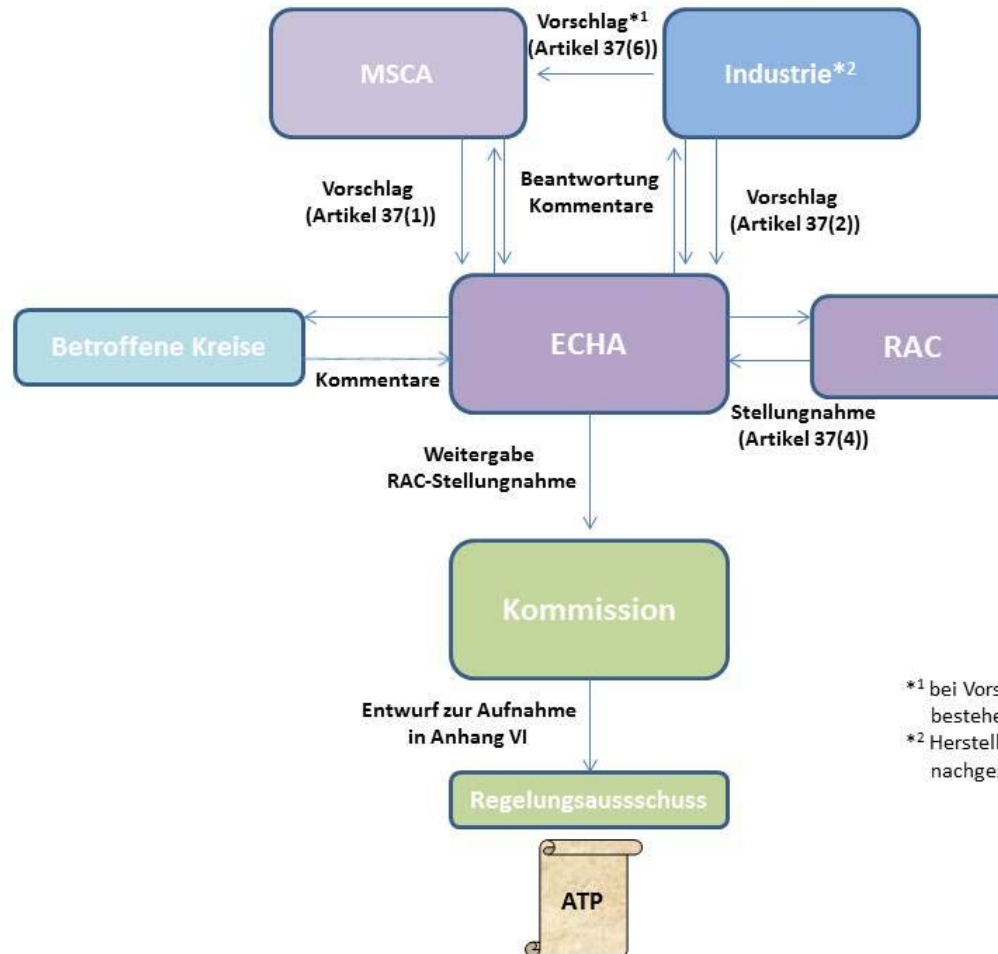
04.05.2015

## A: Legaleinstufung (Anhang VI)

- Verfahren zur Festlegung europaweit harmonisierter Einstufung für ausgewählte Stoffe
- Immer (und vollständig) für Wirkstoffe im Biozid- und Pflanzenschutzmittel-Verfahren
- Für alle CMRS-Stoffe (nur für diese Endpunkte)
- Bei besonderer Bedeutung für eine europaweit harmonisierte Einstufung andere Punkte möglich
- Für nicht harmonisierte Endpunkte muss der Inverkehrbringer selber die Einstufung festlegen
- Keine Möglichkeit, im Anhang VI vollständig von nicht vollständig bewerteten Stoffen zu unterscheiden

04.05.2015

# A: Legaleinstufung - Verfahren



\*1 bei Vorschlägen zur Änderung eines bestehenden Eintrags  
\*2 Hersteller, Importeur oder nachgeschalteter Anwender

04.05.2015

## A: Gemische in Gemischen


- Wenn die Rechenregeln genutzt werden, werden Gemische basierend auf ihren Bestandteilen eingestuft
- An sich sollten immer alle Stoffe bekannt sein, häufig aber problematisch, wenn Gemische als Ausgangspunkt für weitere Gemische verwendet werden
- Gemische als Bestandteile können als virtueller Stoff betrachtet werden
- Kann nützlich sein, wenn valide Daten zum Gemisch vorliegen

Wenn möglich, sind immer die Bestandteile zu verwenden

04.05.2015

# A: Die Übungsaufgaben

## Aufgabe A.1:

Inhaltsstoff	Konzentration im Gemisch
Formaldehyd	12%
Glutaral (Wirkstoff)	10%
Einstufung des Gemischs nach 1999/45/EWG (Auszug)	
Carc. Cat. 3 - R40 - Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.	
R42 - Sensibilisierung durch Einatmen möglich	
R43 - Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.	

## Aufgabe A.2:

Inhaltsstoff	Konzentration im Gemisch
Formalin	2%
Glutaral	5%
Methanol	0,5-0,7%

Details: Siehe Übungszettel

04.05.2015

## B: Galvanik



akute Toxizität  
und  
Störfallregelungen

04.05.2015

## B: Störfallverordnung

Betriebe, wie Galvaniken, in denen gefährliche Stoffe oder Gemische vorhanden sind, die eingestuft sind als

**Sehr giftig (T+)**

fallen bereits ab Mengen von 20 Tonnen unter die erweiterten Pflichten der Störfallverordnung.

Stoffliste

Nr.	Gefährliche Stoffe, Einstufungen 1)	CAS-Nr. 2)	Mengenschwellen in kg	
			Betriebsbereiche nach	
			§ 1 Abs. 1 Satz 1	§ 1 Abs. 1 Satz 2
Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4	Spalte 5
1	Sehr giftig		5.000	20.000
2	Giftig		50.000	200.000

04.05.2015



## B: Verchromung

### Beispiel eines Galvanikbades, mit Chromtrioxid

Inhaltsstoffe im Galvanikbad	Cas-Nr.	Konzentration [%]
Chromtrioxid	1333-82-0	13,2
Schwefelsäure	7664-93-9	0,13
Fremdmetalle (Cr(III), Fe (II))		<1,0
Netzmittel (PFOS)	1763-23-1	0,008
Wasser	7732-18-5	>85,6

04.05.2015

## B: Einstufung bisher

### Chromtrioxid

O; R9

Carc. Cat. 1; R45

Muta. Cat. 2; R46

Repr. Cat. 3; R62

**T+; R26**

T; R24/25-48/23

C; R35

R42/43

N; R50-53

### Chromtrioxidbad

Carc. Cat. 1; R45

Muta. Cat. 2; R46

Repr. Cat. 3; R62

T; R48/23

**T+; R26**

Xn; R21/22

C; R35

R42/R43

N; R51-53

**für Störfall  
relevant**

Schwefelsäure, PFOS,  
Fremdmetalle haben keinen  
Einfluss auf die Galvanikbad-  
Einstufung, da ihre Gehalte  
unterhalb der allgemeinen  
Berücksichtigungsgrenzen  
liegen.

04.05.2015

## B: Galvanische Bäder

Chromtrioxid und galvanische Bäder, die Chromtrioxid in Konzentrationen von 7% oder mehr enthalten, werden nach den Regeln der RL 67/548/EWG bzw. RL 1999/45/EG eingestuft als

**T+; R26 (sehr giftig).**

Einstufung des Stoffes	Einstufung der Zubereitung		
	T <sup>+</sup>	T	X <sub>n</sub>
T <sup>+</sup> und R26, R27, R28	Konzentration ≥ 7 %	1 % ≤ Konzentration < 7 %	0,1 % ≤ Konzentration < 1 %
T und R23, R24, R25		Konzentration ≥ 25 %	3 % ≤ Konzentration < 25 %
X <sub>n</sub> und R20, R21, R22			Konzentration ≥ 25 %

Galvaniken, in denen 20 Tonnen dieses Stoffes/ Bades erreichen oder überschritten wird, fallen unter die erweiterten Pflichten der Störfallverordnung!

04.05.2015

## B: Seveso-III-Richtlinie

Nach Seveso-III-Richtlinie (nationale Umsetzung ab 1. Juni 2015 durch die Störfall-Verordnung, z.Zt. in Beratung), beziehen sich die erweiterten Pflichten auf die Einstufung der Stoffe und Gemische nach den Regeln der CLP-VO, Mengenschwellen bleiben gleich.

Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3
Gefahrenkategorien gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008  (CLP-VO)	Mengenschwelle (in Tonnen) für gefährliche Stoffe gemäß Artikel 3 Absatz 10 für die Anwendung von	
	Anforderungen an Betriebe der unteren Klasse	Anforderungen an Betriebe der oberen Klasse
Abschnitt „H“ — GESUNDHEITSGEFAHREN		
H1 AKUT TOXISCH Gefahrenkategorie 1, alle Expositionswege	(ehem. T+) 5	20
H2 AKUT TOXISCH — Gefahrenkategorie 2, alle Expositionswege; — Gefahrenkategorie 3, inhalativer Expositionsweg	(ehem. T) 50	200

04.05.2015

## ***B: Fragen***

### **Frage B.1:**

**Wie ist ein galvanisches Bad, das 13,2% Chromtrioxid enthält, im Hinblick auf die **Akute Toxizität** einzustufen?**

### **Frage B.2:**

**Fällt ein galvanisches Bad, das 13,2 % CrO<sub>3</sub> enthält, unter die erweiterten Pflichten der Störfall-VO?**

04.05.2015

## B: ATE-Rechner

Mit dem ATE-Rechner muss nun der ATE-Wert eines Gemischs, also der quasi- LC<sub>50</sub>-/ LD<sub>50</sub>-Wert, errechnet.

Formel: 
$$\frac{100}{ATE_{mix}} = \sum_n \frac{C_i}{ATE_i}$$

wobei

(ATE = Schätzwert Akuter Toxizität)

n = Anzahl der Bestandteile

C<sub>i</sub> = Konzentration des Stoffes i im Gemisch

ATE<sub>i</sub> = LC<sub>50</sub>-/LD<sub>50</sub>-Wert oder Umrechnungswert der akuten Toxizität des Stoffes i im Gemisch (s. Tabelle 3.1.2 in Anh. I Kap. 3.1 CLP-VO)

ATE<sub>mix</sub> = ATE-Wert des Gemischs

04.05.2015

## B: Aufgabe „akute Tox“

berechnet werden soll die Einstufung der akuten Toxizität des galvanischen Bades für *alle Expositionswege*, also der  $ATE_{\text{mix}}$  oral, dermal und inhalativ.

gegeben:

Chromtrioxid-Bad mit **13,2%  $\text{CrO}_3$**  (einziger akut toxischer Stoff)

**$LC_{50}$ - und  $LD_{50}$ -Werte zu  $\text{CrO}_3$**  in beiliegender Datei „Akute TOX CrO3.pdf“

**ATE-Rechner** nach Anhang I Kapitel 3.1 der CLP-VO, wobei nur ein Bestandteil Anwendung findet

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

# B: Angaben SDB zur akuten Toxizität

## ABSCHNITT 11: Toxikologische Angaben

### 11.1 Angaben zu toxikologischen Wirkungen

Akute Toxizität:

LD50 Ratte, oral: (Chromtrioxid, wasserfrei) 53 -113 mg/kg

Quelle: Risk Assessment Report der  
EU zu Chromaten von 2005

LC50 Ratte, inhalativ: (Chromtrioxid, wasserfrei) 0.217 mg/l/4h (Aerosol)

LD50 Ratte, dermal: (Chromtrioxid, wasserfrei) 57 mg/kg

Nach Einatmen: Giftig. Gefahr der Resorption. Verätzungen, Lungenentzündung (Pneumonie).  
Lungenödem möglich. Symptome können zeitlich verzögert auftreten.  
Sensibilisierung durch Einatmen möglich.

Nach Verschlucken: Gesundheitsschädlich.  
Symptome: Magen-Darm-Beschwerden, Schmerzen, Verätzungen, Durchfall mit Blut,  
Erbrechen (Aspirationsgefahr!), Krämpfe, Kreislaufkollaps, Bewusstlosigkeit,  
Methämoglobinbildung.  
Nach Resorption: Leber- und Nierenschäden möglich.

Nach Hautkontakt: Gesundheitsschädlich. Verätzungen, verursacht schlecht heilende Wunden.

Nach Augenkontakt: Verätzungen. Erblindungsgefahr!

04.05.2015



## B: Zuordnung zu Einstufungskategorien

ermittelte ATE-Werte  
sind mit den  
Einstufungskategorien  
in Tabelle 3.1.2  
abzugleichen  
(Anhang I Teil 3 Kap. 3.1  
der CLP-VO)

Expositionsweg	Einstufungskategorie oder im Versuch ermittelter Bereich der ATE	Umrechnungswert der akuten Toxizität (siehe Hinweis 1)
oral (mg/kg Körpergewicht)	0 < Kategorie 1 ≤ 5 5 < Kategorie 2 ≤ 50 50 < Kategorie 3 ≤ 300 300 < Kategorie 4 ≤ 2 000	0,5 5 100 500
dermal (mg/kg Körpergewicht)	0 < Kategorie 1 ≤ 50 50 < Kategorie 2 ≤ 200 200 < Kategorie 3 ≤ 1 000 1 000 < Kategorie 4 ≤ 2 000	5 50 300 1 100
<del>Gas (ppmV)</del>	<del>0 &lt; Kategorie 1 ≤ 100 100 &lt; Kategorie 2 ≤ 500 500 &lt; Kategorie 3 ≤ 2 500 2 500 &lt; Kategorie 4 ≤ 20 000</del>	<del>10 100 700 4 500</del>
<del>Dämpfe (mg/l)</del>	<del>0 &lt; Kategorie 1 ≤ 0,5 0,5 &lt; Kategorie 2 ≤ 2,0 2,0 &lt; Kategorie 3 ≤ 10,0 10,0 &lt; Kategorie 4 ≤ 20,0</del>	<del>0,05 0,5 3 11</del>
Stäube/Nebel (mg/l)	0 < Kategorie 1 ≤ 0,05 0,05 < Kategorie 2 ≤ 0,5 0,5 < Kategorie 3 ≤ 1,0 1,0 < Kategorie 4 ≤ 5,0	0,005 0,05 0,5 1,5

## C: Reinigungskonzentrat



Verdünnungseffekte

bei

Haut- und Augenreizung

*(akute Toxizität)*

04.05.2015

# C: SDS eines Reinigungskonzentrates

## ABSCHNITT 3: Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen

### 3.2 Gemische

**Beschreibung:** Gemisch aus nachfolgend angeführten Stoffen mit ungefährlichen Beimengungen.

#### Gefährliche Inhaltsstoffe:

CAS: 61827-42-7	Isodecylalkohol x 3-20 EO Xi R41 Eye Dam. 1, H318	1-5%
CAS: 111-76-2 EINECS: 203-905-0 Xn	2-Butoxy-ethanol R20/21/22; Xi R36/38 Acute Tox. 4, H302; Acute Tox. 4, H312; Acute Tox. 4, H332; Skin Irrit. 2, H315; Eye Irrit. 2, H319	1-5%
CAS: 10213-79-3 EINECS: 229-912-9 C	Natriummetasilikat-5-hydrat R34; Xi R37 Skin Corr. 1B, H314; STOT SE 3, H335	1-5%
CAS: 5064-31-3 EINECS: 225-768-6 Xn	N,N-Bis(carboxymethyl)glycin, Trinatrium-Salz R22-40; Xi R36 Carc. Cat. 3 Carc. 2, H351; Acute Tox. 4, H302; Eye Irrit. 2, H319	1-5%
	Quartäres Kokosalkylmethylaminethoxylat-methylchlorid Xn R22; Xi R38-41 Eye Dam. 1, H318; Acute Tox. 4, H302; Skin Irrit. 2, H315	1-5%
CAS: 141-43-5 EINECS: 205-483-3 C	2-Aminoethanol R34; Xn R20/21/22 Skin Corr. 1B, H314; Acute Tox. 4, H302; Acute Tox. 4, H312; Acute Tox. 4, H332	1-5%
CAS: 67-63-0 EINECS: 200-661-7 Xi	2-Propanol R36; F R11 R67 Flam. Liq. 2, H225; Eye Irrit. 2, H319; STOT SE 3, H336	0,1-1%

04.05.2015

# C: Bisherige Einstufung

## ABSCHNITT 2: Mögliche Gefahren

### 2.1 Einstufung des Stoffs oder Gemischs

Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder Richtlinie 1999/45/EG

Xi; Reizend

R38-41: Reizt die Haut. Gefahr ernster Augenschäden.

#### Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt:

Das Produkt ist kennzeichnungspflichtig auf Grund des Berechnungsverfahrens der "Allgemeinen Einstufungsrichtlinie für Zubereitungen der EG" in der letztgültigen Fassung.

#### Klassifizierungssystem:

Die Klassifizierung entspricht den aktuellen EG-Listen, ist jedoch ergänzt durch Angaben aus der Fachliteratur und durch Firmenangaben.

### 2.2 Kennzeichnungselemente

#### Kennzeichnung nach EWG-Richtlinien:

Das Produkt ist nach EG-Richtlinien/den jeweiligen nationalen Gesetzen eingestuft und gekennzeichnet.  
Die Zubereitung ist nach dem Österr.ChemGesetz BGBl.I Nr.53/1997, der Österr.ChemVerordnung BGBl.II Nr.81/2000 und den entsprechenden EU-Richtlinien eingestuft und gekennzeichnet.

#### Kennbuchstabe und Gefahrenbezeichnung des Produktes:



Xi Reizend

#### Gefahrbestimmende Komponenten zur Etikettierung:

Natriummetasilikat-5-hydrat

#### R-Sätze:

38 Reizt die Haut.

41 Gefahr ernster Augenschäden.

#### S-Sätze:

23 Dampf/Aerosol nicht einatmen

26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser

37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

04.05.2015

## C: Vereinfachtes Reinigungskonzentrat

- Eigenschaften mit Bedeutung:**
- Ätz-/Reizwirkung Haut, Auge
  - Ggf akute Toxizität

Inhaltsstoff	Einstufung	Anteil Konzentrat	Angaben zur akuten Toxizität
Tetranatrium EDTA	Eye Dam. 1 Acute Tox. 4, H 302	10 %	LD <sub>50</sub> = 350 mg/kg
2-Aminoethanol	Skin Corr. 1B Acute Tox. 4, H 302	6 %	kein LD <sub>50</sub>
2-Butoxy-ethanol	Eye Irrit. 2 Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4, H302	5 %	LD <sub>50</sub> = 500 mg/kg
Isodecylalkohol	Eye Dam. 1	3 %	

04.05.2015

# C: CLP-Verordnung

Tabelle 3.2.3

**Allgemeine Konzentrationsgrenzwerte für hautätzend oder -reizend eingestufte (Kategorie 1 oder 2) Bestandteile, die zur Einstufung eines Gemisches als hautätzend/-reizend führen**

Summe der Bestandteile, die eingestuft sind als:	Konzentration, die zu folgender Einstufung des Gemisches führt:	
	hautätzend	hautreizend
	Kategorie 1 (siehe Hinweis unten)	Kategorie 2
hautätzend (Kategorien 1A, 1B, 1C)	≥ 5 %	≥ 1 % aber < 5 %
hautreizend (Kategorie 2)		≥ 10 %
(10 x hautätzend der Kategorien 1A, 1B, 1C) + hautreizend (Kategorie 2)		≥ 10 %

04.05.2015

Tabelle 3.3.3

**Allgemeine Konzentrationsgrenzwerte der Bestandteile eines Gemisches, die als hautätzend der Kategorie 1 und/oder in Kategorie 1 oder 2 für ihre Wirkungen am Auge eingestuft wurden, die zur Einstufung des Gemisches aufgrund seiner Wirkungen am Auge (Kategorien 1 oder 2) führen**

Summe der Bestandteile, die eingestuft sind als:	Konzentration, die zu folgender Einstufung des Gemisches führt:	
	irreversible Wirkungen am Auge	reversible Wirkungen am Auge
	Kategorie 1	Kategorie 2
Wirkungen am Auge der Kategorie 1 oder hautätzend der Kategorie 1A, 1B oder 1C	≥ 3 %	≥ 1 % aber < 3 %
Wirkungen am Auge der Kategorie 2		≥ 10 %
(10 × Wirkungen am Auge der Kategorie 1) + Wirkungen am Auge der Kategorie 2		≥ 10 %
hautätzend der Kategorien 1A, 1B, 1C + Wirkungen am Auge der Kategorie 1	≥ 3 %	≥ 1 % aber < 3 %
10 × (hautätzend der Kategorien 1A, 1B, 1C + Wirkungen am Auge der Kategorie 1) + Wirkungen am Auge der Kategorie 2		≥ 10 %

## C: Fragen (s. Übungszettel)

C.1: Wie ist das Konzentrat im vereinfachten Beispiel einzustufen bezüglich

- Haut
- Augen
- (akuter Toxizität) ?

C.2: Wie ist eine Reinigungslösung einzustufen, bei der das Konzentrat im vereinfachten Beispiel

- 1:5 verdünnt wird
- 1:10 verdünnt wird ?

C.3: Wie ist die Reinigungslösung im vereinfachten Beispiel zu verdünnen, damit sie in Bezug auf Gesundheitsgefahren nicht einzustufen ist?

C.4: Welche Angaben im Originalbeispiel (Auszug Sicherheitsdatenblatt) erschweren derartige Überlegungen? Wie ist damit umzugehen?

04.05.2015

## *Und nun der praktische Teil*

Viel Spaß beim Rechnen!!

Für Fragen stehen wir gerne zur Verfügung!!

04.05.2015