

Handlungshilfe für KSS-Anwender und -Hersteller

wm- und wg-KSS auf Borsäurebasis

Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen

1 Ausgangssituation

Das Thema Gefährdungsbeurteilung stellt hohe Anforderungen an die Fachkunde beauftragter Personen. Besonders komplex stellt sich die Abarbeitung im Fall Borsäure und einiger Natriumborate dar, weil seit Jahren Studien zur Beurteilung der Gefährdung kontrovers diskutiert werden.

Die Europäische Union hat nun im September 2008 die 30. ATP der EU-Stoff-Richtlinie 67/548/EWG veröffentlicht [1], die am 01. Juni 2009 in Kraft treten sollte. Es wurde jedoch inzwischen die CLP-Verordnung [2] als Rechtsnachfolger erlassen, und die 30. ATP wird für **Stoffe** (zusammen mit der 31. ATP) erst in Verknüpfung mit der CLP-Verordnung, in Form der 1. ATP [2a] am 01.12.2010 in Kraft treten.

Für KSS-Konzentrate (Zubereitungen, nach CLP-Verordnung Gemische) gilt die CLP-Verordnung ab dem 01.06.2015. Bis dahin sind Zubereitungen nach 99/45/EG in Verbindung mit Anhang VI der CLP-Verordnung einzustufen und zu kennzeichnen.

Da die Einstufung und Kennzeichnung enormen Einfluss auf die Herstellung und Verwendung von KSS auf Basis von Borsäure haben wird, soll rechtzeitig vor Inkrafttreten der CLP-Verordnung (inclusive 1. ATP) bekannt sein, welche Einstufung und Kennzeichnung zutreffend ist und welche Schutzmaßnahmen (tätigkeitsspezifisch!) umzusetzen sind.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Ausgangssituation
- 2 Einstufung und Kennzeichnung von Borsäure (Rohstoff)
- 3 Bestimmung freier Borsäure mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie
- 4 Luftgrenzwerte und Gefährdungsbeurteilung
- 5 Tätigkeiten mit Borsäure (Herstellung von wm-KSS)
- 6 Tätigkeiten mit wm-KSS (KSS-Konzentrat)
- 7 Tätigkeiten mit wg-KSS (KSS-Emulsion oder -Lösung)
- 8 Hydrolyse von Borsäurederivaten
- 9 Zusammenfassung

Index-Nr.	Chemischer Name	EG-Nr.	CAS-Nr.	Einstufung	Kennzeichnung	Konzentrationsgrenzen
005-007-00-2	Borsäure [1] Borsäure, natürliche, rohe, mit einem Massenanteil von höchstens 85 % H ₃ BO ₃ in der Trockensubstanz [2]	233-139-2 [1] 234-343-4 [2]	10043-35-3 [1] 11113-50-1 [2]	Repr. Cat. 2; R60-61	T R: 60-61 S: 53-45	C ≥ 5,5 %: T; R 60-61
005-008-00-8	Dibortrioxid Boroxid	215-125-8	1303-86-2	Repr. Cat. 2; R60-61	T R: 60-61 S: 53-45	C ≥ 3,1 %: T; R 60-61
005-011-00-4	Dinatriumtetraborat, wasserfrei Borsäure, Dinatriumsalz [1] Tetraboridnatriumheptaoxid, Hydrat [2] Orthoborsäure, Natriumsalz [3]	215-540-4 [1] 235-541-3 [2] 237-560-2 [3]	1330-43-4 [1] 12267-73-1 [2] 13840-56-7 [2]	Repr. Cat. 2; R60-61	T R: 60-61 S: 53-45	C ≥ 4,5 %: T; R 60-61
005-011-01-1	Dinatriumtetraboratdecahydrat Boraxdecahydrat	215-540-4	1303-96-4	Repr. Cat. 2; R60-61	T R: 60-61 S: 53-45	C ≥ 8,5 %: T; R 60-61
005-011-02-9	Dinatriumtetraboratpentahydrat Boraxpentahydrat	215-540-4	12179-04-3	Repr. Cat. 2; R60-61	T R: 60-61 S: 53-45	C ≥ 6,5 %: T; R 60-61

R_E2 Stoffe, die als fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) für den Menschen angesehen werden sollten
R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen

R_F2 Stoffe, die als beeinträchtigend für die Fortpflanzungsfähigkeit (Fruchtbarkeit) des Menschen angesehen werden sollten
R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen

Tabelle 1: Auszug aus der 30. ATP

2 Einstufung und Kennzeichnung von Borsäure (Rohstoff)

Die Einstufung und Kennzeichnung der gehandelten Zubereitung (z.B. des KSS-Konzentrates) ist also abhängig vom Gehalt an freier Borsäure oder einiger Na-Borate (30th ATP - Auszug, Tabelle 1).

Abhängig vom Fortschritt der Umsetzung der EG-CLP-Verordnung sind folgende Einstufungen und Kennzeichnungen anzuwenden:

2.1 Für Borsäure als Rohstoff, (nach Ersatz der EG-Stoffrichtlinie 67/548/EWG durch CLP zum 01.12.2010):

Einstufung und Kennzeichnung:

Reproduktionstoxisch Kategorie 1B;
H 360F, H 360D

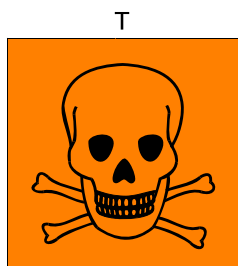


Signalwort : Gefahr

2.2 Für Zubereitungen, die > 5,5 % freie Borsäure enthalten, (nach Ersatz der EG-Stoffrichtlinie durch CLP zum 01.12.2010):

Einstufung: Reproduktionstoxisch Kategorie 2; R 60-61

Kennzeichnung: T - Toxisch, R 60-61;
S 53, 45



ReprTox Kat. 1B:

Wahrscheinlich reproduktionstoxischer Stoff

H 360F:

Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen

H 360D:

Kann das Kind im Mutterleib schädigen

2.3 Für Gemische, die > 5,5 % freie Borsäure enthalten, (nach Ersatz der EG-Zubereitungsrichtlinie 99/45/EG durch CLP zum 01.06.2015):

Einstufung und Kennzeichnung:

Reproduktionstoxisch Kategorie 1B;
H 360F, H 360D



Signalwort : Gefahr

Fordern Sie verbindliche Angaben bei Ihrem KSS-Hersteller an, in der Regel finden Sie die Konzentration im Sicherheitsdatenblatt.

Die Gefahrstoffverordnung [3] ordnet Tätigkeiten gemäß ihrer Gefährdungshöhe in die §§ 8 bis 11 ein. Die umfangreichsten Schutzmaßnahmen sind dann umzusetzen, wenn eine Zubereitung $\geq 5,5\%$ an freier Borsäure enthält.

Bei Unterschreitung dieser Konzentration sind die üblichen Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit KSS gemäß BGR-GUV-R 143 [4] einzuhalten.

3 Bestimmung freier Borsäure mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie

Die quantitative Bestimmung freier Borsäure im alkalisch abgepufferten KSS-Konzentrat (wm-KSS) ist schwierig, weil chemische Methoden das Gleichgewicht stören und zu falschen Ergebnissen führen.

Deshalb wurde basierend auf bereits vorliegenden Ergebnissen von zwei KSS-Herstellern die ^{11}B -NMR-Spektroskopie ausgewählt.

Diese Methode dient seit Jahrzehnten der Strukturaufklärung organischer wie anorganischer Verbindungen und es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen der Gehalt freier Borsäure neben den unterschiedlichsten Borsäurederivaten (Ester, Salze, Komplexe) in Abhängigkeit verschiedener Rahmenbedingungen bestimmt wurde.

Zur Veranschaulichung eine Auswahl von ^{11}B -NMR-Spektren:

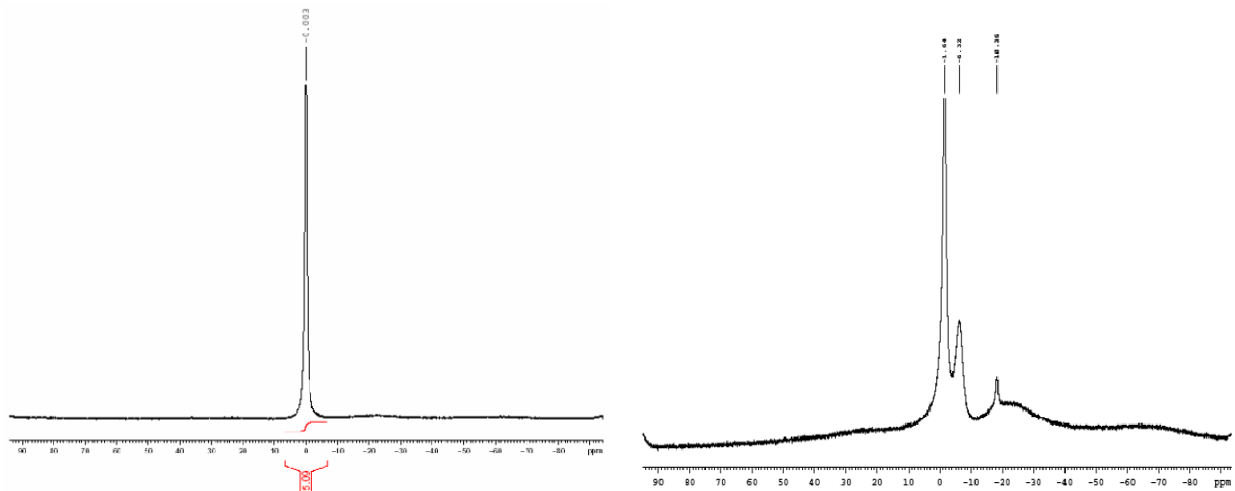


Bild 1 und 2: ¹¹Bor-NMR-Spektren bei pH 4 (Borsäure) und pH 8 (Borsäure, abgepuffert)

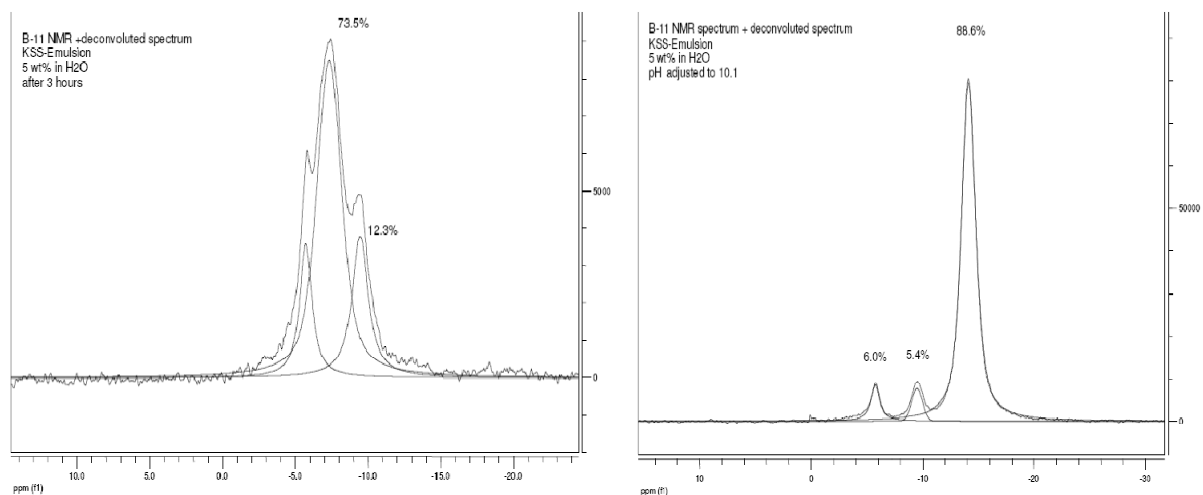


Bild 3 und 4: ¹¹Bor-NMR-Spektren von wg-KSS bei pH 9 und pH 10

3.1 Untersuchungsprogramm

Untersucht wurden 52 Proben von KSS-Konzentrat von 5 verschiedenen Herstellern.

Als relevante Daten wurden von den Herstellern angegeben bzw. ermittelt:

1. Eingesetzte Menge Borsäure, rezepturtechnisch
2. Eingesetzte Menge Alkanolamin
3. Eingesetzte Menge Mineralöl/Esteröl
4. pH-Wert Konzentrat

Aus den Spektren wurde die Menge an freier Borsäure ermittelt. Es konnte festgestellt werden, dass nur in einer der 52 KSS-Konzentratproben der Gehalt an freier Borsäure mit 5,6 % knapp oberhalb 5,5 % lag. Diese Probe liegt mit 18 % Borsäure (rezepturtechnisch) oberhalb typischer Gehalte.

Für alle 52 Proben wurde der „Index“ = Quotient aus freier Borsäure geteilt durch rezepturtechnisch eingesetzter Borsäure ermittelt. Dieser liegt produkt- und herstellungsspezifisch zwischen 0,08 und 0,5. Eine prognostizierte Abhängigkeit allein vom pH-Wert des Konzentrates ist nicht feststellbar.

Befund:

In 51 KSS-Konzentratproben liegt der Gehalt an freier Borsäure unterhalb der Grenze von 5,5 % und führt somit nicht zu einer Kennzeichnung.

Die Borsäuregehalte (rezepturtechnisch) lagen zwischen ca. 6 und 18 %.

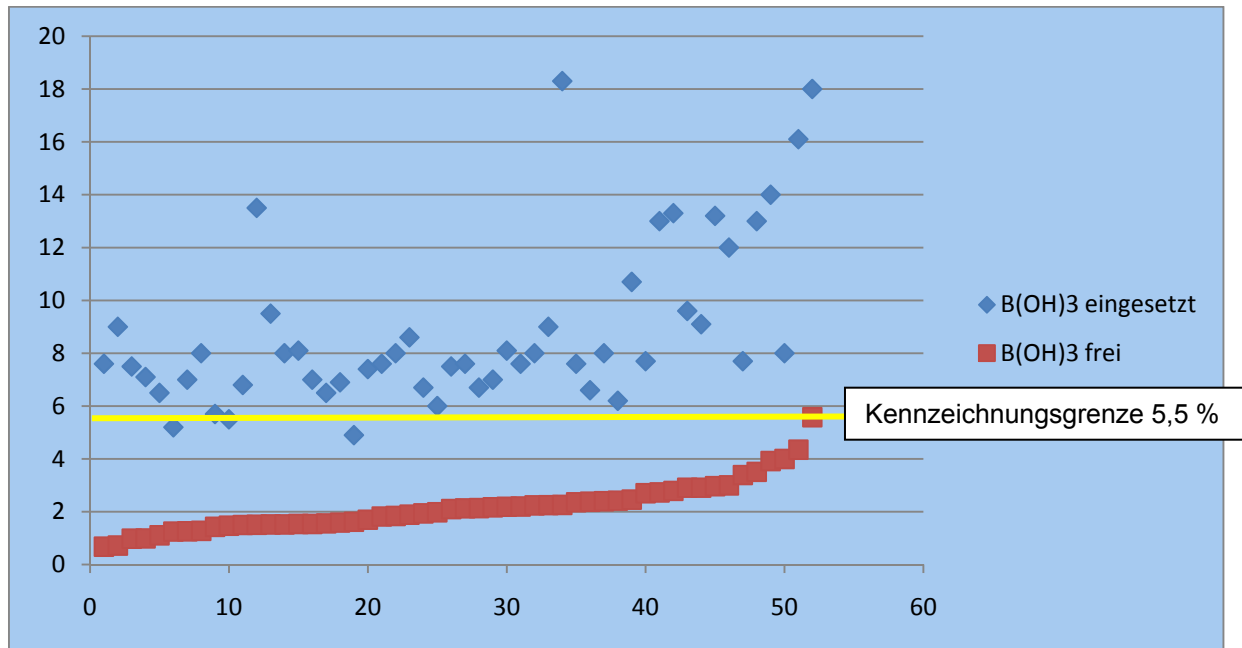


Bild 5: Gehalt an freier (rote Quadrate) und rezepturtechnischer (blaue Rauten) Borsäure

4 Luftgrenzwerte und Gefährdungsbeurteilung

Seit März 2007 ist in Deutschland ein gesundheitsbasierter AGW in Höhe von 2,6 mg Borsäure / m³ (entspricht 0,5 mg Bor / m³ = Messkomponente) in Kraft, dieser ist in der TRGS 900 [5] enthalten.

Die Definition eines AGW bedeutet, dass bei Einhaltung akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit in der Regel nicht zu erwarten sind.

Die Bemerkung „Y“ in der TRGS 900 bedeutet außerdem, dass bei Einhaltung des AGW ein Risiko der Fruchtschädigung nicht befürchtet zu werden braucht.

Auf Seiten der Anwender läuft derzeit ein Messprogramm, eine aussagekräftige Auswertung wird aber nicht vor 2010 vorliegen.

5 Tätigkeiten mit Borsäure (Herstellung von KSS)

In diesem Fall ist (nach Inkrafttreten der CLP-Verordnung) der § 11 der Gefahrstoffverordnung anzuwenden, bei Nachweis der Einhaltung des AGW nur noch § 10.

Bis zum Wirksamwerden der Einstufung von Borsäure (d.h. bis zum 01.12.2010) ist § 9 anzuwenden.

Geeignete Schutzmaßnahmen sind z.B. die Anwendung wenig staubender Produkte (Granulate), Anwendung des Standes der Technik (Transport- und Dosiereinrichtungen).

6 Tätigkeiten mit wm-KSS (KSS-Konzentrat)

Für den Fall, dass das verwendete KSS-Konzentrat mehr als 5,5 % freie Borsäure enthält, ist § 10 GefStoffV anzuwenden (da keine Aerosolbildung stattfindet, ist sicher von einer Einhaltung des AGW auszugehen), in allen anderen Fällen § 9.

Geeignete Schutzmaßnahmen können je nach Tätigkeit der BGR-GUV-R 143 entnommen werden.

6.1 Borfreie Produkte

Diese Produkte sind von den Regulierungen in Bezug auf Borsäure nicht betroffen.

6.2 Borsäuregehalt < 5,5 % (rezepturtechnisch, Masseprozent)

Diese Produkte sind betroffen, aber es kann unter keinen Bedingungen eine Verpflichtung zur Kennzeichnung erfolgen. Es sind keine weiteren Untersuchungen im Sinne von Abschnitt 3 notwendig.

6.3 Borsäuregehalt ≥ 5,5 % (rezepturtechnisch, Masseprozent)

Siehe Abschnitt 3.1.

Für die Einzelfälle, in denen über 5,5 % freie Borsäure vorliegt, greift die Kennzeichnungspflicht wie oben.

Für diesen Fall sind nach geführter Diskussion die KSS-Anwender der einhelligen Meinung, dass solche Produkte substituiert werden sollen.

7 Tätigkeiten mit wg-KSS (KSS-Emulsion oder –Lösung)

Aufgrund der Verdünnung mit Wasser ist es auszuschließen (selbst bei 30%igen Emulsionen oder Lösungen), dass für den wg-KSS 5,5 % Borsäure überschritten werden.

Die Schutzmaßnahmen nach § 9 der Gefahrstoffverordnung können je nach Tätigkeit der BGR-GUV-R 143 entnommen werden. Die Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen kann z.B. durch Einhaltung des AGW nachgewiesen werden.

8 Hydrolyse von Borsäurederivaten (Verbindungen, Salze, Komplexe)

Über das Thema „Einstufung und Kennzeichnung“ hinausgehend wird zunehmend diskutiert, dass nicht nur die freie Borsäure, sondern alle Verbindungen, die Borsäure enthalten, die gleiche Wirkung auf den Menschen haben. Diese Annahme wird damit begründet, dass alle Borsäureverbindungen bei Aufnahme in den menschlichen Körper einem sauren pH-Wert ausgesetzt sind und deshalb hydrolysieren.

Betrachtet man den Aufnahmeweg „Einatmen“ wird deshalb auf o.a. Abschnitt 4 hingewiesen, vor allem auf die Definition des AGW.

Betrachtet man den Aufnahmeweg „Verschlucken“ ist im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung speziell darauf zu achten, dass ein Verschlucken durch geeignete Maßnahmen verhindert wird.

Der Hautkontakt ist nach allen bisher vorliegenden Informationen irrelevant, da keine Aufnahme erfolgt (keine Hautresorption).

9 Zusammenfassung

Gemäß CLP-Verordnung sind ab dem 01.12.2010 Borsäure und gewisse Natriumborate fortpflanzungsgefährdende Stoffe der Kategorie 2 (R 60, R 61). Die entsprechende Konzentrationsgrenze für Borsäure in Zubereitungen (ab dem 01.06.2015 „Gemische“) beträgt 5,5 %.

Wenn der AGW von 2,6 mg Borsäure/m³ eingehalten wird, sind Tätigkeiten mit Borsäure und mit borsäurehaltigen Zubereitungen gefahrlos möglich.

Diese Handlungshilfe wurde erstellt im gemeinsamen Arbeitskreis von VKIS (Verbraucherkreis Industrieschmierstoffe), VSI (Verband Schmierstoff-Industrie e.V.), IGMetall und BG.

Die Analysen wurden im Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart im Februar 2009 durchgeführt.

Literatur:

- [1] „30. ATP“; EG-Richtlinie 2008/58/EG; ABI. EG L 246/1 vom 15.09.2008
- [2] „CLP-Verordnung“; EG-Verordnung 1272/2008/EG; ABI. EG L 353/1 vom 31.12.2008
- [2a] „1. ATP zur CLP-Verordnung“; EG-Verordnung 790/2009; ABI. EG L 235/1 vom 05.09.2009
- [3] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004, zuletzt geändert am 18.12.2008
- [4] BGR-GUV-R 143: Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen, Stand: Mai 2009
- [5] TRGS 900 : Arbeitsplatzgrenzwerte, GMBI 07/2009