



Handlungshilfe für KSS-Anwender

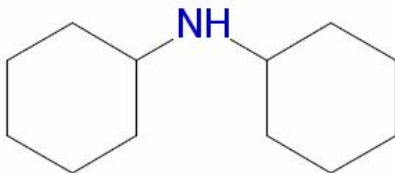
Dicyclohexylamin als Inhaltsstoff in wm-KSS: Gefährdungsbeurteilung und Schutzstufenzuordnung nach Gefahrstoffverordnung

Ausgabe 11/2007

1 Problemstellung

Das Thema Gefährdungsbeurteilung stellt hohe Anforderungen an die Fachkunde beauftragter Personen. Besonders komplex stellt sich die Abarbeitung dar, wenn sich ein Stufung und Kennzeichnung von eingekauften Produkten (Konzentraten jeglicher Art) und Anwendungszustand stark unterscheiden, und auch noch mögliche gefährliche Reaktionsprodukte betrachtet werden müssen. Diese Fragestellung stellt sich für Dicyclohexylamin (DCHA) folgendermaßen dar.

2 Einstufung und Kennzeichnung von DCHA als Stoff und in Zubereitungen



Konzentration	Einstufung und Kennzeichnung
C \geq 25 %	C, N; R22-34-50/53
10 % \leq C < 25 %	C, N; R34-51/53
2,5 % \leq C < 10 %	Xi, N; R36/38-51/53
2 % \leq C < 2,5 %	Xi; R36/38-52/53
0,25 % \leq C < 2%	R52/53

Die „Schärfe“ der Einstufung und Kennzeichnung sowohl der gehandelten Zubereitung als auch im Anwendungszustand nimmt also mit dem Wirkstoffgehalt sehr stark zu, in der Gefährdungsbeurteilung muss der Wirkstoffgehalt tätigkeitsspezifisch bekannt sein.

3 Gefährdungsbeurteilung und Schutzstufenzuordnung

Da die Gefährdungsbeurteilung tätigkeitsspezifisch zu erstellen ist, kann von mir ein Vorschlag nur in Ansätzen erstellt werden. Ich wähle zwei Beispiele:

Inhaltsverzeichnis

- 1 Problemstellung
- 2 Einstufung und Kennzeichnung von DCHA als Stoff und in Zubereitungen
- 3 Gefährdungsbeurteilung und Schutzstufenzuordnung
- 4 Bildung eines Nitrosamins: N-DCHA
 - a. Labortests
 - b. Anwendungserfahrungen
- 5 Zusammenfassung

1. Tätigkeit mit

„Konzentrat - DCHA-haltig“

Nach Rücksprache mit einem KSS-Hersteller gehe ich von einem Wirkstoffgehalt von unter 2 % aus – was bezüglich Wirkung beim Menschen keine Einstufung zur Folge hat. Technische Maßnahmen sind so spezifisch, dass ich mich dazu nicht äußern kann. Aber ich halte automatische Dosiereinrichtungen und „Kontaktfreien Transport“, z. B. durch Schlauchleitungen für selbstverständlich. Aerosolbildung durch das Konzentrat ist unbedingt zu vermeiden.

2. Tätigkeit mit

„Endverdünnung – z. B. KSS-Emulsion“

Bei o. a. Wirkstoffgehalt und einer Emulsionskonzentration zwischen 5 und 8 % ergibt sich für DCHA eine Konzentration zwischen 0,1 und 0,16 % - d. h. es liegt auch keine Einstufung mehr bezüglich Umweltrelevanz vor.

Die Gefahrstoffverordnung vergibt Schutzstufen nur auf Grund gesundheitsschädigender Wirkungen beim Menschen. Die hier je nach Konzentration in Frage kommenden Einstufungen Xi, Xn und C führen alle zur Schutzstufe 2. Die Schutzstufe stellt den üblichen Standard für Tätigkeiten mit KSS dar, so dass weder von besonderen Gefährdungen noch von zusätzlichen Schutzmaßnahmen ausgegangen werden muss.

4 Bildung eines Nitrosamins: N-DCHA

Sekundäre Amine unterliegen wegen der möglichen Bildung von N-Nitrosaminen Beschränkungen bezüglich ihrer Verwendung [2] [3].

N-Nitroso-dicyclohexylamin (N-DCHA) ist explizit ausgenommen, da o. a. TRGSen nur KMR-Stoffe der Kategorien 1 und 2 betreffen und N-DCHA nur zur Kategorie M3 zugeordnet ist.

Das hat zur Folge, dass für DCHA

- die 0,2 % - Grenze für sekundäre Amine nicht gilt
- keine Inhibitoren (auch kein Wirksamkeitsnachweis) gefordert werden

Es wurden gleichwohl praxisorientierte Untersuchungen durchgeführt, die das Bildungspotential für N-DCHA quantifizieren sollen.

a. Labortests (Untersuchungsergebnisse bislang unveröffentlicht)

Es wurden folgende Mischungen angesetzt und 6 Wochen bei Raumtemperatur gerührt:

Probe-Nr.	Dicyclohexylamin [%]	Nitrit [mg/l]	Diethanolamin [%]	Monoethanolamin [%]	Summe N-Nitrosamine [mg/l]
1	10	23	< 0,015	< 0,015	< 0,1
2	10	93	< 0,015	< 0,015	< 0,1
3	0	21	15,6	0	2,6
4	0	99	9,9	0	17
5	10	18	0	9,1	< 0,1
6	10	77	0	7,7	< 0,1
7	5	<2	< 0,015	< 0,015	< 0,1
8	0	< 0,1	14,7	0	< 0,1

(Alle Konzentrationen in der Emulsion)

Vorab soll angemerkt werden, dass zwecks Simulierung absoluter „worst case“ Bedingungen die Konzentrationen der sekundären Amine so hoch gewählt wurden, wie sie in KSS-Emulsionen nie sein werden.

Proben 1, 2, 5, 6, 7:

Hier werden mögliche DCHA-haltige KSS simuliert.

Die Proben 1 und 2 sind von den bisherigen Ergebnissen die aussagekräftigsten: auch bei Abwesenheit eines primären Amins (= Inhibitor) sind weder bei 23 noch bei 93 mg/l Nitrit N-DCHA nachweisbar.

Die Proben 5 und 6 wurden zusätzlich mit einem Inhibitor versehen, da die Ergebnisse aus 1 und 2 noch nicht bekannt waren. Es ist deshalb keine Überraschung, dass hier bei vergleichbaren Nitritkonzentrationen (18 bzw. 77 mg/l) ebenfalls keine Nitrosamine nachweisbar sind.

Die Probe 7 stellt die Negativkontrolle bezüglich Nitrit und DCHA dar, mit dem erwarteten Ergebnis.

Proben 3, 4, 8:

Die Proben 3 und 4 stellen die „Positivkontrolle“ für die Nitrosamindetektion dar – es wurde zu erwartendes Nitrosamin (hier: NDELA) nachgewiesen.

Die Probe 8 stellt die Negativkontrolle bezüglich Nitrit und DELA dar, ebenfalls mit dem erwarteten Ergebnis.

Es ist also fest zu stellen, dass unter den Laborbedingungen eine Bildung von N-DCHA oberhalb der Nachweisgrenze nicht erfolgt ist und deshalb unter KSS-Standardbedingungen (d. h. nachfolgende Verdünnung um den Faktor 10 bis 20) eine Bildung von N-DCHA unwahrscheinlich ist.

b. Anwendungserfahrungen

(persönliche Mitteilung, Veröffentlichung derzeit nicht geplant)

Bei einem großen KSS-Anwender existieren seit ca. 5 Jahren KSS-Kreisläufe, in denen DCHA-haltige KSS von zwei verschiedenen KSS-Herstellern auf der Basis von ca. 1 % DCHA (im Konzentrat) verwendet werden. Es handelt sich um Zentralanlagen mit einem Füllvolumen von etwa 40 m³, KSS-Konzentrationen zwischen 7 und 11 %. Die üblichen Prüfungs- und Nachstellmaßnahmen werden wöchentlich durchgeführt.

Die KSS sind mit Monoethanolamin inhibiert, und bei durchschnittlichen Nitritkonzentrationen von 10 bis 20 mg/L werden auch nach Standzeiten von 18 Monaten keine Nitrosamine nachgewiesen.

5 Zusammenfassung

DCHA stellt nach derzeit verfügbaren Daten einen Wirkstoff dar, aus dessen Eigenschaften keine über die Schutzstufe 2 hinausgehenden Schutzmaßnahmen abzuleiten sind. Es bestehen deshalb keine Bedenken, Produkte auf Basis DCHA zu verwenden, wenn eine tätigkeits-spezifische Gefährdungsbeurteilung ein vergleichbares Ergebnis w.o. ergibt.

Literatur:

- [1] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004, zuletzt geändert am 6.3.2007
- [2] TRGS 552 „N-Nitrosamine“ GMBI Nr. 27/28 S. 547 (15.06.2007)
- [3] TRGS 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“ GMBI Nr. 27/28 S. 564 (15.06.2007)