Klassifizierung von Gefahrstoffen Bezugswechsel EU auf GHS für Human- und ökotoxische Stoffe.

Untersuchung der Konsequenzen für den Geltungsbereich der S II Richtlinie

Hans-Joachim Uth, UBA

Umwelt Bundes Amt

FG Anlagensicherheit & Störfallvorsorge

Anlass & Handlungsbedarf

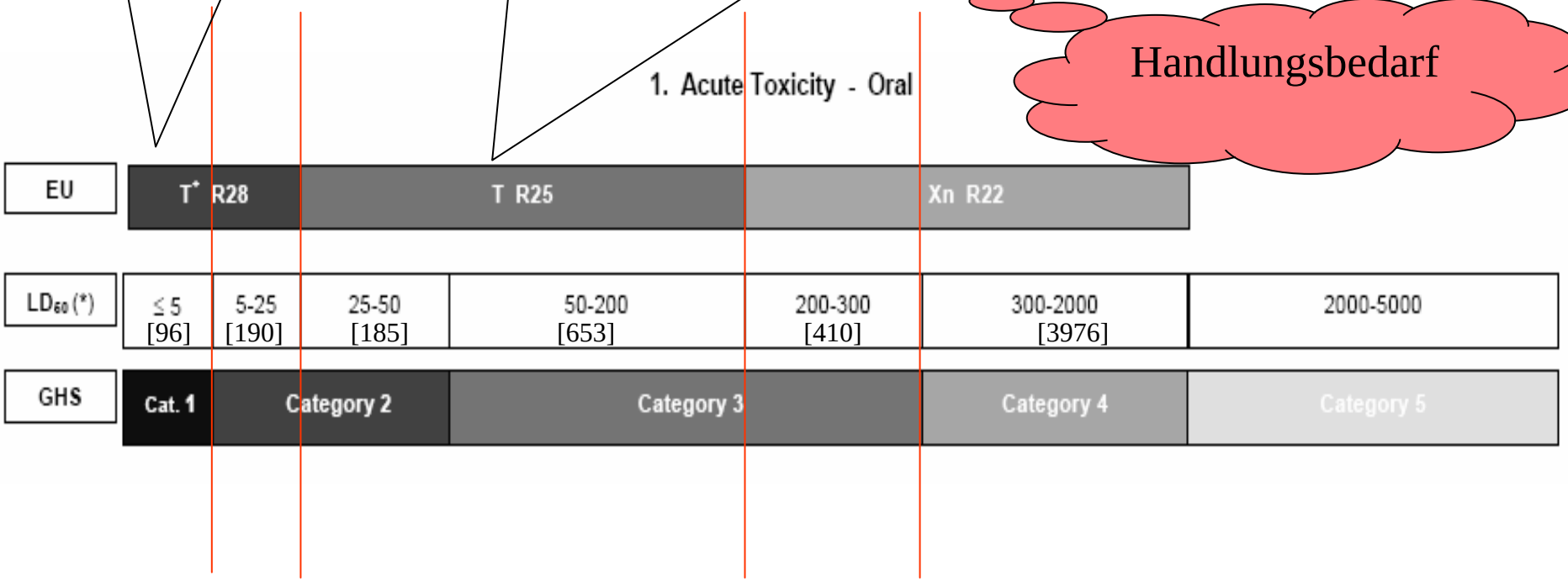
- Ersatz des EU Chemikalien-Klassifizierungssystem durch das UN Globally Harmonised System (GHS) bis 2010
- „Down stream“ Konsequenzen für SEVESO II Richtlinie hinsichtlich des Geltungsbereichs
- Anpassung der generischen Kategorien (Anhang I Teil 2) insbesondere „sehr toxische“ und „toxische Kategorie“
- Abschätzung der praktischen Konsequenzen für den Geltungsbereich

EU T+ = Cat 1 + Cat 2 -$S_{LD\ 25\text{-}50}$

Handlungsbedarf

EU T = (Cat 2- $S_{LD\ 5\text{-}25}$) + (Cat 3 - $S_{LD\ 200\text{-}300}$)

Handlungsbedarf



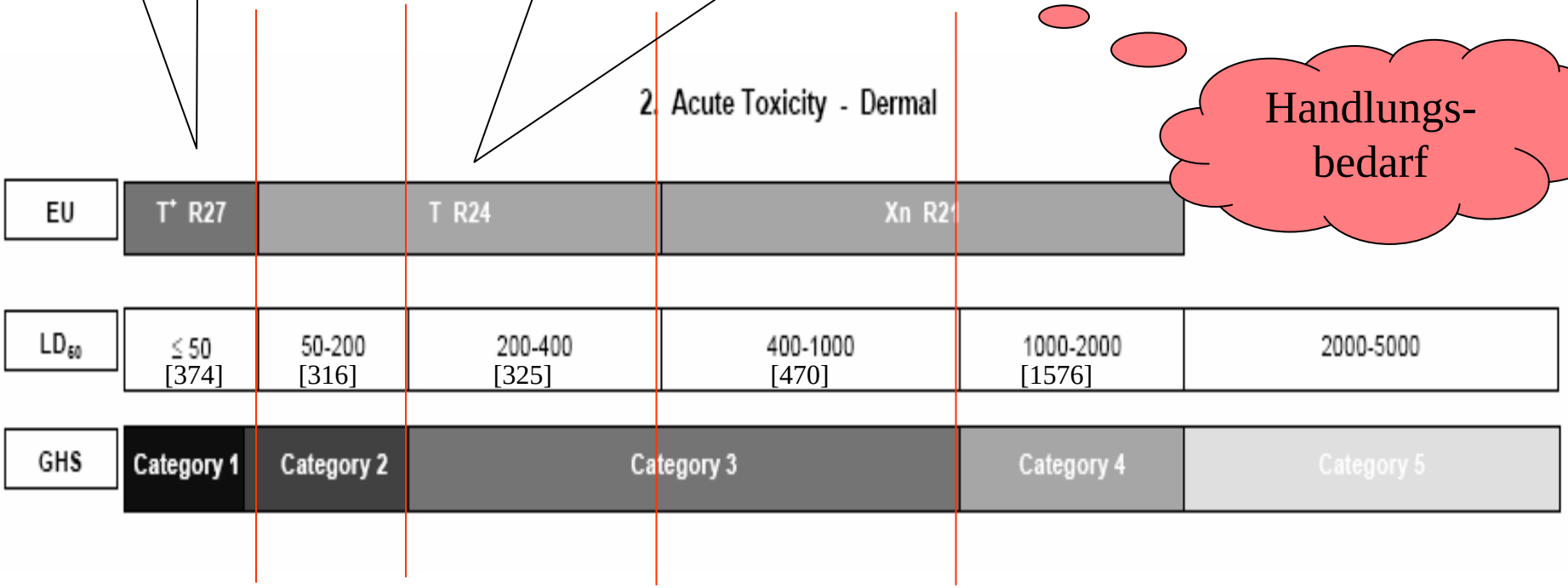
Einwirkungspfad: Oral

EU T+ ⇨ Cat 1

Kein Handlungsbedarf

EU T = Cat 2 + Cat 3 –$S_{LD\ 400\text{-}1000}$

Handlungs-bedarf



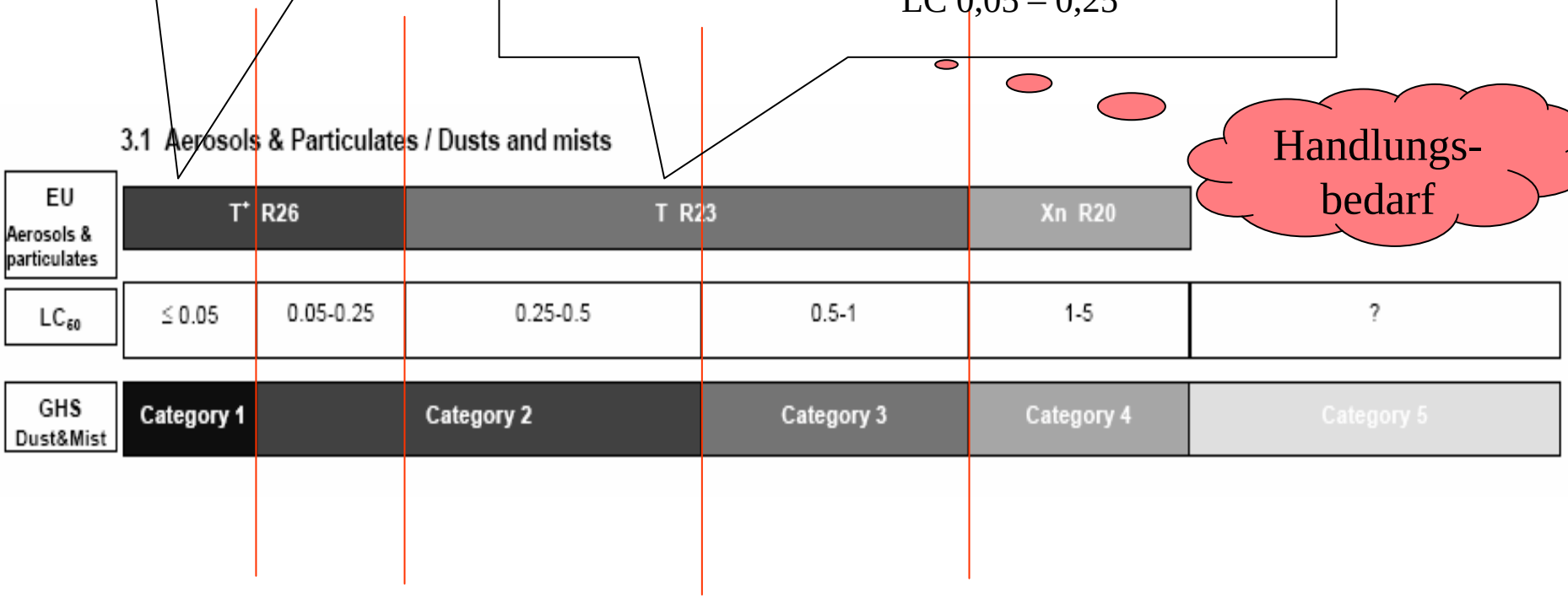
Einwirkungspfad: Dermal

EU T+ = Cat 1 + Cat 2 –$S_{LC\ 0,25 - 0,5}$

Handlungs-bedarf

EU T = Cat 2 –$S_{LC\ 0,05 - 0,25}$ + Cat 3

Handlungs-bedarf



Einwirkungspfad: Inhalativ

EU T+ = Cat 1 + (Cat 2 –$S_{LC\ 0,5-2}$) ⇨ Cat 1

Kein Handlungs-bedarf

EU T = Cat 2 (–$S_{LC\ 0,4-0,5}$) ⇨ Cat 2

Kein Handlungs-bedarf

3.2 Gases & Vapours

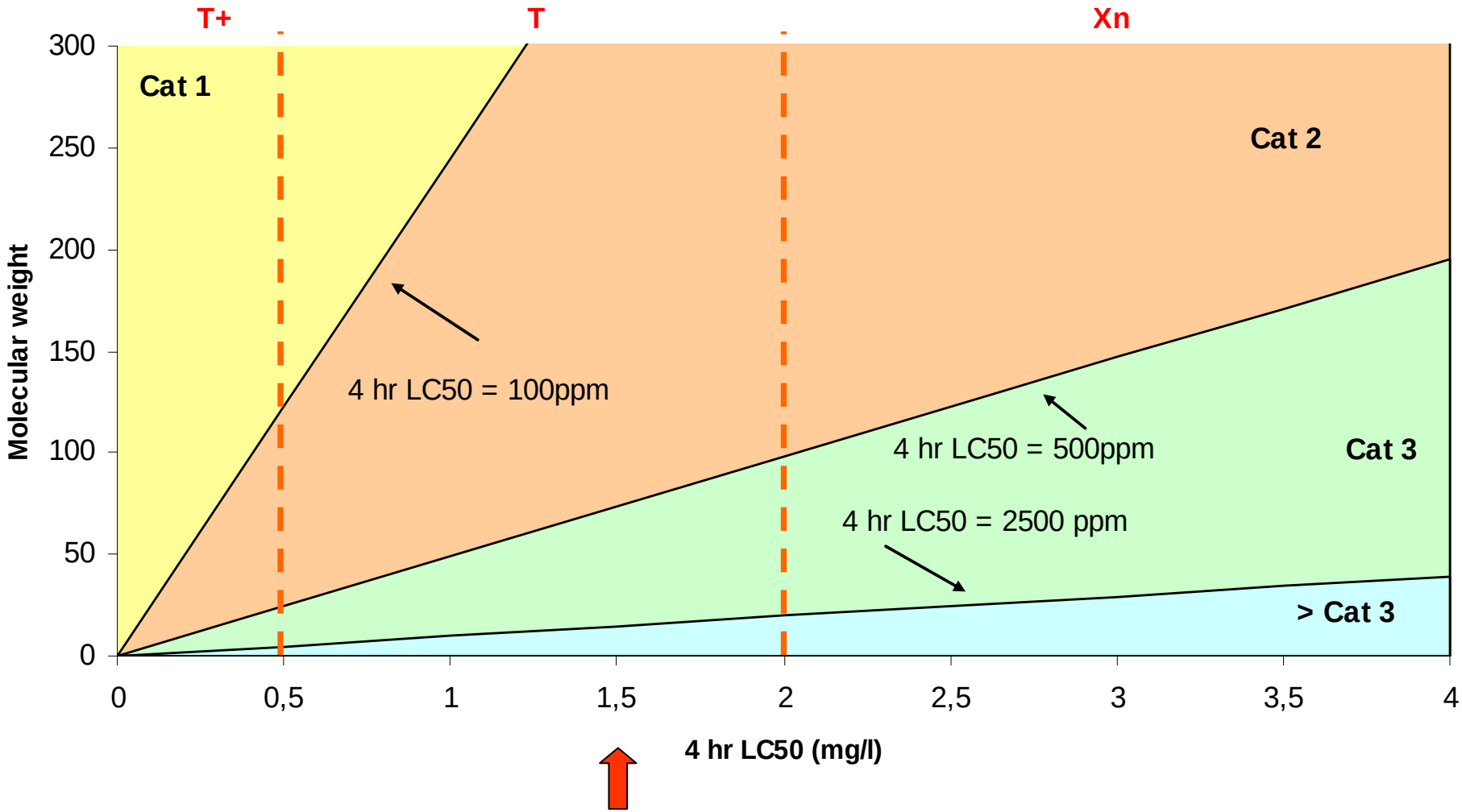
EU	T+ R26	T R23	Xn R20		
LC_{60} (Vapours) mg/l/4hr	≤ 0.5	0.5-2	2-10	10-20	?
GHS	Category 1	Category 2	Category 3	Category 4	Category 5
LC_{60} (gases) (ppm V)	≤ 100	100-500	500-2500	2500-5000	?

Einwirkungspfad: Inhalativ

Exposure Route/ Physical State		Definitions of Substances' 4hr LC_{50} and LD_{50} (with Units) Used to Set Acute Toxicity Classification Boundaries	
		EU	GHS
Oral		LD_{50} mass fraction (mg/kg)	Same
Dermal		LD_{50} mass fraction (mg/kg)	Same
Inhalation	Gases	4hr LC_{50} mass fraction (mg/l)	4hr LC_{50} *volume* fraction (ppmV)
	Vapours	4hr LC_{50} mass fraction (mg/l)	4hr LC50 *volume* fraction (ppmV) for vapours near the gaseous phase or 4hr LC_{50} mass fraction (mg/l) otherwise
	`Aerosols or Particulates' (EU) `Dusts and Mists'(GHS)	4hr LC_{50} mass fraction (mg/l)	Same

Quelle: HSL DRAFT REPORT 31.3.07

Probleme: SO_2(64), NH_3(17), EtOx(44)



Quelle: HSL DRAFT REPORT 31.3.07

Auswahl der Stoffe mit toxikologischem Wirkungspotential aus der GSBL Datenbank durch UBA

- Es wurden nur die humantoxischen Gefährdungsmerkmale ausgewertet. Die physikalischen Gefahrenmerkmale und ihre Zuordnung sind nicht Gegenstand dieser Untersuchung.
- Aus der Datenbank wurden alle Stoffe mit den R-Sätzen 22-28 ausgewählt, die gleichzeitig in der EU-Liste der HPV-Stoffe (Produktionsvolumen >1000 t/a) aufgeführt sind.
- Den einzelnen R-Sätzen wurden die in der DB enthaltenen toxikologischen Daten für orale- , dermale- und inhalative Toxizität gegenübergestellt. Anhand dieser Daten wurde die Zuordnung in die GHS-Klassen Acute 1-3 vorgenommen.
- Nach Anhang 6, GHS-VO werden alle Stoffe, für die nur orale Tox-Daten vorhanden sind (R 25) nach GHS Acute 3 eingestuft, ebenso Stoffe o. Daten
- Bei Datenstreuung wurde der kleinste toxikologische Wert als maßgebend angenommen.
- Bei Vorlage mehrere Datensätze für die orale, dermale und/oder inhalative Toxizität für ein und denselben Stoff wurde der kleinste toxikologische Wert als maßgebend angenommen.

Mengengerüst nach Auswertung

Umstufung	Anzahl der Stoffe	Bemerkung
T+(R 26,28) nach GHS Acute 2	-6	Absenkung der MS
T (R 23,24,25) nach GHS Acute 2	24	Keine Änderung Einstufung SEVESO/GHS
T (R 23,24,25) nach GHS Acute 3	-62	Absenkung
Xn (R 20,21,22) nach GHS Acute 3	+31	Anhebung

6 Stoffe Umstufung T+ nach GHS Acute 2 (Absenkung)

	Registriername	CAS	R-Satz	Tox	Seveso MS (alt)	Seveso MS (neu)	Bemerkung
1-Umstufung T+(R26,28) nach GHS Acute 2							
	arsenic trioxide	1327-53-3	45-**28**-34-50/53	**O**	**5/20**	**50/200**	Umstufung T+ nach Acute 2
	Methylparathion	298-00-0	5-10-24-26/**28**-48/22-50/53	**O**	**5/20**	**50/200**	Umstufung T+ nach Acute 2
	O,O-Dimethyl-S-(4-oxo-3H-1,2,3-benzotriazin-3-yl) methyldithiophosphorsäureester	86-50-0	24-26/**28**-43-50/53	**O**	**5/20**	**50/200**	Umstufung T+ nach Acute 2
	Neodecanoylchlorid	40292-82-8	22-**26**-34	**I**	**5/20**	**50/200**	Umstufung T+ nach Acute 2
	sodium dichromate anhydrate	10588-01-9	45-46-60-61-8-21-25-**26**-34-42/43-48/23-50/53	**I**	**5/20**	**50/200**	Umstufung T+ nach Acute 2
	STICKSTOFFMONOXID	10102-43-9	**26**-34	**I**	**5/20**	**50/200**	Umstufung T+ nach Acute 2

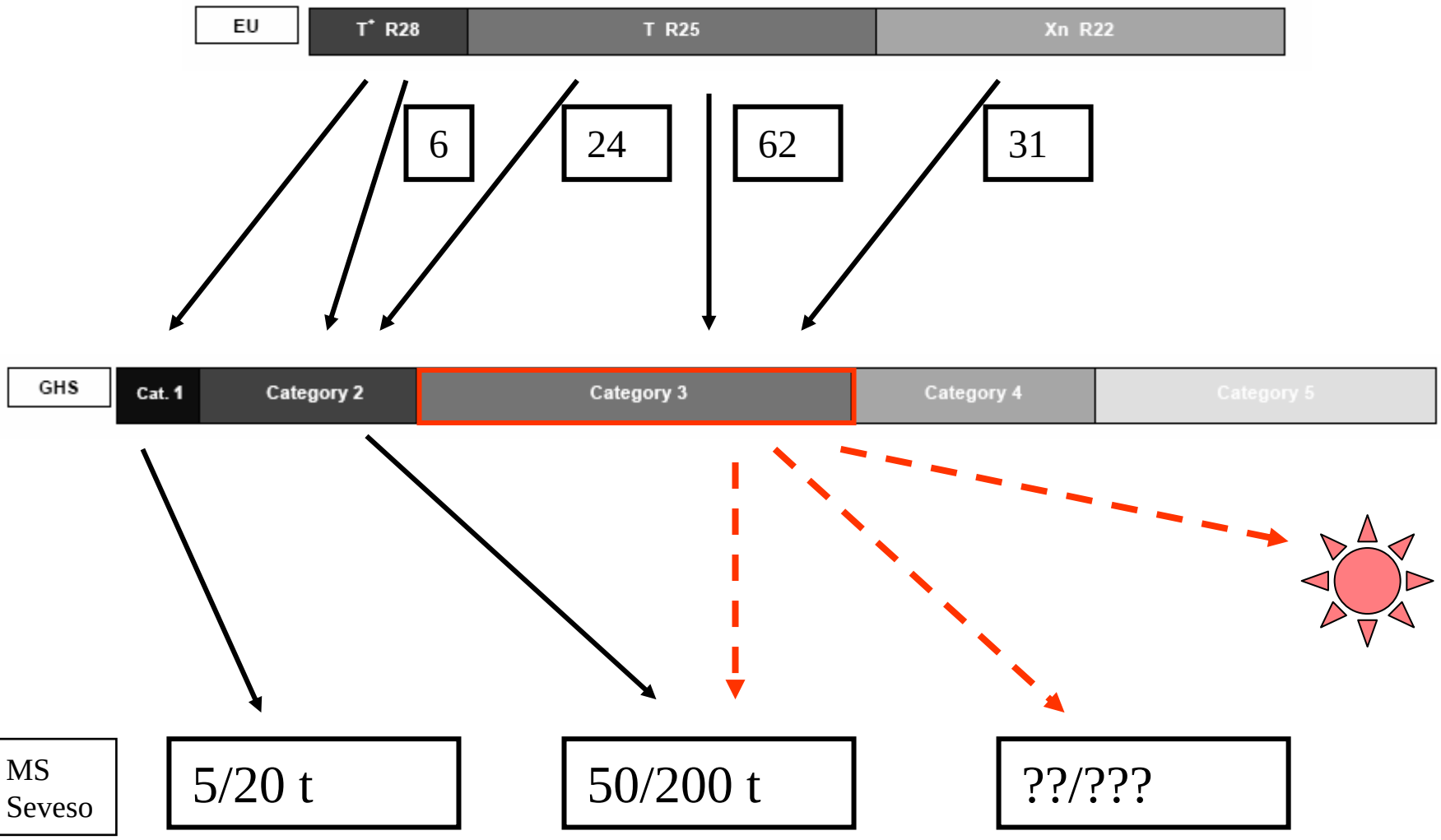
62 Stoffe Umstufung T nach GHS Acute 3 (Absenkung)

- **chloroacetic acid**
- ethyl estero-toluidine2,6-xylenol
- Propoxur
- **Toluene, 2,4-dinitro-**
- Ammoniumhydrogendifluorid
- Chloroacetic acid sodium salt
- O,O-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthio-phenyl)-thiophosphatbenzene,
- 1,1'-(2,2,2-trichloroethylidene)bis(4-chloro-1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridiniumBis(tributylzinn)oxid
- **Nitrobenzene**
- **Aniline**
- o-phenylenediamine
- 2,6-Dimethyl-1-aminobenzolacrylamide
- 2-Chloracetamid
- 2,2,2-trichloroethane-1,1-dioldiphenylamine
- 2-BUTIN-1,4-DIOL
- **Natriumnitrit**
- **Kaliumfluorid**
- **Dischwefeldichlorid**
- Bariumchlorid
- 2,4-Dimethylaminobenzol
- Natriumpolysulfid
- Aminoguanidin
- Hydrogencarbonat
- 3-Methylaminobenzol
- Natriumfluorsilikat
- CHLORESSIGSÄURE
- sodium sulfide(Na2S4)
- KALIUMFLUORSILIKAT
- 1,3-Dichlorpropen, techn.Isomerengemisch (cis- u.trans-Form)
- KRESYLSÄURE
- O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlorpyrid-2-yl)thiophosphorsäureester
- **Cyanamid**, stabilisiert.
- gamma.-**HCH** or .gamma.-BHC
- 1,2-dibromoethane1-chloro-4-nitrobenzenediaminotoluene, technical product - mixture of [2] and [3]
- **Phenol**
- Phenylhydrazine
- 2-Nitro-1-aminobenzol
- **N-Ethylanilin**
- 4-nitroaniline4-methyl-aniline3,5-dimethyl-phenol
- **Tetrachlorkohlenstoff**
- 4-Ethoxy-1-aminobenzolo-anisidine
- Chlorpyrifos Methyl
- A mixture of: butan-2-one oxime, syn-O,O'-di(butan-2-one oxime)diethoxysilane
- **Benzol**
- **Methanol**
- 3,4-dichloroaniline4-methyl-o-phenylenediamine
- N,N-dimethylanilinehexachlorobenzene
- **2,3-Diaminotoluol**
- **m-(meta-)Kresol**
- **o-(ortho)Kresol**
- **p-(para)Kresol**

31 Stoffe Umstufung Xn nach GHS Acute 3 (Anhebung)

- Diazinon (ISO);
- O,O-Diethyl-O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-ylthiophosphat
- **1,2-Dihydroxybenzol;**
- Brenzcatechin
- **Isobuttersäure**
- 2-Butoxy-ethanol;
- Butylglykol
- **Furfurylalkohol**
- 2-Hexyloxyethanol;
- Ethylenglycol-
- Monohexylether;
- n-Hexylglycol
- **Chlorkresol;**
- 4-Chlor-3-methylphenol
- 1-Naphtol
- **Acrylsäure**
- **Methacrylsäure**
- **Diethylamin**
- **Triethylamin**
- **Butylamin;**
- 1-Amino-butan
- **Ethylendiamin**
- 1,2-Diamino-ethan
- Cyclohexylamin
- 3,6,9-Triazaundecan-1,11-diamin;
- Tetraethylenpentamin
- 1,2-Propylendiamin
- 2-Piperazin-1-ylethylamin
- Morpholin
- 2-Methylpyridin;
- **2-Picolin**
- **Kaliumhydroxid;**
- **Ätzkali**
- **Kupferchlorid**
- **Kupfersulfat**
- **Zinkchlorid**
- 2,4,6,8-Tetramethyl-1,3,5,7-tetraoxacycloctan;
- Metaldehyd
- **Methylacrylat**
- **Acetonitril**
- **4-Nitrophenol;**
- **p-Nitrophenol**
- **Benzylamin**
- Dazomet (ISO);
- Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazin-2-thion
- Coffein;
- Trimethylxanthen

Veränderung durch Umstellung bei HPV-Stoffen



Durchschnitte aus Umfrage

- Erweiterte Pflichten:

  437 BB aus Umfrage, ca. 53 % BB im Bundesdurchschnitt

- Grundpflichten:

  484 BB aus Umfrage, ca. 27 % BB im Bundesdurchschnitt

Scenario A

- T+ ➔ Acute 1 MS: 5/20 t
- T ➔ Acute 2&3 MS: 50/200 t

Ergebnis der Analyse:

- Aus T+ ➔1 BB nach Acute 2;
- Aus Xn ➔6 BB nach Acute 3 neu in Anwendungsbereich StöV

Scenario B

- T+ ➔ Acute 1 MS: 5/20 t
- T ➔ Acute 2 MS: 50/200 t

Ergebnis der Analyse:

- Aus T+ ➔1 BB nach Acute 2 ;
- Aus T ➔5 BB aus dem Anwendungsbereich StöV

Scenario C

- T+ ➔ Acute 1 MS: 5/20 t
- T ➔ Acute 2 MS: 50/200 t
- Xn ➔ Acute 3 MS: 100/500 t

Ergebnis der Analyse:

- Aus T+ ➔1 BB nach Acute 2;
- Aus T ➔3 BB nach Acute 3;
- Aus Xn ➔3 BB nach Acute 3 neu in Anwendungsbereich StöV

Scenario	Betroffenen Betriebsbereiche (Hochrechnung für BRD)			
	GP (Anzahl)	GP (%)	EP (Anzahl)	EP (%)
A	24 neu	+1,4	12 neu	+1,5
B	20 raus	-1,1	10 raus	-1,2
C	12 neu	+0,7	6 neu	+0,75

Unsicherheiten

- Datenlage ist unzureichend, da Aufzeichnungen der Vollzugsbehörden über einzelne Stoffe in Anlagen nicht zentral vorliegen
- Kleine Grundgesamtheit, großer Fehler
- Wirkung der Summationsregel konnte nicht ermittelt werden

Fazit

- Trotz großer Fehlerbreite der Abschätzung kann davon ausgegangen werden, dass sich die Umstellung der Klassifikation auf Art und Umfang des Anwendungsbereiches der StörfallV wenig auswirken wird.
- Die formale Umsetzung entfaltet aber eine umfangreiche bürokratische Aktivität
- Aus Gründen der Einfachheit wird die geschlossene Übernahme der GHS Klassen Acute 1-3 befürwortet. Damit wird dem weltweiten Harmonisierungsprozess am besten Rechnung getragen.