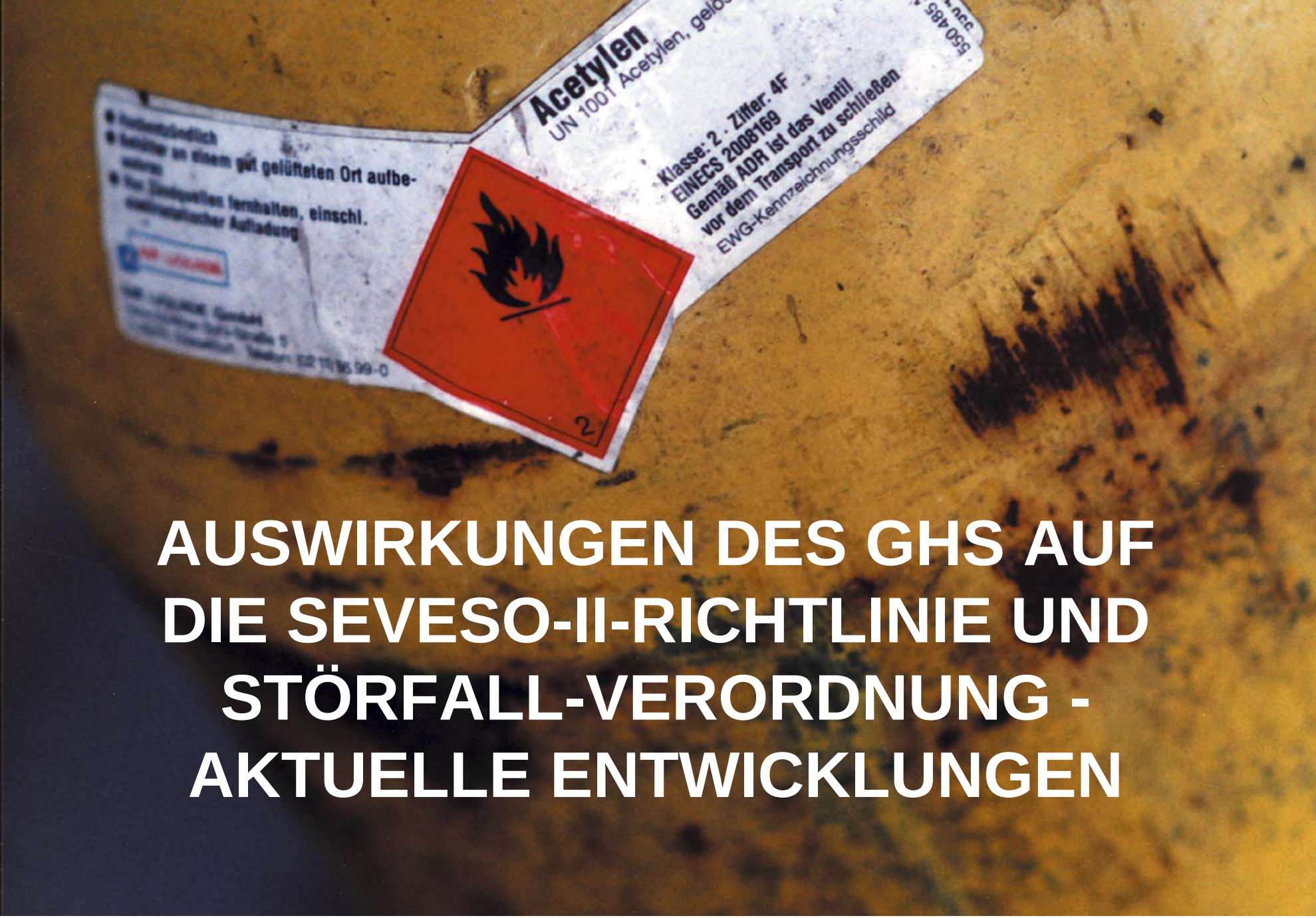


AUSWIRKUNGEN DES GHS AUF DIE SEVESO-II-RICHTLINIE UND STÖRFALL-VERORDNUNG - AKTUELLE ENTWICKLUNGEN

Dr. Hans-Joachim Uth, Berlin ©

Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

EU-Recht

GHS-VO v. 27.06.2007

- RL 67/548/EWG → geändert und zum 1.6.2015 aufgehoben
- RL 1999/45/EWG → zum 1.6.2015 aufgehoben
- VO 1907/2006 → geändert (REACH)
- **Seveso-II-RL: → Änderung in einem eigenständigen Rechtsakt**

GHS-VO v. 27.06.2007 (Inhalt)

- Vortext & Einleitung
  - GHS Entwicklung
  - Anhörung
  - Rechtliche Grundsätze
- Festlegung der Zuständigkeiten
  - Verknüpfung mit REACH
  - Zuständige Behörden
  - Anmeldeverfahren
- 7 Anhänge (Übernahme der Anhänge & Listen aus Chemikalien- & Zubereitungs- RiLi)

Anhänge zur Verordnung

Anhang I: Vorschriften für die Einstufung und Kennzeichnung von gefährlichen Stoffen und Gemischen
→ ***Gefahrenklassen/-kategorien***

Anhang II: Besondere Vorschriften für die Kennzeichnung und Verpackung bestimmter Stoffe und Gemische → ***EUHXXX***

Anhang III: Liste der Gefahrenhinweise

Teil 1: ***Gefahrenhinweise*** → ***HXXX***

Teil 2: ***Ergänzende Gefahrenmerkmale*** → ***EUHXXX***

Teil 3: ***Ergänzende Kennzeichnungselemente*** → ***EUHXXX***

Anhänge zur Verordnung

Anhang IV: Liste der ***Sicherheitshinweise*** → ***PXXX***

Anhang V: ***Gefahrenpiktogramme***

Anhang VI: ***Harmonisierte Einstufung*** und Kennzeichnung für bestimmte gefährliche Stoffe (v.a. CMR)

Tab 3.1: ***Liste der harmonisierten Einstufung*** und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe

Tab 3.2: ***Anhang I der RL 67/548/EWG***

Anhang VII: Umwandlungstabelle → ***Mindesteinstufungen***

Übergangsfristen

- Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von **Stoffen** gem. RL 67/548/EWG bis **1. Dezember 2010**
- Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von **Gemischen** gem. RL 1999/45/EG bis **1. Juni 2015**
- zusätzliche Einstufung und Kennzeichnung gem. VO vorher **möglich**
- **1. Dezember 2010 bis 1. Juni 2015**: Einstufung von Stoffen gem. RL 67/548/EWG **und** VO; Kennzeichnung gem. VO

Wesentliche Änderungen EU/GHS

	GHS	**Bisheriges Einstufungssystem**	**Entwurf EU-Verordnung (EU)**
Identifikation der Einstufung	Hazard Class & Hazard Category	Gefährdungsklassen	Hazard Class & Hazard Category
Einstufung	Hazard Statement Codes (i. e., H 400 - Very toxic to aquatic life)	R-Sätze (z. B. R 50/53	Hazard Statement Codes
Selbsteinstufung	soweit möglich	Für Stoffe, nicht im Anhang I RL 67/548/EWG	Für Stoffe, nicht im Anhang VI GHS-Verordnung, Harmonisierung auch über C & L Verzeichnis (REACH)
Kennzeichnung	Symbol, Signal word, Hazard Statement additional information	Symbol, R- und S-Sätze, weitere Informationen	Symbol, Signal word, Hazard Statement additional information
Einstufung von Zubereitungen	Different methods, dependant on Hazard Class (Bridging Principles - Additivity Method - Summation Method)	Konventionelle Methode (entspricht Summation Method)	Data of the mixtures itself; Bridging Principles; Methods described in Annex I GHS-VO (entpricht GHS)
Übereinstimmung mit dem Transportsektor	Ja	nein	ja

Physikalische Gefahren 1/2
(16 Kategorien)

2.1 Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoff

2.2 Entzündbare Gase

2.3 Entzündbare Aerosole

2.4 Entzündend (oxidierend) wirkende Gase

2.5 Unter Druck stehende Gase

2.6 Entzündbare Flüssigkeiten

2.7 Entzündbare Feststoffe

2.8 Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische

Physikalische Gefahren 2/2
(16 Kategorien)

2.9 Selbstentzündliche (pyrophore) Flüssigkeiten

2.10 Selbstentzündliche (pyrophore) Feststoffe

2.11 Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische

2.12 Stoffe und Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln

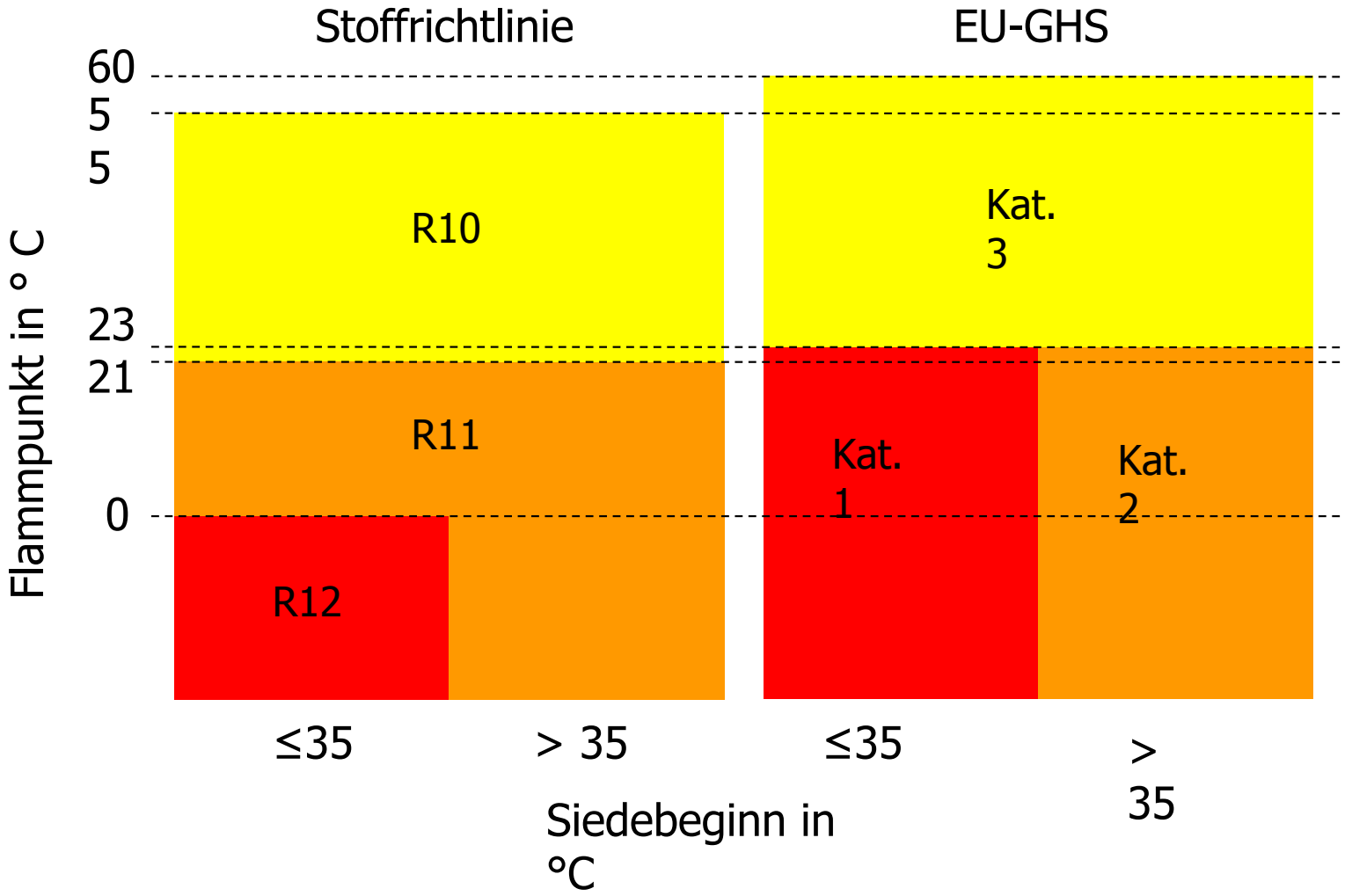
2.13 Entzündend (oxidierend) wirkende Flüssigkeiten

2.14 Entzündend (oxidierend) wirkende Feststoffe

2.15 Organische Peroxide

2.16 Auf Metalle korrosiv wirkend

Beispiel: Entzündliche Stoffe R 10; R 11; R 12



Quelle: Wilrich, BAM

Gesundheitsgefahren (10 Kategorien m. Untergruppen)

3.1	Akute Toxizität	→ Kat. 1, 2, 3, 4
3.2	Ätzung/Reizung der Haut	→ Kat. 1 (1A, 1B, 1C), 2
3.3	Schwere Augensch./Reizung	→ Kat. 1, 2
3.4	Sensibilisierung von Atemwegen oder Haut	
3.5	Keimzell-Mutagenität	→ Kat. 1 (1A, 1B), 2
3.6	Karzinogenität	→ Kat. 1 (1A, 1B), 2
3.7	Reproduktionstoxizität	→ Kat. 1 (1A, 1B), 2
3.8	Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition)	→ Kat. 1, 2, 3
3.9	Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition)	→ Kat. 1, 2
3.10	Aspirationsgefahr	

Umweltgefahren

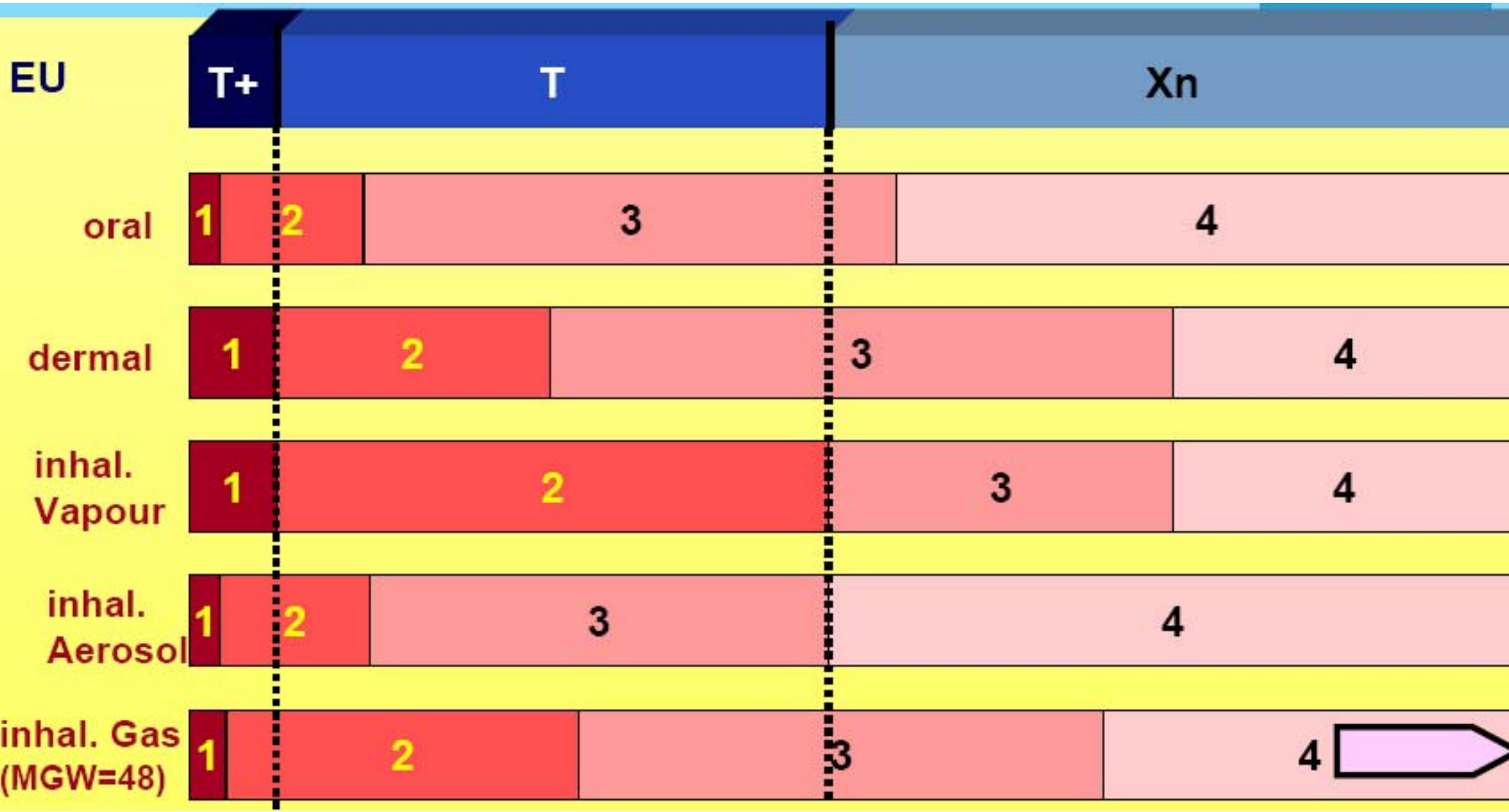
4.1 wassergefährdend → akut, chronisch (Kat. 1, 2, 3, 4)

Zusätzliche EU-Gefahrenklasse:

5.1 Die Ozonschicht schädigend

EU/GHS Kategorien

(Humantoxische Stoffe, Proportionale Darstellung)

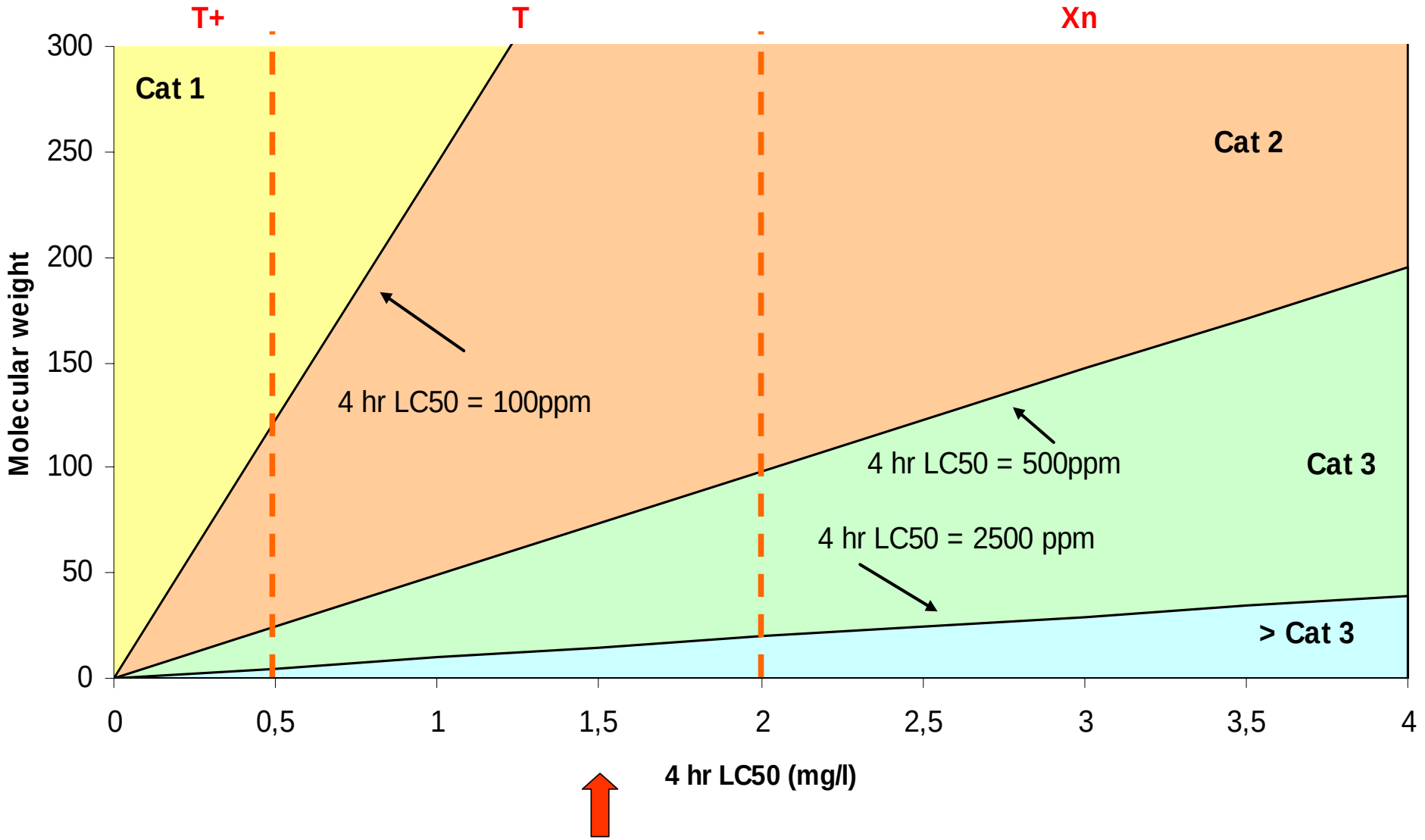


Quelle: Bender, BASF

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

GHS und SEVESO

GHS/SEVESO –Identität (1/2)

(physikalische Gefahrenmerkmale)

GHS- Kategorie / EU-R-Sätze	SEVESO
Explosives (Divisions 1.1 to 1.6) / R2;R3, ADR Klassen	4 & 5
Explosives(Unstable Explosives) / R3	5
Flammable gases, Kat 1 & 2 / R12	8
Flammable aerosols, Kat 1 & 2 / R10;R11;R12	6-8
Oxidizing gases, Kat 1 / R8	3
Gases under pressure / not classified	k.E.
Flammable liquids, Kat 1- 3 / R10;R11;R12	6-8
Flammable solids, Kat 1 & 2 / R11	k.E.
Self-reactive substances, Type A-G / R2;R3;R10;R11;R12	(5, 6-8)
Pyrophoric liquids / R17	7a

GHS/SEVESO –Identität (2/2)

(physikalische Gefahrenmerkmale)

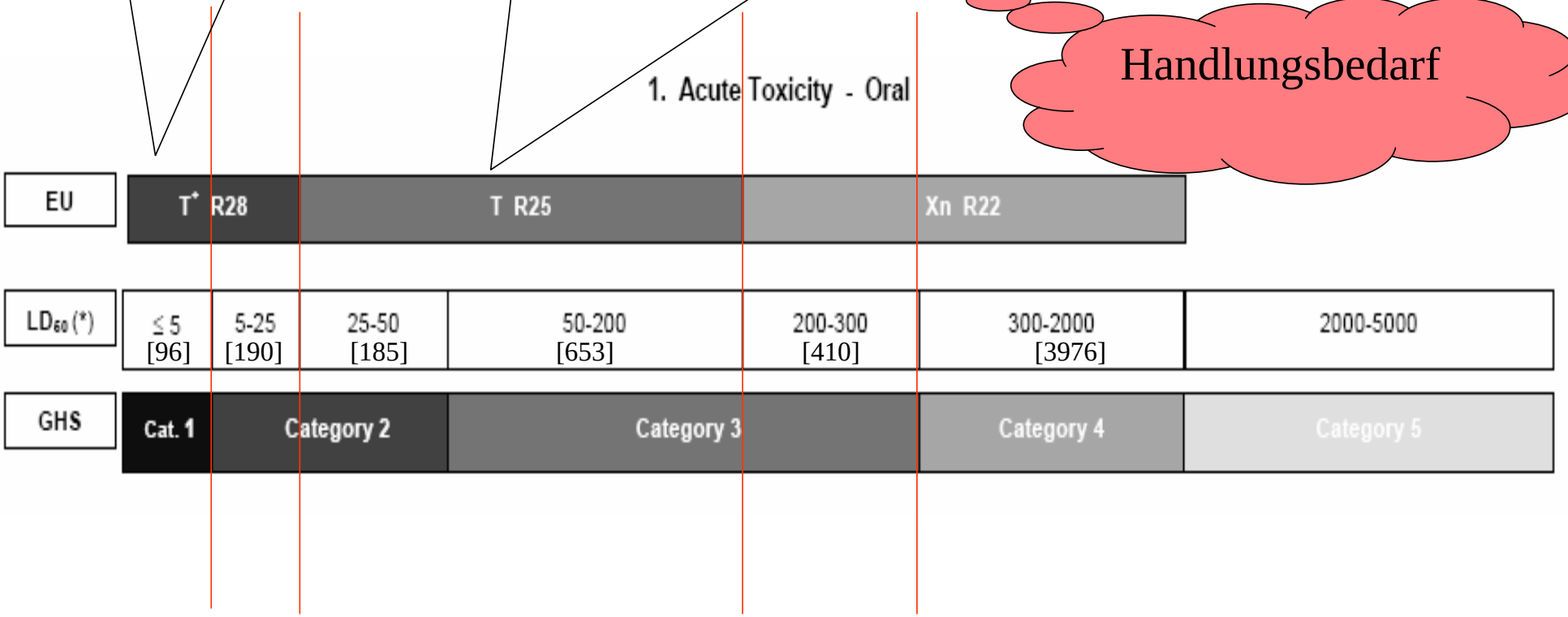
GHS- Kategorie / EU-R-Sätze	SEVESO
Pyrophoric solids / R17	k.E.
Self-heating substances / not classified	k.E.
Substances which, in contact with water, emit flammable gases, Kat 1 & 2 / R14;R15	10 i
Oxidizing liquids, Kat 1 – 3 / R8;R9	3
Oxidizing solids, Kat 1 – 3 / R8;R9	3
Organic peroxides, Type A & B / R2;R3;R7	3 & 5
Organic peroxides, Type C – G / R2;R7;R10;R11;R12	(3 & 5)
Corrosive to metals, Kat 1 / not classified	k.E.

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



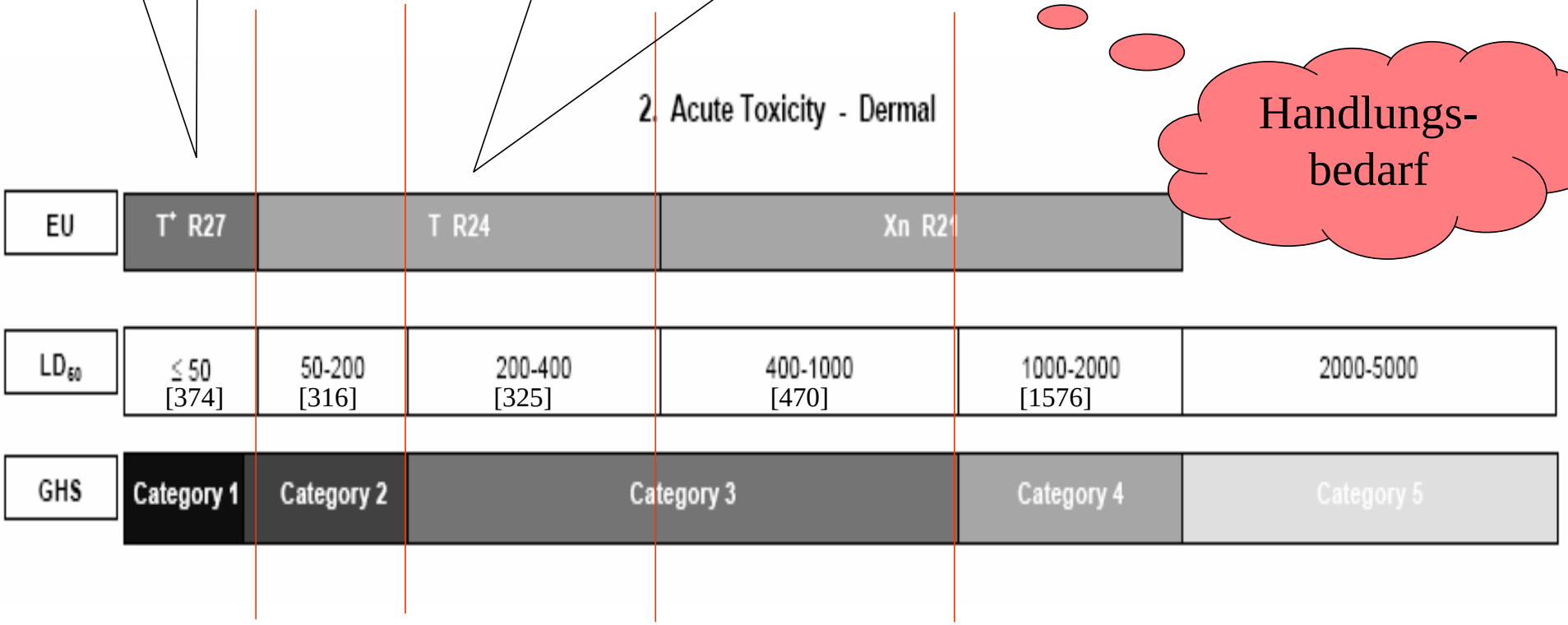
Einwirkungspfad: Oral

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

3.1 Aerosols & Particulates / Dusts and mists

EU Aerosols & particulates	T^+ R26		T R23		Xn R20	
LC_{60}	≤ 0.05	0.05-0.25	0.25-0.5	0.5-1	1-5	?
GHS Dust&Mist	Category 1		Category 2	Category 3	Category 4	Category 5

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

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
(HPV Stoffe > 1000 t/a)

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

Konsequenzen Seveso II

(für den toxischen Bereich)

Bildung von Untersuchungsszenarien:

a.)	T+	→ acut 1	5/20	- 1,2 %
	T	→ acut 2	50/200	
b.)	T+	→ acut 1	5/20	+ 1,5 %
	T	→ acut 2 + 3	50/200	
c.)	T+	→ acut 1	5/20	+ 0,75 %
	T	→ acut 2	50/200	
	X	→ acut 3	100/500	
d.)	T+	→ acut 1 + 2	5/20	< 5 %
	T	→ acut 3	50/200	(Schätzung)

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

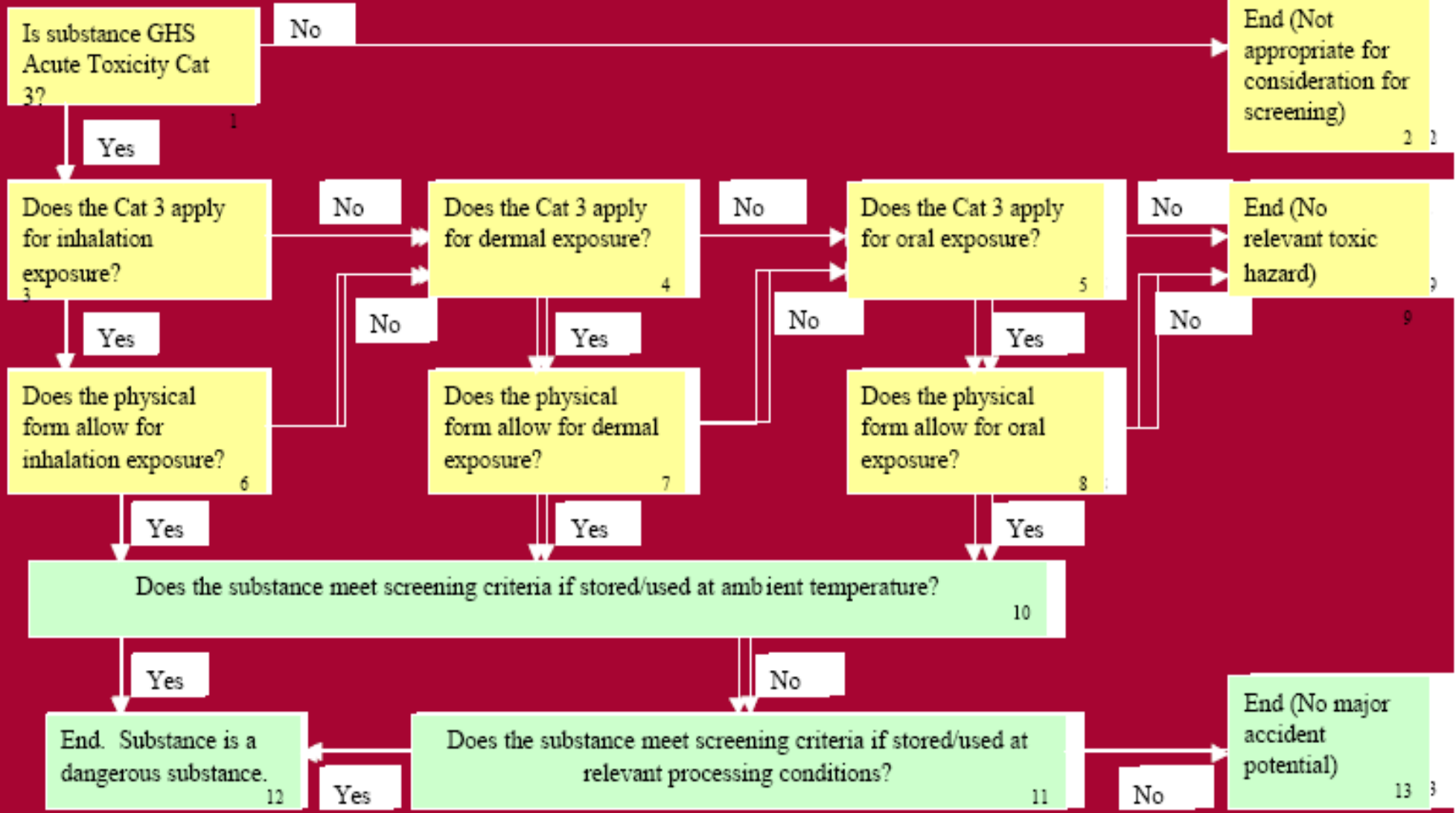
Fazit

- 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.

Arbeiten der EU TWG-GHS

- TWG-GHS wurde 2006 eingesetzt & 2008 aktiviert:
  - Untergruppe Gesundheitsgefahren
  - Untergruppe physikalischen Gefahren
- Durchführung von Konsequenzanalysen in MS
- Erarbeitung von Vorschlägen zur Neufassung Anhang 1 der Seveso II RL
- Erarbeitung von Kriterien zur Auswahl von Stoffen mit dem Potenzial für Störfälle

Vorgeschlagenen Untersuchung von Optionen
(nur humantoxische Gefährdung)

Scenario	T+ (5/20 t)	T (50/200t)	Xn (xx/yy)	Einzel-stoffliste
Simple Alignement	Akut 1	Akut 2	-	ja
Precautionary Alignement I	Akut 1&2	Akut 3	-	ja
Precautionary Alignement II	Akut 1	Akut 2&3	-	ja
Moderate alignment	Akut 1	Akut 2	Akut 3 neue QQ	ja

Technical screening flow diagram