

Borsäure- / Borhaltige KSS

Chemikalienrecht, Gefährdungsbeurteilung, Schutzmaßnahmen

Ausgabe 02/2014

FB HM-030

Das Thema Gefährdungsbeurteilung stellt hohe Anforderungen an die Fachkunde beauftragter Personen. Besonders komplex stellt sich die Abarbeitung im Fall Borsäure (und einige Verbindungen, siehe Tabelle 1) dar, weil seit Jahren Studien zur Beurteilung der Gefährdung kontrovers diskutiert werden.

Die Europäische Union hat 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 inzwischen die CLP-Verordnung [2] als Rechtsnachfolger erlassen, und die 30. ATP ist für Stoffe (zusammen mit der 31. ATP) in Verknüpfung mit der CLP-Verordnung, in Form der 1. ATP [3] am 01.12.2010 in Kraft getreten. 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 Einstufung nach CLP-Verordnung (inclusive 1. ATP) bekannt sein, welche Einstufung und Kennzeichnung zutreffend ist und welche Schutzmaßnahmen (tätigkeitsspezifisch!) umzusetzen sind.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einstufung und Kennzeichnung von Borsäure
- 2 Bestimmung freier Borsäure mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie
- 3 Luftgrenzwerte und Gefährdungsbeurteilung
- 4 Tätigkeiten mit wm-KSS (KSS-Konzentrat)
- 5 Tätigkeiten mit wg-KSS (KSS-Emulsion oder -Lösung)
- 6 Hydrolyse von Borsäurederivaten (Verbindungen, Salze, Komplexe) nach Aufnahme durch den Menschen
- 7 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

Index-Nr.	Chemischer Name	EG-Nr.	CAS-Nr.	Einstufung		Kennzeichnung		Spezifische Konzentrationsgrenzen
				Gefahren- -klasse, -kategorie -kodierung	Kodierung der Gefahren- hinweise	Piktogramm, Kodierung der Signalworte	Kodierung der Gefahren- hinweise	
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. 1B	H360FD	GHS08 Dgr	H360FD	Repr. 1B; H360FD: C ≥ 5,5 %
005-008-00-8	Dibortrioxid Boroxid	215-125-8	1303-86-2	Repr. 1B	H360FD	GHS08 Dgr	H360FD	Repr. 1B; H360FD: C ≥ 3,1 %
005-011-00-4	Dinatriumtetraborat, wasserfrei Borsäure, Dinatriumsalz [1] Tetraborodinatriumheptaoxid, 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. 1B	H360FD	GHS08 Dgr	H360FD	Repr. 1B; H360FD: C ≥ 4,5 %
005-011-01-1	Dinatriumtetraboratdecahydrat Boraxdecahydrat	215-540-4	1303-96-4	Repr. 1B	H360FD	GHS08 Dgr	H360FD	Repr. 1B; H360FD: C ≥ 8,5 %
005-011-02-9	Dinatriumtetraboratpentahydrat Boraxpentahydrat	215-540-4	12179-04-3	Repr. 1B	H360FD	GHS08 Dgr	H360FD	Repr. 1B; H360FD: C ≥ 6,5 %
R1B	Wahrscheinlich reproduktionstoxischer Stoff. Die Einstufung eines Stoffes in die Kategorie 1B beruht weitgehend auf Daten aus Tierstudien. Solche Daten müssen deutliche Nachweise für eine Beeinträchtigung der Sexualfunktion und Fruchtbarkeit sowie der Entwicklung bei Fehlen anderer toxischer Wirkungen ergeben.							
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen							
Dgr	Signalwort „Gefahr“							

Tabelle 1: Auszug aus der 1. ATP/CLP Anhang II

1 Einstufung und Kennzeichnung von Borsäure

Die Einstufung und Kennzeichnung des in Verkehr gebrachten Gemisches (z.B. des KSS-Konzentrates) ist abhängig vom Gehalt an freier Borsäure gemäß Anhang VI CLP. Wichtig bei der Bewertung ist die Unterscheidung zwischen Borverbindungen und freier Borsäure.

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

1.1 Für Borsäure als Stoff:

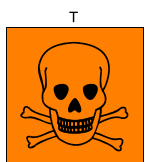


Signalwort:
Gefahr

Einstufung und Kennzeichnung:

Reproduktionstoxisch
Kategorie 1B: Wahrscheinlich reproduktionstoxischer Stoff
H 360F: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen
H 360D: Kann das Kind im Mutterleib schädigen

1.1.1 Einstufung bis zum 31.05.2015 für Gemische, die $\geq 5,5\%$ (Kennzeichnungsgrenze [3]) freie Borsäure enthalten:



Einstufung:

Reproduktions-toxisch
Kategorie 2;
R 60-61

Kennzeichnung:

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

1.1.2 Einstufung spätestens ab dem 01.06.2015 für Gemische, die $\geq 5,5\%$ freie Borsäure enthalten (Ersatz der EG-Zubereitungsrichtlinie 99/45/EG durch CLP)



Signalwort:
Gefahr

Einstufung und Kennzeichnung:

Reproduktionstoxisch
Kategorie 1B: Wahrscheinlich reproduktionstoxischer Stoff
H 360F: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen
H 360D: Kann das Kind im Mutterleib schädigen

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

Die Gefahrstoffverordnung [4] fordert für Tätigkeiten abhängig von der Gefährdungshöhe Schutzmaßnahmen ein. Die umfangreichsten Schutzmaßnahmen sind dann umzusetzen, wenn ein Gemisch $\geq 5,5\%$ an freier Borsäure enthält.

1.2 Für Gemische, die $\geq 0,1\%$ und $< 5,5\%$ freie Borsäure enthalten

Für diese Gemische sind die üblichen Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit KSS gemäß BGR/GUV-R 143 [5] einzuhalten.

1.3 Für Gemische, die $< 0,1\%$ freie Borsäure enthalten

Einen Sonderfall stellen borhaltige KSS-Konzentrate (oder spezielle Additive) dar, die freie Borsäure in einer Konzentration unter $0,1\%$ enthalten und somit frei von Kennzeichnung, Einstufung und Deklarationspflicht sind. Bei Anwendung dieser Produkte kann Borsäure in Folge von Hydrolyse (= Reaktion mit Wasser) in der Anwendung freigesetzt werden. Auch diese muss bei der Gefährdungsbeurteilung mit beachtet werden (siehe Abschnitte 5 und 6). Holen Sie bei Ihrem Lieferanten die Bestätigung ein, ob bei der Anwendung Borsäure freigesetzt wird. (Siehe Abschnitt 3).

Auch in diesem Fall sind die üblichen Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit KSS gemäß BGR/GUV-R 143 [5] einzuhalten.

1.4 Deklaration von Borsäure: AGW für Borsäure und seine Überwachung

Borsäure hat in der TRGS 900 [6] einen AGW. KSS-Hersteller wie -Anwender sind angehalten, im Rahmen einer Gefährdungsbeurteilung dessen Einhaltung nachzuweisen.

Unabhängig davon, ob im wm-KSS noch Borsäure enthalten ist oder in wg-KSS freiwerden kann, ist dies für alle borhaltige KSS im Abschnitt 8 des Sicherheitsdatenblattes zu deklarieren.

2 Bestimmung freier Borsäure mittels $^{11}\text{Bor-NMR-Spektroskopie}$

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 $^{11}\text{Bor-NMR-Spektroskopie}$ 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.

Untersucht wurden 52 Proben von KSS-Konzentraten 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 %.

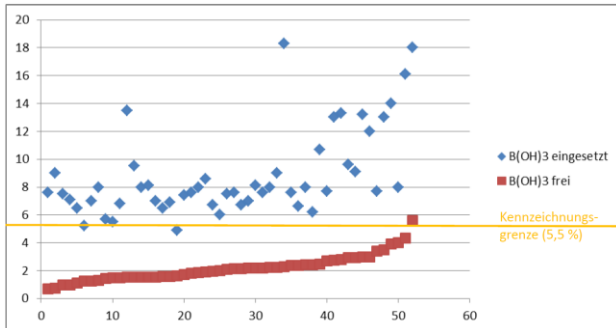


Bild 1: Gehalt an freier (rote Quadrate) und rezepturtechnischer (blaue Rauten) Borsäure

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

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

Eine Auswertung des Institutes für Arbeitsschutz (IFA) [7] zur Erstellung eines Expositionsszenarios für Bor und seine Verbindungen (im Falle wg-KSS: ausgewiesen wird Borsäure) ergibt sich für das 95%-Perzentil (d.h. statistisch für 95 % aller durchgeführten Messungen) in der mechanischen Fertigung eine Expositionshöhe von 0,024 mg/m³, das entspricht 4,8 % des AGW (entspricht einem Bewertungsindex von 0,048 gemäß TRGS 402).

Bor und seine Verbindungen, Probenahmedauer ≥ 1 h und Expositionsdauer ≥ 6 h					
Arbeitsbereich	Anzahl Messdaten	Anzahl Betriebe	Konzentrationen in mg/m ³		
			50%-Wert	90%-Wert	95%-Wert
Drehen, Schleifen, Fräsen	36	22	0,002	0,007	0,024

Tabelle 2: Auszug aus der IFA-Auswertung

Für die Durchführung einer Gefährdungsbeurteilung muss der Anwender wissen, ob in der Anwendung Borsäure freigesetzt wird.

Dies ist z.B. für Produkte nach Abschnitt 1.3 zu erfragen.

4 Tätigkeiten mit wm-KSS (KSS-Konzentrat)

Für den Fall, dass das verwendete KSS-Konzentrat **mehr** als 5,5 % freie Borsäure enthält, sind nach GefStoffV die besonderen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit KMR-Stoffen anzuwenden. Wenn keine Aerosolbildung statt-

findet, ist sicher von einer Einhaltung des AGW auszugehen.

In allen anderen Fällen sind die allgemeinen Schutzmaßnahmen anzuwenden, diese können je nach Tätigkeit der BGR/GUV-R 143 entnommen werden.

4.1 Borfreie Produkte

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

4.2 Borsäuregehalt < 0,1 % (gemäß Einzel-Herstellernachweis)

Diese Produkte unterliegen nicht der Deklarationspflicht im Sinne der SVHC-/Kandidatenliste. Auch wenn darüber noch intensiv diskutiert wird, kann dies nach bisherigen Erkenntnissen durch die Anwendung gewisser Borsäure-derivate (z.B. Polyborate, Borsäureester) erreicht werden.

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

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

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

Siehe Abschnitt 1.1.1 und 1.1.2.

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.

5 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 geforderten Schutzmaßnahmen nach Gefahrstoffverordnung sind je nach Tätigkeit in der BGR/GUV-R 143 beschrieben. Die Wirksamkeit kann z.B. durch Einhaltung des AGW nachgewiesen werden (siehe Nr. 3).

6 Hydrolyse von Borsäurederivaten (Verbindungen, Salze, Komplexe) nach Aufnahme durch den Menschen

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. Abschnitte 3 und 5 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 bei nicht vorgeschädigter Haut).

7 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

Diese DGUV-Information (ehemals Fachbereichs-Informationsblatt) beruht auf dem durch den Fachbereich Holz und Metall, Sachgebiet Einwirkungen und Medien der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung DGUV zusammengeführten Erfahrungswissen und ist in Zusammenarbeit mit KSS-Herstellern, -Anwendern und der IG Metall erarbeitet worden.

Sie soll insbesondere dabei helfen, die Anforderungen des europäischen Chemikalienrechts und der Gefahrstoffverordnung umzusetzen.

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 / Gemischen ohne erhöhtes Gesundheitsrisiko möglich.

Bei Anwendung der Ergebnisse des IFA-Expositionsszenarios für den Arbeitsbereich „Mechanische Fertigung“ (z.B. Drehen, Schleifen, Fräsen) kann der Befund „Schutzmaßnahmen ausreichend, nach GefStoffV“ erstellt werden.

Die Analysen unter Punkt 2 wurden im Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart im Februar 2009 durchgeführt.

Der Fachbereich Holz und Metall setzt sich u. a. zusammen aus Vertretern der Unfallversicherungsträger, staatlichen Stellen, Sozialpartnern, Herstellern und Betreibern.

Diese DGUV-Information ersetzt die gleichnamige Fassung, herausgegeben als Entwurf 10/2013. Weitere DGUV-Informationen bzw. Informationsblätter vom Fachbereich Holz und Metall stehen im Internet zum Download bereit [8].

Zu den Zielen der DGUV-Information siehe DGUV-Information FB HM-001 „Ziele der DGUV-Information herausgegeben vom Fachbereich Holz und Metall“.

Literatur:

- [1] Richtlinie 2008/58/EG der Kommission vom 21. August 2008 zur 30. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt; ABl. vom 15.09.2008, Nr. L246/1 („30. ATP“ der Richtlinie 67/548/EWG (Stoffrichtlinie))
- [2] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1709/2006 ABl. vom 31.12.2008, Nr. L353/1.. („CLP-Verordnung“ - Regulation on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures);
- [3] Verordnung (EG) Nr. 790/2009 vom 10. August 2009 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen zwecks Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt. ABl. EG L 235/1 vom 05.09.2009, „1. ATP zur CLP-Verordnung“;
- [4] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26. November 2010 (BGBl. I S 1643) zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 15. Juli 2013 (BGBl. I S 2514)
- [5] BGR/GUV-R 143: Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen, Stand: März 2011
- [6] TRGS 900: Arbeitsplatzgrenzwerte, Ausgabe: Januar 2006 zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2013 S. 943-947 v. 19.9.2013 [Nr. 47]
- [7] MEGA-Auswertungen zur Erstellung von REACH-Expositionsszenarien für Bor und seine Verbindungen (02/2012)
http://www.dguv.de/medien/ifa/de/fac/reach/mega_auswertungen/bor_d.pdf
- [8] Internet: www.dguv.de/fb-holzundmetall Publikationen oder www.bghm.de Webcode: <626>

Bildnachweis:

Die in dieser DGUV-Information des FB HM gezeigten Bilder wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Bild 1, Tabelle 1, 2: FBHM, SG EM, Rocker

Herausgeber:

Fachbereich Holz und Metall der DGUV
Sachgebiet Einwirkungen und Medien
c/o Berufsgenossenschaft Holz und Metall
Postfach 37 80
55027 Mainz