

Herbert F. Bender

Sicherer Umgang mit Gefahrstoffen

unter Berücksichtigung von REACH und GHS

Fünfte, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage



Herbert F. Bender

**Sicherer Umgang
mit Gefahrstoffen**

Herbert F. Bender

Sicherer Umgang mit Gefahrstoffen

unter Berücksichtigung von REACH und GHS

5., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Prof. Dr. Herbert F. Bender
Weimarer Str. 9
67459 Böhl-Iggelheim

5. Auflage 2018

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Weitergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN 978-3-527-34009-5
ePDF ISBN 978-3-527-69607-9
ePub ISBN 978-3-527-69606-2
Mobi ISBN 978-3-527-69605-5
oBook ISBN 978-3-527-81285-1

Umschlaggestaltung Formgeber, Mannheim,
Deutschland

Satz le-tex publishing services GmbH, Leipzig,
Deutschland

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Geleitwort

Mit der Aufnahme der Schüler und Studenten in den Regelungsbereich der Gefahrstoffverordnung von 1986 und der dadurch vorgenommenen Ausweitung des Geltungsbereiches dieser wichtigsten Arbeitsschutzvorschrift beim Umgang mit Chemikalien auf den Schul- und Hochschulbereich setzte sich auch bei den Fachhochschulen und Hochschulen die Kenntnis durch, dass es wünschenswert und notwendig ist, die Studierenden nicht nur in den naturwissenschaftlichen Grundlagenfächern, sondern auch auf anderen Gebieten auszubilden. Parallel dazu nahm die Diskussion in der Öffentlichkeit über Nutzen und Risiken der Naturwissenschaften, insbesondere der Atomindustrie, der chemischen Industrie und der Gentechnik immer weiter zu und zwang die Naturwissenschaftler und Ingenieure, ihre fachlichen Positionen auch gegenüber Laien in überzeugender Weise darzulegen. Während die ältere Generation derartiger Diskussion leider immer noch überwiegend ablehnend gegenübersteht, ist bei den jüngeren die Erkenntnis gereift, dass Vertrauen auf die Technik allein in der Diskussion nicht hilft, wenn es darum geht, von Störmeldungen erschreckten Mitbürgern die Risiken der Chemie im Vergleich zu Risiken des alltäglichen Lebens in verständlicher Weise klar zu machen.

Inzwischen haben auch die Hochschulen erkannt, dass ihre Einbeziehung in die Gefahrstoffverordnung durch das Bundesarbeitsministerium keine Gefährdung der Freiheit, Forschung und Lehre darstellt, sondern dazu beitragen sollte, insbesondere die Studenten der Chemie über die fachliche Ausbildung hinaus auch in wichtigen Randbereichen, wie z. B. der Toxikologie oder den Rechtswissenschaften, aus- und fortzubilden. Spätestens dann, wenn der Diplomchemiker das Forschungslabor verlässt und als Betriebsleiter gezwungen ist, sich weniger mit chemischen Molekülen als vielmehr mit Fragen der Wirtschaftlichkeit des Betriebes, des Arbeitsrechts und des Umweltrechts zu befassen, wird er verstehen, wie wichtig gerade für seine betriebliche Praxis es war, dass die entsprechenden Grundlagen bereits in seiner Ausbildung gelegt wurden.

Auch der Naturwissenschaftler und Ingenieur kann sich der Wechselwirkung der Naturwissenschaften mit dem Recht nicht entziehen. Er muss in der Lage sein, mit den Rechtsabteilungen in größeren Betrieben und mit den Umwelt- und Arbeitsschutzbehörden seine fachlichen Probleme zu erörtern und zu versuchen, einvernehmlich schwierige Sachverhalte in rechtlich einwandfreier Weise zu lö-

sen. An vielen Universitäten werden bereits Vorlesungen in Toxikologie und Gefahrstoffrecht angeboten. Während Lehrbücher der allgemeinen Toxikologie, die traditionell für Studenten der Medizin und Pharmazie geschrieben wurden, zahlreich auf dem Büchermarkt vorhanden sind, fehlt es an Einführungen speziell für Chemiker und andere Naturwissenschaftler, die ihr Fachwissen um toxikologische und juristische Hintergrundinformationen ergänzen möchten. Das vorliegende Buch soll diese Lücke schließen helfen und ein Leitfaden für die Studenten bilden, die eine Sachkenntnisprüfung nach der Chemikalien-Verbotsverordnung ablegen möchten. Die Einführung in die toxikologischen Grundlagen erfolgt deshalb an Hand der im Chemikaliengesetz beschriebenen Stoffeigenschaften und der daraus abzuleitenden Schutzmaßnahmen, sodass von dieser Seite ein leichter Zugang in die Arbeitsschutzvorschriften der Gefahrstoffverordnung möglich ist. Diese werden im zweiten Teil des Buches für die Zwecke der Sachkenntnisprüfung hinreichend ausführlich beschrieben. Als maßgeblicher Mitverfasser der Gefahrstoffverordnung hoffe ich, dass möglichst viele Studenten über ihr engeres Fachstudium hinaus ein großes Interesse auch an Fragen der Toxikologie und der Rechtswissenschaft finden und dazu beitragen, in sachbezogenen Diskussionen die von der Chemie ausgehenden Risiken, aber auch ihren Nutzen, in überzeugender Weise darzustellen.

Ministerium für Arbeit und Soziales

Dr. Helmut Klein

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort V

Vorwort zur 5. Auflage XIII

Vorwort zur 1. Auflage XV

Abkürzungsverzeichnis XVII

1	Wissenschaftliche Grundlagen	1
1.1	Grundlagen der Toxikologie	1
1.1.1	Aufnahmewege	2
1.1.2	Metabolismus	6
1.1.3	Akute Wirkung	8
1.1.4	Wirkung bei wiederholter Applikation	10
1.1.5	Sensibilisierende (allergisierende) Wirkung	12
1.1.6	Entwicklungsschädigende Wirkung	15
1.1.7	Fruchtbarkeitsschädigende Wirkung	17
1.1.8	Krebserzeugende Wirkung	18
1.1.9	Erbgutverändernde bzw. keimzellmutagene Wirkung	27
1.2	Aerosole	29
1.3	Physikalisch-chemische Grundlagen	34
1.3.1	Begriffsdefinitionen, sicherheitstechnische Kenndaten	35
1.4	Fragen zu Kapitel 1	40
	Literatur	41
2	Gefahrstoffklassen, Einstufung und Kennzeichnung	43
2.1	Einführung in die Einstufungssysteme	43
2.2	Gefahrenklasse: Physikalische Gefahren	43
2.2.1	Gefahrenklasse: „Explosive Stoffe/Gemische und Erzeugnisse mit Explosivstoffen“	43
2.2.2	Gefahrenklasse „Entzündbare Gase“	46
2.2.3	Gefahrenklasse „Aerosole“	47
2.2.4	Gefahrenklasse „Oxidierende Gase“	48

2.2.5	Gefahrenklasse „Gase unter Druck“	49
2.2.6	Gefahrenklasse „Entzündbare Flüssigkeiten“	49
2.2.7	Gefahrenklasse „Entzündbare Feststoffe“	51
2.2.8	Gefahrenklasse „Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische“ und „Organische Peroxide“	53
2.2.9	Gefahrenklasse „Pyrophore Flüssigkeiten“ und Gefahrenklasse „Pyrophore Feststoffe“	56
2.2.10	Gefahrenklasse „Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische“	57
2.2.11	Gefahrenklasse „Stoffe und Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln“	58
2.2.12	Gefahrenklasse „Oxidierende Flüssigkeiten“ und Gefahrenklasse „Oxidierende Feststoffe“	59
2.2.13	Gefahrenklasse „Metallkorrosiv“	60
2.2.14	Ergänzende Gefahrenmerkmale	61
2.3	Gefährliche Eigenschaften: Gesundheitsgefahren	62
2.3.1	Gefahrklasse „Akute Toxizität“	62
2.3.2	Gefahrklasse „Ätz-, Reizwirkung auf die Haut“	66
2.3.3	Gefahrklasse „Schwere Augenschädigung/Augenreizung“	68
2.3.4	Gefahrklasse „Sensibilisierung der Atemwege oder der Haut“	69
2.3.5	Gefahrenklasse „Keimzellmutagenität“	70
2.3.6	Gefahrenklasse „Karzinogenität“	72
2.3.7	Gefahrenklasse „Reproduktionstoxizität“	75
2.3.8	Gefahrenklasse „Spezifische Zielorgan-Toxizität bei einmaliger Exposition“	79
2.3.9	Gefahrenklasse „Spezifische Zielorgan-Toxizität bei wiederholter Exposition“	81
2.3.10	Gefahrenklasse „Aspirationsgefahr“	82
2.3.11	Ergänzende Gefahrenmerkmale	83
2.4	Gefährliche Eigenschaften: Umweltgefahren	84
2.4.1	Gefahrenklassen „Gewässergefährdend“	84
2.4.2	Gefahrenklassen „Die Ozonschicht schädigend“	88
2.5	Einstufung von Stoffen	88
2.5.1	Allgemeine Grundsätze	88
2.5.2	Einstufung nach Anhang VI der CLP-Verordnung	89
2.5.3	Einstufung nach dem Einstufungs- und Kennzeichnungsverzeichnis	90
2.5.4	Einstufung nach dem Definitionsprinzip	92
2.6	Einstufung von Gemischen	93
2.6.1	Allgemeine Einstufungsregeln	93
2.6.2	Einstufung nicht additiver Eigenschaften	95
2.6.3	Einstufung additiver Eigenschaften	95
2.7	Kennzeichnung gefährlicher Stoffe und Gemische	99
2.7.1	Allgemeine Kennzeichnungsvorschriften	99
2.7.2	Spezielle Kennzeichnungsvorschriften	101
2.8	Fragen zu Kapitel 2	102
	Literatur	105

3	Grenzwerte	107
3.1	Arbeitsplatzgrenzwerte	109
3.2	Akzeptanz-, Toleranzkonzentration	111
3.3	MAK-Werte	114
3.4	Luftgrenzwerte der EU	117
3.5	DNEL-/DMEL-Werte	119
3.6	Grenzwerte im biologischen Material	120
3.6.1	Der biologische Grenzwert	120
3.6.2	Biologischer Arbeitsplatztoleranzwert	121
3.6.3	Stoffspezifische Äquivalenzwerte im biologischem Material für krebserzeugende Stoffe	123
3.7	Fragen zu Kapitel 3	124
	Literatur	126
4	Das Chemikaliengesetz und Arbeitsschutzregelungen	127
4.1	Einführung in das nationale und europäische Rechtssystem	127
4.2	Das Chemikaliengesetz	130
4.2.1	Aufbau des Chemikaliengesetzes	130
4.2.2	Anwendungsbereich	131
4.2.3	Durchführung der EU-REACH-Verordnung	131
4.2.4	Durchführung der EU-Biozidverordnung	132
4.2.5	Mitteilungspflichten bei Gemischen	136
4.2.6	Ermächtigungsgrundlagen	137
4.2.7	Verordnungen des Chemikaliengesetzes	137
4.3	Die Gefahrstoffverordnung	137
4.3.1	Zielsetzung, Anwendungsbereich und Begriffsbestimmungen	138
4.3.2	Vorschriften beim Inverkehrbringen	141
4.3.3	Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung	142
4.3.4	Grundpflichten	145
4.3.5	Allgemeine Schutzmaßnahmen nach § 8	147
4.3.6	Zusätzliche Schutzmaßnahmen nach § 9	149
4.3.7	Besondere Schutzmaßnahmen bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Gefahrstoffen	150
4.3.8	Besondere Schutzmaßnahmen bei physikalisch-chemischer Einwirkung	151
4.3.9	Betriebsstörungen, Unfälle und Notfälle	152
4.3.10	Unterrichtung und Unterweisung der Beschäftigten	152
4.3.11	Zusammenarbeit verschiedener Firmen	156
4.3.12	Herstellungs- und Verwendungsbeschränkungen	157
4.4	Die Anhänge der Gefahrstoffverordnung	157
4.4.1	Anhang I: Besondere Vorschriften für bestimmte Gefahrstoffe und Tätigkeiten	158
4.4.2	Anhang II: Besondere Herstellungs- und Verwendungsbeschränkungen für bestimmte Stoffe, Gemische und Erzeugnisse	162

4.4.3	Anhang III: Spezielle Anforderungen an Tätigkeiten mit organischen Peroxiden	163
4.5	Lagerung von Gefahrstoffen in ortsbeweglichen Behältern	164
4.5.1	Anwendungsbereich	164
4.5.2	Aufbau und Schutzmaßnahmen	167
4.5.3	Zusammenlagerungskonzept	169
4.6	Mutterschutzverordnung und Jugendarbeitsschutzgesetz	172
4.7	EG-Agenzienrichtlinie	173
4.8	EG-Krebsrichtlinie	174
4.9	Fragen zu Kapitel 4	176
	Literatur	180
5	REACH	183
5.1	Anwendungsbereich	185
5.2	Begriffsbestimmungen	186
5.3	Die Registrierung	187
5.3.1	Allgemeine Registrieranforderungen	188
5.3.2	Mengenabhängige Registrieranforderungen	190
5.3.3	Stoffsicherheitsbericht	191
5.3.4	Forschung und Entwicklung	193
5.3.5	Zwischenprodukte	195
5.4	Das Zulassungsverfahren	196
5.5	Informationen in der Lieferkette	203
5.6	Das Sicherheitsdatenblatt	204
5.7	Das erweiterte Sicherheitsdatenblatt	208
5.8	Verbote beim Inverkehrbringen	210
5.9	Fragen zu Kapitel 5	210
	Literatur	212
6	Abgabeverbote und Beschränkungen	213
6.1	Verbote und Beschränkungen nach Anhang XVII der REACH-Verordnung	213
6.2	Chemikalien-Verbotsverordnung	222
6.2.1	Verbote und Beschränkungen beim Inverkehrbringen	223
6.2.2	Vorschriften bei der Abgabe bestimmter Stoffe/Gemische	225
6.2.3	Abgabe an den privaten Endverbraucher	227
6.2.4	Abgabe an berufsmäßige Verwender	229
6.2.5	Sachkunde	231
6.2.6	Straftaten, Ordnungswidrigkeiten	232
6.3	Fragen zu Kapitel 6	233
	Literatur	239
7	Weitere Stoffgesetze	241
7.1	Das Pflanzenschutzgesetz	242
7.1.1	Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln	245

7.1.2	Sachkundeerfordernis	247
7.1.3	Abgabe von Pflanzenschutzmitteln	248
7.2	Das Wasserhaushaltsgesetz	249
7.3	Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz	250
7.4	Das Gefahrgutgesetz	252
7.5	Stoffkunde	254
7.6	Erste Hilfe	257
7.7	Fragen zu Kapitel 7	258
	Literatur	261

Antworten zu den Aufgaben	263
----------------------------------	-----

Stichwortverzeichnis	265
-----------------------------	-----

Vorwort zur 5. Auflage

Seit der letzten Auflage hat sich nicht nur das Stoffrecht stürmisch weiterentwickelt, darüber hinaus haben wichtige toxikologische Erkenntnisse der letzten Jahrzehnte Eingang in die Rechtssetzung gefunden. Insbesondere die Regelungen zu krebserzeugenden Stoffen wurden mit der Differenzierung in genotoxische und nicht genotoxische Wirkung und dem Expositions-Risiko-Konzept weiterentwickelt. Die vollkommene Integration in die Gefahrstoffverordnung soll zwar erst mit der nächsten Novelle erfolgen, in der TRGS 910 wurde das Konzept jedoch bereits aufgenommen. Zusätzlich wurden die gesetzlichen Vorschriften zur Dokumentation bei Tätigkeiten mit möglicher Gefährdung gegenüber krebserzeugenden und keimzellmutagenen Stoffen erläutert, mit gleichzeitigem Hinweis auf die benutzerfreundliche Hilfestellung durch die „Zentrale Expositionsdatenbank“ (ZED) bei der DGUV.

Nach Neufassung der Chemikalien-Verbotsverordnung mit Anpassung an die CLP-Verordnung ist nach langer Verzögerung zum Jahresanfang endlich wieder eine vollziehbare Rechtsgrundlage beim Inverkehrbringen von Stoffen mit speziellen Eigenschaften geschaffen worden. Auch wenn die Kriterien für die Anerkennung der notwendigen Auffrischungslehrgänge für die Sachkunde zurzeit noch nicht vorliegen, sollen diese in 2018 veröffentlicht und anwendbar sein. Da die Verbote und Beschränkungen beim Inverkehrbringen nunmehr, mit Ausnahme der im Anhang der Chemikalien-Verbotsverordnung aufgeführten nationalen Ausnahmen, ausschließlich in Anhang XVII der REACH-Verordnung aufgeführt sind, wurden diese vollständig aufgenommen und übersichtlich beschrieben.

Der aktuelle Fragenkatalog zur Sachkundeprüfung enthält zahlreiche Fragen zu Bioziden, infolgedessen wurden auch hierzu die grundlegenden Prinzipien kurz beschrieben.

Die Regelungen zum Explosionsschutz wurden ebenfalls neu aufgenommen, da diese Vorschriften von der Betriebssicherheitsverordnung in die Gefahrstoffverordnung überführt wurden.

Desgleichen wurde die Störfallverordnung durch Umsetzung der Seveso-III-Richtlinie kürzlich an die CLP-Verordnung angepasst. Aufgrund der umfassenderen neuen Anwendungskriterien wurden die Grundprinzipien erläutert.

Auf europäischer Ebene wurde die CLP-Verordnung 1272/2008 intensiv weiterentwickelt. Nach Ablauf der Übergangsfristen der früheren Stoff- und Zube-

reitungsrichtlinien konnten die Beschreibung der alten Einstufungs- und Kennzeichnungsvorschriften entfallen. Diese wurden an die aktuelle CLP-Verordnung angepasst und entsprechend fort geschrieben.

Da die letzte Registrierfrist der REACH-Verordnung fast abgelaufen ist, wurde der Schwerpunkt auf das Zulassungsverfahren, die Kandidatenliste und die unterschiedlichen Programme zur Evaluierung der Stoffdaten gelegt. Ergänzend wurden die nach der REACH-Verordnung abzuleitenden DNEL-Werte im Kapitel 3 (Grenzwerte) ausführlicher beschrieben. Aufgrund der großen Bedeutung der Sicherheitsdatenblätter für die betriebliche Praxis wurden die Anforderungen an die Erstellung umfassender dargestellt.

Abschließend wurden die weiteren Stoffgesetze deutlich gestrafft und an die Notwendigkeit der Sachkundeprüfung nach Chemikalien-Verbotsverordnung besser angepasst, auch wenn nach wie vor im amtlichen Fragenkatalog zum Teil obskure Fragen zu in der Praxis irrelevanten Verordnungen enthalten sind.

Böhl-Iggelheim, im September 2017

Herbert F. Bender

Vorwort zur 1. Auflage

Dieses Buch befasst sich mit den Risiken, die von Chemikalien auf Mensch und Umwelt ausgehen können. Durch eine ausführliche Diskussion auf naturwissenschaftlicher Basis sollen die tatsächlichen Risiken beim Umgang mit Chemikalien für den Leser besser beurteilbar werden. Aus der Kenntnis der Eigenschaften von Gefahrstoffen soll der Leser in die Lage versetzt werden, die von ihnen ausgehenden Gefährdungen sachgerecht zu bewerten und die angemessenen Schutzmaßnahmen und Verhaltensregeln auszuwählen.

Während die mit Chemikalien verbundenen Risiken in der öffentlichen Diskussion sehr häufig überbewertet werden, neigen viele Menschen zu einer Unterbewertung der sehr viel größeren Gefahren des alltäglichen Lebens, als Beispiel seien nur das Rauchen und der Straßenverkehr erwähnt. In diesem Sinne soll das vorliegende Buch einen Beitrag zur Versachlichung der Diskussion um die Gefahren der Chemie leisten, auch im Hinblick auf die häufig emotionalisierte öffentliche Meinung. Das Grundkonzept dieses Buches ist im Laufe einer Vorlesung für Studierende der Naturwissenschaften an der Universität Heidelberg entstanden. Der Inhalt des Kompendiums erfüllt die Anforderungen, die an die Sachkenntnis für die Abgabe von vielen Chemikalien gemäß Chemikalien-Verbotsverordnung gestellt werden. Es richtet sich somit insbesondere an alle Studierenden, die im Laufe ihres Studienganges diese Sachkenntnis erwerben müssen.

Ein besonderer Schwerpunkt wird auf die ausführliche Diskussion der wichtigsten Stoffeigenschaften auf toxikologischer Grundlage und die zugeordneten Gefährlichkeitsmerkmale gelegt. Nur durch Kenntnis der Stoffeigenschaften lassen sich die tatsächlichen Risiken beim Umgang und bei der Anwendung korrekt abschätzen, deshalb wird dieses einleitende Kapitel allen weiteren Ausführungen vorangestellt. Davon ausgehend werden die unterschiedlichen Arbeitsplatzgrenzwerte verständlich abgeleitet und ihre Bedeutung für den Arbeitsschutz herausgestellt. Die wesentlichsten Regelungen des Chemikaliengesetzes als übergeordnetem Gesetz werden kurz vorgestellt, insbesondere werden die grundlegenden Anforderungen bei der Anmeldung neuer Stoffe ausgeführt.

Die Interpretation der Gefahrstoffverordnung steht im Mittelpunkt des sich anschließenden Gefahrstoffrechtes. Eingeleitet wird dieses Kapitel mit der aus der Einstufung der Stoffe resultierenden Kennzeichnung. Die sich daraus ergebenden Schutzmaßnahmen werden in Grundzügen vorgestellt. Die Kenntnisse der

Schutzmaßnahmen sind zur Durchführung der Belehrungspflicht bei der Abgabe von Stoffen nach Chemikalien-Verbotsverordnung unabdingbar. Eine ausführliche Diskussion dieses zentralen Bestandteils der Gefahrstoffverordnung bleibt einem späteren Buch vorbehalten, hier können nur die wesentlichen Schutzmaßnahmen Berücksichtigung finden, die in erster Linie für Laboratorien von Bedeutung sind.

Die bei der Abgabe von Chemikalien zu berücksichtigenden Vorschriften nach der Chemikalien-Verbotsverordnung werden vorgestellt. Der Leser wird in die Lage versetzt, als Verantwortlicher die korrekte Abgabe von Chemikalien selbst durchzuführen.

Wegen der Bedeutung von brennbaren Flüssigkeiten in unserer Industriegesellschaft sollen deren Eigenschaften und die daraus abgeleiteten Schutzmaßnahmen ebenfalls diskutiert werden.

Jedem Kapitel wurde eine Auswahl von Fragen nachgestellt, die dem Leser die Wissenskontrolle der behandelten Themen erlaubt. Musterlösungen finden sich im Anhang am Ende des Buches. Während die Fragen zu den Kapiteln 2 bis 7 alle relevant für die Sachkenntnisprüfung nach §5 Chemikalien-Verbotsverordnung sind, wurden die Fragen zu Kapitel 8 der Vollständigkeit wegen mit aufgeführt. Insbesondere auch aus dem Wissen heraus, dass durch brennbare Gase, Flüssigkeiten und Stäube die meisten gewerblichen und industriellen Unfälle verursacht werden.

Zum vereinfachten Auffinden wurden alle chemischen Namen im Text *kursiv* gedruckt.

Ganz besonders möchte sich der Autor bei Herrn Dr. med. Dr. rer. nat. Jäckh, BASF-AG, für die wertvollen Diskussionen und Anregungen zum Thema Toxikologie bedanken, ebenso bei Herrn Dr. Helmut Schnierle, Hoechst-AG, für die zahlreichen Hinweise zur Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen. Das einleitende Kapitel zur Rechtssystematik ist unter Mithilfe von Herrn Rechtsassessor A. Theuer, BASF-AG, entstanden. Herrn Dr. Helmut Klein, Bundesarbeitsministerium, gebührt besonderer Dank für die vielen konstruktiven und kritischen Anregungen und Anmerkungen und die zahlreichen Hinweise zu allen Kapiteln dieses Buches.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau für die vielen Korrekturen, Diskussionen und das entgegengebrachte Verständnis bedanken.

Böhl-Iggelheim, im Februar 1995

Herbert F. Bender

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Europäisches Abfallverzeichnis
AC	Erzeugniskategorie (Definition in der REACH-Verordnung)
ACSH	Beratenden Ausschuss für Sicherheit, Arbeitshygiene und Gesundheitsschutz (<i>Ausschuss der Generaldirektion Arbeit und Beschäftigung der EU-Kommission</i>)
ADR	accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert (<i>verbindliche nationale Luftgrenzwerte, TRGS 900</i>)
ASI	Abbruch, Sanierung, Instandhaltung
ATE	acute toxicity estimate, Schätzwert der akuten Toxizität (<i>Festlegung in CLP-Verordnung</i>)
AwsV	Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (<i>Bundesverordnung, hat die VwVws abgelöst</i>)
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung
BAT	Biologischer Arbeitsstoff-Toleranzwert (<i>gesundheitsbasierter Grenzwert im Körper, Festlegung durch MAK-Kommission</i>)
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BfC	Bundesstelle für Chemikalien (<i>nach ChemG nationale Bundesstelle bei der BAuA</i>)
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG RCI	Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie
BGR	Berufsgenossenschaftliche Regeln
BGI	Berufsgenossenschaftliche Informationen
BGW	biologische Grenzwert (<i>verbindliche nationale Grenzwerte im biologischen Material, TRGS 903</i>)
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BM	biological monitoring
BOELV	binding occupational exposure limit values (<i>Bindende Grenzwerte am Arbeitsplatz der EU gemäß Anhang III EG-RL 2004/37/EG</i>)

BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
ChemG	Chemikaliengesetz
ChemVOCFarbV	Chemikalienrechtliche Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) durch Beschränkung des Inverkehrbringens lösemittelhaltiger Farben und Lacke, Lösemittelhaltige Farben- und Lack- Verordnung
CMR	cancerogen mutagen reprotoxic (keimzellmutagen, karzinogenen, reproduktionstoxisch)
CLH	classification labelling harmonized (<i>harmonisierte Einstufung gemäß CLP-Verordnung</i>)
CoRAP	community action rolling plan
CSA	chemical safety assessment (<i>Stoffsicherheitsbewertung</i>)
CSR	chemical safety report (<i>Stoffsicherheitsbericht</i>)
CT	Computertomografie
DBB	Di- μ -di- <i>n</i> -butylstanniohydroxyboran, Dibutylzinnhydrogenborat
DBBT	Monomethyldibromdiphenylmethan
DCM	Dichlormethan
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEGBE	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol
DEGME	2-(2-Methoxyethoxy)ethanol
DGUV	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
DMEL	derived minimum exposure level (<i>in den Leitlinien der REACH-Verordnung festgelegter Maßstab für die Luftkonzentration krebserzeugender Stoffe</i>)
DMF	Dimethylformamid
DNEL	derived no effect level (<i>nach REACH-Verordnung abzuleitender Luftgrenzwert</i>)
DNS	Desoxyribonukleinsäure
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
ED	endocrine disruptor (hormonell wirkende Stoffe)
EINECS	Europäisches Altstoffinventar (Europäisches Verzeichnis der auf dem Markt vorhandenen chemischen Stoffe)
EKA	Expositionsäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe (<i>Grenzwert im Körper für krebserzeugende Stoffe, Festlegung durch MAK-Kommission</i>)
EPA	Environmental Protection Agency (<i>Umweltbehörde der USA</i>)
ERC	Umweltfreisetzungskategorie (<i>Deskriptor für Expositionsszenarien, festgelegt in Leitlinien der REACH-Verordnung</i>)
ETU	Ethylenthioharnstoff
EU	Europäische Union
Fp	Flammpunkt
GBS	granuläre biobeständige Stäube

GefStoffV	Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung)
GGBefG	Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter, Gefahrgutbeförderungsgesetz
GGVSEB	Gefahrgutverordnung Straße, mit Eisenbahnen und Binnenschifffahrt
GHS	globally harmonized system (global harmonisiertes System)
GLP	Gute Laborpraxis
IOELV	indicative occupational exposure limit values (<i>empfohlene Luftgrenzwerte für den Arbeitsplatz der EU</i>)
KGW	Körpergewicht
KMF	künstliche Mineralfasern
KMU	klein- und mittelständige Unternehmen
KrW-/AbfallG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
LCS	Lebenszyklusstadium (<i>Deskriptor für Expositionsszenarien, festgelegt in Leitlinien der REACH-Verordnung</i>)
LD ₅₀	mittlere letale Dosis
LGK	Lagerklassen (<i>Festlegung in TRGS 510</i>)
LLNA	local lymph node assay, lokaler Lymphknotentest
LOAEL	lowest observable adverse effect level
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (<i>gesundheitsbasierter Luftgrenzwert der MAK-Kommission</i>)
MDI	Methyldiphenyldiisocyanat
MIK	Maximale Immissions-Konzentration
MMMF	man-made mineral fibres (<i>künstliche Mineralfasern, KMF</i>)
MTD	maximal tolerierbare Dosis
MuSchArbV	Verordnung zum Schutz der Mütter am Arbeitsplatz
MZE	Mindestzündenergie
NOAEL	no adverse effect level (<i>im Tierversuch ermittelte Dosis ohne Gesundheitsbeeinträchtigung</i>)
OEG	obere Explosionsgrenze
OEL	occupational exposure level (<i>Oberbegriff für Arbeitsplatzgrenzwerte</i>)
OSOR	one substance, one registration
PAK	polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	polybromierte Biphenyle
PBT	persistent und bioakkumulierbar toxisch
PC	Produktkategorie (<i>Deskriptor für Expositionsszenarien, festgelegt in Leitlinien der REACH-Verordnung</i>)
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCT	polychlorierte Terphenyle
PflSG	Pflanzenschutzgesetz
PNEC	predicted no effect concentration (<i>Konzentration ohne gesundheitliche Beeinträchtigung für aquatische Lebewesen</i>)
ppm	parts per million

ProC	Verfahrenskategorie (<i>Deskriptor für Expositionsszenarien, festgelegt in Leitlinien der REACH-Verordnung</i>)
PPORD	product and process oriented research and development (<i>Forschung und Entwicklung nach REACH-Verordnung</i>)
PSA	persönliche Schutzausrüstung
PSIS	pre-submission information session (<i>optionale Beratung im Rahmen des Zulassungsverfahrens nach REACH-Verordnung</i>)
PVC	Polyvinylchlorid
RAC	Risk Assessment Committee, Ausschuss für Risikobewertung der ECHA
RID	Internationale Eisenbahnvorschriften
RMM	risk management measures (Arbeitsschutzmaßnahmen)
RMOA	risk management option analysis
QSAR	qualified structure-activity relationship
SCOEL	Scientific Committee for Occupational Exposure Limits
SEAC	Ausschuss für sozioökonomische Analyse der ECHA
SIEF	Substance Information Exchange Forum
STEL	short time exposure values (<i>Kurzzeitwert von Arbeitsplatzkonzentrationen</i>)
STOT	specific target organ toxicity (spezifische Zielorgan-Toxizität)
SU	Verwendungssektor (<i>Deskriptor für Expositionsszenarien, festgelegt in Leitlinien der REACH-Verordnung</i>)
SVHC	substances of very high concern (<i>besonders besorgniserregende Stoffe nach REACH-Verordnung, veröffentlicht in der Kandidatenliste</i>)
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
TDI	Toluol-2,6-diisocyanat
TF	technische Funktion
TGD	technical guidance documents (<i>nicht bindende Leitlinien der EU</i>)
TLV	threshold limit values (<i>US Luftgrenzwerte</i>)
TNT	Trinitrotoluol
TRA	tiered risk approach
TRBA	technische Regeln biologischer Arbeitsstoffe
TRbF	technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten (<i>aufgehobene technisch Regeln, ersetzt durch TRBS</i>)
TRBS	technische Regeln für Betriebssicherheit
TRGS	technische Regeln für Gefahrstoffe
UBA	Umweltbundesamt
UEG	untere Explosionsgrenze
ÜF	Überschreitungsfaktor
VEK	Verwendungs- und Expositions-kategorien (<i>Begriff der REACH-Verordnung</i>)
vPvB	sehr persistent und sehr bioakkumulierbar
VSK	verfahrens- und stoffspezifische Kriterien (<i>siehe TRGS 420</i>)

WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WHO	World Health Organization, Weltgesundheitsorganisation
WPC	Working Party Chemicals (<i>zuständiger Unterausschuss des ACSH der EU</i>)
ÜF	Überschreitungsfaktor
ZED	Zentrale Expositionsdatenbank

1

Wissenschaftliche Grundlagen

1.1

Grundlagen der Toxikologie

Im Abschn. 1.1 können nur die zum Verständnis der wichtigsten Stoffeigenschaften benötigten toxikologischen Prinzipien dargestellt werden. Für ein intensiveres Studium wird auf die zahlreichen Lehrbücher verwiesen, z. B. auf die grundlegenden Ausführungen von Eisenbrand und Metzler [1], Dekant und Vamvakas [2], Birgersson *et al.* [3], Klaassen [4] oder Strubelt [5]. Nicht dargestellt werden im Rahmen dieses Handbuches die Abbaureaktionen der unterschiedlichen Chemikalien; diese können der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.

Zum Verständnis der Wirkung von Chemikalien auf den Organismus sind toxikologische Grundkenntnisse vonnöten. Die Toxikologie ist die Lehre von den Giften, der Begriff leitet sich vom griechischen Wort „toxon“ = Gift ab. Neben der klassischen Lehre von der Wirkung von Giften (der Toxikodynamik) beschäftigt sich die moderne Toxikologie auch mit der Stoffumwandlung durch den Organismus (der Toxikokinetik) und den unterschiedlichen Wirkmechanismen. Zur Festlegung der geeigneten Schutzmaßnahmen ist die Kenntnis des toxikologischen Profils notwendig.

Eine **lokale** Wirkung liegt vor, wenn sich die Wirkung der Stoffe auf den Einwirkungsort beschränkt. Verätzungen oder Reizungen sind typische Beispiele von lokalen Stoffwirkungen. Neben der Haut als primär betroffenes Körperorgan sind lokale Effekte am Atemtrakt, am Auge oder im Magen-Darm-Trakt bekannt. Beispielhafte Vertreter lokal wirkender Stoffe sind bei

- dermalen Wirkung: Säuren, Laugen,
- inhalativer Wirkung: Säurechloride, Isocyanate.

Die meisten Chemikalien werden jedoch über das Blutssystem im ganzen Körper verteilt. Von diesen **systemisch** wirkenden Stoffen können grundsätzlich alle Organe erreicht werden. Typischerweise wirken Stoffe an spezifischen Organen, den sogenannten Zielorganen. Abbildung 1.1 zeigt die Zielorgane bekannter Chemikalien.

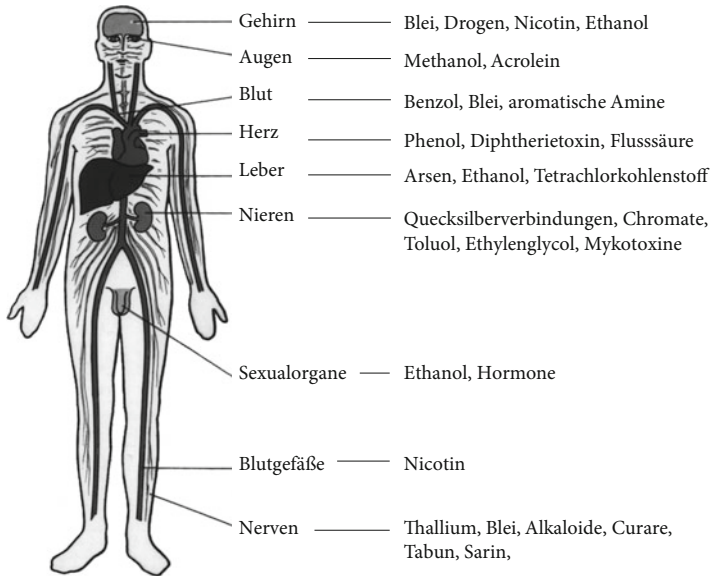


Abb. 1.1 Zielorgane beispielhafter Stoffe.

Zur Beschreibung der Giftigkeit verschiedener Stoffe wird häufig die **akute** Toxizität benutzt. Eine akute Wirkung liegt bei einmaliger Einwirkung von Stoffen vor. In der Regel stellt sich die toxikologische Wirkung kurzfristig nach Exposition innerhalb weniger Minuten bis einigen Stunden ein. In sehr seltenen Fällen kann die Stoffwirkung durch Spätschäden erst nach Wochen oder Monaten erkennbar sein.

1.1.1

Aufnahmewege

Unter Arbeitsplatzbedingungen werden Stoffe üblicherweise entweder inhalativ oder dermal aufgenommen, in seltenen Fällen kommt auch dem oralen Aufnahmeweg eine relevante Rolle zu. Abbildung 1.2 zeigt schematisch die verschiedenen Aufnahmewege sowie die wichtigsten Organe, die primär betroffen sind:

- oral: Aufnahme über den Mund direkt in den Magen,
- dermal: Aufnahme von Stoffen über die Haut und
- inhalativ: Aufnahme von Stoffen über die Atemorgane.

1.1.1.1 Orale Aufnahme

In Abhängigkeit vom Aufnahmeweg können sich die Wirkungen von Stoffen deutlich unterscheiden. Durch das saure Milieu insbesondere im Magentrakt ($\text{pH} = 1$ bis 5) können bei oraler Aufnahme hydrolyseempfindliche Stoffe gespalten wer-

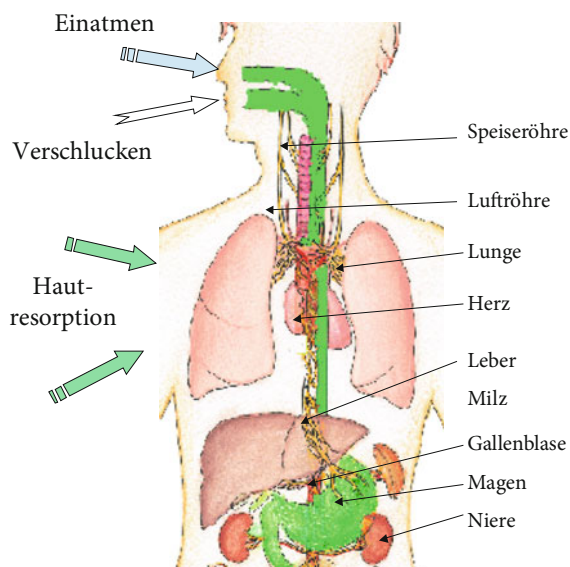


Abb. 1.2 Aufnahmewege für Stoffe in den Körper.

den. Chemische Umwandlungen sowohl zu giftigeren Stoffen (Giftung) als auch zu ungiftigeren Stoffen (Entgiftung) sind möglich. Während im Magen bevorzugt saure Verbindungen absorbiert werden, findet im Darmtrakt vor allem die Aufnahme von basischen und lipophilen Stoffen statt. Chemikalien, die weder im Magen noch im Darm resorbiert werden, scheidet der Körper direkt wieder aus. Dadurch kann ein möglicherweise vorhandenes toxisches Potenzial nicht wirksam werden, wie beispielsweise bei Cadmiumsulfid oder Bariumsulfat.

Ein bekanntes Beispiel ist das oral nicht bioverfügbare metallische *Quecksilber*. Da es im Magen-Darm-Trakt unlöslich ist, wird es fast vollständig in Form kleiner Tröpfchen wieder ausgeschieden. Quecksilberdampf wird im Gegensatz hierzu sehr gut über die Lunge aufgenommen und wirkt stark toxisch. Sowohl organische als auch eine Vielzahl von anorganischen Quecksilberverbindungen (z. B. *Methylquecksilberchlorid*) sind im Magen-Darm-Trakt ausreichend löslich und wirken entsprechend auch bei oraler Aufnahme sehr toxisch.

1.1.1.2 Dermale Aufnahme

Eine wesentliche Aufgabe der **Haut** besteht im Schutz des Körpers gegen Einwirkung von außen. Diese Schutzfunktion ist gegenüber ionischen, wasserlöslichen Stoffen oder Makromolekülen sehr effektiv. Fettlösliche (lipophile) Stoffe werden demgegenüber meist gut über die Haut aufgenommen und resorbiert.

In Abhängigkeit der chemischen Struktur ist die dermale Aufnahme von Chemikalien sehr unterschiedlich. Während lipophile Stoffe mit einem Molekulargewicht unter 200 Dalton im Allgemeinen gut über die Haut aufgenommen werden, sind größere Moleküle, wie z. B. Polymere, nicht mehr hautgängig. Pola-

re Moleküle mit lipophilen und hydrophilen Gruppen werden äußerst effektiv resorbiert.

Bei Verwendung organischer Lösemittel muss deren gute Aufnahme über die Haut durch die Wahl geeigneter Schutzmaßnahmen unbedingt Rechnung getragen werden. Die entfettende Wirkung der Lösemittel verstärkt durch Schädigung des Schutzmantels ihre dermale Aufnahme. Stoffe mit sowohl hautresorptiver als auch ätzender Wirkung werden äußerst schnell und wirkungsvoll über die Haut aufgenommen. Tödliche Unfälle durch *Phenol* oder *Flusssäure* sind hierfür bekannte Beispiele: Die ätzende Wirkung zerstört den Schutzmantel der Haut, infolgedessen können innerhalb kurzer Zeitspanne große Stoffmengen aufgenommen werden.

Die Bedeutung des dermalen Aufnahmeweges für Intoxikationen (Vergiftungen) wird in der Praxis häufig stark unterschätzt. Organische Lösemittel können gelöste Stoffe, die selbst nicht hautgängig sind, im Sinne eines „Carrier-Effektes“ durch die Haut transportieren. In der Medizin (Dermatologie) wird diese Tatsache ausgenutzt, um schlecht resorbierbare pharmakologische Wirkstoffe in tiefere Hautschichten zu transportieren.

Die Effektivität der dermalen Aufnahme soll am folgenden Beispiel näher erläutert werden: Vom sehr gut hautresorptiven *Dimethylformamid* (DMF), wird 1 g, ca. 20 Tropfen, innerhalb weniger Minuten vollständig über die intakte Haut aufgenommen. Beim versehentlichen Verschütten können auch im Labormaßstab sehr viel größere Mengen aufgenommen werden. Um die gleiche Menge DMF über die Atemwege aufzunehmen, muss bei der maximal am Arbeitsplatz zulässigen Konzentration (bei täglich achtstündiger Exposition, AGW = 15 mg/m³, 5 ppm, siehe Abschn. 3.1) mehrere Tage gearbeitet werden, um die gleiche Stoffmenge aufzunehmen. Aufgrund der schnellen Metabolisierung von DMF (Halbwertszeit wenige Stunden) beträgt diese im Körper zu einem beliebigem Zeitpunkt nur einen Bruchteil der Konzentration im Vergleich zur dermalen Aufnahme.

Dermale Aufnahme:	in Minuten
Inhalative Aufnahme:	in Tagen

Geschwindigkeit und Menge der über die Haut aufgenommenen Stoffe hängt selbstverständlich wesentlich von den Stoffeigenschaften ab; Lipophilie, Molekulargröße und Dipoleigenschaften spielen eine wesentliche Rolle, um nur einige zu nennen. Viele Stoffe werden nicht nur durch die Haut resorbiert, sondern können sie direkt schädigen. Die Wirkungen ätzender und reizender Stoffe auf die Haut wird im Abschn. 2.3.2 näher beschrieben.

Wird durch den Stoffkontakt eine unmittelbare, lokale Schädigung der Haut ausgelöst, liegt keine systemische, sondern irritative oder ätzende Wirkung vor.

1.1.1.3 Inhalative Aufnahme

Sehr gut wasserlösliche Stoffe, z. B. *Ammoniak* oder *Chlorwasserstoff*, werden beim **Einatmen** im Allgemeinen im oberen Bereich des Atemtraktes von der Schleimhaut absorbiert und erreichen infolgedessen üblicherweise nicht die Alveolen. Da sich im oberen Atemtrakt viele Rezeptoren befinden, werden Reizreaktionen wie Husten und Niesen ausgelöst. Weitere bekannte Beispiele sind

- *Ammoniak*,
- *Chlor-* und *Fluorwasserstoff*,
- *Schwefeldioxid*

sowie die Dämpfe und Stäube vieler

- Säuren und
- Basen.

Weniger gut wasserlösliche Verbindungen können problemlos bis in die Bronchien vordringen (siehe Abb. 1.14). Da der untere Atemtrakt mit einer dünnen Schleimschicht mit wenigen Rezeptoren ausgestattet ist, ist die Reizwirkung weniger deutlich ausgeprägt. Da das Bronchial- und Alveolargewebe nur eine extrem dünne Membran darstellt, kann eine Diffusion in das umliegende Gewebe eintreten. Bekannte industriell bedeutsame Chemikalien mit analoger Wirkung sind:

- *Isocyanate*,
- *Chlor*,
- *Brom*,
- *Iod*,
- *Ozon* und
- *Phosphorchloride*.

Lipophile Verbindungen können über die Bronchien bis zu den Lungenbläschen (Alveolen) vordringen (siehe Abb. 1.14). In den Alveolen findet der Gasaustausch zwischen Blut (*Kohlendioxid*) und Atemluft (*Sauerstoff*) statt. Die Alveolen liegen am Ende der Lungenäste und sind traubenförmig angeordnet. Ihre Oberflächen sind mit Blutkapillaren überzogen. Zwischen Blutgefäß und Gasraum befindet sich lediglich eine ein tausendstel Millimeter dicke Membran, die von nur zwei Zellschichten gebildet wird. Eine Diffusion von Fremdstoffen aus der Atemluft in die Blutbahn ist daher leicht möglich. Die gesamte Oberfläche der Millionen von Alveolen eines Erwachsenen beträgt ca. 100 m^2 .

Dringen ätzende Stoffe bis in die Alveolen vor, sind lebensgefährliche Verätzungen des Lungengewebes möglich. Stoffe mit ätzender und zytotoxischer (zellschädigender) Wirkung bewirken eine signifikante Wirkungsverstärkung. Dringt bedingt durch eine lokale Verätzung Flüssigkeit in die Alveolen ein, kann es zur Ausbildung eines **Lungenödems** kommen, das den lebensnotwendigen Sauerstoffaustausch stark beeinträchtigt. Die Ausbildung des Lungenödems erfolgt häufig mit einer Zeitverzögerung von einigen Stunden bis zu einem Tag, daher wird dies als **latente Wirkung** bezeichnet. Während die Latenzzeit meist