

Einstufung von Zubereitungen mit extremem pH-Wert nach RL 1999/45/EG

Hinweis

Mit der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-(EU-GHS-)Verordnung) wurde das Regelwerk der Europäischen Union zur Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung gefährlicher Stoffe und Gemische (bisher als Zubereitungen bezeichnet) grundlegend neu geordnet. Die Verordnung trat am 20. Januar 2009 in Kraft. Seither kann auf freiwilliger Basis eine Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung nach dieser Verordnung vorgenommen werden, die Einstufung nach RL 67/548/EWG bzw. RL 1999/45/EG muss jedoch parallel erfolgen und im Sicherheitsdatenblatt dokumentiert werden.

Die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Zubereitungen nach RL 1999/45/EG ist bis zum 31.05.2015 weiterhin zulässig. Die nachfolgenden Ausführungen erläutern die Einstufung von Zubereitungen mit extremem pH-Wert nach RL 1999/45/EG.

Seit dem 01.06.2008 enthält Verordnung (EG) Nr. 440/2008, nicht mehr Anhang V der RL 67/548/EWG die Prüfmethode.

Sachverhalt

Die Anwendung der konventionellen Methode kann bei Zubereitungen, die ätzend oder reizend eingestufte Stoffe enthalten, zu einer Unter- oder Überbewertung der Gefährdung führen, wenn andere relevante Faktoren (etwa der pH-Wert der Zubereitung) nicht berücksichtigt werden. Nr. 3.2.5 Anhang VI RL 67/548/EWG, 3. Spiegelstrich sieht daher vor, dass ein Stoff oder eine Zubereitung auch als ätzend zu betrachten ist, wenn dieses Ergebnis vorausgesagt werden kann, beispielsweise bei starken sauren Reaktionen mit einem pH-Wert ≤ 2 oder bei starken alkalischen Reaktionen mit einem pH-Wert $\geq 11,5$. Erfolgt die Einstufung aufgrund eines extremen pH-Werts, muss auch die saure/alkalische Reserve berücksichtigt werden.

Wird der Stoff oder die Zubereitung mit extremem pH-Wert aufgrund der sauren/alkalischen Reserve für nicht ätzend gehalten, so muss diese Feststellung durch weitere Prüfungen bestätigt werden, wenn möglich durch eine validierte in vitro Prüfung. Stoffe und Zubereitungen sollten nicht ausschließlich aufgrund der sauren/alkalischen Reserve von der Einstufung als ätzend befreit werden.

Beruhet die Einstufung auf den Ergebnissen einer validierten in vitro Prüfung, so ist R35 „Verursacht schwere Verätzungen“ oder R34 „Verursacht Verätzungen“ anzuwenden (je nach Fähigkeit der Prüfmethode zu unterscheiden). Beruht die Einstufung ausschließlich auf einem extremen pH-Wert, so ist R35 anzuwenden.

Der validierte in vitro Test im Zusammenhang mit der Regelung zum extremen pH-Wert wurde 2001 in Anhang VI eingeführt, da es Fälle gegeben hat, bei denen auf Grund der pH-Wert-/saure/alkalische Reserve-Regelung eine notwendige Kennzeichnung als ätzend entfallen war. Andererseits gibt es Fälle, bei denen der in vitro Test bei Zubereitungen, die nach der sauren/alkalischen Reserve nicht als ätzend eingestuft werden, zu falsch positivem Ergebnis führt. Auf EU-Ebene soll daher auf eine Lösung dieses Problems und eine entsprechende Klarstellung im Regelwerk hingewirkt werden.

Bis zum Vorliegen dieser Klarstellung empfiehlt der Erfahrungsaustausch der Länder zu Fragen der Einstufung und Kennzeichnung nach GefStoffV nach der im Folgenden beschriebenen Verfahrensweise Zubereitungen mit extremem pH-Wert einzustufen, da dieses Verfahren in Übereinstimmung mit dem derzeit gültigen Recht, insbesondere Anhang VI RL 67/548/EWG und Artikel 6 RL 1999/45/EG steht und so Rechtssicherheit und Vollziehbarkeit gegeben sind. Das Problem der Überprädiktion des validierten in vitro Tests (falsch positive Ergebnisse) wird durch Einschränkung der Anwendbarkeit der pH-Wert-Regelung und der Möglichkeit eines Verzichts auf den in vitro Test in begründeten Fällen weitgehend vermieden.

Anwendungsbereich und allgemeine Hinweise

Die empfohlene Vorgehensweise gilt für Zubereitungen, die einen extremen pH-Wert ≤ 2 bzw. $\geq 11,5$ haben und für die keine in vivo Daten zur Ätzwirkung vorliegen. Sie hebt auf die Einstufung als ätzend ab; das Merkmal reizend wird, wenn das Ergebnis der in vitro Prüfung bzgl. ätzend negativ ist, unter Berücksichtigung des Artikel 6 (3) RL 1999/45/EG nach der konventionellen Methode ermittelt. Das Verfahren basiert auf einem in der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin entwickelten, in der Anlage beigefügten Fließschema zur Einstufung von Zubereitungen mit extremem pH-Wert.

Handelt es sich um einzelne Stoffe in Lösung, für die spezifische Konzentrationsgrenzen in Anhang VI Teil 3 der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 festgelegt sind (z.B. Salzsäure ...%), so hat die Einstufung nach Anhang VI der Verordnung Vorrang vor der pH-Wert-Regelung des Anhang VI der Richtlinie 67/548/EWG.

Bei Zubereitungen mit extremem pH-Wert, die auch Stoffe enthalten, die aus anderen Gründen als reizend oder ätzend eingestuft sind (z.B. Brom, Phenol), hat die konventionelle Methode nach RL 1999/45/EG Vorrang vor der pH-Wert-Regelung des Anhang VI RL 67/548/EWG.

Zubereitungen, deren pH-Wert zwischen 2 und 11,5 liegt, sind in den folgenden Ausführungen außen vor, da auf diese die pH-Wert-Regelung nach Nr. 3.2.5 Anhang VI RL 67/548/EWG, 3. Spiegelstrich keine Anwendung findet.

Verfahren zur Einstufung von Zubereitungen mit extremem pH-Wert

Bei Zubereitungen, die einen extremen pH-Wert ≤ 2 bzw. $\geq 11,5$ haben und für die keine in vivo Daten zur Ätzwirkung vorliegen, ist die Pufferkapazität (saure/alkalische Reserve) zu bestimmen.

Ist die Zubereitung nach dem Ergebnis dieser Bestimmung (Anwendung der Methode nach J. R. Young et al.¹) als ätzend einzustufen, ist mit R35 „Verursacht schwere Verätzungen“ einzustufen.

Ist die Zubereitung nach dem Ergebnis dieser Bestimmung¹ nicht als ätzend einzustufen, ist ein in vitro Test durchzuführen. Kann fundiert begründet werden, dass im TER oder im Test am menschlichen Hautmodell ein falsch positives Ergebnis zu erwarten ist, kann auf den Test verzichtet werden (dies wird als negatives Ergebnis gewertet).

Ist das Ergebnis des in vitro Tests positiv, ist die Zubereitung als ätzend einzustufen.

Ist das Ergebnis des in vitro Tests negativ, ist entsprechend der RL 1999/45/EG vorzugehen, d.h. unter Beachtung des Artikel 6 (3) ist die konventionelle Methode bzgl. ätzend und reizend anzuwenden.

Abweichend von dieser grundsätzlichen Regelung sollte für Zubereitungen, die nur aus einem sauren Stoff oder einem basischen Stoff bestehen und weder surfactants noch pH-neutrale organische, oberflächenaktive Stoffe enthalten folgende Ausnahme berücksichtigt werden:

¹ Young, J. R., M. J. How, A. P. Walker und W.M.H. Worth: Classification as corrosive or irritant to skin of preparations containing acidic or alkaline substances, without testing on animals, Toxic. In Vitro Vol. 2, No. 1, pp. 19-26, 1988

Für diese Zubereitungen gelten die spezifischen Konzentrationsgrenzen des Anhang VI Teil 3 der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008, soweit vorhanden. Sind keine spezifischen Konzentrationsgrenzen in Anhang VI festgelegt, kann die Einstufung über die alleinige Bestimmung der Pufferkapazität oder die Anwendung der konventionellen Methode erfolgen. Ein in vitro Test ist nicht erforderlich.

Anlage (Fließschema: Einstufung von Zubereitungen mit extremem pH)

[Dokument V21-2005-pH-Wert_2](#)

Unter den Ländern abgestimmte Vollzugsfragen
zur Einstufung und Kennzeichnung

[Ansprechpartnerin zum Thema](#)

Frau Schmid ☎ **0561/2000-150**
Regierungspräsidium Kassel, Dezernat 35.3
Steinweg 6, 34117 Kassel
E-Mail: barbara.schmid@rpks.hessen.de

Einstufung von Zubereitungen mit extremem pH
nach RL 1999/45/EG
–Entwurf–

Zubereitung¹ ohne in vivo Daten zur Ätzwirkung,
für die dritter Anstrich in 3.2.5, Anh. VI der RL 67/548/EWG
gilt

$\text{pH} \leq 2$ oder $\text{pH} \geq 11,5$

Saure/alkalische Reserve?

-

+

Ätzend

in vitro Test

Negativ²

positiv

Ätzend

Anwendung RL 1999/45/EG

d.h.

Art. 6 (3)

konventionelle Methode C

konventionelle Methode Xi

1 Ausnahme: Falls die Zubereitung nur einen sauren oder basischen Stoff enthält sowie keine surfactants oder pH-neutrale organische oberflächenaktive Stoffe, gelten etwaige spezifische Konzentrationsgrenzen des Anhang VI Teil 3 der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 bzw. kann über die alleinige Bestimmung der Pufferkapazität oder Anwendung der konventionellen Methode (nicht) eingestuft werden.

2 Fundierte Begründung, dass im TER oder im Test am menschlichen Hautmodell ein falsch positives Ergebnis zu erwarten ist, wird als negatives Ergebnis gewertet.