

# Dicyclohexylamin – DCHA

## Handlungshilfe zur Gefährdungsbeurteilung

Ausgabe 05/2016

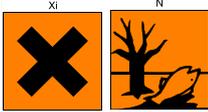
FB HM-031

Das Thema Gefährdungsbeurteilung stellt hohe Anforderungen an die Fachkunde beauftragter Personen. Besonders komplex stellt sich die Abarbeitung dar, wenn sich Einstufung und Kennzeichnung von eingekauften Produkten (Konzentraten jeglicher Art) und Anwendungszustand stark unterscheiden, und auch noch mögliche gefährliche Reaktionsprodukte betrachtet werden müssen. Die Situation für Dicyclohexylamin (DCHA) wird im Folgenden beschrieben.

### 1 Einstufung und Kennzeichnung von DCHA als Stoff und in Gemischen

Dicyclohexylamin ist einer der Stoffe, der von der Änderung der Kennzeichnungsgrenzen beim Übergang von der Stoffrichtlinie 67/548/EWG [1] zur CLP-Verordnung [2] betroffen ist. Außerdem gibt es abweichende Hersteller-einstufungen, eine Legaleinstufung nach Anhang VI der REACH-Verordnung wird voraussichtlich vor 2018 nicht vorliegen [3]. Für KSS-Hersteller wie -Anwender bindend sind deshalb die Mitteilungen der Rohstofflieferanten.

Einzelheiten finden Sie in den Tabellen 1 und 2:

Konzentration	Einstufung und Kennzeichnung, Gefahrensymbole
$C \geq 25 \%$	C, N R22-34-50/53 
$10 \% \leq C < 25 \%$	C, N R34-51/53 
$2,5 \% \leq C < 10 \%$	Xi, N R36/38-51/53 
$2 \% \leq C < 2,5 \%$	Xi R36/38-52/53 
$0,25 \% \leq C < 2 \%$	R52/53

**Tabelle 1:** Alte Legaleinstufung nach Zubereitungsrichtlinie (für vor dem 01.06.2015 verpackte Produkte)

Art und Umfang von Einstufung und Kennzeichnung sowohl des gehandelten Gemisches (= Produktes) als auch im Anwendungszustand hängen sehr stark vom Wirkstoffgehalt ab, in der Gefährdungsbeurteilung muss der Wirkstoffgehalt tätigkeitsspezifisch bekannt sein.

### Inhaltsverzeichnis

- 1 Einstufung und Kennzeichnung von DCHA als Stoff und in Gemischen
- 2 Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen
- 3 Bildung eines Nitrosamins: N-Nitroso-Dicyclohexylamin N-DCHA
- 4 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

Piktogramme:		Signalwort: Gefahr
Gefahrenhinweise	H 314 H 311 H 301 H 410	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden Giftig bei Hautkontakt Giftig bei Verschlucken Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung

Piktogramme:		Signalwort: Gefahr
Gefahrenhinweise	H 314 H 302 H 400 H 410	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden Gesundheitsschädlich bei Verschlucken Sehr giftig für Wasserorganismen Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung

**Tabellen 2a und b:** Abweichende Herstellereinstufungen nach CLP

### 2 Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen

Da die Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung [4] tätigkeitsspezifisch zu erstellen ist, soll ein Vorschlag anhand folgender drei Beispiele erstellt werden:

#### a. Tätigkeit mit „DCHA-Alkalisierungsadditiv“

Nach derzeitigem Erkenntnisstand ist davon auszugehen, dass diese Produkte (typischer Gehalt an DCHA bis 95 %) als toxisch gekennzeichnet werden. Daraus folgen eine

Reihe von Forderungen, u. a. Handhabung nur durch autorisiertes und besonders unterwiesenes Personal; Einhaltung der Konzentrationsempfehlungen der Hersteller für den Nachsatz. Spezifische Schutzmaßnahmen sind wie im SDB empfohlen anzuwenden.

#### b. Tätigkeit mit „**KSS-Konzentrat - DCHA-haltig**“

Nach Rücksprache mit mehreren KSS-Herstellern ist von einem Wirkstoffgehalt von unter 6 % auszugehen. Nach derzeitigem Wissensstand ist davon auszugehen, dass typische Schutzmaßnahmen wie in der DGUV Regel 109-003 (bisher: BGR/GUV-R 143) [5] beschrieben anzuwenden sind; es sind keine zusätzlichen Maßnahmen erforderlich.

Technische Maßnahmen sind in der Regel so betriebsspezifisch, dass sie in dieser Handlungshilfe unberücksichtigt bleiben. Automatische Dosiereinrichtungen und „Kontaktfreier Transport“, z. B. durch Schlauchleitungen, stellen jedoch den Stand der Technik dar. Aerosolbildung durch das Konzentrat ist unbedingt zu vermeiden.

#### c. Tätigkeit mit „**KSS-Emulsion - DCHA-haltig**“

Bei einem Wirkstoffgehalt von 6 % im KSS-Konzentrat und Emulsionskonzentrationen von bis zu 15 % ergibt sich für DCHA eine maximale Konzentration von < 1 % (die noch immer deutlich unter der derzeitigen Kennzeichnungsgrenze für X<sub>i</sub> liegt).

Die Gefahrstoffverordnung fordert Schutzmaßnahmen auf Grund gesundheitsschädigender Wirkungen beim Menschen. Die hier in Frage kommenden Gefährdungen führen alle zu Schutzmaßnahmen, die den üblichen Standard für Tätigkeiten mit KSS darstellen. Dies gilt auch im Hinblick auf die Entsorgung von KSS-Emulsionen.

Seit September 2013 ist in der TRGS 900 [6] ein AGW für Dicyclohexylamin von 5 mg/m<sup>3</sup> festgelegt. Auf Grund der geringen Flüchtigkeit von DCHA und Gehalten von DCHA im KSS von < 0,5 % kann von einer Einhaltung ausgegangen werden, wenn der Stand der Technik für KSS-Dampf und -Aerosol von 10 mg/m<sup>3</sup> nachgewiesen ist.

### 3 Bildung eines Nitrosamins: N-DCHA

Sekundäre Amine unterliegen wegen der möglichen Bildung von N-Nitrosaminen Beschränkungen bezüglich ihrer Verwendung [7, 8].

N-Nitroso-dicyclohexylamin (N-DCHA) ist explizit angenommen, da die oben angegebenen TRGSen 552 und 611 nur KMR-Stoffe der Kategorien C1a und C1b betreffen und NDCHA nur der Kategorie M2 zugeordnet ist.

Das hat zur Folge, dass für DCHA

- die 0,2 %-Grenze für sekundäre Amine nicht gilt
- keine Inhibitoren (auch kein Wirksamkeitsnachweis) gefordert werden

Es wurden gleichwohl praxisorientierte Untersuchungen durchgeführt, die das Bildungspotential für N-DCHA quantifizieren sollen.

#### a. Labortests

(Untersuchungsergebnisse bislang unveröffentlicht)

Die Mischungen nach Tabelle 4 wurden angesetzt und 6 Wochen bei Raumtemperatur gerührt:

Probe-Nr.	Dicyclohexylamin [%]	Nitrit [mg/l]	Diethanolamin [%]	Monoethanolamin [%]	Summe N-Nitrosamine [mg/l]
1	10	23	<0,015		<0,1
2	10	93	<0,015		<0,1
3	0	21	15,6	0	2,6
4	0	99	9,9	0	17
5	10	18	0	9,1	<0,1
6	10	77	0	7,7	<0,1
7	5	<2	<0,015		<0,1
8	0	<0,1	14,7	0	<0,1

(Alle Konzentrationen in der Emulsion)

**Tabelle 4:** Übersicht angesetzter Probemischungen

Vorab soll angemerkt werden, dass zwecks Simulierung absoluter „Worst case“-Bedingungen die Konzentrationen der sekundären Amine so hoch gewählt wurden, wie sie in KSS-Emulsionen nie sein werden.

#### Proben 1, 2, 5, 6, 7:

Hier werden mögliche DCHA-haltige KSS simuliert.

**Die Proben 1 und 2** sind von den bisherigen Ergebnissen die aussagekräftigsten: auch bei Abwesenheit eines primären Amins (= Inhibitor) sind weder bei 23 noch bei 93 mg/l Nitrit N-DCHA nachweisbar.

**Die Proben 5 und 6** wurden zusätzlich mit einem Inhibitor versehen, da die Ergebnisse aus 1 und 2 noch nicht bekannt waren. Es ist deshalb keine Überraschung, dass hier bei vergleichbaren Nitritkonzentrationen (18 bzw. 77 mg/l) ebenfalls keine Nitrosamine nachweisbar sind.

**Die Probe 7** stellt die Negativkontrolle bezüglich Nitrit und DCHA dar, mit dem erwarteten Ergebnis.

#### Proben 3, 4, 8:

**Die Proben 3 und 4** stellen die „Positivkontrolle“ für die Nitrosamindetektion dar – es wurde wie erwartet Nitrosamin (hier: NDELA) nachgewiesen.

**Die Probe 8** stellt die Negativkontrolle bezüglich Nitrit und DELA dar, ebenfalls mit dem erwarteten Ergebnis.

Es ist also festzustellen, dass unter den Laborbedingungen eine Bildung von N-DCHA oberhalb der Nachweisgrenze nicht erfolgt ist und dass deshalb unter KSS-Standardbedingungen (d. h. nachfolgende Verdünnung um den Faktor 10 bis 20) eine Bildung von N-DCHA unwahrscheinlich ist.

#### b. Anwendungserfahrungen

(Ergebnisse aus Anwendungsversuchen in den Jahren 2013 bis 2015: vertrauliche Daten liegen dem Fachbereich vor)

In mehreren metallverarbeitenden Betrieben wurden in 5 verschiedenen KSS-Kreisläufen (Umlaufvolumina 1 bis 300 m<sup>3</sup>) über Zeiträume von 6 bis derzeit 12 Monaten entweder DCHA-haltige (mit Fettsäuregemisch abgepufferte) KSS-Konzentrate oder mit DCHA nachadditierte KSS (zur pH-Wert-Stabilisierung, als Korrosionsschutz) verwendet.

Die KSS-Konzentrationen liegen zwischen 4 und 10 %, die eingestellte DCHA-Konzentration bei 0,2 bis 0,5 %. Die üblichen Kontrollen werden wöchentlich durchgeführt (TRGS 611, DGUV-Regel 109-003, bisher: BGR/GUV-R 143). Es wurden keine Nitritkonzentrationen über 20 mg/l festgestellt.

Bei allen Analysen auf Nitrosamine (bestimmt wird die Summe aller Nitrosamine) sowohl im wg-KSS (d. h. im Kreislauf) als auch in der Luft im Arbeitsbereich wurde die analytische Bestimmungsgrenze von 20 µg/kg (entspricht 0,02 ppm, analog zur DGUV-Information 213-536 (bisher: BGI 505-36) [9]) nicht erreicht.

**Es ist also nach aktuellem Wissensstand davon auszugehen, dass bei der Anwendung von DCHA in wg-KSS keine nachweisbare Bildung von Nitroso-Dicyclohexylamin stattfindet.**

#### **4 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen**

DCHA stellt nach derzeit verfügbaren Daten einen Wirkstoff dar, aus dessen Eigenschaften nur Schutzmaßnahmen abzuleiten sind, wie sie für Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen üblich sind.

Es bestehen deshalb keine Bedenken, Produkte auf Basis von DCHA zu verwenden, wenn eine tätigkeitsspezifische Gefährdungsbeurteilung ein vergleichbares Ergebnis wie oben ergibt.

Der Fachbereich Holz und Metall setzt sich u. a. zusammen aus Vertretern und Vertreterinnen der Unfallversicherungsträger, staatlichen Stellen, Sozialpartnern, herstellenden und betreibenden Firmen.

Diese DGUV Information beruht auf dem durch den Fachbereich zusammengeführten Erfahrungswissen und soll insbesondere Fragen zur sicheren Anwendung von Kühlschmierstoffen mit DCHA als Inhaltsstoff beantworten.

Sie wurde vom Fachbereich Holz und Metall, Sachgebiet Maschinen, Anlagen und Fertigungsautomation in der Projektgruppe „VKIS-VSI-IGM-Stoffliste KSS“ erstellt.

Diese DGUV Information ersetzt die gleichnamige Fassung, herausgegeben als Ausgabe 02/2014. Aktualisierungen wurden infolge von erneuerten Vorschriften notwendig.

Weitere DGUV Informationen bzw. Informationsblätter des Fachbereichs Holz und Metall stehen im Internet zum Download bereit [10].

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

#### **Literatur:**

- [1] EG-Kennzeichnungsrichtlinie für Stoffe 67/548/EWG
- [2] Verordnung des europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen 1272/2008 (CLP)
- [3] Verordnung des europäischen Parlaments und des Rates über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen 1907/2006 (REACH)
- [4] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004, zuletzt geändert am 06.02.2015
- [5] DGUV-Regel 109-003 (bisher: BGR/GUV-R 143) „Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen“, Stand März 2011
- [6] TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“ GMBI 2015 S. 1186-1189 [Nr. 60] vom 06.11.2015
- [7] TRGS 552 „N-Nitrosamine“ GMBI Nr. 27/28 S. 547 (15.06.2007)
- [8] TRGS 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“ GMBI Nr. 27/28 S. 564 (15.06.2007)
- [9] DGUV-Information 213-536 (bisher: BGI 505.36) „Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosodiethanolamin“
- [10] Internet: [www.dguv.de/fb-holzundmetall](http://www.dguv.de/fb-holzundmetall) Publikationen oder [www.bghm.de](http://www.bghm.de) Webcode: <626>

#### **Herausgeber:**

Fachbereich Holz und Metall der DGUV  
Sachgebiet Maschinen, Anlagen und Fertigungsautomation  
c/o Berufsgenossenschaft Holz und Metall  
Postfach 37 80  
55027 Mainz