

# **Standpunkt von WISURA Mineralölwerk Goldgrabe & Scheft GmbH & Co. zu Chlorparaffinen und chlorhaltigen Ölen**

## **Europäische Gesetzgebung**

**Kurzkettige Chlorparaffine (C10 – C13)** sind als krebserregend eingestuft und deshalb seit 2001 in der EU verboten.

**Mittelkettige Chlorparaffine (C14 – C17)** sind zurzeit im Einsatz. Diese Produkte müssen aufgrund der jetzt schon bestehenden Kennzeichnung mit N-Umweltgefährlich und R 50/53 zum 30.11.2010 gemäß der REACH-Verordnung registriert werden. D.h. es ist der volle Datensatz mit allen toxischen und reprotoxischen Daten vorzulegen.

Die Chlorparaffin Hersteller sind sich offensichtlich der Situation bewusst und werben für die langkettigen Chlorparaffine (C18 – C 22) s.unten.

Wie die genaue Kennzeichnung der mittelkettigen Chlorparaffine nach dem 30.11.2010 aussehen wird, ist noch nicht ganz geklärt, auf jeden Fall erfolgt die Mindest-Kennzeichnung mit:

### **N – Umweltgefährlich**

**R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben**

**R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen**

**R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen**

Bei der endgültigen Kennzeichnung werden die jetzt schon bekannten (weiter unten genannten) gesundheitlichen Aspekte und die Analogie zu den kurzkettigen Chlorparaffinen zum Tragen kommen und die Europäische Kommission wird chlorhaltige Öle als sehr gefährliche Arbeitsstoffe einstufen.

Langkettige Chlorparaffine (C18 – C22) werden zurzeit kaum eingesetzt und sind daher noch nicht untersucht worden. Daher liegen auch keine Vorschläge zur Kennzeichnung vor. Nach dem derzeit gültigen Mengenband, gemäß REACH, stehen diese Produkte erst 2018 zur Registrierung an. Einige Wettbewerber nutzen diese Lücke und stellen ihre chlorhaltigen Öle auf diese langkettige Spezies um, um Zeit zu gewinnen. Namhafte Hersteller von Bearbeitungsölen, z.B. Oest und Bechem treten in der Öffentlichkeit auch schon mit dem Argument auf, dass das Ende der Chlorparaffine sehr nahe ist.

Bosch hat in der jüngsten Negativliste von Anfang dieses Jahres alle Chlorparaffine, auch die langkettigen, ausdrücklich verboten.

Aus der Sicht eines Chemikers ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Längen der Chlorparaffine bezogen auf die Tox- bzw. Reprotox-Eigenschaften marginal, da die funktionellen Gruppen (Chloratome) an den Enden der Paraffinkette sitzen und somit die Kettenlänge nur einen geringen Einfluss ausüben kann. Nur der prozentuale Chlorgehalt pro Molekül nimmt mit der Kettenlänge ab, die entscheidenden Eigenschaften bleiben. Wäre dies anders, müsste auch mit Einflüssen auf die tribologische Leistung gerechnet werden. Das ist aber nicht der Fall.

## **schon jetzt bekannte gesundheitliche Aspekte**

Chlorparaffine neigen in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zum Abspalten von Chlorwasserstoff, der sich mit der Feuchtigkeit zu Salzsäure verbindet. Diese Produkte haben neben der allgemein bekannten Chlorkorrosion an Maschinen, Werkzeugen und Werkstücken natürlich auch Einfluss auf den Organismus der Mitarbeiter, die mit den chlorhaltigen Ölen arbeiten. Hier sollte besonders der Langzeiteinfluss (chronische Toxizität) beachtet werden. In der GESTIS Stoffdatenbank des BGIA [1] sind nachfolgende Angaben zu finden, die hier Ausschnittsweise zitiert werden:

### Hauptaufnahmewege:

*Der Hauptaufnahmeweg verläuft über den Atemtrakt.*

### Hauptwirkungsweisen:

*akut: Reizende bis ätzende Wirkung auf Schleimhäute der Augen und des Atemtraktes und auf die Haut*

*chronisch: Magen- und Darmerkrankungen, Zahnschäden*

### Akute Toxizität:

*Exposition der Augenschleimhäute gegenüber HCl-Gas führte am Menschen zu Tränenfluß und (Kerato-) Konjunktivitis. Die Wirkung von HCl auf die Hell-Dunkel-Adaptation des Auges und auf die Geruchsempfindung konnte direkt mit der Protonenkonzentration korreliert werden. Sie ist unabhängig vom Säureanion und nicht HCl-spezifisch. In etwas abgeschwächter Form ist die starke Reizwirkung des sich sofort aus dem Gas bildenden Säureaerosols auch auf die Haut vorhanden.*

*Die Dämpfe von HCl reizen die oberen und tieferen Luftwege, führen zur Nekrosebildung an den Schleimhäuten und dringen in den Kehlkopf ein.*

### Chronische Toxizität:

*Bei häufiger Einwirkung von HCl wurden am Menschen Entzündungen der Atemwege (chronische Bronchitiden) gefunden. Es kann jedoch eine gewisse Gewöhnung an die Dämpfe eintreten; der anfängliche Husten klingt ab. Neben Atemwegsreizungen wurden nach chronischer HCl-Exposition Magen- und Darmerkrankungen bei abnormer Säurebildung*

*und typische Zahnschäden (Nekrosen) beschrieben. Ein langfristig belastetes Kollektiv wies gegenüber der Kontrollgruppe Veränderungen bei den IgA- und IgG-Spiegeln im Speichel und bei den Enzymaktivitäten des unspezifischen Immunsystems im Serum auf.*

## **Dioxine**

Weniger bekannt, deswegen aber nicht ungefährlicher, ist die Tatsache, dass im Umform- und Feinschneidprozess im Falle der Verwendung von chlorhaltigen Ölen Dioxine entstehen können. In Betrieben, in denen mit chlorhaltigen Ölen gearbeitet wird, sind in den Absauganlagen Dioxine nachgewiesen worden.

Dass die Dioxinbildung möglich und auch wahrscheinlich ist, ist in der BGI 722 Dioxine [2] beschrieben. In der GESTIS Stoffdatenbank des BGIA [1] sind nachfolgende Angaben zu finden:

### Hauptaufnahmewege:

*Im beruflichen Bereich stehen die inhalative Einwirkung sowie Hautkontakt mit kontaminierten Produkten im Vordergrund.*

### Atemwege:

*Für die toxikologisch wichtigen polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierten*

Dibenzofurane (PCDF) mit > 4 Cl-Atomen kommt wegen des geringen Dampfdruckes und einer Adsorptionstendenz vor allem die Inhalation partikelgebundener Substanzen als Expositionsmöglichkeit in Betracht. Risikoabschätzungen gehen generell von einer weitgehend vollständigen Resorption aus. Ergebnisse kinetischer Untersuchungen, die auf eine solche hinweisen, liegen nur für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) vor.

#### Haut:

Für reines TCDD und einzelne geprüfte PCDD/F-Kongenere wurde in Tierversuchen bzw. an menschlichen Hautpräparaten eine relativ geringe dermale Resorption nachgewiesen. Unter Praxisbedingungen muss jedoch ein evtl. stark resorptionsfördernder Einfluss der Matrix berücksichtigt werden.

#### Verdauungstrakt:

Obwohl die Resorptionsraten für die einzelnen Verbindungen - zusätzlich Matrix-bedingt - stark differieren können, sollte sicherheitshalber von einer relativ vollständigen Resorption (nachgewiesen z.B. für TCDD) ausgegangen werden. Hinweise auf eine sehr eingeschränkte Resorption liegen bisher nur für das Octachlordibenzo-p-dioxin vor.

#### Hauptwirkungsweisen:

akut: Erkrankungen der Haut (Chlorakne), schwere Störungen des Allgemeinbefindens, Schädigung der Leber, neurotoxische Wirkung  
chronisch: dto. (in abgeschwächter Form)

#### Akute Toxizität:

Zu den chlorierten Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane, meist als PCDD/PCDF zusammengefasst, gehören insgesamt 135 Dibenzofuran- und 75 Dibenzodioxin-Kongenere, welche sich durch Anzahl und Stellung der Chloratome unterscheiden. Von diesen werden nach gegenwärtigem Kenntnisstand (nicht alle Substanzen sind geprüft) nur die 17 in 2,3,7,8-Position chlorierten Kongenere als toxikologisch relevant angesehen. Auf diese wird im Folgenden Bezug genommen: Als toxischste Substanz wurde TCDD identifiziert, für das die umfangreichsten Laboruntersuchungen vorliegen. Höher chlorierte Kongenere zeigten in Tierversuchen ein ähnliches Wirkungsspektrum, waren aber schwächer wirksam. Dem TCDD hinsichtlich der Toxizität am nächsten (ca. halb so wirksam) stehen das 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin und das 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran. Um die Toxizität von PCDD/F-Gemischen beurteilen zu können, wurden für die 2,3,7,8-Kongenere auf der Grundlage von in vitro- und Tierexperimenten Toxizitätsäquivalente (TEQ) im Vergleich zum TCDD (TEQ = 1) ermittelt. Sie zeigen in der Tendenz einen mit zunehmender Chlorierung abnehmenden Toxizitätsgrad (kleinster TEQ-Faktor: 0,001 für die Octachlor-Kongenere), können aber nur als grobe Richtwerte dienen. Umstritten ist das Konzept der TEQ-Faktoren vor allem wegen mangelnder Berücksichtigung kinetischer Aspekte bzw. der großen Unsicherheiten bei Schlussfolgerungen aus den stark speziesabhängigen tierexperimentellen Befunden. Unter Arbeitsplatzbedingungen sind substanzspezifische Wirkungen kaum abschätzbar, da niemals Einzelverbindungen, sondern immer Kongenerenspektren von PCDD/F - prozessabhängig in unterschiedlicher Zusammensetzung - emittiert werden. Zusätzlich liegen meist Mischexpositionen gegenüber den produzierten Stoffen (oft Chlorphenolen/-aromaten) vor. Allgemein wird den PCDD/F, insbesondere dem TCDD, aufgrund von Beobachtungen nach Industrieunfällen folgendes Intoxikationsbild zugeordnet: Als spezifisch (vor allem für PCDD-Exposition) gilt im Wesentlichen nur die Chlorakne, eine Erkrankung des Follikel- und Talgdrüsenapparates der Haut. Sie beginnt bei akuter Exposition (meist verzögert innerhalb von 1-2 d) mit diffusen Hautrötungen, -schwellungen, Juckreiz und Lichtempfindlichkeit der Haut. Mit dem Rückgang dieser Befunde (meist ca. 8-14 d) entwickelt sich dann die typische Akneform: vorherrschend Komedonen, daneben Talgdrüsenzysten, entzündliche Knötchen, Furunkel u.a.; bevorzugt lokalisiert an Wange, Stirn, Schläfe, Ohr, Nacken, Rücken, Genitalorganen. Unmittelbar nach der Exposition mögliche Augen- und Atemwegsreizungen gehören nicht zu diesem

Symptomenkomplex. Akute Intoxikationen/ die Hautmanifestationen werden meist von einem schweren allgemeinen Krankheitsgefühl begleitet (Kopfschmerz, Übelkeit, Schwäche, Müdigkeit, Schlafstörungen, Reizbarkeit, Leistungsabfall, Potenzstörung u.a.). Als Folgen akuter Exposition sind weiterhin periphere Nervenstörungen (Polyneuropathien mit Muskelschmerzen, Parästhesien; seltener sensible/motorische Ausfälle), Funktionsstörungen oder Schädigungen der Leber sowie Störungen im Fettstoffwechsel (Hyperlipidämie) beschrieben worden. Die Chlorakne kann evtl. lebenslang (zyklisch) persistieren. Spezifische Organschäden und schwere Allgemeinerscheinungen waren meist innerhalb von Monaten bis zu 2 Jahren reversibel (zu Dauerfolgen vgl. "Chronische Toxizität"). Todesfälle unmittelbar nach akuten Vergiftungen mit PCDD/F sind bisher nicht bekannt geworden.

#### Chronische Toxizität:

Für chronische PCDD/F-Vergiftungen werden grundsätzlich ähnliche, aber weniger ausgeprägte Befunde angegeben. Chlorakne (lokal oder systemisch bedingt) gilt allgemein als Leitsymptom, allerdings sind erhebliche Unterschiede in der individuellen Empfindlichkeit zu berücksichtigen. Andere Hautveränderungen (diffuse Hyperkeratose, Hyperpigmentierung, Hirsutismus, Elastosis, Porphyria cutanea tarda) sind nach PCDD/F-Einwirkung seltener beobachtet worden. Nach gegenwärtiger Kenntnis können durch PCDD reversible Störungen im Porphyrinstoffwechsel ausgelöst werden, ihr ätiologischer Anteil ist wegen stets vorhandener Mischexpositionen gegenüber weiteren Noxen aber nicht gesichert. Eine lebertoxische Wirkung hoher Dosen gilt für PCDD/F als erwiesen, die geringer Dosen ist z.Z. nicht beurteilbar. In Nachuntersuchungen an ehemals PCDD/F-exponierten Arbeitern wurden neben Chlorakne vor allem Störungen im peripheren Nervensystem (Reduktion der Muskeleigenreflexe, Empfindungsstörungen in den Extremitäten, Muskelschwäche u.a.) sowie auffallende Persönlichkeitsprofile mit vermehrter psychosomatischer Störbarkeit und emotionaler Labilität gesehen. Eine Langzeitmorbiditystudie ergab zudem Hinweise auf ein häufigeres Auftreten bestimmter Erkrankungen (Schilddrüsenerkrankungen, Appendizitis, Infektionen und parasitäre Erkrankungen im Verdauungstrakt, Infektionen im oberen Atemtrakt, Hauterkrankungen). Obwohl eine sichere kritische Morbiditygrenze nicht bekannt ist, wird aufgrund klinischer Erfahrungen davon ausgegangen, dass chronische Intoxikationen oder Dauerfolgen nach akuten Intoxikationen i.a. erst nach erheblichen Expositionen auftreten. Ein für die PCDD/F generell in Betracht zu ziehendes kanzerogenes Potential bleibt bei dieser Bewertung ausgeklammert.

**Aus den oben genannten Gründen arbeitet das Entwicklungsteam bei WISURA seit mehr als sechs Jahren sehr erfolgreich am Ersatz von chlorhaltigen Ölen.**

**Es gibt kein Umformverfahren oder Material, das aus Sicht von WISURA der Anwendung eines chlorhaltigen Öles bedarf.**

#### Literatur

[1] <http://www.hvbg.de/d/bia/gestis/stoffdb/index.html>

[2] BGI 722 Dioxine