

Substitutionsprüfung nach Gefahrstoffverordnung – einige Hinweise zur Durchführung

1. Die Substitutionsprüfung hat in der Gefahrstoffverordnung vom 23.12.2004 im Rahmen des Schutzstufenkonzepts eine noch wichtigere Bedeutung erhalten, sie ist eine der fundamentalen Schritte bei der Gefährdungsbeurteilung und ist deshalb schriftlich festzuhalten.
*Gemäß § 7 der GefStoffV hat der Arbeitgeber festzustellen, ob Tätigkeiten mit Gefahrstoffen durchgeführt werden. Ist dies der Fall, so muss er grundsätzlich die **Möglichkeit** einer Substitution prüfen und bevorzugt durchführen. Bei giftigen, sehr giftigen und kmr-Stoffen ist schriftlich zu begründen, warum auf eine Substitution verzichtet wird, es besteht eine **Substitutionsverpflichtung**.*
Die Suche nach Ersatzstoffen für Gefahrstoffe **muss** immer durchgeführt werden, und das Festhalten an der Verwendung gefährlicher Stoffe muss wohlüberlegt und begründbar sein.
2. Es geht nicht um eine Substitutionsprüfung von - in Relation - weniger gefährlichen Stoffen, sondern um eine zwingend erforderliche, verantwortungsbewusste Prüfung, wenn Stoffe und Zubereitungen mit hohem Gefährdungspotential für akute und chronische Gesundheitsschäden - **auch bei Verwendung geringer Mengen** - eingesetzt werden sollen. Hierzu zählen die mit den folgenden R-Sätzen gekennzeichneten Gefahrstoffe:

Sehr hohes Gefährdungspotential

R 45	Kann Krebs erzeugen
R 46	Kann vererbare Schäden verursachen
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
R 26	Sehr giftig beim Einatmen
R 27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
R 28	Sehr giftig beim Verschlucken
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase

Hohes Gefährdungspotential

R 48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R 48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R 48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
R 23	Giftig beim Einatmen
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut
R 25	Giftig beim Verschlucken
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
R 42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
R 68	Irreversibler Schaden möglich
R 35	Verursacht schwere Verätzungen
R 34	Verursacht Verätzungen
R 41	Gefahr ernster Augenschäden

3. Weitere Beispiele ausgewählter, in der Schule vorkommender Einzelstoffe zeigt die folgende Tabelle:

Gefahrstoff	gefährliche Eigenschaften	Ersatzstoff	gefährliche Eigenschaften
Benzidin	krebserzeugend	3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin	gesundheitsschädlich
Benzol	krebserzeugend	Toluol	gesundheitsschädlich
Benzylchlorid	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung, reizend	Benzylbromid	reizend
Blei(II)-chlorid	giftig, umweltgefährlich	Zinkchlorid	ätzend, umweltgefährlich
Brom	sehr giftige, ätzende, leichtflüchtige Flüssigkeit	N-Brom-Succinimid/ alkalische Kaliumpermanganat-Lsg.	reizend/umweltgefährlich
Chromschwefelsäure	giftig, krebserzeugend, sensibilisierend	Tenside oder Schwefelsäure/H ₂ O ₂	reizend/ätzend oder brandfördernd, ätzend
Diethylether	peroxidbildend	tert.-Butylmethylether	leichtentzündlich, reizend
Dimethylsulfat	krebserzeugend, sehr giftig	Dimethylcarbonat	gesundheitsschädlich
Methanol	giftig, leichtentzündlich	Ethanol	leichtentzündlich
Methyljodid	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung, sehr leicht flüchtig	Dimethylcarbonat	gesundheitsschädlich
n-Hexan	Gefahr ernster Gesundheitsschaden (Neurotoxin !)	n-Heptan	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich, umweltgefährlich
Perchlorsäure	explosionsgefährlich, brandfördernd	Trifluormethan-sulfonsäure	ätzend
Quecksilber(II)-oxid	sehr giftig	Silberoxid	brandfördernd, reizend
Schwefelwasserstoff	sehr giftiges Gas	Sulfidogen (Schwefel-Paraffin)	(ungiftiger Feststoff)
Xylol	gesundheitsschädlich, hautresorptiv	Neo-Clear (Merck)	gesundheitsschädlich

4. Im folgenden **lassen** sich Hinweise zur Ersatzstoffprüfung an Schulen finden:
www.chemietreff.de www.kmr-stoffe.de
5. Die schriftliche Dokumentation kann z. B. in einer Tabelle (s. a. Chemietreff/Gefahrstoffe/Downloads/Dokumentation der Ersatzstoffprüfung) vorgenommen werden; es sollte deutlich werden, dass der gefährlichere Stoff erfolgreich substituiert werden konnte. Auch ein Nicht-Ersatz kann das Resultat der Ersatzstoffprüfung sein, wenn die spezifische Reaktion mit keinem anderen Stoff möglich ist (s. u. Beispiel 2).
6. Die Ersatzstoffprüfung sollte - wie z. B. das Gefahrstoffverzeichnis - in regelmäßigem Abstand aktualisiert werden.

Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, muss neben dem Stoff stets auch sein Verwendungszweck betrachtet werden:

BEISPIELE

Beispiel 1 (für eine **positiv** durchgeführte Ersatzstoffprüfung)

Methanol kann in der Regel durch Ethanol bei allen üblichen Reaktionen, bei denen es auf die funktionelle Gruppe einfacher aliphatischer Alkohole ankommt, ersetzt werden.

Beispiel 2 (für einen **Verzicht auf den Ersatzstoff** und Begründung)

Umesterung von Rapsöl mit Methanol zu Rapsölmethylester (RME, Biodiesel): bei dieser Reaktion kann Methanol nicht ersetzt werden, da diese spezifische Umesterung zu RME nur mit Methanol funktioniert. Die Begründung lautet in diesem Fall: „Ersatzstoff technisch nicht möglich“.

Beispiel 3 (für eine **positiv** durchgeführte Ersatzstoffprüfung)

Bei der Nitrierung von Toluol entstehen in erster Linie ortho- und para-Nitrotoluol; beide sind giftig (T), aber o-Nitrotoluol ist zusätzlich krebserzeugend und erbgutverändernd (R 45-46-E22-62-51/53). Verwendet man Cumol zur Nitrierung, so entstehen o- und p-Nitrocumol. p-Nitrocumol ist nur reizend (Xi) mit R 36/37/38 (laut BG Chemie wurde für o-Nitrocumol keine Toxikologische Bewertung erarbeitet, da der Stoff in Deutschland keine technische Bedeutung hat).

Manfred F. Barnhusen, Bezirksregierung Düsseldorf
Dr. Michael Born, BAD GmbH

Stand: November 2006