Bibliografie	
Titel	Technische Regeln für Gefahrstoffe - Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können (TRGS 611)
Amtliche Abkürzung	TRGS 611
Normtyp	Technische Regel
Normgeber	Bund
Gliederungs-Nr.	keine FN

Abschnitt 5 TRGS 611 - Schutz- und Überwachungsmaßnahmen beim Einsatz wassergemischter Kühlschmierstoffe

5.1 Vermeidung von Hautkontakt

Bei Kühlschmierstoffen wird der Hautpassage der N-Nitrosamine eine wichtige Bedeutung beigemessen. Aus diesem Grunde ist der Hautkontakt mit dem wassergemischten Kühlschmierstoff auf das unvermeidliche Mindestmaß zu beschränken. In diesem Zusammenhang wird auf die Beachtung der TRGS 401 [20] verwiesen.

5.2 Nitratgehalt des Ansetzwassers

(1) Es ist sicherzustellen, dass das für die Bereitung von Kühlschmieremulsionen und -lösungen bzw. zum Nachfüllen benutzte Wasser einen Nitratgehalt von 50 mg/l (entsprechend dem Maximalwert für Nitrat in der Trinkwasser-Verordnung [21]) nicht überschreitet. Ein niedriger Nitratgehalt ist anzustreben. Der Nitratgehalt des Ansetz- bzw. Nachfüllwassers ist von Zeit zu Zeit zu überprüfen bzw. beim zuständigen Wasserwerk zu erfragen.

(2) Überschreitet der Nitratgehalt des Ansetzwassers 50 mg/l, muss ein Nitratgehalt des Ansetzwassers unter diesem Grenzwert durch Beimischung von demineralisiertem oder anderem nitratarmem Wasser erreicht werden.

5.3 Überwachung des Nitritgehalts

(1) Nitrit ist grundsätzlich wöchentlich im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff zu messen.

(2) Ist eine regelmäßige Kontrolle der Gebrauchtemulsion bzw. -lösung und eine entsprechende Dokumentation der Messwerte gewährleistet, kann bei fortgesetzt niedrigen Nitritwerten (dreimal in Folge unter 10 mg Nitrit/l) ein längeres Messintervall (maximal vier Wochen) für die Nitritmessung festgelegt werden. Bei Werten über 10 mg Nitrit/l ist zum wöchentlichen Messintervall zurückzukehren. Auf die in der BG-Regel 143 [22] gegebenen Empfehlungen für Untersuchungen zur Prüfung gebrauchter wassergemischter Kühlschmierstoffe wird hingewiesen.

(3) Bei Überschreitung eines Wertes von 20 mg Nitrit/l ist ein Wechsel oder Teilaustausch des wassergemischten Kühlschmierstoffs durchzuführen oder es ist in Absprache mit dem Kühlschmierstoff-Hersteller ein geeigneter Inhibitor (zur Hemmung der N-Nitrosamin-Bildung) zuzusetzen. Enthält der wassermischbare Kühlschmierstoff (d. h. das Kühlschmierstoff-Konzentrat) eine ausreichende Menge eines geeigneten Inhibitors, ist dies der Zugabe eines geeigneten Inhibitors zur Gebrauchtemulsion oder -lösung gleichwertig.

(4) Das Kühlschmierstoffsystem ist bei vollständigem Emulsions- bzw. Lösungswechsel je nach dem Grad der Verschmutzung und des mikrobiellen Befalls effektiv zu reinigen. In diesem Zusammenhang wird auf die in der BG-Regel 143 beschriebenen Reinigungsmaßnahmen hingewiesen.

5.4 N-Nitrosamin-Gehalt im wassergemischten Kühlschmierstoff und in der Luft in Arbeitsbereichen

(1) Soweit der in Nummer 5.3 genannte Austausch, Teilaustausch oder der Zusatz eines Inhibitors nicht erfolgt bzw. der

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

wassermischbare Kühlschmierstoff (d. h. das Kühlschmierstoff-Konzentrat) nicht eine ausreichende Menge eines geeigneten Inhibitors enthält, ist der N-Nitroso-diethanolamin (NDELA)-Gehalt im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff und die NDELA-Konzentration in der Luft in Arbeitsbereichen zu bestimmen.

(2) Der Gehalt an N-Nitroso-diethanolamin (NDELA) im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff darf die besondere Konzentrationsgrenze in Zubereitungen für "Krebserzeugend, Kategorie 1 oder 2" gemäß Nummer 4 der TRGS 905 von 0,0005 % (5 mg/kg) [15] nicht übersteigen. Bei Beachtung von Nummer 3 Abs. 4 und Nummer 4 gilt der NDELA-Gehalt als eingehalten, wenn der gebrauchte wassergemischte Kühlschmierstoff nicht mehr als 20 mg/l an Nitrit enthält bzw. die Voraussetzungen gemäß Nummer 5.3 Abs. 3 erfüllt sind.

(3) Der Gehalt an N-Nitroso-morpholin (NMOR) im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff darf die besondere Konzentrationsgrenze in Zubereitungen für "Krebserzeugend, Kategorie 1 oder 2" gemäß Nummer 4 der TRGS 905 von 0,0001 % (1 mg/ kg) [15] nicht übersteigen. Bei Beachtung von Nummer 3 Abs. 4 und Nummer 4 gilt der NMOR-Gehalt als eingehalten, wenn der gebrauchte wassergemischte Kühlschmierstoff nicht mehr als 20 mg/1 an Nitrit enthält bzw. die Voraussetzungen gemäß Nummer 5.3 Abs. 3 erfüllt sind.

(4) Beim Einsatz wassergemischter Kühlschmierstoffe ist als Stand der Technik ein Wert von 0,2 [Mü]g/m3 für die Konzentration krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 (wie NDELA und NMOR) in der Luft in Arbeitsbereichen anzusehen (siehe TRGS 552 Nummer 4.3). Dieser Stand der Technik gilt als eingehalten, wenn der gebrauchte wassergemischte Kühlschmierstoff nicht mehr als 20 mg/l an Nitrit enthält bzw. die Voraussetzungen gemäß Nummer 5.3 Abs. 3 erfüllt sind.

5.5 Erweiterter Untersuchungsumfang für den Sonderfall sekundäraminhaltiger Kühlschmierstoffe gemäß Nummer 4.4

(1) Bei wassergemischten Kühlschmierstoffen, die gemäß Nummer 4.4 mehr als 0,2 % sekundäre Amine gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 9 enthalten und die damit nicht die Anforderungen gemäß Nummer 4.2 erfüllen, sind regelmäßige N-Nitrosamin-Untersuchungen im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff und in der Luft in Arbeitsbereichen durchzuführen. Es ist dasjenige N-Nitrosamin zu messen, das durch Nitrosierung des eingesetzten sekundären Amins gebildet werden kann (z. B. N-Nitroso-diethanolamin im Falle der Anwesenheit von Diethanolamin oder Diethanolamin-Derivaten [23], N-Nitroso-morpholin im Falle der Anwesenheit von Morpholin oder Morpholin-Derivaten wie Bismorpholinomethan). Dabei ist bei flüchtigen N-Nitrosaminen (z. B. N-Nitroso-morpholin) der Schwerpunkt auf die Luftmessungen, bei nicht flüchtigen N-Nitrosaminen (z. B. N-Nitroso-diethanolamin) hingegen auf die Messungen im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff zu legen.

(2) Die besonderen Konzentrationsgrenzen für "Krebserzeugend, Kategorie 1 oder 2" in Zubereitungen gemäß Nummer 4 der TRGS 905 betragen für

-	N-Nitroso-diethanolamin	
	(NDELA)	0,0005 % (5 mg/kg),
-	N-Nitroso-morpholin	
	(NMOR)	0,0001 % (1 mg/kg).

(3) Für die N-Nitrosamin-Messungen im sekundär-aminhaltigen wassergemischten Kühlschmierstoff gilt zunächst (nach Neubefüllung des Kühlschmierstoffsystems) folgendes Untersuchungsintervall: mindestens alle zwei Wochen.

(4) Sollten die Ergebnisse von drei aufeinanderfolgenden N-Nitrosamin-Messurigen unterhalb der Hälfte der besonderen Konzentrationsgrenze in Zubereitungen für "Krebserzeugend, Kategorie 1 oder 2" gemäß Nummer 4 der TRGS 905 liegen und die N-Nitrosamin-Konzentration im wassergemischten Kühlschmierstoff keinen weiteren deutlichen Anstieg zeigen, kann das Untersuchungsintervall auf zwei Monate ausgedehnt werden.

(5) In der Luft in Arbeitsbereichen ist im Falle nicht flüchtiger N-Nitrosamine (z. B. N-Nitroso-diethanolamin) sechs Wochen nach Neubefüllung des Kühlschmierstoffsystems eine N-Nitrosamin-Messung durchzuführen.

(6) Für flüchtige N-Nitrosamine (z. B. N-Nitrosomorpholin) hat die Messung in der Luft in Arbeitsbereichen zunächst alle zwei Wochen nach Neubefüllung des Kühlschmierstoffsystems zu erfolgen.

(7) Weitere N-Nitrosamin-Messungen in der Luft in Arbeitsbereichen müssen durchgeführt werden, wenn die Einhaltung des Standes der Technik nicht dauerhaft gewährleistet ist oder ein deutlicher Anstieg der N-Nitrosamin-Werte im wassergemischten Kühlschmierstoff festgestellt wurde. Bei flüchtigen N-Nitrosaminen hat parallel zu jeder Bestimmung der N-Nitrosamin - Konzentration im wassergemischten Kühlschmierstoff eine N-Nitrosamin-Messung in der Luft in Arbeitsbereichen zu erfolgen.

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

(8) Hinsichtlich der Konzentration krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 (wie NDELA und NMOR) in der Luft in Arbeitsbereichen gilt der Stand der Technik als eingehalten, wenn ein Wert von 0,2 [Mü]g/m} für die Konzentration krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 nicht überschritten wird.

(9) Darüber hinaus sind die in Tabelle 2 der Anlage zur TRGS 611 aufgeführten regelmäßigen Untersuchungen (erweiterter Untersuchungsumfang) durchzuführen.

(10) Sollte es Hinweise auf eine N-Nitrosamin-Bildung geben (erheblicher mikrobieller Befall und/oder deutlicher Anstieg des Nitritgehalts und/oder beträchtlicher Abfall des pH-Wertes), sind unverzüglich N-Nitrosamin-Messungen im wassergemischten Kühlschmierstoff und in der Luft in Arbeitsbereichen durchzuführen.

(11) Sämtliche im Rahmen des Einsatzes eines solchen sekundäraminhaltigen wassergemischten Kühlschmierstoffs durchgeführten Messungen sind vom Arbeitgeber zu dokumentieren.

(12) Im Sicherheitsdatenblatt des Kühlschmierstoffs ist vom Hersteller folgender Hinweis aufzunehmen: "Dieser Kühlschmierstoff darf nur unter den Bedingungen der Nummern 4.4 und 5.5 der TRGS 611 eingesetzt werden. Vorliegende Erkenntnisse können beim Hersteller erfragt werden."

5.6 Vermeidung der Einschleppung oder Bildung von nitrosierenden Agenzien

(1) Das Eindringen von nitrosierenden Agenzien in den wassergemischten Kühlschmierstoff und die Bildung von nitrosierenden Agenzien im wassergemischten Kühlschmierstoff erhöhen das Risiko der Bildung von N-Nitrosaminen und sollen daher soweit wie möglich vermieden werden.

(2) Äußere Quellen von nitrosierenden Agenzien, z. B. Stickoxide (infolge des Betriebs von Verbrennungsmotoren, gas- oder dieselbetriebenen Gabelstaplern, Schweißgeräten u. ä. sowie Zigaretten- und anderer Tabakrauch) sind fernzuhalten.

(3) Die Einschleppung von nitrithaltigen Korrosionsschutzmitteln, Reinigungsmitteln, Härtesalzen u. ä. sowie von Nahrungs- und Genussmitteln und anderen derartigen organischen Stoffen in Kühlschmierstoffsysteme soll möglichst weitgehend unterbunden werden. Die Reinigungseinheiten (z. B. Spülbäder) sind regelmäßig auf etwaigen Restnitritgehalt zu prüfen.

(4) Komponenten, die wassergemischten Kühlschmierstoffen während des Einsatzes zugesetzt werden, dürfen ebenfalls keine nitrosierenden Agenzien enthalten.

(5) In bestimmten Fällen kann die mikrobielle Reduktion von Nitrat zu Nitrit eine erhebliche Rolle spielen. Sie sollte nach Möglichkeit vermieden werden, z. B. durch Einsatz mikrobiell möglichst resistenter Kühlschmierstoffe, durch eine regelmäßige Kontrolle und Pflege der Gebrauchtemulsionen bzw. -lösungen und durch entsprechend konzipierte Umlaufsysteme für Emulsionen und Lösungen.

(6) Einbrüche von Fremdölen in Kühlschmierstoffsysteme sind ebenfalls soweit wie möglich zu vermeiden. Eingedrungene Fremdöle sollten durch geeignete Maßnahmen (z. B. Abskimmen, Absaugen oder Zentrifugieren) entfernt werden.

5.7 Unterbindung der Einschleppung von sekundären Aminen

Die Einschleppung von Fremdstoffen und Verunreinigungen, die sekundäre Amine gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 9 enthalten oder in erheblicher Menge freisetzen (z.B. bestimmte Korrosionsschutzmittel und Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren, Systemreiniger oder andere Reinigungsmittel sowie Hydraulikflüssigkeiten oder Schmierstoffe, die mit sekundären Aminen neutralisierte Phosphorsäureester enthalten), ist zu unterbinden. Dies gilt auch für Komponenten, die wassergemischten Kühlschmierstoffen während des Einsatzes zugesetzt werden.

5.8 Temperatur im Emulsions- bzw. Lösungssystem

Erhöhte Temperaturen begünstigen die Bildung von N-Nitrosaminen und sollten daher vermieden werden. Die Temperatur in Emulsions- und Lösungssystemen sollte bestimmte anwendungstechnisch bedingte Grenzwerte nicht übersteigen, z. B. 40 Grad Celsius bei vielen Zerspanungsoperationen und 60 Grad Celsius beim Warmwalzen von Aluminium.

5.9 pH-Wert

(1) Der pH-Wert des gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoffs ist wöchentlich zu kontrollieren, bei der Bearbeitung von Glas und Keramik (wegen des Übertritts alkalischer anorganischer Substanzen und der daraus resultierenden höheren pH-Werte) monatlich.

(2) Niedrige pH-Werte begünstigen die Bildung von N-Nitrosaminen. Ein erheblicher Abfall des pH-Wertes (d. h. ein andauernder

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Abfall von mehr als 0,5 pH-Punkten gegenüber dem pH-Wert der entsprechenden frisch angesetzten Emulsion oder Lösung) ist daher zu vermeiden.

(3) Bezüglich geeigneter Gegenmaßnahmen sollte in der Regel der Kühlschmierstoff-Hersteller konsultiert werden. Mögliche Maßnahmen zur Anhebung des pH-Wertes sind beispielsweise die Zugabe eines geeigneten alkalischen Biozids (im Falle erheblichen mikrobiellen Befalls), die Zugabe einer geeigneten organischen Base oder die Nachfüllung einer höher-konzentrierten Frischemulsion oder -lösung im Rahmen eines Teilaustauschs.

5.10 Stichprobenregelung für Einzelmaschinen

(1) Im Falle des Einsatzes einer größeren Zahl von Einzelmaschinen gelten die in Nummer 5.3, 5.4, 5.8 und 5.9 festgelegten Messverpflichtungen auch dann als erfüllt, wenn in sachgemäßer Weise Stichproben gebrauchter wassergemischter Kühlschmierstoffe aus jeweils einer oder einigen Einzelmaschinen gezogen und entsprechend untersucht werden. Bei diesem Vorgehen ist darauf zu achten, dass das Stichprobensystem jeweils auf Gruppen von Einzelmaschinen angewandt wird, in denen der gleiche Kühlschmierstoff eingesetzt wird und die unter etwa gleichen oder zumindest ähnlichen Bearbeitungs- und Einsatzbedingungen laufen.

(2) Es ist sicherzustellen, dass die unter den jeweils schwierigsten Bedingungen arbeitenden Einzelmaschinen bzw. die den relativ schwierigsten Bedingungen unterworfenen wassergemischten Kühlschmierstoffe bei der Stichprobenauswahl angemessen vertreten sind. Von Zeit zu Zeit ist zu überprüfen, ob das Stichprobensystem nach wie vor die obengenannten Anforderungen erfüllt.

(3) Eine Stichprobenregelung kann beispielsweise festgelegt werden, indem zunächst in einer Gefährdungsermittlung alle für die mögliche Bildung von N-Nitrosaminen relevanten Parameter, neben den bereits in Nummer 2, Nummer 4 und in Nummer 5.2, 5.3, 5.6, 5.7, 5.8 und 5.9 genannten z. B. Ausmaß und Art der eingeschleppten Stoffe (z. B. Fremdöle) und der gebildeten Reaktionsprodukte, Betriebszeiten der Anlage, Lebensdauer des Kühlschmierstoffs, Anwesenheit von Katalysatoren, untersucht werden.

(4) Anschließend werden dann drei Monate lang regelmäßig der Nitritgehalt und der pH-Wert wöchentlich gemessen. Danach wird entschieden, ob die Messergebnisse ausgewählter Anlagen auf andere Arbeitsplätze übertragen werden können.

(5) Wird nur eine von mehreren Anlagen überwacht, ist diejenige mit den ungünstigsten Messergebnissen (d. h. höchster Nitritwert bzw. niedrigster pH-Wert) auszuwählen. In der Gefährdungsermittlung ist sicherzustellen, dass eine ausreichende Korrelation zwischen der gemessenen und den weiteren Anlagen besteht. Messzeitpunkt und Messort sind so zu wählen, dass das höhere Risiko festgestellt wird (abgesehen von den obengenannten Messergebnissen für Nitrit und den pH-Wert z. B. die Anlage mit der höheren Temperatur oder der längeren Einsatzzeit des Kühlschmierstoffs).

(6) Andere angemessene Verfahren zur Einrichtung einer Stichprobenregelung sind zulässig, wenn mit diesen Verfahren die Einbeziehung der Anlagen mit der jeweils höchsten Risikostufe hinsichtlich der möglichen Bildung von N-Nitrosaminen ebenfalls gewährleistet ist.

5.11 Untersuchungsmethoden

Methoden für die obengenannten Untersuchungen sind in der Anlage zu dieser TRGS aufgeführt.

Literatur

[1] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 552 "N-Nitrosamine"

[2] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 23.12.2004

[3] D. Breuer, R. van Gelder, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 61, S. 49-55 (2001)

[4] M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)

[5] R. Preussmann (Herausgeber): Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)

[6] M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)

[7] R. N. Loeppky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D.C. (1994)

[8] E. O. Bennett, D. L. Bennett, Tribology International, 17, S. 341-346 (1984)

[9] R. O. Sköld, L. C. Svensson, B. C. Challis, Tagungsband des 8. Internationalen Kolloquiums Tribologie, Technische Akademie

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Esslingen, S. 18.6-1 - 18.6-12, Ostfildern (1992)

[10] Nitrosamine, Tagungsbericht (Tb 57), Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Dortmund (1992)

[11] H. Blome, D. Breuer, W. Pfeiffer, D. Wolf, Staub/Reinhaltung der Luft, S. 3-6 (1990)

[12] S. Fadlallah, S. F. Cooper, M. Fournier, D. Drolet, G. Perrault, J. Chromat. Science, 28, S. 517-523 (1990)

[13] BIA-Report 6/95 "Kühlschmierstoffe", S. 51, St. Augustin (1995)

[14] Richtlinie 67/548/EWG vom 27.6.1967 über die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe, ABl. EG L 196 S.1 vom 16.8.1967, einschließlich der Anpassungsrichtlinien

[15] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 905 "Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe"

[16] J. Hübner, Tagungsband des 9. Internationalen Kolloquiums Tribologie, Technische Akademie Esslingen, 5.4.8-1 - 4.8-18, Ostfildern (1994)

[17] M. Blankart, N-Nitrosoverbindungen in kosmetischen Mitteln, Dissertation, Kaiserslautern (1989)

[18] G. Eisenbrand, Vermeidung der Nitrosaminbildung in kosmetischen Mitteln, Untersuchung für IKW/TEGEWA, Kaiserslautern (1994)

[19] H. Sommer, Entstehung und Vorkommen von N-Nitrosodialkanolaminen in kosmetischen Mitteln sowie Präventionsmaßnahmen, Dissertation, Kaiserslautern (1988)

[20] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 401: "Gefährdung durch Hautkontakt - Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen"

[21] Trinkwasserverordnung vom 21.5.2001, BGBl. I S. 959, zuletzt geändert am 25.11.2003, BGBl. I S. 2304

[22] BG-Regel (BGR) 143, "Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen", Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, St. Augustin (2006)

[23] H. Hobelsberger, W. Illi, A. Kiechle, H. Kreilinger, I. Sadorf, W. Angerer, C. Eckert, R. Freitag, M. Rocker, D. Breuer, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 60, S. 159-166 (2000)

[24] D. Breuer, C. Lützenkirchen, M. Böckler, T. Rabente, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft , 64, 5.473-479 (2004)

[25] BIA-Report 7/96, "Kühlschmierstoffe", S. 80-83, St. Augustin (1996)

[26] CD-ROM "Sicherer Umgang mit Kühlschmierstoffen", Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, St. Augustin (2007)

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH