

**Substitution von PBT* - Stoffen
in Produkten und Prozessen**

* **p**ersistent, **b**ioakkumulierbar, **t**oxisch

Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe

*für die Hersteller und gewerblichen
Anwender gewässerrelevanter Chemischer Produkte*

TEIL VIER

4. Produktspezifische Strategie Kühlschmierstoffe

Februar 2003

Impressum

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in den Beiträgen geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
Bismarckplatz 1
14191 Berlin
Telefon: +49 (0)30 8903-0
Telefax: +49 (0)30 8903-2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
Fachgebiet: II 3.2
FKZ 201 28 213

Autoren: Böhm, Eberhard; Hillenbrand, Thomas

Redaktionelle Bearbeitung: Reihlen, Antonia; Weiß, Matthias



ÖKOPOL – Institut für Ökologie und Politik GmbH
Nernstweg 32 – 34
D – 22765 Hamburg
<http://www.oekopol.de>



Fraunhofer Institut
Systemtechnik und
Innovationsforschung

Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI)
Breslauer Straße 48
76139 Karlsruhe
<http://www.isi.fhg.de/>

Dieses Vorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes im Rahmen des Umweltforschungsplanes – Förderkennzeichen 201 28 213 erstellt und mit Bundesmitteln finanziert.

Inhaltsverzeichnis

4.	Produktspezifische Strategie – Kühlschmierstoffe	4
4.1	K Kühlschmierstoff-Typen und Struktur der Wertschöpfungskette	4
4.2	Vorrangige, gewässerrelevante Stoffe	6
4.3	Gewässerrelevante Freisetzungspotenziale	7
4.4	Akteure und Kommunikation auf der Wertschöpfungskette	9
4.5	Stoffeigenschaften	11
4.6	Kooperative Strategie für die Wertschöpfungskette	13
	Anhang 1 – Stoffvergleich für Hochdruckzusätze	15
	Anhang 2 – Literatur	17

4. Produktspezifische Strategie - Kühlschmierstoffe

Die Substitution von gewässergefährdenden Komponenten in Kühlschmierstoffen erfordert einige besondere Bewertungsschritte. Das folgende Kapitel enthält:

- Hinweise zur Identifikation potenziell gewässergefährdender Eigenschaften und Verwendungsformen von Kühlschmierstoffen
- Kriterien und Maßstäbe für die vergleichende, qualitative Risikobewertung
- Beispiele für den Vergleich von Stoffeigenschaften und Anwendungsszenarien.

Anhand dieser Hinweise können Stoffe, Verarbeitungsprozesse und Anwendungen eingegrenzt werden, in denen vorrangige Umweltrisiken auftreten können und die daher besonderer Beachtung bedürfen. Eine quantitative Risikobewertung ist auf der Basis dieses Leitfadens nicht möglich. Für quantitative Expositionsabschätzungen kann das Emissionsszenario-Dokument für die Metallbearbeitung (IC 8: ESD IC8 02) im Kapitel 7 des überarbeiteten EU Technical Guidance Document (TGD 02) zur Risikobewertung chemischer Stoffe herangezogen werden (<http://ecb.jrc.it>).

4.1 Kühlschmierstoff-Typen und Struktur der Wertschöpfungskette

Kühlschmierstoffe erfüllen drei Funktionen bei der spanenden oder umformenden Bearbeitung von Metallen: Kühlen, Schmieren sowie Abtransport der Späne und ggf. der chemischen Umsetzungsprodukte. Je nach den technischen Anforderungen sind Kühlschmierstoffe mehr oder minder komplex zusammengesetzt: Einfache Grundözübereitungen mit sechs Komponenten bis hin zu komplexen, emulgierbaren Produkten mit 20 und mehr Komponenten. Grob lassen sich vier Typen von Kühlschmierstoffen, die durch ihre jeweilige Zusammensetzung charakterisiert sind, unterscheiden:

Typ	Komponenten	Gehalte in %
Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe 100% Anwendungskonzentration	Mineralöle (Grundöl)	85 bis 90
	Synthetische/natürliche Esteröle	5 bis 8
	Hochdruckzusätze (org. Schwefelverbindungen, org. Phosphorverbindungen, chlorierte Paraffine)	5 bis 15 (teilweise höher)
	Anionische Tenside, Antioxidantien, Önebelverhinderer	< 4
Klassische, emulgierbare Kühlschmierstoffe (Mineralölgehalt > 40 %) 4 – 10% Anwendungskonzentration	Mineralöle (Grundöl)	ca. 60
	Emulgatoren	10 – 20
	Korrosionsinhibitoren	ca. 5
	Friction modifier ¹	0 – 6
	Lösungsvermittler	ca. 5
	Hochdruckzusätze	0 – 10
	Biozide	ca. 5
	Neutralisationsmittel	0 – 3
Wasser	1 – 2	

¹ Friction modifier: reibungsmindernde Komponente

Typ	Komponenten	Gehalte in %
Emulgierbare Kühlschmierstoffe mit niedrigem Grundölgehalt (Mineralölgehalt < 40 %) 3 - 10% Anwendungskonzentration	Mineralöl oder synthetische Ester (Grundöl)	etwa 30
	Emulgatoren (nichtionisch)	10 – 15
	Friction modifier	5 – 10
	Korrosionsinhibitoren, bakteriostatisch	20 – 25
	Lösungsvermittler	etwa 5
	Andere Emulgatoren und Korrosionsinhibitoren	5 – 25
	Hochdruckzusätze	0 – 10
	Biozide	2 – 5
	Wasser	0 – 10
Wasserlösliche Kühlschmierstoffe (mineralölfrei) 3 - 5% Anwendungskonzentration	Schmierstoff und Korrosionsschutz (Aminborate)	20 – 40
	Neutralisationsmittel	15 - 25
	Friction modifier	5 – 10
	Lösungsvermittler	10 – 20
	Hochdruckzusätze	0 – 5
	Biozide	3 – 4
	Wasser	5 – 30

Abbildung 4.1: Typische Prozentgehalte der wichtigsten Inhaltsstoffe in Kühlschmierstoffen (ESD IC8 02, modifiziert)

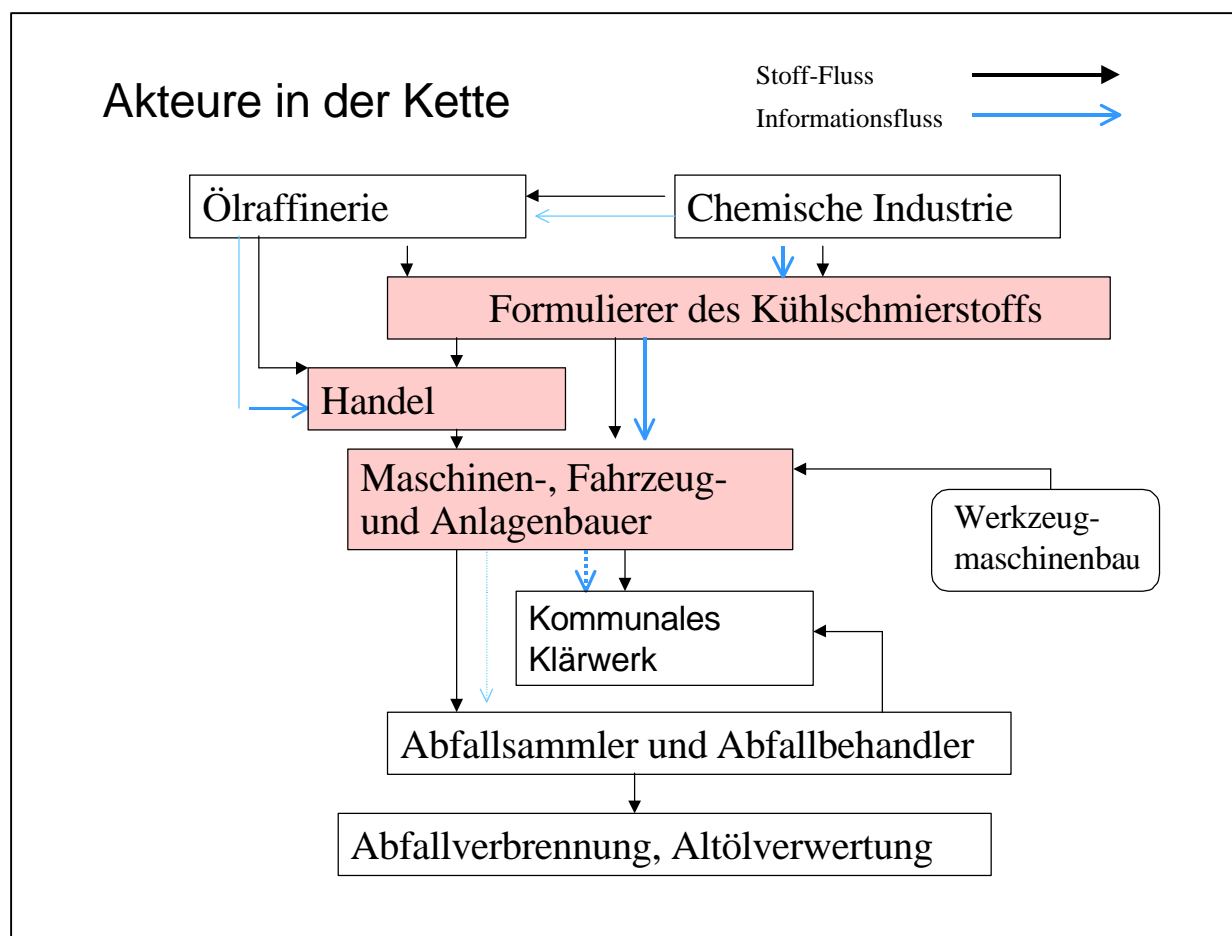


Abbildung 4.2: Akteure und Struktur der Kühlschmierstoffkette

Die wichtigsten Lebenszyklusschritte und die wesentlichen Akteure in der Wertschöpfungskette sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

4.2 Vorrangige, gewässerrelevante Stoffe

Unter den für den Gewässerschutz vorrangigen Stoffen befinden sich einige Substanzen, für die Kühlschmierstoffe (Nutzung der Zubereitung als Prozesshilfsstoff) eine relevante Emissionsquelle darstellen (vergleiche Abbildung 4.3).

Stoff	Funktion	Emissionsbeitrag Kühlschmierstoffe (Abwasserpfad)	Besorgnisgrund
Kurzkettige Chlorparaffine ¹ (SCCP)	Hochdruck-zusatz	80% ³	PBT Eigenschaften Nachweis in Gewässern im Bereich der toxischen Wirkschwelle Nachweis in Muttermilch
Mittelkettige Chlorparaffine (MCCP) ²			
Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat ¹ (NPEOs)	Emulgator	10%	PBT Eigenschaften, endokrine Wirksamkeit Nachweis in Gewässern im Bereich der toxischen Wirkschwelle
Octylphenol und Octylphenoethoxylate ¹	Emulgator	Entsprechend NPEO (Verunreinigung in NP/NPEO)	regelmäßiger Nachweis in Gewässern und endokrine Wirksamkeit
EDTA ²	Komplexbildner	Gering	schwer abbaubar, sehr hohe Konzentrationen in Oberflächengewässern Komplexierung von Schwermetallen im Abwasser in hohen Konzentrationen Remobilisierung von Schwermetallen in Gewässern
¹⁾ Prioritärer Stoff nach Europäischer Wasserrahmenrichtlinie und im Rahmen von OSPAR. ²⁾ Nach (Draft) EU Risk Assessment besteht ein Risiko für die aquatische Umwelt. ³⁾ In Deutschland weitgehend substituiert, daher ist der Emissionsbeitrag geringer.			

Abbildung 4.3: Besonders gewässerrelevante Komponenten in Kühlschmierstoffen

Kühlschmierstoffe werden in der Regel im Kreislauf gefahren, entweder in der Bearbeitungsmaschine selbst oder über eine Zentralanlage, die dann mehrere Maschinen versorgt. Insbesondere emulgierbare Kühlschmierstoffe sind jedoch empfindliche Systeme, die aufgrund der (nur begrenzt vermeidbaren) Einträge von Verunreinigungen durch mikrobielle Reaktionen schnell instabil werden und dann bei zu hohen Keimbelastungen ausgetauscht und entsorgt werden müssen. Unter Gesundheits- wie Umweltaspekten kommt der Vermeidung biologischer und chemischer Reaktionen in den Kühlschmierstoff-Kreisläufen eine besondere Bedeutung zu: Durch mikrobielle und chemische Reaktionen können krebserzeugende Stoffe (Nitrosamine) und andere gesundheitsschädliche Umsetzungsprodukte gebildet werden. Zudem sind Rohstoffverbrauch und Abfallmenge direkt von der Standzeit des Kühlschmierstoffes abhängig. Das bedeutet, Kühlschmierstoffe sollten mikrobiell stabil sein und zudem im Gebrauch gut gepflegt werden. Eine gute biologische Abbaubarkeit ist technisch unerwünscht. Insbesondere für Kühlschmierstoff-Emulsionen werden daher entweder mikrobiell stabile Komponenten und/oder Biozid-Zusätze benötigt. Die bioziden Wirkstoffe werden den Kühlschmierstoffen oft vor der Anwendung zugesetzt (Vorkonservierung), um eine häufige Zugabe von Bioziden in größeren Mengen zu den Emulsionen oder Lösungen während

der Anwendung (Nachkonservierung) zu vermeiden (wirksame Pflege und Kontrolle vorausgesetzt). Während biozidstabilisierte Emulsionen zumindest teilweise in biologischen Kläranlagen und nach entsprechender Verdünnung abbaubar sind, ist bei den biostabilen Kühlschmierstoffen nicht mit einem ausreichenden Abbau vor der Einleitung in Gewässer zu rechnen. Dieser Sachverhalt ist bei der Entsorgung verbrauchter Kühlschmierstoffe und bei der Behandlung entsprechend belasteter Abwässer (Ausschleppungen mit Werkstücken, Leckverluste mit Spänen) zu berücksichtigen.

4.3 Gewässerrelevante Freisetzungspotenziale

Der Fluss von Kühlschmierstoffen durch den Metallverarbeitungsprozess und mögliche Freisetzungspfade lassen sich anhand von Abbildung 4.4 und 4.5 nachvollziehen.

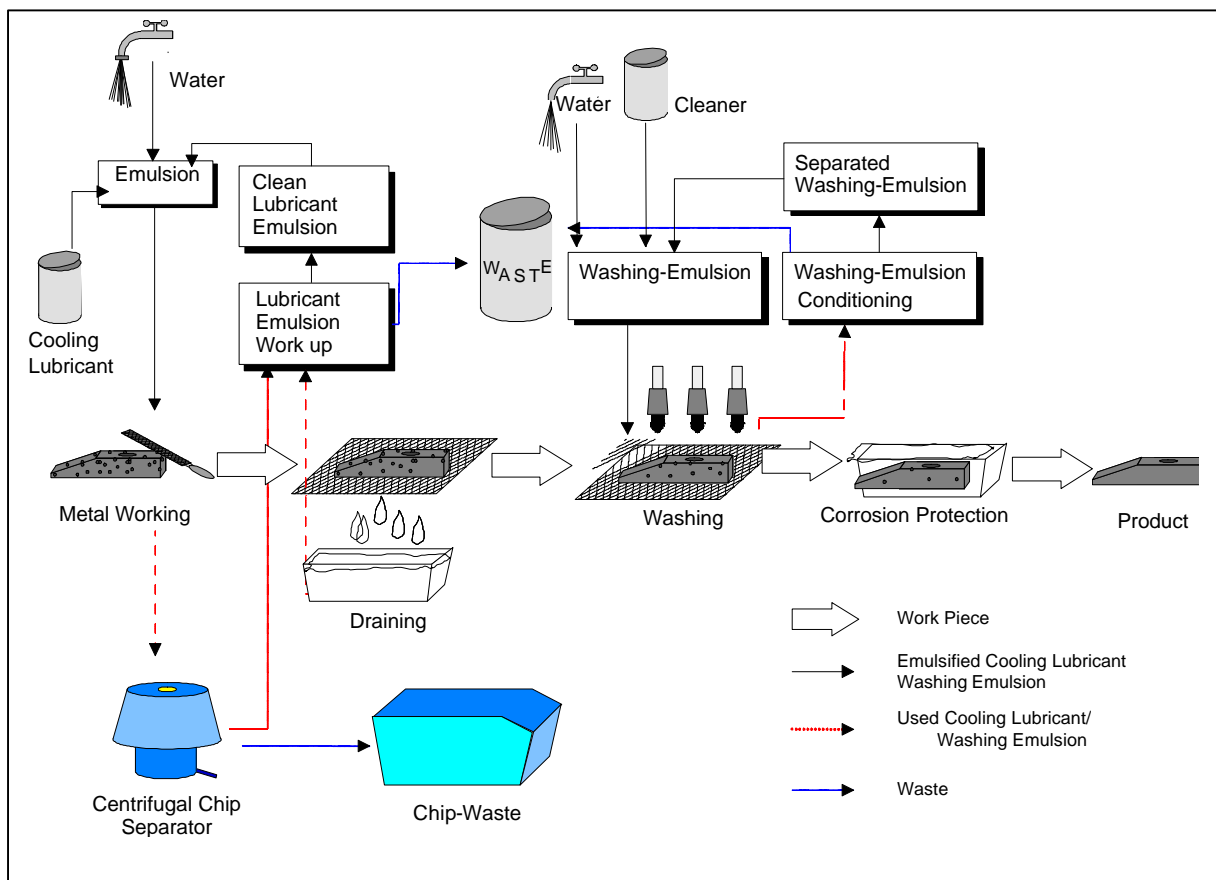


Abbildung 4.4: Stoff-Fluss eines emulgierbaren Kühlschmierstoffes (ESD IC 8 02)

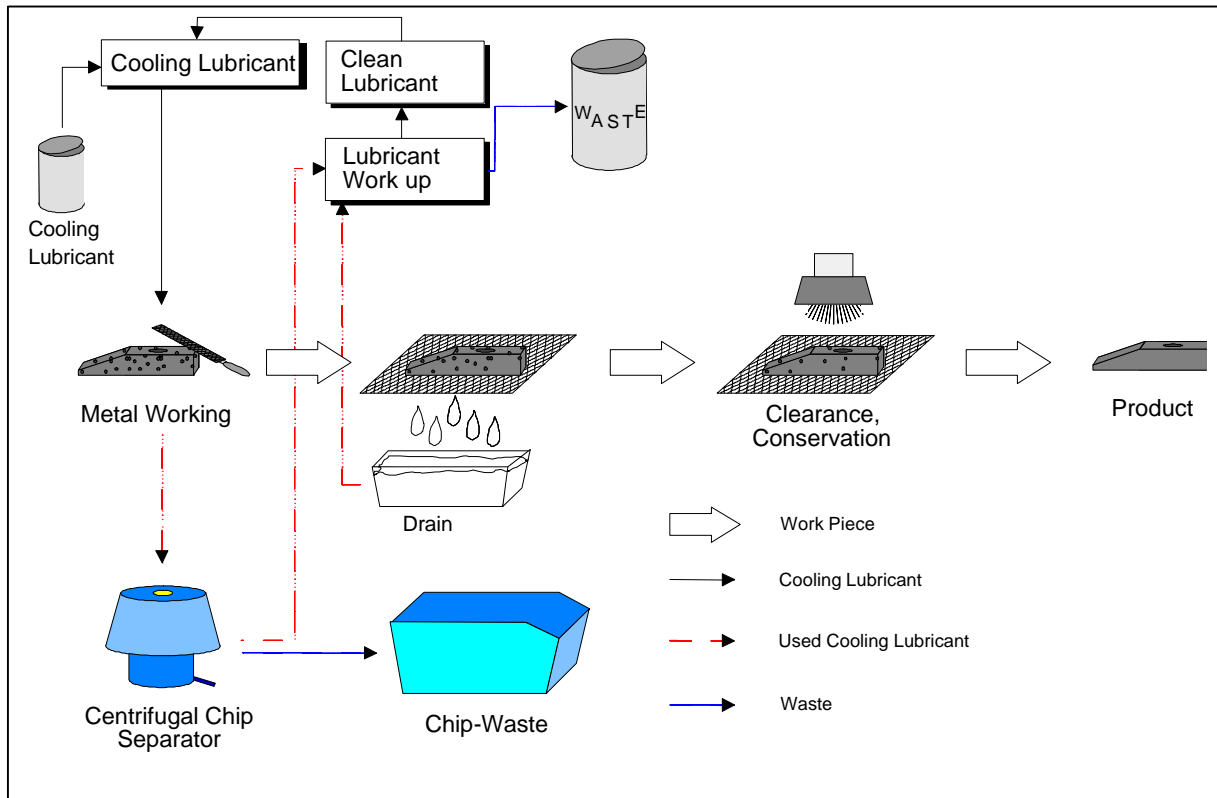


Abbildung 4.5: Stoff-Fluss eines nicht wassermischbaren Kühlschmierstoffes (ESD IC 8 02)

Die Komponenten von Kühlschmierstoffen können auf sieben Pfaden freigesetzt werden:

- (1) Verlust als Sprüh- und Verdampfungsnebel aus den laufenden Maschinen; Eintrag in die Kanalisation mit Abwässern aus der Hallenreinigung
- (2) Leckverluste aus Maschinen und Leitungen
- (3) Wäsche von Textilien (Arbeitskleidung, Putzlappen)
- (4) Verlust als Anhaftung an den ausgetragenen Spänen; Entsorgung der Tropfmengen über Kanalisation oder Abfall; diffuse Emissionen nicht auszuschließen
- (5) Verlust als Anhaftung an den Werkstücken; ggf. Entsorgung der Tropfmengen über Kanalisation oder als Abfall; Einschleppung in Bäder zur abschließenden wässrigen Reinigung der Werkstücke (vor der Oberflächenbehandlung)
- (6) Betriebliche Aufbereitung oder Abtrennung der Ölphase und Beseitigung der Wasserphasen (einschließlich nicht abgetrennter Komponenten) über die Kanalisation
- (7) Entsorgung verbrauchter Öle, Emulsionen oder Emulsionsschlämme als Abfall; externe Entwässerung und Entsorgung der Wasserphasen über die Kanalisation

Das gewässerrelevante Freisetzungspotenzial hängt im Wesentlichen vom Grad der Maschinenkapselung, den Ausschleppungen von Ölen an Werkstücken in nachgeschaltete wässrige Behandlungsbäder, den Umweltschutzmaßnahmen bei der Lagerung und Entsor-

gung der Späne, der Standzeit der Betriebsmittel sowie der Entsorgungstechnik für die verbrauchten Schmierstoffe ab. Die Verluste liegen überwiegend bei 50% bis 100% der Systemfüllmenge pro Jahr, wobei etwa 10% bis 20% der Jahreseinsatzmenge auf gewässerrelevanten Pfaden emittiert wird (RA MCCP 03). In großen, ölbefüllten Zentralanlagen können aber auch Standzeiten von mehreren Jahren erreicht werden.

Potenzielle Freisetzung	Einsatzbedingungen von Stoffen und Zubereitungen in Anlagen
E sehr hoch	Einsatz von Emulsionen in überwiegend nicht gekapselten Einzel-Maschinen ohne Absaugung; offene Lagerung der nicht entölten Späne und Entsorgung der Leckverluste über die Hofentwässerung; keine oder unzureichende mechanische Entölung (Trocknung) der bearbeiteten Werkstücke vor dem folgenden Reinigungsschritt; mechanisch-chemische Emulsionstrennung (betrieblich oder beim Entsorger) und Entsorgung der Wasserphasen über die Kanalisation
D hoch	Einsatz von Emulsionen in teilgekapselten Maschinen ohne Absaugung; Emulsionsversorgung über Zentralanlage mit hoher Standzeit der Emulsionen; Lagerung und Entölung der Späne nach Stand der Technik; mechanisch-chemische Emulsionstrennung (betrieblich oder beim Entsorger) und Entsorgung der Wasserphasen über die Kanalisation
C mittel	Einsatz von nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen in nicht oder nur teilweise gekapselten Anlagen mit Ölnebel erfassung; nur Teilentölung der Werkstücke; offene Lagerung der nicht entölten Späne und Entsorgung der Leckverluste über die Hofentwässerung
B gering	Einsatz von Emulsionen in gekapselten Anlagen; Emulsionsversorgung über Zentralanlage mit hoher Standzeit der Emulsionen; Lagerung und Entölung der Späne nach Stand der Technik; chemisch-physikalische und thermische Emulsionstrennung (betrieblich oder beim Entsorger); Entsorgung der Konzentrate durch Verbrennen
A sehr gering	Einsatz von nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen in modernen, gekapselten Anlagen; weitgehende mechanische Entölung der bearbeiteten Werkstücke vor dem nächsten Reinigungsschritt; Entsorgung der verbrauchten Kühlschmierstoffe durch Verbrennung; Spänelagerung und -entölung nach Stand der Technik

Abbildung 4.6: Bewertungsschema zu Verarbeitungs- und Anwendungsbedingungen von Kühlschmierstoffen

4.4 Akteure und Kommunikation auf der Wertschöpfungskette

Die möglichen Umwelt- und Gesundheitsrisiken aus der Anwendung von Kühlschmierstoffen hängen nicht nur von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten und den betrieblichen Anwendungsbedingungen ab, sondern insbesondere auch von den Entsorgungsbedingungen. Um insgesamt zu einer Risikobeurteilung und dem erforderlichen Risikomanagement zu kommen, ist es erforderlich, die an verschiedenen Orten der Wertschöpfungskette vorhandene Information zusammenzuführen.

Akteure	Erzeugte Produkte oder Dienstleistungen	Stoffinformati- on	Art der verfügbaren Informati- on
Stoffhersteller	Chemisch-synthetische Stoffe Mineralölschnitte		Stoffeigenschaften
Formulierer	Kühlschmierstoffe (nichtwasser- mischbare oder emulgierbare Konzentrate)		Rezeptur, Eigenschaften der Kom- ponenten und evtl. Testergebnisse über die (öko-)toxikologischen Eigenschaften der Zubereitung
Handel	Distribution der Produkte und Beratung von Kleinanwendern		Art und Prozentanteil gefährlicher Stoffe in der Zubereitung, sonstige Angaben im Sicherheitsdatenblatt
Hersteller von Werkzeugma- schinen	Entwicklung und Bau von Werk- zeugmaschinen, die bestimmte Hilfsmittel zum Kühlen, Schmie- ren und zum Spänetransport benötigen		
Metallverarbeiter	Fertige Metallteile zur direkten Endanwendung oder zum Einbau in komplexe Erzeugnisse		Art der Verarbeitungsmaschinen, Verarbeitungsbedingungen, Art und Zustand der Umweltschutzan- lagen; Arbeitnehmerschutz
Entsorger	Sammlung und Behandlung ver- brauchter Kühlschmierstoffe		Art der Entsorgungstechnik
Akteure	Erzeugte Produkte oder Dienstleistungen	Anwendungs- information	Art der verfügbaren Informati- on

Abbildung 4.7: Verfügbare Informationen auf den Ebenen der Veredelungskette

Die Hersteller der Einzelstoffe kennen die im Labor ermittelten Eigenschaften ihrer Produkte und informieren ihre Kunden durch Sicherheitsdatenblätter, technische Merkblätter und andere produktbezogene Informationen.

Die Erzeuger von Kühlschmierstoffen kombinieren verschiedene Einzelkomponenten zu einem Sortiment von Standard-Zubereitungen für die Metallbearbeitung. Die komplexen Rezepturen stellen meist schützenswertes Know-how dar. Gleichzeitig unterliegen sowohl die Formulierer als auch die Metallverarbeiter den Ermittlungspflichten des §16 der Gefahrstoffverordnung im Hinblick auf mögliche Risiken am Arbeitsplatz aus dem Umgang mit Kühlschmierstoffen. Das heißt, die Anwender brauchen ausreichende Informationen über die gesundheitsgefährlichen Stoffe in der Zubereitung. Zudem müssen die Metallverarbeiter die Vorgaben des Anhangs 40 zur Abwasserverordnung einhalten, insbesondere die Grenzwerte für AOX und verschiedene Metalle, die nach dem Bearbeitungsvorgang möglicherweise in komplexierter Form vorliegen. Dort wo ein Zwischenhandel existiert, sollte der Handel sicherstellen, dass die Metallverarbeiter alle erforderlichen Informationen für den Arbeitnehmer- und Umweltschutz erhalten. Das betrifft insbesondere auch Produktkomponenten mit umweltgefährlichen Eigenschaften, selbst wenn die Zubereitung als Ganzes nicht als umweltgefährlich einzustufen ist.

Die Ermittlungspflichten des §16 der Gefahrstoffverordnung beziehen sich auch auf Substanzen, die sich erst während des Gebrauches bilden. Aufgrund der prinzipiellen Schwierigkeiten komplexe Gemische toxikologisch zu bewerten, sind die Stabilität der Formulierung und die Begrenzung der Anzahl verschiedener Komponenten eine wichtige Qualitätsanforderung.

Letztlich benötigt der Abfallentsorger ausreichende Informationen, um die richtige Entsorgungstechnik einzusetzen.

4.5 Stoffeigenschaften

Im Anhang werden exemplarisch typische Hochdruckzusätze einander gegenüber gestellt und nach Umwelteigenschaften verglichen. Die Charakterisierung erfolgt nach den Klassifizierungskriterien der Gefahrstoffverordnung. Blau markierte Eigenschaften sind auf der Basis verfügbarer Information als „nicht klassifizierungsbedürftig“ bewertet. Rot markierte Eigenschaften führen zur Klassifizierung. Alle anderen Markierungen kennzeichnen eine unzureichende Datenlage. Die für diesen Vergleich verwendeten Datenquellen sind bei der Abbildung jeweils angegeben. Es ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der großen Vielfalt der chemischen Verbindungen, die als Additive in Kühlschmierstoffen Verwendung finden, die Bewertung aufgrund des Datenblatts eines Herstellers nicht für die gesamte Gruppe der jeweils hier zuzuordnenden Verbindungen / Produkte gelten muss (sei es aufgrund abweichender Eigenschaften, sei es wegen der unterschiedlichen Verfügbarkeit von Testdaten). Der Anwender sollte daher im konkreten Bewertungsfall nicht die Bewertungen des Anhanges einfach übernehmen, sondern von seinem Lieferanten die hierfür erforderlichen Informationen einholen.

Ein systematischer Vergleich von Produkten kann auch anhand der VKIS-VSI-IGM Stoffliste erfolgen, auf der Substanzen gelistet sind, die besonderer Beachtung bedürfen oder ganz vermieden werden sollen. Gegenwärtig enthält diese Liste überwiegend Stoffe, die nach gesundheitlichen oder technischen Gesichtspunkten, nicht aber unter Umweltaspekten ausgewählt wurden. Die Liste kann in ihrer jeweilig aktuellen Form aus dem Internet heruntergeladen werden². In Tabelle 4.9 ist die VKIS-VSI-IGM Stoffliste für Kühlschmierstoffe aufgelistet.

² Verfügbar unter folgenden Adressen: <http://www.vkis.org/> oder www.smbg.de oder www.igmetall.de

Liste 3.1 Verbotene Stoffe	Liste 3.2 Stoffe mit Grenzwerten/ Konzentrationsgrenzen	Liste 3.3 Zu deklarierende Stoffe (arbeitsmedizinisch oder ökologisch rele- vant)	Liste 3.4 Zu deklarierende Stoffe (aus prozesstechni- schen Gründen)
Amine, sekundäre Amide, die sekundäre Amine abspalten Bariumsalze (Ausnahme Bariumsulfat) Benzo-(a)-pyren (BaP) (Leitsubstanz für PAK) Diethanolamin (2,2'- Iminodiethanol) Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP) EDTA und Salze Morpholin und – freisetzungsfördernde Verbindungen NTA und Salze Nitrit und –freisetzungsfördernde Verbindungen Polychlorierte Biphenyle Polychlorierte Terphenyle	2-Aminoethanol 1,2-Benzisothiazol-3(2H)- on Butylglykol Butyldiglykol Chlorparaffine 5-Chlor-2-methyl-2,3- dihydroisothiazol-3-on und 2-Methyl-2,3- dihydroisothiazol-3-on Diethylenglykol Glutardialdehyd Hexylenglykol Kupfer und –verbindungen Natriumpyrithion 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on Phenylglykol Polyethylenglykole Triethanolamin 1,3,5-Tris-(2- hydroxyethyl)-hexahydro- 1,3,5-triazin (HHT)	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) Amine, primäre und tertiäre, freie und verkappte, kennzeichnungspflichtige 3-Iod-2-propinyl-n- butylcarbammat 2-Methyl-2,3- dihydroisothiazol-3-on N-Formale (Formaldehyd- Depots) Nonylphenoethoxylate, Octylphenoethoxylate O-Formale (Formaldehyd- Depots) Phenole 1-Phenoxy-2-propanol Schwermetalle und – verbindungen (außer Cu, Ba) Tierische Rohstoffe	Amine, primäre und tertiäre, freie und verkappte, nicht kennzeichnungsflichtige Benzotriazol Benzotriazole, substituierte Borsäure und Natrium- tetraborate Borverbindungen, organi- sche Dipropylenglykol Komplexbildner, abwas- sertechnisch relevante (außer EDTA, NTA) Silikonöle
Anhang: Stoffe ohne abschließende arbeitsmedizinisch-toxikologische Beurteilung: Borsäure (Erweiterung des Anhangs in Bearbeitung)			

Abbildung 4.9: VKIS-VSI-IGM Stoffliste für Kühlschmierstoffe

Auf Basis der verfügbaren Datenlage ergeben sich einige Schlussfolgerungen im Hinblick auf den umweltverträglichen Umgang mit Kühlschmierstoffen:

- Kühlschmierstoffe sind komplexe, toxikologisch schwer bewertbare Stoffgemische. Zudem trägt ihre Entsorgung in erheblichem Umfang zum Aufkommen von öl- und wasserhaltigen Industrieabfällen bei. Trockenbearbeitung und Minimalmengenschmierung sind daher unter Umweltgesichtspunkten eine günstige Alternative.
- Durch regelmäßige Badpflege und hohe mikrobielle Stabilität der Kühlschmierstoffe sind lange Standzeiten erreichbar, wodurch die Abfallmengen (verbrauchte KSS) stark reduziert werden können. Biologisch leicht abbaubare Produkte sind daher für Kühlschmierstoff-Kreisläufe nicht geeignet. Das Gleiche gilt unter dem Blickwinkel des Arbeitnehmerschutzes. Unter Umwelt- und Gesundheitsgesichtspunkten ist wasserfreien Kühlschmierstoffsystemen der Vorzug zu geben.

- Kühlschmierstoffe sollten aufgrund ihrer erwünschten mikrobiellen Stabilität grundsätzlich nicht über den Abwasserpfad entsorgt werden, weder im erzeugenden Betrieb noch beim Entsorger.
- Konsequenterweise sind für Kühlschmierstoffe möglichst geschlossene Systeme einzusetzen, damit sowohl bei der Anwendung als auch bei der Entsorgung die Gefahr der Gewässerbelastungen minimiert werden kann.
- Nichtwassermischbare und emulgierbare / wasserlösliche Kühlschmierstoffe sind bei der Anwendung und der Entsorgung strikt zu trennen.
- Mit nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen behandelte Werkstücke sind vor der wässrigen Endreinigung weitgehend mechanisch von anhaftenden KSS zu reinigen (abstreifen, abblasen etc.)
- Bei der Behandlung KSS-haltiger Abwässer (Abwässer aus der Emulsionsspaltung, Verschleppungen in nachgeschaltete wässrige Behandlungsbäder) ist davon auszugehen, dass diese Abwässer, je nach Behandlungstechnik, mehr oder minder große Anteile biologisch schwer abbaubarer Stoffe enthalten.
- Die Substitution der besonders umweltgefährdenden *Chlorparaffine* und *Nonylphenolethoxylate* (NPEO) in Kühlschmierstoffen ist in Deutschland bereits relativ weit fortgeschritten.

4.6 Kooperative Strategie für die Wertschöpfungskette

Angesichts der spezifischen Verhältnisse auf der Wertschöpfungskette ist die Kooperation und Kommunikation entlang der Kette essentiell. Eine kooperative Risikominderungsstrategie für Kühlschmierstoffe sollte die folgenden Elemente umfassen:

- Den Herstellern und Händlern von Kühlschmierstoffen kommt eine Schlüsselrolle bei der umweltbezogenen Stoffbewertung und in der Beratung der Metallverarbeiter bei der Suche nach risikoärmeren Alternativen zu. Die entsprechende Beratungsqualität (einschließlich umweltbezogener Information) muss sichergestellt sein.
- Um gleichzeitig den erforderlichen Rezepturschutz sicherzustellen, kann es sinnvoll sein, ein branchenspezifisches Klassifizierungssystem einzuführen, wie es beispielsweise die TEGEWA und TVI für Textilveredlungskemikalien getan haben.
- Mit der VKIS-VSI-IGM Stoffliste besteht schon heute ein System, mit dem prioritär gesundheitsschädliche Substanzen in Kühlschmierstoff-Formulierungen vermieden werden können. Es wäre sinnvoll, diese Liste zu erweitern, um auch die relevanten umweltbezogenen Aspekte für KSS-Komponenten möglichst vollständig zu erfassen (beispielsweise im Hinblick auf PBT Stoffe).

- Im Rahmen der Verbände kann eine gemeinsam nutzbare Datenbank über die umwelt- und gesundheitsbezogenen Eigenschaften der auf dem Markt verfügbaren Produktkomponenten bei der Suche nach Ersatzstoffen und bei der Durchführung von Stoffvergleichen (auf standardisiertem Informationsniveau) helfen.
- Angesichts der lückenhaften Datenlage bezüglich der (öko-) toxischen Stoffeigenschaften sowie der technisch erwünschten mikrobiellen Stabilität von Kühlschmierstoffen sollte die systematische Minderung von Freisetzungspotenzialen mit gleicher Intensität wie die Substitution bekanntermaßen gefährlicher Stoffe betrieben werden. Das gilt insbesondere für die Lagerung und Entsorgung der Späne, die Verschleppung von Kühlschmierstoffen in nachgeschaltete Bäder sowie für die Entsorgung von Altemulsionen.
- Bei der Entsorgung von Kühlschmierstoffen, insbesondere bei Emulsionen, sollte durch ausreichende Kommunikation entlang der Entsorgungskette sichergestellt sein, dass keine Stoffe mit PBT-Eigenschaften über die Kanalisation entsorgt werden. Das ist ggf. durch biologische Abbautests am organischen Restgehalt der Wasserphasen aus Emulsionsspaltanlagen sicherzustellen.

Anhang 1 – Stoffvergleich für Hochdruckzusätze

Kriterien für den Stoffvergleich (auf Basis Richtlinie 67/548/EWG) für Stoffe in breiten Anwendungen (professionell und privat)			
Kategorie	Minimalinformation für toxikologisch begründete Nicht-Einstufung	Vorliegende Informationen liefern einige Hinweise auf ein-stufungsbedürftig/nicht-einstufungsbedürftig weitere Informationen sind notwendig	Einschränkung der vorgenommenen Einstufung/Nicht-Einstufung aufgrund zusätzlicher Informationen
M, C Mutagenität, genotoxische Kanzerogenität	keine Effekte in <i>in vitro</i> -Mutagenitätstests mit Bakterien und Säugerzellen oder <i>in vivo</i> -Mutagenitätstests (a).	keine Effekte nachgewiesen, aber nur Bakterientest (z. B. Ames-Test) verfügbar. <i>In vitro</i> -Mutagenitätstests zeigen mutagene Effekte, <i>in vivo</i> -Tests liegen nicht vor	
R, C Reproduktions-toxizität, Kanzerogenität	Stoff ist auf Basis der Ergebnisse von geeigneten Kanzerogenitätsstudien und Reproduktionstoxizitätsstudien (Untersuchung der Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit und von Entwicklungsstörungen beim Embryo) (b) nicht ein-stufungsbedürftig (nicht gefährlich).	Prüfung auf subakute Toxizität (28d oder 90d) oder Struktur-Aktivitätsmodell-Methode geben Hinweise auf mögliche schädliche Wirkung, aber keine ausreichende Grundlage für Einstufung; Vorliegende Testergebnisse weisen auf Nicht-Einstufung hin, sind jedoch nicht hinreichend (z. B. umstrittene Validität der Testergebnisse oder veraltete Methode)	
S Sensibilisierung	keine Effekte bei der Prüfung auf hautsensibilisierende Wirkung (c). (die Wirkung „reizend“ ist hier nicht relevant)		
P Persistenz	leicht biologisch abbaubar (d)	Verhältnis BSB ₇ /CSB ≥ 0,5 und keine weiteren Tests verfügbar	P : leicht abbaubar im OECD-Screeningtest, aber langsamer Abbau in der Umwelt P,T : Nicht abbaubar bzw. toxisch, aber natürlicher Stoffhintergrund wird nicht verändert (Metallionen)
B Bioakkumulation	LogP _{OC1} < 3; wenn LogP _{OC1} > 3, dann BCF < 100 (e)	LogP _{OC1} > 3 und kein BCF verfügbar	P,B : Aufgrund Molekülgröße und sehr geringer Wasserlöslichkeit wenig bioverfügbar, aber möglicherweise Entstehung gefährlicher Abbauprodukte in der Umwelt
T aquatische Toxizität	LC ₅₀ > 100 mg/l für Fisch, Daphnie oder Alge (f)	LC ₅₀ > 100mg/l und Wasserlöslichkeit < 1 mg/l; kein chronischer Test verfügbar;	T,B : Klassifizierung erfüllt, aber keine PBT-Besorgnis (FS2 bzw. BCF << 1000, basierend auf Fischtest oder Berechnungen nach EPIWIN(g))

Klassifizierungsbedingungen nach Richtlinie 67:548/EWG Anhang VI erfüllt: ● Verfügbare Daten lassen keine Aussage über Einstufungsbedürftigkeit (Gefährlichkeit) ?

Tabelle 3.14: Kriterien für den Stoffvergleich

Erläuterungen:

- z.B. *in vitro*: OECD 471 und 473: reverse mutation test und mammalian chromosomal aberration test, *in vivo*: OECD 474: Mikrokerntest oder 475: Chromosomenaberrationstest
- z.B. OECD 414: Teratogenitätsstudie oder OECD 416: 2-Generationenstudie
- z.B. OECD 406: Guinea pig Maximisation Test (GPMT) oder OECD 429: Local Lymph Node Assay (LLNA)
- nach OECD 301 A-F (Frischwasser) oder OECD 306 (Meerwasser)
- Biokonzentration im Fischtest, OECD 305
- OECD 203, 202 und 201
- EPIWIN: Estimation Program Interface for Windows: Programm zur Abschätzung von Stoffeigenschaften (Syracuse Research Corporation)

Hochdruckzusätze im Vergleich						
	SCCP Chlorparaffine		Polysulfide	Calcium- sulfonate	Phosphor- säureester	Polymere Ester
Quelle	1	2	3	3	3	3
M,C	●	●	○	?	○	○
R,C	●**	●	?	?	?	?
S	●	●	●	?	?	?
P	●	●	●	●	●	?
B	●	●	●*	?	?	?
T_{aqu}	●	●	●	○ ^o	○***	○ ^o

* berechneter LogPow sehr hoch (14), was auf eine eher geringe Bioakkumulation hindeutet, bei sehr guter Abbaubarkeit der Substanz ist die Entstehung akkumulierender Bruchstücke nicht zu erwarten
 ** carcinogene Effekte, die an Nagern beobachtet wurden, sind nach Einschätzung im Risk Assessment nicht relevant für Menschen
 *** Löslichkeit in Wasser wurde nicht bestimmt
^o Angabe zur Wasserlöslichkeit im Sicherheitsdatenblatt: unlöslich in Wasser

Abbildung 4.10: Stoffvergleich Hochdruckzusätze auf Basis der Kriterien in Tab. 3.14

Quellen

- 1: RA SCCP 01
- 2: RA MCCP 03
- 3: Sicherheitsdatenblätter unterschiedlicher Hersteller (liegen bei Ökopool vor)

Abkürzungen

MCCP: Medium chain chlorinated paraffins = mittelkettige Chlorparaffine
 SCCP: Short chain chlorinated paraffins = kurzkettige Chlorparaffine

Firmen, die im Projekt Sicherheitsdatenblätter zu Kühlschmierstoffadditiven zur Verfügung gestellt haben:

- Akzo Nobel Chemicals GmbH
- Carl Becker Chemie, Niederlassung der Lubrizol Coating Additives GmbH
- Clariant GmbH
- DOG Deutsche Ölfabrik Gesellschaft für chemische Erzeugnisse mbH Co KG
- Lubrizol Deutschland GmbH
- Rhein Chemie Rheinau GmbH

Anhang 2 - Literatur

- ESD IC8 02: IC-8 Metal extraction industry, refining and processing industry - Assessment of environmental release of chemicals used in metal cutting and - forming fluids; in: Draft Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD), Chapter 7, Emission Scenario Documents
- RA MCCP 03: Draft EU Risk Assessment of alkanes, C₁₄₋₁₇, chloro, Feb. 2003 (Berichtersteller: Vereinigtes Königreich)
- RA SCCP 01: EU Risk Assessment Report of alkanes, C₁₀₋₁₃, chloro, Oktober 1999 (Berichtersteller: Vereinigtes Königreich)
- TGD 02: (Draft) Technical Guidance Document on Risk Assessment for New Notified Substances, Existing Substances and Biocides; European Chemicals Bureau, May 2002
- VKIS-VSI-IGM: Stoffliste für Kühlschmierstoffe nach DIN 51385 für die Metallbearbeitung, Stand 26.03.2002. <http://www.vkis.org/> bzw. www.smbg.de bzw. www.igmetall.de