



suva

MERKBLATT ZU FLUORALKYLSILANOL- VERBINDUNGEN

Version 15. März 2023

Der Umgang mit Fluoralkylsilanol-Verbindungen kann zu akuten Gesundheitsschädigungen oder Hospitalisierungen von Arbeitnehmenden führen. Inverkehrbringer von Chemikalien und Arbeitgeber müssen die Gesundheit von Arbeitnehmern schützen, weshalb das nötige Wissen über solche Verbindungen zentral ist. Nachfolgend die wichtigsten Informationen im Überblick.

1. WAS SIND FLUORALKYLSILANOLE?

Fluoralkylsilanole sind Silan-Derivate. Silane bestehen aus einem oder mehreren Siliciumatomen und daran gebundenen Wasserstoffatomen. Ist mindestens eines dieser Wasserstoffatome durch eine Hydroxygruppe ersetzt, spricht man von Silanolen. Ein Silanol ist also ein Alkohol eines Silans. Bei den Fluoralkylsilanolen sind ausserdem Alkylgruppen und Fluoratome ans Molekül gebunden (Abb. 1).

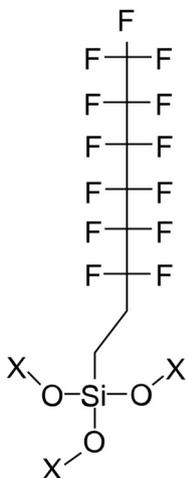


Abb. 1: Strukturformel eines Fluoralkylsilanols ($X = \text{Alkylgruppe}$ oder Wasserstoff) mit der Summenformel: $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OH})_n(\text{O-Alkylgruppe})_{3-n}$ (mit $0 \leq n \leq 3$).

2. WIE WERDEN FLUORALKYLSILANOLE-VERBINDUNGEN VERWENDET?

Fluoralkylsilanole können vielfältig als Oberflächenmodifikatoren eingesetzt werden und finden z.B. als Imprägniermittel Verwendung und werden häufig mit organischen Lösungsmitteln verwendet. Die Lösungsmittel verbessern die Verteilung und können auch an der Reaktion beteiligt sein. Auf der zu imprägnierenden Oberfläche entsteht schrittweise eine chemische Bindung und bildet einen schützenden wasserabweisenden Film (siehe Abb. 2).

Silanole werden oft zusammen mit organischen Lösungsmitteln als «Easy-to-use»-Zubereitung geliefert. Die Zubereitung wird über Pumpsprays, Zerstäuber oder Aerosolpackungen auf die Oberfläche aufgetragen. Die Applikation kann aber auch mittels Bürste oder Lappen erfolgen.

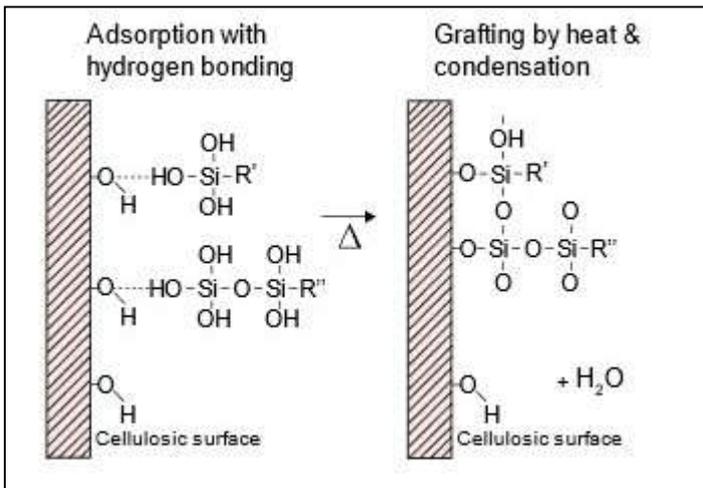


Abb. 2: Mechanismus der Oberflächenbehandlung am Beispiel eines Trialkoxysilans (modified from Xie et al. 2010)

3. WAS SIND DIE AKUTEN GESUNDHEITSGEFAHREN DURCH FLUORALKYLSILANOL-VERBINDUNGEN?

Stoffe mit Fluoralkylseitenketten, wie beispielsweise Fluoralkylsilanole, können, wenn organische Lösungsmittel in der Luft vorhanden sind (z.B. bei Sprühapplikationen), akute Schädigungen der Lunge bewirken, zum Beispiel in Form einer Alveolitis* oder zu einem akuten Atemnotsyndrom (z.B. ARDS) führen und medizinische Notfälle bewirken. Die Symptome der Silanol-bedingten Lungenschädigung sind unter anderem Husten, Dyspnoe (Atembeschwerden, Luftnot), Fieber oder Kopfweg. Die Symptome können unmittelbar nach Inhalation oder mit einigen Tagen Verzögerung auftreten, und sie verschwinden in der Regel nach einigen Tagen spontan wieder. Manchmal ist allerdings die akute Gabe von Sauerstoff, Kortisol oder Bronchodilatoren oder gar eine Notfall-Hospitalisation nötig.

* Eine Alveolitis ist eine Entzündung in und um die winzigen Lungenbläschen (Alveolen) und kleinsten Atemwege (Bronchiolen) der Lunge.

4. WIE SIND FLUORALKYLSILANOL-VERBINDUNGEN GEREGLT UND WAS WIRD EMPFOHLEN?

Generelle Regelung: Zubereitungen/Produkte mit Fluoralkylsilanolen müssen nach den Vorschriften der Chemikalienverordnung (ChemV) in Verkehr gebracht werden. Dabei muss die Herstellerin (ggf. die Importeurin) im Rahmen der Selbstkontrolle (Art. 5 ChemV) insbesondere beurteilen und sicherstellen, dass weder menschliches Leben, die Gesundheit noch die Umwelt durch das chemische Produkt gefährdet werden können. Ebenfalls im Rahmen der Selbstkontrolle müssen die Produkte nach den Vorschriften der ChemV eingestuft, verpackt und gekennzeichnet werden, und ggf. muss ein Sicherheitsdatenblatt (SDB) erstellt sowie Expositionsszenarien (für Stoffe ab 10 Tonnen / Jahr) ausgearbeitet werden. Es muss eine Meldung nach Art. 48ff ChemV ins Produkteregister vorgenommen werden¹.

Vorgängig zur Selbstkontrolle muss geklärt werden, ob für das Produkt nicht eine Zulassung (Biozidprodukt/Pflanzenschutzmittel) benötigt wird, oder ob ein neuer Stoff darin enthalten ist, welcher nach Art. 24 ff ChemV angemeldet werden muss². Ebenso ist sicherzustellen, dass keine beschränkten oder verbotenen Stoffe im chemischen Produkt verwendet werden.

Spezifische Regelung: Bestimmte Fluoralkylsilanole, in Form von gebrauchsfertigen Produkten für Sprühanwendungen, sind in der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) Anhang 1.16 Ziff. 3 geregelt³. Demnach ist die Abgabe an die breite Öffentlichkeit von organische Lösungsmittel enthaltenden Zubereitungen in Sprühpäckungen mit einem Massengehalt von $\geq 0.0000002\%$ (2 ppb) an Fluoralkylsilanolen mit dem Strukturelement $C_6F_{13}(C_2H_4)Si(OH)_n(OX)_{3-n}$ und ihren Derivaten verboten. Es handelt sich bei der Regelung oberbegrifflich um die sog. 6:2-Fluortelomere.

Die Verpackung von oben genannten Zubereitungen muss mit folgenden Aufschriften versehen sein: «**nur für gewerbliche Anwender**» und «**Lebensgefahr beim Einatmen**». Diese ergänzenden Kennzeichnungselemente müssen auch im SDB aufgeführt sein.

Beachtet werden muss ausserdem die Aerosol-Richtlinie (2008/47/EG, Ziff. 2 des Anhangs). Die Gültigkeit dieser Richtlinie wurde in der Schweiz durch einen Verweis in den Anh. 1 Ziff. 1 der ChemV übernommen.

In behördlichen Überprüfungen hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass ergänzenden Kennzeichnungselemente, wie das «**Lebensgefahr beim Einatmen**» auf den Verpackungen mehrerer Herstellerinnen von Produkten mit Fluoralkylsilanolen gefehlt haben. Zudem wurde nicht immer die genaue chemische Substanz im SDB aufgezeigt, sondern ungenaue Bezeichnungen wie «fluorierte Substanz» verwendet. Durch solche unvollständigen / ungenauen Kennzeichnungen und Inhaltsangaben ist der Anwender jedoch nicht in der Lage die geeigneten Schutzmassnahmen abzuleiten.

Arbeitnehmerschutz: Aufgrund des Wirkmechanismus von Fluoralkylsilanol-Verbindungen ist es sehr wahrscheinlich, dass kurzkettigere oder andere modifizierte Derivate toxikologisch ähnlich reagieren. Daher erachten es die betroffenen Behörden als notwendig, dass diese Warnhinweise auch für funktionell analoge Verbindungen verwendet werden, solange keine toxikologische Überprüfung im Rahmen der Selbstkontrolle etwas Gegenteiliges gezeigt hat. Für einen gewerblichen Umgang mit solchen Produkten wird ein Atemschutz basierend auf den nachfolgenden Normen empfohlen:

- FFP3 Masken, deren Schutzfunktion nach EN 149 und EN 143 geprüft wurde, damit Tröpfchen im Grössenbereich 1-20 μm nicht eingeatmet werden können.

¹ Weitere Informationen auf der Webseite der gemeinsamen Anmeldestelle Chemikalien: www.anmeldestelle.admin.ch/chem/de/home/themen/pflicht-hersteller/meldepflicht-zubereitungen.html

² www.anmeldestelle.admin.ch/chem/de/home/themen/pflicht-hersteller/stoffe/neuer-stoff/neue-stoffe-kurz-erklart.html

³ Weitere Informationen auf der Webseite des Bundesamtes für Umwelt BAFU: www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/fachinformationen/verbote-und-beschaenkungen.html

- In SDB von ready-to-use Produkten, die geregelte Fluoralkylsilanole in Lösungsmitteln enthalten, und die nicht Sprühpäckungen sind, jedoch durch Versprühen angewendet werden, muss in geeigneter Weise darauf hingewiesen werden, dass das Einatmen von Sprühnebeln zu lebensgefährlichen Schädigungen der Lunge führen kann. Dies gilt auch für SDB von Fluoralkylsilanolen, die nach Herstellerangaben mit Lösungsmitteln verdünnt und mittels Versprühen appliziert werden sollen.
- Es wird empfohlen diese Angaben vorsorglich auch für 4:2-Fluortelomersilane zu machen, weil diese strukturverwandten Substitute dieselben Probleme wie die regulierte Stoffgruppe verursachen könnten.

Übergreifende internationale Regulationen und Entwicklungen:

Fluortelomersilane der C₈-Technologie sind inzwischen in der Schweiz und der EU (sowie global) verboten, weil sie Vorläufer der für die Umwelt und Gesundheit des Menschen besonders problematischen, persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Perfluorooctansäure (PFOA) sind (Ziff. 2 Anh. 1.16 ChemRRV).

Ebenfalls finden auf EU-Ebene fortgeschrittene Bestrebungen statt, ähnliche Verbindungen nicht mehr auf dem Markt zuzulassen:

Seit geraumer Zeit bestehen Hinweise darauf, dass Perfluorhexansäuren (PFHxA) und ihre Vorläufer, insbesondere für die 6:2-Fluortelomere, für die Umwelt und die Gesundheit des Menschen problematisch sein könnten; dies insbesondere aufgrund der extremen Langlebigkeit in der Umwelt und hohen Mobilität in Böden und Gewässern. In der EU sind Bestrebungen für eine starke Beschränkung der Inverkehrbringung solcher Stoffe zu beobachten. Ein Verbot von PFHxA und dessen Vorläufer würde auf ein de facto Verbot von Oberflächenbehandlungsmitteln der C₆-Technologie auch für die gewerbliche Verwendung führen, unabhängig von der Applikationsart. Die Bestrebungen der EU Behörden gehen noch einen Schritt weiter und zeigen Richtung Vorschriften für einen weitgehenden Ausstieg aus der Herstellung und Verwendung von PFAS, bis auf sogenannte essentielle Verwendungen. Davon betroffen wären dann auch Produkte der C₄-Technologie. Aufgrund der engen Handelsverbindungen zwischen der EU und der Schweiz ist generell davon auszugehen, dass solche Regelungen der EU zu analogen Vorschriften in der Schweiz führen. Unter diesen Voraussetzungen empfehlen wir generell die Substitution dieser Verbindungen anzustreben.

5. WAS SIND DIE VERANTWORTLICHKEITEN BEIM INVERKEHRBRINGUNGSPROZESS BEZÜGLICH FLUORALKYLSILANOL-VERBINDUNGEN?

Inverkehrbringer(innen) von Chemikalien sind zuständig für die Qualität des Produkts und deren korrekte Einstufung/Kennzeichnung: es gilt unter anderem die Selbstkontroll- und Meldepflicht (siehe Punkt 4).

Die Kantone sind zuständig für den Vollzug/Marktkontrolle des Chemikaliengesetzes: deren risikobasierte Stichproben können auch Fluoralkylsilanol-haltige Produkte treffen. Auf Hinweis des Bundes können spezifische Kontrollen erfolgen und es können gezielte Überprüfungen der Selbstkontrolle durch den Bund durchgeführt werden.

Im oben beschriebenen Zusammenhang von fehlerhaften Kennzeichnungen wies der Bund betroffene Kantone an, solche Produkte spezifisch zu prüfen und lancierte dieses Merkblatt in Zusammenarbeit mit der SUVA - insbesondere um den Arbeitnehmer- und Gesundheitsschutz zu fördern.

6. WEITERFÜHRENDE INFORMATIONEN

RAC und SEAC (2017): Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silanetriol and any of its mono-, di- or tri-O-(alkyl)derivatives; 15 June 2017.

Verfügbar auf: <https://echa.europa.eu/documents/10162/429fb5c5-ed20-2631-999a-04d32b0fba5a> (letzter Zugriff am 24.02.2022)

Xie Y, Hill C A S, Xiao Z, Militz H, Mai C (2010): Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 41, Issue 7, 2010, Pages 806-819, ISSN 1359-835X,

Verfügbar auf: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005> (letzter Zugriff am 01.06.2022)

Das Merkblatt wurde vom SECO in enger Zusammenarbeit mit der SUVA, unter Berücksichtigung der Kommentare der gemeinsamen Anmeldestelle für Chemikalien sowie weiteren Bundesstellen, erstellt.

Kontakt

SECO | Arbeitsbedingungen –
Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz

info.ab@seco.admin.ch | www.seco.admin.ch