

Isothiazolinone: CIT/MIT in wg-KSS

Anwendung, Konzentrationen und Abbaumechanismen in Kühlschmierstoffen

Ausgabe 10/2014

FB HM-038

Wassergemischte Kühlschmierstoffe stellen ungewollt auf Grund ihrer Zusammensetzung ein Nährmedium für ganz unterschiedliche Mikroorganismen dar. Sie unterliegen deshalb ohne Eingriffe einer schnellen Verkeimung, hauptsächlich durch Bakterien und Schimmelpilze. Dieser Verkeimung will der KSS-Anwender in der Regel entgegen wirken – durch den Einsatz von Bioziden. Dem Einsatz von Bioziden geht immer die Frage voraus: Welche Biozide sind optimal geeignet – und welche Konzentrationen müssen im KSS eingehalten werden.

Dabei ist als Untergrenze die Minimale Hemmkonzentration (MHK - keimspezifisch!) und als Obergrenze in der Regel die Kennzeichnungsgrenze anzusehen.

Die am häufigsten gestellte Frage von Biozidanwendern leitet sich aus der Fragestellung ab, ob die Kennzeichnungsgrenzen im wassergemischten KSS zu keinem Zeitpunkt überschritten sein dürfen, vor allem wenn die Anwendungskonzentration und die Kennzeichnungsgrenze sehr nah beisammen liegen. Dies ist vor allem für CIT der Fall.

Diese Handlungshilfe soll Ihnen Informationen über Biozidprodukte mit folgenden bioziden Wirkstoffen vom Isothiazolinontyp liefern:

Inhaltsverzeichnis

- 1 Laboruntersuchungen
- 2 Praxiserfahrungen, Schlussfolgerungen
- 3 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

1 Laboruntersuchungen

Ziel der Untersuchungsreihe war, die Abbaugeschwindigkeit von Biozidprodukten auf Basis CIT/MIT oder nur MIT zu untersuchen. Die von Herstellern empfohlene Einsatzkonzentration von 15 ppm stellt genau die Kennzeichnungsgrenze dar. Es sollte nun die Frage beantwortet werden, wie lange bei höheren Einsatzkonzentrationen - z.B. 30 ppm - noch eine Gefährdung besteht, da sich der Wirkstoff bekannter Weise „schnell“ abbaut. Das Verhalten verschiedener Isothiazolinon-Wirkstoffe wurde in Abhängigkeit einiger Rahmenbedingungen untersucht. Dazu wurden einige Variationen in der Zusammensetzung typischer KSS vorgenommen, aber auch bearbeitungs- und anwendungsspezifische Daten wie Temperatur und vorhandene Verkeimung untersucht.

Wirkstoff (Name, Abkürzung)	CAS-Nr.	Kennzeichnung [AI im Biozidprodukt]	typischer Einsatz
5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-isothiazolin-3-on, Gemisch im Verhältnis 3:1 CIT/MIT	55965-84-9	C,N ; R 20/21/22-34-43-51/53 [14%] C ; R 34-43-52/53 [1,4%]	Bakterizid (Fungizid)
2-Methyl-isothiazolin-3-on MIT	2682-20-4	C ; R 20-34-43 [10-<25%] Xn ; R 20-36/38 [5-<10%]	Bakterizid

Tabelle 1: Wirkstoffe

AI = Active Ingredient - Wirkstoffgehalt

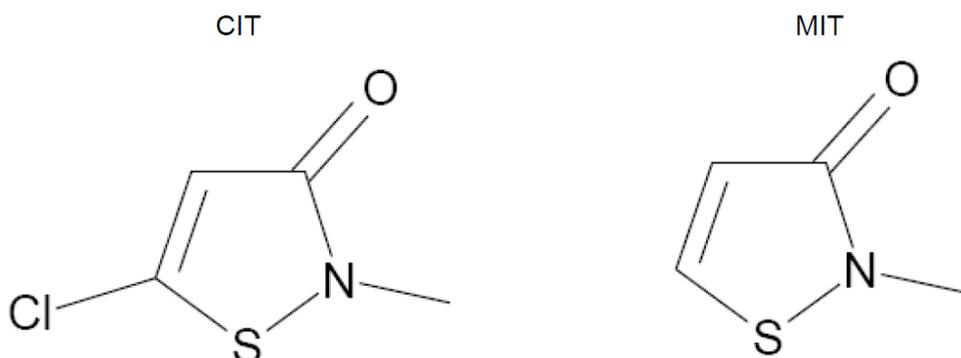


Abbildung 1: Strukturformeln der betrachteten Isothiazolinontypen

Typ	Nr.	Bor-säure	primäre Amine	tertiäre Amine	pH-Wert	Bakterizid	Fungizid	Mineralöl	Ester
bor- und aminhaltig	1	ja	ja	ja	9,0	N/O Formale	IPBC	x	0
bor- und aminhaltig	2	ja	ja	ja	9,0	O-Formal	IPBC	x	x
bor- und aminhaltig	3	ja	ja	nein	9,0	keine	IPBC	x	x
borfrei, aminhaltig	4	nein	ja	ja	9,2	N/O Formale	IPBC	x	x
bor- und aminhaltig	5	ja	ja	ja	9,3	keine	0	0	0
bor- und aminfrei	6	nein	nein	nein	9,2	Phenoxyethanol	BIT	x	x

alle Ansätze 5%ig in VE-Wasser, Sterilitätsbestimmung am Anfang ohne CIT/MIT Zugabe

Tabelle 2: Spezifikation der KSS

Probenbezeichnung	Bakterien				Hefen		Schimmelpilze	
	aerob		anaerob		48 h	72 h	48 h	72 h
	24 h	48 h	48 h	72 h				
5 %ige Emulsionen aus								
1.1 Probe 1	1	1	-	-	0	0	0	0
2.1 Probe 2	1	2	-	-	0	0	0	0
3.1 Probe 3	1	2	-	-	0	0	0	0
4.1 Probe 4	1	2	-	-	0	0	0	0
5.1 Probe 5	1	2	-	-	0	0	0	0
6.1 Probe 6	0	0	-	-	0	0	0	0

Tabelle 3: Sterilitätsprüfung KSS-Ansätze (frisch), ohne weitere Biozidzugabe

Probenbezeichnung	Bakterien				Hefen		Schimmelpilze	
	aerob		anaerob		48 h	72 h	48 h	72 h
	24 h	48 h	48 h	72 h				
5 %ige Emulsionen aus								
1.1 Probe 1 + 0,1 %	0	0	nicht gefunden		n.g.		n.g.	
2.1 Probe 2 + 0,1 %	0	0	n.g.		n.g.		n.g.	
3.1 Probe 3 + 0,1 %	0	0	n.g.		n.g.		n.g.	
4.1 Probe 4 + 0,1 %	0	0	n.g.		n.g.		n.g.	
5.1 Probe 5 + 0,1 %	0	0	n.g.		n.g.		n.g.	
6.1 Probe 6 + 0,1 %	0	0	n.g.		n.g.		n.g.	

Tabelle 4: Sterilitätsprüfung KSS-Ansätze nach 4 Tagen, mit 15 ppm CIT/MIT konserviert

In dieser Untersuchungsreihe sollte belegt werden, dass die Abbaugeschwindigkeit von CIT/MIT stark von der Umlauftemperatur des KSS abhängt. Zusätzlich zeigt sich, dass sich bei 25°C alle KSS gleich verhalten, und die Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der KSS-Rezeptur erst bei erhöhter Temperatur gefunden wird.

In beiden Untersuchungsreihen ist festzustellen, dass mit Ende der Laufzeit nur noch MIT gefunden werden kann.

Abbildung 2 zeigt, dass sich bei 25°C und Abwesenheit von Verkeimung die Einsatzkonzentration von CIT/MIT erst nach ca. 10 Tagen halbiert.

Abbildung 3 zeigt, dass die Halbierung bei 40°C sehr viel schneller und produktspezifisch (KSS) ist, es dauert nur 1 bis 4 Tage.

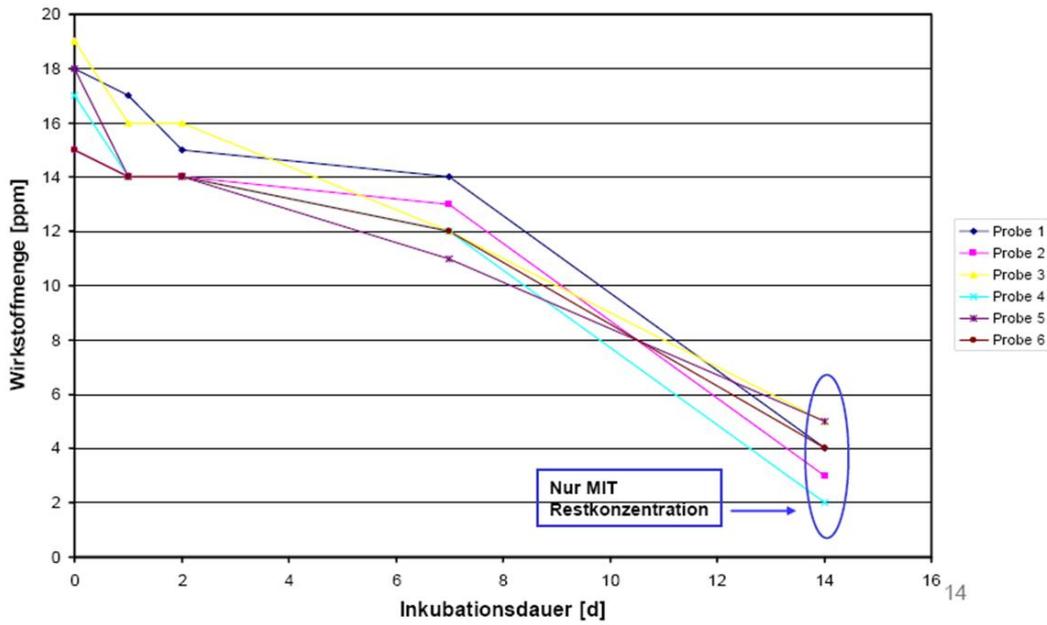


Abbildung 2: CIT/MIT-Abbau bei 25°C

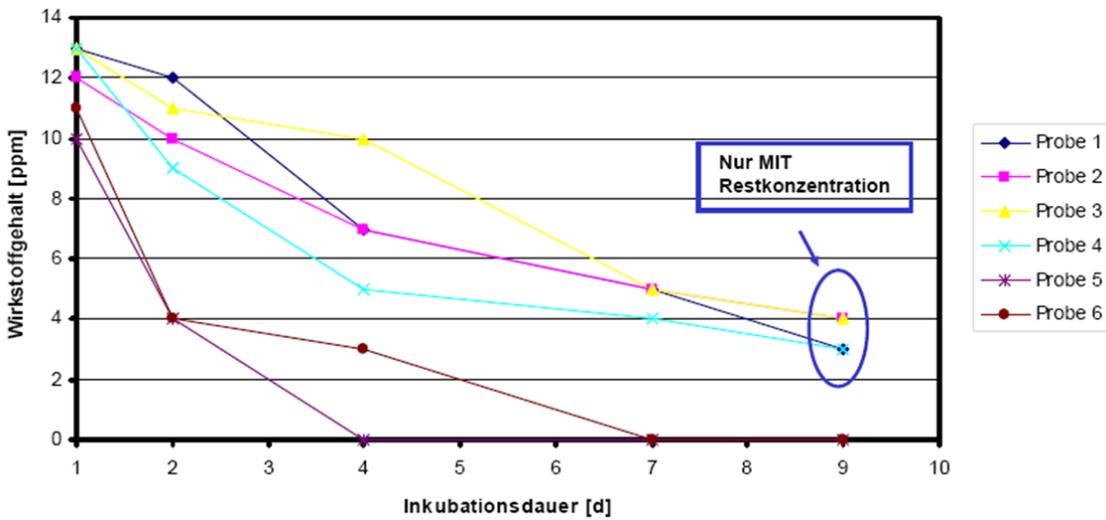


Abbildung 3: CIT/MIT-Abbau bei 40°C

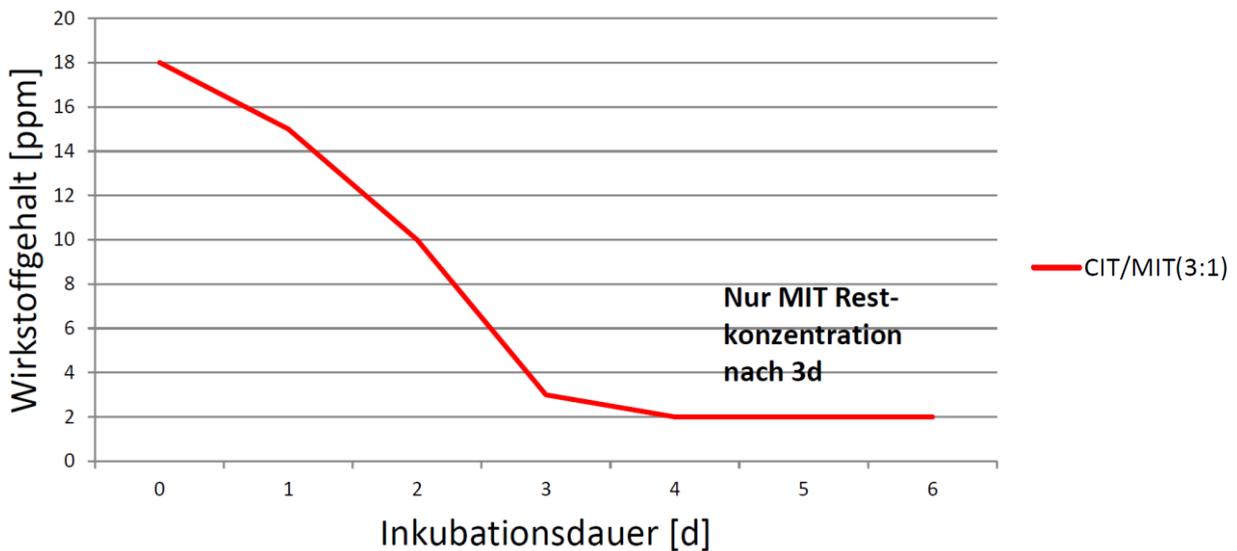


Abbildung 4: Abbaugeschwindigkeit von CIT/MIT in kontaminierter Emulsion (> 10⁵ KBE/ml) bei 25 °C

2 Praxiserfahrungen, Schlussfolgerungen

2.1 Einsatzkonzentration von CIT/MIT < 15 ppm

Bei dem Einsatz von CIT/MIT in der maximalen empfohlenen Einsatzkonzentration von 15 ppm kann ohne Kennzeichnung und Einschränkungen weitergearbeitet werden. Bei jedem Einsatz von CIT/MIT ist in der Betriebsanweisung gemäß dem ergänzenden Kennzeichnungselement EUH 208 [4] und der TRGS 201 [5] der Hinweis zu geben „Enthält Chlormethylisothiazolinon, kann allergische Reaktionen hervorrufen“.

2.2 Einsatzkonzentration von CIT/MIT > 15 ppm

Der Abbau von CIT/MIT bei vorhandener Verkeimung geht so schnell vor sich, dass bei einem Einsatz im Sinne einer Stoßkonservierung auch bei einer Einsatzkonzentration von 30 ppm nach bisherigen Kenntnissen und Erfahrungen eine Gefährdung der Beschäftigten sehr unwahrscheinlich ist.

Bei dem Einsatz von Konzentrationen oberhalb der Kennzeichnungsgrenze (> 15 ppm) sind folgende Einschränkungen zu beachten:

1. Die Verkeimung bei Einsatz beträgt > 10⁵ KBE/ml,
2. zwischen Zugabe/Nachkonservierung und erstem Hautkontakt sind 48 Stunden verstrichen.

Das bedeutet auch, dass nach 48 Stunden keine Kennzeichnung mit R 43 mehr notwendig ist.

Bei **Abwesenheit** von Verkeimung wird der Abbau des Wirkstoffes so langsam stattfinden, dass über einen relevanten Zeitraum die Wirkstoffkonzentration oberhalb der Kennzeichnungsgrenze für R 43 liegt - und entsprechend mit einer höheren Sensibilisierungsrate zu rechnen ist.

3 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

Diese DGUV-Information (ehemals Fachbereichs-Informationsblatt) beruht auf dem durch den Fachbereich Holz und Metall, Sachgebiet Einwirkungen und Medien der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung DGUV zusammengeführten Erfahrungswissen und ist in Zusammenarbeit mit KSS-Herstellern, -Anwendern und der IG Metall erarbeitet worden.

Sie soll insbesondere dabei helfen, auch bei sehr niedriger Kennzeichnungsgrenze für CMI/MI einen sicheren Einsatz zur Konservierung wassergemischter KSS zu ermöglichen.

Die Originalunterlagen der durchgeführten Analysen liegen dem FB HM vor.

Der Fachbereich Holz und Metall setzt sich u. a. zusammen aus Vertretern der Unfallversicherungsträger, staatlichen Stellen, Sozialpartnern, Herstellern und Betreibern.

Diese DGUV-Information ersetzt die gleichnamige Fassung, herausgegeben als Ausgabe 02/2009. Weitere DGUV-Informationen bzw. Informationsblätter vom Fachbereich Holz und Metall stehen im Internet zum Download bereit [6].

Zu den Zielen der DGUV-Information siehe DGUV-Information FB HM-001 „Ziele der DGUV-Information herausgegeben vom Fachbereich Holz und Metall“.

Literatur:

- [1] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 15. Juli 2013 (BGBl. I S 2514)
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 611: „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“; Ausgabe: Mai 2007, (GMBI Nr. 27/28 S. 564 (15.06.2007))
- [3] DGUV-Regel 109-003 (bisher: BGR/GUV-R 143): Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen, Stand: März 2011
- [4] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1709/2006 ABl. vom 31.12.2008, Nr. L353/1.. („CLP-Verordnung“ - Regulation on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures);
- [5] Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 201: Einstufung und Kennzeichnung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen, Ausgabe: Oktober 2011
- [6] Internet: www.dguv.de/fb-holzundmetall Publikationen oder www.bghm.de Webcode: <626>

Bildnachweis:

Die in dieser DGUV-Information des FB HM gezeigten Bilder wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

Abbildungen 1,2,3,4: FB HM, M. Rocker

Herausgeber:

Fachbereich Holz und Metall der DGUV
Sachgebiet Einwirkungen und Medien
c/o Berufsgenossenschaft Holz und Metall
Postfach 37 80
55027 Mainz