

Handlungshilfe für Biozid-Anwender

Isothiazolinone – Anwendung, Konzentrationen und Abbaumechanismen in Kühlschmierstoffen

1 Einleitung, Begriffe

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**

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung, Begriffe
- 2 Laboruntersuchungen
- 3 Praxiserfahrungen, Schlussfolgerungen, Zusammenfassungen
- 4 Literatur, hilfreiche Links

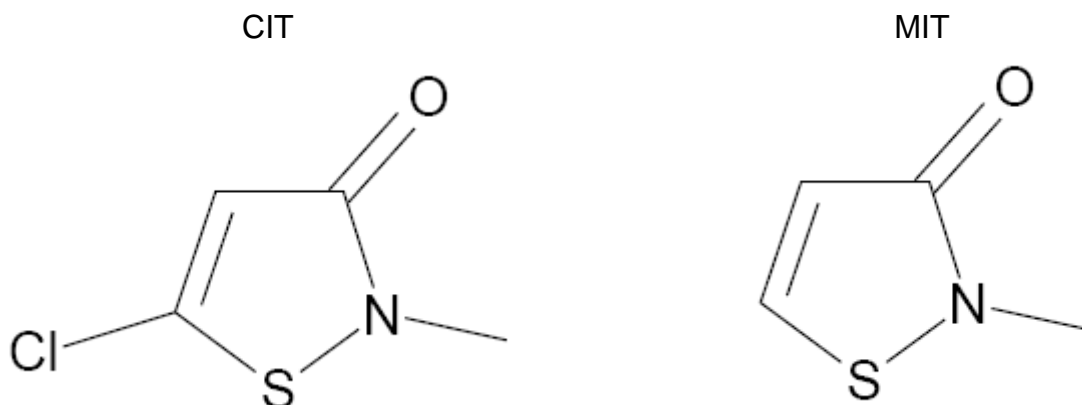
Zeitpunkt überschritten sein dürfen, vor allem wenn die Anwendungskonzentration und die Kennzeichnungsgrenze sehr nah beisammen liegen. Dies ist vor allem für CIT der Fall.

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

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

AI = Active Ingredient – Wirkstoffgehalt

Tabelle 1: Wirkstoffe



2 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.

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

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

Tabelle 2: Spezifikation der KSS

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

„Biozidprodukt“ = 15 ppm CIT/MIT

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

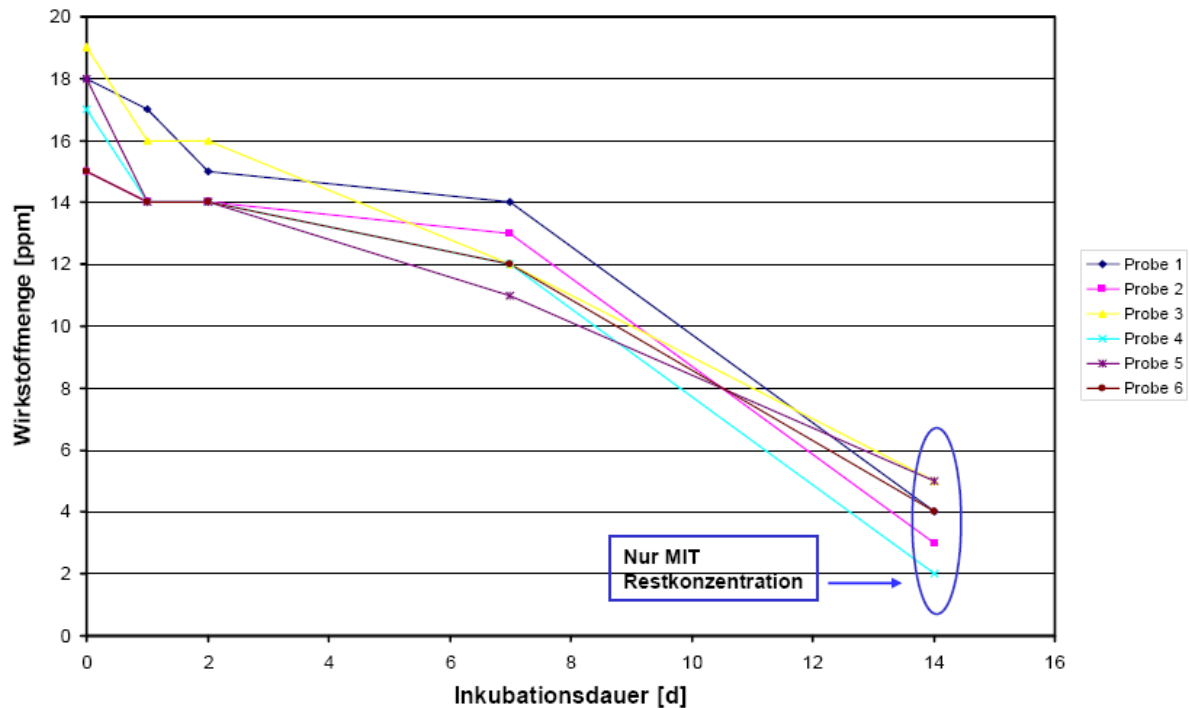


Abbildung 1: CIT/MIT-Abbau bei 25 °C

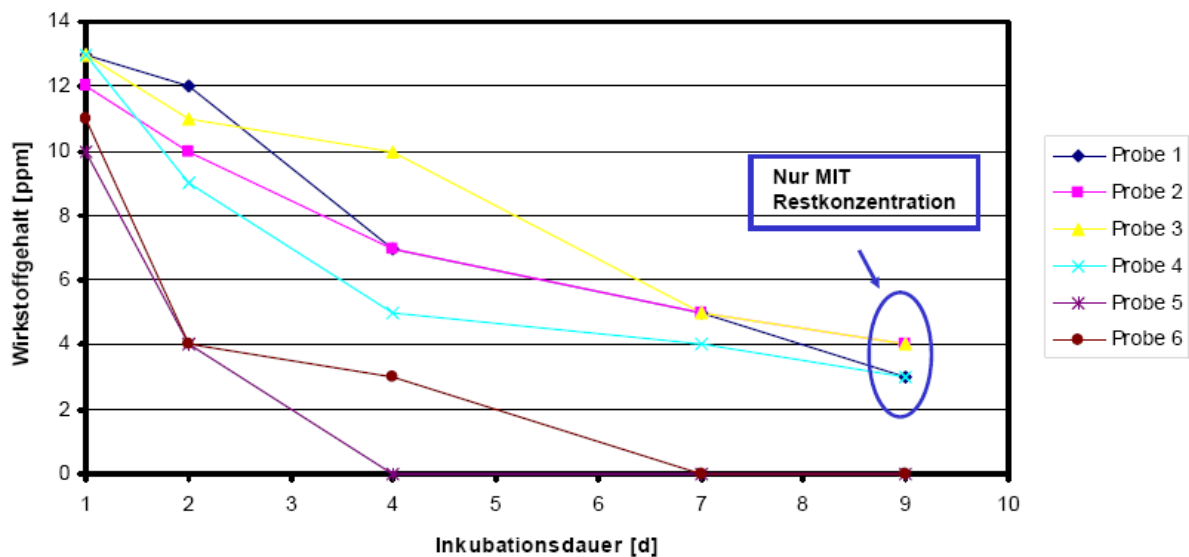


Abbildung 2: CIT/MIT-Abbau bei 40 °C

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.

Abbildung 1 zeigt, dass sich bei 25 °C und Abwesenheit von Verkeimung die Einsatzkonzentration von CIT/MIT erst nach ca. 10 Tagen halbiert.

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

Abbildung 2 zeigt, dass die Halbierung bei 40 °C sehr viel schneller und produktspezifisch (KSS) ist, es dauert nur 1 bis 4 Tage.

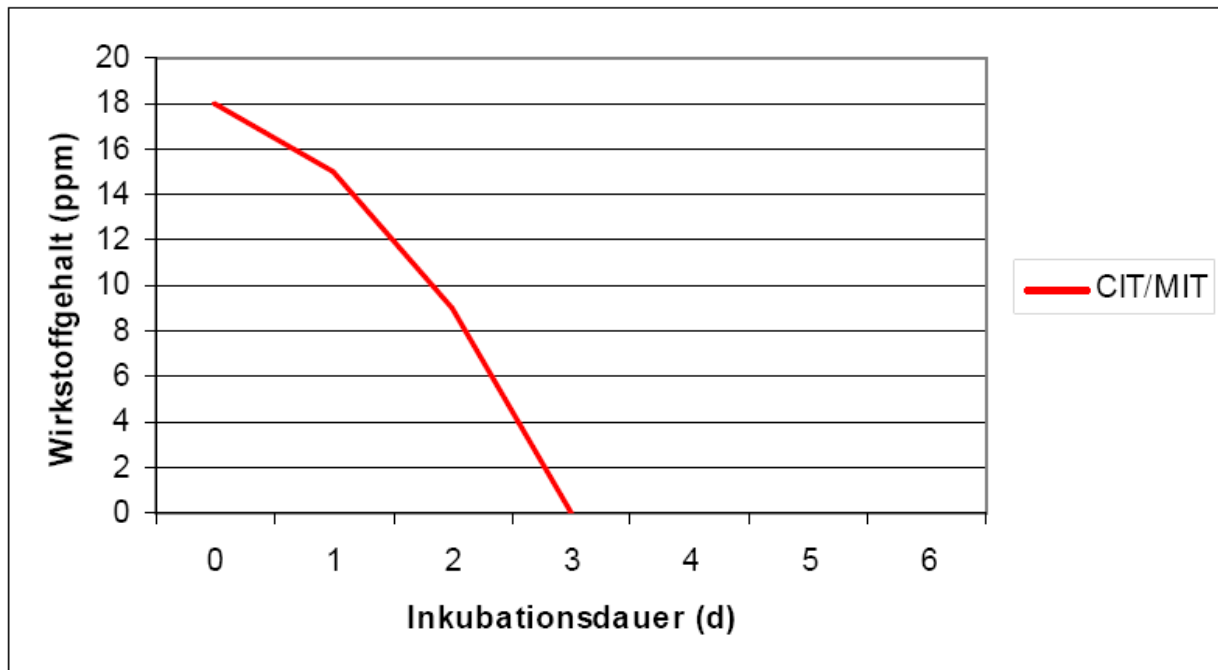


Abbildung 3: Abbaugeschwindigkeit von CIT/MIT in kontaminierter Emulsion bei 25 °C

3 Praxiserfahrungen, Schlussfolgerungen, Zusammenfassung

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.

Es muss dazu sicher gestellt sein, dass

1. zwischen Zugabe/Nachkonservierung und erstem Hautkontakt 48 Stunden verstrichen sind,

2. Die Verkeimung bei Einsatz > 10⁵ KBE/ml beträgt.

Anmerkung zu 1.:

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

Anmerkung zu 2.:

Bei niedrigeren Keimzahlen ist eine Stoßkonservierung mit CIT/MIT nicht notwendig und auch nicht sinnvoll.

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.

4 Literatur, hilfreiche Links

- [1] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004, zuletzt geändert am 12.10.2007
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe, Gefährdungsbeurteilung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen (TRGS 400); GMBI 11/12 2008
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe, Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können (TRGS 611); GMBI 27/28 2007
- [4] BGR 143: Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen, Stand: Januar 2006
- [5] BG/BIA-Empfehlungen zur Überwachung von Arbeitsbereichen, BIA-Report 4/2004: Einsatz von Kühlschmierstoffen bei der spanenden Metallbearbeitung