

Isothiazolinone: CIT/MIT in wg-KSS Anwendung, Konzentrationen und Abbaumechanismen in Kühlschmierstoffen

Sachgebiet Maschinen, Robotik und Fertigungsautomation
Stand: 19.03.2024

Wassergemischte Kühlschmierstoffe stellen ungewollt, auf Grund ihrer Zusammensetzung, ein Nährmedium für ganz unterschiedliche Mikroorganismen dar. Sie unterliegen deshalb ohne Eingriffe einer Verkeimung, hauptsächlich durch Bakterien und Schimmelpilze. Dieser Verkeimung wollen diejenigen, die KSS verwenden, in der Regel entgegenwirken – mit dem Einsatz von Bioziden. Dem Einsatz von Bioziden geht immer die Frage voraus: Welche davon sind optimal geeignet – und welche Konzentrationen müssen im KSS eingehalten werden.

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

Die am häufigsten gestellte Frage von Biozidanwendenden 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. Das ist für das Gemisch aus 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und 2-Methylisothiazolin-3-on (CIT/MIT) im Verhältnis 3:1 der Fall.

Diese Handlungshilfe soll Ihnen Informationen über Biozidprodukte mit den im Folgenden aufgeführten bioziden Wirkstoffen vom Isothiazolinontyp liefern.

Inhaltsverzeichnis

1	Laboruntersuchungen	1
2	Praxiserfahrungen, Schlussfolgerungen	5
3	Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen.....	6

1 Laboruntersuchungen

Ziel der Untersuchungsreihe war, die Abbaugeschwindigkeit von Biozidprodukten auf Basis CIT/MIT oder nur MIT zu untersuchen. Die von Herstellfirmen empfohlene Einsatzkonzentration von 15 ppm für CIT/MIT (3:1) stellt genau die Kennzeichnungsgrenze dar. Es sollte die Frage beantwortet werden, wie lange bei höheren Einsatzkonzentrationen - wie 30 ppm - noch eine Gefährdung besteht, da sich der Wirkstoff bekannterweise „schnell“ abbaut. Das Verhalten verschiedener Isothiazolinon-Wirkstoffe deshalb, abhängig von einigen Rahmenbedingungen, untersucht worden. In diesem Zusammenhang sind einige Variationen in der Zusammensetzung typischer KSS vorgenommen, aber auch bearbeitungs- und anwendungsspezifische Daten wie Temperatur und vorhandene Verkeimung untersucht worden.

Tabelle 1 – Wirkstoffe

Wirkstoff (Name, Abkürzung)	CAS-Nr.	Kennzeichnung [AI im Biozidprodukt]	typischer Einsatz
5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-isothiazolin-3-on (3:1) CIT/MIT	55965-84-9	 Gefahr H290, H302+H312, H314, H317, H410 [14%]  Gefahr H314, H317, H410 [1,4%]	Bakterizid (Fungizid)
2-Methyl-isothiazolin-3-on MIT	2682-20-4	 Gefahr H302, H314, H317, H410 [20%]	Bakterizid

AI = Active Ingredient - Wirkstoffgehalt

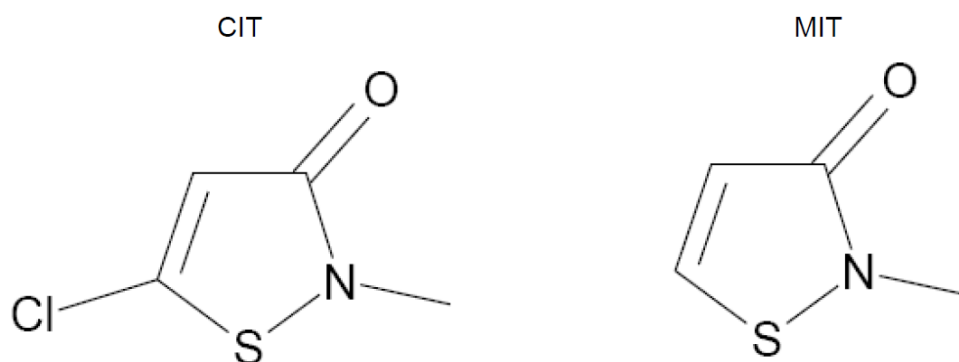


Abbildung 1 - Strukturformeln der betrachteten Isothiazolinontypen

Tabelle 2 – Spezifikation der KSS

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

Probenbezeichnung	Bakterien				Hefen		Schimmelpilze	
	aerob		anaerob					
	24 h	48 h	48 h	72 h	48 h	72 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 4 – Sterilitätsprüfung KSS-Ansätze nach 4 Tagen, mit 15 ppm CIT/MIT konserviert

Probenbezeichnung	Bakterien				Hefen		Schimmel- pilze	
	aerob		anaerob					
	24 h	48 h	48 h	72 h	48 h	72 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.	

„Biozidprodukt“
= 15 ppm
CIT/MIT

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 2 zeigt, dass sich bei 25°C und Abwesenheit von Verkeimung die Einsatzkonzentration von CIT/MIT erst nach etwa 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.

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

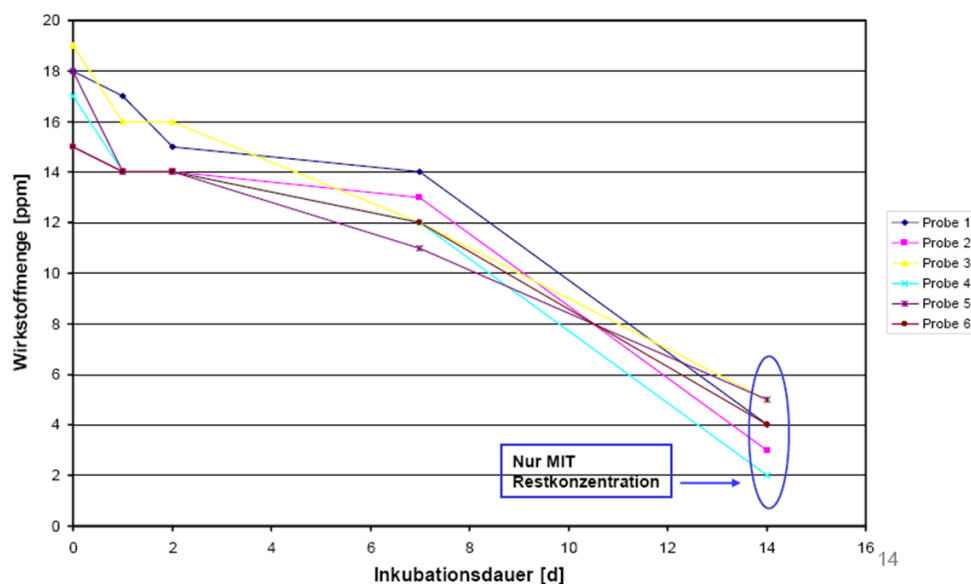


Abbildung 2 – CIT/MIT-Abbau bei 25°C

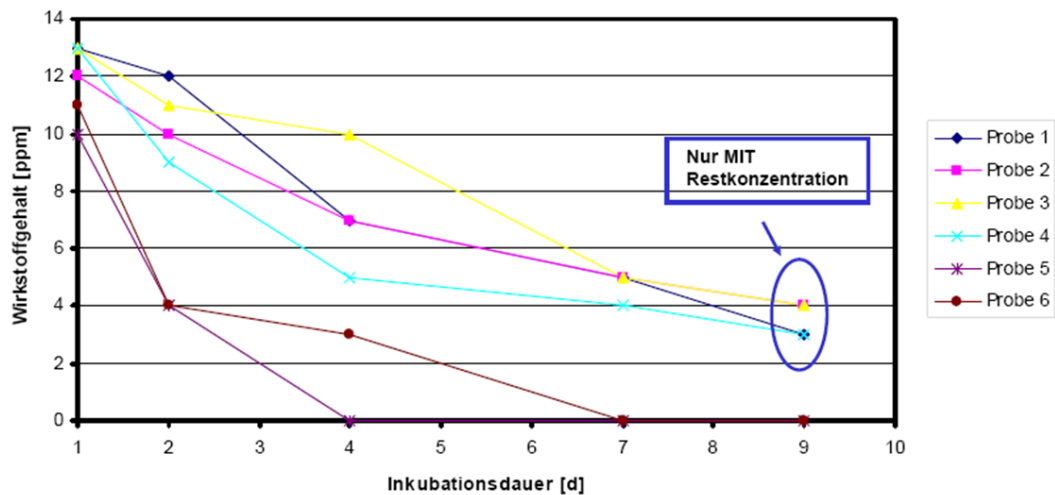


Abbildung 3 – CIT/MIT-Abbau bei 40°C

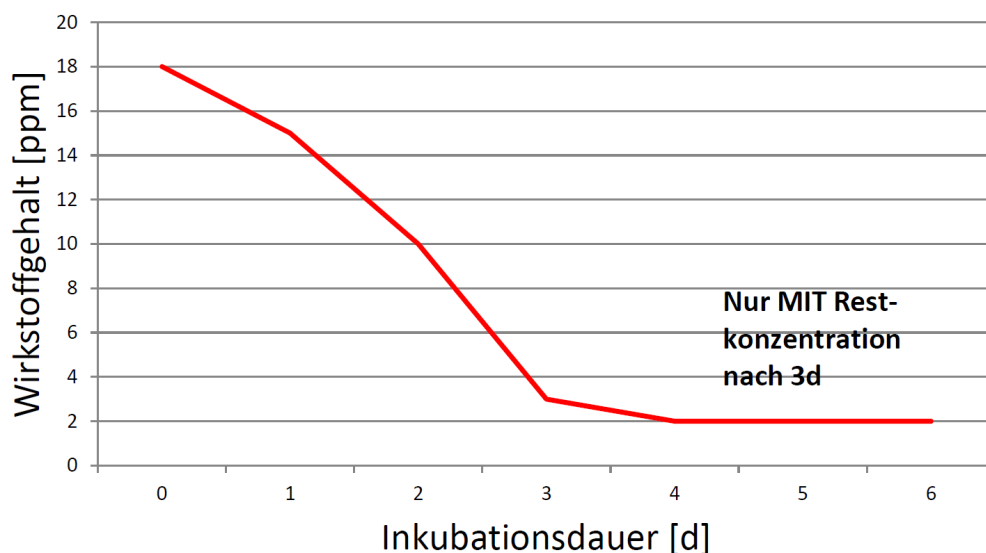


Abbildung 4 – Abbaugeschwindigkeit von CIT/MIT in kontaminierter Emulsion ($> 10^5$ KBE/ml) bei 25 °C

2 Praxiserfahrungen, Schlussfolgerungen

2.1 Einsatzkonzentration von CIT/MIT < 15 ppm

Beim Einsatz von CIT/MIT in der empfohlenen maximalen 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 Sinn einer Stoßkonservierung, auch bei einer Einsatzkonzentration von 30 ppm, nach bisherigen Kenntnissen und Erfahrungen eine Gefährdung der Beschäftigten sehr unwahrscheinlich ist.

Beim Einsatz von Konzentrationen oberhalb der Kennzeichnungsgrenze (> 15 ppm) müssen Sie folgende Einschränkungen 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 H317 mehr notwendig ist.

In **Abwesenheit** von Verkeimung wird der Abbau des Wirkstoffs so langsam stattfinden, dass über einen relevanten Zeitraum die Wirkstoffkonzentration oberhalb der Kennzeichnungsgrenze für H317 liegt - und dementsprechend mit einer höheren Gefahr der Sensibilisierung zu rechnen ist.

3 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

Diese „Fachbereich AKTUELL“ beruht auf dem zusammengeführten Erfahrungswissen des Fachbereichs Holz und Metall und des Sachgebiets „Maschinen, Robotik und Fertigungsautomation“ der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung DGUV, das ursprünglich zusammen mit KSS-Herstellfirmen, mit Anwendenden und der IG Metall erarbeitet worden ist.

Diese Schrift soll Sie besonders darin unterstützen, auch bei sehr niedriger Kennzeichnungsgrenze für CIT/MIT einen sicheren Einsatz während der Konservierung wassergemischter KSS zu ermöglichen.

Die Originalunterlagen der durchgeführten Analysen liegen dem FBHM vor.

Die Bestimmungen nach einzelnen Gesetzen und Verordnungen bleiben durch diese „Fachbereich AKTUELL“ unberührt. Die

Anforderungen der gesetzlichen Vorschriften gelten uneingeschränkt.

Um vollständige Informationen zu erhalten, ist es erforderlich, die infrage kommenden Vorschriftentexte einzusehen.

Der Fachbereich Holz und Metall setzt sich unter anderem zusammen aus Vertretern und Vertreterinnen der Unfallversicherungsträger, staatlichen Stellen, Sozialpartnern, herstellenden und betreibenden Firmen.

Diese „Fachbereich AKTUELL“ ersetzt die gleichnamige DGUV-Information, herausgegeben als Ausgabe 10/2014. Aktualisierungen wurden infolge von redaktionellen Anpassungen erforderlich.

Weitere „Fachbereich AKTUELL“ und Informationsblätter des Fachbereichs Holz und Metall stehen im Internet zum Download bereit [6].

Literaturverzeichnis

[1] Gefahrstoffverordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 21. Juli 2021 (BGBl. I S. 3115) geändert worden ist

[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 Februar 2017 *), GMBI 2018 S. 234-235 v. 06.04.2018 [Nr. 12/13]

[6] Internet: www.dguv.de/fb-holzundmetall
Publikationen oder www.bghm.de Webcode: <626>

Bildnachweis

Die gezeigten Bilder wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von:

- Abbildung 1, 2, 3, 4 – BGHM

Herausgegeben von:

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
Fax: 030 13001-9876
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Sachgebiet Maschinen, Robotik und
Fertigungsautomation
im www.dguv.de Fachbereich Holz und Metall
der DGUV www.dguv.de
Webcode: d544722

Die Fachbereiche der DGUV werden von den Unfallkassen, den branchenbezogenen Berufsgenossenschaften sowie dem Spitzenverband DGUV selbst getragen. Für den Fachbereich Holz und Metall ist die Berufsgenossenschaft Holz und Metall der federführende Unfallversicherungsträger und damit auf Bundesebene erster Ansprechpartner in Sachen Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit für Fragen zu diesem Gebiet.