



Formaldehyd – wie gefährlich sind konservierte KSS Emulsionen?





Inhalt

- Bakterien und Pilze in Emulsionen
- Formaldehyddepotstoffe und andere Biozide
- Formulierungsoptionen
- Formaldehyddepotstoffe - ein Risiko?



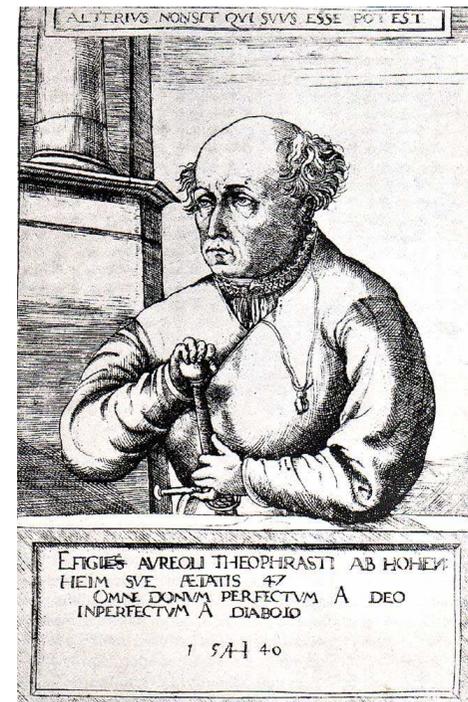
vsi-schmierstoffe.de



A vertical blue decorative bar on the left side of the slide, featuring a water droplet falling into water, creating ripples.

Dosis sola facit venenum

(Paracelsus)





Problem: Bakterien und Pilze

- Wassergemischte KSS enthalten die wesentlichen Elemente für Leben:
 - Wasser
 - Kohlenwasserstoffe und/oder Ester
 - Additive auf P oder S Basis
- Bakterien und Pilze können den KSS zerstören, die Gesundheit der Mitarbeiter schädigen und die Anlage beschädigen.



Wo kommen die Keime her?

- Ansetzwasser
- Luft
- Schmutzeintrag
- Biofilm, Keime aus alter Befüllung nach unzureichender Reinigung
- etc.



...Bakterien außer Kontrolle...



vsi-schmierstoffe.de





vsi-schmierstoffe.de





Lecker...





Biozide werden gebraucht...

- Biozide schützen den KSS und die Mitarbeiter vor Keimen.
- Biozide sind gefährlich (sonst wirken sie nicht!).
- Biozide können dem Konzentrat beigemischt werden (Topfkonservierung):
 - Relativ niedrige Mengen im Konzentrat, meist “richtige” Dosierung in Frischemulsion.
 - Ergänzung bei Nachfüllung
 - Relativ sichere Handhabung (geringe Konzentration im Konzentrat)
 - Im Fall starker Kontamination weniger hilfreich, da u.U. unterdosiert.





Topfkonservierung vs. Direktzugabe

- Zugabe von Biozid(produkt)
 - Handhabung des Biozid(produkts) nicht immer unproblematisch.
 - Überdosierung möglich: Gesundheitsgefahren.
 - Unterdosierung möglich: Resistenzbildung, Bakterienwachstum.
 - Aber: manchmal nötig zur Systemreinigung / Bekämpfung starken Befalls.





Biozide und Recht

- Biozide müssen durch die Behörden zugelassen werden
- Zeitintensiver und teurer Prozess
- Folge: nur noch 27 Biozide sind für die Metallbearbeitung zugelassen (PT 13), davon etwa die Hälfte Formaldehydabspalter (FAD, nicht: Formaldehyd)
- Formaldehyd wird ab 2016 als „Krebserzeugend, Kat. 1B“ eingestuft.
- Ob und wann FAD eingestuft werden, steht noch nicht fest
- Kunden sind schon jetzt zurückhaltend im Einsatz von FAD / FAD-haltigen KSS



FAD für PT 13



vsi-schmierstoffe.de

Stoffbezeichnung			Einstufung		Kennzeichnung	
Abkürzung	chem. Bezeichnung (Wirkstoff)	CAS-Nr. EG-Nr.	Gefahrenklasse, Gefahrenkategorie und Gefahrenkodierung	Kodierung der Gefahrenhin- weise	Piktogramm, Kodierung der Signalworte	Kodierung der Gefahrenhin- weise
EGForm, (EDDM)	Reaktionsprodukte von Ethylen- glykol mit Paraformaldehyd ((Ethyldioxy)dimethanol, 1,6-Dihydroxy-2,5-dioxahexan)	3586-55-8 222-720-6	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H302 H315 H318	GHS07 GHS05 Dgr	H302 H315 H318
HHT	1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydro- 1,3,5-triazin (2,2',2''-(Hexahydro-1,3,5- triazin-1,3,5-triyl)-triethanol)	4719-04-4 225-208-0	Acute Tox. 4 (*) Skin Sens. 1	H302 H317	GHS07 Wng	H302 H317
MBO	3,3'-Methylen-bis- (5-methyloxazolidin)	66204-44-2 266-235-8	Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Skin Corr. 1C	H 302 H 332 H 314	GHS 07 GHS05 Dgr	H 302 H 332 H 314
HPT	1,3,5-Tris-(2-hydroxypropyl)- hexahydro-1,3,5-triazin	25254-50-6 246-764-0	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Eye Irrit. 2	H302 H315 H317 H319	GHS07 Wng	H302 H315 H317 H319
TMAD	Tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis- (hydroxymethyl) imidazo-[4,5-d] imidazol-2,5(1H,3H)-dion	5395-50-6 226-408-0	Skin Sens. 1 Aquatic Chronic. 2	H317 H411	GHS07 GHS09 Wng	H317 H411
BHF	Benzylalkohol-mono(poly)-hemiformal (Benzyloxy-methanol)	14548-60-8 238-588-8	Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Eye Irrit. 1 STOT SE 3 Skin Irrit. 2	H312 H302 H318 H335 H315	GHS 05 GHS 07	H 312 H 302 H 318 H 335 H 315
DMDMH	1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl- imid-azolidin-2,4-dion	6440-58-0 229-222-8	Keine harmonisierten Angaben in CLP. SDB			

Biozide & Fungizide im Vergleich



vsi-schmierstoffe.de

Chemie	Addition	Wirkung	Kommentar
FAD	Konz. und Nachkons.	Bakterien	Einstufung?
Pyridinethion	Konz. und Nachkons.	Pilze	Eisenkomplexbildner
Thiocyanobenzot hiazol	Nachkons.	Pilze	Sensibilisierer
Isothiazolone •BIT •CMI/MIT	Nachkons.	Pilze und Bakterien	Korrosiv, hohes Sensibilisierungspotential, einformulieren in Konzentraten nicht einfach (Haltbarkeit). BIT: nicht gegen Pseudomonas
OPP	Konz. und Nachkons.	Bakterien	Umwelteinstufung, CMR 2

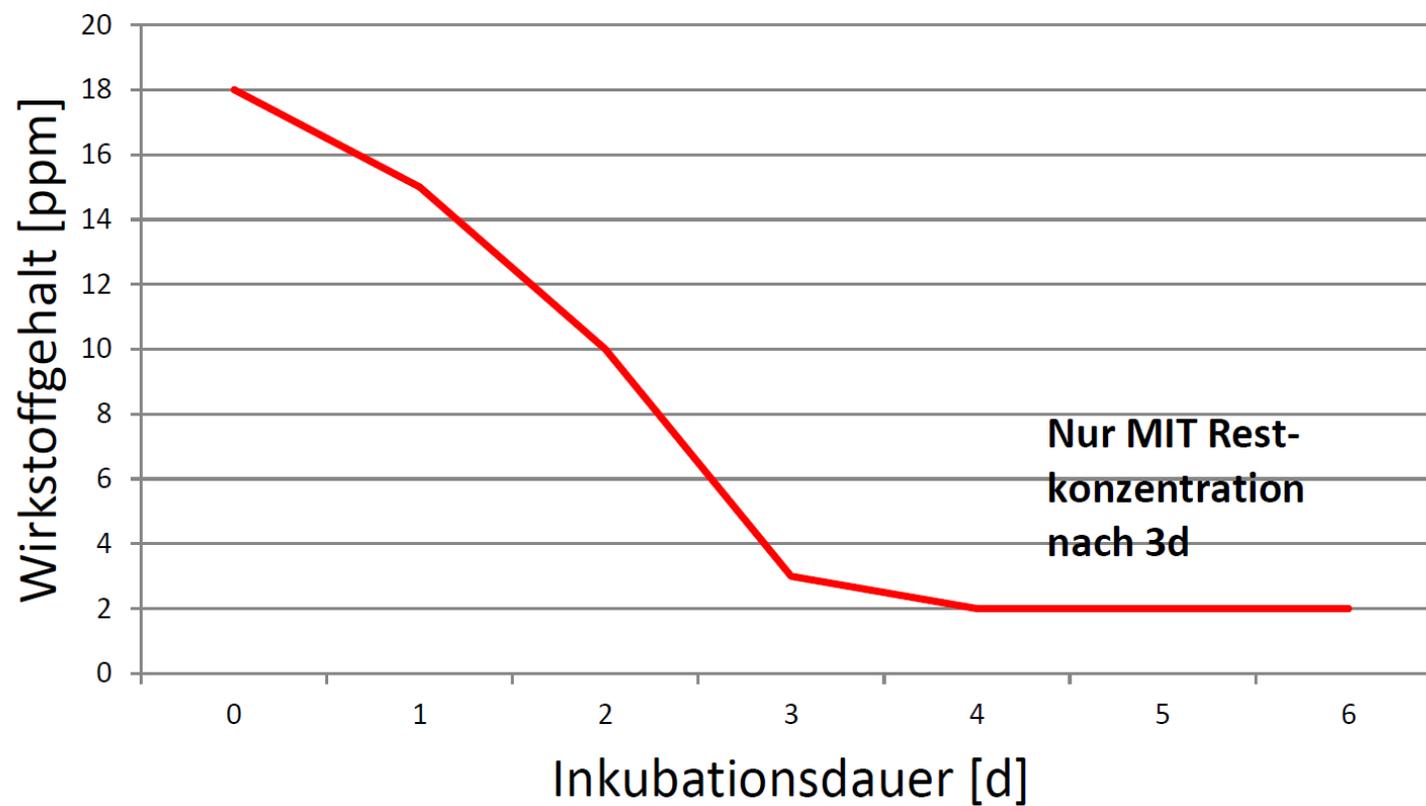


CMI / MI



vsi-schmierstoffe.de

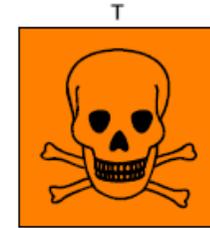
CIT/MIT-Abbau bei 40°C





H₂CO

- Es gibt kaum Alternativen zu FAD.
- Aber: wie gefährlich ist das Formaldehyd?
- FAD sind nicht Formaldehyd!!!!
- Formaldehyd wird ab 2016 als CMR 1B eingestuft. Die Einstufung ist sehr umstritten.
- Mischungen, die mehr als 0,1% Formaldehyd enthalten, werden ebenfalls als CMR 1B eingestuft.
- Ist weniger enthalten, ist die Mischung auch nicht CMR 1B
- Enthalten KSS Konzentrate und Emulsionen mehr als 0,1% Formaldehyd?



Informationen von Herstellern...



vsi-schmierstoffe.de

Einsatz und Anwendung							Hinweise		
Wirkstoff	Wirkung			Herstellerempfehlungen mit Konzentration der Wirkstoffe [%] <i>[berechneter Gehalt Gesamtformaldehyd [ppm]]</i>			Analyse- methode (nach Wasserdampf- destillation)	Verhalten im KSS	Bemerkungen
	Bakterien	Pilze	Algen	Vor- Konzentrat	Präventiv wg-KSS konservierung	Stoß- (Notfälle) wg-KSS			
EGFom (EDDM)	+++	+	+	1-3	Bevorzugt in Kombi- Produkten		Photometer, HPLC	Geruchs- intensiv	
HHT	+++	+	-	2-3	0,15 <i>615</i>	0,2 <i>820</i>	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert	Bei > 0,1 % besteht Sensibilisierungspotential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
MBO	+++	+	-	2-3	0,1 - 0,15 <i>480-720</i>	0,15 - 0,2 <i>720-960</i>	Photometer, GC, HPLC	Erhöht pH-Wert, Geruchs- intensiv	
HPT	+++	-	-	2-3	0,15 <i>420</i>	0,3 <i>840</i>	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert, Geruchs- intensiv	Bei > 1 % besteht Sensibilisierungspotential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
TMAD	+	-	-	2-3	Bevorzugt in Kombi- Produkten		Photometer, HPLC	geruchlos und schaumfrei	Reaktionsträger als andere N-Formale, Einsatz nur in Kombiprodukten. Bestimmung des Formaldehydgehaltes täuscht zu hohe Wirksamkeit vor
BHF	+++	+	-	1,5-3	0,1 - 0,2 <i>220-440</i>	0,15 - 0,2 <i>440-660</i>	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab, sehr geruchs- intensiv	
DMDMH	++	-	k.A.	1,5 - 3	0,15 - 0,3 <i>480-960</i>	k.A.	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab.	

A vertical blue graphic on the left side of the slide, featuring a water drop falling into a pool of water, creating ripples.

Wenn ...

die Herstellerempfehlung der
Einsatzkonzentration des FAD (%)

nicht überschritten wird, dann

kann die berechnete maximale
Konzentration von freiem
Formaldehyd (in ppm)

nicht den allgemeinen Grenzwert, welcher zur
Kennzeichnung und Einstufung führt (0,1%
=1000ppm) überschreiten.

A vertical blue graphic on the right side of the slide, featuring a swirling pattern of water.

Advice from Suppliers



vsi-schmierstoffe.de

Einsatz und Anwendung							Hinweise		
Wirkstoff	Wirkung			Herstellerempfehlungen mit Konzentration der Wirkstoffe [%] <i>[berechneter Gehalt Gesamtformaldehyd [ppm]]</i>			Analyse- methode (nach Wasserdampf- destillation)	Verhalten im KSS	Bemerkungen
	Bakterien	Pilze	Algen	Vor- Konzentrat	Präventiv wg-KSS konservierung	Stoß- (Notfälle) wg-KSS			
EGFom (EDDM)	+++	+	+	1-3	Bevorzugt in Kombi- Produkten		Photometer, HPLC	Geruchs- intensiv	
HHT	+++	+	-	2-3	0,15 <i>615</i>	0,2 <i>820</i>	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert	Bei > 0,1 % besteht Sensibilisierungspotential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
MBO	+++	+	-	2-3	0,1 - 0,15 <i>480-720</i>	0,15 - 0,2 <i>720-960</i>	Photometer, GC, HPLC	Erhöht pH-Wert, Geruchs- intensiv	
HPT	+++	-	-	2-3	0,15 <i>420</i>	0,3 <i>840</i>	Photometer, HPLC	Erhöht pH-Wert, Geruchs- intensiv	Bei > 1 % besteht Sensibilisierungspotential. Nicht einsetzen in Bereichen, in denen Mitarbeiter bereits sensibilisiert sind. Schwerpunkteinsatz als Bakterizid.
TMAD	+	-	-	2-3	Bevorzugt in Kombi- Produkten		Photometer, HPLC	geruchlos und schaumfrei	Reaktionsträger als andere N-Formale, Einsatz nur in Kombiprodukten. Bestimmung des Formaldehydgehaltes täuscht zu hohe Wirksamkeit vor
BHF	+++	+	-	1,5-3	0,1 - 0,2 <i>220-440</i>	0,15 - 0,2 <i>440-660</i>	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab, sehr geruchs- intensiv	
DMDMH	++	-	k.A.	1,5 - 3	0,15 - 0,3 <i>480-960</i>	k.A.	Photometer, HPLC	Senkt pH-Wert ab.	



Biozidprodukte und freies Formaldehyd

- Die Biozidrichtlinie verlangt die Veröffentlichung der aktiven Substanzen und toxikologische Effekte der Bestandteile und Verunreinigungen von Biozidprodukten.
- Immer mehr Anwender halten Biozidprodukte mit freiem Formaldehyd für nicht akzeptabel.
- Daher wurden Produkte vermessen...



KSS Konzentraten und freies Formaldehyd



vsi-schmierstoffe.de

Probe Nr.	Bor	Mineral öl/ Ester	Prim. Amine [%]	Tert. Amine [%]	Wasser [%]	Typ N-Formal [%]	Typ O-Formal [%]	¹³ C-NMR - Gehalt Formaldehyd-Hydrat
1	-	x	8 - 10	10 - 12	20 - 25	MBO/Triazin ca. 2	-	< a.B.
2	x	x	13 - 15	-	20 - 25	MBO/Triazin ca. 2	EGForm ca. 1	< a.B.
3	-	x	-	1 - 2	Spuren	MBO ca. 1	EGForm ca. 2	< 0,1 %
4	x	x	9 - 11	7 - 10	15 - 20	N-Formal ca. 3	-	< a.B.
5	-	x	-	-	10 - 15	DMDMH 1,5	-	< 0,1 %
6	-	x	5 - 10	5 - 10	15 - 20	-	EGForm 2,8	< a.B.
7	-	-	-	-	40 - 45	MBO 2,5	-	< a.B.
8	x	-	6 - 10	15 - 20	25 - 30	N-Formal ca. 2	-	< a.B.
9	-	-	5 - 7	23 - 26	40 - 45	MBO 3	-	< a.B.
10	x	x	3 - 5	5 - 8	20 - 25	-	EGForm 2,5	< a.B.

A vertical blue decorative bar on the left side of the slide, featuring a water droplet at the top and ripples below.

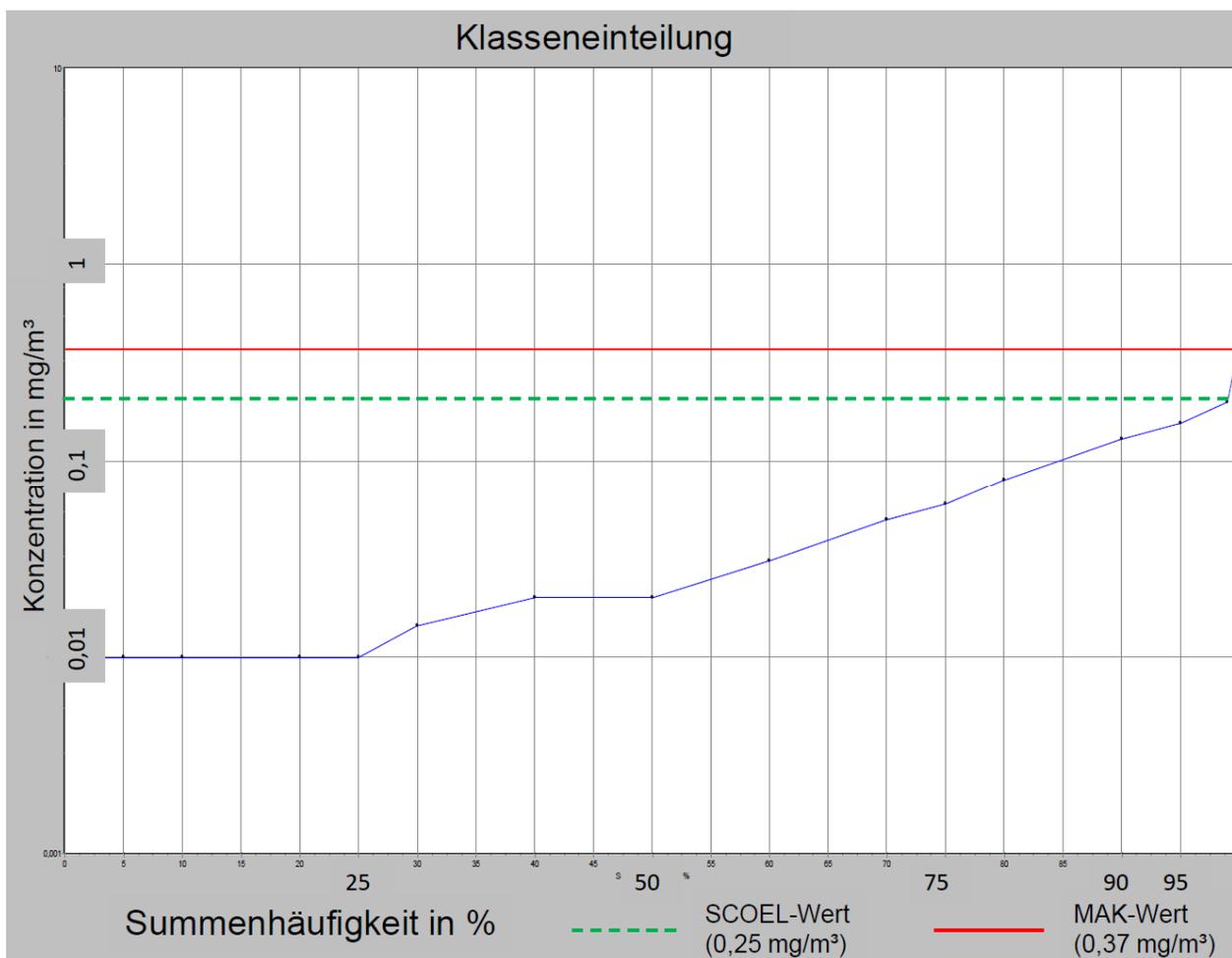
Fazit: es gibt KSS Konzentrate mit FAD, die klar weniger als 0,1% freies Formaldehyd enthalten.

Eine schriftliche Bestätigung des Herstellers sollte erfragt werden.

A vertical blue decorative bar on the right side of the slide, featuring a swirling pattern.



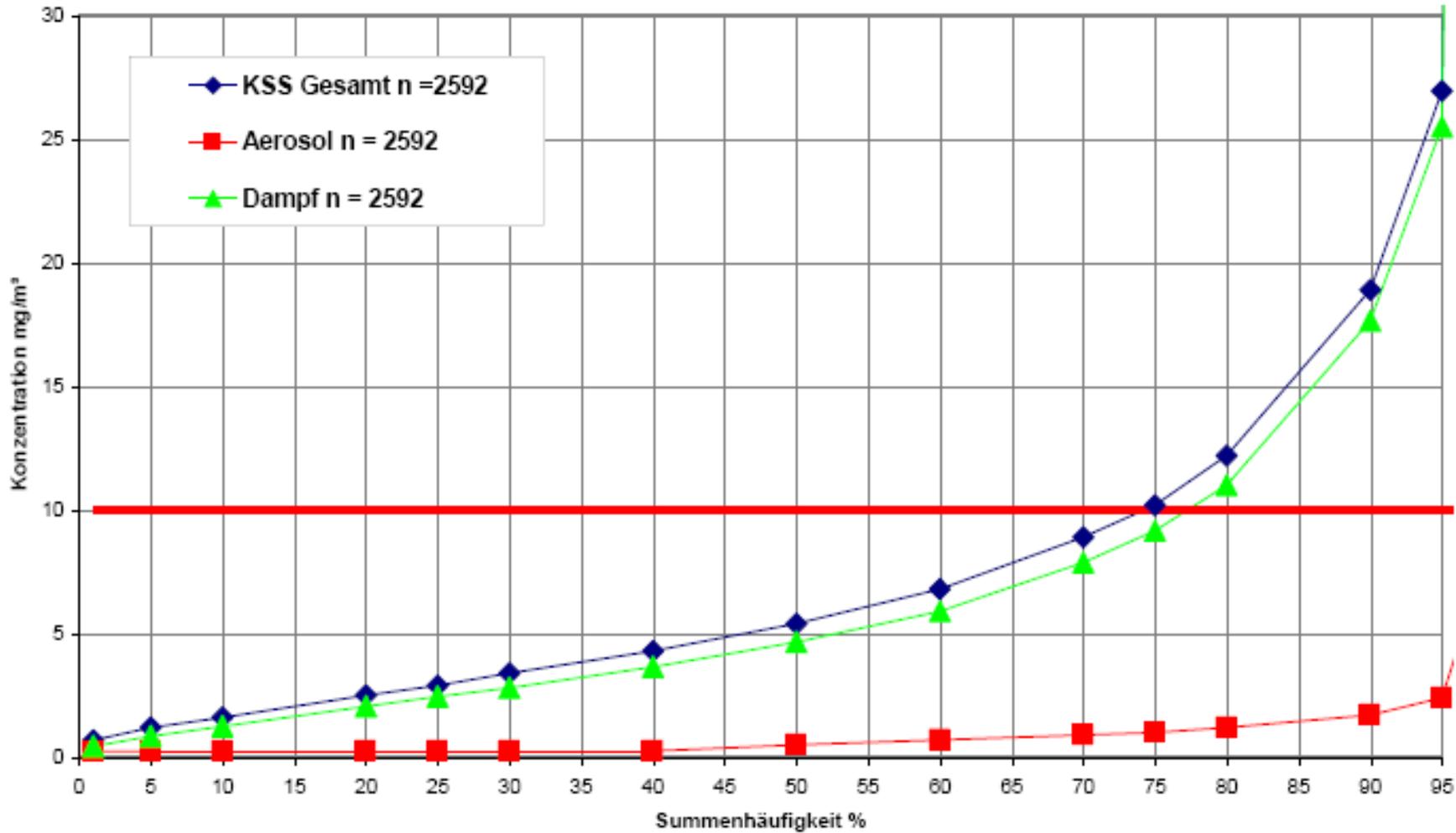
Formaldehyd in der Luft von metallverarbeitenden Betrieben (Ergebnis 335 Messungen)



Mehr als 95% aller Messungen zeigen, dass der Formaldehydgehalt deutlich unter dem MAK bzw. SCOEL Wert liegt.



Aerosol & Dampf: 10 mg/m³ Stand der Technik!



http://www.dguv.de/medien/fb-holzundmetall/publikationen/infoblaetter/infobl_deutsch/029_hh-formaldehyd.pdf

DGUV-Information^α

Formaldehyd- und -depotstoffe^α

Handlungshilfe zur Gefährdungsbeurteilung für KSS-Anwender^α

Entwurf: 07/2014^α

FB-HM-029^α

Die Durchführung einer Gefährdungsbeurteilung nach Gefahrstoffverordnung [1] stellt hohe Anforderungen an die Fachkunde beauftragter Personen. Besonders komplex stellt sich die Abarbeitung dar, wenn

→ sich Einstufung und Kennzeichnung nicht nur durch den Wirkstoff (= Formaldehyd-Depotstoff, FAD), sondern auch auf Basis von Verunreinigungen und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial (= Formaldehyd) von Zubereitungen/Gemischen ergeben,

→ sich die Zusammensetzung durch Verdünnung (bestimmungsgemäß) und Abbau (teilweise nicht bestimmungsgemäß, z.B. durch zu niedrigen pH-Wert) im Gebrauch ändert,

→ eine Neueinstufung von Formaldehyd in C1B

Inhaltsverzeichnis

- 1 → Eigenschaften von Formaldehyd
- 2 → Eigenschaften von Formaldehyd-Depotstoffen
- 3 → Luftgrenzwerte, Expositionssituation
- 4 → Analytik von Formaldehyd im KSS
- 5 → Gefährdungsbeurteilung bei ausgewählten Tätigkeiten, Schutzmaßnahmen

6 Zusammenfassung und Anmerkungen



Zusammenfassung

- FAD Biozidprodukte werden nicht analog Formaldehyd eingestuft (CMR 1B).
- Ergo werden auch KSS Konzentrate und Emulsionen nicht entsprechend eingestuft.
- FAD sind einfach einzuformulieren und haben ein breites Wirkspektrum. Einfache Alternativen gibt es nicht.
- Wenn FAD entsprechend gehandhabt werden (Kapitel 5 der DGUV Information und auch entsprechende Hinweise der Hersteller:
 - wird die 0.1% Grenze für freies Formaldehyd nicht überschritten.
 - in KSS Konzentraten und auch in nachkonservierten KSS
 - Es besteht keine Messverpflichtung für freies Formaldehyd.





vsi-schmierstoffe.de



Danke fürs zuhören. Fragen?

