

natureplus e.V.
Herr Thomas Schmitz-Günther
Kleppergasse 3

69151 Neckargemünd

AZ: H 3476 G

06.01.2011

Sehr geehrter Herr Schmitz-Günther,

anbei erhalten Sie die Stellungnahme zum Vorgang „PMDI in Holzwerkstoffen“.

Basierend auf den von natureplus entwickelten Fragen wurde basierend auf den Informationen, die der führende PMDI-Lieferant übergab, bei unserem gemeinsamen Besuch in Belgien die vorliegenden Stellungnahme entwickelt.

Sie ist wie folgt gegliedert:

1. Allgemeine Informationen zum Auftrag
2. Veranlassung / Ziel der Stellungnahme
3. Einleitende Informationen
4. Stellungnahme zu den von natureplus formulierten Fragen
5. Zusammenfassung
6. Anhang (Abkürzungsverzeichnis, Literaturverzeichnis, Anlage zu Störfällen)

Wir stehen für Fragen natürlich zur Verfügung und verbleiben

Mit freundlichen Grüßen
Bremer Umweltinstitut

Michael Köhler,
Diplombiologe

Anlagen: STELLUNGNAHME

STELLUNGNAHME

1 Allgemeine Angaben zum Auftrag

Auftraggeber: Natureplus e.V.
Herr Thomas Schmitz-Günther
Kleppergasse 3

69151 Neckargemünd

Auftragsdatum: 14.4.2010

Auftragnehmer: Bremer Umweltinstitut
Gesellschaft für Schadstoffanalysen und Begutachtung mbH
Fahrenheitstraße 1
28359 Bremen

Prüfberichtsnummer: H 3476 G

Erstellungsdatum: 06.01.2011

2 Veranlassung / Ziel der Stellungnahme:

Hinsichtlich der Zertifizierungsfähigkeit von PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen bestehen Bedenken verschiedener Institutionen, insbesondere auch ausgehend von Befürchtungen des Instituts für Baubiologie in Neubeuern (IBN). Auch in der Kriterienkommission von Natureplus wurden – teilweise unter Einbezug weiterer interessierter Experten – bereits mehrmals die zugrunde liegenden Fragestellungen erörtert (zuletzt Isocyanat-Hearing am 28.7.2009). Die Kriterienkommission hält jedoch bislang weiterhin die PMDI-Bindung von Holzwerkstoffen für eine der ökologisch sinnvollen und damit grundlegend nicht von einer Zertifizierung auszuschließenden Bindungsmöglichkeiten für Holzwerkstoffe. Um diese Position abzusichern bzw. nochmals grundlegend zu überprüfen, wurde das Bremer Umweltinstitut mit dieser Stellungnahme beauftragt. Hierzu sollten die im folgenden genannten sechs Fragen mit einem der führenden PMDI-Lieferanten erörtert werden, und die vom Lieferanten gegebenen Informationen bewertet werden. Ziel der Bewertung ist dabei im wesentlichen zu ermitteln, ob die übergebenen Informationen ausreichend valide und plausibel sind, um eine erneute Entscheidungsfindung in der Kriterienkommission von natureplus zu ermöglichen. Sollte dies nicht der Fall sein, soll die Natur der fehlenden Information beschrieben werden.

Die Erörterung der Fragen mit einem führenden PMDI-Lieferanten fand am 15.4.2010 statt. Neben Repräsentanten des Lieferanten und dem Unterzeichner nahm Herr Schmitz-Günther als Vertreter des Auftraggebers teil. Durch den Repräsentanten des Lieferanten wurde dem Unterzeichner eine umfangreiche Power-Point-Präsentation sowie weitere ergänzende Informationsmaterialien übergeben. Eigene Literaturrecherchen erfolgten in April und Mai 2010, sowie November 2010. Die verfasste Stellungnahme beruht auf den Informationen der Erörterung, der eigenen Recherchen sowie der durch Lieferanten übergebenen Dokumente.

Im Rahmen der Recherche bestand nicht die Möglichkeit jede Angabe des Lieferanten in der Originalarbeit zu überprüfen, dies erfolgte jedoch bei Kernaussagen.

3 Einleitende Informationen

Holzwerkstoffe werden zu immer bedeutenderen Anteilen mit PMDI-Klebstoffen gebunden. Diese Klebstoffe werden „umgangssprachlich“ auch oft als Polyurethan- oder PU-Klebstoffe bezeichnet oder es wird von einem Isocyanat-Klebstoff gesprochen. Die letztgenannten Bezeichnungen sind jedoch missverständlich.

Die Abkürzung PMDI steht für Polymeres Diphenylmethandiisocyanat, hierbei handelt es sich um ein Gemisch, das als Hauptkomponente MDI (Diphenylmethandiisocyanat) enthält, sowie höhere Homologe mit 3 bis 5 Kernen (hierbei nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Anteil ab). Das von dem befragten Lieferanten gelieferte PMDI besteht typischerweise zwischen 40 bis zu 50% aus MDI. Phenylisocyanat ist mit weniger als 50 ppm enthalten, der Hersteller gibt 20 ppm als typische Konzentration an. Den Rest des PMDI stellen die höheren Homologen dar. Dies entspricht den Angaben für die Zusammensetzung für PMDI entsprechend des europäischen „Risk Assessment Reports“ (RAR).

Die Produktion von PMDI erfolgt nach Angaben des RAR an 11 Produktionsstätten in der EU. Die Produktion von MDI verläuft in geschlossenen Anlagen in drei Hauptschritten:

- Reaktion von Anilin und Formaldehyd in Anwesenheit von Salzsäure führt zur Bildung eines Methylen-diamin (MDA)-Isomerengemisches
- Phosgenierung dieser Komponenten führt zu MDI und Polyisocyanaten
- Aufreinigung des MDI mit unterschiedlichen Methoden.

Polyurethane werden üblicherweise durch Reaktion von zwei Komponenten erstellt: einer Isocyanat- und einer Polyolkomponente. Bei der Bindung von Holzwerkstoffen aus Hackschnitzeln, Holzfasern oder ähnlichem wird ausschließlich PMDI (somit eine Isocyanatkomponente) zur Reaktion mit dem Holz gebracht. Holzfasern oder Holzhackschnitzel werden mit PMDI versetzt, die Polymerisation wird durch Zugabe von Wasser/Wasserdampf unter Wärme gestartet, unter Druck werden Platten durch Pressen erzeugt. Das

Fehlen einer eigenständigen Polyolkomponente (mit Ausnahme einzelner Alkoholgruppen im Holz) führt zu einer andersartigen Reaktionsabfolge als bei der Polyurethanerzeugung und in der Konsequenz vermutlich überwiegend zu einer Polyharnstoffbildung (vgl. auch Frage 4).

4 Stellungnahme zu den von natureplus formulierten Fragen

- 1. Wie viele Hersteller von PMDI-Leimen für Holzwerkstoffe gibt es, wie viele davon sind in Europa (EU) angesiedelt und wie groß sind deren Marktanteile bei den Anwendern (Holzwerkstoffproduzenten) in Europa? Existiert eine Lebenszyklusanalyse für die von Ihnen hergestellten PMDI-Leime, die in Holzwerkstoffen zum Einsatz kommen? Wenn ja wie lauten die Kennwerte für**

Nicht erneuerbare Energieträger [MJ/ kg]

Treibhauspotential [kg CO₂-equiv./ kg]

Ozonabbaupotential [mg R11-equiv./ kg]

Photosmog [kg Ethylen- equiv./ kg]

Versauerung [kg SO₂ -equiv./ kg]

Sind diese Kennwerte i.W. repräsentativ für die der anderen Hersteller oder gibt es hier signifikante Unterschiede, ggf. auch zu den außereuropäischen Herstellern (falls relevant)? In welcher Weise sind die Kennwerte für Vorprodukte der PMDI-Produktion hierin enthalten?

Nach **Angaben des PMDI-Lieferanten** stellt das Unternehmen einen bedeutenden Lieferanten für Bindemittel für Holzwerkstoffe in Europa dar. Bedeutende Lieferanten sind darüber hinaus BASF, BAYER, DOW und Borsod Chem.

Zur Beurteilung der ökologischen Kenndaten legt der befragte PMDI-Lieferant Informationen aus zwei Studien vor.

Eine interne vergleichende LCA („life cycle analysis“, Lebenszyklusanalyse) am Beispiel der Produktion einer OSB-Platte mit verschiedenen Bindersystemen (MDI-basiertes System (kurz MDI), Phenol-Formaldehyd-Harz-basiertem Binder (kurz PF) in flüssiger und Pulverform und kombinierte Bindung auf Basis MDI und Phenol-Formaldehydharz, flüssig) weist keinen erheblichen Einfluss des Bindersystems auf die wesentlichen Emissionen in die Atmosphäre auf. Die aquatischen Emissionen werden durch die Produktion der Bindemittel bestimmt, ausreichende Daten für eine vergleichende Analyse liegen hier jedoch nicht vor. Die Abfallmengen seien weitgehend unabhängig von der Binderart. Bei Betrachtung des Primärenergieinhaltes schneidet PF (flüssig) und MDI/PF am schlechtesten ab, MDI und PF (Pulver) liegen geringfügig günstiger. Der Abstand der beiden Gruppen vergrößert sich noch etwas, wird die durch regenerative Quellen gelieferte Energie (in der Regel aus Holz) nicht als „negativ“ einzubringende Primärenergie berücksichtigt.

Weiterhin wird verwiesen auf die Daten, die in der Studie COST E 13 publiziert wurden. Die wesentlichen hieraus zu entnehmenden Angaben können der folgenden Abbildung 1 entnommen werden. Hierbei wird eine Variation von 10 bis 20% als üblich angenommen.

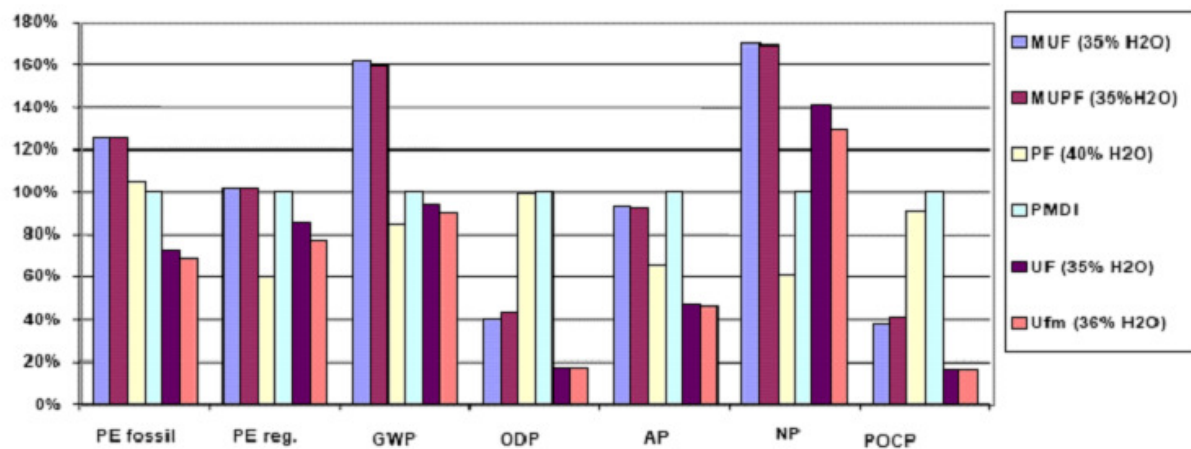


Abbildung 1: Ökologische Kennzahlen nach COST E 13 Action („Impact Assessment Results for resin input for 1 m³ particleboard“). Als Datenbasis wird in der COST-Studie eine persönliche Kommunikation von Kreissig aus 2001 genannt. Daten wurden auf PMDI = 100% normiert. Es wird darauf hingewiesen, dass die Funktionelle Einheit 1m³ Holzwerkstoffplatte nicht in allen Fällen zur vergleichbaren Ergebnissen führt, da die unterschiedlichen Bindemittel zu unterschiedlichen Feuchtigkeitsresistenzen führen. Erläuterungen siehe auch Abkürzungsverzeichnis.

Die Abbildung 1 zeigt einen leichten Vorteil von Harnstoff-Formaldehyd (UF) bzw. (Ufm) hinsichtlich des Einsatzes fossiler Energieträger, der jedoch teilweise wieder durch den Einsatz regenerativer Energieträger wettgemacht wird. Beim Treibhauspotenzial (GWP) schneiden hiernach Melamin-Harnstoff-Formaldehydharze (MUF) bzw. Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehydharze (MUPF) schlechter ab als PMDI, das in der gleichen Größenordnung wie reine Phenolharze (PF), sowie UF und Ufm liegt. Im Hinblick auf Ozonabbau sind PF und PMDI deutlich schlechter als die anderen Bindersysteme (ebenso beim Potenzial zur Bildung von Photooxidantien). Beim Versäuerungspotenzial liegt PMDI schlechter als die UF-Harze, jedoch geringfügig besser als alle anderen Bindersysteme. Im Hinblick auf das Überdüngungspotenzial (NP) liegt PMDI hiernach besser als die anderen Binder.

Bewertung der Informationen

Grundlegend muss hier angemerkt werden, dass in der COST –Studie die Angaben fehlen, welche Bindemittelmengen als Annahmen in die Kennzahlberechnungen zur Erzeugung von 1 m³ Holzwerkstoffplatte eingegangen sind. Die Bindemittelanteile pro Platte sind aber je nach Hersteller großen Schwankungen unterworfen und deshalb von entscheidender Bedeutung. Die in der COST Studie zitierten Daten entstammen offensichtlich einer persönlichen Mitteilung. Gerade diese Umrechnung ist auf Grund der in der COST- Studie veröffentlichten LCA- Daten pro kg Bindemittel aber sehr zu hinterfragen. Deshalb kann hier die Datenqualität bzw. die Datengrundlage nicht abschließend beurteilt werden. (Grundlegend ist der Kriterienkommission bekannt, dass die notwendigen Primärenergiegehalte einer PMDI-basierten Bindung höher sind als bei anderen Bindersystemen, teilweise jedoch durch geringere Bindermengen kompensiert werden). Daher sind der Verwertbarkeit der Daten enge Grenzen gesetzt.

Ein Vergleich mit reinen UF-Harzen im Hinblick auf die Bewertung von Baustoffen ist hierbei nicht zielführend, da sich die Kriterienkommission von natureplus aufgrund der mangelnden Feuchtigkeitsresistenz und des teilweise damit verbundenen hohen Formaldehydabgabepotenzials grundsätzlich gegen eine Zertifizierung dieses Bindemittels entschieden hat.

Grundsätzlich wäre eine bessere Datenlage hinsichtlich eines Vergleich der oben genannten ökologischen Kennwerte von MUF, MUPF, PF und PMDI erstrebenswert. Ausreichende Erkenntnisse für eine abschließende Bewertung liegen hierzu – soweit erkennbar – nicht vor. Auf Basis der vorliegenden Kennwerte erscheint jedoch eine einseitige Entscheidung für eines der Bindersysteme nicht gerechtfertigt.

2. Welche größeren Störfälle im Zusammenhang mit der Produktion von Isocyanaten sind Ihnen bekannt und wie hoch lag das Umwelt- und Gesundheitsschädigungspotential dieser Störfälle? Wie verhält es sich mit Störfällen im Zusammenhang mit der Herstellung von PMDI-Bindemitteln für Holzwerkstoffe? Sind Ihnen aus den letzten 10 Jahren hierzu Störfälle bekannt und wie groß war der dadurch entstandene Schaden?

Dem befragten PMDI-Lieferanten waren keine bedeutenden Störfälle in den letzten 10 Jahren in Zusammenhang mit der Produktion von PMDI oder der Herstellung von PMDI-Bindemitteln bekannt.

Die Ergebnisse **eigener Recherchen** sind in Anhang 1 tabellarisch dargestellt und werden hier nur verkürzt wiedergegeben.

Hierbei ist zu bemerken, dass der Begriff Störfall in der BRD durch die 12. Bundesimmissionsschutzverordnung (novellierte Störfallverordnung) geregelt wird. Die Störfallverordnung (StöV, StFV) ist eine Verordnung, die den Schutz von Mensch und Umwelt vor den Folgen von Störfällen resp. Unfällen in Industrieanlagen gewährleisten soll. Sie setzt die Anforderungen der europäischen Seveso-II-Richtlinie in deutsches Recht um. Die Störfallverordnung gilt für alle Betriebsbereiche (z. B. Produktionsanlagen, Lager), in denen gefährliche Stoffe oberhalb einer sog. Mengenschwelle vorhanden sind. Hiernach besteht unter anderem eine Meldepflicht für Störfälle. Allerdings werden Störfälle nur als solche benannt, wenn eine gewisse Mindestmenge (zur Zeit bspw. 37,5 kg Phosgen bzw. 5.000 kg TDI bzw. 10.000 kg MDI) freigesetzt wird. Ereignisse mit Freisetzungen unterhalb dieser Mindestmengen werden nicht als Störfälle erfasst.

Eine Recherche bei der Datenbank ZEMA des Umweltbundesamt (BRD), in der alle nach der Störfallverordnung in der BRD meldepflichtigen Ereignisse erfasst werden, wurde durchgeführt. Im Zeitraum 1980-2010 finden sich 569 Einträge in der Summe. Bei einer Suche nach den Stichworten „Phosgen¹“ und „Isocyanate“ werden fünf Störfälle ermittelt (aus den 90er Jahren). Die Störfälle durch Freiwerden von Phosgen sind hierbei nicht der Herstellung von Isocyanaten zuzuordnen, sondern anderen Produktionsprozessen. Die als Störfälle ermittelten Freisetzungen von TDI und HDI geschahen weder bei Produktion von Isocyanaten noch bei Produktion von Holzwerkstoffen (sondern bei der Produktion anderer Produktgruppen).

Auf europäischer Ebene werden schwerwiegende Unfälle („major accidents“) auch unter Freisetzung von Chemikalien in der „MARS“-Datenbank des European Commission's Joint Research Centre in Ispra gesammelt. Hier werden drei weitere (und ein zu der ZEMA-Datenbank deckungsgleicher) Unfall unter dem Stichwort „Isocyanat“ genannt, hiervon lediglich einer in einer MDI-Produktionseinrichtung (hier ohne Freisetzung von MDI in die Umgebung). Zwei weitere betreffen einer TDI-Produktionsanlagen (Anmerkung: TDI wird als Bindemittel für Holzwerkstoffe nicht verwendet). Bei einem der Unfälle wurde keine TDI-Freisetzung ermittelt, in einem 2002 stattgefundenen Unfall wurde TDI aus einer Produktionsanlage freigesetzt. Hierbei waren nach vorliegenden Angaben 15 Tonnen TDI einbezogen. Weiterhin findet sich ein Eintrag zu Phosgenfreisetzung aus einer Isocyanatproduktionseinrichtung (allerdings von 1987).

Um Kritik hinsichtlich der ausschließlichen Stützung auf Ergebnisse der Erfassungspraxis von Störfällen auszuweichen, wurden ergänzend (als erreichbare Datenquelle) die Angaben der „Coordination gegen Bayer-Gefahren“ (CBG) gesichtet sowie Daten des Fachmagazins „Gefährliche Ladung aus dem Storck Verlag Hamburg“ aufgeführt. Hierbei wird deutlich, dass es beim Transport von Isocyanaten – hier entstehende Freisetzungen werden nicht als Störfall in der BRD betrachtet - in den 90er Jahren sieben mal zu Freisetzungen von Isocyanaten bei LKW-Unfällen gekommen ist. Auch in Produktionsanlagen der Bayer AG kam es nach den vorliegenden Informationen zur Freisetzung von Phosgen bzw. TDI (Zeitraum 2000 bis 2010). Die freigesetzten Mengen sind dabei vermutlich eher kleiner gewesen und erfüllen nicht die Kriterien eines Störfalls. Eine abschließende Bewertung der Schwere der entstandenen Schäden kann mangels Informationen nicht erfolgen.

¹ Phosgen stellt eine besonders kritische Komponente der Isocyanatproduktion dar, wird jedoch in anderen großindustriellen Synthesen als Vorstufe eingesetzt.

Bewertung der Informationen:

Zumindest 2002 wurde letztmalig entsprechend der Informationen der „MARS“-Datenbank ein Störfall – mit Freisetzung eines Isocyanats (TDI) in einer Produktionsanlage für Isocyanate in Marghera (Italien) berichtet. Ein eindeutig der Isocyanatproduktion zugeordneter, bedeutender Unfall mit der Freisetzung von Phosgen wird aus 1987 berichtet. Kleinere Ereignisse mit der Freisetzung von Phosgen oder Isocyanaten sind nach vorliegenden Informationen auch in der Folge aufgetreten (wobei hier teilweise nicht sichergestellt ist, in welchem Betriebsprozess die Freisetzung erfolgte, bekannt ist lediglich der Anlagenort, und dass dort teilweise Isocyanatproduktionsanlagen bestehen). Auch beim Transport von Isocyanaten werden zumindest kleinere Freisetzungseignisse berichtet. Die Datenlage hinsichtlich kleinerer Ereignisse ist hierbei mit Sicherheit unvollständig. Auch hinsichtlich der größeren Unfälle ist nicht klar, ob eine Meldung der Ereignisse in allen Fällen die entsprechenden Datenbanken – insbesondere die europäische „MARS“ erreicht (hier sei auf die Differenz der Einträge in ZEMA und MARS verwiesen).

Eindeutig der Produktion von Holzwerkstoffen bzw. Holzweichfaserdämmstoffen zugeordnete bedeutende Unfälle mit Isocyanatfreisetzungen wurden nicht ermittelt.

Deutlich mehr Einträge hinsichtlich der Freisetzung von Phosgen finden sich bei Mitbetrachtung anderer Produktionsprozesse als der Isocyanatherstellung. Auch bei der Verwendung von Isocyanaten in anderen Produktionsprozessen als der Holzwerkstoffherstellung werden Störfälle bzw. Ereignisse berichtet.

Vereinzelt werden hierbei Verletzte dokumentiert, hinsichtlich Umweltauswirkungen finden sich i.a. keine Angaben.

In den Basisrichtlinien von natureplus findet sich ein Minimierungsgebot für den Einsatz von Stoffen und Prozessen mit hohem Störfall- und Unfallrisiko. Natureplus hat bislang jedoch kein Konzept zur Bewertung des Störfallrisikos definiert. Daher kann hier eine abschließende Bewertung nicht erfolgen.

Es sei jedoch aus Sicht des Autors bereits darauf hingewiesen, dass eine Forderung nach einem „Nullrisiko“ nicht zielführend sein kann. Weiterhin sei angemerkt, dass bei Betrachtung der Störfallhäufigkeit in den Produktionsanlagen für Holzwerkstoffe das Risiko im Hinblick auf eine Staubexplosion bedeutender zu sein scheint, hier finden sich in der ZEMA 9 Einträge, hierbei 5 aus dem Zeitraum 2000 bis 2010 mit Verletzungen und Todesfällen. Sowohl im Hinblick auf Auftretenshäufigkeit als auch auf Schwere des Schadens ist in den letzten Jahren bei der Holzwerkstoffproduktion eher eine Gefährdung durch Staubexplosionen zu verfolgen.

Als bedeutender Unfall mit Isocyanaten überschattet in Teilen der Unfall in Bhopal die Diskussion, hier kam es zu einer bedeutenden Freisetzung von Methylisocyanat und in Folge vielen Toten und Verwundeten. MDI weder so giftig noch so flüchtig wie Methylisocyanat. Die gleiche Gefährdung für MDI anzunehmen, hält der Unterzeichner für nicht richtig. Eine eigenständige Bewertung einer möglichen Unfallschwere einer erheblicheren MDI-Freisetzung ist ihm nicht möglich. Die Auftretenswahrscheinlichkeit für Störfälle dürfte durch Anstrengungen der Industrie sicher verringert worden sein. Der Unterzeichner sieht sich allerdings mangels Kompetenz in Fragen der Anlagensicherheit und der Risikobewertung von Störfällen nicht befähigt eine letztendliche Empfehlung auszusprechen.

3. Welche Vorkehrungen im Sinne des Arbeitsschutzes sind bei der Produktion und Verwendung von PMDI-Leimen bei Holzwerkstoffen einzuhalten? Werden diese Vorkehrungen auch in der Praxis eingehalten? Sind diese Vorkehrungen ausreichend, um die Verwender vor einem Kontakt bzw. vor gesundheitlichen Gefährdungen durch PMDI zu schützen? Wie viele Arbeitsunfälle im Zusammenhang mit PMDI-Leimen sind Ihnen aus den letzten 10 Jahren bekannt?

Grundlegende Risiken bei der Exposition gegenüber MDI sieht der befragte PMDI-Lieferant vor allem in Haut- und Atemwegsreizungen, sowie in Sensibilisierungen der Haut- oder Atemwegsorgane. Aus seiner

Sicht ist eine toxische Wirkung von MDI nicht anzunehmen. Es wird darauf hingewiesen, dass reizenden und sensibilisierenden Wirkungen auch von Holzstäuben ausgehend möglich sind.

Die kanzerogene Wirkung von MDI ist umstritten. Der Verdacht entstand auf Basis von Langzeitierversuchen bei Exposition hohen MDI-Konzentrationen mit speziell zubereiteten – einatembaren (im Hinblick auf Partikeldurchmesser also kleinen) - Aerosolen. Es entstanden bei einem Teil der Versuchstiere gutartige Tumore. Die MDI- Konzentrationen werden als untypisch für den Arbeitsplatz angesehen (da sie mehr als das hundertfache eines typischen Arbeitsplatzgrenzwertes von 0,05 mg/m³ erreichten), zudem erlaube der übliche Partikeldurchmesser des Aerosol an Arbeitsplätzen meist nicht das Eindringen des Aerosoles in den Alveolarbereich der Lunge (die Partikel am Arbeitsplatz sind größer, als die im Tierversuch verwendeten). Bisherige Erfahrungen mit MDI-Expositionen an Arbeitsplätzen und entsprechend epidemiologische Studien lassen keine Hinweise auf eine kanzerogene Wirkung erkennen. MDI wurde entsprechend der EU-RL 2008/58/EU als Substanz mit begründetem Verdacht auf kanzerogene Wirkung (Kennzeichnung R40, Kategorie 3) aufgenommen.

Insgesamt sieht befragte PMDI-Lieferant hier somit basierend auf den grundlegenden Gefährlichkeitsmerkmalen keine grundlegend unterschiedliche Gefährlichkeit der Komponenten der unterschiedlichen Bindemittel, wie auf der nachfolgenden Tabelle 1 verdeutlicht wird.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Gefährlichkeitsmerkmale unterschiedlicher möglicher Emissionen von Bindemitteln, Zusammenstellung durch PMDI-Lieferanten, Übersetzung durch Unterzeichner, n.e. = nicht ermittelbar

Substanz	Siedepunkt [°C]	Gesundheits- schädlich	Reizend	Giftig	Karzinogeni- tät/Mutageni- tät	Hautsensi- bilisierung	Sensibili- sierung beim Ein- atmen
Holzstaub	n.e.	X	X		?	X	X
Formaldehyd	-20	X	X	X	Cat1/2	X	X
Phenol	182	X			Cat 1		
Melamin	n.e.	X			Cat 3		
PMDI- Bindemittel des Liefe- ranten	314	X	X		Cat 3	X	X
Anmerkungen	<p>Mit geringerem Siedepunkt besteht ein höheres Risiko des Übergangs der Substanz in die Gasphase</p> <p>Formaldehydhaltige Bindemittel müssen nicht zwingend als giftig klassifiziert sein, da der Formaldehydgehalt im Binder gering sein kann, jedoch wird zusätzliche Formaldehyd im Pressprozess des Holzwerkstoffes gebildet</p>						

Die Produktion von PMDI erfolgt in geschlossenen Systemen, bei denen permanent Kontrollen an allen Ventilzugängen der Produktionsanlage erfolgen. Eine Freisetzung in die Umwelt (Kompartimente Boden oder Wasser) erfolgt bestimmungsgemäß nicht. MDI-Einträge in das Umweltkompartiment Luft sind vernachlässigbar. Expositionsdaten im Hinblick auf die Beschäftigten liegen für MDI und MDA vor, für MDI sind die Expositionen gering, für MDA werden keine ermittelt.

Im Hinblick auf den Arbeitsschutz der Anwender von PMDI, sowie auf Sicherheitshinweise zum Transport und zur Lagerung von PMDI wird insbesondere auf die Informationsmaterialien der ISOPA (European Diisocyanate & Polyol Producer Association) hingewiesen. Diese stellt über Ihre Internetplattform umfangreiche Informationen zum Arbeitsschutz beim Umgang mit Diisocyanaten, Polyolen und Hilfsstoffen zur Verfügung (www.isopa.org).

Unternehmen, die die Beförderung von PMDI übernehmen, sind spezialisiert auf den Transport von MDI. Ihre Fahrer durchlaufen ein besonderes Training im Hinblick auf Risiken bei Transport und Abfüllung von MDI. Erfolgreich ausgebildete Fahrer werden in einer Datenbank der ISOPA registriert. Die ISOPA organisiert jährlich eine Notfallübung mit Transportunternehmen und Noteinsatzkräften gefolgt von einem Workshop für Transportunternehmen. Lagerstätten werden durch eigene Auditoren vor Nutzung und bei Befüllung auditiert, dieses Team bietet auch Unterstützung bei weiteren Fragen der Lagerung.

Die folgenden Empfehlungen der ISOPA im Hinblick auf eine Umsetzung von Arbeitsschutzmaßnahmen werden im folgenden nur verkürzt wiedergegeben:

In einem ersten Schritt sollte vor der Aufnahme der Arbeit mit sensibilisierenden Substanzen wie Holzstaub oder MDI eine medizinische Untersuchung erfolgen. Hierbei sollten Arbeiter mit Asthmasymptomen von Arbeiten mit sensibilisierenden Substanzen ausgeschlossen werden. Lungenfunktionstest sollten zur Auswahl geeigneter Arbeiter herangezogen werden. Diese sollten in regelmäßigen Abständen nach Aufnahme der Arbeiten mit der sensibilisierenden Substanz wiederholt werden (erste Wiederholung nach 6 Wochen, dann jährlich).

Grundlegend sollte dann versucht werden ein Kontakt mit dem sensibilisierenden Agens durch Einhausungen und wenn nicht anders möglich durch Lüftung zu vermeiden. In besonders gefährdeten Bereichen muss das Tragen persönlicher Schutzausrüstung erwogen werden.

Nach Angaben der ISOPA bieten alle angeschlossenen Hersteller eine Möglichkeit der Vor-Ort-Beratung durch entsprechende Mitarbeiter im Hinblick auf Sicherheitsfragen.

Nach Angaben des befragten PMDI-Lieferanten werden 80 % der Unfälle durch nicht angemessenes Verhalten in der Kontaktsituation zum sensibilisierenden Agens verursacht. Der Schulung des entsprechenden Verhaltens sollte daher entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt werden. Schwerwiegende Arbeitsunfälle sind hier nicht bekannt.

Auf eine umfangreiche Veröffentlichung zu Arbeitsplatzmessungen in der PMDI-Binder nutzenden Holzwerkstoffproduzierenden Industrie wird hingewiesen (Vangronsveld et.al. 2010), die hier nur auszugsweise dargestellt werden soll. Hierin finden sich Arbeitsplatzmessungen aus 9 verschiedenen Holzwerkstoffproduzierenden Fabriken in der EU. Es wurden 283 personenbezogene Messungen (in den Abbildungen mit „functions“ beschrieben) und 163 ortsfeste Messungen (in den Abbildungen beschrieben als „areas“) in den Jahren 2004 bis 2009 bzw. 2008 bis 2009 durchgeführt. Parallel wurde zu der MDI-Konzentration auch die Holzstaubkonzentration erfasst. Vergleichend werden aus der Literatur gewonnene Daten zu Formaldehydbelastungen in der genannten Studie verwendet. Aus den erhaltenen Messwerten und den Arbeitsplatzgrenzwerten werden Risikofaktoren (Division der Messwerte durch den Arbeitsplatzgrenzwert) ermittelt. Zugrunde liegende Arbeitsplatzgrenzwerte sind hierbei 0,05 mg/m³ für MDI und 2 mg/m³ für Holzstaub. Für Formaldehyd wird 0,37 mg/m³ als Arbeitsplatzgrenzwert zugrunde gelegt.

Tabelle 2 zeigt in der letzten größeren Spalte sowohl die gemessenen Konzentrationen im geometrischen Mittel (in mg/m³) separiert nach personenbezogenen und ortsfesten Messungen als auch den Risikofaktor (gebildet aus gemessene Konzentration durch Arbeitsplatzgrenzwert). Zeilenweise wird nach den Produktionsstätttypen unterschieden (OSB-, MDF und Holzweichfaserdämmplatte = WFIB). Hierbei zeigt sich, dass nach den Untersuchungen von Vangronsveld et al. (2010) zwischen 0,0004 und 0,0007 mg/m³ MDI in personenbezogenen Messungen erfasst wurden, 0,0020 bis 0,0030 mg/m³ in den ortsfesten Beprobungen

(über die drei unterschiedlichen Produktionstypen hinweg). Als Risikofaktor resultieren hieraus Angaben von 0,008 bis 0,060 (über alle Varianten hinweg).

Die Konzentration an Holzstaub (TIP = „Total inhalable particulates“) beträgt zwischen 0,31 bis 0,58 mg/m³ (personenbezogen) und 0,22 bis 0,7 mg/m³ (ortsfeste Probenahme). Als Risikofaktor wird eine Spannbreite von 0,11 bis 0,35 ermittelt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Arbeitsplatzuntersuchungen in Produktionsstätten für Holzwerkstoffe bei Verwendung von PMDI-Bindern. Entnommen aus Vangronsveld et.al. (2010). NL = „not lognormal“

Substance	Application	GSD (%)		Global geometric mean (mg/m ³)/risk factor			
		Functions	Areas	Functions		Areas	
				GM	RF	GM	RF
TIP	OSB	2,68	2,29	0,55	0,27	0,70	0,35
	MDF	1,86	NL	0,31	0,15	0,24	0,12
	WFI	2,60	NL	0,58	0,29	0,22	0,11
MDI	OSB	4,70	3,46	0,0007	0,014	0,0023	0,046
	MDF	4,76	NL	0,0004	0,008	0,0020	0,040
	WFIB	3,65	NL	0,0005	0,001	0,0030	0,060

Weiterhin wird in der Studie von Vangronsveld et. al. (2010) ein Vergleich mit Literaturdaten im Hinblick auf auftretende Formaldehydemissionen in der Holzwerkstoffherstellenden Industrie durchgeführt. Hier ergibt sich ein Risikofaktor von 0,57 (personenbezogene Messung) bzw. 0,95 (ortsfeste Messung).

Grundlegend wird das personengebundene Expositionsrisiko gegenüber MDI während der Produktion von Holzwerkstoffen in der Studie von Vangronsveld et.al. (2010) als sehr gering eingeschätzt. Insbesondere liegt es deutlich unterhalb des Expositionsrisikos ausgehend von der Holzstaubbelastung bzw. gegenüber Formaldehydbelastungen bei der Verwendung Formaldehydhaltiger Binder.

Ergänzend wird zu der Studie von Vangronsveld et.al. (2010) als „persönliche Mitteilung“ angegeben, dass die Konzentrationen an freiem Phenylisocyanat (PI) im Regelfall ebenfalls erfasst werden. Zumeist sei PI nicht nachweisbar, selten im Bereich einiger weniger ng/m³.

Anmerkung: Verschiedene Details hinsichtlich der verwendeten Analytik von MDI wurden besprochen. Die Analytik selbst beruht auf der ISO 16702. Das analysierende Labor realisiert ein hohes Niveau der analytischen Qualitätssicherung, dass eine regelmäßige neue Mehrpunktkalibrierung, die Analyse von Feldblindwerten, Wiederfindungsbestimmungen und andere qualitätssichernde Maßnahmen einschließt. Weiterhin erfolgen regelmäßige Laborvergleichsuntersuchen zum externen Abgleich der Analysenqualität.

Eigene Recherchen:

Im europäischen RAR werden einige Daten im Hinblick auf Arbeitsplatzuntersuchungen in der Produktion von PMDI genannt. Die genannten Konzentrationen liegen im Bereich von nicht nachweisbar bis zu etwa 0,2 mg/m³ (somit unterhalb des häufig in der EU gültigen Arbeitsplatzgrenzwertes von 0,5 mg/m³). Hierbei handelt es sich allerdings um von der Industrie gelieferte Messdaten.

Im europäischen RAR werden Messdaten aus der Holzwerkstoffproduktion genannt, die der gleichen Untersuchung wie durch Vangronsveld et. al. (2010) veröffentlicht zu entstammen scheinen. Es ist davon auszugehen, dass es sich um einen Teildatensatz der oben dargestellten Untersuchungsreihe handelt. Ein

ähnlich umfangreicher, weiterer Datensatz, der sich nur auf die Holzwerkstoffproduktion bezieht, wird im RAR nicht genannt. Es findet sich lediglich ein einzelner Messwert aus der Spanplattenproduktion ($< 0,015 \text{ mg/m}^3$) aus dem Jahr 1998.

Der RAR stellt allerdings branchenübergreifend eine größere Zahl von Messkampagnen bzw. publizierten Daten zusammen. Exemplarisch sei hier eine deutsche Veröffentlichung mit dem größten Kollektiv an Datensätzen genannt: Im Rahmen einer Untersuchung der BG Chemie von 1998 werden Arbeitsplatzuntersuchungen dokumentiert. Erfasst wurden unter anderem MDI (1238 Einzelmessungen). Hiervon wird bei lediglich 31 Messungen der Arbeitsplatzgrenzwert von $0,05 \text{ mg/m}^3$ für MDI überschritten. Nur 138 Messungen weisen eine MDI-Konzentration von größer als $0,0125 \text{ mg/m}^3$ auf. Anderen im RAR zitierten Berichte bestätigen im wesentlichen das seltene Vorkommen von Konzentrationen oberhalb bzw. im Bereich des Arbeitsplatzgrenzwertes.

Auf Basis der vorliegenden Informationen werden im RAR folgende Einschätzungen im Hinblick auf gesundheitliche Gefährdungen von Arbeitern gegeben:

- Hinsichtlich der Bewertung von möglichen Risiken im Hinblick auf die Beeinträchtigungen der Fortpflanzungsfähigkeit liegen für MDI unzureichend Daten vor. Allerdings soll dieses Fehlen nicht die Implementierung von geeigneten Kontrollmaßnahmen hinsichtlich anderer toxikologischer Endpunkte behindern.
- Es gibt eine Notwendigkeit das Risiko für beruflich Exponierte weiterhin zu mindern, die bislang angewendeten Risikoreduktionsmaßnahmen sollten hierbei in Betracht gezogen werden. Dies wird begründet mit Gesundheitsrisiken durch Irritation der Augen und Haut (für ungeschützte Arbeiter auf Baustellen), durch Irritation der Atemwegsorgane, durch Sensibilisierungen bei dermale und inhalativem Kontakt und allgemein bei wiederholter Exposition.

Es muss hierbei bedacht werden, dass der RAR alle MDI-Anwendungen betrachtet.

Der Einschätzung des Risikos für beruflich Exponierte des RAR hat das CSTE² zugestimmt. Basierend hierauf ist 2008 eine erneute Klassifizierung von MDI im Rahmen des 30. ATP (Adaption to the Technical Process) erfolgt. MDI wird weiterhin als „Xn, gesundheitsschädlich“ eingestuft, es wird zudem als karzinogen Kat. 3 eingestuft. Folgende R-Sätze werden in Bezug genommen:

- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
- R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
- R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
- R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen

Entsprechend der neuen CLP-Verordnung sei die GHS-Einstufung der wesentliche Emissionen aus Bindern bzw. in der Holzwerkstoffproduktion gegenüber gestellt:

² CSTE = Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the environment

Tabelle 3: Zusammenstellung der Einstufungen nach CLP-Verordnung für MDI, Formaldehyd und Holzstaub

Substanz	Siedepunkt	Akute Toxizität/ Spezifische Zielorgantoxizität	Ätzwirkung auf Haut	Karzinogenität	Sensibilisierung
Formaldehyd	-19°C	Kategorie 3 Verschlucken und Hautkontakt (Giftig bei Verschlucken und Hautkontakt) Kategorie 2 Einatmen (Lebensgefahr beim Einatmen)	Kategorie 1B (Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden)	Kategorie 2 (Kann vermutlich Krebs erzeugen)	Kategorie 1 (Kann allergische Hautreaktionen verursachen)
MDI	> 300°C	Kategorie 4, Einatmen (Gesundheitsschädlich bei Einatmen) Augenreizung, Kategorie 2 (Verursacht schwere Augenreizung) Reizwirkung auf die Haut, Kategorie 2 (Verursacht Hautreizungen) Atemwege, Kategorie 3 (Kann die Atemwege reizen)		Kategorie 2 (Kann vermutlich Krebs erzeugen)	Kategorie 1 (Kann allergische Hautreaktionen verursachen) (Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen)
Holzstaub	Nicht anwendbar Anmerkung: Holzstaub wird als Kanzerogen Cat 3 angesehen (Einstufung in BRD nach TRGS 905)				

Der Arbeitsplatzrichtwert für MDI gilt bislang unverändert weiter.

Zur Abklärung der Situation beruflich Erkrankter wurde eine Abfrage bei der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung durchgeführt. Seitens der DGUV wurden für den Zeitraum 1999 bis 2008 498 neue Erkrankungen nach BKV 1315 (Isocyanate) anerkannt (die Angaben betreffen naturgemäß nur das deutsche Bundesgebiet). Dies entspricht im Durchschnitt ca. 50 Erkrankungen pro Jahr. Hierbei werden 21 der Erkrankungen auf eine Exposition mit MDI zurückgeführt. Allerdings konnte die überwiegende Zahl der Erkrankungen nicht auf ein einzelnes Isocyanat zurückgeführt werden, entweder weil das auslösende Isocyanat im Nachhinein nicht ermittelt werden konnte oder aber ein Gemisch verschiedener Isocyanate vorlag. Die Erkrankungen verteilen sich hierbei auf unterschiedlichste Branchen, eine eindeutige Zuordnung zur Produktion von Holzwerkstoffen ist anhand der Angaben zu den Erkrankungen nicht möglich. Etwa 42

Nennungen sind mit dem Begriff Holz korreliert, allerdings handelt es sich hierbei auch um Erkrankungen in Tischlereien/Schreinereien (18 Nennungen), aus einem gemeinschaftlichen Zuordnungsbereich Holz, Kunststoff, Korbwaren, Bürsten und Pinsel (10 Nennungen). Weitere bedeutendere Erkrankungsanzahlen aus Nicht-Holz-Zuordnungsbereichen finden sich bei den Gruppen Herstellung von anorganischen Grundchemikalien (18 Nennungen), Herstellung und Verabreichung von Gummi und Gummiwaren (17 Nennungen), Herstellung von Form- und Stanzteilen aus Gummi, Kunststoffen u.ä. (25 Nennungen), Farb-/Lack-Spritz-, Tauch-, Gießanlage (12 Nennungen), Farb-/Lack-Spritzkabine (36 Nennungen), Schäumen von Kunststoffen, auch Blähen von Styropor o.ä. (17 Nennungen), Montage und Großmaschinenbau (26 Nennungen), Werkhalle und Werkraum (33 Nennungen).

Vergleichend seien noch folgende Angaben der DGUV genannt aus den Jahren 2006 bis 2008 genannt: in diesen Jahren wurden 93 Erkrankungen nach BKV 1315 (Isocyanate) anerkannt. Im gleichen Zeitraum finden sich 127 anerkannte Berufskrankheiten in der Gruppe BKV 4203 (Holzstaub) und 372 anerkannte Atemwegserkrankungen ausgelöst durch chemisch-irritative/toxische Substanzen (BKV 4203). Die Gesamtzahl der anerkannten Erkrankungen wird mit 40.511 angegeben, bedeutendste Nennungen sind Lärmerkrankungen (BKV 2301 mit 15.108 Nennungen und Asbestose BKV 4103/41 mit 5.963 Erkrankungen).

Es soll hierbei nicht unerwähnt bleiben, dass die Diagnose einer Sensibilisierung durch MDI nicht einfach ist. Der Anerkennung einer Berufsunfähigkeit geht im allgemeinen ein langwieriges Verfahren voraus. Eine Dunkelziffer nicht anerkannter Erkrankungen ist anzunehmen.

Bewertung der Informationen

Unstrittig im Rahmen der wissenschaftlichen Auseinandersetzung sind irritative Wirkungen und sensibilisierende Wirkungen, die MDI bei Kontakt mit den Atemwegen, teilweise auch der Haut haben kann. Diese treten bei vergleichsweise niedrigen Konzentrationen auf (etwa verglichen mit den Wirkungen von Formaldehyd oder Holzstaub) und haben in der Folge dann auch zu niedrig angesetzten Arbeitsplatzrichtwerten geführt.

Die unterschiedlichen Auffassungen der Industrieseite und der durch die EU-Kommission vertretenen Meinung hinsichtlich der Einstufung in die Kategorie Karz. Kat. 3 kann der Unterzeichner nicht klären. Grundsätzlich kann natureplus nicht empfohlen werden, eine weniger kritische Ansicht als die Legaleinstufung in der EU bzw. den Mitgliedländern als Basis von Bewertungen oder Entscheidungen zu akzeptieren. Letztlich ist sie schließlich auch für das MDI nutzende Produktionsunternehmen bindend.

Die im RAR genannten Angaben zum Herstellungsprozess bzw. den Arbeitsplatzmessungen begleitend zum Herstellungsprozess von PMDI weisen zumeist nicht auf eine Überschreitung des Arbeitsplatzgrenzwertes hin. Dies ist sicher auch im Zusammenhang mit den üblicherweise nur in geschlossenen Anlagen stattfindenden Produktionsprozessen als glaubhaft einzuschätzen. Die Risikobetrachtung dürfte sich hier eher auf den Bereich Störfälle konzentrieren (vgl. Frage 1).

Basierend auf den erkennbaren Risiken bei der Nutzung von PMDI bzw. MDI hat bereits die produzierende Industrie über den Herstellerverband ISOPA und die dort durchgeführten Aktion „Walk the talk“ recht bedeutende Anstrengungen unternommen, um das Risiko u.a. hinsichtlich einer gesundheitlichen Exposition von Beschäftigten in den anwendenden Industriebereichen zu minimieren. Hinzu treten EU-weite und nationale Rechtsvorschriften, wie in der BRD bspw. die TRGS 430. Damit stehen einem PMDI-verarbeitenden Unternehmen umfangreiche Handlungsanweisungen in zugänglicher Form zur Verfügung.

Die durch den befragten Lieferanten in verschiedenen Produktionseinrichtung der Holzwerkstoffindustrie durchgeführten Untersuchungen belegen die überwiegende Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte für MDI. Schwachpunkte in der Produktion einzelner Unternehmen können im Rahmen von Beratungsleistungen (erfolgen durch alle ISOPA angeschlossenen Hersteller) und auch mittels chemischer Untersuchungsprogramme abgeklärt und in folge beseitigt werden.

Die übergebenen Daten aus eigenen Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Gefahren durch Holzstaub in den geprüften Betrieben - gemessen am zugehörigen Arbeitsplatzgrenzwert - gleich groß oder

sogar bedeutender sind. Eine Minimierung des Risikos beider Faktoren durch entsprechende Abschottung kritischer Anlagenteile, geregelter guter Lüftungsführung, organisatorischer Schutzmaßnahmen und – wo nicht vermeidbar – dem Tragen persönlicher Schutzausrüstung sind Stand der Technik.

Die im RAR zitierten zum Teil umfangreichen Untersuchungen in unterschiedlichsten PMDI- bzw. Isocyanate allgemein verarbeitenden Betrieben weisen nicht konkret auf besondere Gefährdungen in den Holzverarbeitenden Betrieben hin. Überwiegend scheint eine Einhaltung der geltenden Arbeitsplatzgrenzwerte in den meisten Situationen unterschiedlichster Betriebe und Branchen gegeben zu sein.

Aufgrund des verbleibenden Restrisikos ist trotzdem mit einer Erkrankung von einzelnen Personen im Rahmen ihrer Tätigkeit zu rechnen. Dies wird entsprechend auch durch Fallzahlen der DGUV für die BRD belegt. Eine eindeutige Zuordnung der Anzahl von Erkrankten zu einer Holzwerkstoffproduktion ist auf der vorhandenen Datenbasis nicht möglich. Allerdings indiziert die Detailauswertung, dass die Erkrankungsrate in der Kunststoffbearbeitenden Industrie höher zu sein scheint, als in der Holz- bzw. Holzwerkstoffindustrie (im Hinblick auf die BKV 1315, Isocyanate). Zudem ist auch hier zu berücksichtigen, dass auch andere durch natureplus akzeptierte Rohstoffe – wie etwa Holzstaub – zu Berufserkrankungen führen.

In den Basisrichtlinien von natureplus ist ein Minimierungsgebot hinsichtlich der Belastung von Umwelt- und Gesundheitsgefahren u.a. ausgehend vom Emissionen im Produktionsprozess festgelegt. Eine eindeutigere Beschreibung, in welchem Umfang dies gegeben sein soll, ist nicht festgelegt. Aus Sicht des Unterzeichners findet sich hier kein Hinweis, dass die Bindung von Holzwerkstoffen mit PMDI in einem unverhältnismäßigen Maß ein zusätzliches Risiko gegenüber den bei der Holzwerkstoffherstellung ohnehin bestehenden Risiken – durch den Holzstaub oder einen anderen Bindereinsatz – darstellt.

Der Unterzeichner hält die Datenlage hier für ausreichend, um eine abschließende Entscheidung der Frage 3 in der KK zu ermöglichen – mit der Einschränkung, dass Schäden im Hinblick auf Fertilität sich grundlegend der Bewertung bislang entziehen (was im übrigen allerdings den Stand des Wissens widerspiegelt).

- 4. Wie ist die chemische Reaktion beim Abbinden der PMDI-Leime bei Holzwerkstoffen zu verstehen? Ist davon auszugehen, dass zu dem Zeitpunkt, zu dem der Holzwerkstoff den Verarbeiter oder Kunden erreicht, der Abbindevorgang vollständig abgeschlossen ist? Kann man insofern davon ausgehen, dass der Holzwerkstoff keine Isocyanate mehr enthält? Oder ist es möglich, dass Isocyanat-Restmonomere in dem Holzwerkstoff verbleiben und ggf. zu einem späteren Zeitpunkt wieder emittieren? Falls die Antwort nein lautet: Gilt dies auch für feinstoffliche Ausgasungen unterhalb der laborüblichen Nachweisgrenzen? Welche wissenschaftlichen Untersuchungen sind Ihnen hierzu bekannt?**

Entsprechend den Angaben des befragten Lieferanten wird zur Zeit davon ausgegangen, dass überwiegend eine Reaktion der MDI-Molekülen (bzw. der höheren Homologen) untereinander bei Einbeziehung von Wasser und Bildung eines Polyharnstoffpolymers erfolgt (nicht eines Polyurethans). Als Nebenreaktion findet unter anderem eine Reaktion mit Alkoholgruppen in den Biomolekülen des Holzes unter Ausbildung von Urethangruppen statt. Weitere Nebenreaktionen sind beschrieben. Insgesamt ist das entstehende Polymer eher als Polyharnstoff zu beschreiben, denn als Polyurethan.

Es wird davon ausgegangen, dass einzelne Isocyanatgruppen im Makromolekül eingebunden erhalten bleiben. Es handele sich jedoch nicht um freie Isocyanate, sondern um gebundene Restgruppen, die daher nicht bioverfügbar seien.

In diesem Zusammenhang sei auch auf eine firmeninterne Untersuchung des befragten PMDI-Lieferanten verwiesen, die zitiert wird: mittels einer Lösemittel-Extraktion eine Holzwerkstoffs (nicht weiter spezifiziert) konnte weniger als 0,0005% des originalen MDI-Anteils im Produkt wieder herausgelöst werden. Hierbei ist die Lösemittelextraktion nicht mit Bioverfügbarkeit gleich zu setzen. Es wird darauf verwiesen, dass die

übliche Gehaltsschwelle für „substances of very high concern“ in der Regulierung unter der REACH-Gesetzgebung bei < 0,1% liegt und somit deutlich über der hier gemessenen Konzentration.

Der befragte PMDI-Lieferant gibt einige Studien zu Emissionsuntersuchung von MDI aus Holzwerkstoffen an. Die nachfolgende Tabelle 4 fasst die wesentlichen Studien zusammen.

Tabelle 4: Übersicht Emissionsuntersuchungen auf MDI von PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen

Literaturangabe	Emissionsuntersuchung von	Ergebnis	Nachweisgrenze
Schulz, Salthammer	14 Tage alte PMDI-geb. Spanplatte	Kein Nachweis von MDI	88 ng/m ³
Schmidtke	Frisch verklebte Spanplatte	Ca. 10 ng/m ³	Ca. 10 ng/m ³
Schriever, Marutzky	PMDI-gebundene Spanplatten	Kein Nachweis von MDI oder MDA	200 ng/m ³
Angaben des befragten Lieferanten (interne Daten)	PMDI-gebundene Spanplatte, Testung nach 48 Stunden bei 23° und 90°C	Kein Nachweis von MDI	200 ng/m ³
ICI (interne Daten)	PMDI-gebundene Holzwerkstoffe (zumeist OSB, MDF)	Kein Nachweis von MDI	200 ng/m ³

Grundlegend wird die Frage aufgeworfen, welche Konzentration in der Innenraumsituation denn als gesundheitliche akzeptabel angesehen werden kann. Eine gültige Richtwertableitung für den Innenraum in Deutschland und im europäische Ausland existiert nicht. Es werden drei Richtwerte von amerikanischen Behörden genannt:

- 700 ng/m³ [Ontaria Ambient air limits 2004]
- 700 ng/m³ [CREL California]
- 600 ng/m³ [US EPA noncancer inhalative]

Eine in der BRD eingeführte Vorgehensweise ist die Division des Arbeitsplatzgrenzwerts durch 1000 zum Erhalt einer toxikologischen Hilfsgröße. Dies führt zu folgender Berechnung : 0,05 mg/m³ /1000 = 50 ng/m³. Der deutsche „blaue Engel“ nennt einen Vorsorge-orientierten Richtwert (ohne toxikologische Ableitung) von 100 ng/m³.

Eigene Recherchen konnten eine weitere Emissionsprüfung an Holzwerkstoffen im Hinblick auf MDI-Emissionen ermitteln. Ausgehend von der Erkenntnis, dass spektroskopisch auch in Jahre alten Spanplatten Isocyanatgruppen nachgewiesen werden, führten Fischer und Böhm (1994) eine Emissionsuntersuchung auf MDI und Phenylisocyanat (PI) an einer produktionsfrischen mit technischem MDI -gebundenen Spanplatte durch. Die Ergebnisse der Untersuchung werden in der nachfolgenden Tabelle 5 angegeben. Die Zusammensetzung des technischen MDI, das zur Produktion der Spanplatte eingesetzt wurde, ist unbekannt. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass die relativ hohe Konzentration an PI (mit 8 ng/m³) auf einen erhöhten Anteil von PI im technischen Produkt zurückzuführen ist. Andererseits könnte es sich auch um einen Effekt der höheren Flüchtigkeit von PI handeln.

Tabelle 5: Emissionsprüfung einer mit technischem MDI gebundenen Spanplatte nach Fischer und Böhm (1994) (zwei Proben A und B der gleichen Platte geprüft).

Isocyanat	Konzentration [ng/m ³]	Untersuchungszeitraum (Probe)
PI	< NG	0-1 Tag nach Herstellung (A)
PI	8	0-1 Tag nach Herstellung (B)
PI	< NG	1-5 Tag nach Herstellung (B)
MDI	8	0-1 Tag nach Herstellung (A)
MDI	17	0-1 Tag nach Herstellung (B)
MDI	<NG	1-5 Tag nach Herstellung (B)

Die Ad-hoc AG IRK/AOLG (in der BRD Innenraumrichtwerte gebende Kommission des Bundes und der Bundesländer) gibt hinsichtlich Diisocyanaten (DI) folgende Empfehlungen:

„Aufgrund der spezifischen Stoffeigenschaften und Anwendungsmodalitäten ist es nicht sinnvoll, für DI Richtwerte für Kurzzeit- und Langzeit-Expositionen abzuleiten.“

„Bei großflächigem Auftrag von lösemittelhaltigen DI-Lacken treten unter ungünstigen Bedingungen Konzentrationen an DI-Monomeren oder Präpolymeren auf, die bei besonders empfindlichen Personen zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen können. Die Überwachung einer derartigen Kurzzeitexposition ist in der Praxis jedoch nicht möglich, da die Konzentration in der Luft nach der Anwendung rasch abfällt. Es liegen keine Hinweise dafür vor, dass nach Beendigung des Aushärtprozesses mit einer Daueremission monomerer oder polymerer DI zu rechnen ist.“

Weiterhin gibt die Kommission Empfehlungen zu Lacken, Voranstrichen, Grundierungen, Lasuren, Klebstoffen und Ortschäumen durch private Heimwerker, jedoch nicht zu Holzwerkstoffen.

In dem Leitfaden für die Innenraumhygiene in Schulgebäuden des Umweltbundesamtes (BRD, 2008) findet sich folgendes Zitat: *„Einige Hersteller verzichten auf den Zusatz von Formaldehyd in Holzwerkstoffprodukten und verwenden stattdessen Polyurethan-Klebstoffe zur Verleimung. Die hierbei eingesetzten Diisocyanate sind zwar bei der Herstellung toxikologisch ebenfalls nicht unbedenklich, bleiben danach aber fest im Holzwerkstoff eingebunden und gelangen so nicht in die Raumluft“.*

Im RAR zu MDI wird die Notwendigkeit von der Risikoreduktion im Hinblick auf den Schutz von Konsumenten gesehen, allerdings wird in dem Zusammenhang des Textes deutlich, dass sich diese Forderung im wesentlichen auf MDI-haltige Produkte bezieht, bei denen ein gezielter Umgang mit einem MDI-haltigen Produkt erfolgt und eine Exposition mit MDI als möglich angesehen wird (zumeist zu versprühende, verschäumende, schmelzende oder flüssige Produkte). Im Hinblick auf ausgehärtete Holzwerkstoffe wird keine Exposition angenommen.

Bewertung der Informationen

Die gegebenen Informationen im Hinblick auf die Reaktionen des PMDI mit dem Holz, die Ausbildung von überwiegend Polyharnstoffen sind zumindest plausibel, die einzelne Aspekte der Angaben wurden hier nur bedingt nachvollzogen, da ein zentraler Artikel nur ohne Grafiken und Tabellen zur Verfügung steht.

Die vorgenommene Abschätzung, wonach die analytischen Verfahren zur Überprüfung einer kritischen Emission an MDI eine Nachweisgrenze im ng/m³-Bereich (jedenfalls deutlich unter 100 ng/m³) haben sollten, ist plausibel und wird übernommen.

Dementsprechend sind von den genannten 6 Studien nur 3 mit einer ausreichenden Nachweisgrenze zur Bestimmung von MDI durchgeführt worden. Hierbei handelt es sich um Einzeluntersuchungen, keine flächendeckende Reihenuntersuchung. In der Quintessenz ist anzunehmen, dass PMDI-gebundene Spanplatten möglicherweise in den ersten Stunden nach der Produktion messbare MDI-Emissionen im Bereich weniger ng/m³ haben können, die innerhalb von Stunden in den Bereich unterhalb der analytischen Nachweisgrenzen abfallen. Diese geringen Emissionen der ersten Stunden bis zum ersten Tag würden aller Voraussicht nach den Endverbraucher nicht erreichen. Grundsätzlich ist allerdings die geringe Absicherung über wenige Studien zu berücksichtigen.

Dem gegenüber stehen eine größere Zahl Äußerungen u.a. von deutschen Bundesbehörden wie etwa in den genannten Publikationen der Ad-hoc-AG IRK/AOLG bzw. des Umweltbundesamtes, nach denen keine erheblichen MDI-Freisetzungen aus ausgehärteten Holzwerkstoffen erfolgen (der Unterzeichner hat darauf verzichtet, ältere ähnliche Literaturstellen von Bundesbehörden anzuführen). Diese Annahme stellt eine wissenschaftlich gängige Meinung dar.

Nach den Erfahrungen des Unterzeichners halten nur wenige der zumindest in der BRD tätigen Routineprüflabore für Emissionsprüfungen eine auf Isocyanate ausgerichtete Routineanalytik in Betrieb, hier wäre eine entsprechende Routineleistung wünschenswert. Natureplus sollte seine Labore in dem Aufbau einer verlässlichen Analytik für MDI, PI und ggf. die entsprechenden Amine (s. Frage 5) unterstützen.

Zusammengefasst sieht der Unterzeichner keine ausreichende Begründung für die Annahme gegeben, dass MDI oder andere Isocyanate aus den Holzwerkstoffprodukten über eine längere Zeit als die ersten Stunden bis maximal die ersten Tage nach der Produktion im Bereich mehr als weniger ng/m³ emittieren. Spektroskopisch auch über lange Zeiträume nachweisbare Isocyanatgruppen in PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen scheinen nicht biologisch verfügbar zu sein. Die nach der Produktion in geringen Konzentrationen kurzfristig auftretenden MDI-Emissionen dürften im Rahmen der Zertifizierung von Holzwerkstoffen keine grundlegende Bedeutung haben. Eine vollständigere Datenlage zu dieser Fragestellung, die eine größere Untersuchungsreihe fordern würde, wäre allerdings wünschenswert.

5. Werden beim Einsatz von PMDI-Leimen andere umwelt- und gesundheitsrelevante Schadstoffe oder störende Gerüche freigesetzt, die ggf. als Nebenprodukte des Abbindevorgangs entstehen? Welche wissenschaftlichen Untersuchungen sind Ihnen hierzu bekannt?

Der befragte PMDI-Lieferant führt hierzu aus, dass im Rahmen des Abbindeprozesses – der in der Werkhalle bei der Produktion der Holzwerkstoffe stattfindet – sicher ein komplexes Gemisch unterschiedlichster Verbindungen frei wird. Hierbei handelt es sich auch möglicherweise um bislang unbekannte Substanzen. Sicher kommt es zu einer Freisetzung von verschiedensten Verbindungen aus dem Rohstoff Holz (der Abbindevorgang erfolgt zum Teil mit Wärmezugabe) oder dem Binder, für einen Teil der Verbindungen wird eine Zuordnung zum Binder oder Holz nicht möglich sein.

Der befragte Lieferant verweist hier auf die Notwendigkeit des Arbeitsschutzes und der Einhaltung der Emissionsbestimmungen.

MDI – so wird weiter ausgeführt – wird in der Atmosphäre vermutlich durch Hydroxylradikale überwiegend in anorganische Verbindungen abgebaut. Es besteht allerdings die Frage, ob in feuchter warmer Luft ein Reaktion des MDI zu seinem korrespondierenden Amin MDA möglich ist. Hierzu werden drei Studien sehr unterschiedlichen Designs angeführt:

- In einer Studie³ wurde in einer PMDI-haltige Testatmosphäre MDA analytisch nachgewiesen. Allerdings konnte kein Zusammenhang zwischen der PMDI-Konzentration in der Atmosphäre und dem MDA-Gehalt ermittelt werden, so dass hier eine Artefaktbildung angenommen wurde.

³ es handelt sich um eine Langzeit-Emissionsstudie an Ratten, der MDA-Nachweis ist eher als Nebenergebnis zu sehen

- In einer Studie in einer Spanplattenproduktion wurde kein MDA in der Luft entdeckt (Nachweisgrenze $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$), wenn die Spanplatten auf 80°C aufgeheizt wurden.
- In einer Untersuchungsreihe wurden ausgehärtete Polyharnstoffe bei 120 , 140 , 170°C und pH-Werten von 4 , 7 und 9 hinsichtlich einer MDA-Freisetzung geprüft. Es werden Halbwertszeiten für die MDA-Freisetzung von 10.000 bis $12.000.000$ Jahren abgeschätzt.

Eine weitere Untersuchung wird durch den PMDI-Lieferanten dargestellt, sie wird jedoch als internes Firmen-Knowhow deklariert und kann daher nicht referiert werden.

Im Hinblick auf eine potenzielle Gesundheitsgefährdung der Arbeiter führt der Lieferant weiter aus, dass unter der Annahme einer 10fach höheren Freisetzung von MDI als in den eigenen Untersuchungen festgestellt (vgl. Frage 3) und unter der weiteren Annahme von einer vollständigen Umwandlung des MDI in MDA der Arbeitsplatzgrenzwert für MDA von $0,81 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($= 810 \mu\text{g}/\text{m}^3$) immer noch 10fach unterschritten bliebe.

Auf Basis der dargestellten Informationen wird von keiner bedeutender MDA-Freisetzung in der Produktion von Holzwerkstoffen ausgegangen. Hierfür ursächlich sei die schnelle Reaktion vorhandenen MDA mit Holz oder mit sich selbst. Potenziell geringe freigesetzte MDA-Mengen blieben unter dem Arbeitsplatzgrenzwert.

Bei einer Freisetzung von MDI in Boden, im Produktionsprozess sicher nicht intendiert und nur im Rahmen eines Unfalls anzunehmen, wird zumeist in einem ersten Schritt eine Ausbildung von Polyharnstoffen erwartet (Reaktion des MDI mit sich selbst, seinen höheren Homologen und Wasser). Diese sind extrem stabil und chemisch inert. Ein kritisches Gefahrenpotenzial wird hier nicht gesehen.

Für MDI wird entsprechend den Vorgaben der EU keine Einstufung hinsichtlich Wassergefährdung für notwendig erachtet, es liegt auch keine sonstige Klassifikation hinsichtlich Umweltgefährdung vor. Es wird angemerkt, dass dies auch im Kontext dazu gesehen werden sollte, dass mehr als die Hälfte der Industriechemikalien eine Einstufung als „umweltgefährlich“ tragen.

Der befragte Lieferant verweist auf eine Studie, bei der drei künstliche Teiche als Modelle für kleine stehende Gewässer herangezogen wurden. In zwei der Teiche wurden unterschiedliche Mengen an PMDI (10 und $1 \text{ g}/\text{L}$) eingegeben. Die Systeme wurden über 112 Tage beobachtet, keine MDI/MDA-Konzentrationen konnten nachgewiesen werden, es wurden keine biologischen Effekte beobachtet, die auf MDI zurückgeführt wurden. MDI lag flächig über dem Grund der Teiche (angenommen wird, dass sich eine äußere Hülle aus Polyharnstoffen bildet, in denen das flüssige MDI verbleibt).

Hinsichtlich einer möglichen Geruchsbildung in der Produktion wird der Beitrag von MDI und MDA für vernachlässigbar gehalten.⁴

Hinsichtlich der Emission von MDA aus fertig abgeordneten Holzwerkstoffprodukten sind dem befragten PMDI-Lieferanten 4 Untersuchungen bekannt. Diese werden in der nachfolgenden Tabelle 6 genannt. Auch hier ist die Frage zu stellen, in welchen Konzentrationen eine Emission des MDA im Rahmen von Emissionsprüfungen nicht mehr zulässig wäre, bzw. welche Innenraumrichtwerte anzusetzen wären. Der befragte Lieferant führt hierzu folgende Bewertungsvorschläge/Richtwerte an:

- $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [CREL California]
- $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach 3 Tagen in der Emissionsprüfung [AgBB⁵]

⁴ Der Unterzeichner geht auf weitere Argumente des PMDI-Lieferanten hier nicht ein, da er der Überzeugung ist, dass die Frage der Geruchsentwicklung seitens natureplus auf die fertigen Produkte – nicht auf den Produktionsprozess – bezogen ist.

⁵ Es handelt sich um eine grundlegende Anforderung für die Summe kanzerogener Verbindungen der Kategorie 1 und 2 nach AgBB, hierbei lässt die verwendete Analytik eine Erfassung von MDA sicher nicht zu, Anmerkung des Unterzeichners.

Tabelle 6: Übersicht Emissionsuntersuchungen auf MDA aus PMDI-gebundenen Holzwerkstoffe

Quelle	MDA [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Kommentar
Schriever, Marutzky	Nicht nachgewiesen	Anmerkung des <u>Unterzeichners</u> : die Angabe der Nachweisgrenze ist im Originalartikel nicht nachvollziehbar, die genannten $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beziehen sich nur auf MDI. MDA wird ohne die Angabe einer Nachweisgrenze als nicht nachgewiesen angegeben.
Richter	< 0,5	
BGA		Es gibt keinen Hinweis auf eine Diffusion des Abbauprodukts MDA aus einer Spanplatte und nicht mal einen Hinweis, dass MDA in einer Platte vorhanden ist.
Holzwerkstoffproduzent, interne Untersuchung	< 0,05	

Eigene Recherchen zeigen, dass im RAR das Umweltrisiko von MDI abschließend mit folgender Aussage bewertet wird:

„There is at present no need for further information and/or testing and for risk reduction measures beyond those which are being applied already.“

Der Rapporteur Federal Public Service Health, Food-Chain Safety and Environmen (Belgien) bewertet somit das Risiko im Hinblick auf die Umweltgefährlichkeit als ausreichend erforscht und die existierenden Risikoreduktionsmaßnahmen für ausreichend.

Der RAR wurde – wie üblich - an das CSTEЕ zu Überprüfung weitergeleitet. Das CSTEЕ lehnt die obige Schlussfolgerung allerdings ab, da verschiedene methodische Schwierigkeiten des RAR eine ausreichende Beurteilung nicht erlauben. Explizit wird genannt:

- Fehlende Transparenz bei Berechnung des PEC⁶ und das komplette Fehlen von MDI-Untersuchungen in Umweltmedien
- Das CSTEЕ kann dem vorgeschlagenen PNECs⁷ aufgrund der oben genannten methodischen Unsicherheiten nicht zustimmen.
- Das Fehlen bestimmter Abschnitte im RAR.
- Die Unsicherheiten mit und das Fehlen von Daten zu Konzentrationen und Toxizität von Reaktionsprodukten von MDI in der Umwelt.

Die Angabe, dass MDI keine Einstufung hinsichtlich einer Umweltgefährdung hat, ist korrekt. Allerdings ist das korrespondierende Amin MDA als „sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristigen Wirkungen“ klassifiziert (Angaben aus Gestis-Stoffdatenbank).

Im COST-Report werden als potenzielle Emissionen von Holzwerkstoffen allgemein Formaldehyd, Phenol, flüchtige organische Verbindungen (VOC), Isocyanate und freie Säuren genannt. Isocyanate und Amine wären hier typischerweise auf den Binder zurückzuführen. Eigene Recherchen gaben keinen Hinweis auf weitere Informationen zur Freisetzung von MDA.

Im RAR zu MDI wird ausgeführt, dass zur Zeit - auch bei den zu erwartenden Expositionen mit MDI bei der Verwendung von MDI-haltigen Produkten (Kleber, Ortsschäume etc.) - kein Hinweis für die Notwendigkeit weiterer Informationen und Untersuchungen vorliegt, sowie keine weitere Notwendigkeit für Risikominderungsmaßnahmen als den bereits umgesetzten. Es sei angemerkt, dass der CSTEЕ dem zugestimmt hat.

⁶ PEC = Predicted Environmental Concentration

⁷ PNEC = predicted no effect concentration

Im RAR zu MDA wird ausgeführt, dass keine Informationen zu MDA-Gehalten vorliegen und eine direkte Exposition aus Produkten daher nicht vorzuliegen scheint. Hinsichtlich einer Verbrauchergefährdung werden nur die Azofarben und spezielle medizinische Vorgehensweisen bei der Sterilisation von Polyurethan-gefäßen als Risiko angesprochen.

Bewertung der Informationen

Der Unterzeichner kann im Rahmen dieser Studie die offensichtlich bestehenden Differenzen hinsichtlich der Bewertung von Umweltrisiken (bzw. eher im Hinblick auf die Vollständigkeit der Informationslage zu diesen Risiken) zwischen RAR und CSTEENicht lösen oder erneut bewerten. Damit kann nicht abschließend bewertet werden, ob die „geringen“ Freisetzungsmengen in den Produktionsprozessen ein relevantes Risiko darstellen. Er weist allerdings darauf hin, dass die Entscheidung des CSTEENicht im wesentlichen durch das Fehlen von Daten, nicht durch eine andere Bewertung der bestehenden Daten begründet wird. Der Unterzeichner empfiehlt hier die sich ergebenden Informationen im Rahmen der REACH-Gesetzgebung zu verfolgen.

Es sei zudem darauf hingewiesen, dass die Freisetzung bedeutender Mengen an MDI in Umweltkompartimente zumindest nicht intendiert ist im Rahmen der Produktion von PMDI oder PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen. Die Freisetzung erheblicher Mengen dürfte nur in Verbindung mit Störfällen erfolgen (hier wird auf die Beantwortung von Frage 1 verwiesen).

Es ist davon auszugehen, dass die bestehenden Anlagen zur Produktion PMDI-gebundener Holzwerkstoffe die notwendigen Betriebsgenehmigungen aufweisen. Im Zweifelsfall müsste dies bei einer Fertigungsstättenbesichtigung geprüft werden.

MDA wird als mögliche bedeutsame Sekundäremission von PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen in Produktion und Nutzung diskutiert (andere Substanzen wie flüchtige organische Verbindungen werden hier nicht weiter betrachtet, weil sie durch Routineemissionsprüfungen im Endprodukt begrenzt werden). Die Datenlage hinsichtlich einer potenziellen Freisetzung von MDA aus fertigen Produkten ist schwach. Bei einer Studie scheint es sich um eine herstellerinterne Information zu handeln. Das BGA hat eher ein Positionspapier veröffentlicht, dessen analytische Absicherung dem Unterzeichner unklar ist. Zwei der Studien sind besser dokumentiert, sie weisen keine MDA-Freisetzung nach. Allerdings ist die Frage zu stellen, ob die Nachweisgrenzen der Verfahren ausreichend niedrig gewählt wurden.

Eine abschließende toxikologische Bewertung für eine mögliche inhalative Exposition von Verbrauchern ausgehend von Produkten liegt nicht vor. MDA wird als kanzerogener Stoff (Kategorie 1 B) angesehen, entsprechend des europäischen RAR ist es als non-threshold-Substanz anzusehen (Substanz für die keine untere Wirkschwelle einer Ungefährlichkeit angenommen werden kann). Daher erscheinen die angegebenen Richtwertvorschläge fragwürdig. In der Datenbank „Iter“ – eine Datenbank für toxikologische Innenraumwerte – konnte keine Richtwertableitung ermittelt werden.

Es sei als Nebenbemerkung zudem darauf hingewiesen, dass der AgBB keineswegs eine Strategie verfolgt, krebserregende Substanzen mit Emissionen bis zu $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Produkten zu tolerieren. Vielmehr wird der Einsatz krebserregender Verbindungen Kategorie 1 und 2 (nach CLP-Verordnung Kategorie 1A und 1B) grundsätzlich verboten. Im Rahmen der Langzeittestung nach 28 Tagen wird geprüft, ob Kanzerogene der Kategorie 1 oder 2 mit mehr als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen werden. Diese Angabe basiert auf der Nachweisgrenze der verwendeten analytischen Verfahren (die MDA ohnehin nicht ausreichend erfassen dürften). Der Umkehrschluss hieraus einen Grenzwert abzuleiten, ist nicht korrekt.

Entlastend muss allerdings angemerkt werden, dass auch andere krebserregende Substanzen im Rahmen der Zertifizierung durch natureplus oder andere Umweltsiegel nicht zwingend im Bereich von unter $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verfolgt werden.

Allerdings gibt es auch entlastende Argumente: So ist die Annahme weitgehend schneller Abreaktion von MDA in der Holzwerkstoffplatte sicherlich grundlegend glaubhaft. Insgesamt ist daher ausgehend von den wenigen Studien zur Freisetzung von MDA und den etwas umfangreicher belegten zeitlich begrenzten E-

mission von MDI eine Freisetzung von MDA zwar nicht gänzlich ausgeschlossen, jedoch auch nicht wahrscheinlich.

Auch kann darauf hingewiesen werden, das im RAR für MDI kein besonderes Krebsrisiko bei der sicherlich höheren MDI-Exposition ausgehend von MDI-haltigen flüssigen, schäum- oder schmelzbaren verbrauchernahen Produkte gesehen wird und dass auch im spezifischen RAR zu MDA keine Gefährdung ausgehend von ausgehärteten Holzwerkstoffen angenommen wird.

Der Unterzeichner sieht hier zwar den Bedarf das Fehlen von MDA-Emissionen aus ausgehärteten Holzwerkstoffprodukten besser abzusichern, jedoch keine überzeugende Argumentationskette gegen eine weitere Zertifizierung PMDI-gebundener Holzwerkstoffe.

6. Ist dieser Abbindevorgang in irgendeiner Weise reversibel, so dass nach Ablauf einer gewissen Zeit oder bei materialtypischer mechanischer Bearbeitung (Bohren, Sägen, Hobeln, Schleifen) oder auch unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und biologischem Abbau (Schimmel) Isocyanate oder andere umwelt- und gesundheitsrelevante Schadstoffe (z.B. Amine) aus den PMDI-Bindemitteln freigesetzt werden können? In welcher Größenordnung werden ggf. solche Abbauprodukte freigesetzt? Wie kann man diese Freisetzung feststellen? Wie verhält es sich im Brandfall, welche Abbauprodukte aus den PMDI-Bindemitteln sind dann zu beobachten? Welche wissenschaftlichen Untersuchungen sind Ihnen hierzu bekannt?

Der befragte PMDI-Lieferant verweist zur Beantwortung auf eine Untersuchung der HSE (Health and Safety Executive, UK) bei der aus einem Holzwerkstoff (MDF) erzeugter Staub in Lösemittel extrahiert wurde, es konnte kein MDI detektiert werden. Ebenso konnte bei Erhitzen des MDF- Staubes auf 200°C kein MDA ermittelt werden.

In einer 2001 durchgeführten Untersuchung wurden OSB-Platten gesägt und die Isocyanatkonzentration am Abluftstrom der Tischkreissäge erfasst. Es konnte kein MDI nachgewiesen werden (ebenfalls keine anderen Isocyanate)⁸.

Es wird auch auf die in Frage 5 bereits dargestellten Untersuchungen hinsichtlich MDA verwiesen.

Studien zu einer möglichen Emission im Rahmen eines Schimmelpilzbefalls der Holzwerkstoffe legt der befragte Lieferant nicht vor. Der Anteil von wenigen Masseprozent an Binder wird hinsichtlich der Bedeutung bei einem Schimmelpilzbewuchs als vernachlässigbar angesehen.

Bei einer Verbrennung von PMDI (alleine) ist nach Angaben von des befragten PMDI-Lieferanten grundsätzlich mit der Freisetzung von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxiden, Blausäure und MDI zu rechnen.

Bei der Verbrennung von Holzwerkstoffen hängt der Anteil unterschiedlicher Gase u.a. von der Verbrennungstemperatur und der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge ab. Temperaturen über 700°C und ausreichender Luftzufuhr führen zu einer weitgehenden Freiheit von gefährlichen Verbrennungsgasen.

Es werden vier Studien angeführt, die weitgehend belegen, dass die Emissionen von Holzwerkstoffen mit verschiedenen Bindern und auch verglichen mit Hölzern keine bedeutenden Unterschiede im Hinblick auf toxische Verbrennungsgase aufweisen (die wesentlichen Studien werden hierbei durch den PMDI-Lieferanten als internes Firmen-Know-how betrachtet und werden daher hier nicht wiedergegeben).

⁸ Es handelt sich hier um eine Auftragsarbeit für das Magazin Oekotest.

Eigene Recherchen zu den untersuchten Fragestellungen konnten im Rahmen der Stellungnahme nur begrenzt vorgenommen werden, u.a. da nur wenige Anknüpfungspunkte vorliegen.

Die genannte Studie der Erfassung der Isocyanate beim Sägen liegt dem Unterzeichner vor, sie weist für MDI eine Nachweisgrenze von 200 ng/m³ auf. Es wurden Untersuchungen an 7 unterschiedlichen OSB-Produkten durchgeführt.

Grundlegend wird in vielen Literaturstellen die potenzielle Freisetzung von Isocyanaten aus Polyurethanprodukten beim Erhitzen über 200°C als theoretische Möglichkeit beschrieben. Es muss jedoch bedacht werden, dass eine PMDI-gebundene Holzwerkstoffplatte eher ein Polyharnstoffprodukt darstellt. Allerdings kann auch eine Freisetzung von Isocyanaten durch starkes Erhitzen und Verbrennen von anderen stickstoffhaltigen Materialien, wie Phenol-Formaldehyd-Harnstoff-Harz und beschichteter Steinwolle erfolgen (Merkblatt zu BKV 1315).

In der Richtlinie der Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V.: Schadstoffe bei Bränden werden daher auch folgerichtig allen stickstoffhaltigen Polymeren die gleichen Gefahrstoffemissionen zugeordnet (u.a. Ammoniak, Blausäure und Isocyanate im Rahmen des Brandes). An erkalteten Brandstellen werden Isocyanate als kritische Komponente nicht genannt.

Bewertung der Informationen

Dem Unterzeichner sind keine weiteren Studien zu Emission von MDA/MDI aus Holzwerkstoffen bekannt, die insbesondere die unterschiedlichen Formen der Bearbeitung im Hinblick auf eine Emission charakterisieren. Grundlegend ergaben die Recherchen hinsichtlich Arbeitsplatzkonzentrationen mit MDI im RAR keinen Hinweis auf die Bearbeitung – etwa das Zersägen im Werk – als besonderen Risikofaktor. Aus Sicht des Unterzeichners wird hier allerdings ohnehin angenommen, dass auch in solchen Situationen eine höhere Gefährdung durch den Holzstaub vorliegt (Arbeitsschutz und ggf. Explosionsschutz). Entsprechende Schutzmaßnahmen sind daher ohnehin erforderlich. Da es sich bei MDA und auch bei Holzstäuben um zumindest potenziell krebserregende Arbeitsstoffe handelt, ist grundlegend eine Minimierung im Rahmen des technisch möglichen sinnvoll. Die entsprechenden Vorschläge der ISOPA hinsichtlich Arbeitsschutzmaßnahmen sind in diesem Kontext verfasst.

Eine vollständige toxikologische Bewertung einer Belastungssituation mit MDA im Innenraum beim Sägen von PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen liegt nicht vor. Grundlegend wird auch für den privaten Bereich angenommen, dass beim Sägen ein größeres Risiko durch die Holzstäube als durch die MDA-Exposition besteht. Nebenbei dürften bei der Erhitzung von naturbelassenen Hölzern oder auch Holzwerkstoffen – etwa bei der Annahme einer unscharfen Säge - weitere Verbindungen gebildet werden (etwa Essigsäure, Methanol). Außerdem werden Naturinhaltsstoffe durch Wärme verstärkt zur Emission angeregt. Insgesamt ist hier eine vollständige Einschätzung der Gefährdung sicher nicht abschließend möglich, allerdings auch von vielen Unwägbarkeiten abhängig. Die vorliegenden Informationen geben keinen Hinweis darauf, dass eine Belastung mit MDA hier dominierend eine Gefährdung der Nutzer bedingt. Letztlich ist auch zu berücksichtigen, dass Sägen oder andere Bearbeitungsschritte keine Dauertätigkeit bei Verbrauchern sein wird.

Im Rahmen einer Durchfeuchtung von PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen ist eine Freisetzung von MDI chemisch nicht plausibel. Bei Formaldehyd-Harz gebundenen Holzwerkstoffen ist eine verstärkte Freisetzung – je nach Qualität des Harzes – die Regel. Nach Erfahrungen des Unterzeichners können UF-Harz gebundene Holzwerkstoffe Formaldehydgehalte im Bereich eines Vielfachen des gültigen Innenraumrichtwerts erzeugen. Hierbei handelt es sich um einen relevanten „Störfall“, der im Rahmen der natureplus-Zertifizierung dadurch bedacht wird, dass reine UF-Harze im Baustoffsektor nicht ausgezeichnet werden. Eine ähnliche Datengrundlage für PMDI-gebundene Holzwerkstoffe ist nicht bekannt.

Hinsichtlich einer verstärkten Freisetzung im Rahmen eines Feuchteschadens mit Pilzbefall kann der Unterzeichner keine ergänzenden Angaben machen. Naheliegend ist allerdings, dass ein Schimmelpilzschaden unabhängig vom befallenen Baustoff zu Maßnahmen Anlass geben muss, da eine gesundheitliche Gefährdung bereits von dem Pilzbefall selbst ausgeht. Hinweise hinsichtlich einer besonderen Gefährdung im

Hinblick auf einen Pilzbefall in Zusammenhang mit PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen sind dem Unterzeichner aus Literatur oder eigenen Erfahrungen nicht bekannt.

Brände stellen grundsätzlich eine Gefahrensituation dar, da sich aus unterschiedlichen Werkstoffen gefährliche Gase bilden können. Zweifelsohne wäre ein größerer Brand in einer PMDI-Produktionseinrichtung oder in einer Holzwerkstoffproduktion mit PMDI-Binder ein kritischer Störfall. Toxische Gasen bilden sich jedoch auch bei einem reinen Holzbrand oder einem Brand eines andersartig gebundenen Holzwerkstoffs. Es wird hier auf die Beantwortung der Frage 1 verwiesen.

Auch bei einem Brand in einem privaten Umfeld werden toxische Gase erzeugt, ein Teil toxischer Belastungen bleiben auch an der erkalteten Baustelle erhalten. Die gezeigten Daten geben keinen Hinweis darauf, dass bei einem Brand von PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen grundlegend andere Gefährdungen bestehen, als beim Brand eines anders gebundenen Holzwerkstoffs oder eines Naturholzes. Dies entspricht auch der Erfahrung des Unterzeichners, nach der bei einer Beurteilung von Brandgeschehen PMDI-gebundene Holzwerkstoffe nicht separat betrachtet werden.

5 Zusammenfassung:

Folgendes Fazit sollte nach Meinung des Unterzeichners der Kriteriums-Kommission von natureplus übermittelt werden und Basis der Diskussion sein:

Die Bewertung der LCA für PMDI-gebundene Holzwerkstoffe über die ökologischen Kennwerte weist nicht darauf hin, dass ein Bindersystem hier deutliche Vorteile gegenüber einem anderen aufweist. Allerdings ist die Datenlage aufgrund fehlender Informationen hier immer noch unsicher. Ob weitere Informationen erreichbar sind, ist fraglich.

Ein Störfallrisiko bzw. Freisetzungen von MDI in geringen Maßen können weder für die Produktion oder den Transport von PMDI noch für die Produktion von Holzwerkstoffen mit PMDI ausgeschlossen werden. Allerdings auch nicht bei der Betrachtung der Produktion von Holzwerkstoffen mit anderen Bindern. Nicht geprüft wurden die Störfälle oder Freisetzungen, die sich im Rahmen der Nutzung anderer Binder ergeben mögen. Natureplus hat kein Konzept zur Bewertung eines Störfallrisikos erarbeitet, sondern fordert lediglich besonders störanfällige Stoffe zu minimieren. Die Definition des Risikos (i.a. als Produkt von Unfallschwere und Häufigkeit aufgefasst) bzw. der Störanfälligkeit kann der Unterzeichner nicht leisten, da insbesondere die mögliche Unfallschwere nicht bewertet werden kann.

Die Verwendung von MDI an Arbeitsplätzen ist mit Gefährdungen für die Arbeiter verbunden, entsprechende Arbeitsplatzvorschriften liegen in ausreichender und detaillierter Form vor. Grundlegend ist Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte möglich und insgesamt weitgehend Industriestandard. Das Risiko einer Erkrankung ist damit weitgehend reduziert. Erkrankungen von Arbeitern treten trotzdem auf, auch hier allerdings soweit erkennbar nicht in einem ungewöhnliche Niveau im Rahmen der betrachteten Industrien. Das Risiko in der Produktion von Holzwerkstoffen mit PMDI-Bindern ist hierbei geringer, als das Risiko in anderen Arbeitsbereichen, in denen mit einzelnen Isocyanatkomponenten umgegangen wird. Es ist insgesamt hier kein wesentlich höheres Risiko zu erkennen, als bei der Verwendung anderer Bindersysteme oder aber bei der Produktion von Holzwerkstoffen aufgrund des Holzstaubes ohnehin besteht. Die Datenlage zu dieser Fragestellung ist zudem gut.

Eine langandauernde Freisetzung von Isocyanaten aus ausgehärteten PMDI- Holzwerkstoffen wird allgemein im überwiegenden wissenschaftlichen Konsens nicht angenommen. Die - allerdings wenigen geeigneten - Studien belegen dies. Ergänzende Studien mit niedrigen Nachweisgrenzen für MDI und PI wären wünschenswert. Eine vorläufige Entscheidung im Rahmen der KK ist jedoch möglich.

Ausgehärtete PMDI-gebundene Holzwerkstoffe können wie alle Holzwerkstoffe - wahrscheinlich - eine Vielzahl von Substanzen emittieren und sollten daher in ihrem Emissionsverhalten geprüft werden. Als besondere auf den PMDI-Binder ggf. zurückzuführende Emission wird MDA diskutiert. Hinweise auf bedeutende Emissionen gibt es bislang nicht, die wenigen - begrenzt geeigneten - Emissionsstudien können

keine MDA-Emissionen nachweisen. Eine Verbesserung der Studienlage wäre hier wünschenswert. Andere Informationen und Untersuchungen lassen MDA-Emissionen wenig wahrscheinlich erscheinen. Eine vorläufige Entscheidung im Rahmen der KK ist auf Basis der Daten möglich.

Eine Erfassung der Emissionen von MDI, PI und MDA im Rahmen der Produktprüfung wäre wünschenswert, um hier eine höhere Sicherheit zu erzielen. Hierzu müsste jedoch ein Aufbau analytischer Kompetenzen erzielt werden. Natureplus sollte erwägen, dies zu unterstützen.

Die Datenlage im Hinblick auf konkrete Untersuchungen zu Veränderungen der Emissionen beim Bearbeiten des PMDI-gebundenen Holzwerkstoffs ist unzureichend für eine Bewertung. Es wurde allerdings auch die Datenlage hinsichtlich von Emissionsbewertungen anders gebundener Holzwerkstoffe oder Naturhölzer nicht ermittelt. Grundlegende Überlegungen lassen ein gewisses Restrisiko für Bearbeitung aller Holzwerkstoffe /Hölzer annehmen. Eine wesentlich höhere Gefährdung für PMDI-gebundene Holzwerkstoffe wird auf Basis der vorgelegten Informationen nicht angenommen. Weitere Informationen insgesamt zur Problematik wären wünschenswert. Eine vorläufige Entscheidung im Rahmen der KK ist jedoch möglich.

Hinweise auf ein besonderes Risiko der PMDI-gebundenen Holzwerkstoffe im Hinblick auf Feuchtigkeitseinfluss, Schimmelpilzbewuchs oder Brandschäden finden sich nicht.

Sollten Sie weitere Fragen haben, stehen wir Ihnen auch telefonisch beratend zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen
Bremer Umweltinstitut

Michael Köhler,
Diplombiologe

Abkürzungsverzeichnis:

AgBB = Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten
AP = Acidification Potential, Versäuerungspotenzial
BIA = Berufsgenossenschaftliches Institut für Umweltschutz (heute BGIA)
BKV = Berufskrankheitenverordnung
CBG = Coordination gegen Bayer-Gefahren
CLP = „Classification, Labelling and Packaging“, EU-Verordnung
COST = European Cooperation in Science and Technology
CSTEE = Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the environment
DGUV = Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
DI = Diisocyanate
EPA = Environmental protection agency, amerikanische Umweltbehörde
EU-RL = Richtlinie der europäischen Union
GWP = global warming potential, Treibhauspotenzial
HDI = Hexamethylen-1,6-diisocyanat
HSE = Health and Safety Executive, UK
ICI = Imperial chemical Industries
IPDI = Isophorondiisocyanat
ISOPA = European Diisocyanate & Polyol Producer Association
LCA = Life cycle analysis, Lebenszyklusanalyse
MDA = Methylendiamin
MDI = Diphenylmethan-diisocyanat
MUF = Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Binder
MUPF = Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehydbinder
NDI = Naphthylen-1,5-diisocyanat
NP = Nutrifcation Potential, Überdüngungspotenzial
ODP = Ozone Depletion potential, Ozonabbaupotenzial
PE = Primärenergieeinsatz
PEC = predicted environmental concentration
PF = Phenol-Formaldehyd-Binder
PI = Phenylisocyanat
PMDI = polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PNEC = predicted no effect concentration
POCP= photochemical ozone creation potential, photochemische Ozonbildung
RAR = Risiko Assesement Report
TDI = Diisocyanattoluol
TRGS = Technische Regeln für Gefahrstoffe
UF = Urea-Formaldehyde (Harnstoff-Formaldehyd) Binder
UK = United Kindgom
VOC = volatile organic compounds, flüchtige organische Bindungen
ZEMA = Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle

Literaturverzeichnis

Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission des Umweltbundesamtes und der Obersten Landesgesundheitsbehörden Bundesgesundheitsblatt 43 (2000) S. 505-512

BIA-Report 4/95: Isocyanate, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin

BKV-Merkblatt zu BKV 1315: "Erkrankungen durch Isocyanate...". Bekanntmachung des BMGS. BrARBBl. 3 (2004) S. 32

DGUV : Berufskrankheiten-Dokumentation - Bestätigte BK-Verdacht 1999-2008, BK 1315 (Isocyanate). Abfrage vom 4.5.2010

DGUV: www.dguv.de/inhalt/zahlen/bk/anerkannte_berufskrankheiten2

COST Action E13 (2002): Wood Adhesion and Glued Products - Working Group 2: Glued Wood Products <http://users.teilar.gr/~mantanis/E13-Wood-Adhesion.pdf>

CSTEE: Opinion on the results of the Risk Assessment of: METHYLENEDIIPHENYL DIISOCYANATE (MDI) Adopted by the CSTEE during the 41st plenary meeting of 8 January 2004

Fischer, Böhm (1994): Erkennen und Bewerten von Schadstoffemissionen aus Möbellacken. Erich Schmidt Verlag ISBN 3 503 03612 1

GESTIS-Stoffdatenbank – Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp>

European Union, Risk Assessment Report methylenediphenyl diisocyanate (MDI) 2005

European Union, Risk Assessment Report 4,4-methylenediamine (MDA) 2001

Schulz, Salthammer: Sensitive determination of airborne diisocyanates by HPLC. Fresenius J.Anal. Chem 362 (1998) S.289-293

Schmidtke, Seifert zitiert nach Wolf, Stirn: Richtwerte für die Innenraumluft - Diisocyanate. ISBN 978 503 05083 3

Schriever, Marutzky: Keine nachweisbare Abgabe von MDI aus PMDI-gebundenen Holzwerkstoffen. Holz-Zentralblatt 116 (1990) S. 389

Vangronsveld, Berckmanns, Verbinnen, Van Leeuw, Bormans: Isocyanate an total inhalable particulate air measurements in the European wood panel industry. International Journal of Hygiene and Environmental Health 213 (2010) S. 475-488

Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb): Schadstoffe bei Bränden. Vfdb-Richtlinie 10/03 (2009)