

Neue Abbeizer – ungefährlicher aber nicht harmlos

Dr. Reinhold Rühl, Frankfurt a.M., und Rainer Dörr, Wuppertal

Dichlormethanhaltige Abbeizer haben immer wieder zu schweren Unfällen geführt, nicht selten mit Todesfolge. Erst vor kurzem wurde bekannt, dass in den USA in den letzten Jahren mindestens 13 Maler beim Abbeizen von Badewannen zu Tode kamen. In Europa dürfen dichlormethanhaltige Abbeizer auf Grund einer Initiative der BG BAU seit dem 6. Dezember 2011 nicht mehr verkauft und seit dem 6. Juni 2012 nicht mehr verwendet werden. Mittlerweile wurden viele neue Abbeizer auf den Markt gebracht. Wie sind diese dichlormethanfreien Abbeizer zu bewerten?

Seit Ende der 1980er Jahre wurde verstärkt über Unfälle, v.A. über tödliche Unfälle, beim Entschichten mit dichlormethanhaltigen Abbeizern berichtet. Anfang der 1990er Jahre griff der Ausschuss für Gefahrstoffe die Thematik auf und erarbeitete die TRGS 612 „Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für dichlormethanhaltige Abbeizer“.

Die Chemikalienverbotsverordnung führte dann ein Selbstbedienungsverbot für Produkte ein, die mit dem R-Satz R 40 (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung) zu kennzeichnen sind. Da Dichlormethan mit dem R 40 gekennzeichnet ist und die DCM-haltigen Abbeizer zu mehr als 75 % aus diesem Stoff bestanden, mussten auch sie mit dem R 40 gekennzeichnet werden.

Das Selbstbedienungsverbot wurde anfangs weitgehend missachtet. Einige Beiträge im Ratgeber Bauen & Wohnen der ARD sorgten für den entscheidenden Wandel. Trotzdem ist davon auszugehen, dass bis vor wenigen Jahren noch über 75 % aller Fassaden-Entschichtungen mit dichlormethanhaltigen Abbeizern erfolgten.

Inzwischen sind eine Vielzahl von DCM-freien Abbeizern auf dem Markt erhältlich, die auf Grund von weniger aufwändigen Schutzmaßnahmen sogar kostengünstiger eingesetzt werden können.

Arbeitsschutz bei dichlormethanhaltigen Abbeizern

Beim Einsatz dichlormethanhaltiger Abbeizer in Räumen liegen Expositionen bis zum 10-fachen, und selbst bei Abbeizarbeiten im Freien bis zum 6-fachen des Arbeitsplatzgrenzwertes von Dichlormethan (260 mg/m³) vor. Daher muss auf Baustellen Atemschutz verwendet werden. Mit einem Siedepunkt von 40° C ist Dichlormethan ein „Niedrigsieder“ (Siedepunkt < 65° C) und Atemschutzfilter sind unwirksam, wenn Dichlormethan nicht allein vorliegt. Es müssen umgebungsluftunabhängige Atemschutzgeräte verwendet werden.

Auch die Auswahl der Handschuhe gestaltet sich schwierig (Abb. 1). Die gängigen Handschuhmaterialien halten nur wenige Minuten. Selbst Handschuhe aus Fluorkautschuk sind nur 150 Minuten geeignet. Damit waren pro Schicht mindestens 3 Paar dieser extrem teuren Handschuhe notwendig. Bis heute sind weder der BG BAU noch der Malerinnung Baustellen bekannt, auf denen die richtigen und sehr teuren Schutzmaßnahmen (Abb. 2) gegen dichlormethanhaltige Abbeizer eingesetzt wurden.

Abb. 1: Das waren die falschen Handschuhe gegen dichlormethanhaltige Abbeizer



Abb. 2: Wurde in der Praxis noch nie beobachtet – so müsste mit dichlormethanhaltigen Abbeizern gearbeitet werden



Unfälle mit dichlormethanhaltigen Abbeizern

Die in den 1980er Jahren bekannt gewordenen Unfälle alarmierten auch die BG BAU, Tabelle 1 listet die Unfälle auf, von denen die BG BAU Kenntnis erhielt. Leider erfährt die Berufsgenossenschaft aber längst nicht von allen Unfällen. Bei nicht tödlichen Unfällen ist die Arbeitsunfähigkeit oft kürzer als 3 Tage – selbst wenn der Beschäftigte ins Krankenhaus muss – und damit ist der Unfall nicht meldepflichtig.

Dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) müssen alle Vergiftungsunfälle in Deutschland gemeldet werden. Auch wenn dies sicher nicht flächendeckend erfolgt, kennt das BfR doch deutlich mehr Abbeizer-Unfälle als die BG BAU, z.B. für die Jahre 2004–2006 insgesamt 38 Fälle. Weltweit werden auf der Webseite www.eascr.com/dcm incidents.htm Berichte über Unfälle mit dichlormethanhaltigen Abbeizern gesammelt.

EU-weite Regelung

Ende der 1990er Jahre regte Deutschland auf Initiative der BG BAU eine EU-weite Beschränkung dichlormethanhaltiger Abbeizer

Tabelle 1: Der BG BAU bekannte Unfälle mit dichlormethanhaltigem Abbeizer

Unfallfolgen	Unfalljahr
1 Verletzter	1984
1 Verletzter	1985
1 Verletzter	1985
1 Toter, 1 Verletzter	1985
2 Verletzte	1988
1 Toter	1989
2 Tote	1989
1 Toter	1990
1 Verletzter	1997
1 Verletzter	1997
1 Toter	1998
1 Verletzter	1999
1 Toter	2002
2 Verletzte	2004
1 Verletzter	2004
1 Verletzter	2004
1 Verletzter	2005
2 Verletzte	2006

Maler erliegt seinen Verletzungen

rd Oldenburg. An den Folgen seiner Verletzungen ist gestern der 53jährige Maler gestorben, der am vergangenen Donnerstag bei Abbeizarbeiten in einem Badezimmer das Bewußtsein verloren hatte. Wie berichtet, hatte der Mann die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen offenbar nicht beachtet. Er soll ohne Mundschutz gearbeitet haben. Bei der heutigen Obduktion will die Polizei klären, ob nur die giftigen Dämpfe des Abbeizmittels ursächlich für den Tod des Malers waren.

Abb. 3: Bericht über einen tödlichen Unfall mit dichlormethanhaltigem Abbeizer

an. Es dauerte aber einige Jahre, bis sich die EU zum Verbot der dichlormethanhaltigen Abbeizer durchringen konnte. Dabei mussten in Brüssel Argumente von wichtigen EU-Staaten wie Malta entkräftet werden: „Wir brauchen dichlormethanhaltige Abbeizer, um das Abfalldichlormethan aus der pharmazeutischen Industrie zu entsorgen“. Auch in Deutschland wurde dieses Argument bei einer Anhörung zum EU-Verbot vorgebracht. Schließlich wurde am 3. Juni 2009 eine Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung von Dichlormethan in Abbeizmitteln im Amtsblatt der Europäischen Union (L137/3-6) veröffentlicht, mit sehr langen Übergangsfristen. So ist der Verkauf dichlormethanhaltiger Abbeizer erst seit Ende 2011 verboten, die Maler durften die bis dahin gekauften dichlormethanhaltigen Abbeizer noch bis zum 6. Juni 2012 verwenden.

Im Wesentlichen wurden dichlormethanhaltige Abbeizer bei den Maler-Einkaufsgenossenschaften verkauft. Dort besteht eine entsprechende Beratung, so dass der Verkauf nicht unter das Selbstbedienungsverbot fiel. Seit 6. Dezember 2011 bieten die Maler-Einkaufsgenossenschaften dichlormethanhaltige Abbeizer nicht mehr an. Beim Maler-Einkauf Süd-West eG (MEG) in Wiesbaden bestätigte Niederlassungsleiter Jürgen Jung, dass die dichlormethanhaltigen Abbeizer nicht mehr verkauft werden. Das Fachpersonal der MEG berät die Maler nun über den Einsatz der dichlormethanfreien Produkte.

Neue Abbeizer – die Chance für Fachbetriebe

Für unterschiedliche Beschichtungen (und unterschiedliche Untergründe) werden Abbeizer benötigt, die den jeweiligen Anforderungen gerecht werden. Die Hersteller lösen diese Aufgabe mit sehr unterschiedlichen Rezepturen.

Ein Amt für Denkmalpflege hat die Entschichtung einer Museumsfassade mit dichlormethanhaltigem Abbeizer ausgeschrieben. Beim Anlegen von Testflächen war die Aufsichtsperson der Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft anwesend und machte deutlich, dass entweder die notwendigen Schutzmaßnahmen verwendet werden müssen oder dichlormethanfreie Abbeizer einzusetzen sind. Die Arbeiten wurden dann mit dichlormethanfreien Abbeizern durchgeführt. Das Amt war überrascht, dass diese Abbeizer in einem Arbeitsgang alle Schichten entfernten.

Nach einigen Wochen beschwerte sich das Denkmalsamt bei der BG BAU, dass die Arbeiten mit dem dichlormethanfreien Abbeizer teurer gewesen seien, als das Angebot auf Basis des dichlormethanhaltigen Abbeizers. Dem Angebot lag aber nur der Preis für den dichlormethanhaltigen Abbeizer zu Grunde. Die notwendigen Schutzmaßnahmen waren nicht berücksichtigt worden.

Abb. 4: Dichlormethanfreie Abbeizer sind effektiver

Dies ist die Chance für die Fachbetriebe des Bundesverbandes Farbe Gestaltung und Bautenschutz. Nur sie können mit ihrer Fachkompetenz die Art der zu entfernenden Beschichtung erkennen und den richtigen Abbeizer auswählen. Richtig eingesetzt, wirken diese dichlormethanfreien Abbeizer besser als die gefährlichen dichlormethanhaltigen Abbeizer (Abb. 4).

Die Hersteller werben für die neuen Abbeizer mit Sätzen wie „Inzwischen gibt es Abbeizer, die zwar spezifischer in der Anwendung sind, jedoch in ihrer Wirkweise in nichts den CKW-haltigen Abbeizern nachstehen. Der Anwender muss sich im Vorfeld überlegen, welcher Abbeizer sich am besten für die jeweilige Aufgabe eignet.“

Die neuen Abbeizer enthalten Gemische unterschiedlicher Lösemittel und reizender oder sogar ätzender Wirkstoffe. Es stellt sich deshalb die Frage: Welche Schutzmaßnahmen sind beim Einsatz der dichlormethanfreien Abbeizer notwendig?

Schutzmaßnahmen auf den Abbeizer abgestimmt

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Abbeizer haben Auswirkungen auf die Auswahl der Schutzmaßnahmen. Es gibt weder einen Universal-Handschuh, der bei allen Abbeizern einsetzbar ist, noch ist in Bezug auf den Atemschutz eine einheitliche Aussage möglich. Die Hersteller der Abbeizer sind gefordert, im Sicherheitsdatenblatt klare und nachvollziehbare Angaben zu den Schutzmaßnahmen zu machen.

So sind die Hersteller der Abbeizer nach der REACH-Verordnung verpflichtet, im Sicherheitsdatenblatt unter Punkt 8 bei Hand- und Fußschutz zumindest Material und Durchdringungszeit aufzuführen. Die Bekanntmachung (BekGS) 220 schlägt auch vor, die geeigneten Handschuhfabrikate anzugeben (Abb. 5). Die BG BAU ist hier aktiv, um

die Hersteller bei der Ermittlung dieser Angaben zu unterstützen.

Typische Inhaltsstoffe von Abbeizern

Im Rahmen einer Marktuntersuchung wurden Sicherheitsdatenblätter von ca. 140 dichlormethanfreien Abbeizern, Lackentfernern und Graffiti-Entfernern von über 40 Herstellern ausgewertet.

Im Folgenden werden typische Inhaltsstoffe von Abbeizern, Lack- und Farbentfernern sowie Graffiti-Entfernern beschrieben.

Brennbare Stoffe

Ein Abbeizer-Spray hat die Einstufung R 12, es enthält die hochentzündlichen Treibgase Butan und Propan. Da zudem das frucht-schädigende N-Methyl-2-Pyrrolidin enthalten ist, kann von der Benutzung nur abgeraten werden. Einige wenige Abbeizer und Graffiti-Entferner sind als leichtentzündlich (R 11) eingestuft. Auch auf diese Abbeizer sollte nach Möglichkeit verzichtet werden, da weniger brandgefährliche Produkte vorhanden sind.

Besonderes Augenmerk ist dabei auf die Niedrigsieder zu legen (Siedepunkt unter 65° C). Dazu gehören in den untersuchten Abbeizern Aceton, Methanol und Dimethoxymethan (Methylal). Niedrigsieder verdampfen sehr schnell und führen zu hohen Expositionen. Atemschutzfilter sind hier unwirksam. Die Auswertung der Sicherheitsdatenblätter zeigte aber, dass diese 3 Stoffe nur noch in wenigen Abbeizern verwendet werden.

Auch entzündlich eingestufte Abbeizer (R 10) können zu Gefährdungen führen. Insbesondere bei der großflächigen Anwendung in Innenräumen und anderen schlecht gelüfteten Bereichen oder beim Verspritzen muss daher auf eine gute Belüftung und die Vermeidung von Zündquellen geachtet werden.

Abb. 5: Beispielhafte Angabe eines Handschuhfabrikates im Sicherheitsdatenblatt für den dichlormethanfreien Abbeizer „Peel Away“

Durchdringungszeit des Handschuhmaterials:

Geeignet ist ein nach EN 374 geprüfter Chemikalienschutzhandschuh. Zum Beispiel: Butoject 898 der Firma KCL, D-36124 Eichenzell, Butylkautschuk, Wandstärke: 0,7 mm, Richtwert für den Durchbruch der verwendeten Inhaltsstoffe: Level 6 > 480 min.

Allerdings sind der BG BAU bisher keine Unfälle durch Brände oder Explosionen bei Abbeizarbeiten bekannt.

Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid (DMSO) ist hautresorptiv, es dringt sehr schnell in die Haut ein. Weiterhin beeinflusst DMSO auch die Hautgängigkeit anderer Chemikalien. Vereinfacht gesagt, DMSO kann andere Stoffe mit in den Körper einschleppen. Diese Eigenschaft kann bei Medikamenten erwünscht sein, aber auch die Aufnahme von gesundheitsgefährdenden Substanzen beschleunigen.

Weil DMSO, manchmal auch als Methylsulfoxid bezeichnet, nicht als gefährlicher Stoff eingestuft ist, wird in vielen Sicherheitsdatenblättern nur unzureichend darauf hingewiesen.

Die BG BAU kennt mehrere Abbeizer-Unfälle, bei denen es zu schweren Verätzungen kam. Die dabei verwendeten Abbeizer enthielten neben DMSO auch Ameisensäure. Durch die Verwendung von ungeeigneten Handschuhen, in einem Fall lief der Abbeizer über den Arm in den Handschuh, kam es zum direkten Hautkontakt. Da DMSO schmerzstillend wirkt, wurde dies nicht sofort bemerkt und die Schädigungen wurden erst am nächsten Morgen entdeckt. Die Ameisensäure war durch das DMSO in tiefere Hautschichten eingeschleppt worden und es kam zu schwer heilenden Verätzungen. In den bekannt gewordenen Fällen folgten dann Phasen der Arbeitsunfähigkeit von mindestens 4 Wochen.

Häufig anzutreffen sind Abbeizer mit DMSO und n-Butylacetat. Diese Kombination scheint auf den ersten Blick nicht besonders gefährlich zu sein. DMSO trägt kein Warnsymbol und n-Butylacetat ist in erster Linie entzündlich (R 10). Auch der R-Satz R 66 „Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen“ stellt keine besondere Warnung dar. Aber auch hier wurde eine schwere Verätzung mit Blasenbildung und Hautablösung bekannt. N-Butylacetat wird im Körper innerhalb von wenigen Minuten in Butanol und Essigsäure gespalten. Während n-Butylacetat die Haut nur wenig durchdringen kann, wurde es in diesem Fall vom DMSO tief eingeschleppt und die entstehende Essigsäure verursachte dann die Verätzungen.

Vom Einsatz von DMSO-haltigen Abbeizern ist daher generell abzuraten.

N-Methyl-2-Pyrrolidon

N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) wurde bisher häufiger in Abbeizern verwendet. Seit dem 1.12.2010 trägt dieser Stoff den R-Satz R 61 „Kann das Kind im Mutterleib schädigen“ und den Totenkopf als Gefahrensymbol. Auf Grund dieser Einstufung ist die Verwendung von NMP in Abbeizern stark zurückgegangen. Leider haben immer noch nicht alle Her-

steller die neue Einstufung in der Kennzeichnung ihrer Produkte und den Sicherheitsdatenblättern berücksichtigt.

Manche Hersteller weichen auf das sehr ähnliche N-Ethyl-2-Pyrrolidon (NEP) aus, das bisher nicht eingestuft worden ist. Zum Teil wird NEP von den Herstellern aber als „gesundheitsschädlich“ oder „reizend“ und den R-Sätzen R 41 „Gefahr ernster Augenschäden“ R 63 „Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen“ gekennzeichnet. Es liegt bereits ein Vorschlag der europäischen Chemikalienagentur ECHA auf dem Tisch, auch NEP als fruchtschädigend einzustufen.

Die BG BAU empfiehlt, Abbeizer die NMP oder NEP enthalten, nicht mehr zu verwenden.

Dibasenester

Abbeizer bestehen häufig zu über 50 % aus Dibasenestern, einer Mischung aus mehreren Estern von Dicarbonsäuren. Sie setzen sich zusammen aus den Dimethylestern der Glutarsäure, der Adipinsäure und der Bernsteinsäure (Dimethylglutarat, Dimethyladipat und Dimethylsuccinat).

Seit Frühjahr 2011 gibt es für Dibasische Ester und die 3 Einzelstoffe Dimethylglutarat, Dimethyladipat und Dimethylsuccinat Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) von 8 mg/m³.

Messungen der BG BAU beim Abbeizen zeigen Überschreitungen dieses AGW. Insbesondere in schlecht gelüfteten Bereichen wie Innenräumen oder mit Planen abgehängten Außenfassaden wurden Überschreitungen gemessen. Beim Auftragen der Abbeizer sowie beim Abtragen im Wasserstrahlverfahren waren 5–10-fache Überschreitungen möglich. Beim Entschichten von Fensterrahmen in eingehausten Bereichen wurde der AGW bis zum 3-fachen überschritten. In diesen Bereichen muss daher Atemschutz getragen werden. Erforderlich sind Voll- oder Halbmasken mit A2-Gasfiltern.

Gamma-Butyrolacton

Gamma-Butyrolacton (GBL) geriet in letzter Zeit in Diskussion, da daraus relativ leicht Gamma-Hydroxybuttersäure (GHB), der Hauptbestandteil von k.o.-Tropfen, hergestellt werden kann. In Getränke gemischt, fallen die Opfer innerhalb von 15–30 min in eine tiefe Bewusstlosigkeit. GHB unterliegt deshalb dem Betäubungsmittelgesetz.

In wenigen Abbeizern wird GBL in einer Konzentration von 10 bis ca. 30 % verwendet. Die BG BAU empfiehlt, auf die Verwendung von GBL-haltigen Abbeizern zu verzichten.

Insgesamt wird daher empfohlen, auf Abbeizer zu verzichten, die folgende Stoffe enthalten:

- N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) und N-Ethyl-2-Pyrrolidon (NEP),
- Dimethylsulfoxid (DMSO),
- Gamma-Butyrolacton (GBL).

Auch die anderen Abbeizer sind natürlich wie alle Chemikalien nicht völlig harmlos, sondern es sind Schutzmaßnahmen zu ergreifen.

Abschließend sei am Benzylalkohol erläutert, dass es auch relativ unproblematische Abbeizer gibt. Benzylalkohol ist ein sehr häufig eingesetztes Lösemittel. Bisher gibt es keinen Arbeitsplatzgrenzwert für Benzylalkohol. Im Rahmen der europäischen REACH-Verordnung haben die Hersteller einen DNEL (90 mg/m³) für Benzylalkohol aufgestellt. Diese DNEL (derived no effect level) sind bei der Gefährdungsbeurteilung zu berücksichtigen.

Damit können erstmals die Expositionen am Arbeitsplatz gegenüber diesem Stoff bewertet werden. Dies führt ganz praktisch dazu, dass dichlormethanfreie Abbeizer viel besser bewertet werden können. Tabelle 2 zeigt, dass beim Abbeizen etwa die Hälfte des DNEL vorliegt. Abbeizer, bei denen Benzylalkohol die wesentliche Komponente ist, können sogar von Atemschutz „freigeschrieben“ werden.

Ausblick

Die dichlormethanhaltigen Abbeizer dürfen seit dem 6. Dezember 2011 nicht mehr verkauft werden. Ab dem 6. Juni 2012 dürfen sie nicht mehr verwendet werden. 20 Jahre nachdem die BG BAU erstmals auf die Gefahren durch dichlormethanhaltige Abbeizer hingewiesen hat, ist damit die Ursache vieler tödlicher Unfälle vom Markt genommen.

Die heute angebotenen dichlormethanfreien Abbeizer haben ein erheblich niedrigeres Gefährdungspotenzial, sind aber wie alle Chemikalien nicht harmlos.

Auf www.bgbau.de, Webcode 3056817, bietet die BG BAU eine Liste der ihr bekannten Abbeizer an, die frei sind von N-Methyl-2-Pyrrolidon, N-Ethyl-2-Pyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Gamma-Butyrolacton. Dort werden auch Angaben zu den geeigneten Schutzmaßnahmen gemacht.

Autoren:
Dr. Reinhold Rühl und Rainer Dörr,
BG BAU Prävention, Fachreferat „Gefahrstoffe“

Tabelle 2: Expositionen gegenüber Benzylalkohol bei DCM-freien Abbeizern (mg/m³)

Messwerte	Min	50 %-Wert	75 %-Wert	95 %-Wert	Max
16	2	14	22	39	55