

Isocyanate und Polyurethane

Rudy Köhler

Isocyanate – dieser Stoffgruppe scheint nach wie vor etwas Mysteriöses anzuhaften, denn sie wird nach wie vor kontrovers diskutiert – nicht nur in wohngesundheitlich orientierten Kreisen. Mysteriös, weil es scheint, als gäbe es wissenschaftliche Lücken, die eine objektive Einschätzung des möglichen Gefährdungspotentials noch nicht erlauben würden. Aber ist das tatsächlich so? Isocyanate sind hochreaktive Stoffe mit anerkannt hohem Schadpotential. Sie reagieren extrem schnell auch mit Biomolekülen. Deshalb sind sie aus wohngesundheitlicher Sicht unbedingt zu berücksichtigen.

Der Verfasser bereitet das derzeit bekannte Wissen über Isocyanate möglichst allgemeinverständlich auf. Neben den rein wohngesundheitlichen Aspekten ist es erforderlich, auch andere Bereiche des Lebenszyklus dieser überaus wichtigen Stoffe zu untersuchen, mit denen wir praktisch täglich zu tun haben. Ziel ist es, nach heutigem Kenntnisstand eine eindeutige Aussage pro oder kontra isocyanatbasierte Produkte aus wohngesundheitlicher Sicht machen zu können. Eine umfassende, im Auftrag der Stiftung B-A-U im Jahr 2014 vom Verfasser durchgeführte Studie zum Thema kann bei diesem kostenlos angefordert werden.

1 Einleitung und Problematik

Isocyanate sind schon seit 1848, Polyurethane seit 1937 bekannt. Wenn von Isocyanaten gesprochen wird, dann sind praktisch immer die damit hergestellten Polyurethane (kurz PUR oder PU) gemeint. Tatsächlich ist es so, dass PUR inzwischen in vielen Bereichen unseres Lebens Einzug gehalten haben und wir tagtäglich mit ihnen zu tun haben.

Polyurethane gibt es in vielen Erscheinungs- bzw. Zustandsformen (s. Abb. 1). Einige Anwendungsmöglichkeiten von PUR im Bauwesen werden in alphabetischer Reihenfolge nachstehend genannt [1]: Abdeckungen, Altbausanierung und Außenwanddämmung, Anstriche (Lacke), Bauwerk-Abdichtungen, Bodenbeläge unter Teppichen, Dichtungen, Duschkabinen, Fenster und Fensterbänke, Folien, Kabelummantelungen, Klebebänder und Klebstoffe, Kleber und Leime, Korrosionsschutz, Kühlzellen/-häuser, Markisen (Beschichtung), Matratzen(-kerne), Membranen, Montageschäume, Rohrbeschichtung (außen und innen), Rohre, Schläuche, Sitzmöbel, Spanplatten (formaldehydfrei), Türen und Tore (wärmegeämmt), Wärmedämmung. Weitere Produkte – unter vielen anderen – sind etwa Fußbälle, Gummistiefel, Gewebeimplantate, Karosserieteile, Schuhsohlen und latexfreie Kondome.

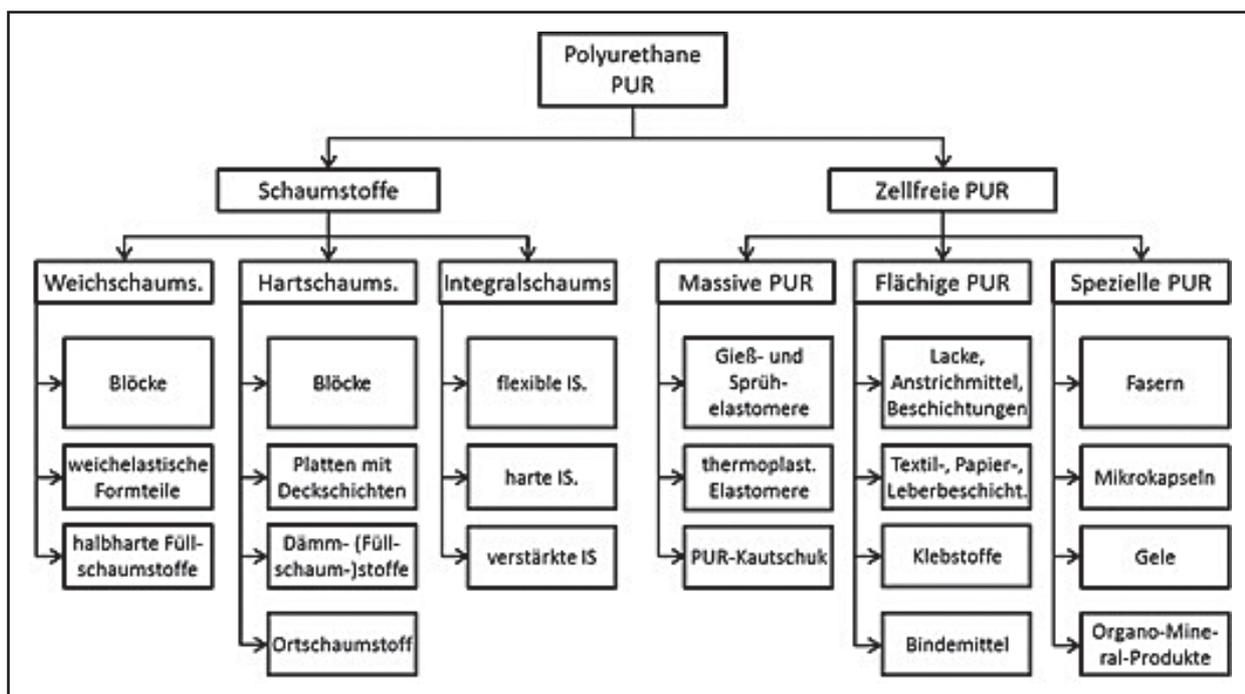


Abb. 1: Zustandsformen der Polyurethane, nach [1]

Bedingt durch die große industrielle und wirtschaftliche Bedeutung dieser Stoffe sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr gut erforscht. Teilweise unerforscht zu sein scheinen jedoch manche, sich auf die Gesundheit der damit in Kontakt kommenden Menschen auswirkende Aspekte ebenso, wie das diesbezügliche Verhalten der fast immer enthaltenen Additive und mögliche Kreuzreaktionen derselben im Brandfall oder in der Umwelt. Es gibt klare Aussagen über die gesundheitsschädlichen Auswirkungen für exponierte Arbeiter, jedoch nur unzureichende zu denen im Niedrigdosisbereich auf die Allgemeinbevölkerung. Es gilt deshalb, Antworten auf folgende Fragen zu finden:

- Entweichen im Normalbetrieb Isocyanate aus isocyanatbasierten Produkten? Falls ja, welche und in welchen Mengen?
- Was passiert bei einer unvollständigen Verbrennung isocyanatbasierter Produkte?
- Was passiert, wenn isocyanatbasierte Produkte mit Wasser, Säuren, Laugen, Lösemitteln oder anderen Substanzen in Berührung kommen?

Es geht folglich darum, die Reaktionsmöglichkeiten dieser Produkte zu untersuchen. Die eindeutige Beantwortung dieser Fragen sollte ausreichend sein, um eine klare Entscheidung pro oder kontra isocyanatbasierter Produkte aus wohngesundheitlicher Sicht zu fällen. Nachstehende Ausführungen beziehen sich auf die im Bauwesen verwendeten isocyanatbasierten Produkte, sind aber grundsätzlich auch auf alle anderen Bereiche übertragbar.

Folgende Phasen können aus nachhaltiger Sicht im Lebenszyklus eines Bauprodukts unterschieden werden: Herstellungsphase, Bauphase, Nutzungsphase (diese enthält auch die Instandhaltung sowie ggf. die Renovierung bzw. Sanierung des oder der Räume), Beseitigungsphase (hierin enthalten sind auch Katastrophen wie Brandereignisse und Überschwemmungen) und Rückführungsphase. Im Rahmen einer wohngesundheitlichen Bewertung von Produkten ist eigentlich nur die Betrachtung der Nutzungsphase des Lebenszyklus von Bedeutung. In dieser Phase sollte es keine Auffälligkeiten geben, die über das „natürliche“ oder erforderliche Maß hinausgehen. Trotzdem sollten auch die Bauphase sowie die Möglichkeit unbeabsichtigter Probleme, wie etwa Feuer oder Überschwemmungen, berücksichtigt werden. Dieses insbesondere, weil es einerseits jeder Bewohner hiermit (auch ungewollt) zu tun bekommen kann, und weil es andererseits zum Verständnis der Problematik erforderlich ist. Dagegen spielen die Herstellungs-, Beseitigungs- und

Rückführungsphase im Rahmen einer rein wohngesundheitlichen Betrachtung keine Rolle.

2 Chemie der Isocyanate und Polyurethane

Isocyanate sind die wichtigsten Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyurethanen. Neben Polyurethanen gibt es – rein chemisch betrachtet – auch noch Polyharnstoffe (Polyurea) als Ergebnis von Ausgangsstoffen, die mit Isocyanaten „gehärtet“ wurden. So eine Unterscheidung mag im Detail sinnvoll sein, wird jedoch im Rahmen dieser Untersuchung nicht berücksichtigt. Hier wird weiterhin für alle mit Isocyanat gehärteten Materialien der Einfachheit halber der Begriff Polyurethane (kurz: PUR) verwendet.

2.1 Chemische Grundlagen und Herstellung

Isocyanate sind hochreaktive Stoffe der organischen Chemie, die zur Herstellung von Polyurethanen (PUR) in ihren unterschiedlichen Erscheinungsformen benötigt werden. Sie bestehen aus je einem Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatom sowie einem Alkyl- (= ohne aromatische Struktur) oder Arylrest (= mit aromatischer Struktur). Sie haben folgende Grundstruktur:



Monoisocyanate haben nur eine NCO-Gruppe im Molekül; sie werden meist zur chemischen Synthese verwendet z. B. Methylisocyanat. Sie werden bei der Herstellung von Polyurethan-Produkten nicht eingesetzt, da sie keine Polymer-Ketten bilden können. Monoisocyanate können bei der thermischen Zersetzung von Kunststoffen entstehen und unter Arbeitsschutzaspekten von Bedeutung sein. [2] Diisocyanate haben zwei NCO-Gruppen im Molekül, Polyisocyanate unbestimmt viele.

Die Herstellung der PUR erfolgt durch Polyaddition von zwei- oder mehrfunktionellen OH- oder NH₂-gruppenhaltigen Verbindungen an Di- oder Polyisocyanate. Nur wenige Grundreaktionen werden für den Aufbau von Polyurethanen gebraucht, deren Schlüsselsubstanzen die Polyisocyanate sind. [3].

Isocyanate ... reagieren mit allen Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten, vor allem aber mit Alkoholen zu Urethanen (Carbaminsäureestern), mit Aminen zu substituierten Harnstoffen [Anm. d. V.: Diese werden zur Gruppe der (Poly-)Urethane gerechnet] und mit Säuren (unter CO₂-Abspaltung) zu Carbonsäureamiden. Neben den genannten Grundreaktionen bestimmt noch eine vierte Reaktion entscheidend die Chemie der Polyurethane, nämlich die Umsetzung der Isocyanate mit Wasser. [4].

In diesem Fall entstehen Amine und Kohlendioxid. Die Amine reagieren weiter zu den erwähnten Harnstoffderivaten (= substituierte Harnstoffe), während das Kohlendioxid entweicht und zur Schäumung von PUR, etwa bei der Schaumstoffherstellung, verwendet werden kann. Diese Reaktionen sind exothermisch, d.h. Wärme Q wird freigesetzt.

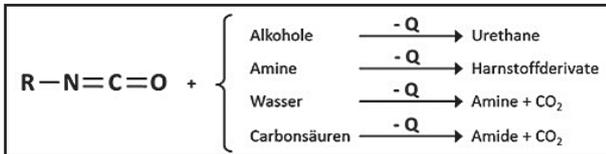


Abb. 2: Reaktion von Isocyanaten mit Alkohol, Aminen, Wasser und Carbonsäuren

Die Reaktion, bei der ausgehend von Diisocyanaten PUR entsteht, ist reversibel. Das bedeutet, dass unter bestimm-

ten Bedingungen, z.B. bei starker Erwärmung im Brandfall (ggf. auch in Anwesenheit katalytisch wirkender Stoffe, was zu untersuchen wäre), aus PUR durch eine Rückbildungsreaktion wieder (Di-)Isocyanate entstehen können.

Die Hauptanwendung der Diisocyanate stellt die Synthese der Polyurethane dar. [6].

Die wichtigsten Diisocyanate (s. Abb. 3) sind:

- MDI = Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
- HDI = Hexamethylen-1,6-diisocyanat
- IPDI = Isophorondiisocyanat
- NDI = Naphthylen-1,5-diisocyanat
- 2,4 TDI = 2,4-Diisocyanattoluol
- 2,6 TDI = 2,6-Diisocyanattoluol

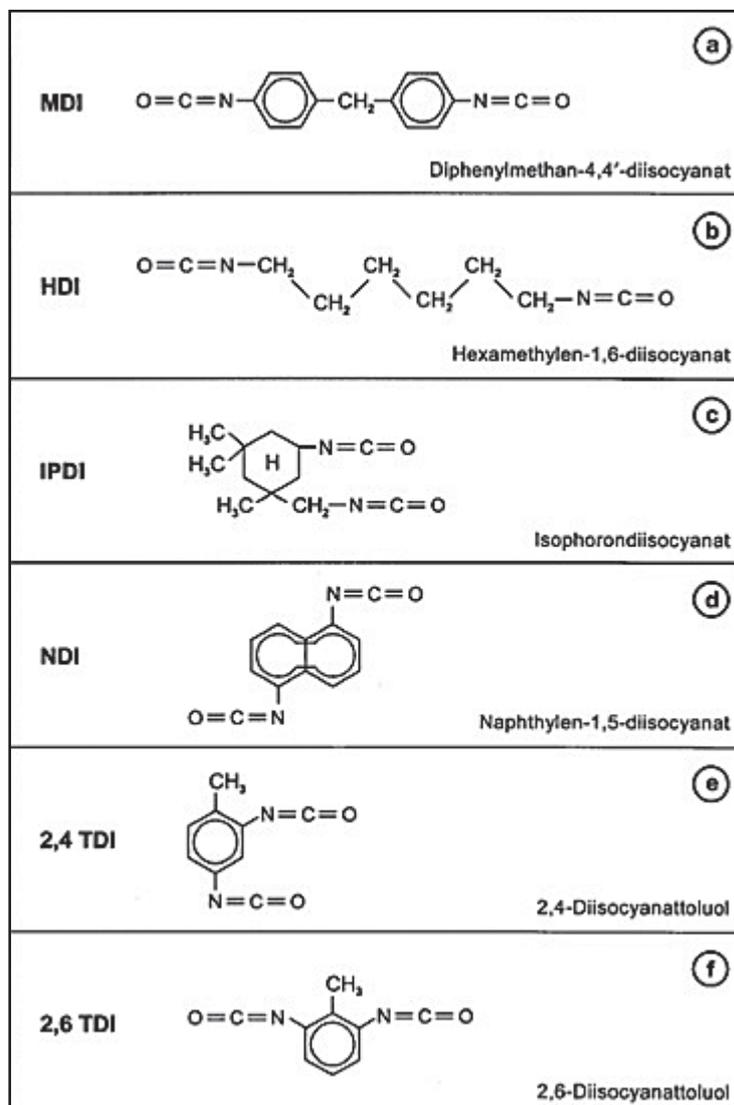


Abb. 3: Strukturformeln der am häufigsten verwendeten Diisocyanate [13]

Die am häufigsten verwendeten Polyol-Typen (Polyole sind Mehrfachalkohole, also Alkohole mit zwei oder mehr Hydroxygruppen) sind Polyester, Polyether, Polyacrylat, Polycarbonat und Polyasparaginsäureester. [7].

Die Herstellung von Polyurethanen ... ist grundsätzlich ohne Mitverwendung anderer, die sich abspielende chemische Reaktion beeinflussende Substanzen möglich. Die Bedingungen aber, die heute in der Fertigung der Polyurethane verlangt werden, und die an die Produkte gestellten Anforderungen machen es erforderlich, noch die verschiedenartigsten Zusatzstoffe hierzu heranzuziehen. Dabei handelt es sich in erster Linie um solche Stoffe, die die Polyurethanreaktion beschleunigen; in verschiedenen Fällen erscheint es aber auch notwendig, durch geeignete Substanzen die Vernetzungsreaktion zu verzögern. Daneben spielen vornehmlich bei der Schaumstoff-Fertigung noch Zellregler, Stabilisatoren, oberflächenaktive Stoffe, flammhemmende Zusätze, Pigmente und Füllstoffe eine recht erhebliche Rolle. Auch Beimischungen von Weichmachern, fungistatisch oder bakterio-statisch wirkenden Substanzen können ebenso verlangt werden, wie der Zusatz von Duftstoffen, Quellmitteln oder Schmiermitteln, um ganz bestimmte gewünschte Effekte bei den Fertigwaren zu erhalten. [35]. Normalerweise findet sich PUR also nicht in Reinform, sondern enthält praktisch immer neben dem reaktiven Bindemittel (Polyole, Amine, Wasser und Carbonsäuren) zusätzlich nicht reaktive, mehr oder weniger problematische Bestandteile in unterschiedlichen Anteilen (nach [1] [8] [7]):

- immer: Katalysatoren, wie tertiäre Amine (basische Verbindungen) oder org. Metallverbindungen (z.B. Organozinnverbindungen)
- meistens: Tenside (z.B. Siliziumorganische Verbindungen)
- häufig/meistens: Alterungsschutzmittel (z.B. sterisch gehinderte Phenole, Benzoxazole, Polycarbodiimid), UV- und Hydrolysestabilisatoren, Oxidationsinhibitoren, Verdüner, Lösemittel
- für Schaumstoffe immer: Bläh- oder Treibmittel (zusätzlich zum reaktionseigenen CO₂ z.B. HF(C)KW, Pentan, Cyclopentan) und Schaumstabilisatoren (vor allem Polysiloxan-Polyether-Copolymerisate)
- nach Bedarf: Flammenschutzmittel (z.B. Aluminiumoxidhydrate, Ammoniumpolyphosphate sowie organische Chlor-, Brom-, Phosphor-, gelegentlich auch Stickstoff-Verbindungen), Füllstoffe (z.B. Ruß, Kreide, Silikate, Schwerspat), Trennmittel, Pigmente/Farbstoffe, spezielle Zusatzstoffe (z.B. Biozide, Antistatica, hier häufig organische Ammonium-Verbindungen)

Die Mengenanteile variieren und können mehrere Masse-% erreichen. Die möglichen Additive sollen hier nicht weiter untersucht werden, sind bei einer wohngesundheitlichen Gesamtbetrachtung jedoch nicht zu vernachlässigen.

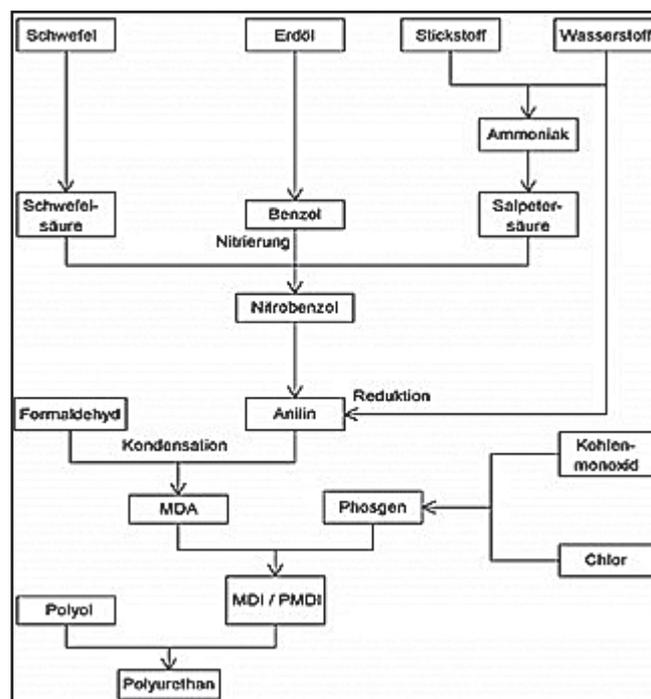


Abb. 4: Prozesskette zur Herstellung von Polyurethan [9]

Die Herstellung von Isocyanaten und Polyurethanen in ihren verschiedenen Erscheinungsformen ist aufwändig, erfordert einen hohen Herstellungs- und Sicherheitsaufwand und ist nicht frei von Risiken (Hochrisikotechnologie). Isocyanate sind ein Produkt der Chlorchemie, obwohl sie selbst kein Chlor in ihrer Molekularstruktur haben. Alle Zwischenprodukte sind extrem giftig. Ebenso die zur Herstellung der Vorprodukte erforderlichen Stoffe Benzol, Phosgen, Ethylenoxid und Chlor. Der bisher größte Chemieunfall aller Zeiten, mit 2.500 bis 5.000 Toten und über 200.000 Verletzten, fand am 03.12.1984 in Bhopal (Indien) statt. Die wichtigste hierbei beteiligte Chemikalie war Methylisocyanat.

2.2 Verarbeitung isocyanathaltiger und isocyanatbasierter Produkte

Grundsätzlich gibt es auf einer Bau- bzw. Montagestelle (hierzu gehören auch alle Renovierungs-, Umbau- und Sanierungsarbeiten während der Nutzungsphase) zwei Möglichkeiten:

- Werkstoffe, die isocyanatbasierte Stoffe enthalten, sollen verarbeitet werden. Beispiele hierfür sind Schaumstoffe, OSB-Platten, im Trockenverfahren hergestellte Holzweichfaserplatten usw.
- Werkstoffe, die Isocyanate enthalten, sollen verarbeitet werden und zu verschiedenen PUR-Verbindungen ausreagieren. Beispiele hierfür sind Montageschäume sowie 1K- und 2K-Klebstoffe.

2.2.1 Verarbeitung isocyanatbasierter Werkstoffe

Die in einem fabrikatorischen Prozess hergestellten Produkte werden u.a. von Handwerkern, Bauarbeitern oder Heimwerkern verarbeitet. Liegen Werkstoffe vor, die isocyanatbasierte Substanzen enthalten, dann sind, eine fachgerechte Verarbeitung vorausgesetzt, die ursprünglichen Isocyanate nach aktuellem Erkenntnisstand bereits ausreagiert. Es liegen somit inerte PUR-Verbindungen vor.

Isocyanatbasierte Produkte können auf vielerlei Art bearbeitet werden: Sägen, bohren, schleifen usw. Hierbei kann unter ungünstigen Arbeitsbedingungen (z.B. stumpfe Schneidwerkzeuge oder falsche Handhabung) lokal eine starke Wärmeentwicklung mit Rauchbildung und Verschwelung mit entsprechender Isocyanat-Rückbildung stattfinden. Indirekt auch, wenn auf oder in unmittelbarer Nähe von solchen Werkstoffen etwa gelötet oder geschweißt wird und eine Erwärmung derselben zwar unbeabsichtigt ist, aber durch die oftmals unumgängliche Nähe zur Wärmequelle stattfindet. Eine unkontrollierte

Verbrennung bzw. Zersetzung findet also nicht nur bei einem Brandereignis statt, sondern kann lokal auch etwa beim Bohren von Steckdosenöffnungen in OSB-Platten erfolgen. Eine entsprechende Verfärbung der Ränder bis hin zur Rauchbildung weist darauf hin. Die AGW-Werte für Isocyanate können dann kurzfristig deutlich überschritten werden.

2.2.2 Verarbeitung isocyanathaltiger Werkstoffe

Bei der Verarbeitung isocyanathaltiger Werkstoffe können Isocyanate auch in die Umwelt gelangen. Entsprechende Schutzmaßnahmen gemäß der TRGS 430 müssen ergriffen werden (s. Abschnitt 6).

Die Isocyanatkonzentrationen können anfangs sehr hoch sein, werden jedoch sehr schnell niedriger und können oftmals schon nach wenigen Stunden nicht mehr nachgewiesen werden. Anders verhält es sich unter Umständen mit Zusatzstoffen, wie etwa Lösemitteln, die manchmal erst nach einigen Monaten vollständig entwichen sind oder Flammenschutzmittel, die sogar noch über Jahre hinweg emittiert werden können.

3 Nutzung isocyanatbasierter Produkte in Wohnräumen

Isocyanate sind hochreaktive Stoffe, die im Kontakt mit verschiedenen Substanzen extrem schnell reagieren. Es soll hier geklärt werden, ob bei der sinngemäßen Nutzung isocyanatbasierter Produkte in Wohnräumen Isocyanate in der Raumluft enthalten sind. Mehrere Institutionen haben Untersuchungen durchgeführt, um diese Frage möglichst umfassend zu beantworten. Nachstehend werden einige Ergebnisse wiedergegeben.

WECOBIS, das ökologische Informationssystem, schreibt hierzu: *Die Verarbeitung der PUR-Reaktionsharze auf der Baustelle ist anspruchsvoll. Unsachgemäß verarbeitete Produkte können noch über lange Zeit Schadstoffe abgeben. Durch Verarbeitungsfehler kann es in der Nutzungsphase auch zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen bei den Nutzern kommen.* [9]. Ein Beleg für diese sehr allgemeine Aussage fehlt. Es ist auch nicht klar, ob es sich bei den erwähnten Schadstoffen, sofern die Aussage richtig ist, um Beeinträchtigungen durch Isocyanate selbst oder durch die meist enthaltenen Zusatzstoffe handelt.

Über eine biozide Wirkung ausgehärteter PUR-Produkte ist noch nichts bekannt geworden, sie gelten als physiologisch völlig unbedenklich. PUR-Formstoffe werden sogar als reizfreie Gewebsimplantate in der Medizin benutzt. [4].

Der Beratungs- und Analyse-Verein für Umweltochemie (B.A.U.CH.) e.V., der mit der ALAB GmbH Berlin kooperiert bzw. zu ihr gehört oder ihr angeschlossen ist [10], konstatiert:

Im Rahmen des Projektes „Analyse und Bewertung der in Innenräumen vorkommenden Konzentrationen von Diisocyanaten“ wurde eine Untersuchungsmethode zur summarischen Erfassung von Toluylendiisocyanat (TDI) und Diphenylmethan- 4,4'-diisocyanat (MDI) erprobt und optimiert.

Es wurden 20 Raumlufthuntersuchungen auf Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan- 4,4'-diisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) durchgeführt. In zwei Räumen konnte MDI nachgewiesen werden. In beiden Fällen waren kurz vor Beginn der Probenahme in den Räumen Bau- und Montagearbeiten mit Polyurethan-Montageschäumen durchgeführt worden.

Um eine Bewertung der gefundenen Raumlufkonzentrationen vornehmen zu können, wurde ein Gutachten zu den toxischen Wirkungen von Diisocyanaten erstellt. Die im Rahmen dieses Gutachtens empfohlenen Orientierungswerte für Diisocyanate in Raumluf wurden in den untersuchten Räumen nicht überschritten. Es wurden weiterhin 40 Materialuntersuchungen auf Emissionen von Toluylendiisocyanat (TDI) und Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) durchgeführt. Die Materialuntersuchungen ergaben positive Befunde bei mehreren Polyurethan-Montageschäumen und einem PU-Zweikomponentenlack. Die Montageschäume gaben MDI ab, der Zweikomponentenlack TDI. Spätestens zwei Tage nach Ansetzen der Materialproben waren keine Diisocyanat-Emissionen mehr nachweisbar. Alle anderen Materialproben – MDI-verleimte Spanplatten, PU-Polsterschäume, PU-Verpackungsschäume und PU-Akustikschäume – gaben keine messbaren Mengen an Diisocyanaten ab. [11].

Auch der Internationale Verein für zukunftsfähiges Bauen und Wohnen – natureplus e.V. – hat sich, in Zusammenarbeit mit der Bremer Umweltinstitut GmbH intensiv mit dem Thema beschäftigt. Ein Hearing wurde im Jahr 2009 angesetzt. Anlass für das Hearing war die Aufforderung der Stadt München, die Zielrichtung der natureplus-Zertifizierungsregeln im Zusammenhang mit Isocyanat-basierenden Bindemitteln in Holzfaser-Dämmstoffen zu überprüfen ... Deshalb sollen hier aktuelle Erkenntnisse zu Isocyanat-basierenden Bindemitteln zusammengetragen werden. Es soll deutlich werden, ob der Einsatz solcher Bindemittel mit Risiken verbunden ist, welche sie als unvereinbar mit den Ansprüchen von natureplus

kennzeichnen. [12]. Auf verschiedene Einwände gegen isocyanatbasierte Produkte wird hier erwidert, dass die geäußerten Bedenken von Bedeutung sein würden, sofern in den Holzwerkstoffen tatsächlich noch Isocyanate enthalten wären. Dies ist aber nach allen gesicherten wissenschaftlichen Erkenntnissen nicht der Fall. So kann man den „Richtwerte für die Innenraumluft – Diisocyanate, Bundesgesundheitsblatt 2000“ auf der Seite 258 [Anm. d. V.: siehe hierzu [13]] wörtlich entnehmen: „... Es liegen keinerlei Hinweise dafür vor, dass nach Beendigung des Aushärteprozesses mit einer Daueremission monomerer oder polymerer Diisocyanate zu rechnen ist...“. In demselben Artikel ist auch beschrieben, dass es aufgrund der hohen Reaktivität der Diisocyanate nicht sinnvoll war (und ist), RW I bzw. RW II-Innenraumrichtwerte zu erstellen. Darüber hinaus kann man der TRGS 430 „Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen“ entnehmen: „PUR-Produkte können zeitnah zur Herstellung noch Spuren von Isocyanaten enthalten. Nach weiterer, vollständiger Aushärtung gehen von PUR-Produkten keine Gefährdungen durch Isocyanate im Sinne der Gefahrstoffverordnung aus.“ Von ausgehärteten PMDI-Klebern in Holzwerkstoffen gehen (im Gegensatz zu Formaldehydhaltigen Klebern) nach Auffassung der bislang wissenschaftlich befassten Institutionen (Umweltbundesamt, WKI Braunschweig, EMPA Zürich) keine gesundheitlichen Gefährdungen aus. [12].

Das Bremer Umweltinstitut hat, im Auftrag von natureplus e.V., eine Stellungnahme zum Vorgang „PMDI in Holzwerkstoffen“ [14] entwickelt. Der Anlass: Die Kriterienkommission [Anm. d.V.: von natureplus e.V.] 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. [14].

Hier ist jedoch vorab zu klären, welche Isocyanatkonzentrationen in Innenräumen als gesundheitlich unbedenklich betrachtet werden können. Eine gültige Richtwertableitung für den Innenraum in Deutschland und im europäischen Ausland existiert nicht. Es werden drei Richtwerte von amerikanischen Behörden genannt:

- 700 ng/m³ [Ontario Ambient air limits 2004]
- 700 ng/m³ [CREL California]
- 600 ng/m³ [US EPA non cancer inhalative]

Eine in der BRD eingeführte Vorgehensweise ist die Division des Arbeitsplatzgrenzwerts durch 1000 zum Erhalt

einer toxikologischen Hilfsgröße. Dies führt zu folgender Berechnung: $0,05 \text{ mg/m}^3 / 1000 = 50 \text{ ng/m}^3$. Der deutsche „blaue Engel“ nennt einen Vorsorgeorientierten Richtwert (ohne toxikologische Ableitung) von 100 ng/m^3 . [14].

Bezogen auf die grundsätzliche Frage, ob der Verbraucher bzw. Nutzer dieser Produkte mit Isocyanaten zu irgend einem Zeitpunkt in Kontakt kommen kann, stellt die Bremer-Umweltinstitut-Studie fest: *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 wenige ng/m^3 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.* [14].

Weiterhin ist der Zwischenbericht zum Forschungsprojekt *Isocyanate aus PU-gebundenen Holzwerkstoffplatten* [15] interessant, den Anbus im Auftrag der Stiftung B-A-U erstellt hat. Hier wurden eine Holzweichfaserplatte und eine OSB-Platte untersucht, u.a. in einer Prüfkammer bei 60°C . Außerdem wurden ein Salzsäureextrakt (Ergebnis: MDI wurde gefunden ($1,2 \text{ mg/kg}$ in OSB-Platte und $0,3 \text{ mg/kg}$ in Holzweichfaserplatte); dieses ist jedoch nicht unbedingt ein Hinweis auf freie Isocyanate, kann jedoch auf die möglicherweise eingesetzten Isocyanate hinweisen) und ein Lösemittelextrakt (Ergebnis: keine Hinweise auf Isocyanate) untersucht. *Hinweise auf Isocyanate oder deren beim Abbau entstehenden Amine sind nicht gegeben.* [15].

Zwiener und Mötzl [16] benennen die Problematik bei Herstellung und Verarbeitung, jedoch: *Bereits ausgehärtete Polyurethane sind dagegen unproblematisch. ... Nach Einbau von isocyanatgebundenen Spanplatten sind in der Raumluft keine Isocyanate nachweisbar.* [16].

Zum Verhalten von isocyanatbasierten Produkten im Fall eines Wasser- oder Schimmelpilzschadens in Gebäuden finden sich keine Angaben.

Die untersuchten Quellen (ggf. außer WECOBIS) sind sich darin einig, dass nach dem vollständigen Aushärten und bei sachgemäßer Nutzung aus isocyanatbasierten

Produkten keine Isocyanat-Emissionen und somit keine gesundheitliche Gefährdung von Isocyanaten mehr zu erwarten sind.

4 Verhalten bei einem Brandereignis

Ein Brandereignis kann sowohl ein unbeabsichtigter Brand im Gebäude als auch die mehr oder weniger kontrollierte Verbrennung in einem Ofen sein. Auch aus diesem können Brandgase in den Wohnraum gelangen. In beiden Fällen handelt es sich in der Regel um Störungen während der Nutzungsphase. Die wohl wichtigste Frage, die einer eingehenderen Untersuchung bedarf, ist, ob bei einer Verbrennung von PUR bei (relativ) niedrigen Temperaturen (unter 900°C) andere und/oder größere Mengen an Schadstoffen, insbesondere Isocyanate, als bei der Verbrennung von Naturprodukten, vor allem Holz, entstehen. Der Beantwortung dieser Frage soll besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, weil es um eine wichtige vergleichende Bewertung geht.

Es soll deshalb überprüft werden, welche Stoffe bei der Verbrennung isocyanatbasierter Produkte entstehen, insbesondere auch im Vergleich mit natürlichen Stoffen, hier Holz und Tierwolle, sowie deren mögliches gesundheitliches Gefährdungspotential. Isocyanate und PUR sind Produkte der organischen Chemie, wie Pflanzen und Tiere auch. Sie bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und enthalten, je nachdem, meist in geringeren Anteilen, zusätzlich Stickstoff, Schwefel und andere Elemente.

Im Zusammenhang mit Isocyanaten spielt vor allem der Stickstoffgehalt eine wichtige Rolle (s. Tab. 1).

Demnach ist der Stickstoffgehalt von PUR ungefähr 50- bis 300-mal höher als der von Holz und 25 – 30 % niedriger als der von Wolle. Beim Vergleich von Holz mit den verschiedenen Spanplatten fällt der Unterschied geringer aus. Im gleichen Verhältnis fällt die theoretisch maximal mögliche Isocyanatrückbildungsmenge bei PUR gegenüber Holz höher aus.

Da PUR jedoch eine andere Molekularstruktur aufweist als Holz oder Wolle (in PUR ist die Isocyanatgruppe $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ enthalten, in Holz und Wolle nicht), kann davon ausgegangen werden, dass allein aus diesem Grunde bei der thermischen Zersetzung von PUR deutlich höhere Isocyanatmengen entstehen werden. Dieser Punkt bedarf jedoch einer genaueren Untersuchung, da zuverlässige Angaben und Untersuchungen hierzu nicht vorliegen.

Produkt	N-Gehalt [Gew.-%]	C-Gehalt [Gew.-%]	H-Gehalt [Gew.-%]	O-Gehalt [Gew.-%]	Sonstige [Gew.-%]
Polyurethan PUR ^{*)}	12	56	5	27	0
Holz	0,04 – 0,26	48 – 51	5,2 – 6,3	43 – 45	0,2 – 0,6 (Mineralstoffe = Asche)
Tierwolle	16 – 17	50	7	22-25	3 – 4 (Schwefel)
PF-Spanplatte	0,5	49	6	44	(0,5)
UF-Spanplatte	3	49	6	43	(??)
PMDI-Spanplatte	1	49	6	44	(??)
PMDI	11	72	4	13	0

^{*)} Die Zahlenwerte beziehen sich auf die reinen Polymere, ohne Berücksichtigung von Additiven, Weichmachern und Füllstoffen. [33].

Tab. 1: Vergleich der Inhaltsstoffe verschiedener Produkte nach [6][17][18][19][20][21][22][23]

Prof. Dr. Ali Müfit Bahadır von der TU Braunschweig schreibt dem Verfasser am 14.01.2014 zur möglichen Entstehung von Isocyanaten beim Verbrennen von Holz bei niedrigen Temperaturen:

1. *Isocyanate benötigen zur Entstehung naturgemäß eine Stickstoffquelle, die im Naturholz nur gering enthalten ist. Daher ist die Bildungswahrscheinlichkeit aus Holz bei niedrigen Temperaturen auch gering.*
2. *Da Luftstickstoff N_2 bekanntlich sehr reaktionsträge ist, ist dessen Oxidation zur Isocyanatbildung bei niedrigeren Temperaturen nicht gegeben. Erst oberhalb von 1.200 °C wird N_2 überhaupt oxidiert und könnte in einer Reaktionssequenz ggf. auch Isocyanate bilden. Bei Bränden werden aber selten Temperaturen von über 900 °C erreicht.*
3. *Stickstoff muss also immer im Brennstoff enthalten sein, damit bei niedrigeren Temperaturen deren Verbindungen entstehen können.*
4. *Da jedoch bei unkontrollierten Bränden selten ein Brennstoff allein vorkommt, wie z.B. das Holzbett ohne die Matratze darauf, können Sie also immer auch mit Kreuzreaktionen aus den Brennstoffgemischen rechnen.*

Zu ähnlichen Aussagen kommt auch Marutzky [22] in seiner Habilitationsschrift: *Bei der thermischen Zersetzung von Holz entstehen zahlreiche gasförmige Stoffe. Deren Art und Menge wird durch die Pyrolysetemperatur und durch die Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst. ... Toth (1982) identifizierte im Rauchkondensat von Holz 288 Verbindungen. Die Anzahl der insgesamt vorkom-*

menden Substanzen liegt deutlich höher und wird von Tilgner (1977) auf etwa 10.000 geschätzt. [22].

Marutzky listet die *„wichtigsten Verbindungen, die bei der thermischen Zersetzung von Holz im Temperaturbereich 250 bis 500 °C auftreten (nach Toth (1982), Ohlemiller et al. (1985) u.a.) [22].* Isocyanate sind nicht aufgeführt, sie gehören demnach nicht zu den *wichtigsten Verbindungen.* Es finden sich jedoch auch hier eine Anzahl besonders kritischer Stoffe: Acetaldehyd, Acrolein, 2-t-Butylphenol, Crotonaldehyd, Eugenol, Formaldehyd, Furfural, Furfurylalkohol, o-, m-, p-Kresol, 2-Methylfuran, Phenol, Toluol und 2,4-Xylenol.

Die gaschromatographische Auswertung einer Rauchgasprobe bei der Verbrennung von PMDI-Spanplatten bei Einsatz eines für stickstofforganische Verbindungen spezifischen PND-Detektors [22] zeigte deutliche Peaks, die folgenden Stoffen zugeordnet wurden: Cyanwasserstoff, Methylisocyanat, Acetonitril, Acrylnitril, N-Methylpyrrol, Pyrrol, Pyridin, Phenylisocyanat, N,N-Dimethylformamid, Phenylisocyanid und Benzonitril. [22]. Hierzu kommentiert Marutzky: *Die Gaschromatogramme von Rauchgasproben, entnommen bei unzureichendem Ausbrand der Spanplatten mit stickstoffhaltigen Kunststoffbestandteilen, zeigten außer Cyanwasserstoff etliche stickstoffhaltige Verbindungen, die bei der Verbrennung von Holz nicht auftreten. ... Während bei der Holzprobe somit nur ein auf Cyanwasserstoff zurückzuführender Peak auftrat, fanden sich in den Gaschromatogrammen der Rauchgasproben etliche Peaks. [22].*

Brennstoff	Holz	UF-Spanplatte	
Brennstoffmenge	15 kg	15 kg	20 kg
Verbindung	Rauchgaskonzentration [mg/m ³] ^{*)}		
Summe org. Stoffe	7.300	6.200	9.600
Cyanwasserstoff	4	210	315
Methylisocyanat	n.n.	8	15
Acetonitril	n.n.	6	9
Acrylnitril	n.n.	3	5
Pyridin	n.n.	3	6
Dimethylformamid	n.n.	1	3
Phenylisocyanid	n.n.	41	73

n.n.: nicht nachweisbar

^{*)} gemessen im Emissionsmaximum ca. 5 bis 10 Minuten nach Brennstoffaufgabe

Tab. 2: Konzentrationswerte von Cyanwasserstoff und einigen stickstofforganischen Verbindungen im Rauchgas des Durchbrandkessels bei der Verbrennung von Holz und UF-Spanplatten unter unzulänglichen Ausbrandbedingungen. [22].

Marutzky führt weiter aus: Die Analysen bei den Brennversuchen mit den stickstoffhaltigen Holzwerkstoffen ergaben stets vergleichbare Gaschromatogramme. Trotz unterschiedlicher Struktur von Harnstoff- und Melaminharzen sowie Polyharnstoffverbindungen ergaben sich bei der Verbrennung gleichartige Verbindungen. Dies war eine weitere Bestätigung, dass die in der Flamme ablaufenden synthetischen Reaktionen auf der Grundlage einfacher Ausgangsverbindungen beruhen. ... Diese Untersuchungsergebnisse sind von erheblichem Einfluss auf die Einstufung der Emissionsrelevanz von mit Spanplattenresten betriebenen Feuerungen. Die gefundenen stickstofforganischen Stoffe haben z.T. ein relativ hohes toxisches Potential. Die Notwendigkeit einer Minimierung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Spanplatten ist daher größer als die bei der Verbrennung von Holz. [22].

Das bedeutet: Die Verbrennung von Holzwerkstoffen, die stickstoffhaltige Stoffe (Kleber, Leime) enthalten, ist kritischer zu bewerten, als die von reinen Holzprodukten (Holz, im Kaltverfahren hergestellte Holzweichfaserplatten, Kokos-, Schilf-, Hanf- und andere kleberfreie Matten, reiner Kork).

Lasselsberger nennt folgende Emissionen bei unvollständiger Verbrennung von Holz: Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe (organisch Gesamt-C), Teer, Ruß, unverbrannte Partikel, Polyzyklische aromatische Koh-

lenwasserstoffe (PAK) [21] und an Emissionen durch Nebenreaktionen: Stickstoffoxide und Dioxine. [21]. Isocyanate werden nicht genannt.

Der Verbrennungsprozess bei einem Schadenfeuer liefert unterschiedlichste Reaktionsprodukte aus der Verbrennung, Verschelung (bei Sauerstoff-Unterschuss), Zersetzung und Pyrolyse (bei Abwesenheit von Sauerstoff). [24]. Die Zusammensetzung der Brandgase ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig, u.a. Raumgröße und -beschaffenheit sowie Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr, insbesondere aber auch von der Verbrennungstemperatur. Beim Vergleich volumenbezogener Rauchdichtenkenndaten zeigt sich, dass Polyurethane im Vergleich zu Naturprodukten offensichtlich kein wesentlich höheres Rauchgasgefährdungspotential beinhalten. Wie bei der Verbrennung jeder stickstoffhaltigen organischen Substanz (z.B. Wolle) entstehen auch bei Polyurethanen neben Ruß Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide und in Spuren Cyanwasserstoff, unter Umständen auch Isocyanate. [1].

Die Vereinigung zur Förderung des deutschen Brandschutzes e.V. (vfdb) [24] liefert weitere Daten. Es geht dabei um die Einteilung unterschiedlicher Stoffe in Brandstoffgruppen zwecks Einschätzung des Gefährdungspotentials im Brandfall für die Löschmannschaften. Demnach können bei einem Brand fünf Phasen differenziert werden [24]: die eigentliche Brandphase mit

Entstehungsbrand, Vollbrand, Brandbekämpfung, Nachlösch- und Abkühlungsphase sowie die kalte Brandstelle (Sanierung, Entschuttung, Entsorgung). In einer Tabelle sind die bei einem Brand von Holz, PUR und (Tier-)Wolle auftretenden, für die Brandbekämpfung relevanten Verbrennungsprodukte aufgeführt. Hier sind Isocyanate nur bei N-haltigen Polymeren genannt, nicht dagegen bei Holz und nicht einmal bei Wolle, die ja einen eher höheren N-Anteil hat als PUR. Diese Angaben bestätigen, dass die Gefährdung durch Isocyanate bei einem Brandereignis mit Naturprodukten praktisch nicht besteht. Und auch, dass die Molekülstruktur eine wichtige Rolle spielt im Hinblick auf die Möglichkeit, dass bestimmte Stoffe im Brandfall überhaupt entstehen können.

Während bei normalen Temperaturen das Gleichgewicht der Isocyanat-Additionsreaktion quantitativ auf der Seite des Addukts liegt, verschiebt es sich bei steigenden Temperaturen in Richtung einer Dissoziation in die Ausgangskomponenten. Die Isocyanat-Additionsreaktion ist thermisch reversibel. [4]. Das bedeutet prinzipiell: je höher die Temperatur, desto mehr Isocyanate entstehen durch Rückbildung. Die Zerfallstemperatur ist dabei abhängig von verschiedenen Faktoren, u.a. von der Art des bzw. der „Reste“. Als Rest wird in einem Molekül der Teil bezeichnet, der sich von der funktionellen Gruppe (in diesem Fall Isocyanate) unterscheidet.

Tabelle 3 zeigt die Abhängigkeit der Zerfallstemperatur von Urethanen der allgemeinen Formel R-NH-CO-OR'. Es ist erkennbar, dass mit zunehmendem Aryl-Anteil die Beständigkeit abnimmt. Auch, dass die Lage des Restes die Zerfallstemperatur beeinflusst.

R	R'	Zerfallstemperatur
Alkyl	Alkyl	etwa 250 °C
Aryl	Alkyl	etwa 200 °C
Alkyl	Aryl	etwa 180 °C
Aryl	Aryl	etwa 130 °C

Tab. 3: Thermische Beständigkeit von Urethanen der allgemeinen Formel R-NH-CO-OR' [4]

Durch thermischen Abbau der Polyurethane bilden sich teilweise die Isocyanate zurück. Aufgrund des Stickstoffanteils im Polyurethan entsteht im Brandfall giftige Blausäure, im Zusammenwirken mit dem bei jedem Brand entstehenden Kohlenmonoxid können sehr gefährliche Brandgase entstehen. Zusätzlich kann es durch die im Kunststoff enthaltenen Flammenschutzmittel zur Entste-

hung giftiger Brandgase kommen. Die Brandgase von PUR haben ein großes Geruchsgefährdungspotential. [9].

Die Broschüre Richtwerte für die Innenraumluft: Diisocyanate des Umweltbundesamtes konstatiert: Im Brandfall können größere DI-Mengen aus PUR-haltigen Materialien freigesetzt werden, da bei erhöhter Temperatur eine der Bildungsreaktion analoge Rückreaktion erfolgt. So wurden beim Erhitzen von TDI-haltigem PUR-Schaum unter Laborbedingungen im Temperaturbereich von 300 bis 1000 °C zwischen zwei und sechs Gramm TDI pro kg PUR-Schaum freigesetzt. Die Verbrennung von handelsüblichem PUR-Lack bei 400 – 600 °C führte zur Freisetzung von etwa 3 % Isocyanaten. Beim Schweißen von lackierten Autoblechen wurden in 25 cm Entfernung zwischen 0,2 und 1,3 mg/m³ HDI (30 bis 185 ppb) gemessen. [13].

Ortner und Hensler schreiben zum Brennverhalten von PUR: Polyurethane brennen mit gelber rußender Flamme. Die Zersetzungstemperatur beträgt ca. 200 – 220 °C, die Entflammungstemperatur liegt bei 310 °C, die Entzündungstemperatur bei 415 °C. Die Brandgase enthalten neben den ... genannten Hauptprodukten auch Cyanwasserstoff, Ammoniak und Stickstoff sowie geringe Mengen von Amininen (z.B. Methylamin), Isocyanaten, Nitrilen, Harnstoff, Methylharnstoff, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd etc.) [25]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass wenn Holz oder andere organische Stoffe wie PUR oder Wolle bei relativ niedrigen Temperaturen verbrennen, typischerweise einige Stoffe entstehen, die ein – zumindest was die krebserzeugenden Wirkungen angeht – höheres Gefährdungspotential haben als Isocyanate, beispielsweise die PAK.

Die Fokussierung auf die bei einem Brandereignis möglicherweise entstehenden Isocyanate ohne Berücksichtigung der weiteren Schadstoffe ist somit nicht zielführend. Generell wird die Auffassung vertreten, dass das Gefährdungspotential der Kondensate der thermischen Zersetzung von Kunststoffen ähnlich der von Holz ist. Allerdings entstehen bei stark N- und Cl-haltigen Kunststoffen zusätzlich deutlich höhere Mengen an hochgiftigen N- und Cl-haltigen Schadstoffen (z.B. N-haltig Cyanwasserstoff, Ammoniak, Amine und Acrylnitril; Cl-haltig Chlorwasserstoff, PCDD – Polychlorierte Dibenzodioxine). Holz kann deshalb als günstiger eingestuft werden.

Einige Studien stellen keinen wesentlichen Unterschied zwischen der Toxizität der Verbrennungsprodukte von Kunststoffen und der von natürlichen Materialien fest. Die Menge an Schadstoffen, die unabhängig vom Vorhandensein von Stickstoff entsteht, ist schon so groß, dass die anderen Schadstoffe relativ keine große Rolle mehr spielen. Ob also Isocyanate enthalten sind oder nicht, ist somit eher nebensächlich, die Aufmerksamkeit sollte auf die anderen Schadstoffe gerichtet werden.

Um eine Möglichkeit der Einschätzung des von (Di-)Isocyanaten ausgehenden Gefahrenpotentials vornehmen zu können, kann ein direkter Vergleich zweier kritischer R-Sätze (extrem giftig und kanzerogenes Potential) mit denen anderer Stoffe dienlich sein (s. Tab. 4).

Unklar bleibt nach wie vor, ob und ggf. in welcher Form die im PUR enthaltenen Additive gesundheitlich relevant sind und auch, in welcher Form sie bei einem Brandereignis reagieren.

Art	Substanz	AGW [mg/m ³]	kritischste R-Sätze
I	Naphthylen-1,5-diisocyanat (NDI)	0,05	–
I	Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI)	0,035	–
I	2,4-Diisocyanattoluol (2,4-TDI)	0,035	R 26 / R 40
I	2,6-Diisocyanattoluol (2,6-TDI)	0,035	R 26 / R 40
I	Diphenylmethan-diisocyanat, Isomergemisch (MDI)	0,05	R 40
I	Isophorondiisocyanat (IPDI)	0,046	–
H	Nitrobenzol	1	R 40
H	Ethylenoxid	k.A.	R 45
H	Phosgen	0,41	R 26
B	Formaldehyd	0,37	R 40 *
B	Acrolein	k.A.	R 26 / R 40
B	Acetaldehyd	50	R 40
B	Crotonaldehyd	k.A.	R 40
B	Furfural	k.A.	R 40
B	Furfurylalkohol	k.A.	R 40
PAK	Naphthalin	k.A.	R 40
PAK	Benzo[a]anthracen	k.A.	R 45
PAK	Chrysen	k.A.	R 45
PAK	Benzo[b]fluoranthen	k.A.	R 45
PAK	Benzo[k]fluoranthen	k.A.	R 45
PAK	Benzo[a]pyren	k.A.	R 45
PAK	Dibenzo[a,h]anthracen	k.A.	R 45
PAK	Indeno[1,2,3-cd]pyren	k.A.	R 45
PAK	Benzo[ghi]perylen	k.A.	R 40

*) Das Bundesinstitut für Risikobewertung BfR stuft Formaldehyd schon seit 2006 als eindeutig krebserregend durch Inhalation ein: R 59 [36]

- AGW = Arbeitsplatzgrenzwert
- I = Isocyanate im Vergleich
- H = zur Herstellung von Isocyanaten übliche bzw. notwendige Stoffe
- B = bei einem Brandereignis häufiger als Isocyanate auftretende Stoffe
- PAK = Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe, die auch bei einem Brand entstehen können
- Kanzerogen Kat. 1 = krebserzeugende Wirkung bekannt → R 45 + R 49
- Kanzerogen Kat. 2 = krebserzeugende Wirkung wahrscheinlich (ausreichend Hinweise vorhanden) → R 45 + R 49
- Kanzerogen Kat. 3 = krebserzeugende Wirkung vermutet (keine ausreichenden Hinweise vorhanden) → R 40
- R 26 = sehr giftig beim Einatmen
- R 40 = Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
- R 45 = kann Krebs erzeugen
- R 49 = kann Krebs erzeugen beim Einatmen
- k.A. = keine Angaben, da krebserzeugend

Tab. 4: Vergleich einiger Diisocyanate mit einigen anderen Stoffen

5 Andere Reaktionsmöglichkeiten

Was passiert, wenn isocyanatbasierte Produkte mit Wasser, Säuren, Laugen, Lösemitteln oder anderen Substanzen in Berührung kommen? Gemeint sind alle chemischen Vorgänge, die in Gebäuden (und in der Natur) mit keiner oder nur geringer Wärmeentwicklung (unter etwa 100 °C) bei üblichen Umgebungstemperaturen ablaufen, eingeleitet durch physikalische (z.B. Sonnenlicht), chemische (z.B. Säuren oder Basen) oder biologische (z.B. Mikroorganismen wie Schimmelpilze und Bakterien) Einflüsse. Viele Hinweise für diese Reaktionsmöglichkeiten finden sich leider nicht.

Eine sachgemäße Verarbeitung vorausgesetzt, gelten Produkte aus Polyurethanen (PUR) als sehr beständig. Dies setzt allerdings eine genügende Stabilisierung der Produkte durch entsprechende Additive (z.B. UV-Stabilisatoren als Schutz gegen Abbau durch UV-Licht) voraus. Da die Produkte jedoch erst seit relativ kurzer Zeit im Bausektor eingesetzt werden, können kaum Aussagen über einen längeren Zeitraum als etwa 20 – 30 Jahre getroffen werden. PUR ist unempfindlich gegen Feuchtigkeit und gegen Salzlösungen, beständig gegenüber Laugen, verdünnten Säuren und organischen Lösemitteln. ... Additive können vermutlich über längere Zeit aus dem Kunststoff herausgelöst werden ... [9]. Angedeutet wird hier, dass eher die Additive als das PUR selbst ein Problem darstellen könnten.

PUR gilt bekanntlich als sehr beständig gegenüber vielerlei Chemikalien. *Die tatsächliche Beständigkeit wird wesentlich von der Konzentration der Medien, der Temperatur, der Zeitdauer der Einwirkung von mechanischen Belastungen, Witterungseinflüssen und anderen Faktoren mitbestimmt. [26].*

Es gibt jedoch (nach [26] und [27]) einige recht häufig vorkommende Stoffe, von denen PUR offenbar angegriffen wird, wie beispielsweise Benzoesäure, Essigsäure (Essig), Kohlendioxid, Methanol, Milch, Natriumcarbonat oder Palmitinsäure. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass PUR, das in die Umwelt oder als Partikel in den menschlichen Organismus gelangt, dort tatsächlich mit unterschiedlichen Stoffen reagiert. Zu den daraus hervorgehenden Reaktionsprodukten hat der Verfasser keine Angaben gefunden. Auch nicht zur Reaktionsgeschwindigkeit und den erforderlichen Randbedingungen (z.B. Temperatur und Luftfeuchtigkeit). Hier besteht offenbar noch Forschungsbedarf.

6 Gesundheitliche Aspekte von Isocyanaten in Richtlinien und Verordnungen

Isocyanate sind offiziell als Gefahrstoff anerkannt. Entsprechende Richtlinien und Verordnungen sind entstanden, um die Gefährdung von Menschen (und Umwelt) zu reduzieren und Erkrankungen vorzubeugen. *Die Reaktionsfreudigkeit der Isocyanat-Gruppe ermöglicht die schnelle Reaktion mit NH_2 -, SH - und OH -Gruppen, die auch in „Biomolekülen“ vorhanden sind. Derartige Reaktionen können zu Veränderungen von Proteinen, Inaktivierung von Enzymen, Rezeptoraktivierung oder Zerstörung von Membranbestandteilen führen (DILLER 1983). [3].* Die Berufskrankheiten-Verordnung (BKV) vom 31.10.1997 führt im Paragraph 1 aus: *Berufskrankheiten sind die in der Anlage 1 bezeichneten Krankheiten, die Versicherte infolge einer den Versicherungsschutz nach § 2, 3 oder 6 des Siebten Buches Sozialgesetzbuch begründenden Tätigkeit erleiden [28].* Durch Isocyanate verursachte Krankheiten haben die Nr. 1315 und sind beschrieben als *Erkrankungen durch Isocyanate, die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wieder-aufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können. [29].*

Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) geben den Stand der Technik, Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene sowie sonstige gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen, einschließlich deren Einstufung und Kennzeichnung, wieder. Sie werden vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst. Die TRGS werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) im gemeinsamen Ministerialblatt bekannt gegeben. [2]. Sie stellen somit den offiziellen Standpunkt dar. In der TRGS 430 wird die gesundheitliche Problematik der Isocyanate dargestellt. Aus dieser 21-seitigen Schrift sollen nur die wichtigsten Passagen wiedergegeben werden. *Da es Arbeitsplatzgrenzwerte nur für monomere Isocyanate gibt, aber bei Anwendungen auch polymere Isocyanate in der Atemluft vorliegen können, werden in dieser TRGS Verfahren zur Bewertung einer möglichen Gefährdung durch die gesamte Isocyanatexposition beschrieben. [2].* Sie gelten allerdings nur für Arbeitsplätze und nicht etwa für den Wohnbereich. Es können aber auch Heimwerker betroffen sein.

Isocyanate zeigen akute und chronische Wirkungen, vorwiegend am Bronchialsystem. Akute Wirkungen sind Husten, Atemnot, Schnupfen und Augenreizungen (Konjunktivitis). Diese Wirkungen können zeitlich versetzt auftreten und lebensbedrohlich werden (Lungenödem). Chroni-

sche Wirkungen umfassen obstruktive Atemwegserkrankungen, spezifische Veränderungen am Immunsystem (Antikörperbildung) unter Ausbildung eines Isocyanat-Asthmas sowie seltener das allergische Kontaktekzem. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen werden solche Effekte vorwiegend gefunden, wenn die Exposition am Arbeitsplatz regelmäßig über den heute üblichen Arbeitsplatzgrenzwerten lag oder wenn es durch äußere Umstände (Unfall, mangelnde Schutzmaßnahmen) einmalig oder wiederholt zu besonders hohen Expositionen über die Lunge oder über die Haut kam (Spitzenexpositionen). Dies kann z.B. bei unsachgemäßem Umgang mit Klebstoffen, Montageschäumen und Lacken vorkommen. Es wurden auch Erkrankungsfälle beschrieben, bei denen eine Exposition messtechnisch nicht nachgewiesen werden konnte. Bereits sensibilisierte Personen können auf Expositionen deutlich unterhalb der Arbeitsplatzgrenzwerte reagieren. Für einige Isocyanate liegen Hinweise auf krebserzeugende und mutagene Wirkungen vor. ... Isocyanate können am Arbeitsplatz vorwiegend über die Atemwege, aber auch über die Haut in den Körper gelangen. ... Zum Schutz vor Isocyanaten (Anm. d. V.: am Arbeitsplatz) sollen bevorzugt gebläseunterstützte Atemschutzfiltergeräte eingesetzt werden. Diese Geräte erfordern keine Überwindung des Atemwiderstands, so dass sie einen größeren Tragekomfort bieten als normale Filtermasken. Als zweite Wahl können Voll- oder Halbmasken mit Filter eingesetzt werden. Bei beiden Systemen lassen sich Filter gegen organische Dämpfe und Gase oder Kombinationsfilter einsetzen, die bei Aerosolen oder Stäuben zusätzlich gegen Partikel wirksam sind. Bei der Auswahl der Filter ist die mögliche Exposition gegen weitere Stoffe und ihre Konzentration zu berücksichtigen. [2].

Weitere zu beachtende Verordnungen und Richtlinien sind die jeweils aktuellen Fassungen der TRGS 430, 905, und EG-Richtlinie 67/ 548/EWG [29], auf die hier nicht näher eingegangen wird. Isocyanate sind somit kein Stoff, dessen Gefährdungspotential wissenschaftlich umstritten oder gar unbekannt ist.

Die TRGS 900 enthält die offiziellen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW), die seit 2005 die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und die Technische Richtkonzentration (TRK) ersetzen. Der AGW gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind (§ 2 Absatz 7 GefStoffV)... Expositionsspitzen während einer Schicht werden entsprechend ... mit Kurzzeitwerten beurteilt. [30].

Die AGW gelten nur für Arbeitsplätze und nicht für Innenräume, in denen sich die Menschen heutzutage überwiegend aufhalten. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU) definiert „Innenräume“ als Wohnungen mit Wohn-, Schlaf-, Bastel-, Sport- und Kellerräumen, Küchen und Badezimmern, außerdem Arbeitsräume in Gebäuden, die im Hinblick auf gefährliche Stoffe nicht dem Geltungsbereich der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) unterliegen wie etwa Büroräume. Innenräume in öffentlichen Gebäuden (Krankenhäuser, Schulen, Kindertagesstätten, Sporthallen, Bibliotheken, Gaststätten, Theater, Kinos und andere öffentliche Veranstaltungsräume) sowie das Innere von Kraftfahrzeugen und öffentlichen Verkehrsmitteln zählen ebenfalls dazu.

Während für Arbeitsplätze, an denen mit Gefahrstoffen umgegangen wird, Grenzwerte nach der Gefahrstoffverordnung gelten, trifft dies für die oben genannten Innenräume nicht zu. So ist eine Belastung mit Formaldehyd in der Luft eines Büroraumes, die durch Ausgasung aus spanplattenhaltigen Möbeln entsteht, wie eine Wohnraumbelastung zu betrachten und nicht wie eine Belastung am Arbeitsplatz, etwa in der chemischen Industrie. [31].

Da es für Innenräume also keine Vorgaben gab, war es nötig, entsprechende Richtwerte für die Innenraumluft zu erarbeiten. Das Umweltbundesamt schreibt hierzu u.a.: Pro Tag atmet der Mensch 10 bis 20 m³ Luft ein, je nach Alter und je nachdem, wie aktiv er ist. Dies entspricht einer Masse von 12 bis 24 kg Luft. Das ist weitaus mehr, als die Masse an Lebensmitteln und Trinkwasser, die eine Person täglich zu sich nimmt. Deshalb ist es wichtig, dass Vorkehrungen getroffen werden, die eine gute Innenraumluftqualität sicherstellen. Es müssen daher Vorgaben erarbeitet werden, ab welcher Konzentration ein Stoff in der Raumluft „schädlich“ ist. Dazu dienen Richtwertableitungen. [31].

Die Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte des Umweltbundesamtes hat die Aufgabe, die Verunreinigungen der Innenraumluft quantitativ zu bewerten und bundeseinheitliche Richtwerte für die Innenraumluft [31] festzusetzen. Dieses ist für etliche Schadstoffe bereits geschehen. In Fällen, in denen kein Richtwert vorliegt, jedoch aus irgend einem Grund eine Entscheidung getroffen werden soll/muss, kann eine toxikologische Hilfsgröße [14] – ein Tausendstel des AGW – als vorläufiger, grober Anhaltswert herangezogen werden.

Für Diisocyanate gibt es keine Richtwerte für Innenräume, weil dieses nicht *sinnvoll* [13] sei: *Nach der bei der Ableitung eines Basisschemas zur Erstellung von Richtwerten für die Innenraumluft gegebenen Definition [IRK/AGLMB, 1996, 56] stellt RW II die Konzentration eines Stoffes dar, bei deren Erreichen bzw. Überschreiten unverzüglich Handlungsbedarf besteht, während bei einer Konzentration in Höhe des RW-I-Wertes auch bei lebenslanger Exposition keine gesundheitlichen Bedenken zu erwarten sind. Aufgrund der spezifischen Stoffeigenschaften und Anwendungsmodalitäten ist es aus folgenden Gründen nicht sinnvoll, für DI derartige Richtwerte abzuleiten:*

Beim großflächigen Auftrag von lösemittelhaltigen DI-Lacken treten kurzfristig 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. Daher ist auch die Festsetzung eines Kurzzeit-Richtwertes II nicht sinnvoll. Es liegen keinerlei Hinweise dafür vor, dass nach Beendigung des Aushärtprozesses mit einer Daueremission monomerer oder polymerer DI zu rechnen ist. [13].

Die RW-I-Werte und auch die toxikologischen Hilfsgrößen machen nur dann Sinn, wenn eine Dauerexposition zu erwarten bzw. möglich ist; das ist bei Isocyanaten offenbar nicht der Fall, weshalb ein RW-I-Wert für Isocyanate folglich tatsächlich *nicht sinnvoll* ist. Die RW-II-Werte machen nur Sinn bei Vorliegen einer Konzentration, die *unverzüglichen Handlungsbedarf* erfordert; dieses ist bei Isocyanaten nur während der Verarbeitungsphase (und ggf. kurze Zeit danach) möglich, nicht während der Nutzungsphase.

Diisocyanate reagieren extrem schnell und können nach kurzer Zeit nicht mehr als Diisocyanate festgestellt werden, haben also als solche auch kein Gefährdungspotential mehr. Das bedeutet, die Gefährdung durch Diisocyanate besteht nur sehr kurzfristig, eine längerfristige Exposition (außer am Arbeitsplatz) scheint nicht möglich zu sein. So gesehen könnten Diisocyanate als „weniger“ gefährlich angesehen werden als viele andere Stoffe. Die aufgeführten und während eines Brandereignisses auftretenden PAK können deshalb, bezogen auf ihr kanzerogenes Potential und bedingt durch ihre größere Persistenz, langfristig als kritischer als Diisocyanate eingestuft werden.

7 Analyseergebnisse Fraunhofer-Institut

Um das Verhalten eines isocyanatbasierten Stoffes im Niedrigtemperaturbereich zu untersuchen, hat die Stiftung B-A-U das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT in 76327 Pfinztal mit einer entsprechenden Analyse beauftragt.

Geprüft wurde eine handelsübliche Holzweichfaserplatte eines namhaften deutschen Herstellers. Diese Platte wurde im so genannten „Trockenverfahren“ hergestellt, das heißt, *die Fasern werden direkt nach dem Aufschluss getrocknet und dann mit rund 4 % PUR-Harz vermischt.* [32]. Die Reaktion, bei der PUR aus Isocyanaten und Polyolen entsteht, ist reversibel. Es sollte das Emissionsverhalten bei sieben verschiedenen, relativ niedrigen Temperaturen untersucht werden, mit dem Ziel, festzustellen, ob (Di-) Isocyanate emittiert werden: 23 °C (Raumlufttemperatur), 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C und 350 °C. Die Prüfzeit soll dabei jeweils acht Stunden betragen.

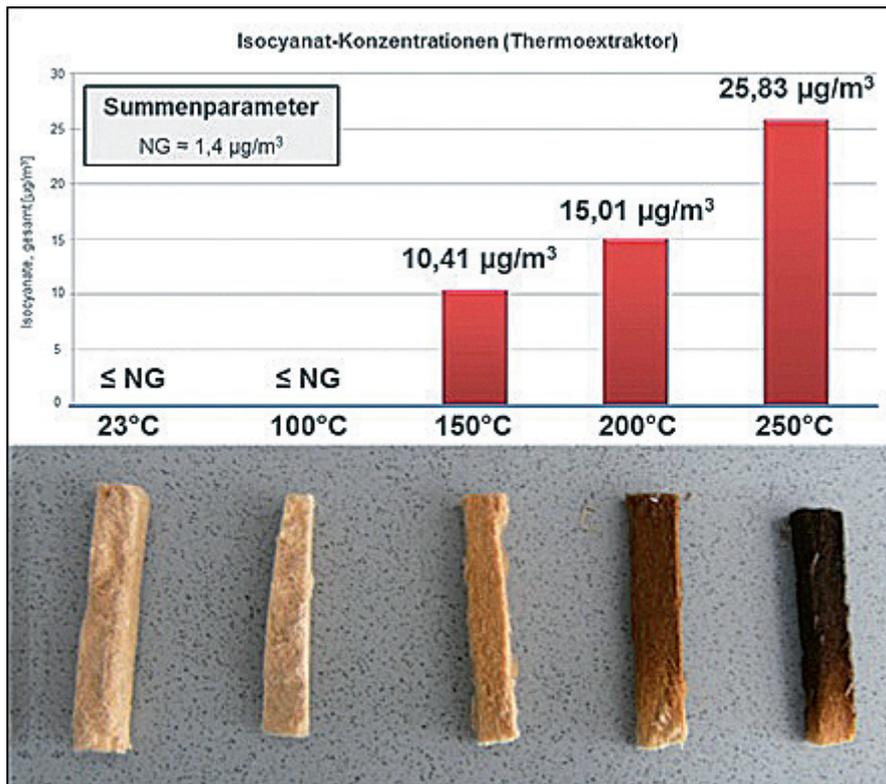
Die Probenahmen erfolgten in einem Thermoextraktor unter den angegebenen Bedingungen. Die Prüflinge wurden für 8 h bei der entsprechenden Temperatur mit vorgeeinigter Druckluft überströmt und die Probenluft auf einem Piperazin-Probenahmeröhrchen gesammelt. In dem Versuchsaufbau bei 250 °C kam es zu einer thermischen Zersetzung der Holzweichfaserprobe. Dies führte zur Entstehung von Pyrolysegasen und Holzteer. Aufgrund der Verunreinigung des Filters und des nachgeschalteten Gerätes zur Volumenstrommessung wurde die Extraktorheizung nach 2 h ausgeschaltet und der Versuch bis zur Beendigung bei 23 °C gefahren. [33]. Die Versuche mit 300 °C und 350 °C konnten, bedingt durch die starke thermische Zersetzung der Prüflinge, nicht durchgeführt werden.

Das Prüfergebnis (Menge an Diisocyanat - DI):

- 23 °C und 100 °C: keine DI nachweisbar;
- 150 °C: 1,50 µg 2,6-TDI
- 200 °C: 1,43 µg 2,6-TDI und 0,81 µg MDI
- 250 °C: 2,18 µg 2,6-TDI und 1,54 µg MDI

NDI, HDI, 2,4-TDI und IPDI konnten nicht nachgewiesen werden.

Unter Wärmezufuhr ergibt sich klar eine mit steigender Temperatur zunehmende Konzentration an durch Rückbildung entstandenen Diisocyanaten. Deutlich erkennbar ist die Verfärbung der Prüflinge (Abb. 4) ab etwa 150 °C. Die angegebene Konzentration bei 250 °C wurde bereits nach zwei Stunden erreicht (danach musste der Versuch infolge starker Rauchbildung abgebrochen werden).



NG = Nachweisgrenze

Abb. 4: Darstellung der Analyseergebnisse (Foto: Fraunhofer-Institut)

Es kann davon ausgegangen werden, dass bei längerer Versuchsdauer höhere Isocyanatmengen entstanden und gemessen worden wären. Unterhalb von 150 °C wurden keine Isocyanate gemessen. Diese Temperaturangabe ergibt sich zufällig durch die frei gewählten Temperatursprünge. Nach Becker [4] findet ab etwa 130 °C eine (teilweise) Rückbildung von PUR in die Ausgangsprodukte statt. Die Abbildung ist interessant, weil sie erkennen lässt, dass mit einer Isocyanatbildung gerechnet werden kann, sobald eine Verfärbung des Produkts infolge Wärmeeinwirkung eintritt.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

In geringen Mengen finden sich die hochgiftigen, als karzinogen eingestufteten Urethane von Natur aus *in nachweisbaren ng-Mengen in Whisky und in Joghurt* [1] sowie *in Brot, Wein und fermentierten Getränken*. [34]. Urethane entstehen somit auch in der Natur als Folge fermentativer Vorgänge, jedoch in sehr geringen Mengen. Diese geringen Mengen dürften von einem gesunden Menschen ohne Schaden aufgenommen werden können. Hierbei liegt die Betonung auf gesund. Für Kranke (auch für so genannte „sensibilisierte“, die medizinisch als krank einzustufen sind), Alte, Schwangere und Kleinkinder gelten unter Umständen und verständlicherweise

andere Bedingungen, die hier jedoch nicht berücksichtigt werden können. Für diese Personen sind entsprechende (Schutz-)Maßnahmen zu ergreifen: Vermeiden, Abschirmen, Abstand halten. Aber Isocyanate sind keine Urethane und kommen, soweit bekannt, nicht infolge biologischer Vorgänge in der Natur vor. Auch Polyurethane sind nicht mit Urethanen gleichzusetzen.

In hohen Dosen können ansonsten harmlose Stoffe sich auch als giftig erweisen – *dosis venenum facit*. Die Giftigkeit allein kann somit auch kein ausreichendes Kriterium für eine Entscheidung pro oder contra einen Stoff sein. Weitere Aspekte müssen berücksichtigt werden, wie beispielsweise die aufgenommene Menge/Konzentration, der Aufnahmeweg, die Zeitspanne der Aufnahme und die (Bio-)Persistenz. Isocyanate reichern sich im Körper nicht an, weil sie sehr schnell ausreagieren. So schnell, dass sie bekanntlich messtechnisch nur schwer nachzuweisen sind. Sobald Isocyanate den Emittenten verlassen, reagieren sie. Das bedeutet, wenn der Mensch sich nicht sehr nahe am Emittenten befindet oder die emittierten Mengen relativ gering sind, ist die Wahrscheinlichkeit einer tatsächlichen Inkorporation von Isocyanaten ebenfalls sehr niedrig.

8.1 Bauphase (Erstellung, Renovierung, Sanierung, Instandhaltung)

Wenn Werkstoffe vorliegen, die isocyanatbasierte Substanzen enthalten, dann sind, eine fachgerechte Verarbeitung vorausgesetzt, die ursprünglichen Isocyanate nach aktuellem Erkenntnisstand ausreagiert. Es liegen demnach inerte PUR-Verbindungen vor, die wohngesundheitlich nicht relevant sind. Wenn Werkstoffe verarbeitet werden, die Isocyanate enthalten, dann sind unbedingt Schutzmaßnahmen zu ergreifen, was entsprechend für manche natürlichen Baustoffe (Holzstaub, Kalk,...) ebenso gilt. Eine unkontrollierte Verbrennung bzw. Zersetzung mit Isocyanatfreisetzung findet nicht nur bei einem Brandereignis statt, sondern kann lokal auch etwa beim Bohren von Steckdosenöffnungen in OSB-Platten erfolgen.

Diese Phase ist aus wohngesundheitlicher Sicht folglich nur dann unproblematisch, wenn die vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen getroffen werden und keine problematischen Additive enthalten sind, die unter Umständen weitere Maßnahmen erfordern würden.

8.2 Nutzungsphase (in Wohnräumen)

Für die Nutzungsphase gibt es, bezogen auf Isocyanate, keine dem Verfasser bekannten, belastbaren negativen Untersuchungsergebnisse. Hinweise auf mögliche schädigende Wirkungen deuten eher auf im PUR enthaltene Additive hin. Die Isocyanate selbst spielen deshalb in dieser Phase des Lebenszyklus keine Rolle. Somit dürfen isocyanatbasierte Produkte aus wohngesundheitlicher Sicht, sofern sie keine problematischen Zusätze enthalten, in dieser Phase unproblematisch sein.

Einschränkend muss eingewendet werden, dass das Verhalten von PUR im Fall eines Wasser- oder Schimmelpilzschadens in Gebäuden offenbar ungeklärt zu sein scheint. Auch Räume ohne jeglichen „Schaden“, jedoch mit (häufiger) stark erhöhter, normaler Feuchtebelastung, wie Badezimmer oder manche Keller, könnten problematisch sein. Hier herrscht Forschungsbedarf.

8.3 Brandereignis (unkontrollierte Verbrennung)

Zu den bei jeder unvollständigen Verbrennung von C-, H- und O-haltigen Stoffen (z.B. Holz) entstehenden Schadstoffen werden im Fall von PUR zusätzlich noch hochgiftige N-haltige gebildet. Diese erhöhen die Schadstoffgesamtbelastung, jedoch nach derzeitiger Erkenntnis nicht in einem Maße, dass von einem signifikant erhöhten Schädigungspotential ausgegangen werden kann. Es gibt aber auch Untersuchungen, die den bei einem Kunststoffbrand im Vergleich zu einem Holzbrand entstehen-

den Schadstoffen ein deutlich höheres Gefährdungspotential bescheinigen. Isocyanate spielen aber auch dann nur eine eher untergeordnete Rolle.

Die Fokussierung auf die bei einem Brandereignis möglicherweise entstehenden Isocyanate ohne Berücksichtigung der weiteren Schadstoffe ist also nicht zielführend. Es ist notwendig, auch alle anderen Verbrennungsprodukte vergleichend zu berücksichtigen. Es zeigt sich, dass auch bei einem PUR-Brand sowohl quantitativ als auch qualitativ andere Schadstoffe eine bedeutendere Rolle als die Isocyanate spielen.

Isocyanate können nur dann durch Rückbildung entstehen, wenn das Ausgangsmaterial Stickstoff enthält. Stickstoff aus der Luft ist zu reaktionsträge und reagiert erst bei Temperaturen ab ca. 1.200 °C, die bei einem Brand fast nie erreicht werden. Holz enthält deutlich weniger Stickstoff als PUR, somit könnte nur entsprechend weniger entstehen. Zudem ist die Molekularstruktur von Holz (ebenso von Wolle) anders als die von PUR, was sich ebenso nachteilig auf die mögliche Entstehung von Isocyanaten aus Holz auswirken dürfte. Eine Isocyanatgefährdung durch brennendes Holz wird nicht beschrieben. Dieses ist somit vorzuziehen.

Aus wohngesundheitlicher Sicht kann folglich auch hier keine Entwarnung gegeben werden.

8.4 Alternativen im Bereich des gesunden Bauens und Wohnens

Die im Bauwesen verwendeten isocyanatbasierten Produkte sind nicht alternativlos. Nachstehend werden einige Alternativen genannt (Quelle: IBN):

- Platten: Dreischichtplatte (mit Weißleim verklebt), Faserzementplatte, Platten aus Vollholzdielen, verbunden mit Schwalbenschwanzverbindungen, Gipsfaser- oder -kartonplatte, Holzfaserplatte (im Nassverfahren hergestellt), Holzzementplatte Vollholzschalung
- Holzmassivbauweise: Holzmassivplatten leimfrei, gedübelt oder genagelt, klassische Blockbauweise
- Fertigparkett: Vollholzparkett geschraubt, genagelt oder schwimmend verlegt
- Bauschaum: mechanische Befestigung (z.B. schrauben, nageln), ausstopfen mit Flachs, Hanf, Jute usw., Kork-Füllmasse
- PUR-Leime und -Lacke: Kaseinleim, Naturharzkleber, Weißleim (PVAC), Naturharzlacke, -wachse und -öle, unbehandelte Oberflächen

Es gibt sicher noch mehr. Es gilt, weitere Alternativen zu suchen, aber auch, die Bauweisen so zu gestalten, dass der Gebrauch isocyanatbasierter Produkte überflüssig wird. Hier ist unter Umständen auch der Gesetzgeber gefragt.

9 Zusammenfassung

Isocyanate sind Schadstoffe, die im (wohngesundheitlichen) Alltag keine wichtige Rolle spielen. Ihr Auftreten ist, falls überhaupt, zeitlich und räumlich sehr begrenzt. Von daher gibt es auch keine Einwände gegen die Nutzung fachgerecht hergestellter und eingebauter isocyanatbasierter Produkte bei ausschließlicher Betrachtung der Nutzungsphase aus wohngesundheitlicher Sicht. Diese Aussage bezieht sich jedoch einzig auf die Emissionen von Isocyanaten aus diesen Stoffen, nicht auf ein mögliches Gesundheitsrisiko durch die im PUR enthaltenen Zusatzstoffe. Hierzu liegen dem Verfasser keine Forschungsergebnisse oder Erfahrungsberichte vor.

Tatsächlich enthalten isocyanatbasierte Produkte jedoch praktisch immer Zusätze, deren Zusammensetzung, Eigenschaften und Emissionsverhalten offenbar (weitgehend) unbekannt sind oder nicht bekannt gegeben werden. Solange hier keine Klarheit herrscht, kann diesen Produkten kein wohngesundheitlicher Freibrief ausgestellt werden. Das Augenmerk sollte sich deshalb von den Isocyanaten weg auf andere Aspekte richten, insbesondere auf die praktisch immer enthaltenen Additive. Bezogen auf diese sind einige Punkte augenscheinlich noch nicht vollständig geklärt, etwa:

- Sind Emissionen (gas- oder partikelförmig) aus isocyanatbasierten Produkten, die von den Additiven stammen, während ihrer ordnungsgemäßen Nutzung in der Raumluft messbar?
- Falls ja, um welche Stoffe handelt es sich und in welchen Mengen?
- Von welchen Faktoren sind diese Emissionen abhängig?
- Wie ist das gesundheitliche Gefährdungspotential derselben bei Verarbeitung und Nutzung zu bewerten?
- Können kritische Additive technisch gleichwertig durch ausreichend unbedenkliche ersetzt werden?
- Wie verhalten sich diese Produkte, wenn sie inkorporiert werden? Werden sie gegebenenfalls zersetzt und, falls ja, welche neuen Stoffe entstehen und in welchen Mengen?

Fazit: Isocyanatbasierte Produkte sollten aus rein wohngesundheitlicher Sicht und bei normalen Nutzungsbedingungen nur dann verwendet werden, wenn sichergestellt ist, dass zu keinem Zeitpunkt eine gesundheitliche Gefährdung für die Nutzer von diesen Produkten ausgehen kann. Sind Alternativen vorhanden, dann sollten diese bevorzugt werden.

10 Literatur- und Quellenangaben

Die Abkürzung DL, die nach jedem (Internet-)Link zu finden ist, bedeutet Download und gibt den Zeitpunkt (Datum und Uhrzeit) an, zu dem nochmals – zur Kontrolle – die entsprechenden Daten der dem genannten Link zugehörigen Homepage entnommen bzw. die erwähnten Dateien heruntergeladen wurden.

- [1] Polyurethan-Taschenbuch / Uhlig, Konrad / ISBN 978-3-446-40307-9 / 2006
- [2] TRGS 430, Version 02/2009, Ausschuss für Gefahrstoffe, www.baua.de / DL 20.01.2014 / 12:22
- [3] Toxikologie und Nachweis monomerer Isocyanate in der Innenraumluft / Norbert Weis / Verlag Shaker, Aachen, 1994 / ISBN 3-8265-0219-1
- [4] Polyurethane / Dr. Robert Becker / VEB Fachbuchverlag Leipzig 1973
- [6] Isocyanate / <http://de.wikipedia.org/wiki/Isocyanate> / DL: 24.01.2014 / 14:17
- [7] Polyurethane in der Wirtschaft und Umwelt, Sachstandsbericht / 2. Ausgabe Juni 2012 / <http://www.deutsche-bauchemie.de/publikationen/deutsch/alle/> / DL: 29.01.2014 / 11:15
- [8] Polyurethane / Leppkes, Reinhard / ISBN 3-478-93100-2 / 1993
- [9] Polyurethan / <http://www.wecobis.de/grundstoffe/kunststoffe-gs/polyurethan-gs.html> / DL: 24.01.2014 / 15:15
- [10] <http://www.alab-berlin.de/portrait/bauch.html> / DL: 23.01.2014 / 10:14
- [11] Sachbericht zum Projekt Analyse und Bewertung der in Innenräumen vorkommenden Konzentrationen von Diisocyanaten / Beratung und Umweltanalyse-Verein für Umweltchemie e.V. / Berlin 1992 / ISBN: 3-929807-11-4
- [12] Protokoll des natureplus Hearing „Isocyanat-basierende Bindemittel in Holzwerkstoffen“ / 28.07.2009 / [http://www.natureplus.org/nc/presse/news/news/natureplus-hearing-zu-isocyanaten/?tx_ttnews\[backPid\]=3](http://www.natureplus.org/nc/presse/news/news/natureplus-hearing-zu-isocyanaten/?tx_ttnews[backPid]=3) / DL: 23.01.2014 / 10:24
- [13] Richtwerte für die Innenraumluft: Diisocyanate / Bundesgesundheitsblatt 2000.43:505-512 / Springer-Verlag 2000 / <http://www.umweltbundesamt.de/dokument/empfehlungen-richtwerte-richtwerte-fuer-8> / DL: 22.01.2014 / 15:57
- [14] Stellungnahme zum Vorgang „PMDI in Holzwerkstoffen“ vom Bremer Umweltinstitut / 06.01.2011 / www.natureplus.org/uploads/media/Brumi_h3476g_PMDI-Studie.pdf / DL: 23.01.2014 / 11:32
- [15] Zwischenbericht zum Forschungsprojekt Isocyanate aus PU-gebundenen Holzwerkstoffplatten / Stiftung BAU, Verfasser: Jörg Thumulla, Anbus / 2012
- [16] Ökologisches Baustofflexikon / G. Zwiener, H. Mötzl / C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2006 / ISBN 3-7880-7686-0

- [17] Holzwerkstoffe und Holzschädlinge / N.Bogusch 2005 / [http://www.google.de/url? sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CEIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ostfalia.de%2Fexport%2Fsites%2Fdefault%2Fde%2Fifvm%2Fdownload%2FFoLue%2FDo kumente_WK%2Fwerkstoff_holz.pdf&ei=r-LfUqndHYjOswbbnoGoBg&usq=AFQjCNGwVif5bitX-Nb4Ni-uX-BKf7nzSqQ&bvm=bv.59568121,d.Yms](http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CEIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ostfalia.de%2Fexport%2Fsites%2Fdefault%2Fde%2Fifvm%2Fdownload%2FFoLue%2FDo kumente_WK%2Fwerkstoff_holz.pdf&ei=r-LfUqndHYjOswbbnoGoBg&usq=AFQjCNGwVif5bitX-Nb4Ni-uX-BKf7nzSqQ&bvm=bv.59568121,d.Yms) / DL: 22.01.2014 / 16:26
- [18] Wollprotein / <http://www.filzlexikon.de/found-wolle.html?fillex/wolle/chemie/wollprotein.html> / DL: 22.01.2014 / 16:50
- [19] Bauchemische Grundlagen, Chemie der organischen Verbindungen des Baus / Thomas A. Bier / TU Bergakademie Leipzig / <http://tu-freiberg.de/presse/suchergebnisse.html?cx=002087782673630103076%3Axjltmsuvglq&cof=FORID%3A11&ie=ISO-8859-1&q=Bauchemische+Grundlagen+Chemie+der+organischen+Verbindungen+des+Baus&sa.x=0&sa.y=0&siteurl=http%3A%2F%2Ftu-freiberg.de%2F> / DL: 22.01.2014 / 17:07
- [20] Bauchemie und Werkstoffe des Bauwesens, Holz / Univ.-Prof. Dr.-Ing. K.-Ch. Thienel / Institut der Bundeswehr München / 2011 / www.unibw.de/bauw3/lehre/skripten/holz-2011.pdf / DL: 22.01.2014 / 17:24
- [21] Kleinfeuerungen für Holz / L. Lasselsberger / Bundesanstalt für Landtechnik BLT / <http://www.blbmlfuw.gv.at/vero/forschbe/kleinfeu/kleinfeu.pdf> / DL: 22.01.2014 / 17:34
- [22] Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten / WKI-Bericht Nr. 26 / Dr. rer. nat. Rainer Marutzky / Braunschweig, 1991
- [23] Holz und Holzwerkstoffe, Skript zur Vorlesung Werkstoffe I / Prof. Dr. Ing. habil. Peter Niemz / ETH, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2011 / http://www.ifb.ethz.ch/education/bachelor_werkstoffe1 / DL: 28.01.2014 / 10:28
- [24] vfdb-Richtlinie 10/03, Schadstoffe bei Bränden / Hrsg.: vfdb Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. / 2009-05
- [25] Beurteilung von Kunststoffbränden, Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoffe nach den Anhängen II – IV der 12. BImSchV / Dr. Ortner, Dr. Hensler / 1995 / <http://www.lfu.bayern.de/suchen/index.htm?q=Beurteilung+von+Kunststoffbr%C3%A4nden&wm=sus&wm=sub> / DL: 22.01.2014 / 17:55
- [26] Chemische Beständigkeitsliste Elastomere/Kunststoffe, Broschüre, Haberkorn Holding AG <http://www.haberkorn.com/produktesservices/industrie/dichtungstechnik/> / DL: 22.01.2014 / 14:19
- [27] Chemische Beständigkeit von PA, PE und PUR / <http://www.kvs-schermbeck.de/dlliste.php> / DL: 20.01.2014 / 16:04
- [28] Berufskrankheiten-Verordnung: <http://www.bmas.de/DE/Service/Gesetze/berufskrankheiten-verordnung.html> / DL 20.01.2014 / 13:04
- [29] Handlungsanleitung für die arbeitsmedizinische Vorsorge nach dem Berufsgenossenschaftlichen Grundsatz G 27 „Isocyanate“, der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) I/GUV-I 504-27 vom Juni 2009
- [30] TRGS 900 / Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin / Ausgabe 2014 / http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900_content.html / DL 06.05.2014 / 10:35
- [31] <http://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/ad-hoc-arbeitsgruppeninnenraumrichtwerte> / DL: 13.05.2014 / 12:05
- [32] <http://de.wikipedia.org/wiki/Holzfaserd%C3%A4mmplatte> / DL: 16.01.2014 / 15:32
- [33] Prüfbericht Nr. 00121/2013 des Fraunhofer-Instituts ICT / 76327 Pfnztl / 21.08.2013
- [34] <http://de.wikipedia.org/wiki/Urethan> / DL: 15.01.2014 / 18:28
- [35] Polyurethane / Kunststoff-Handbuch, Band VII / Hrsg.: Prof. Dr. Ing. E. h. Dr. Richard Vieweg und Dr. August Höchtlen / Carl-Hanser Verlag München / 1966
- [36] http://www.bfr.bund.de/de/presseinformation/2006/14/krebserrgende_wirkung_von_eingeatmetem_formaldehyd_hinreichend_belegt-7858.html / DL: 15.05.2014 / 11:03

Autor:

Rudy Köhler
Deutsches Institut für Nachhaltiges Bauen (DINB)
Morsbach 23
42857 Remscheid
Tel.: (0 21 91) 47 88 27
E-Mail: rk@dinb.de
Web: www.dinb.de