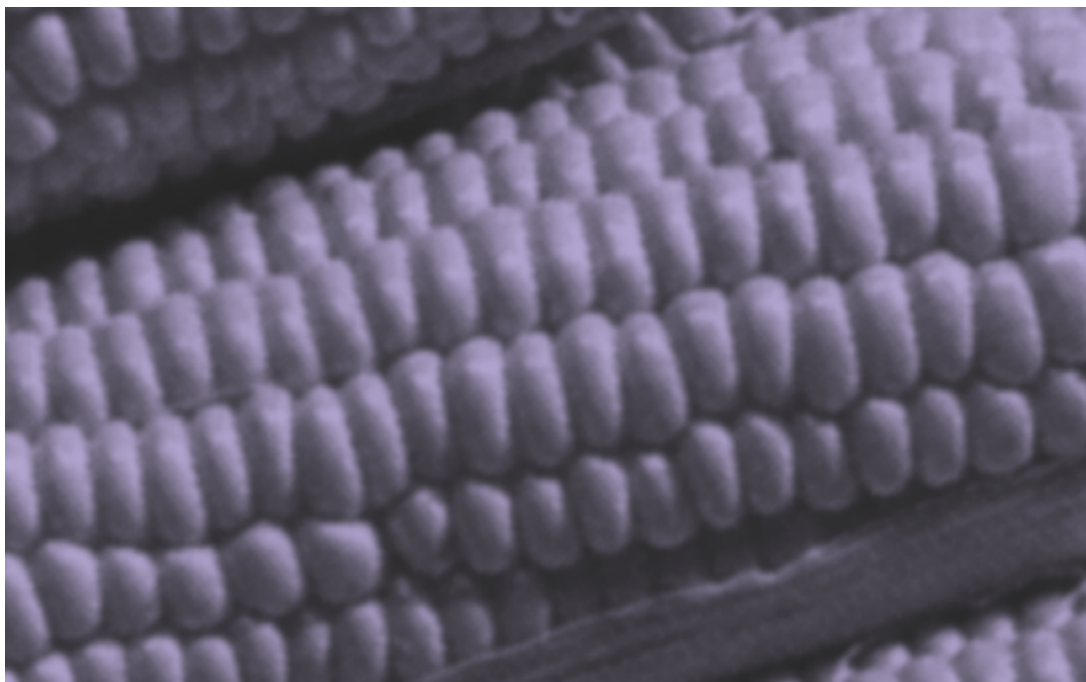
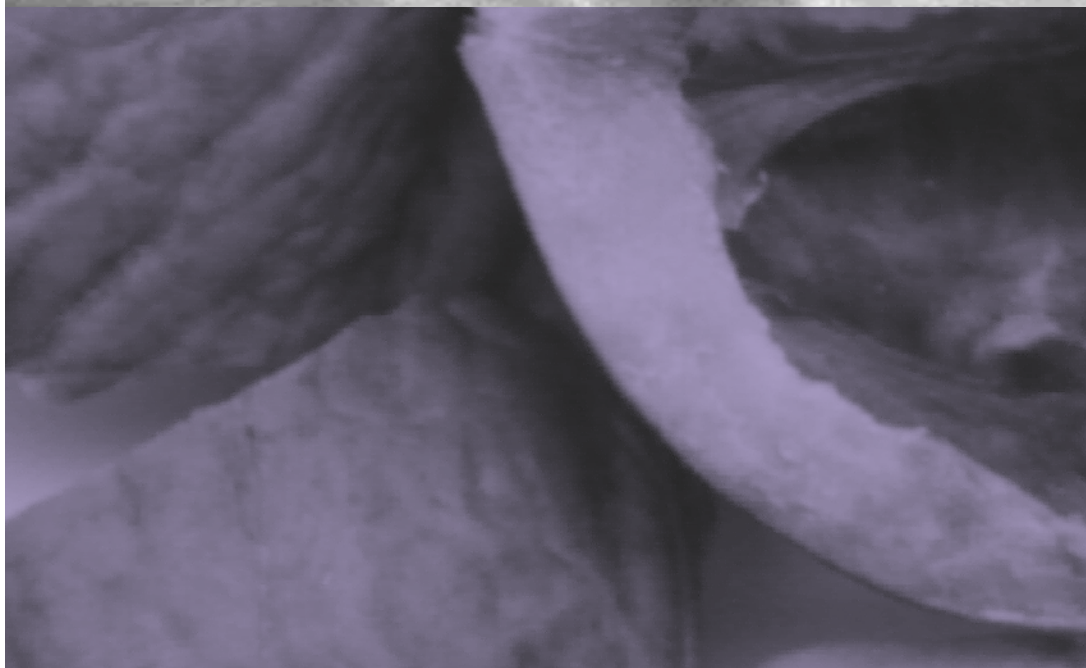
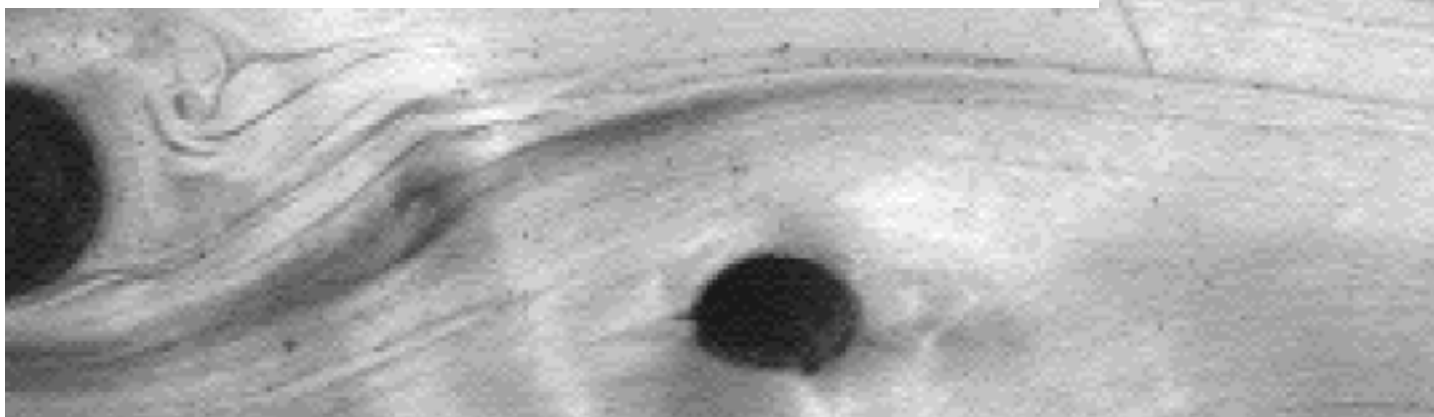




► REIBEKÖRPER

in Fließpasten zur Handreinigung

Eine wissenschaftliche Untersuchung von Abrasion und Wirkung
Im Auftrag der HERWE chemisch-technische Erzeugnisse GmbH



Autoren:

Dr. med. Dipl. Chem.
Lothar W. Weber

Dr. Jürgen Liedek

Dr. Thomas Konrad

Dr. Raymund Schuster

Willibald Herschlein

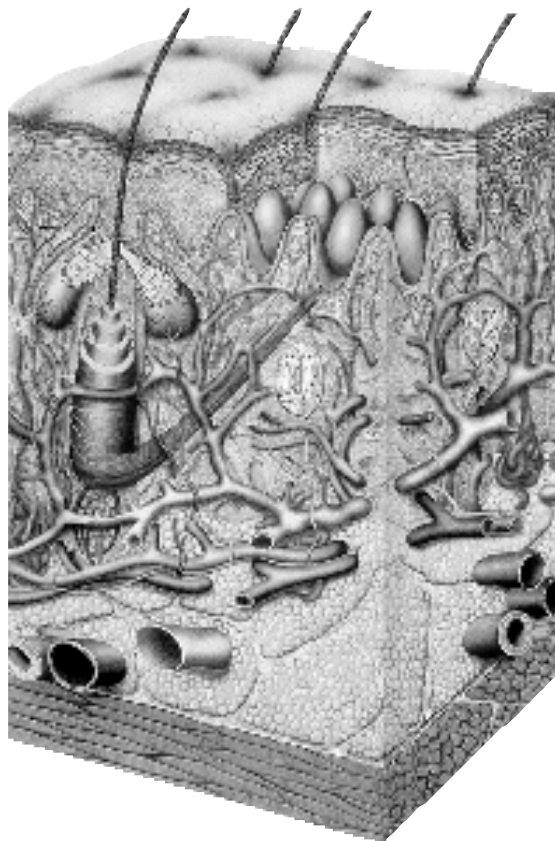
► 0. Einführung

Die menschliche Haut übt als größtes Organ des Menschen zahlreiche lebenswichtige Funktionen aus. Bei einem erwachsenen Menschen rechnet man im Durchschnitt mit einer Hautoberfläche von ca. 2 m², einem Hautgewicht, das ca. 8-12% des Körpergewichtes beträgt, und einer Hautdicke von ca. 1–4 mm. Neben ihren Schutzfunktionen gegenüber Umwelteinflüssen ist die Haut an verschiedenen Stoffwechsel-, Speicherungs- und Regulationsvorgängen des Körpers beteiligt. Sie ist mit dem übrigen Körper durch den Blutkreislauf sowie durch das Lymph- und Nervensystem eng verbunden. Ihre Beschaffenheit kann erhebliche Unterschiede aufweisen. Diese sind geprägt von der Körperregion, vom Alter, Geschlecht und vom Individuum.

Die Haut ist in 3 Hauptschichten unterteilt:

- Oberhaut (Epidermis) I
- Lederhaut (Dermis) II
- Unterhautfettgewebe (Subcutis) III

Abb. 0.1



Eine intakte Epidermis als äußere Schicht ist die Voraussetzung für einen wirkungsvollen Schutz gegenüber der Umwelt, bzw. den Einflüssen am Arbeitsplatz.

Mit einem konsequenten Einsatz von Hautschutz- und Hautpflegeprodukten lässt sich die Belastung bzw. Schädigungen an der Epidermis durch Kontakt mit hautschädigenden Substanzen am Arbeitsplatz deutlich reduzieren. Hautschutzpräparate haben die Aufgabe, die Haut vor einwirkenden Schadstoffen zu schützen und bilden im Idealfall eine Schicht auf der Haut, die

- sich hautphysiologisch völlig neutral verhält,
- den Arbeitsprozeß weder direkt noch indirekt beeinflusst,
- den Kontakt zwischen dem einwirkenden Schadstoff und der Haut weitgehendst verhindert oder minimiert.

Hautpflegeprodukte haben die Aufgabe, die zuvor beanspruchte Haut in ihrer Regeneration zu unterstützen und die Barrierefunktion der Epidermis wieder optimal herzustellen.

Bei manuellen Tätigkeiten werden in den Betrieben zur Hautreinigung heutzutage überwiegend Flüssigseifen und Fließpasten (Flüssigseifen mit Reibekörpern) verwendet. Ihre Ausgabe erfolgt über geeignete Spendersysteme an den Waschplätzen. Neben dem Einfluß von hautschädigenden Faktoren am Arbeitsplatz kann eine unsachgemäße bzw. unangemessene Hautreinigung einen weiteren entscheidenden Beitrag zur Entstehung eines toxisch degenerativen Hautekzems leisten.

Die Hersteller von Hautreinigungsmitteln bieten meist eine ganze Palette von Flüssigseifen und Fließpasten an, die sich in ihrer Reinigungskraft unterscheiden, sodaß für den jeweiligen Verschmutzungsgrad das entsprechende Reinigungsmittel zur Verfügung gestellt werden kann. Generell sollte zuerst versucht werden, Flüssigseifen zur Hautreinigung zu verwenden und erst, wenn deren Reinigungskraft nicht ausreicht, auf reibekörperhaltige Produkte überzugehen. Zur Verstärkung der Reinigungskraft sollte Flüssigseife zunächst mit ganz wenig Wasser auf den feuchten Händen intensiv verrieben und eventuell leicht gebürstet werden. Reibekörperhaltige Fließpasten sollten nur bei sehr starker Verschmutzung der Haut eingesetzt und dann so sparsam wie möglich dosiert werden.

Aufgabe der Reibekörper, ist es auf mechanische Weise die Reinigungskraft der Tenside zu unterstützen und dabei die Schmutzpartikel vermehrt in Micellen zu binden. Nach einer langen Historie werden heutzutage verschiedene Reibekörpertypen verwendet. Es sind dies einerseits Kunststoffreibekörper, die schon längere Zeit auf dem Markt sind, sowie in immer stärkerem Maße Naturreibekörper. Letztere haben den Vorteil, daß sie natürlichen biologischen Ressourcen entstammen und nach der Verwendung biologisch abbaubar sind (Kläranlage).

► 0.1 Entwicklungsstufen des Einsatzes von Reibekörpern in Fließpasten

Quarzsand, Flußsand und Bimsmehle waren die ersten Reibekörper, die in Seifenstücke und Handwaschpasten eingearbeitet wurden. In diesen Handwaschpasten wurden Schmier- oder Leimseifen als alkalische Reiniger (in der Regel Kali-Seifen, pH > 9) verwendet. Die starken abrasiven Eigenschaften der Füllkörper sowie die eminenten Probleme durch Sifon- und Abflußverstopfungen mit diesen sedimentierenden Reibekörpern zwangen zu neuen Überlegungen.

Als Alternative wurde das spezifisch zu Wasser leichtere und biologisch abbaubare Holzmehl in Handreiniger eingearbeitet. Diese enthielten als waschaktive Substanzen (WAS) die sogenannten Syndets (synthetische Detergentien). Die mangelnde Spendergängigkeit dieser Pasten führte in der Praxis überwiegend zu einer unhygienischen Direktentnahme mit verschmutzten Händen aus Eimern und Großgebinden. Ein großer Nachteil war zusätzlich der hohe Verbrauch.

Das Ziel sparsame und hygienische Handreiniger zu verwenden, führte zur Entwicklung der Holzmehlpulver. Es handelt sich hierbei um ein harzarmes, trockenes Pulver aus verschiedenen Hölzern (Tanne, Fichte, etc.), das mit wenig Seife oder Syndets vermischt wird. Aber auch die Holzmehlpulver als Füllstoffe, überwiegend mit Spendern dosiert, hielten sich nur kurz am Markt. Nachteile dieser Hautreiniger waren die schlechte Dosierbarkeit über die angebotenen Spender, die Staubentwicklung beim Einfüllen und der hohe Verbrauch bei der Entnahme. Das Problem der Sifon- und Abflußrohrverstopfung konnte bei diesen holzmehlhaltigen Reinigern nicht gelöst werden.

Die Fähigkeit von Kunststoffen wie Polyethylen (PE) und Polyurethane (PUR) in wässrigen Lösungen aufzuschwimmen, gab den Anstoß, Kunststoffmehle in fließfähigen Handreinigern anzubieten. Diese Fließpasten auf synthetischer Reibekörperbasis bedeuteten einen sehr großen Fortschritt, denn durch geeignete Spendersysteme waren sie sparsamer im Verbrauch und praktischer in der Anwendung. Das Problem der Rohrverstopfung in Abwasserleitungen war gelöst. Die Nachteile dieser Reibekörper liegen in der Verschwendung von begrenzten Erdölreserven zur Herstellung dieser Kunststoffpartikel und eine geringe bis hin zu einer nahezu fehlenden biologischen Abbaubarkeit im Schlamm und auf der Deponie.

Unter diesen Aspekten besann man sich heute wieder auf nachwachsende Rohstoffe. Mehle aus gedroschenen Maiskolben bzw. entleerten Walnußschalen erwiesen sich als geeignete Alternativen, die im Folgenden näherhin untersucht werden.

► 0.2 Kosmetikverordnung und Mikrobiologie

Die gesetzliche Grundlage für die Formulierung von Produktangaben bildet die EU-Kosmetik-Richtlinie 76/68/EWG vom 14. Juni 1993 und deren 6 Änderungen. Diese Richtlinie ist in Deutschland in nationales Recht überführt worden. Alle Produktangaben, die der Verordnung folgend zu jedem kosmetischen Mittel verfügbar sein müssen, umfassen folgende Punkte:

- Produktzusammensetzung
- physikalische, chemische und mikrobiologische Spezifikationen
- Herstellungsweise gemäß Kosmetik-GMP
- Sicherheitsbewertung
- Für die Sicherheitsbewertung verantwortliche Person
- Unerwünschte Nebenwirkungen für die menschliche Gesundheit (Dermatologisches Gutachten)
- Wirksamkeitsnachweis

Die Kosmetik-Verordnung unterliegt in Deutschland dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-Gesetz, kurz LMBG. Mit Inkrafttreten der neuen Kosmetikverordnung trat auch eine Änderung des LMBG ein. Wichtig für die Kosmetik-Industrie ist der § 24 des LMBG. Mit dieser Gesetzesänderung kommt eine Vielzahl von Neuerungen auf den Hersteller zu. Die Wesentlichen betreffen die Aufmachung, Kennzeichnung, Hinweise auf Verwendung und gegebenenfalls Entfernung, das Meldeverfahren an die Giftinformations-Zentralen, die Sicherung der Qualität und, nicht zuletzt, die Erstellung von Produktangaben. Diese sind in den Unternehmen bereitzustellen, so daß die zuständigen Behörden der EU-Mitgliedstaaten sie einsehen können.

Die Produktangaben beinhalten nicht nur Informationen über die Zusammensetzung des Produkts, zur Herstellung und zum Nachweis der ausgelobten Wirkung, sondern vor allem auch zur gesundheitlichen Unbedenklichkeit. Dazu gehört auch der Nachweis, daß die mikrobiologische Qualität bzw. Einhaltung vorgeschriebener Grenzwerte gesichert sind. Kein Erzeugnis darf Mikroorganismen enthalten, die für den Verbraucher schädlich sind. Sind für Kosmetika maximal 1000 Keime pro Gramm oder Milliliter zugelassen, so dürfen Produkte, die im Augenbereich angewendet werden oder für Babys bestimmt sind, nur max. 100 Keime pro Gramm oder Milliliter aufweisen. Das zeigt, daß die mikrobiologische Qualität ein Eckpfeiler des neuen Gesetzes ist.

Wer ein Produkt auf den Markt bringt, übernimmt für dieses die volle Verantwortung für die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben durch die Kosmetikverordnung. Besonders im Hinblick auf die Hautbelastung und Mikrobiologie ist eine wissenschaftliche Auseinandersetzung mit den Reibekörpern in Hautreinigungsmitteln gefragt, wozu vorliegender Artikel ein Beitrag sein will.



► 1. Sande und Quarzsandmehle

Sand ist ein klastisches Lockergestein, das aus Mineralkörnern von 0,02 bis 2,0 mm Durchmesser besteht. Am weitesten verbreitet ist Quarzsand, der überwiegend aus gerundeten Quarzkörnern besteht, die durch Beimengungen unterschiedlich gefärbt sein können, z.B. durch Eisenoxide bräunlich, durch Kohlenstaub dunkelbraun bis schwarz. Je nach Transportart unterscheidet man zwischen Fluß-, Schwemm- und Seesand (Wassertransport) und Flug-, Dünen- und Wüstensand (Windtransport). Das besonders große Porenvolumen begünstigt Durchlüftung und Wasserdurchlässigkeit.

Besondere Verwendung finden Sande im Bauwesen als Mörtelzusatz, für Innen- und Außenputze, in Wasseraufbereitungsanlagen als sogenannte Sandfilter, in Gießereien als Formsande. Besonders reine Sande, die völlig frei von Eisenoxyden sind, werden zur Fertigung optischer Gläser benutzt. Für die Herstellung von Handwaschpasten eignet sich besonders der Flußsand, da dieser einen naturbedingten Abschleiß aufweist. Wie auf Bild 1.1 unten zu erkennen ist, weist die geglättete rundliche Oberflächenstruktur des Sandkorns sehr geringe Verwerfungen auf der Oberfläche auf.

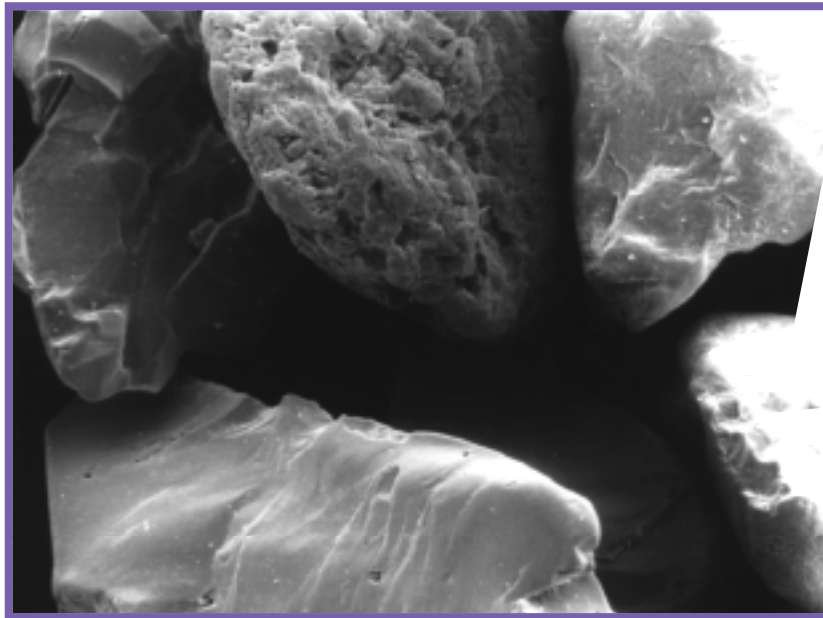


Bild 1.1 (200-fache Vergrößerung): 4 glatte Sandkörner mit geringen Verwerfungen auf der Oberfläche. Ein Sandkorn mit gesintertem Strukturaufbau.

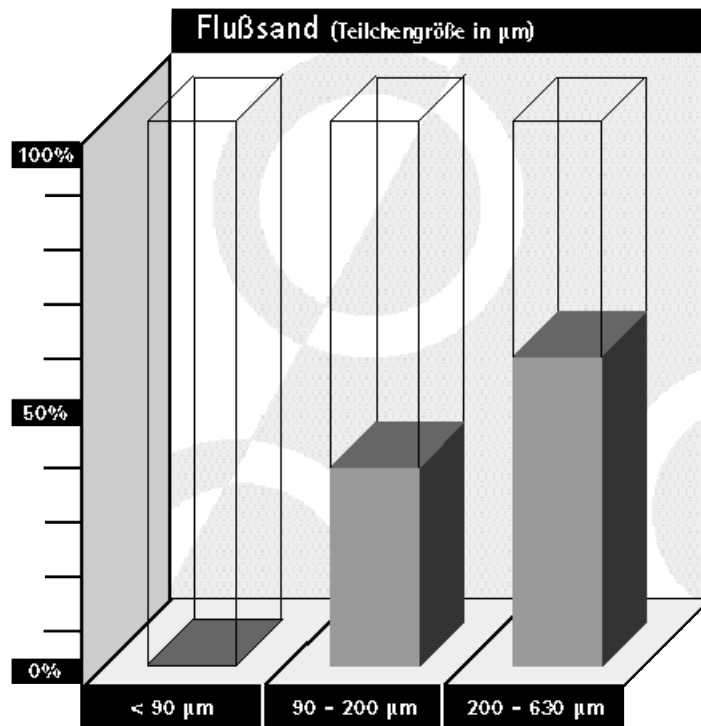


Abb.1.1: Siebanalyse von Flußsand 3 Fraktionen: < 90µm, 90 – 200µm und 200 – 630µm

Trotz der überwiegend glatten Oberflächen erzielen Sande und Quarzsandmehle aufgrund ihrer Härte eine besonders starke Scheuerwirkung auf der Haut und ihren Leisten. Diese Reibekörper sedimentieren (Dichte: ca. 2,4g/cm³) in Sifons und Abwasserkanälen und setzen sie mit der Zeit zu.

► 2. Bimsmehle

Als Bimsstein bezeichnet man stark aufgeblähte, hochporöse, glasig erstarrte Magma. Sie besteht in der Regel aus nicht faserförmigen, amorphen Natrium-Aluminium-Silikaten. Die Dichte von natürlichem Bimsstein liegt bei 0,3 g/cm³, in gemahlenem Zustand bei 2,4 g/cm³. Die chemische Analyse des Bimsgesteins ergibt folgende Substanzanteile als Durchschnittswerte:

Chemische Analyse von Bimsmehl (Gewicht in %):

► Kieselsäure	SiO ₂ ^a 55,0%
► Tonerde	Al ₂ O ₃ ^a 22,0%
► Alkalien	K ₂ O+Na ₂ O ^a 12,0%
► Eisen(III)oxid	Fe ₂ O ₃ ^a 3,0%
► Calciumoxid	CaO ^a 2,0%
► Magnesiumoxid	MgO ^a 1,0%
► Titandioxid	TiO ₂ ^a 0,5%

Bims ist ein wichtiger Rohstoff für die Industrie. Bimssteingranulate und -mehle dienen u.a. als Trägerstoffe in der chemischen Industrie und als Zuschlagstoffe für die Putz- und Mörtelindustrie. Hochporöse Bimssteinprodukte werden auch als Frischwasserfilter und bei der Glaspolierung benutzt. Auch in Hautreinigern wird Bims als Reibekörper teilweise heute noch eingesetzt.

Technische Daten:

► Porenvolumen	ca. 80 % (V/V)
► Reindichte	ca. 2,4 kg/L
► Härtegrad	ca. 2 (nach Mohs)
► Wärmeleitzahl	ca. 0,06 W/m ² K
► Schüttgewicht als Granulat:	ca. 270g/L
als Mehl:	ca. 550g/L

Nach dem Reinigen wird der Bimsstein getrocknet, gebrochen und mit Sieben in Fraktionen unterschiedlicher Korngröße zerlegt. Die nachstehenden Fraktionen werden bzw. wurden in Handreinigungsprodukten verwendet:

- 1) 0-90mm
- 2) 0-400mm
- 3) 90-400mm

Bimsmehl mit der Korngrößenverteilung 0,9-400mm

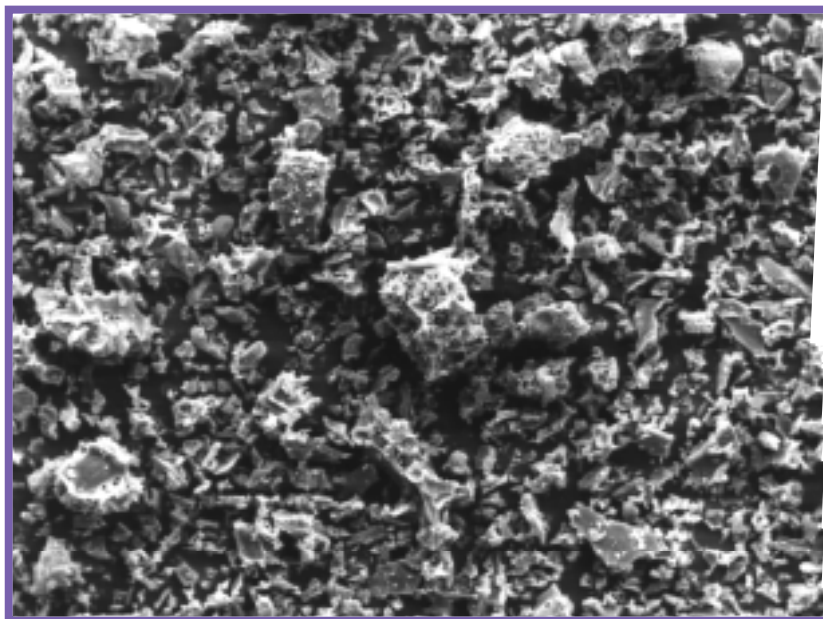


Bild 2.1: (200-fache Vergrößerung): Das REM-Bild zeigt einen größeren, zerklüfteten, glasigen Bimssteinpartikel im Zentrum. Bei der Größenverteilung der Partikel dominieren kleinere Anteile (10-40mm). Verstreut finden sich lanzettartige Strukturen sowie teilweise glattflächige Partikeloberflächen neben vielen feinporig aufgebauten Bimspartikeln mit scharfen Graten.

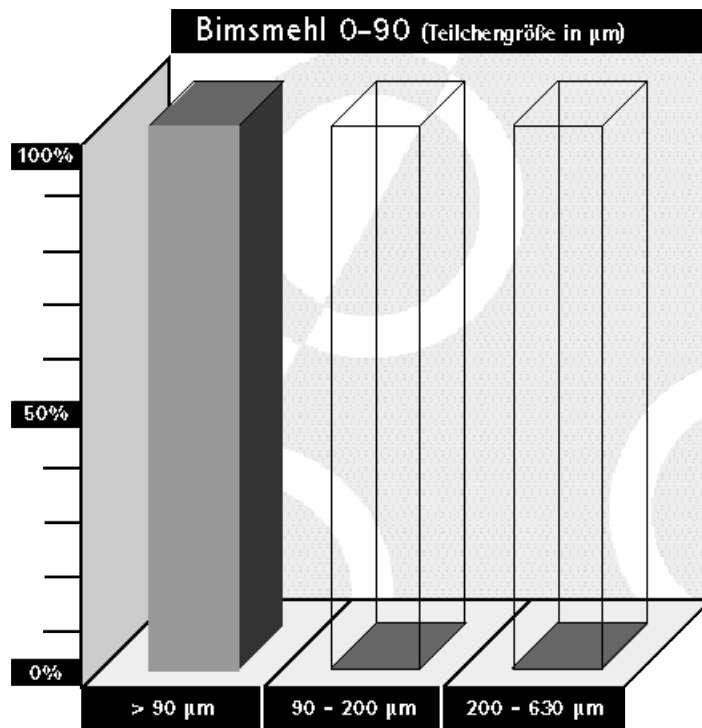


Abb. 2.1: Siebanalyse von Bimsmehl < 0,09mm – 0,63mm

2. Bimsmehl mit der Korngrößenverteilung 0-0,40mm:

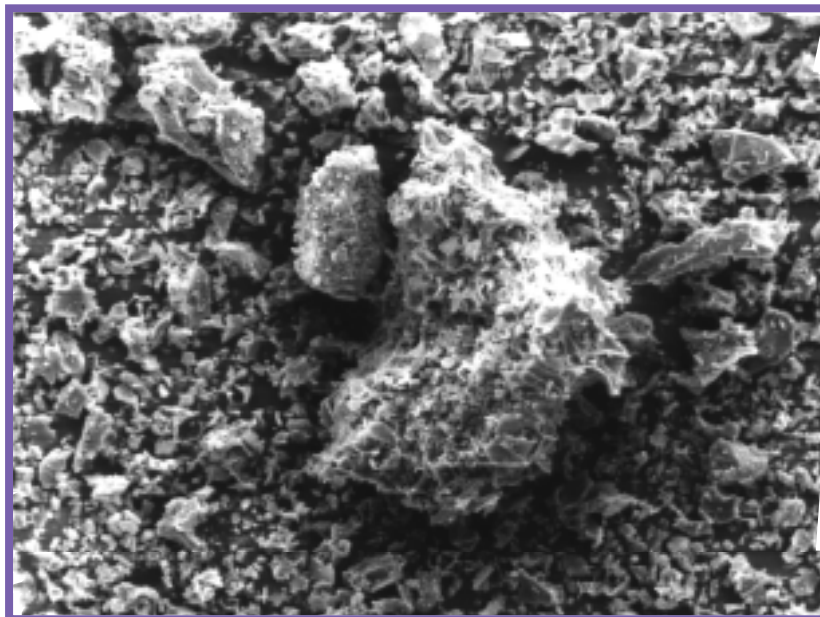


Bild 2.2: (200-fache Vergrößerung): Viel Bruchmaterial mit blasigen Segmenten, z.T. mit planen Flächen, ist aus den vulkanischen Glasblasenzellen entstanden. Scharfe Kanten und Grate sowie einzelne lanzettartige Strukturen weisen auf mögliche, starke Abtrageprozesse bei Kontakt mit weicheren Materialien hin.

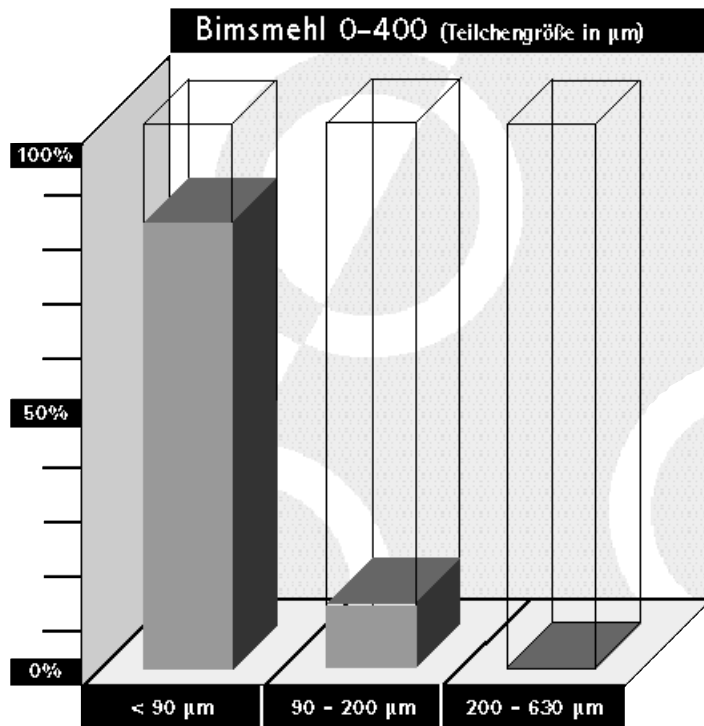


Abb. 2.2: Siebanalyse von Bimsmehl 0-0,40mm: < 90 – 630 μm

Bimsmehle mit der Korngrößenverteilung 90-400mm:

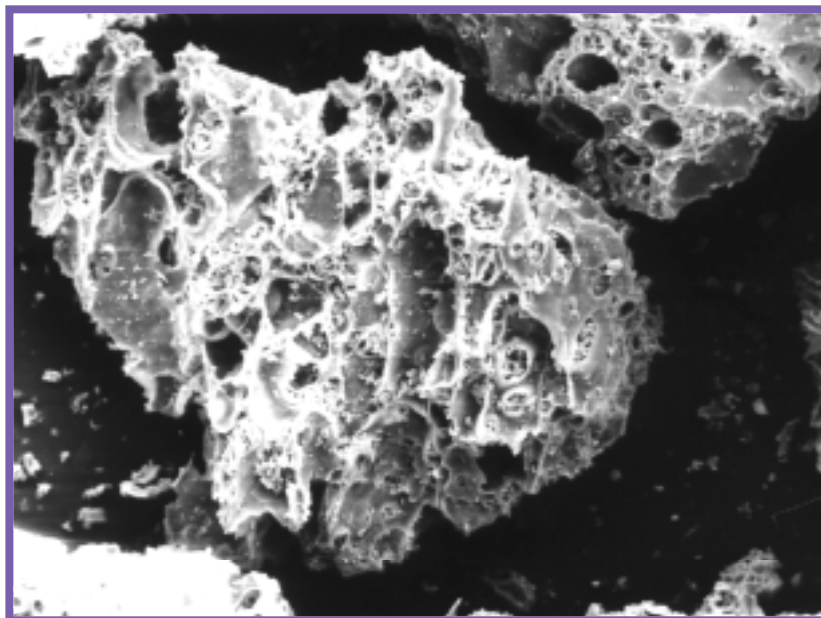


Bild 2.3: (200-fache Vergrößerung): Ein Bimspartikel mit den Dimensionen von ca. 300 x 250 μm befindet sich in der Bildmitte. Alle randständigen Blasen im Mineral erscheinen aufgebrochen und teilweise mit Trümmaterial angefüllt. Einzelne Trümmer liegen auch auf der Trägerfolie. Die zerklüftete feinblasige Struktur erscheint nochmals in den Säulen und Wänden der größeren Blasen im Partikel rechts oben.

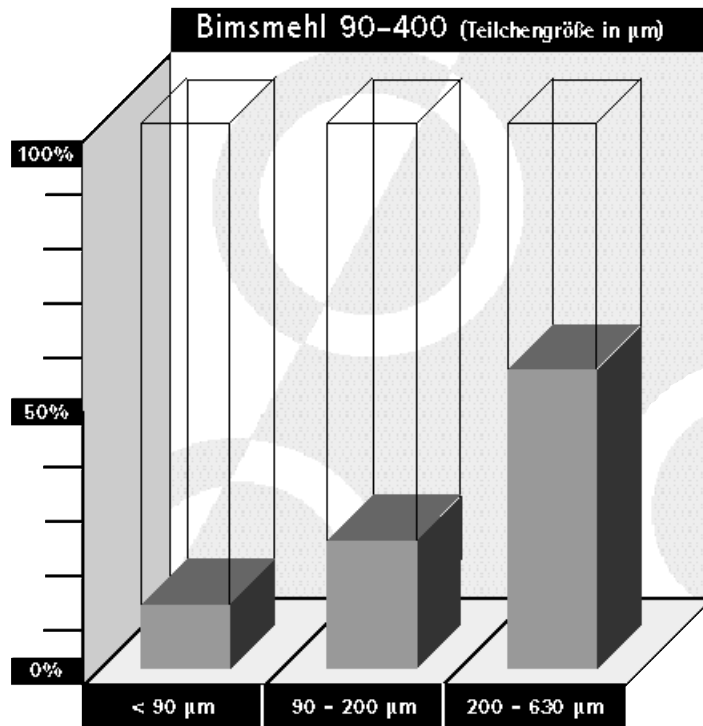


Abb. 2.3: Siebanalyse von Bimsmehl 0,090-0,40mm : < 90 – 630 µm

Wegen ihrer guten Abrasivität werden feinste Bimsmehle in der Kosmetik zum Peeling eingesetzt. Die hohe Reibe- bzw. Schürfwirkung ist in Handreinigern nicht gewünscht, sie ist als bedenklich einzustufen. Durch häufige Anwendung dieser Produkte wird die Haut kontinuierlich geschädigt und es kann zur Ausbildung einer reibekörperbedingten Abnutzungsdermatose kommen. Weiterer Nachteil dieses Reibekörpers ist, daß sich gemahlene Bimsmehle in Sifonen und Abwasserkanälen stark absetzen.

► 3. Holzmehl

Für die Herstellung von Holzmehl als Reibekörper in Handreinigern werden ausschließlich ausgesuchte Nadelhölzer verwendet (Fichte, Tanne). Holzmehl bzw. Holzfaserstoffe werden u.a. als Verdickungsmittel zur Armierung, als Absorptions- und Streckmittel, sowie als Reibekörper in Handreinigungsmitteln eingesetzt. Die nachstehend aufgeführten Holzmehltypen sind nicht entharzt.

1.) Holzmehl „Lignocel C 250 S“:

Physikalische und chemische Eigenschaften

► Farbe	gelb
► Struktur	faserig
► Partikelbereich, Hauptanteil	200µm-300µm
► Schüttgewicht	60g/L - 110g/L
► Glührückstand (850°C, 4h)	ca. 0,5 Gew%
► pH-Wert	5,5 (+/-1)

MAK-Wert: Nadelholz ist im Unterschied zu Buchen- und Eichenholz in der Liste nicht aufgeführt. Holzstaub wird (außer Buchen- und Eichenholzstaub) [III A1] als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential [IIIB] von der DFG-Kommission bewertet. Sein TRK Wert in Luft beträgt derzeit $2\text{mg}/\text{m}^3$. Auf Grund der Partikelgrößenverteilung und der Anwendung in einer wässrigen- organischen Phase werden nennenswerte Lufkonzentrationen beim Nutzer von damit gefüllten Handwaschasten nicht erreicht.

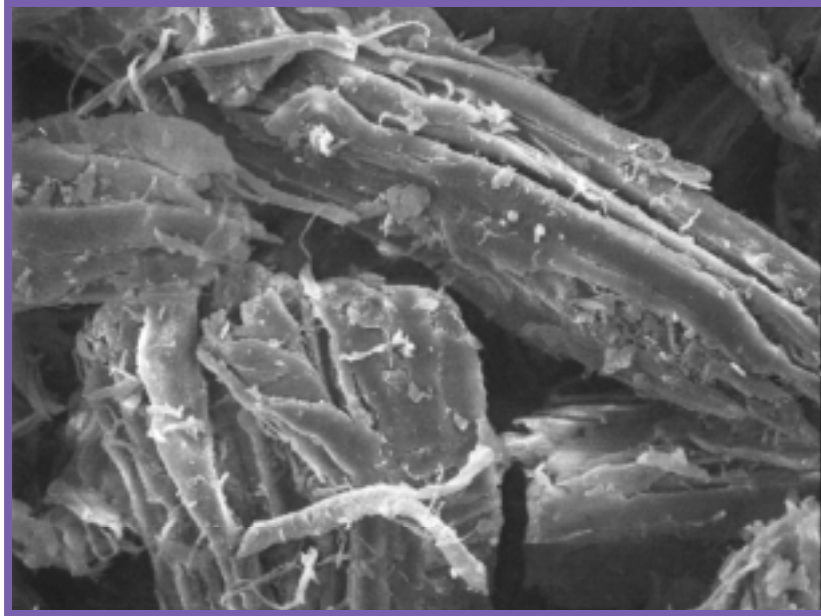


Bild 3.1: Aufgesplissene Längfasern enthaltende Partikel mit Durchmessern von $100\text{-}175\mu\text{m}$. Die Enden der Faserpartikel erscheinen scharf abgesetzt.

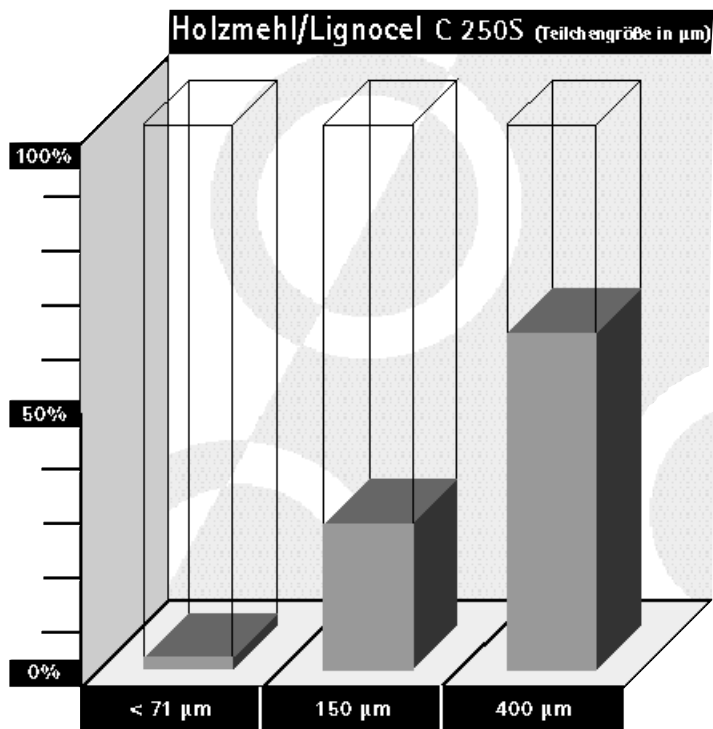


Abb. 3.1: Siebanalyse von Holzmehl "Lignocel C 250S" : $< 0,071\text{-}0,4\text{mm}$

2.) Holzmehl "Lignocel Typ C 120"

Physikalische und chemische Eigenschaften:

► Farbe	gelb
► Struktur	faserig
► Partikelbereich, Hauptteil	70-150µm
► Schüttgewicht	100g/L - 135g/L
► Glührückstand (850°C, 4h)	ca. 0,5 Gew%
► pH-Wert	5,5 (+/- 1)

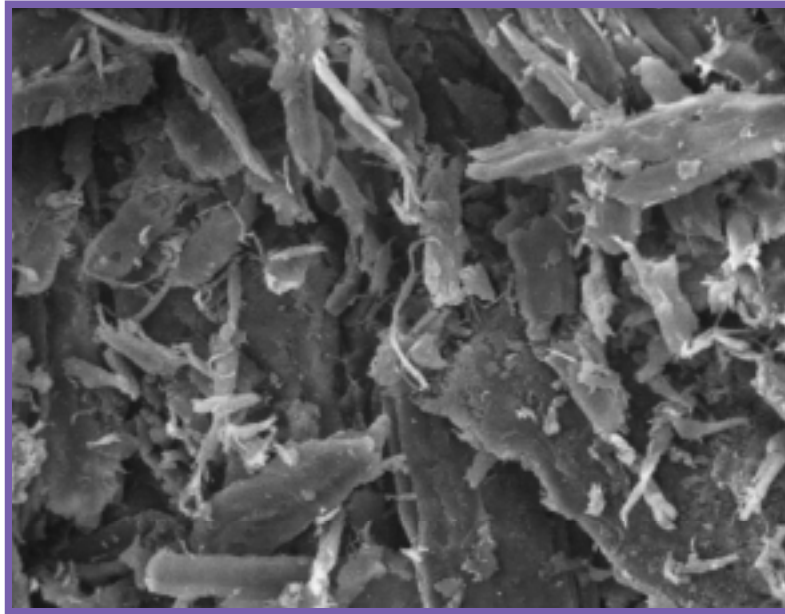


Bild 3.2: Eine große Anzahl kurzfasriger Partikel liegt auf größeren, glattflächigen Partikeln auf. Bei überwiegend glatter Oberfläche sind die Ränder der Partikel zahnartig aufgerissen.

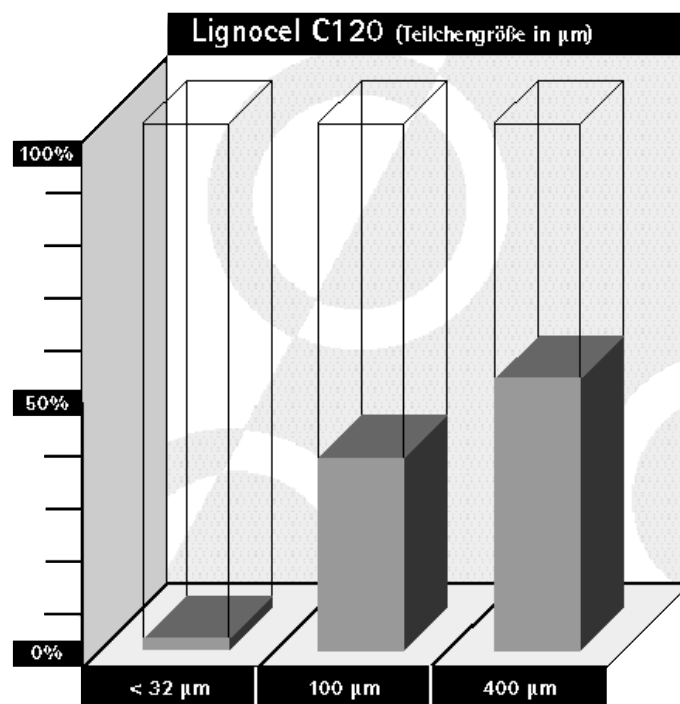


Abb. 3.2: Siebanalyse von Holzmehl "Lignocel C120": < 32 – 250 µm

3.) Holzmehl "Lignocel BK 40-90" (4)

Physikalische und chemische Eigenschaften:

► Farbe	gelb
► Struktur	kubisch
► Partikelbereich, Hauptteil	300-500mm
► Schüttgewicht	170g/L-230g/L
► Glührückstand (850°C, 4h)	ca. 0,5 Gew%
► pH-Wert	5,5 (+/-1)

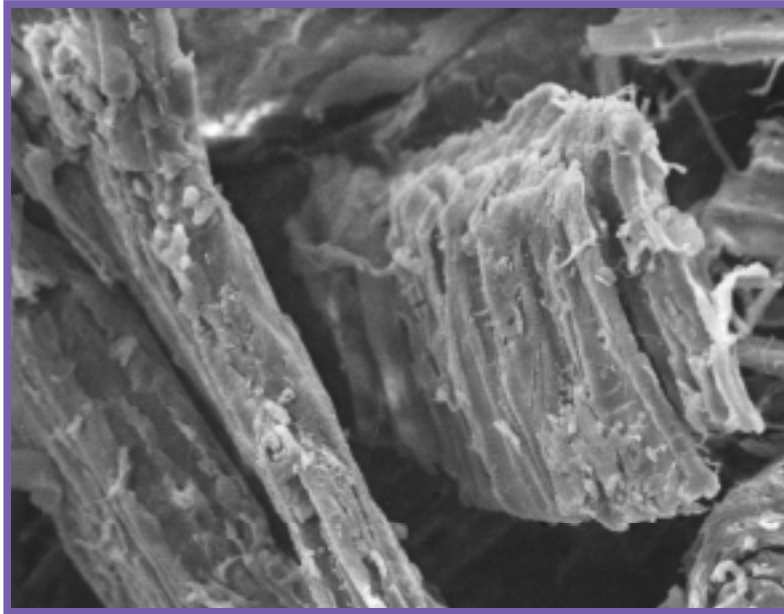


Bild 3.3: Gebündelte, säulenartige Segmente bilden einen Holzmehlpartikel. Durch Abscherkräfte sind die Faserenden der lamellären Blöcke angeschrägt.

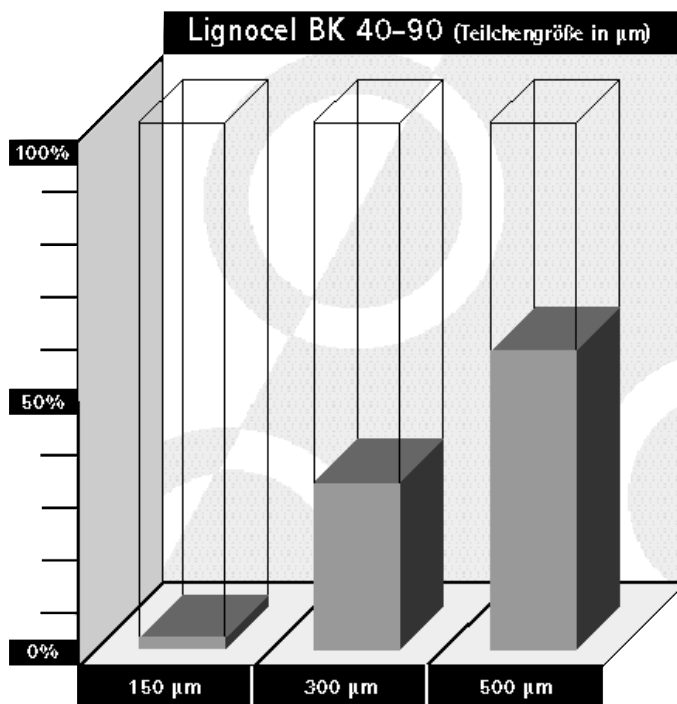


Abb. 3.3: Siebanalyse von Holzmehl "Lignocel BK 40 – 90": 150 - 500

Zusammensetzung der dargestellten Holzmehlpulver

CAS-Nr.		C 250 S	C 120	BK 40/90
9004-34-6	Cellulose	Ca. 50%	ca. 50%	ca. 50%
9005-53-2	Lignin	Ca. 25%	ca. 25%	ca. 25%
9025-56-3	Hemicellulose	Ca. 25%	ca. 25%	ca. 25%

Dies sind typische Durchschnittswerte: Wie bei allen Naturstoffen können sich Abweichungen ergeben.

Gegenüberstellung der verschiedenen Holzmehlpulver in Handwaschpasten:

Reibemittel	Schüttgewicht	Immobilisierung	Struktur	Reibewirkung Subjektiv
C 250 S	ca. 70g/L	ca. 6%	faserig	bedingt / gut
C 120	ca. 130g/L	ca. 9,5%	faserig	bedingt / gut
BK 40/90	ca. 210g/L	ca. 12,5%	kubisch	gut

Holzmehle sind nachwachsende Rohstoffe und biologisch abbaubar. Sie sind in großem Umfang verfügbar und daher sehr preiswert. Die enthaltenen toxikologisch und allergologisch relevanten Bestandteile (Einstufung: III B Stoffe), u. a. Harze, Terpene, Phenole, Chinone und Gerbstoffe machen den Einsatz aus dermatologischer Sicht bedenklich, da sie durch Detergentien extrahiert werden können. Beim Einsatz von holzmehlhaltigen Handreinigern kommt es häufig zu Sifon- und Abflußverstopfungen in Folge von Agglomeratbildungen.

► 4. PUR-Mehle

Polyurethane sind eine Gruppe von Kunststoffen, die durch Polyaddition von Diisocyanaten an Polyalkohole entstehen. Polyurethane können, je nach den gewählten Ausgangsstoffen, sehr verschiedene Eigenschaften haben: sie können thermoplastisch oder duroplastisch sein, hart und spröde, gummiartig, elastisch oder lederartig. Polyurethane werden für Formteile, Fasern, Borsten, Lacke, Klebstoffe, Schaumstoffe, Imprägnierungen und als Reibekörper für Handreiniger eingesetzt.

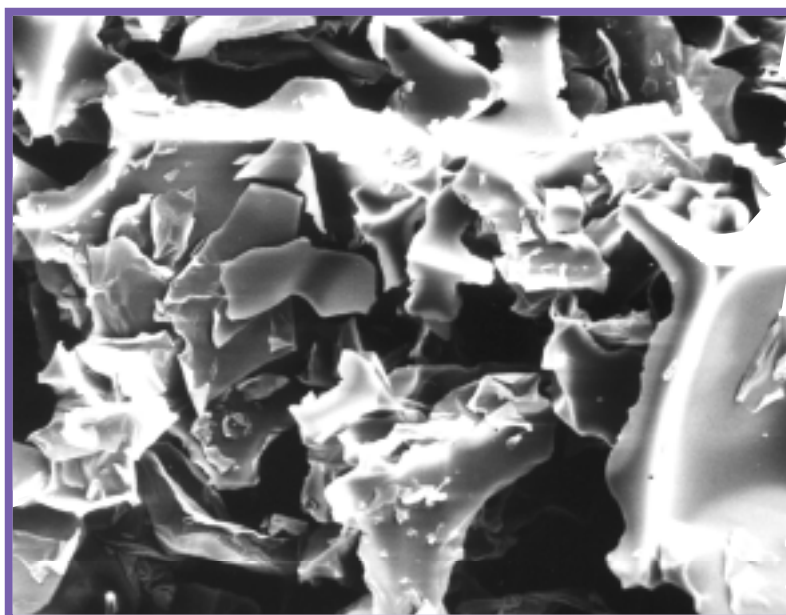


Bild 4.1: Die kubischen Strukturen der Polyurethanschaumkavernen sind zum überwiegenden Teil zerbrochen. Am rechten Bildrand ist der Einblick in eine aufgebrochene Kaverne möglich. Die Kanten der kubischen Zellen bilden die Tragstrukturen, aus denen die dünnen Flächenelemente ausbrechen und zer splitteren. Alle Flächen weisen eine außerordentliche Homogenität und Glätte auf.

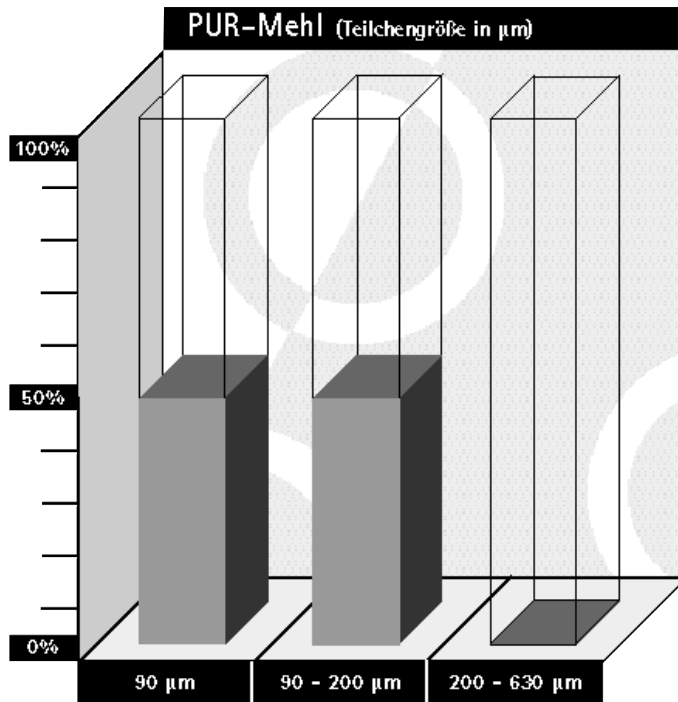


Abb. 4.1: Siebanalyse von PUR-Mehl: 90 – 630µm

Durch ihre Schwimmfähigkeit setzen sich PUR-Mehle in Sifons und Abflüssen nicht ab. PUR-Mehle besitzen ein geringes allergisierendes Potential. Bei der Herstellung von Polyurethanen und deren Schäumen ist ein hoher Energieaufwand notwendig, um aus dem Rohstoff Erdöl PUR-Mehl herzustellen. PUR-Mehl ist biologisch schwer abbaubar und muß als Abfall thermisch vorwiegend entsorgt werden.

► 5. Polyethylen (PE-) Mehle

PE-Mehle sind polymerisierte Crackprodukte (Ethylen) aus Erdöl, dessen Rohstoffmenge begrenzt ist. Hauptsächlich werden diese Produkte durch Hochdruckpolymerisation des Ethylens zu LDPE (Low Density Polyethylen) bzw. durch Niederdruckpolymerisation zu HDPE (High Density Polyethylen, Ziegler-Natta Verfahren) hergestellt. Der Verbrauch an Polyethylen im Jahr 1990 betrug ca. 18 Millionen Tonnen weltweit. Davon entfielen 7 Millionen auf HDPE und 11 Millionen Tonnen auf LDPE.

Polyethylene werden zu Folien, Flaschen und Formteilen verarbeitet. Als feines Granulat findet PE-Mehl in Handreinigern als Reibekörper Verwendung.

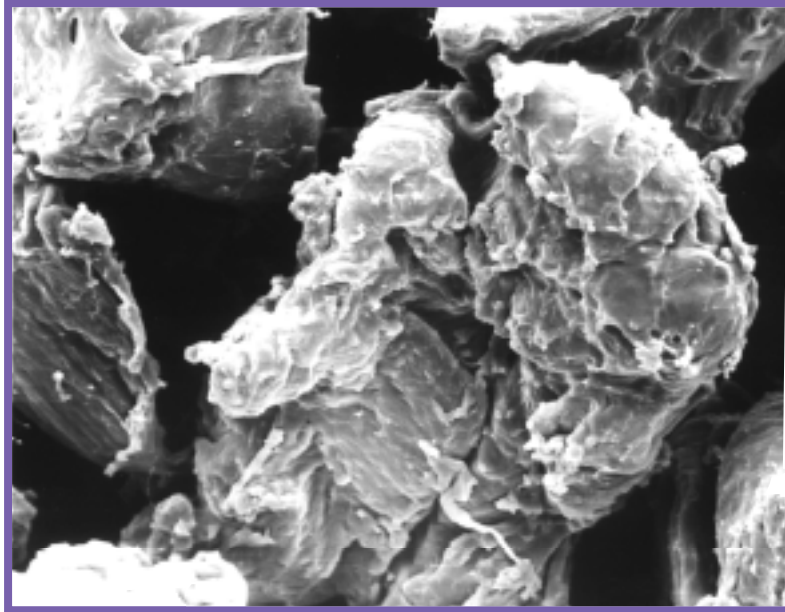


Bild 5.1: Die Polyethylen (PE)- Partikel zeigen auf den Oberflächen Hinweise für Schichtstrukturen, die miteinander verbacken sind und an den Rändern Terrassen bilden. Die Ausläufer der Schichten zeigen rundliche bis tropfenförmige Ausformungen. Es entsteht der Eindruck einer erstarrten Schmelze auf organischer Basis

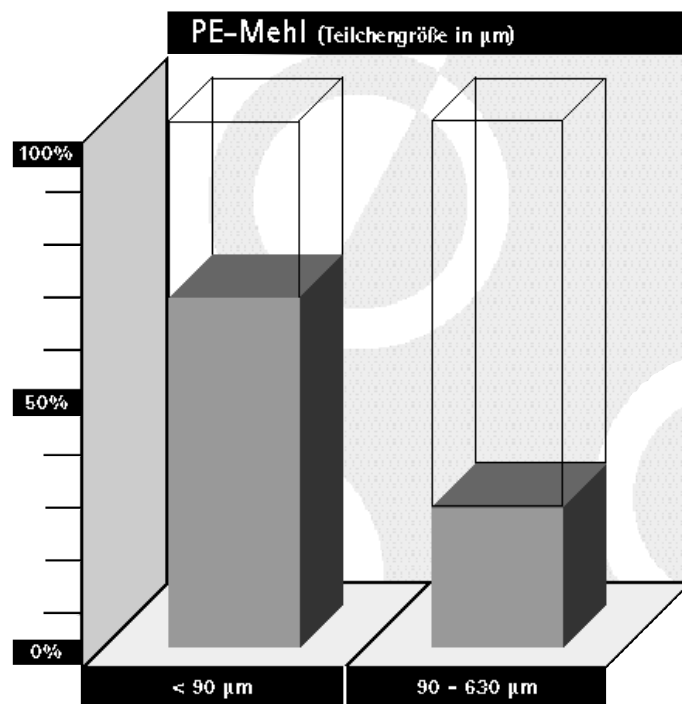


Abb. 5.1: Siebanalyse von Polyethylen Mehl (PE) : 90 – 630µm

Aufgrund der rundlichen bis tropfenförmigen Oberflächenstrukturen ist bei hoher Weichheit des Materials als Polyolefin eine angenehme Hautreinigung möglich. PE gilt als gesundheitlich unbedenklich. PE-Abfälle lassen sich ohne Umweltbelastung verbrennen. Für die Herstellung ist allerdings ein hoher Energieaufwand notwendig, um aus Erdöl PE-Mehle zu machen. Durch ihre Schwimmfähigkeit setzen sich PE-Mehle in Sifons und Abflüssen nicht ab.

► 6. Walnußschalenmehl

Die Rohstoffquelle für diesen Naturstoff sind die ausgereiften Samenschalen des Walnußbaums (botanischer Name: *juglans regia*). Bei der Herstellung von Walnußschalenmehlen, wie sie als Reibekörper in Handreinigungsprodukten verwendet werden, kommen ausschließlich ausgereifte, naturbelassene und unkonservierte Walnußschalen zum Einsatz. Walnußschalenmehl wird auch als Reibekörper in Handreinigern eingesetzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften:

► Farbe	hellbraun
► Struktur	granulatförmig
► Partikelbereich, Hauptteil	170-230µm
► Schüttgewicht	ca. 575g/L
► Glührückstand (850°, 4h)	ca. 1,0 Gew%
► pH-Wert	5,5 (+/-1)

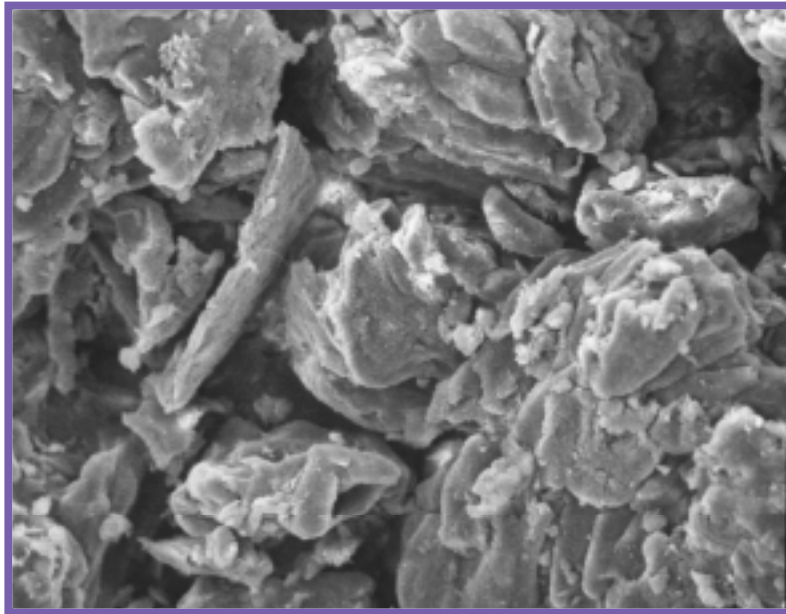


Bild 6.1: Schollige, terrassenförmig aufgebaute Partikel aus Walnußschalenöl mit Dimensionen von 5-300µm. Vereinzelt liegen plattenförmige Partikel vor, die kantige bis runde Außenränder tragen.

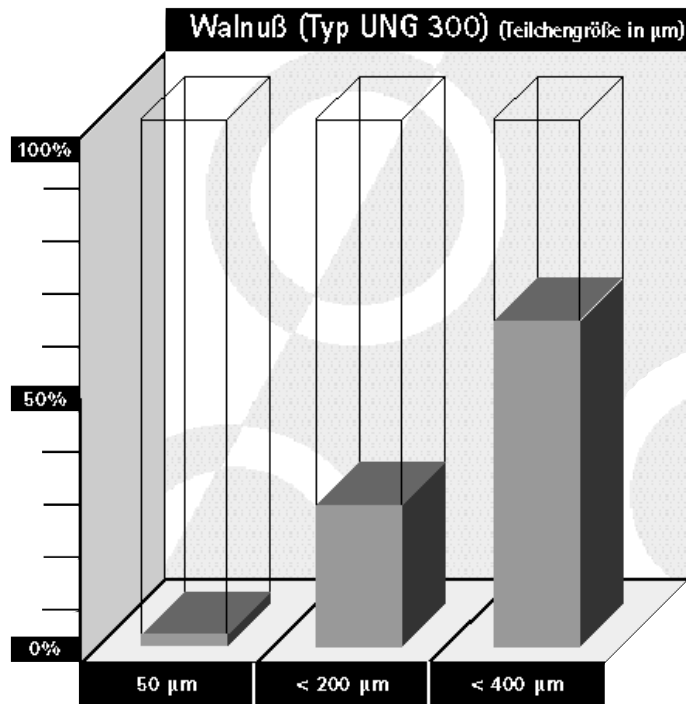


Abb. 6.1: Siebanalyse von Walnußschalenmehl: 50 - < 400µm

Zusammensetzung:

C.A.S.-Nr.		Walnußschalenmehl
9004-34-6	Cellulose	ca. 55-70%
9004-53-2	Lignin	ca. 19-22%
9025-56-3	Hemicellulose	ca. 22-27%

Walnußschalenmehl ist ein nachwachsender Rohstoff. Es steht nicht in der Allergieliste, die als Anlage zur MAK- und BAT-Werteliste von der Deutschen Forschungsanstalt herausgegeben wird (Universität Hamburg). Anzumerken bleibt die Tatsache, daß Walnußschalenmehl Chinon-Derivate enthält. Chinone, Harze, Terpene, Phenole und Gerbstoffe sind toxikologisch und allergologisch relevante Bestandteile bei den in der Kritik stehenden Holzmehlen.

Die starken Verkrustungen und Kanten des Korns nach dem Mahlprozeß führen zu übertrieben hohen Kratz- und Scheuerwirkungen. An der Walnußschalenoberfläche laufen Oxidations- und Polymerisationsprozesse ab, wodurch sich die Schale vor zu schneller Verrottung schützt (Dunkel – Schwarzfärbung), im Blick auf die biologische Abbaubarkeit ein weiterer Nachteil gegenüber dem nachfolgend dargestellten Maiskolbenmehl.

► 7. Maiskolbenmehl

Mais ist ein 1,5–2,5 m hohes einjähriges, breitblättriges Getreidegras, das schon vor mehreren tausend Jahren in Mexiko kultiviert wurde. Neben Weizen und Reis ist Mais die wichtigste Getreidepflanze der Welt. Die Weltproduktion betrug 1986 über 480 Millionen Tonnen. Hauptproduzent sind die USA mit 40–45 %. Ausgereifte Maiskolben werden gedroschen und die Maiskörner zu Maisstärke, Lebens- und Futtermitteln verarbeitet. Neuerdings wurde Schrot aus der Spindel des Maiskolbens als Rohstoff für Füllmittel benutzt. Neu ist die Verarbeitung zu Maiskolbenmehl für den Einsatz als Reibekörper in Handwaschpasten und Handreinigungsmitteln. Zur Herstellung des Mehls wird ausschließlich die Spindel des Maiskolbens verwendet, die zu mehr als 90% aus Cellulosefasern besteht.



Bild 7.1: Partikelmorphologie von Maiskolbenmehl: Zerklüftete, abgerundete Partikel mit Größen zwischen 50–150µm. Teilweise repetitive Struktureinheiten bzw. vollständig glatte Fäden erkennbar.

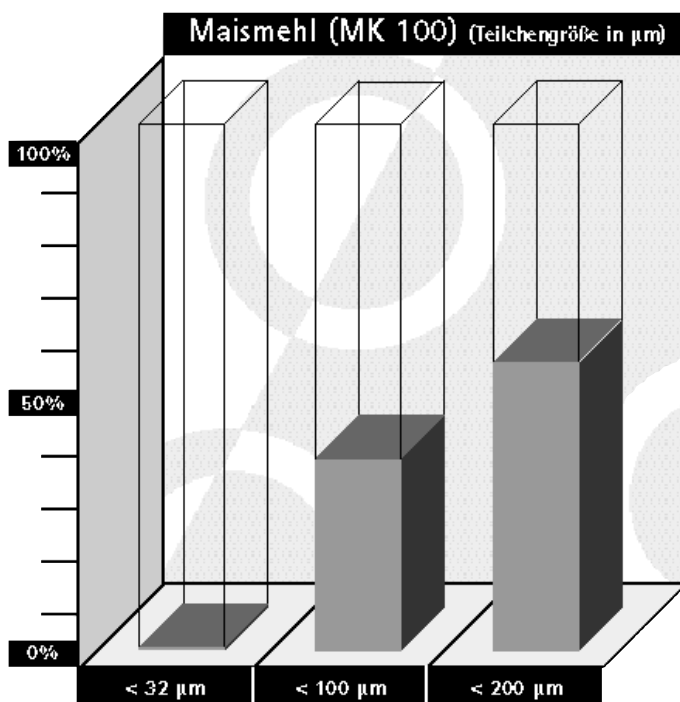


Abb. 7.1: Siebanalyse von "Maiskolbenmehl MK100": < 32 - < 200µm

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zu Struktur, Körnigkeit und morphologischen Besonderheiten von gemahlenem Maiskolbenmehl haben insgesamt ein monomorphes Bild abgerundeter Fragmente mit Durchmessern von überwiegend 100–200 µm ergeben. Die biologischen Spindelfragmente zeigen abgerundete, glatte Oberflächen, die zu keinen verstärkten mechanischen Abrasionen oder erhöhtem Abtrag auf der nassen Haut bei normaler Waschprozedurlänge beitragen sollten.

Zusammensetzung von Maiskolbenmehl:

CAS-Nr.		MK 100
9004-34-6	Cellulose	Ca. 47%
9004-53-2	Lignin	Ca. 7%
9025-56-3	Hemicellulose	Ca. 46%

Maiskolbenmehl ist der erste Reibekörper, der alle positiven Merkmale sowohl in ökologischer als auch ökonomischer Hinsicht in sich vereint. Durch den hohen Celluloseanteil ist das Maiskolbenmehl drück- und dehnbar und gibt so dem Reibedruck beim Waschen nach. Dies führt zu einer ausreichenden mechanischen Unterstützung der waschaktiven Substanzen (WAS). Eine verstärkte Abrasion oder ein erhöhter Abtrag der Hornschicht bei normaler Waschprozedurlänge ist nicht gegeben.

Die zusätzliche Fähigkeit des Reibekörpers, abgelöste Schmutzpartikel hydrophil zu binden, führt zu einem höheren Wirkungsgrad der Tensidkonzentration.

Auch aus arbeitsmedizinischer Sicht kann der Einsatz von Maiskolbenmehl als Füll- und Reibekörper in Handwaschpasten als unbedenklich gelten. Ein weiterer Vorteil des Maiskolbenmehls gegenüber dem Walnußmehl ist nach Prof. Dr. med. Szadkowski, Ordinarius für Arbeitsmedizin der Universität Hamburg, daß bei Maiskolbenmehl - im Gegensatz zu Walnußschalenmehl - bisher keinerlei allergische Reaktionen bekannt geworden sind:

“Mais und Walnuß stehen nicht in der Liste der Allergene, die als Anlage zur MAK- und BAT-Werteliste (TRGS 540) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft herausgegeben wird. Allerdings ist diese Allergenliste nicht vollständig. Bei Exposition gegenüber Walnußstäuben wurde beispielsweise über einen Fall von Asthma bronchiale berichtet (Bush und Clayton, Clinical Allergy 13:389-394, 1983)”¹

Die Hersteller bestätigen, daß die eingesetzten Maiskolbenmehle nicht mit Pestiziden oder Herbiziden behandelt wurden. Maiskolbenmehl ist als Rohstoff in großen Mengen verfügbar ohne wertvolle Ressourcen zu verbrauchen. Es fügt sich durch seine gute biologische Abbaubarkeit hervorragend in den ökologischen Stoffkreislauf wieder ein. Durch die geringe Dichte des Reibekörpermaterials kann das Produkt sehr leicht weggeschwemmt werden, ohne Abflußsysteme zu verstopfen.



► 8. Zusammenfassende Ergebnisdarstellung

Die in vorliegender Untersuchung beschriebenen Reibekörper finden sich derzeit noch alle in Hautreinigungsprodukten auf dem Markt. Nachfolgend werden tabellarisch deren Eigenschaften und Bestandteile aufgelistet:

Eigenschaften:

Reibemittel	Schüttgewicht	Immobilisierung	Struktur	Reibewirkung subjektiv
C 250 S	Ca. 70 g/L	Ca. 6%	Faserig	bedingt
C 120	Ca. 130 g/L	Ca. 9,5%	Faserig	bedingt
BK 49/90	Ca. 210 g/L	Ca. 12,5%	Kubisch	gut
PUR-Mehl	Ca. 132 g/L	Ca. 20%	Kubisch/faserig	sehr gut – gut
PE Mehl	Ca. 364 g/L	Ca. 40–50%	Kubisch	sehr gut
Walnußschalenmehl	Ca. 575 g/L	Ca. 60%	Kubisch/kantig	sehr gut
Maiskolbenmehl				
MK 100	Ca. 300 g/L	Ca. 50–60%	Kubisch/faserig	sehr gut

Bestandteile:

CAS-Nr.		MK 100	Walnußschalenmehl	Holzmehl
9004-34-6	Cellulose	Ca. 47%	Ca- 55 – 70%	Ca. 50%
9004-53-2	Lignin	Ca. 7%	Ca. 19 – 22%	Ca. 25%
9025-56-3	Hemicellulose	Ca. 46%	Ca. 22 - 27%	Ca. 25%

Auswertung:

Aufgrund der zuvor beschriebenen und diskutierten Aspekte, wie

- mangelnde biologische Abbaubarkeit
- sensibilisierende Inhaltsstoffe
- starke abrasive Eigenschaften
- mangelnde hygienische Handhabung
- Einhaltung der Kosmetikverordnung
- Nutzung der regenerativen Ressourcen
- Wirtschaftlichkeit der Produkte
- Sedimentation im Abflußsystem

ist die Verwendung vieler z. Z. auf dem Markt befindlicher Produkte fragwürdig.

Besonders durch die mikroskopischen Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß der Einsatz von Reibekörpern aus Sanden, Bimsmehl und z.T. Holzmehl durch die Beschaffenheit der Oberfläche Hautreizungen und Hautverletzungen hervorrufen kann, was gleichzeitig nicht mehr den geforderten Bestimmungen entspricht. Naturprodukte wie Maiskolbenmehl bieten alle dermatologischen Vorteile und entsprechen den Anforderungen der Gesetzgebung.

Für den Nachweis der Einhaltung der mikrobiologischen Grenzwerte werden derzeit unterschiedliche Verfahren angewandt. Die derzeit bekanntesten Verfahren zur Erfüllung der mikrobiellen Reinheitsansprüche (~Grenzwert: siehe Kosmetikverordnung) sind die Vorbehandlung des Reibekörpers mit Wasserstoffperoxid und die Gammabestrahlung. Die meisten Vorteile bietet letzteres Verfahren der Gammabestrahlung, da dermatologische Reizungen durch Stoffreste von Wasserstoffperoxid ausgeschlossen sind.

Maiskolbenmehl ist ohne Wasch- und Reinigungsprozesse so anwendbar. Die mikrobiellen Reinheitsansprüche nach der Kosmetikverordnung werden bei gammabestrahltem Maiskolbenmehl eingehalten. Somit bietet Maiskolbenmehl nach dem derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Diskussion um den Reibekörper im Hautreinigungsmittel die größten Vorzüge.

Ziel des Anwenders sollte es sein, dermatologisch unbedenkliche, fließfähige, spendergängige Produkte mit Reibekörpern aus nachwachsenden Rohstoffen, die einen möglichst hohen Celluloseanteil besitzen, einzusetzen. Produkte wie HERCULAN NATUR, HERCULAN FORTE NATUR, und VERTURAN NATUR mit Maiskolbenmehl als Reibekörper erfüllen alle genannten Forderungen und machen sie zum idealen Handreiniger für mittlere bis starke Verschmutzungen.

► 9. Anhang: (chemische und begriffliche Erläuterungen)

Chinone, organ.-chem. Verbindungen; Diketone in einem Sechsring, die u.a. aus den zweiwertigen Phenolen (z. B. Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon) durch Oxydation entstehen. Einige Derivate kommen in Pilzen, Walnußschalen sowie im Vitamin K vor (auch Anthrachinon).

Gerbstoffe, Naturstoffe sowie organische und anorganische Handelschemikalien, die in der Gerberei verwendet werden. Man unterscheidet die (natürliche) Gallotannine (z. B. Tannin) von den Catechinen (z. B. Gambir-, Catechu-G.). Als synthetische Gerbstoffe dienen meist Kondensationsprodukte von Aldehyden mit sulfonsauren Salzen des Kresols, Naphthols oder Phenols.

Harze, Resina, komplizierte Gemische von organischen Stoffen mit glasartig amorphen oder fest flüssigen Eigenschaften. Harze sind Absonderungen des pflanzlichen Stoffwechsels, die vor allem bei Nadelhölzern in interzellulären Kanälen (Harzkanälen) ausgeschieden werden. Normalerweise bleiben die Harze in der Pflanze eingeschlossen, nur bei natürlichen oder künstlichen Verletzungen treten sie aus. Falls die Harze nach ihrem Austritt flüssig bleiben, bezeichnet man sie als Balsam, sofern sie durch Verdunsten der ätherischen Öle und durch Oxydationserscheinungen an der Luft erhärten, werden sie Hart-Harze (H. i. e. S.) genannt. Letztere sind von amorpher oder kristalliner Struktur, fest, glasklar oder gefärbt (Farb-Harze). Der Duft der Harze wird durch ätherische Öle bewirkt.

H. bestehen hauptsächlich aus Harzsäuren (z. B. Abietinsäure), Harzalkoholen, Harzestern u. Kohlenwasserstoffen mit Äther. Ölen gemischt (z. B. Terpentinöl). Die Hauptmenge an Harzen wird durch künstliche Verletzungen von Nadelbäumen (Kiefern, Fichten, Lärchen) gewonnen.

Harz ist ein wertvoller Rohstoff für die Gewinnung von Kolophonium und Terpentinöl. Wichtige Anwendungsgebiete: für Öllacke und Firnisse, für Linoleum, Klebe- und Bindemittel, in der Papierindustrie und in der Medizin.

Wichtige Harzarten: Sandarak (Sandarakbaum); Mastixstrauch; Drachenblut. Auch Kopal, Kunststoffe.

Lignin, [lat. ligna : das Holz], der verholzende und festigende, in das Zellulosegerüst eingelagerte Bestandteil des Holzes, der sich im Gegensatz zu Zellulose und Hemizellulosen nicht hydrolysieren läßt bildet ein drei-dimensional vernetztes Makromolekül und hat aromatische Grundbausteine phenolischen Charakters. Mengenmäßig ist Lignin im Holz der Nadel- und Laubhölzer unterschiedlich, auch in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode, zu rd. 15-30% vertreten. Die Entlignifizierung von Holz ist die Grundlage der technischen Zellstoffverfahren.

Phenole, Hydroxybenzole, Verbindungen der aromatischen Reihe; formal ein Benzolkern, an dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxyl- [OH] Gruppen ersetzt sind. Phenole haben sowohl die Eigenschaften von schwachen Säuren als auch die von Alkoholen (Veresterung, Veretherung). Je nach der Zahl der OH-Gruppen unterscheidet man ein- zwei- und dreiwertige Phenole.

Einwertige Phenole sind: das Phenol (Karbonsäure, $C_6H_5 - OH$) u. die Kresole (Alkylphenole).

Zueiwertige Phenole sind: Brenzkatechin, Resorzin u. Hydrochinon.

Dreiwertige Phenole sind: Pyrogallol u. Phlorogluzin. Die P. werden z. T. aus Steinkohlenteer gewonnen, oft aber synthetisch hergestellt. Verwendung z. B. zur Herstellung von Farb- und Kunststoffen (Phenolharze, Bakelite), als Desinfektionsmittel und als photographischer Entwickler, zur Holzkonservierung, Lackherstellung (Novolacke) sowie zur Herstellung von Sprengstoffen (Pikrinsäure).

Reibung, ist die Kraft, die Bewegung eines Körpers relativ zu einem anderen berührten Körper (äußere Reibung) oder die Bewegung von Teilen eines Stoffes gegeneinander (innere Reibung = Viskosität) zu hindern sucht.

Terpene, [grch.] Terpenverbindungen, hydroaromat. Naturstoffe der allgemeinen Form $C_{10}H_{16}$ (T. i. e. S.) bzw. $C_{10}H_{20}$, die in Ether. Ölen vieler Pflanzen, bes. der Koniferen, vorkommen. Terpene tragen im Molekül das Skelett des Isoprens und haben charakterist. Geruch, z. B. a, b, Pinen, Kampfer.

Buche, Rotbuche, *Fagus silvatica*, europ. Waldbaum aus der Familie der Buchengewächse mit vorwiegend atlant. Verbreitung; geschlossene Bestände hauptsächlich in Westeuropa, in Südeuropa nur in höheren Lagen. Die B. bildet hohe, schlanke Stämme mit silbergrauer, glatter Rinde u. rötl. Holz. Die Blätter sind ganzrandig und in der Jugend zottig bewimpert. Die dreikantigen Nüsse (Bucheckern) sind reich an Öl und sitzen zu zweit in einem Fruchtkbecher.

Fichte, *Picea*, Gattung der Kieferngewächse; Nadelbaum mit vierkantigen, allseits wendigen, spitzen Nadeln. Die Zapfen sind hängend und fallen als Ganzes ab. In Nord- u. Ostasien, Nordamerika u. Europa heimisch. In Europa bes. die gemeine Fichte; sie wird bis zu 50m hoch und hat eine spitz pyramidenförmige Krone. Die rötlich braune Rinde bleibt lange glatt u. löst sich später in kleinen Schuppen auf. Frei stehende Fichten sind fast bis zum Grund beastet, während sie im geschlossenen Bestand häufig nur noch an den Spitzen Äste tragen. Das Holz wird als Bau- und sonstiges Nutzholz verwendet. Zu Schnittholz, wegen des Harzreichtums und der vielen Astlöcher, weniger geeignet. Aus dem Harz werden Terpentin, Kolophonium, Ruß u. Pech gewonnen.

Tanne, *Abies*, Gattung der Nadelhölzer, Bäume mit in 2 Reihen gescheitelten, stumpfen oder an der Spitze ausgerandeten Nadeln. Zapfen aufrecht mit einzelnen von der Achse abfallenden Schuppen. Wichtige Art. u.a.: Weiß-T.: bis 65m hoher Baum mit pyramidenförmigem Wuchs. Nadeln unterwärts mit 2 weißen Linien versehen. Verbreitung in Gebirgen des mittleren und südl. Europas entweder in geschlossenen Beständen oder mit Fichte und Buche gemischt. Das gleichmäßige, weiße, harzfreie Holz ist als Bau- und Werkholz geschätzt, dient auch als Spalt- und Schnittholz. Aus der Rinde wird Terpentin gewonnen.

Literaturverzeichnis:

1. Rettenmaier & Söhne GmbH, Schreiben an die HERWE chem. techn. Erzeugnisse GmbH vom 28.06.1993
2. Römpf, Chemielexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1995,
3. Stockhausen GmbH & Co.KG, Krefeld, Fachinformation: Biologische Reibemittel
4. Umbach Wilfried, Kosmetik, 2. erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
5. Universität Hamburg, Szadkowski,D., Ordinariat für Arbeitsmedizin, Schreiben vom 11.12.1996

Bildnachweis:

Abb. 0.1 Dr. Lothar W. Weber, Universität Ulm

Abb. 1.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 2.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 2.2 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 2.3 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 3.1 Fa. Rettenmeier & Söhne GmbH, Ellwangen

Abb. 3.2 Fa. Rettenmeier & Söhne GmbH, Ellwangen

Abb. 3.3 Fa. Rettenmeier & Söhne GmbH, Ellwangen

Abb. 4.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 5.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 6.1 Fa. Rettenmeier & Söhne

Abb. 7.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Danksagung:

Wir bedanken uns für die wissenschaftliche Mitarbeit von Dr. Lothar W. Weber, Arzt für Arbeitsmedizin, Umweltmedizin, Institut für Arbeits-, Sozial-und Umweltmedizin, Universität Ulm.

Literaturverzeichnis:

1. Rettenmaier & Söhne GmbH, Schreiben an die HERWE chem. techn. Erzeugnisse GmbH vom 28.06.1993
2. Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1995,
3. Stockhausen GmbH & Co.KG, Krefeld, Fachinformation: Biologische Reibemittel
4. Umbach Wilfried, Kosmetik, 2. erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
5. Universität Hamburg, Szadkowski,D., Ordinariat für Arbeitsmedizin, Schreiben vom 11.12.1996

Bildnachweis:

Abb. 0.1 Dr. Lothar W. Weber, Universität Ulm

Abb. 1.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 2.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 2.2 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 2.3 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 3.1 Fa. Rettenmeier & Söhne GmbH, Ellwangen

Abb. 3.2 Fa. Rettenmeier & Söhne GmbH, Ellwangen

Abb. 3.3 Fa. Rettenmeier & Söhne GmbH, Ellwangen

Abb. 4.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 5.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Abb. 6.1 Fa. Rettenmeier & Söhne

Abb. 7.1 Dr. Lothar W. Weber Universität Ulm

Danksagung:

Wir bedanken uns für die wissenschaftliche Mitarbeit von Dr. Lothar W. Weber, Arzt für Arbeitsmedizin, Umweltmedizin, Institut für Arbeits-, Sozial-und Umweltmedizin
Universität Ulm.