

Die Belastung von Innenraumlufth und Hausstaub durch Isothiazolone aus Wandfarben

Verfasser: ¹Markus Binder, ²Herbert Obenland, ²Wigbert Maraun; 2001

¹IfAU Institut für Angewandte Umweltforschung e.V., Oberursel

²ARGUK-Umweltlabor GmbH, Oberursel

Korrespondenzautor: Herbert Obenland, Krebsmühle 1, 61440 Oberursel, 06171 / 71817

Erschienen in: Umwelt, Gebäude & Gesundheit, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF), Springe-Eldagsen 2001, Seite 225-230

Zusammenfassung

Isothiazolone werden häufig in Dispersionsfarben als Konservierungsstoff eingesetzt. Aufgrund ihres allergenen Potenzials ist diese Anwendung jedoch nicht unproblematisch, da sie bei Innenraum-Anwendungen auch noch nach dem Trocknungsprozess in die Raumlufth freigesetzt werden. Sensibilisierte Menschen können mit Allergien und Hautekzemen reagieren.

In zwei Räumen haben wir nach Renovierungsarbeiten über einen längeren Zeitraum Isothiazolon-Konzentrationen in der Raumlufth und im Hausstaub gemessen. In Raum 1 fiel der Isothiazolon-Gehalt von 1640 ng/m³ am ersten Tag auf etwa ein Drittel nach 4 Tagen. Nach 27 Tagen konnten noch 286 ng/m³ festgestellt werden. In Raum 2 zeichnete sich ein langsamerer Abfall von anfänglichen 1900 ng/m³ auf 1030 ng/m³ nach 9 Tagen ab. Das Umweltbundesamt hat 1998 einen vorläufigen Richtwert I von 50 ng/m³ vorgeschlagen, unterhalb dessen keine gesundheitliche Beeinträchtigung bei lebenslänglicher Exposition zu erwarten ist. Dieser Wert wird in beiden Räumen nach 9 Tagen, in einem Raum auch noch nach vier Wochen überschritten.

Die Meßwerte für Isothiazolone im Hausstaub haben beim jetzigen Stand der Untersuchung orientierenden Charakter. Mit gefundenen Konzentrationen zwischen 6 und 7 mg/kg zeichnet sich ab, dass auch hier erhöhte Konzentrationen über einen längeren Zeitraum zu erwarten sind.

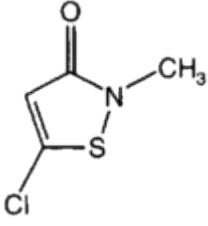
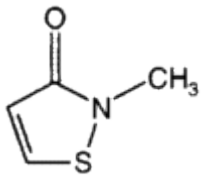
Einleitung

Dispersionsfarben auf wässriger Basis unterliegen dem mikrobiologischen Abbau und verderben, wenn ihnen keine Konservierungsstoffe zugesetzt werden. Um eine langfristige Haltbarkeit zu gewährleisten, werden deshalb etwa 80% aller heutiger wasserlöslichen Farben für Innen- und Außenanstriche mit isothiazolonhaltigen Bioziden wie z.B. Kathon[®] CG versetzt. Eine solche Anwendung ist jedoch nachteilig für sensibilisierte Menschen, da der Kontakt mit Isothiazolonen Allergien auslösen kann. Diese Tatsache ist schon länger bekannt, scheint aber in der umweltmedizinischen Praxis noch nicht in ausreichendem Maße berücksichtigt zu werden. Dieser Artikel stellt deshalb neben einem kurzen Überblick über physiko-chemische und toxikologische Eigenschaften der Isothiazolone zwei Meßreihen zur Innenraumbelastung nach Renovierungsarbeiten vor.

Isothiazolone sind bernsteinfarbene Flüssigkeiten, deren Schmelz- bzw. Siedepunkt bei dem des Wassers liegt. In Handelsformulierungen sind sie mit Magnesiumsalzen stabilisiert. Sie sind löslich in Wasser, Methanol, Ethanol und niederen organischen Säuren. Als Biozid kommen sie meistens in einem Gemisch aus einer chlorierten und einer nicht chlorierten Verbindung im Verhältnis 3:1 der Komponenten 5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MCI) und 2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MI) zur Anwendung. Weitere Stoffmerkmale sind in Tabelle 1 angeführt. Aufgrund ihrer starken bakteriziden und fungiziden Wirkung können Isothiazolone in sehr geringen Konzentrationen

eingesetzt werden und sind in einer breiten Palette von Produkten zu finden, darunter Kosmetika, Dispersionsfarben, Befeuchterwasser von Klimaanlage, wässrige Sanierlösungen und Flüssig- und Tubenwaschmittel (Stolz 2000).

Tabelle 1. Daten zu Isothiazolonen (Stolz 2000)

	MCI	MI
	5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on	2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on
Synonyme	5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolon 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on 5-Chlor-2-methyl-3-isothiazolin-3(2H)-on	2-Methyl-3-isothiazolon 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on 2-Methyl-4-isothiazolin-3(2H)-on
CAS-Nummer	26172-55-4	2682-20-4
Strukturformel		
Molekulargewicht	149,59	115,15
Handelsnamen	Acticide [®] , Actacid [®] SPX, Algucid [®] CH 50, Amerstat [®] 250, Euxyl [®] K 100, Fennosan [®] IT 21, GR 856 Izolin [®] , Grotan [®] K	Kathon [®] CG, LX, WT spezial, 886 MW, Mergal [®] K 7, Metatin [®] GT, Mitco [®] CC 31 L, CC 32 L, Mx [®] 323, Parmetol [®] A 23, DF 12, DF 18, DF 35, K 49, K 50, Piror [®] P 109

Toxikologie

Zur akuten Toxizität von Isothiazolonen wurden unter anderem Untersuchungen mit Kathon[®] WT durchgeführt. Lethale Konzentrationen lagen bei 300 mg/kg (LD₅₀, Ratte, oral), 900 mg/kg (LD₅₀, Kaninchen, dermal) bzw. 9,73 g/m³ (LC₅₀, Ratte, inhalativ) (Roßkamp 1990). Die Gefahrstoffverordnung stuft deshalb MCI/MI ein als giftig beim Verschlucken und bei Berührung mit der Haut (R24 und 25), als sehr giftig bei der Aufnahme über die Atemwege (R26) und als stark haut- und schleimhautreizend. Diese Kategorien spielen besonders bei der Bewertung von Unfällen eine Rolle.

Zur Beurteilung der chronischen Toxizität existieren nur unzureichende Daten. Die meisten Studien am Tier untersuchen dermale und orale Aufnahmepfade, wahrscheinlich aufgrund der Verwendung von Isothiazolonen in Kosmetika bzw. Materialien der Lebensmittelverpackung. Beim Verstreichen von Dispersionsfarben ist jedoch vor allem mit einer Belastung der Luft zu rechnen, da Isothiazolone beim Trocknen der Farbe in die Raumluft gelangen. Eine 90-tägige Inhalations-Studie von Ratten ist bisher die einzige Untersuchung zu diesem Thema. In dieser Studie wurden toxische Wirkungen auf den Atemtrakt noch bei 230 µg/m³ aktiver Inhaltsstoff beobachtet, erst bei 27 µg/m³ zeigte sich keine Wirkung.

Untersuchungen zu mutagenen, kanzerogenen bzw. reproduktionstoxischen Wirkungen verliefen bisher negativ. Ob ein Risiko zur Fruchtschädigung vorliegt, wird in der MAK- und BAT-Werte-Liste jedoch noch nicht abschließend beurteilt (Kategorie D).

Für den Menschen ist das allergene Potenzial der Isothiazolone von vorrangiger Bedeutung. Dabei weist MCI das größte allergisierende Potenzial auf (Gruvberger 1997). Bei direktem Kontakt mit der Haut lösten in klinischen Untersuchungen Konzentrationen von 100-300 ppm MCI/MI bei den meisten Probanden Hautreizungen aus, und



selbst Gehalte unter 20 ppm können noch hautsensibilisierend wirken. Bei Personen mit bereits bestehender Allergie sinkt diese Grenze auf 6,5 ppm (Roßkamp 1998). Für Kosmetika gilt daher EG-weit eine zulässige Höchstkonzentration von 0,0015% (15 ppm), seit 1997 besteht Deklarationspflicht.

Über allergische Reaktionen durch luftgetragenen Kontakt wurde vermehrt in jüngeren Veröffentlichungen berichtet. Niederer *et al.* (1999) berichten von einer Patientin, die juckende Ausschläge an den luftexponierten Körperpartien kurz nach der Renovierung ihrer Wohnung erlitt. Die höchsten MCI/MI-Konzentrationen wurden in der verwendeten Wanddispersionsfarbe gefunden (28,4 mg/kg). Im Laborexperiment gab diese Farbe bis zu 16 µg/m²/h MCI ab, nach 4 Wochen betrug die Luftkonzentration in diesem Experiment noch ca. 5 µg/m³. Hausen (1999) beschreibt ausführlich sechs Fälle einer durch Kathon[®] CG ausgelösten aerogenen Kontaktdermitis, und Roskamp (1998) berichtet von einer Kellnerin, die ihre Arbeit nach Renovierungsarbeiten am Arbeitsplatz nicht fortsetzen konnte, da sich akute Kontaktekzeme im Gesicht, am Dekolleté und an der Armen ausbildeten. Erst nach 6 Monaten konnte sie sich wieder längere Zeit beschwerdefrei in den Räumlichkeiten aufhalten.

Zur vorläufigen Bewertung von MCI/MI-Konzentrationen in der Raumluft liegen zur Zeit nur zwei Richtwerte vor, die von der Innenraumlufthygienekommission des Umweltbundesamtes in Zusammenarbeit mit dem Ausschuß für Umwelthygiene der Arbeitsgemeinschaft der leitenden Medizinalbeamtinnen und -beamten der Länder (AGLMB) erarbeitet wurden (Roßkamp 1998). Diese wurden nach einem Basisschema vom MAK-Wert von 50 µg/m³ für die Raumluft-Gesamtkonzentration abgeleitet. Der so ermittelte vorläufige Richtwert II (RW II) beträgt 500 ng/m³. Oberhalb dieses Wertes läßt sich "eine gesundheitliche Gefährdung bei längerandauernder Exposition nicht ausschließen". Der vorläufige Richtwert I (RW I) liegt bei 50 ng/m³. Unterhalb diese Wertes "ist auch bei lebenslänglicher Exposition keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten".

Emissionsmessungen

Bisher existieren nur wenige Meßreihen, die das Abklingverhalten von MCI/MI in der Raumluft nach einer Wohnungsrenovierung belegen (Roßkamp 1998). Der Hausstaub bildet einen zusätzlichen Expositionspfad, da sich seine Matrix dazu eignet, flüchtige organische Verbindungen zu adsorbieren und anzureichern. Zu Isothiazolon-Gehalten von Hausstaub sind uns keine veröffentlichten Daten bekannt. Daher haben wir in zwei Räumen, welche mit einer MCI/MI-haltigen Farbe renoviert wurden, über längere Zeit die MCI/MI-Konzentrationen in der Raumluft und im Hausstaub bestimmt.

Methoden

Die Probenahme der Raumluft erfolgte unter Anwendung der Wet-Scrubber-Technik. Dabei wird der Proben-Luftstrom (4 L/min) zusammen mit 1%iger Ameisensäure als Absorbens durch eine Auswasch-Spirale geleitet. Hinter der Auswasch-Spirale werden Säure und Luftstrom wieder getrennt. Der Absorber wird im Kreis geführt und hat ein Volumen von 1 - 3 ml, das Sammelvolumen der Probenluft liegt zwischen 150 und 300 L. Die Analyse der Absorberlösung auf MCI/MI erfolgte mittels HPLC/UV-Detektion. Als externer Standard diente ein Kathon-Produkt. Die Nachweisgrenze für MCI/MI liegt bei 10 ng/m³ (300 L Sammelvolumen).

Die Hausstaub-Probenahme erfolgte mittels Staubsauger, wobei etwa 7 Tage alter Hausstaub in einen frischen Beutel aufgenommen wurde. Von der 2 mm-Fraktion wurde etwa 1 g mit 5 ml 1%iger Ameisensäure im Ultraschallbad extrahiert. Zur Reinigung wurde das Extrakt zentrifugiert und über 0,45 µm filtriert. Die Analyse erfolgte mittels HPLC analog zur Raumluft. Die Nachweisgrenze für MCI/MI liegt bei 0,05 mg/kg.

Die verwendeten Farben wurden ebenfalls auf MCI/MI untersucht. Dazu wurde ein Teil der Farbe mit Methanol und Ameisensäure extrahiert, der Extrakt wurde zentrifugiert und filtriert. Die Analyse erfolgte mittels HPLC analog zur Raumluft. Die Nachweisgrenze für MCI/MI liegt bei 0,02 mg/kg.

Renovierung der Testräume

In Tabelle 2 sind Eigenschaften der beiden Testräume sowie der darin verwendeten Farben zusammengefasst. Während in Raum 1 nur die Decke mehrfach gestrichen wurde, wurden in Raum 2 die Wände und Decke einfach gestrichen. Dadurch wurden trotz unterschiedlicher Anstrichflächen in beiden Räumen ähnliche Farbmengen

ausgebracht. Nach der Renovierung wurde in beiden Räumen die Raumluftkonzentration zunächst im Abstand von wenigen Tagen, dann im wöchentlichen Rhythmus gemessen. Etwa 12 Stunden vor Messbeginn wurden alle Türen und Fenster geschlossen, ansonsten zum Lüften teilweise geöffnet. Die Staubprobenahme erfolgte unmittelbar nach der Luftprobenahme. Der Verlauf der Raumluft- bzw. Staubkonzentration ist in den Diagrammen 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 2. Eigenschaften der Testräume und Farben. Bei den darin verwendeten Farben handelt es sich um das gleiche Produkt.

	Raum 1	Raum 2
Renovierung	13.06.2001	03.07.2001
Anstrichfläche [m ²]	22 (Decke)	58 (Decke und Wände)
Raumvolumen [m ³]	61	47
Verwendete Farbmenge [L]	10-12	8
	Farbe 1	Farbe 2
MI [mg/kg]	8,1	8,2
MCI [mg/kg]	18,4	10,1
Summe [mg/kg]	26,5	18,3
Emissionspotenzial [mg/m ²]	5,7 - 6,9	2,5

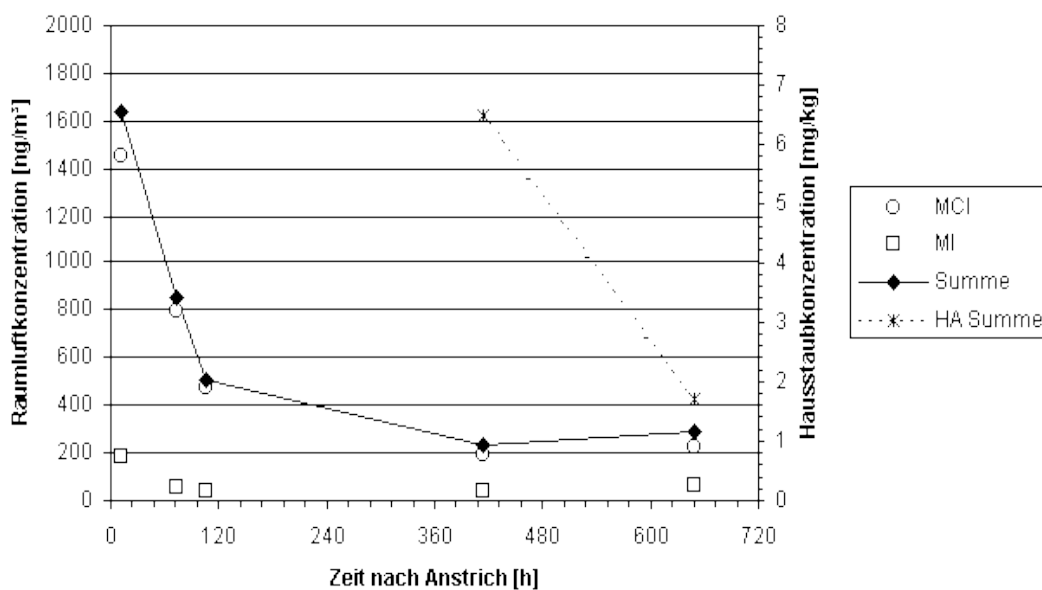


Diagramm 1. Zeitlicher Verlauf der MCI/MI-Konzentrationen in der Raumluft und im Hausstaub in Raum 1.

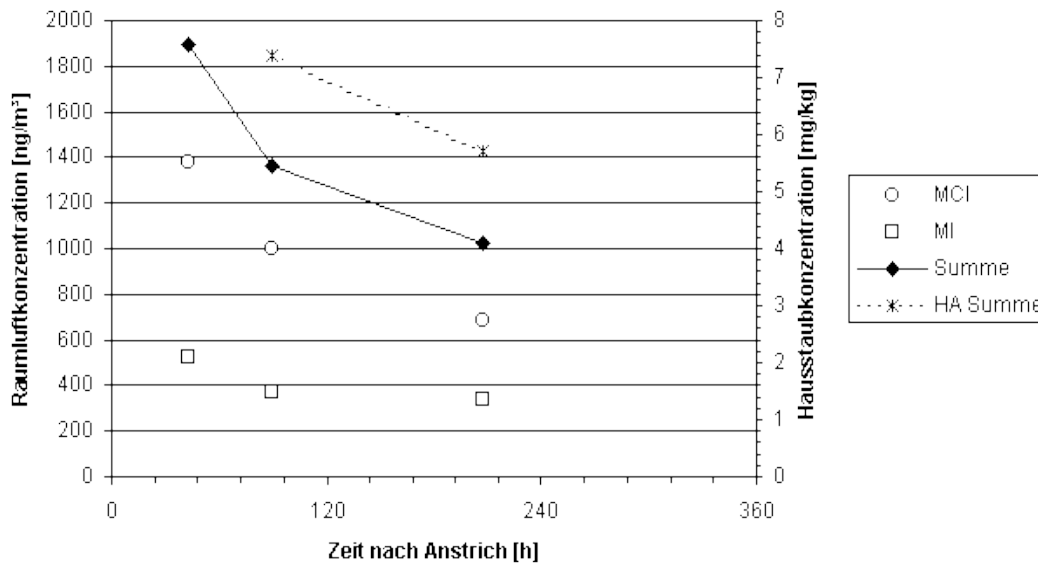


Diagramm 2. Zeitlicher Verlauf der MCI/MI-Konzentrationen in der Raumluft und im Hausstaub in Raum 2. Die Konzentrationen im Hausstaub sind mit dem Blindwert korrigiert.

Diskussion

In beiden Räumen nimmt die MCI/MI-Konzentration in erster Annäherung exponentiell ab. In Raum 1 fiel der MCI/MI-Gehalt von 1640 ng/m^3 7 h nach Anstrich auf etwa ein Drittel nach 4 Tagen. Nach 27 Tagen ist noch eine Konzentration von 286 ng/m^3 festzustellen. In Raum 2 sind die Messungen zur Zeit noch nicht so weit fortgeschritten, es zeichnet sich aber ein langsamerer Abfall ab. Nach anfänglichen 1900 ng/m^3 wurde in der Raumluft nach 9 Tagen immer noch 1030 ng/m^3 MCI/MI gefunden. Die Meßwerte liegen damit in vergleichbarer Größenordnung der Ergebnisse einer anderen Studie. Niederer *et al.* (1999) fanden 4 Wochen nach der Renovierung eines Raumes (Annahme total gestrichene Fläche = 150 bis 280 m^2) noch ca. 5000 ng/m^3 und berechneten die Isothiazolonabgabe 1-2 Tage nach dem Anstrich auf $2,0\text{-}4,0 \text{ mg/h}$, nach ca. 1 Woche auf $1,0\text{-}2,0 \text{ mg/h}$, und nach 4 Wochen auf $0,1\text{-}0,2 \text{ mg/h}$. Roßkamp (1990) untersuchte die Raumluft in Räumen mit biozidhaltigen Klimaanlage und fand mit bis zu 3000 ng/m^3 ähnlich hohe MCI/MI-Gehalte.

Unsere Ergebnisse dokumentieren, daß der RW I des Umweltbundesamtes von 50 ng/m^3 trotz nutzungsüblichen Lüftens auch 4 Wochen nach der Renovierung noch nicht erreicht ist. Mit einer Abgabe von Isothiazolonen in die Raumluft kann noch bis zu einem halben Jahr nach der Renovierung gerechnet werden (Hausen 1999). Für nicht-sensibilisierte Raumnutzer stellen Konzentrationen von $1000 - 5000 \text{ ng/m}^3$ nach Hausen (1999) keine Gesundheitsgefährdung dar. Ein Risiko der Induzierung einer Sensibilisierung bestehe ebenfalls nicht. Die nach einer Renovierung auftretenden Konzentrationen können jedoch bei sensibilisierten Personen (z.B. Kathon® CG-Allergiker) massive Hautekzeme auslösen. In einem von Hausen (1999) geschilderten Fall erlitt eine 50jährige Zahnarzthelferin bereits bei 500 ng/m^3 MCI/MI starke Hautveränderungen. Diese Konzentration entspricht dem RW II des Umweltbundesamtes.

Die Meßwerte für MCI/MI im Hausstaub haben bei jetzigem Stand der Untersuchung orientierenden Charakter. Die höchsten gefundenen Konzentrationen bewegen sich in beiden Räumen zwischen 6 und 7 mg/kg . Es zeichnet sich jedoch ab, dass auch hier erhöhte Isothiazolon-Konzentrationen über einen längeren Zeitraum zu erwarten sind. Eine Bewertung dieses Expositionspfades und die mögliche Anzeigefunktion des MCI/MI-Gehaltes im Hausstaub für eine Raumluftbelastung ist in Arbeit.

In der Zeitschrift "Fäng och Lack Scandinavia" forderte Hansen bereits 1989 eine Reduzierung der Isothiazolon-Konzentrationen in Dispersionsfarben auf $6\text{-}10 \text{ mg/kg}$, also noch unterhalb der für Kosmetika zugelassenen Grenze von 15 mg/kg (Roßkamp 1998). Die von uns verwendete Farbe wies dagegen 18 bzw. 27 mg/kg MCI/MI auf. Aufgrund



des sensibilisierenden Potenzials ist zum Schutz des Verbrauchers eine Reduktion der Isothiazolon-Konzentration zu fordern.

Vom Hersteller wird die von uns verwendete Farbe als "Emissions- und Lösemittelfrei" beworben, und ihre "raumlufthygienische Unbedenklichkeit" wird durch das Gutachten der Abteilung Hygiene und Arbeitsmedizin einer deutschen Technischen Hochschule bestätigt. Unsere Analysen belegen jedoch eindeutig, dass von Emissionsfreiheit, und "raumlufthygienischer Unbedenklichkeit" zumindest für sensibilisierte Personen, keine Rede sein kann. Eine solche Deklaration kann aufgrund der dargestellten Ergebnisse als irreführend für den Käufer angesehen werden. Die Identität und der prozentuale Anteil von Konservierungsstoffen in Dispersionsfarben sollte daher bei deren Einsatz auf den Gebinden ausgewiesen werden.

Literatur

Gruvberger B (1997) Methylisothiazolinones. Acta Dermato-Venereologica 200:1-42

Hausen BM (1999) Aerogene Kontaktdermitis durch (Chlor)Methylisothiazolinon (Kathon® CG) in Wandfarben. Aktuelle Dermatologie 25:9-14

Niederer M, Bohn S, Bircher A (1999) Emission von Isothiazolinonen aus wässrigen Anstrichstoffen als Ursache für gesundheitliche Probleme nach Wohnungssanierungen. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 90:325-332

Roßkamp E (1990) Raumluftechnische Anlagen - ein gesundheitliches Problem. Bundesgesundheitsblatt 3:117-121

Roßkamp E (1998) Konservierung von Dispersionsfarben - Gesundheitsaspekte von Konservierungsmitteln - Allergien und Isothiazolinon. UBA, Institut für Wasser,- Boden- und Lufthygiene, Berlin. Umweltmedizinischer Informationsdienst 1/98:1-9

Stolz (2000) Die Psychiatrisierung umweltkranker Menschen ist ein ärztlicher Kunstfehler - am Beispiel von Chlormethylisothiazolon in Kosmetika, Haushaltsprodukten und Baumaterialien. umwelt.medizin.gesellschaft 13(2):141-144