

FALLBEISPIELE ZU SCHADSTOFFEN IN INNENRÄUMEN

Isothiazolinone in Wandfarben

12/2002



- Langanhaltende Raumluftbelastung mit Isothiazolinonen aus Wandfarben
- Stark reizende und allergene Wirkung der Isothiazolinone
- Auch „blauer Engel“ - Farben betroffen

Einleitung

Es ist eine altbekannte Tatsache: wenn Wasser und organische Substanzen zusammenkommen, dann gibt es früher oder später mikrobiellen Befall. Lebensmittel verfaulen, nasse Textilien bekommen Stockflecken, feuchte Wände schimmeln. Seit Jahrtausenden ist bekannt, dass der Entzug von Wasser ein sehr wirksames Konservierungsverfahren ist. Das Trockenlegen von durchfeuchteten Wänden ist daher die beste Methode, gegen Schimmelpilzwachstum in Wohnungen vorzugehen. Die Schimmelbekämpfung mit Bioziden ist dagegen eine schlechte Alternative. Denn Biozide haben die Aufgabe, lebendige Zellen abzutöten oder soweit zu schädigen, dass der Zielorganismus abstirbt. Leider wirken viele Biozide nicht besonders selektiv; sie töten nicht nur Mikroorganismen ab, sondern sind auch für den Menschen ein gesundheitliches Risiko.

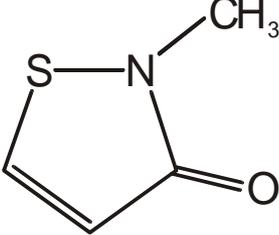
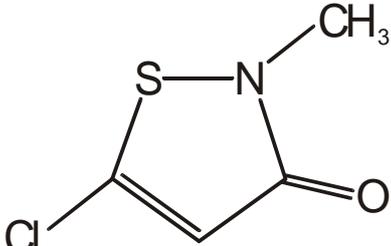
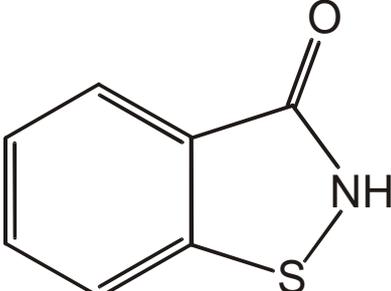
Farben, Lacke und Klebstoffe enthalten jede Menge organische Substanzen, die sich als Nährstoffe für Mikroorganismen hervorragend eignen: Weichmacher, Öle, organische Säuren, Restmonomere und vieles mehr. Solange sie allerdings organische Lösemittel wie Testbenzin, Aromaten- oder Terpengemische als Lösemittel enthalten, können Mikroorganismen mit diesen Nährstoffen nichts anfangen. Das ändert sich aber, sobald Wasser ins Spiel kommt: wasserhaltige Wandfarben z.B. benötigen Biozide, sogenannte Topfkonservierer, um nicht schon während der Lagerung im Eimer zu verfaulen.

Organische Lösemittel in Farben, Lacken und Klebstoffen werfen andererseits ebenfalls eine Reihe von ökologischen, sicherheitstechnischen und gesundheitlichen Problemen auf: Rohstoffbasis ist meist Erdöl, die Herstellung organischer Lösemittel ist alles andere als umweltfreundlich, sie sind sehr leicht brennbar und größtenteils für den Menschen giftig. In den siebziger Jahren entwickelte die chemische Industrie daher verstärkt Produkte, in denen organische Lösemittel ganz oder teilweise durch Wasser ersetzt wurden. Beschleunigt wurde und wird diese Entwicklung durch den blauen Umweltengel, der von einer Jury unter Beteiligung des Umweltbundesamtes an solche Produkte vergeben wird, deren Gehalt an organischen Lösemitteln unterhalb einer bestimmten Grenze liegt.

Mittlerweile haben wasserlösliche Produkte in manchen Bereichen die früher üblichen lösemittelhaltigen Fabrikate fast verdrängt. Zum Verkleben von Teppichböden, Linoleum oder PVC werden heute meist wässrige Dispersionskleber verwendet, bei den Anstrichmitteln sind trotz anwendungstechnischer Probleme Wasserlacke auf dem Vormarsch. Die Rezepturen unterscheiden sich allerdings grundlegend von denen konventioneller Produkte. Es wird nämlich nicht nur etwas weggelassen – der Großteil der organischen Lösemittel – es werden auch neue Rezepturbestandteile hinzugefügt, über deren Giftigkeit bislang größtenteils nur wenig bekannt ist. Die als Topfkonservierer eingesetzten Isothiazolinone sind dafür ein Beispiel.

Stoffinformationen

In Deutschland wurden 1997 rund 560 000 Tonnen Dispersionsfarben hergestellt. Sie sind wegen ihres Wassergehalts empfindlich gegen mikrobiellen Befall und werden daher für Transport und Lagerung durch Zugabe von Bioziden konserviert. Die meisten Konservierungsmittel enthalten eine Mischung im Verhältnis 1 : 3 aus 2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MI) und 5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MCI). In geringerem Umfang werden auch andere Isothiazolinone wie 1,2-Benzisothiazol-3(3H)-on (BIT) eingesetzt.

	<p>2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MI)</p> <p>Handelsnamen: Kathon CG, LX, WT spezial, 886 MW, Mergal K7, Metatin GT, Mitco CC31L, CC32 L, Mx323, Parmetol A23, DF12, DF18, DF35, K49, K50, Piror P109</p>
	<p>5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MCI)</p> <p>Handelsnamen: Acticide, Actacid SPX, Algucid CH50, Amerstat 250, Euxyl K100, Fennosan IT21, GR856 Izolin, Grotan K</p>
	<p>1,2-Benzisothiazol-3(3H)-on (BIT)</p>

Außer zur Topfkonservierung von Farben, Lacken und Klebstoffen werden Isothiazolinone auch zur Konservierung von Kühlschmierstoffen, Wachsen, Leder, Textilien, Holzschutzmitteln, bei der Papierherstellung, in Kühlwasserkreisläufen, in Befeuchterwasser von Klimaanlage und in Kosmetika eingesetzt.

Konservierungsmittel, die zur Topfkonservierung z.B. von Dispersionsfarben eingesetzt werden, enthalten im Wesentlichen eine Mischung im Verhältnis 3:1 aus 5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MCI) und 2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on (MI).

Isothiazolinone sind sehr stark wirksame Bakterizide und Fungizide und können daher in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden. Die Einsatzkonzentrationen liegen zwischen 5 mg/kg (Papierherstellung) und bis zu 100 mg/kg und darüber (Dispersionswandfarben).

Toxikologie

Isothiazolinone wirken zelltoxisch und in in-vitro-Mutagenitätstests direkt mutagen. Laut Gefahrstoffverordnung ist das Gemisch giftig beim Verschlucken und bei Berührung mit der Haut, und sehr giftig bei Aufnahme über die Atemwege.

Untersuchungen am Menschen belegen die stark reizende, sensibilisierende und allergisierende Wirkung der Isothiazolinone. Ab Konzentrationen von 100-300 mg/kg ist mit einer hautreizenden Wirkung der Isothiazolinone zu rechnen. MCI/MI gehören nach den Bewertungen des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz zu den bedeutendsten Kontaktallergenen. Noch Konzentrationen unter 20 mg/kg können hautsensibilisierend wirken, bei Personen mit bereits bestehender Allergie wurden noch Reaktionen durch Kontakt mit 6,5 mg/kg - haltigen Lösungen hervorgerufen.

Nach jüngsten Berichten können akute Hautekzeme auch durch einen Kontakt über die Luft während eines Aufenthalts in einem frisch gestrichenen Raum ausgelöst werden. Die dabei auftretenden Symptome waren teilweise so schwer, dass eine stationäre Aufnahme in ein Krankenhaus notwendig wurde. Die Symptome an der Haut (Schwellung, Juckreiz, Ekzem) hielten zum Teil lange Zeit an, wenn die Betroffenen nicht den Aufenthalt in den belasteten Räumen mieden.

Neben den Reaktionen der Haut wurden von Betroffenen weitere Symptome wie Augenreizungen, Reizungen der Nasenschleimhaut, Kurzatmigkeit und Husten berichtet.

In einer Untersuchung des Informationsverbundes Dermatologischer Kliniken (IVDK) werden die Isothiazolinone bei nichtberuflich gegen Farben und Lacke exponierten Männern als häufigste Sensibilisierungsursache genannt.

Laut dem Schweizerischen Bundesamt für Gesundheit sind in der Schweiz ca. 5% der getesteten Patienten auf Isothiazolinone sensibilisiert.

Richtwerte, Grenzwerte, Kennzeichnungspflicht

In Dispersionswandfarben, die das Umweltzeichen („blauer Engel“) tragen, dürfen bis zu 200 mg/kg eines 1:1-Gemisches aus MI und BIT oder max. 50 mg/kg eines 1:3-Gemisches aus MI und MCI enthalten sein.

Die zulässige Höchstkonzentration für Kosmetika wurde EU-weit auf 15 mg/kg festgelegt, seit 1997 besteht eine Deklarationspflicht.

In der EU müssen in Zukunft Produkte mit MCI/MI-Mischungen ab 15 mg/kg bis 60 mg/kg mit dem Gefahrensymbol Xi (Stoffe mit Reizwirkung auf Haut, Augen und Atmungsorgane) und dem R-Satz R43 (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich) gekennzeichnet werden. Bei höher dosierten Produkten müssen entsprechend weitere R-Sätze hinzugefügt werden.

Der MAK-Wert für ein Gemisch von MI und MCI im Verhältnis 1:3 liegt bei 200 µg/m³ (Stand 2001). Noch 1998 lag der MAK-Wert bei 50 µg/m³, er wurde zwischenzeitlich um den Faktor 4 angehoben.

In der Ausgabe 1/1998 des Umweltmedizinischen Informationsdienstes des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Umweltbundesamtes wurden, ausgehend von dem Basisschema zur Ableitung von Innenraumrichtwerten¹, Innenraumrichtwerte für ein MI/MCI-Gemisch abgeleitet. Der für die Allgemeinbevölkerung als unbedenklich angesehene Richtwert I (RW I) liegt demnach bei 0,05 µg/m³, der Richtwert II (RW II), bei dessen Erreichen bzw. Überschreiten unverzüglicher Handlungsbedarf besteht, wurde mit 0,5 µg/m³ festgelegt. Ausdrücklich wird von der Autorin auf die ungenügende Datenlage, die dieser Ableitung zugrunde liegt, hingewiesen²

¹ Ad-hoc-Arbeitsgruppe aus Mitgliedern der Innenraumhygiene-Kommission (IRK) des Umweltbundesamtes und des Ausschusses für Umwelthygiene des AGLMB: Richtwerte für die Innenraumluft: Basisschema. Bundesgesundhbl. 11/96

² Roskamp, E.: Konservierung von Dispersionsfarben. Umweltmedizinischer Informationsdienst 1/1998

Untersuchungsergebnisse und Fallbeispiele

Da die Analytik der Isothiazolinone besondere Probenahme- und Nachweisverfahren erfordert, wurde nach diesen Substanzen bei Raumluftuntersuchungen bislang nur selten gesucht. Es sind daher zur Zeit lediglich Ergebnisse von stichprobenartigen bzw. orientierenden Untersuchungen verfügbar. Bereits diese wenigen Untersuchungsergebnisse weisen aber auf den Umfang und das Ausmaß der Isothiazolinonbelastung in Innenräumen hin:

- In einer Pilot-Studie untersuchte das ARGUK-Umweltlabor in zwei Räumen nach Renovierungsarbeiten über einen längeren Zeitraum Isothiazolinon-Konzentrationen in der Raumluft und im Hausstaub. In beiden Räumen wurde der Richtwert I von 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ noch nach 9 Tagen, in einem Raum auch noch nach vier Wochen überschritten³.
- Die Schweizer Ökoscience Lufthygiene AG führte im Auftrag des schweizerischen Bundesamtes für Gesundheit in den Jahren 1999/2000 in 42 Wohnräumen innerhalb eines Zeitraums von 12 Wochen nach Anstricharbeiten insgesamt 67 Raumluftmessungen auf MCI durch. Die Konzentrationen lagen zwischen 11,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und < 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Werte nahmen in den ersten Tagen um etwa das 10-fache ab und verblieben dann für einige Wochen zwischen den zwei Richtwerten RW II und RW I⁴. In einem Fall konnte noch nach 120 Tagen eine Belastung im Bereich des RW II gefunden werden. In diesem Fall war der verwendete Verputz und die Farbe isothiazolinonhaltig. Diese Belastung erzeugte bei einer Bewohnerin typische allergische Symptome, welche durch einen Hauttest bestätigt werden konnten. Ein Aufenthalt in den gestrichenen Räumen war für diese Frau auch nach 120 Tagen nur kurzfristig und nur unter medikamentöser Behandlung möglich.
- Das Umweltbundesamt hat flächenspezifische Emissionsraten aus 24 Wandfarben mit Hilfe einer Emissionsmazzelle bestimmt. Nach einem Tag wurden für MI und MCI max. 110 bzw. 580 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ermittelt, nach sieben Tagen noch bis zu 18 bzw. 30 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$. Begleitend zu den Messungen in der Emissionsmazzelle wurde auch die Emission von drei Farben nach Verarbeitung in vier Räumen untersucht. Nach einem Tag konnten noch bis zu 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ MI und 85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ MCI nachgewiesen werden, nach 7 Tagen immerhin noch bis zu 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ MCI⁵.
- Im Umweltmedizinischen Informationsdienst des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Umweltbundesamtes wird der Fall einer 33jährigen Kellnerin geschildert, die nach der Rückkehr aus ihrem Urlaub an den Arbeitsplatz mit akutem Kontaktekzem im Gesicht, am Dekolleté und an den Armen sowie einer leichten Bindehautentzündung einen Hautarzt aufsuchte. Nachdem die Symptome abgeklungen waren, kehrte sie an den Arbeitsplatz zurück, um zwei Tage später erneut zu erkranken. Aufgrund einer bereits bestehenden Sensibilisierung verwendete die Kellnerin nur isothiazolinonfreie Kosmetika. Während ihres Urlaubs war jedoch der Restaurantraum mit derart konservierter Wandfarbe renoviert worden. Offensichtlich reichten die Luftkonzentrationen aus, um eine erneute Reaktion an den freien Hautstellen hervorzurufen. Die Symptome klangen ab, nachdem der Patientin ein anderes Gastzimmer als Arbeitsplatz zugewiesen wurde, um jedoch jedes Mal beim Betreten des fraglichen Raumes wieder aufzutreten. Erst nach sechs Monaten war ein Arbeiten für sie im renovierten Raum wieder möglich⁶.

³ ARGUK Umweltlabor GmbH: Die Belastung von Innenraumluft und Hausstaub durch Isothiazolone aus Wandfarben.
<http://www.arguk.de/infos/isothiazolone.htm>

⁴ www.kantonslabor-bs.ch/files/18/LuftKathon_17_00.pdf

⁵ Rosskamp, E., Horn, W., Ullrich, D., Seifert, B.: Biozidemissionen aus Dispersionsfarbstoffen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 61 (2001) Nr. 1/2 Seite 41 - 47

⁶ Rosskamp, E.: Konservierung von Dispersionsfarben. Umweltmedizinischer Informationsdienst 1/1998

Analytik

Bislang wurden Isothiazolinone in der Raumluft meist mit Hilfe der „Wet-Scrubber-Technik“ nachgewiesen. Dabei werden ca. 300 Liter Raumluft durch eine mit Ameisensäure gefüllte Auswasch-Spirale geleitet. Die Analyse erfolgt entweder gaschromatographisch nach Toluol-Extraktion oder direkt mittels HPLC. Die Handhabung der Ameisensäure und der Auswasch-Spirale vor Ort erfordert jedoch eine gewisse Übung und auch der Transport der Waschlösung in das Labor ist manchmal nicht ganz unproblematisch.

Ein neueres, bequemer zu handhabendes und sehr nachweisempfindliches Verfahren, das wir in unserem Labor verwenden, beruht auf der Probenahme mittels Sammelröhrchen, die mit Tenax TA als Adsorbens gefüllt sind. Während der Probenahme werden durch das Sammelröhrchen 10 L Raumluft gesaugt. Im Labor werden die auf dem Tenax gesammelten Schadstoffe durch Aufheizen im Heliumgasstrom desorbiert („Thermodesorption“)⁷. Anschließend werden die Isothiazolinone gaschromatographisch aufgetrennt und mit Hilfe eines Massenspektrometers identifiziert und quantifiziert.

Fazit

Mit den Isothiazolinonen wurden erneut Stoffe in der Raumluft nachgewiesen, die erwiesenermaßen gesundheitsschädlich und sensibilisierend sind, von einer möglichen mutagenen Wirkung ganz zu schweigen. Wieder einmal bestätigt sich, dass viele Hersteller bei der Auswahl der Ingredienzen für Ihre Produkte immer noch nach der Devise vorgehen: erlaubt ist alles, was nicht verboten ist. Dem Verbraucher- und Gesundheitsschutz wird dabei allenfalls eine untergeordnete Bedeutung beigemessen. Anders ist der Einsatz der stark reizenden, sensibilisierenden und allergisierenden Isothiazolinone als Konservierungsmittel ausgerechnet in Wandfarben, die in enormen Mengen großflächig in Innenräumen verarbeitet werden, nicht zu erklären. Wie zuvor bei Holzschutzmittelwirkstoffen, Flammschutzmitteln, Weichmachern, Glykolverbindungen und einer Vielzahl anderer Wohngifte wurden die Isothiazolinone erst Gegenstand der öffentlichen Diskussion, nachdem sie bereits jahrelang eingesetzt wurden und ihre gesundheitsschädigende Wirkung offensichtlich wurde. Und wie andere Wohngifte, deren Schädlichkeit längst erwiesen ist, werden Isothiazolinone nach wie vor eingesetzt – neuerdings sogar mit dem Segen des Umweltbundesamtes, das an der Vergabe des Umweltengels für isothiazolinonhaltige Wandfarben beteiligt ist.

Angesichts dieser Misere sind Verbraucherinnen und Verbraucher einmal mehr darauf angewiesen, durch die sorgfältige Auswahl von Bau- und Renovierungsprodukten zusätzliche Innenraumbelastungen durch Isothiazolinone zu vermeiden. Das Umweltzeichen ist ihnen dabei aus den oben genannten Gründen leider kaum eine Hilfe. Bevorzugt sollten Produkte verwendet werden, deren Hersteller lückenlos die Rezepturbestandteile deklarieren (Volldklaration).

Im Einzelfall kann durch Materialuntersuchungen geklärt werden, ob eine Wandfarbe Isothiazolinone enthält.

Der Verdacht auf eine Belastung mit Isothiazolinonen z.B. aus Altanstrichen kann durch Raumluftmessungen überprüft werden.

Die Sanierung von isothiazolinonhaltigen Wandanstrichen ist aufwändig, da bei anhaltender Raumluftbelastung die Quelle entfernt werden sollte. Überstreichen mit schadstofffreier Farbe bringt häufig langfristig keinen ausreichenden Minderungseffekt. Als dauerhaft erfolgversprechende Sanierungsmaßnahme wird die vollständige Entfernung des belasteten Anstrichs empfohlen.

⁷ Speziell konditionierte Sammelröhrchen können Sie zusammen mit einer Anleitung zur Probenahme bei ALAB bestellen.