

Raumluftbelastung durch Isothiazolinone in Bauprodukten: Aktuelle Trends

Florian Weese

Einführung

Isothiazolinone werden eingesetzt als Konservierungsstoffe z.B. in Klebern, wassermischbaren Farben (u.a. Dispersions-Wandfarben), Wachsen, Textilien, Holzschutzmitteln, in der Papierherstellung, in Haushaltsprodukten, Kosmetika [1] und Befeuchtern von RLT-Anlagen. Es wird unterschieden zwischen chlorierten und nichtchlorierten Isothiazolinonen. Häufig werden Produkte eingesetzt, die ein Gemisch aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolinon (CMI oder CIT) und 2-Methyl-4-isothiazolinon (MI oder MIT) enthalten.

Bereits 1998 beschrieben Roßkamp et al. [2] die mögliche toxikologische und allergene Wirkung von Isothiazolinonen bei der Aufnahme durch die Atemwege. Bis heute stehen diese im Fokus der Öffentlichkeit. Im August 2018 veröffentlichte der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) erstmals einen NIK-Wert (niedrigste interessierende Konzentration für den Einzelstoff) für 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) mit $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der im Vergleich zum bereits vorhandenen NIK-Wert für 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf einem deutlich niedrigeren Niveau liegt. [3] Lange Zeit wurde der CIT-Anteil in Gemischen als hauptverantwortlich für das sensibilisierende Potenzial angesehen. Der Europäische Wissenschaftliche Ausschuss für Verbrauchersicherheit (EU-SCCS) kam jedoch bereits 2015 aufgrund epidemiologischer Beobachtungen zur Häufigkeit einer Kontaktdermatitis zu dem Schluss, das MIT und CIT als etwa gleich stark wirkend angesehen werden können. [4] Angesichts des unzureichenden Kenntnisstandes hinsichtlich des sensibilisierenden Potenzials der genannten Isothiazolinone in der Innenraumluft verständigte sich der Ausschuss für Innenraumrichtwerte (AIR) 2015 darauf, nur einen vorläufigen Richtwert I Bereich von $0,2 - 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Summe 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on (BIT), CIT, MIT und 2-Octyl-3-isothiazolinon (OIT) festzulegen. [5]


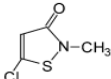
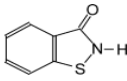
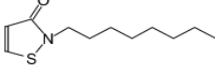
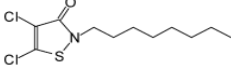
Compound	Chemical structure	CAS No.	MW (g/mol)
2-Methyl-3-isothiazolinone (MI)		2682-20-4	115.1
5-Chloro-2-methyl-3-isothiazolinone (CMI)		26172-55-4	149.6
1,2-Benzisothiazolinone (BIT)		2634-33-5	151.2
2-Octyl-3-isothiazolinone (OI)		26530-20-1	213.3
4,5-Dichloro-2-octyl-3-isothiazolinone (DCOI)		64359-81-5	282.2

Abb. 1: Überblick der verschiedenen Isothiazolinone [6]

Die Bedeutung der Isothiazolinone in Innenwandfarben und Innenraumputzen sei an dieser Stelle hervorgehoben. 2019 wurden die Vergabekriterien für das Umweltzeichen

Blauer Engel in Bezug auf Innenwandfarben, Farbmischsysteme und Innenraumputze aktualisiert. Für das Erlangen des Umweltzeichens Blauer Engel ist damit ab 2021 der Einsatz von Topf- und Filmkonservierern in diesen Produkten nicht mehr zulässig, Isothiazolinone dürfen nur noch in Spuren vorhanden sein (Maximalgehalt BIT ≤ 10 ppm, MIT $< 1,5$ ppm, CIT $< 0,5$ ppm). [7] Eine Möglichkeit, Isothiazolinone in Bauprodukten nachzuweisen, stellen Emissionsprüfkammer-Versuche dar.

Für diesen Beitrag wurden insgesamt 499 anlassbezogene Raumluftmessungen auf die Isothiazolinone MIT, CIT und OIT ausgewertet und die Ergebnisse statistisch interpretiert. Weiterhin wird auf aktuelle Entwicklungen bei der Verwendung von Isothiazolinonen in Farben, aber auch in Wandputzen eingegangen. Zum Thema „Wie verändern sich Emissionen aus Wandfarben bei dem Auftrag auf verschiedenen Untergründen?“ wurden umfangreiche Emissionsprüfkammer-Untersuchungen durchgeführt und interpretiert. Zu beobachten ist, dass aktuell nicht mehr nur Farben und Lacke eine hohe Raumluftbelastung mit Isothiazolinonen verursachen, sondern zunehmend auch Bodenbelagskleber und Wandputze. Anhand eines Fallbeispiels wird auf das Abklingverhalten in der Raumluft eingegangen. Die durch isothiazolinonhaltigen Wandputz belasteten Räume wurden über mehrere Monate hinweg beprobt, wodurch eine Aussage zum differenzierten Emissionsverhalten im Sommer und im Winter getroffen werden kann.

In einem zweiten Fallbeispiel wird auf die Möglichkeit einer Maskierung von Isothiazolinonen, unter der Verwendung eines Schellacks, eingegangen. Hierzu wurden Raumluftmessungen vor Ort und Emissionsprüfkammer-Untersuchungen durchgeführt.

Auswertung von Raumluftproben auf Isothiazolinone

Im Zeitraum von Januar 2017 bis Juli 2019 wurden insgesamt 499 unterschiedliche anlassbezogene Raumluftproben auf die Isothiazolinone MIT, CIT und OIT ausgewertet. Die zu untersuchenden Substanzen wurden von den beladenen Tenaxröhrchen thermisch desorbiert. Die quantitative Analyse erfolgte nach DIN ISO 16000-6:2012-11 mittels Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometer (GC-MS). Die einzelnen Substanzen wurden nach der Methode des Externen Standards über Vergleichsgemische quantifiziert. Die Bestimmungsgrenze ist jeweils mit $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben. Werden die unterschiedlichen Dampfdrücke der Substanzen betrachtet, weist MIT mit $0,062 \text{ mm Hg}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) im Vergleich zu CIT mit $0,018 \text{ mm Hg}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) eine deutlich höhere Flüchtigkeit auf. [8] OIT stellt hierbei die am schwerflüchtigste Substanz dar. Da MIT zusätzlich in einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte eingesetzt wird, ist zu erwarten, dass diesem Isothiazolinon die höchste Bedeutung in Bezug auf eine Raumluftbelastung zugesprochen werden kann. Tabelle 1 gibt einen Überblick zu der Anzahl an positiv getesteten Proben, welche auf Isothiazolinone untersucht wurden.

Tab. 1: Anzahl der positiven Befunde bezogen auf 499 ausgewertete Raumluftproben

Substanz	Anzahl positiver Befunde	Anteil positive Befunde in %
MIT	371	74
CIT	21	4
OIT	8	2

Mit 371 positiven Befunden weisen 74 % der untersuchten Proben eine Raumluftbelastung mit MIT auf. In deutlich weniger Raumluftproben konnten CIT und OIT nachgewiesen werden. Um zu veranschaulichen, in welchem Konzentrationsbereich die Isothiazolinone analysiert werden konnten, wurden die Raumluftkonzentrationen der

positiven Befunde in einem Boxplot-Diagramm (siehe Abb. 2 & Abb. 3) dargestellt. Hierbei befinden sich 50 % der Daten innerhalb der Box. Der Strich innerhalb der Box stellt den Median dar. Auf der Unterseite begrenzt das 25. Perzentil (Q1) und auf der Oberseite das 75. Perzentil (Q3) die Box. Die Länge der Antennen wird durch den jeweils kleinsten bzw. größten Messwert bestimmt.

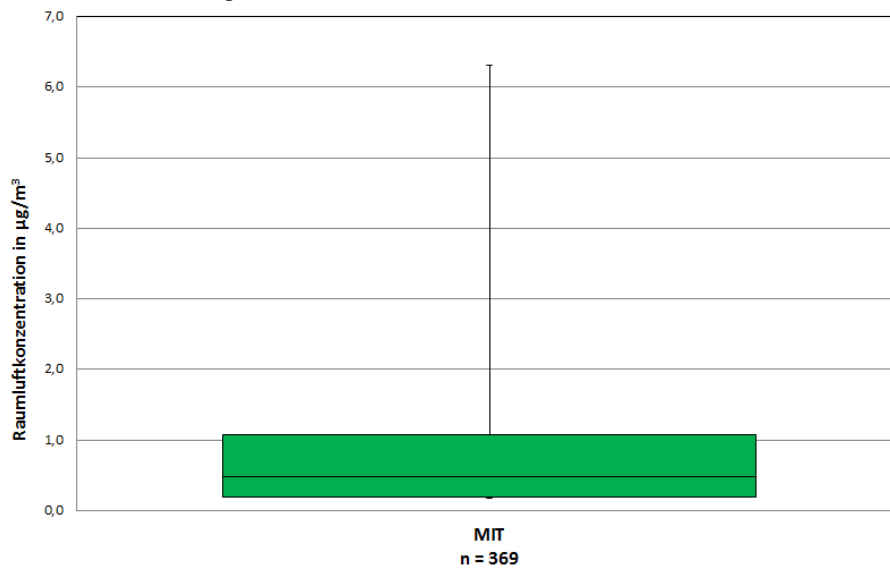


Abb. 2: Boxplot-Diagramm zur Darstellung der ermittelten MIT Raumlufkonzentrationen

Der kleinste ermittelte MIT-Wert liegt bei $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und entspricht somit der analytischen Bestimmungsgrenze. Der Maximalwert wurde mit $6,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt. Zudem liegen 50 % der Daten in dem Bereich von $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der Median konnte mit $0,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ errechnet werden. Die Messwerte $10,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $8,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden als Ausreißer-verdächtige Daten in der Darstellung nicht berücksichtigt.

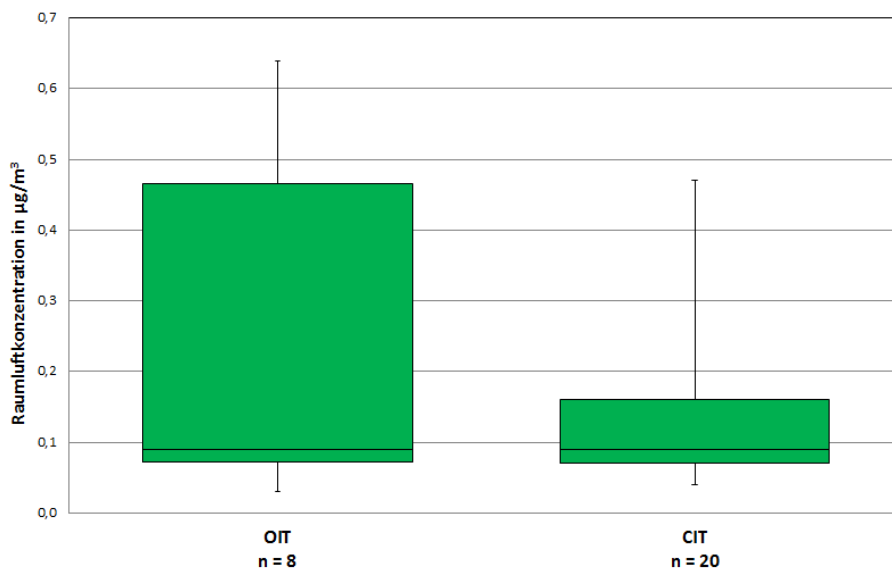


Abb. 3: Boxplot-Diagramm zur Darstellung der ermittelten CIT & OIT Raumlufkonzentrationen

Wie in Abb. 3 dargestellt, wurden für OIT und CIT Minimalwerte von $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und Maximalwerte von $0,64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $0,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt. Das 25. Perzentil liegt jeweils bei $0,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Für OIT ergibt sich das 75. Perzentil mit $0,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$, für CIT mit $0,16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Der berechnete Median lag sowohl für CIT als auch für OIT mit einem Wert von $0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich unter dem für MIT ermittelten Wert von $0,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Auf die verringerte Aussagekraft der ermittelten statistischen Werte bezüglich des OIT aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten sei hingewiesen. Eine analysierte CIT-Konzentration von $1,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde als Ausreißer-verdächtig angesehen und in Abb. 3 nicht berücksichtigt.

Betrachtet man nun die Daten der MIT-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Jahreszeit, wird ersichtlich, dass in wärmeren Monaten deutlich mehr positive Befunde zu verzeichnen sind als in kälteren Monaten. Von den insgesamt 499 Proben wurden in den Monaten Mai bis August 87 Proben, in den Monaten November bis Februar 77 Proben auf das Vorhandensein von MIT analysiert. In 87 % der Proben aus der warmen Jahreszeit konnte MIT nachgewiesen werden. Dem gegenüber stehen 60 % der Proben aus der kalten Jahreszeit. Abbildung 4 zeigt die ermittelten Raumlufkonzentrationen an MIT in Abhängigkeit von der Jahreszeit.

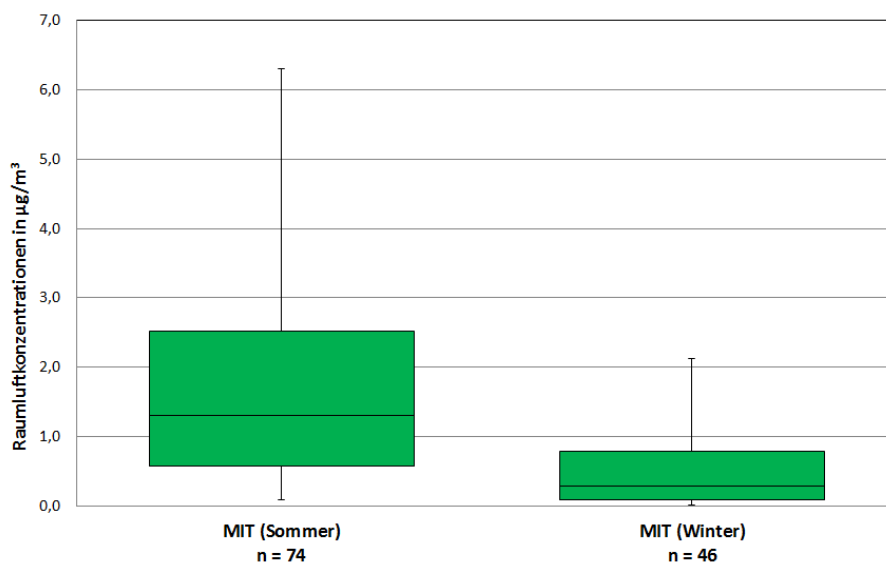


Abb. 4: Boxplot-Diagramm zur Darstellung der ermittelten CIT & OIT Raumlufkonzentrationen

Die im Sommer ermittelten Messwerte $10,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $8,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden als Ausreißer-verdächtige Daten in der Darstellung nicht berücksichtigt. Der berechnete Median lag für die Analysen im Winter mit einem Wert von $0,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich niedriger als der ermittelte Median von $1,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Analysen im Sommer. Weiterhin wurden neun Raumlufmessungen unter Ausgleichs- (ungelüftet) und Nutzungsbedingungen (gelüftet), die in direkter Abfolge durchgeführt wurden, auf die vorhandene Konzentration an MIT ausgewertet. Durchschnittlich konnte durch eine fünf bis zehn minütige Lüftung die Raumlufkonzentration um 10 % reduziert werden.

Fallbeispiel: Raumluf-Langzeitmessungen auf Isothiazolinone in einem Rathaus

Aufgrund der Verwendung eines isothiazolinonhaltigen Wandputzes kam es in einer Vielzahl von Räumen eines Rathauses zu einer Raumlufbelastung. Die Mitarbeiter/innen klagten zunehmend über Kopfschmerzen und Unwohlsein. Raumlufmessungen unter Ausgleichs- und Nutzungsbedingungen konnten Aufschluss über die vorhandene Belastung mit Isothiazolinonen geben. Zur Reduktion der ermittelten Konzentrationen an Isothiazolinonen in der Raumluf wurden in den betroffenen Räumen Raumlufreiniger mit eingebautem Aktivkohlefilter aufgestellt. Exemplarisch sind in Tabelle 2 die Daten für drei belastete Räume aufgeführt. Es wurden sowohl Messungen unter Ausgleichs- und Nutzungsbedingungen, als auch bei laufendem Luftreiniger durchgeführt.

Tab. 2: Ermittelte Raumlufkonzentrationen in Abhängigkeit vom Lüftungszustand

Datum	Lüftungszustand	Raumlufkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
		Raum 1			Raum 2			Raum 3		
		MIT	CIT	OIT	MIT	CIT	OIT	MIT	CIT	OIT
17.02.17	Ausgleichsbeding.	0,95	< BG	0,05	0,27	< BG	< BG	0,80	< BG	< BG
	Nutzungsbed.	0,67	< BG	0,03	0,22	< BG	< BG	0,75	< BG	< BG
02.05.17	laufender Luftreiniger	0,13	< BG	< BG	0,11	< BG	< BG	0,32	< BG	< BG

Durch die Verwendung von qualitativ hochwertigen Luftreinigern konnten die Raumlufkonzentrationen an Isothiazolinonen gesenkt, jedoch nicht vollständig vermieden werden. Zu Beginn der Arbeitszeit wurde der Luftreiniger auf die kleinste Stufe eingeregelt, um die Geräuschbelastung zu minimieren. Über Nacht und am Wochenende lief der Luftreiniger auf höchster Stufe.

Emissionsprüfkammer-Untersuchungen auf Isothiazolinone

In Dispersionswandfarben, die das Umweltzeichen ("Blauer Engel") tragen, durften bis Anfang 2018 bis zu 200 mg/kg eines 1:1-Gemisches aus MIT und BIT oder max. 15 mg/kg eines 3:1-Gemisches aus CIT und MIT enthalten sein. Seit Januar 2019 dürfen Wandfarben und Innenputze, die den "Blauen Engel" neu erhalten, Topf- und Filmkonservierer nur noch in Spuren enthalten. Den Herstellern wurde eine Übergangszeit bis Ende 2020 eingeräumt. Bereits bestehende Auszeichnungen mit dem "Blauen Engel" werden nicht zurückgezogen. Zur Prüfung von insgesamt sechs verschiedenen Wandfarben wurden diese sowohl auf nichtgrundierte Gipskartonplatten, als auch auf Glasplatten aufgetragen und unter identischen Bedingungen in der Emissionskammer beprobt. Die Beladung der Emissionsprüfkammer betrug jeweils $1,0 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bei einem Luftwechsel von 0,5/h. Es ergibt sich eine flächenspezifische Luftdurchflussrate von $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h} \pm 3 \%$. Die Anströmgeschwindigkeit lag im Bereich von 0,1–0,3 m/s. Alle Messungen wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von $50 \% \pm 3 \%$ und einer Temperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. In keiner der untersuchten Wandfarben konnte CIT oder OIT detektiert werden. Die analytische Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt für alle drei untersuchten Isothiazolinone bei $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Ergebnisse der Emissionskammeruntersuchungen auf das Vorhandensein von MIT sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3: Ergebnisse der Emissionskammer-Prüfungen von Wandfarben

Wandfarbe Nr.	Prüfkammer-Luftkonzentration an MIT in $\mu\text{g}/\text{m}^3$							
	Tag 3	Tag 7	Tag 8	Tag 14	Tag 28	Tag 32	Tag 35	Tag 42
Wandfarbe 1 weiß*	0,47	0,25	-	0,70	1,01	-	0,56	0,47
Wandfarbe 1 weiß**	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-	< BG	< BG
Wandfarbe 2 weiß*	0,28	0,77	-	0,34	1,73	-	0,49	0,21
Wandfarbe 2 weiß**	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-	< BG	< BG
Wandfarbe 3 weiß*	0,41	0,11	-	0,03	-	-	-	-
Wandfarbe 3 weiß**	0,03	< BG	-	< BG	-	-	-	-
Wandfarbe 4 rotbraun*	1,30	-	2,29	1,83	-	0,40	-	-
Wandfarbe 4 rotbraun**	< BG	-	< BG	< BG	-	< BG	-	-
Wandfarbe 5 ocker*	0,19	-	0,32	0,24	-	0,04	-	-
Wandfarbe 5 ocker**	< BG	-	< BG	< BG	-	< BG	-	-
Wandfarbe 6 erdbeerrot*	0,08	-	0,08	0,08	-	0,09	-	-
Wandfarbe 6 erdbeerrot**	< BG	-	< BG	< BG	-	< BG	-	-

* Auftrag der Wandfarbe auf Glasplatte

** Auftrag der Wandfarbe auf Gipskartonplatte

Lediglich bei Wandfarbe 3, konnte für die Probenahme am dritten Tag und Prüfung auf Gipskartonplatte eine geringe Konzentration an MIT ermittelt werden. Somit ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der emittierten Konzentration an MIT und dem verwendeten Untergrund ersichtlich.

Die Emissionskammer-Prüfungen der untersuchten Innenwandfarben zeigen, dass eine Konzentration von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an MIT nach 28 Tagen Prüfzeit nicht erreicht werden konnte. Es kann davon ausgegangen werden, dass der vom AgBB angegebene NIK-Wert von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für MIT bei Bauprodukten nur äußerst selten erreicht bzw. überschritten wird.

Fallbeispiel: Schellackmaskierung von Isothiazolinonen

Aufgrund von gesundheitlichen Problemen in ihrer alten Wohnung ließ sich eine Berliner Mieterin nach dem Umzug in eine neue Wohnung in einem Farbenladen zu der Verwendung von Wandputzen und Wandfarben beraten. Bereits während der Beratung wies Sie darauf hin, dass die Produkte frei von Isothiazolinonen seien sollen. Nachdem im Wohnzimmer auf eine und im Schlafzimmer auf drei Wände sowohl ein Wandputz als auch eine Wandfarbe aufgetragen worden war, klagte die Mieterin erneut über gesundheitliche Probleme. Bezüglich des Wandputzes konnte die Verwendung von MIT und CIT festgestellt werden. Ob in der Wandfarbe ebenfalls Isothiazolinone vorhanden waren, konnte nicht abschließend geklärt werden. Das Verhältnis von mit Putz/Wandfarbe behandelter Oberfläche zum Raumvolumen der Raumluft betrug im Wohnzimmer ca. $0,3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und im Schlafzimmer ca. $1,0 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Tab. 4: Raumluftmessungen auf Isothiazolinone in zwei Räumen

Raum	Raumluftkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	MIT	CIT	OIT
Wohnzimmer	0,16	0,17	0,06
Schlafzimmer	0,20	0,24	0,05

Raumluftmessungen in beiden Räumen, die ca. drei Monate nach dem Auftrag des Putzes und der Wandfarbe durchgeführt wurden, lieferten die in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse. In beiden Räumen wurde die untere Grenze des vorläufigen Richtwert I Bereiches von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Summe BIT, CIT, MIT und OIT überschritten.

Als Reaktion auf die ermittelte Raumluftbelastung mit Isothiazolinonen wurde der Mieterin durch den Geschäftsführer des Farbenladens eine Behandlung der Wände mit einem Schellack empfohlen. Dieser ist laut Herstellerangaben zum Absperren von Schadstoffen wie Polychlorierte Biphenyle (PCB), Pentachlorphenol (PCP), Lindan und Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) geeignet. Anwendbar ist der Schellack auf Holz, Holzwerkstoffen, Glasfasertapeten, Putzen und Beton. Da vor allem das MIT eine höhere Flüchtigkeit als die vom Hersteller des Schellacks angegebenen Substanzen aufweist, konnten die Mieterin, der Geschäftsführer des Farbenladens und der Hersteller des Schellackes nach längerer Diskussion nicht eindeutig klären, ob der Schellack für die Maskierung von Isothiazolinonen geeignet ist. Nach der Behandlung der betroffenen Wand im Wohnzimmer mit dem Schellack konnte die Mieterin ihre Wohnung aufgrund zunehmender gesundheitlicher Probleme nicht mehr betreten. Wenige Tage nach dem Aufbringen des Schellackes wurde dieser, einschließlich der Wandfarbe und des Wandputzes, von der darunter liegenden Bausubstanz entfernt. Es konnte nicht geklärt werden in welchem Maße der Schellack die vorhandenen Isothiazolinone abschirmt, bzw. welche Substanzen zusätzlich freigesetzt werden. Um diese Fragen beantworten zu können, wurden Emissionskammeruntersuchungen mit dem eingesetzten Wandputz und dem Schellack durchgeführt. Der Putz wurde hierbei auf eine Glasplatte aufgetragen. Es erfolgte ein doppelter Ansatz in zwei Emissionsprüfkammern.

Nach den Probenahmen am 28. Tag der Untersuchung erfolgte bezüglich der Probe in Emissionsprüfkammer eins die Behandlung mit Schellack anhand der Vorgaben des Herstellers. Als Referenz wurde die Putzprobe in Emissionsprüfkammer zwei nicht mit dem Schellack behandelt. Die flächenspezifische Luftdurchflussrate betrug jeweils $1,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h} \pm 3 \%$. Das Verhältnis von Probenfläche zu Prüfkammervolumen betrug $0,44 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Die Anström-geschwindigkeit lag im Bereich von $0,1\text{--}0,3 \text{ m/s}$. Alle Messungen wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von $50 \% \pm 3 \%$ und einer Temperatur von $23 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Isothiazolinone sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tab. 5: Emissionsprüfkammer 1: Prüfungen eines Wandputzes mit Schellackbehandlung

Tag *	Prüfkammer-Luftkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	MIT	CIT	OIT
3	2,28	6,04	< BG
7	1,54	4,15	< BG
14	1,58	3,20	< BG
28	1,08	1,53	< BG
31	0,02	0,02	< BG
35	0,05	0,05	< BG
42	< BG	< BG	< BG
49	0,02	< BG	< BG
56	0,02	0,02	< BG
60	0,02	0,02	< BG
67	< BG	< BG	< BG

* Tage nach Einbringen der Probe in die Prüfkammer

Nach der Behandlung des Wandputzes mit dem Schellack am Tag 28 sank die Konzentration an MIT und CIT deutlich ab. Auch im weiteren Verlauf der Untersuchung konnte kein erneuter Anstieg der Konzentrationen festgestellt werden. Da in dem Schellack als Lösemittel Ethanol eingesetzt wurde, konnte diese Substanz bis zu 32 Tage nach dem Auftragen des Lackes qualitativ nachgewiesen werden. Als weiterer Inhaltsstoff ist vom Hersteller Lärchenharz angegeben. In Tabelle 6 sind Luftkonzentrationen ausgewählter flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) angegeben, die nach der Behandlung der Probe mit Schellack bei den Emissionsprüfkammer-Untersuchungen ermittelt wurden. Keine der angegebenen Substanzen konnte vor der Behandlung in der Putzprobe bestimmt werden. Die analytische Bestimmungsgrenze ist für alle Substanzen mit 1 µg/m³ angegeben.

Tab. 6: Emissionsprüfkammer 1: Prüfungen auf weitere VOC nach der Behandlung mit Schellack

Tag *	Prüfkammer-Luftkonzentration in µg/m ³				
	α-Pinen	β-Pinen	3-Caren	Limonen	MEK**
3	114	6	1	2	90
7	299	19	3	6	79
14	218	14	3	5	13
21	142	11	2	4	2
28	251	21	3	6	1
32	135	11	2	5	1
39	56	6	1	4	< BG

* Tage nach der Behandlung der Probe mit Schellack

** 2-Butanon (Methylethylketon)

Bei der Probenahme nach drei Tagen schien der Schellack visuell noch nicht ganz getrocknet zu sein, wodurch ein Zusammenhang mit dem Konzentrationsanstieg an Terpenen nach sieben Tagen hergestellt werden kann. Bedenklich hoch erscheinen die ermittelten Konzentrationen an MEK.

Zum Vergleich der Isothiazolinonkonzentrationen sind die Werte der nicht behandelten Prüfkammerprobe in Tabelle 7 aufgeführt.

Tab. 7: Emissionsprüfkammer 2: Prüfungen eines Wandputzes (Referenzprobe)

Tag *	Prüfkammer-Luftkonzentration in µg/m ³		
	MIT	CIT	OIT
3	1,80	4,64	< BG
7	1,38	3,66	< BG
14	1,45	3,12	< BG
28	1,22	1,76	< BG
31	0,67	1,20	< BG
35	0,62	1,09	< BG
42	0,61	0,73	< BG
49	0,55	0,57	< BG
56	0,63	0,32	< BG
60	0,59	0,46	< BG
67	0,55	0,39	< BG

* Tag nach Einbringen der Probe in die Prüfkammer Nr. 2

Das Verhältnis der Konzentrationen an CIT/MIT lag zu Beginn der Prüfung bei 2,6. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen veränderte sich dieses Verhältnis bis zu einem Faktor von 0,7 nach 67 Tagen. Somit konnte für CIT ein schnelleres Abklingverhalten als für MIT festgestellt werden. Abbildung 5 zeigt graphisch den Verlauf des Abklingverhaltens von MIT und CIT.

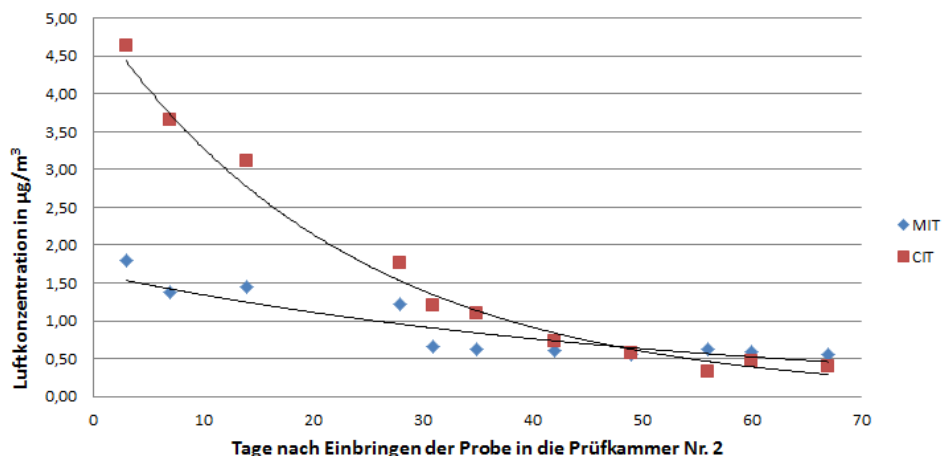


Abb. 5: Emissionsprüfkammer 2: Abklingverhalten von MIT & CIT einer Wandputzprobe

Fazit:

Betrachtet man die Auswertung der im Zeitraum von Januar 2017 bis Juli 2019 untersuchten anlassbezogenen Raumlufthproben, fällt der häufige Befund an MIT auf. Insgesamt konnte in 74 % der 499 untersuchten Raumlufthproben MIT nachgewiesen werden. Der Median wurde mit $0,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ errechnet und liegt somit schon alleine für MIT über der Untergrenze des vorläufigen Richtwert I Bereichs von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Summe BIT, CIT, MIT und OIT. Deutlich niedriger lag die Anzahl an positiven Befunden beim CIT (4 % aller Proben) und OIT (2 % aller Proben). Der berechnete Median lag sowohl für CIT als auch für OIT mit einem Wert von $0,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich unter dem für MIT ermittelten Wert. Zum einen wird MIT in einer Vielzahl von Bauprodukten eingesetzt, zum anderen konnte unter Zuhilfenahme von Emissionskammer-Untersuchungen ermittelt werden, dass das Abklingverhalten von MIT im Vergleich zu CIT bei der untersuchten Wandputzprobe deutlich langsamer verläuft.

Weiterhin konnte die Tendenz ermittelt werden, dass Probenahmen in Monaten mit einer hohen Außentemperatur auch höhere Raumlufthkonzentrationen an MIT liefern. Es ist davon auszugehen, dass hierfür zum Großteil die erhöhte Bauteiltemperatur verantwortlich ist. Das Aufstellen von qualitativ hochwertigen Luftreinigern die über einen Aktivkohlefilter verfügen, kann zu einer deutlichen Absenkung der Raumlufthkonzentration an Isothiazolinonen führen. Diese Maßnahme sollte jedoch nur als temporäre Lösung angesehen werden, im Vordergrund muss die Identifizierung und Entfernung der Primärquelle stehen.

Anhand von Emissionskammer-Untersuchungen, konnte festgestellt werden, dass der Untergrund einer isothiazolinonhaltigen Wandfarbe einen Einfluss auf die Stärke der Emission hat. Lediglich bei einer von sechs MIT-haltigen Wandfarbe konnte für die

Prüfung nach drei Tagen auf Gipskartonplatte geringe Konzentrationen an MIT in der Prüfkammerluft ermittelt werden.

Weitere Emissionskammer-Prüfungen eines Innenputzes lieferten das Ergebnis, dass eine Maskierung von Isothiazolinonen unter Verwendung eines Schellackes möglich ist. Als bedenklich anzusehen ist hierbei die Freisetzung von zusätzlichen VOC. So konnten zum Teil sehr hohe Konzentrationen an Ethanol, Terpenen und MEK in der Prüfkammerluft nach der Behandlung mit Schellack festgestellt werden. Über die dauerhafte Sperrwirkung kann keine Aussage getroffen werden, da die Untersuchungen nach einem Zeitraum von 39 Tagen abgebrochen wurden.

Zusammengefasst spielen folgende Faktoren bei der Freisetzung von Isothiazolinonen aus Bauprodukten eine Rolle:

- Ausgangskonzentration der Isothiazolinone im Bauprodukt
- Dampfdruck und Siedepunkt der jeweiligen Isothiazolinone
- Bauteiltemperatur
- Untergrund auf dem das isothiazolinonhaltige Bauprodukt aufgetragen wird
- Luftwechsel und Verhältnis von betroffener Oberfläche zu Raumluftvolumen
- Verfügbare Zeit zum Abklingen

Momentan werden immer noch Produkte eingesetzt, bei denen ein Gemisch im Verhältnis von 3:1 CIT zu MIT festgestellt werden kann. Wie in Abbildung 5 gezeigt, verändert sich diese Zusammensetzung der Raumluftkonzentration mit zunehmender Zeit zugunsten des MIT. Ob sich die Zusammensetzung an Isothiazolinonen in Bauprodukten in der Zukunft verändern wird, kann nicht mit Gewissheit gesagt werden.

Als Konservierungsstoff in Innenwandfarben und Innenputzen besitzen Isothiazolinone weiterhin einen hohen Stellenwert. Es bleibt abzuwarten, ob durch die neuen Vergaberegeln für das Erlangen des Umweltzeichens Blauer Engel ab Anfang 2021 ein Rückgang der Raumluftbelastungen mit Isothiazolinonen verzeichnet werden kann. Momentan stellen Raumluftbelastungen mit MIT in einem Konzentrationsbereich von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ keine Seltenheit dar.

Literatur

- [1] Schnuch A et al. (2004): Untersuchungen zur Verbreitung umweltbedingter Kontaktallergien mit Schwerpunkt im privaten Bereich. Umweltbundesamt / Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin. (WaBoLu-Hefte 01/2004)
- [2] Roßkamp E (1998): Konservierung von Dispersionsfarben. Gesundheitsaspekte von Konservierungsmitteln – Allergien und Isothiazolinon. UMID 1998(1):2–9
- [3] Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (2018): AgBB – Bewertungsschema für VOC aus Bauprodukten; Stand August 2018, aktualisierte NIK-Werte-Liste 2018 in Teil 3, Tabelle 1. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/360/dokumente/agbb-bewertungsschema_2018.pdf
- [4] European Commission/ Scientific Committee on Consumer Safety (2015): Opinion on Methylisothiazolinone (MI) (P94) Submission III (Sensitisation Only). SCCS/1557/15: European Commission. https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_178.pdf

- [5] Ausschuss für Innenraumrichtwerte/UBA (2015): Protokoll der 2. Sitzung des Ausschusses für Innenraumrichtwerte am 26. und 27. November 2015 in Berlin. TOP 5; http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/empfehlungen_und_richtwerte_ergebnisprotokoll_der_2._sitzung_am_26_un_27.11.2015.pdf
- [6] Rafoth A; Gabriel S; Sacher F; Brauch HJ (2007): Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1164(1–2):74–81. doi:10.1016/j.chroma.2007.07.040
- [7] Blauer Engel (2019): DE-UZ 102. Emissionsarme Innenwandfarben. Vergabekriterien. Ausgabe Januar 2019, Version 2; Blauer Engel (2019): DE-UZ 198. Emissionsarme Putze für den Innenraum. Vergabekriterien. Ausgabe Januar 2019, Version 2
- [8] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database: 2-Methyl-4-isothiazolin-3-one, CID=39800, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Methyl-4-isothiazolin-3-one>; 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one. CID=33344, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one>

Alle Internetadressen wurden zuletzt am 02.09.2019 aufgerufen.