Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 91 (2000)

Heft: 6

Artikel: Allergene Konservierungsmittel (Isothiazolinone) in der Luft von frisch gestrichenen Räumlichkeiten

Autor: Niederer, Markus

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981894

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Allergene Konservierungsmittel (Isothiazolinone) in der Luft von frisch gestrichenen Räumlichkeiten

Markus Niederer, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Basel

Eingegangen 31. August 2000, angenommen 13. Oktober 2000

Einleitung

Isothiazolinone, eine Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (MCI) und 2-methyl-4-isothiazolin-3-on (MI), werden als Topfkonservierungsmittel für wässerige Anstrichstoffe weitverbreitet eingesetzt. Zusammen mit der allergologischen Poliklinik Basel konnten wir zeigen, dass nach einem Neuanstrich eine allergene Wirkung v.a. durch MCI über die Luft möglich ist (1, 2). Nach heutigem Wissensstand sind bei frisch gestrichenen Wohnungen diejenigen Personen von allergischen Reaktionen betroffen, bei denen bereits früher Hautbeschwerden wegen Kosmetika (z.B. Duschgels oder Cremen) aufgetreten sind (3). Auch kosmetische Produkte können nämlich Isothiazolinone zur Konservierung enthalten. Im Gegensatz zu Farben müssen solche allergieauslösenden Stoffe in Kosmetika deklariert und ein Grenzwert muss eingehalten werden (4). Mit der Umstellung von lösemittelhaltigen auf wässerige Wohnraumfarben wurde ein Problem aus dem Kosmetikabereich in die Wohnstube verlagert. Personen, die auf diese Konservierungsmittel allergisch reagieren, können neu gestrichene Räume erst nach mehreren Wochen bis Monaten beschwerdefrei bewohnen (2, 3, 5–7).

Da gesamtschweizerisch etwa 5 % der getesteten Patienten auf MCI sensibilisiert sind (8), besteht möglicherweise ein grösseres Problem. Als Grundlage für eine zukünftige toxikologische Beurteilung der Innenraum-Luftkonzentrationen bzw. für eventuell nötige präventive Massnahmen untersuchten wir 42 Objekte in der Region Basel und Zürich (25 Wohnungen, 9 Büros, 4 Spitalzimmer, 3 Museum, 1 Kindergarten), welche mit wässerigen, MCI-haltigen Innendispersionen frisch gestrichen wurden.

Methode

Prinzip

MI/MCI wird mit 1 % Ameisensäure aus der Luft angereichert, mit Toluol extrahiert und mittels GC-NPD/ECD quantifiziert.

Reagenzien und Referenzmaterialien

Kieselgel blau (Fluka 85342), Ameisensäure (Merck 264), Methanol (SDS 09337G16), Wasser entmineralisiert, Natriumsulfat wasserfrei (Na_2SO_4, Merck 6649.1000), Ethylacetat z.R. (Merck 1.10972), Toluol z.R. (Merck 1.08325), Kathon CG (Christ Chemie, Totalgehalt: 1,49 % (1,11 % 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, CAS-Nr. 26172–55–4 und 0,38 % 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, CAS-Nr. 2682-20-4), 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol purum (Fluka 87000), N,N-Diethyldodecanamid 98 % (Aldrich 19,419-0).

Probenahme und Probenaufarbeitung

Während der Probenahme (4 bis 16 Stunden) sind Türen und Fenster geschlossen. Die Luft wird mit einem Fluss von 300 bis 400 ml/min (z.B. mit Mass Flowmeter Aalborg GFM-1700 reguliert) durch zwei hintereinander geschaltete Impinger mit je 15 ml Ameisensäure (1 % v/v) als Adsorptionslösung für MI/MCI gepumpt. Zum Schutz der Pumpe (z.B. Pumpe SKC 224-PCXR7) vor Feuchtigkeitsschäden wird die Zuluft vor der Pumpe durch blaues Kieselgel geleitet. Vor jeder Probenahme wird der erste Impinger mit 15 ml Adsorptionslösung zur Blindwertbestimmung gespült. Zu Beginn und am Ende der Probenahme wird die relative Luftfeuchtigkeit, die Lufttemperatur und der Durchfluss notiert. Nach der Probenahme wird ein Aliquot der Adsorptionslösung in ein verschliessbares Glasröhrchen überführt und mit Na_2SO_4 bis zur Sättigung versetzt. Danach wird Toluol (1/10 Volumen der Adsorptionslösung) mit zwei internen Standards Tetrachlorbenzol und N,N-Diethyldodecanamid (1,6 bzw. 2,0 ng/µl Toluol) zugegeben und von Hand kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die obere Toluolphase in den GC eingespritzt.

Gaschromatographische Bestimmung (GC-NPD/ECD)

Carlo Erba GC 8000 mit Datenstation Chromcard und zwei parallel geschalteten Detektoren: N-spezifisch (NPD, 300° C, N_2 = 80 kPa, Luft = 70 kPa, H_2 = 55 kPa); halogenspezifisch (ECD, 300° C, Argon/Methan = 150 kPa); Trennäule: DB5 (J&W), 10 m, 0,25 mm i.d., Film 1,0 µm; Vorsäule und gesplittete Nachsäulen zu NPD bzw. ECD je ca. 0,5 m, 0,25 mm i.d. (J&W) unbelegt, desaktiviert; Trägergas: Helium = 60 kPa; Ofen: 100° C-40° C/min-225° C; 100° C, 1 min; Injektion Splitless/Split (220° C): 2,0 µl, Top Purge 2 ml/min, Bottom Purge 20 ml/min (nach 10 sec).

Kalibrierung und Qualitätskontrolle

Die Kalibrierung mit ECD ist im Bereich von 0,02 bis 0,44 ng/µl für MCI und mit NPD von 0,08 bis 3,0 ng/µl für MI/MCI linear (Korrelationskoeffizient > 0,995). Die Nachweisgrenze (s/n = 3) mit NPD beträgt für je MI/MCI 20 pg absolut, mit ECD 2 pg MCI absolut. Die Bestimmungsgrenze mit ECD liegt bei einer Samplingdauer von 16 Stunden für MCI bei 0,01 µg/m^3. Die Präzision einer realen Luftanalyse im Konzentrationsbereich von 0,1 µg/m^3 beträgt für MCI 5 % (n = 3). Die Wiederfindungsraten nach dem Ausschütteln von Kalibrierlösungen (0,1–3,4 ng/µl MI/MCI, n = 6) mit Adsorptionslösung bewegen sich um 42 ± 6 % (MI) und um 100 ± 6 % (MCI). Der Durchbruch für MCI nach drei Tagen Sammelzeit beträgt max. 10 %. Der MCI-Gehalt einer Impingerlösung (0,17 ng/µl) ist bei 5° C während mindestens 50 Tagen stabil.

Resultate und Diskussion

In der Schweiz gibt es zurzeit keine gesetzlichen Grundlagen zur Regelung von Innenraumbelastungen. Zur Beurteilung des gesundheitlichen Risikos durch MCI-Belastungen verwenden wir deshalb zwei provisorische Richtwerte (RW2 und RW1). Diese sind gemäss dem Vorschlag einer deutschen Expertengruppe (AGLMB) vom MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration MCI = 50 µg/m^3) abgeleitet (9). RW2 (0,5 µg/m^3) ist ein toxikologisch begründeter Wert und stellt die Grenze zu einer möglichen gesundheitlichen Gefährdung dar. RW1 (0,05 µg/m^3) wird als für die Allgemeinbevölkerung langfristig unbedenklicher Wert angesehen. Diese Richtwerte sind rechtlich unverbindlich. Zusätzlich dient uns ein real gemessener, Allergie auslösender Wert im Bereich von RW2 zur Interpretation der Resultate.

Zeitlicher Verlauf der MCI-Raumluftkonzentration nach Neuanstrich

Als Testobjekt zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der MCI-Konzentration in der Luft diente uns ein frischgestrichener WC-Raum (Abb. 1). Die verwendete handelsübliche Dispersionsfarbe wies zum Zeitpunkt des Anstrichs einen MCI-Gehalt von 22 mg/kg (Herstellerangabe: 8 mg/kg) auf. Die erste Luftmessung erfolgte unmittelbar nach dem zweiten Anstrich. Die hohen Anfangswerte (ca. ¼ MAK-Wert) können mit dem Verhältnis der gestrichenen Fläche zum Raumvolumen (A/V = 2,8 m^{-1}) erklärt werden, welches verglichen mit 41 anderen untersuchten Objekten (Mittelwert A/V = 1 m^{-1}) hoch ist. Nur die chlorierte Verbindung MCI, welche gegenüber MI ein grösseres allergenes Potenzial aufweist, wird an die Luft abgegeben (1). Nach 50 Tagen sind immer noch Werte um 0,1 µg/m^3 nachweisbar, obwohl entsprechend der Nutzung des Raumes häufig gelüftet wurde.

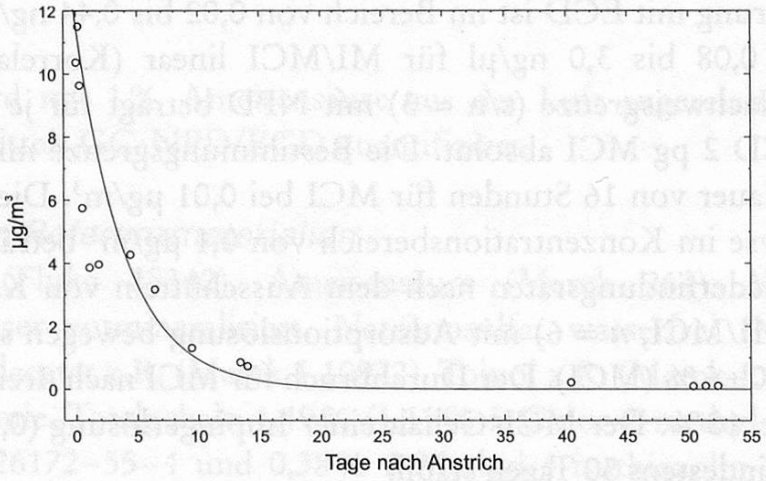

Abbildung 1 **Zeitlicher Verlauf der MCI-Konzentration nach Neuanstrich Modell.** y = 11,5 * exp(–0,25 x); y = Luftkonz. (µg/m³); x = Zeit (Tage)

MCI-Raumluftkonzentrationen von 42 Innenräumen (Region Basel und Zürich)

In Abbildung 2 sind die MCI-Raumluftkonzentrationen von 42 verschiedenen Innenräumen als Funktion der Zeit abgebildet (Total 67 Messpunkte). Die fett eingezeichnete logarithmische Kurve dient als Hilfe, um die maximale MCI-Belastung und deren zeitliche Abnahme mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % abschätzen zu können (90 % der Datenpunkte liegen unterhalb der Kurve).

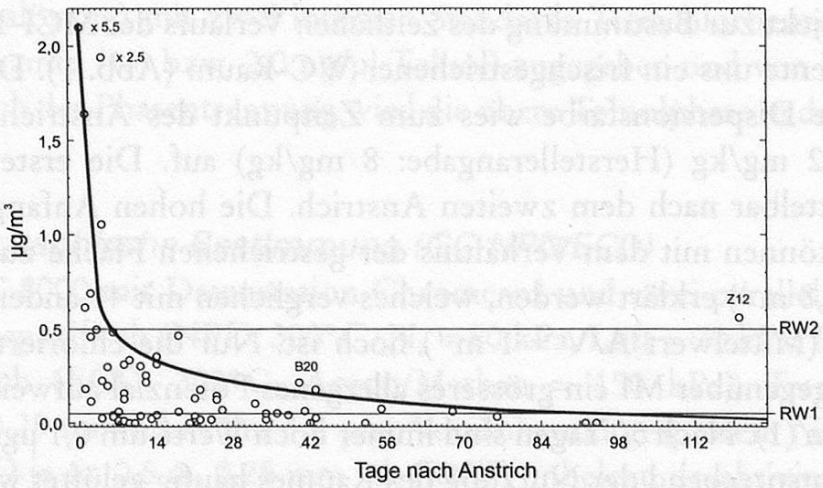

Abbildung 2 **MCI-Luftkonzentrationen von 42 verschiedenen Innenräumen als Funktion der Zeit.** Anzahl Messungen = 67.
RW1, RW2 = provisorische Richtwerte

Der MAK-Wert für MCI (50 µg/m³) wird nie überschritten. Die Konzentrationen bewegen sich zwischen 11,5 µg/m³ und < 0,01 µg/m³ (approx. Mittelwert 0,4 µg/m³). Generell nehmen die Werte in den ersten Tagen etwa um das 10-fache ab und verbleiben dann für einige Wochen zwischen den zwei Richtwerten RW2 und RW1. Als Ausnahme zeigt Objekt Z12, wo eine Farbe und ein Verputz mit 40 bzw. 46 mg/kg MCI verwendet wurde, noch nach 120 Tagen eine MCI-Luftbelastung im Bereich von RW2 auf. Diese Konzentration erzeugte bei einer MCI-sensibilisierten Bewohnerin die typischen allergischen Symptome (Hautekzem), welche durch einen Hauttest sowohl mit MCI als auch mit der verwendeten Farbe bestätigt werden konnten. Ein Aufenthalt in den gestrichenen Räumen war für die Patientin auch nach 120 Tagen nur kurzfristig und nur unter medikamentöser Behandlung möglich.

Bei Objekt B20 litten zwei Personen unter Hautausschlägen und Schleimhautreizungen. Eine allergologische Abklärung ergab keine positiven Befunde für MCI. Folglich müssen in diesem Fall andere, noch unbekannte Substanzen die Symptome ausgelöst haben.

Zeitliches Expositionsrisiko

Abbildung 3 dient zur Abschätzung des Risikos, dass die Richtwerte RW1 und RW2 als Funktion der Zeit überschritten werden. Während der ersten zwei Tage nach dem Anstrich mit MCI-haltiger Farbe liegen ca. 15 % der Werte über RW2 und ca. 50 % über RW1. Ungefähr nach einem Monat unterschreiten 90 % der Werte den für unbedenklich interpretierten Richtwert RW1.

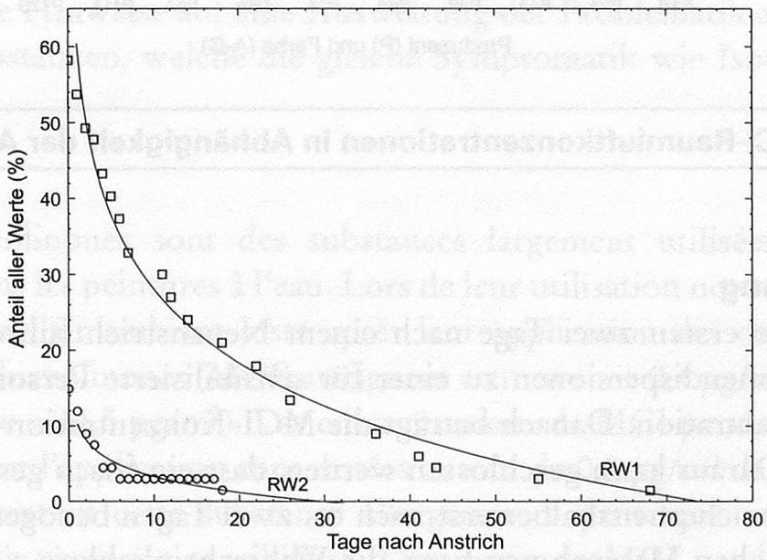

Abbildung 3 **Zeitliches Überschreitungsrisiko von RW1** (0,05 µg/m³) **und RW2** (0,5 µg/m³)

MCI-Raumluftkonzentrationen in Abhängigkeit der verwendeten Farben

Neben dem Zeitfaktor hängen die MCI-Raumluftkonzentrationen auch von der verwendeten Farbe (Charge und/oder Produzent) und vom Verhältnis der gestrichenen Fläche zum Raumvolumen (A/V) ab. In Abbildung 4 sind die MCI-Raumluftwerte in Abhängigkeit der Farbe bzw. des Produzenten dargestellt. Für die Vergleichbarkeit wurden die Werte standardisiert, indem die Konzentrationen nach sieben Tagen aufgrund der Messpunkte geschätzt und durch A/V = $1 m^{-1}$ dividiert wurden. Somit wird ersichtlich, dass einzelne Chargen der gleichen Farbe stark streuen können (z.B. P5B, P7A) und dass Farben vom gleichen Produzenten unterschiedliche Raumbelastungen verursachen (z.B. P1A-C, P5A-C). Dieses Emissionsverhalten kann durch die unterschiedliche Stabilität und Dosierung von MCI in den verschiedenen Anstrichstoffen erklärt werden (1).

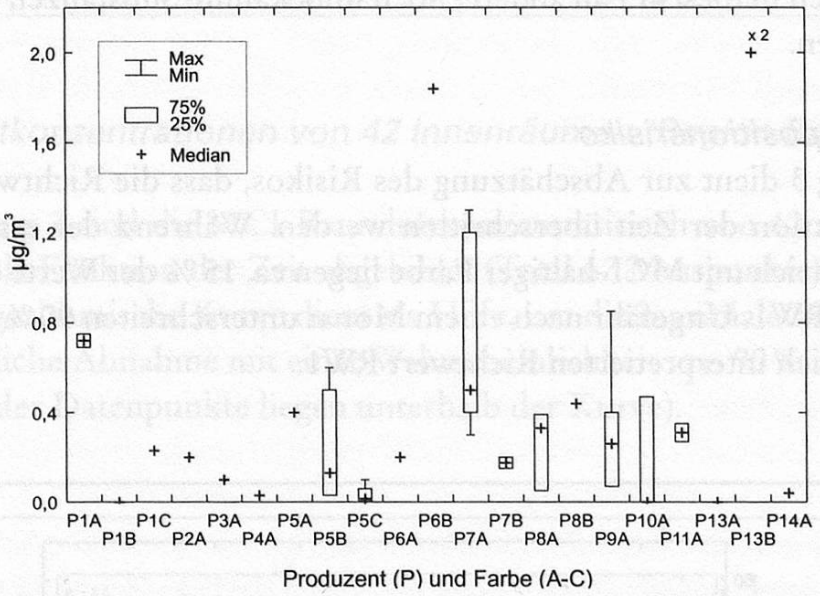

Abbildung 4 **MCI-Raumluftkonzentrationen in Abhängigkeit der Anstrichstoffe**

Schlussfolgerung

Während der ersten zwei Tage nach einem Neuanstrich führen ca. 15 % der MCI-haltigen Innendispersionen zu einer für sensibilisierte Personen problematischen Luftkonzentration. Danach beträgt die MCI-Konzentration noch ca. 1/10 des Anfangswerts. Daraus kann geschlossen werden, dass ein frisch gestrichener Raum gut gelüftet und sicherheitshalber erst nach ca. zwei Tagen bezogen werden sollte. Mit diesen einfachen Massnahmen kann die Wahrscheinlichkeit einer Überschreitung von RW2 bzw. einer allergieauslösenden Exposition gegenüber MCI schätzungsweise auf ca. 10 % reduziert werden. Der untere allergieauslösende Konzentrationsbereich für MCI für die restlichen 10 % ist allerdings noch unbekannt.

Zusätzlich gibt es konkrete Hinweise auf eine Ausweitung der Problematik auf andere Substanzen als MCI, welche die gleiche Symptomatik erzeugen können.

Auf jeden Fall muss der Problematik bezüglich Konservierungsmittel in wässerigen Anstrichstoffen weiterhin Beachtung geschenkt werden. Die betroffenen Personen müssen zum Teil stark leiden und können die Räumlichkeiten über Wochen nicht mehr benutzen. Für einen vorsorglichen Gesundheitsschutz wäre zumindest die Deklarationspflicht von Konservierungsstoffen in Anstrichstoffen für den Innenraum eine sinnvolle Massnahme.

Dank

Dieses Projekt wurde vom Bundesamt für Gesundheit konzeptionell und finanziell unterstützt. Nur dank der Mithilfe von staatlichen Behörden, Architekturbüros und Liegenschaftsverwaltungen gelang die praktische Umsetzung. Im weiteren sei den Firmen Carbotech AG, Basel und Oekoscience AG, Zürich für die Probenahmen und Michael Wagmann, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt für die GC-Analysen gedankt.

Zusammenfassung

Allergene Isothiazolinone werden als Topfkonservierungsmittel für wässerige Innendispersionsfarben weitverbreitet eingesetzt. Beim Anstrich wird die Raumluft mit bis zu 11,5 µg/m³ Chlormethylisothiazolinon (MCI) belastet (Mittelwert von 42 Räumen: 0,4 µg/m³). Während der ersten zwei Tage erzeugen ca. 15 % der untersuchten Farben MCI-Werte um 0,5 µg/m³. Dieser Konzentrationsbereich löste bei einer sensibilisierten Person eine Allergie (Ekzem) aus. Das Emissionsverhalten der Anstrichstoffe variiert hauptsächlich wegen der unterschiedlichen Stabilität und Dosierung von Isothiazolinon in den verschiedenen Produkten stark. Es gibt konkrete Hinweise auf eine Ausweitung der Problematik auf andere, noch unbekannte Substanzen, welche die gleiche Symptomatik wie Isothiazolinone erzeugen können.

Résumé

Les isothiazolinones sont des substances largement utilisées comme agent conservateur dans les peintures à l'eau. Lors de leur utilisation normale, ces peinture se génèrent dans l'air ambiant juste après leur application des concentrations de chlormethylisothiazolinones (MCI) atteignent en moyenne 0,4 µg/m³ (42 cas, valeur maximale relevée = 11,5 µg/m³). Les concentrations de MCI pendant les deux premier jours suivant l'application sont restées autour de 0,5 µg/m³ dans 15 % des cas. A cette concentration cette substance allergisante a provoqué une dermatite de contact chez une personne sensibilisée. L'émission de MCI par les peintures est variable est dépend essentiellement de la stabilité et du dosage des isothiazolinones dans les peintures. D'autres substances allergisantes encore non identifiées ont également été mises en évidence par nos travaux.

Summary "Indoor Air Concentration of Preservatives with an Allergenic Potential (Isothiazolinones) of Newly Painted Rooms"

Allergenic isothiazolinones are widely used as preservatives in water-based wall paints. Newly painted rooms show indoor air levels of chlormethylisothiazolinone (MCI) of up to 11,5 µg/m³ (average of 42 rooms: 0,4 µg/m³). During the first two days 15 % of the paints produce MCI-concentrations in the order of 0,5 µg/m³. This concentration provoked an airborne contact dermatitis in a sensitized person. The emissions of the examined paints are very variable because of different chemical stability and concentrations of isothiazolinones in the products. We found some evidence for the existence of other unknown substances which can induce similar symptoms of allergy.

Key words

Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, Indoor air concentration, Airborne contact dermatitis, Paints, Preservatives

Literatur

1 *Niederer, M., Bohn, S.* und *Bircher, A.J.:* Emission von Isothiazolinonen aus wässerigen Anstrichstoffen als Ursache für gesundheitliche Probleme nach Wohnungssanierungen. Mitt. Lebensm. Hyg. **90**, 325–332 (1999).

2 *Bohn, S., Niederer, M., Brehm, K.* and *Bircher, A.J.:* Airborne contact dermatitis from MCI in wall paint. Abolition of symptoms by chemical allergen inactivation. Contact Dermatitis **42**, 196–201 (2000).

3 *Hausen, B.M.:* Aerogene Kontaktdermatitis durch (Chlor)Methylisothiazolinon (Kathon®) in Wandfarben. Akt. Dermatol. **25**, 9–14 (1999).

4 Verordnung über Kosmetische Mittel (VKos) vom 26. Juni 1995 (SR 817.042.1). Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1995.

5 *Finkbeiner, H.* and *Kleinhans, D.:* Airborne allergic contact dermatitis caused by preservatives in home-decorating paints. Contact Dermatitis **31**, 275–276 (1994).

6 *Schubert, H.:* Airborne contact dermatitis due to methylchloro- and methylisothiazolinone (MCI/MI). Contact Dermatitis **36**, 274 (1997).

7 *Bentrop, I., Gall, H., Beyer, A.V.* und *Peter, R.U.:* Aerogenes Kontaktekzem auf (Chlor) Methylisothiazolon in einer Wandfarbe. Allergo J. **8**, 39–40 (1999).

8 *Perrenoud, D., Bircher, A., Hunziker, T., Suter, H., Bruckner-Tuderman, L., Stäger, J., Thürlimann, W., Schmid, P., Suard, A.* and *Hunziker, N.:* Frequency of sensitization to 13 common preservatives in Switzerland. Contact Dermatitis **30**, 276–279 (1994).

9 *Rosskamp, E.:* Konservierung von Dispersionsfarben. Umweltmedizinischer Informationsdienst Ausgabe 1 (Umweltbundesamt Berlin, 1998).

Dr. Markus Niederer, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Postfach, CH-4012 Basel