WaBoLu
2
02
ISSN
0175-4211

Biozidemissionen aus Dispersionsfarben

Zum Vorkommen von Isothiazolinonen, Formaldehyd und weiteren Innenraumrelevanten Verbindungen

von

Dr. Wolfgang Horn
Dr. Elke Roßkamp
Dr. Detlef Ullrich

Diese WaBoLu-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von 7,50 Euro
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **WaBoLu-Hefte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Herausgeber: Umweltbundesamt -
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: http://www.umweltbundesamt.de

Redaktion: Fachgebiet II 2.2
Dr. Detlef Ullrich

Berlin, Juni 2002

BIOZIDEMISSIONEN AUS DISPERSIONSFARBEN

ZUM VORKOMMEN VON ISOTHIAZOLINONEN, FORMALDEHYD UND WEITEREN INNENRAUM-RELEVANTEN VERBINDUNGEN

Stand: 7. Juni 2002

Förderkennzeichen: 589 61 022

Berichterstatter:

Dr. Wolfgang Horn

Dr. Elke Roßkamp

Dr. Detlef Ullrich

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG I
ABKÜRZUNGEN IV
1 EINLEITUNG 1
2 MATERIAL UND METHODEN 3
2.1 Farben, Farbauftrag und Messbedingungen 3
2.2 Probenahme und Analytik 7
2.2.1 Isothiazolinone und VOC 7
2.2.2 Formaldehyd und andere Aldehyde 8
3 ERGEBNISSE 9
3.1 Isothiazolinone 9
3.1.1 FLEC-Untersuchungen 9
3.1.2 Felduntersuchungen 11
3.1.3 Einfluss der Luftfeuchte auf die Emission der IT 12
3.1.4 Einfluss des Untergrundes auf die IT-Emissionen 14
3.1.5 Einfluss von Lagerzeiten der Wandfarben auf die Emission 15
3.1.6 Untersuchungen zum IT-Gehalt in der flüssigen Farbe 17
3.2 Formaldehyd 19
3.2.1 FLEC-Untersuchungen 19
3.2.2 Felduntersuchungen 20
3.2.3 Einfluss des Untergrundes auf die Formaldehyd-Emissionen 21
3.2.4 Einfluss der Lagerzeit der Wandfarbe auf die Emission 22
3.3 Höhere Aldehyde 23
3.3.1 FLEC-Untersuchungen 23
3.3.2 Felduntersuchungen 24
3.4 Weitere VOC 25
4 DISKUSSION 26
4.1 IT-Untersuchungen 26
4.2 Formaldehyd 28
4.3 Höhere Aldehyde 29
4.4 Gesundheitliche Aspekte 30
4.4.1 Isothiazolinone 30
4.4.2 Formaldehyd und Formaldehyddepotstoffe 32
4.4.3 Höhere Aldehyde 34
4.4.4 Weitere flüchtige organische Verbindungen 35
5 EMPFEHLUNGEN 36
6 LITERATUR 38
ANHANG ..... A 1 – A 28

ZUSAMMENFASSUNG

Dispersionsfarben auf Wasserbasis haben sich am Markt für das Streichen von Decken und Wänden in Innenräumen weitgehend durchgesetzt. Da diese wasserhaltigen Produkte jedoch einen Nährboden für Mikroorganismen bilden können, ist es üblich, die Farben während Produktion, Transport und Lagerung durch Zugabe von Bioziden vor Befall zu schützen. Obwohl vom Verband der Lackindustrie verschiedene Biozide als mögliche Zusätze genannt werden, werden in der Praxis hauptsächlich Formaldehyd oder Formaldehyddepotstoffe eingesetzt, häufig in Kombination mit Isothiazolinonen (IT) [meist 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin (CIT), in der Regel in einem Mischungsverhältnis 1:3].

In diesem Forschungsvorhaben wurde untersucht, ob und in welcher Menge, und mit welchem zeitlichen Verlauf die verwendeten Biozide aus einem frischen Anstrich ausgasen können. Die Beurteilung derartiger Emissionen erfolgt vor dem Hintergrund der sehr breiten Anwendung und der Möglichkeit nachteiliger Auswirkungen auf die Gesundheit.

Die Dispersionsfarben für die Untersuchung wurden im Juni 1999 bis Juli 2000 eingekauft. Obwohl seit Mai 2000 mit dem Umweltzeichen für emissionsarme Wandfarben auch Kriterien für die Begrenzung des Konservierungsmitteleinsatzes bestehen, konnten diese Produkte im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht mehr einbezogen werden, da sie erst nach Abschluss der Messungen im Sommer 2001 am Markt erhältlich waren. Jedoch wurden im Forschungsvorhaben auch Farben untersucht, deren Konservierungsmittelgehalte die Umweltzeichen-Biozid-Vorgabe (MIT/CIT 1:3, $\Sigma < 50$ ppm) eingehalten hätten.

Es wurden sowohl Labor- als auch Feldversuche durchgeführt. Für die Labormessungen wurden in erster Linie Emissionsmesszellen (FLEC, englisch: Field and Laboratory Emission Cell) gemäß der europäischen Richtlinie CEN ENV 13419 eingesetzt. Die Ergebnisse aus FLEC-Messungen wurden mit Raumluftmessungen aus frisch gestrichenen Räumen verglichen.

Die flächenspezifische Emissionsrate (SER_a, englisch: Area Specific Emission Rate) für CIT lag 24 Stunden nach dem Auftrag zwischen < 0,05 (Bestimmungsgrenze = BG) und 580 µg/m²h und für MIT zwischen < 0,12 (BG) und 107 µg/m²h. Sieben Tage nach dem Streichen lagen die entsprechenden Werte niedriger (bis maximal 33 µg/m²h für CIT bzw. 18 µg/m²h für MIT), und nach einem Monat waren die SER_a -Werte auf 2,7 für CIT bzw. 2,3 µg/m²h und darunter für MIT zurückgegangen. SER_a-Werte für Formaldehyd lagen zwischen 1 und 170 µg/m²h nach einem Tag bzw. zwischen 0,5 und 13 µg/m²h nach sieben Tagen.

Im Rahmen von Feldversuchen wurden IT- und Formaldehyd-Luftkonzentrationen in frisch gestrichenen Räumen bestimmt. In den vier untersuchten Räumen konnten am ersten Tag für CIT zwischen 15 und 85 µg/m³ und nach sieben Tagen zwischen >0,05 (BG) und 15 µg/m³ ermittelt werden. MIT-Konzentrationen lagen schon am ersten Tag unter 5 µg/m³, um dann nach einer Woche Werte < 0,12 µg/m³ (BG) zu erreichen. Aus dem Vergleich der Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens muss auch gefolgert werden, dass nach dem Verstreichen von Wandfarben mit CIT/MIT-Konservierungsmitteln, die die Umweltzeichen-Biozid-Vorgabe einhalten, noch CIT-Raumluftkonzentrationen zwischen 1 und 10 µg/m³ möglich sind.

Die Bestimmung von Formaldehyd in den untersuchten Räumen zeigte 66 bis 205 µg/m³ am ersten Tag (kurz nach dem Streichen) und 13 bis 96 µg/m³ nach sieben Tagen. In drei von vier Räumen waren nach 7-Tagen die Hintergrundkonzentration erreicht, die je nach Raum zwischen 15 und 50 µg/m³ lag. Diese Ergebnisse zeigen, dass während der Malerarbeiten, bei denen Formaldehyd oder Formaldehyddepotstoffe enthaltende Farben eingesetzt werden, in einem anschließenden Zeitraum von etwa 1 bis 2 Wochen mit Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft gerechnet werden muss, die zu Schleimhautreizungen besonders an den Augen führen können. Daraus folgt, dass während und in den Tagen nach Renovierungsarbeiten eine geeignete Lüftung zwingend notwendig ist, damit der Orientierungswert von 0,1 ppm schnellstmöglich wieder erreicht und unterschritten wird.

Bei einer Langzeituntersuchung in einem Testraum waren, nach einer Anfangskonzentration für CIT von 85 µg/m³, auch nach 11 Monaten noch CIT-Konzentrationen nachweisbar, wobei ein deutlicher Einfluss der relativen Feuchte auf die Emission der IT festgestellt werden konnte. Auch ein Neuanstrich - mit einer wasserhaltigen, Biozid-freien Farbe – setzte die Biozide wieder verstärkt frei.

Die Methylisothiazolinone (MIT/CIT) sind stark haut- und schleimhautreizend. Der MAK-Wert wurde 1999 auf der Grundlage der Ergebnisse einer subakuten Inhalationsstudie an Ratten auf 0,2 mg/m³ festgelegt. Schon Zubereitungen mit MIT/CIT-Konzentrationen unter 20 ppm können bei direktem Hautkontakt Sensibilisierungen auslösen, bei bereits sensibilisierten Personen können schon 7 bis 15 ppm allergische Reaktionen verursachen. Daher zählt dieses Konservierungsmittel zu den bedeutendsten Kontaktallergenen. In jüngster Zeit finden sich - bei offenbar zunehmender Tendenz - Berichte, nach denen ein akutes Hautekzem auch durch einen Kontakt über die Luft während eines Aufenthaltes in einem frisch gestrichenen Raum ausgelöst werden kann. Da die Symptome an der Haut von empfindlichen Personen (Schwellung, Juckreiz, Ekzem) zum Teil lange Zeit persistieren können – z.T. waren die Hautveränderungen auch bei IT-Konzentrationen von 0,5 µg/m³ nicht völlig abgeklungen – sind niedrigere Konzentrationen anzustreben. Es kann derzeit nicht gesagt werden, wie lange die frische Wandfarbe ablüften muss, bis - besonders für sensibilisierte Personen - dauerhaft hygienisch akzeptable Konzentrationen erreicht werden. Dies umso weniger, als offensichtlich Klimaschwankungen

(Feuchte, Temperatur) sowie neuerliches Streichen auch mit Biozid-freier Farbe zu einem Wiederanstieg der CIT- und MIT-Gehalte in der Raumluft führen können. Es sollten daher alle Anstrengungen unternommen werden, damit es mittelfristig möglich wird, Dispersionsfarben auf Wasserbasis so vor einem mikrobiellen Befall zu schützen, dass weder Anwender noch Raumnutzer in nennenswertem Maße Biozid-exponiert werden.

IM BERICHT VERWENDETE ABKÜRZUNGEN:

B1, B2:	Büroraum 1 und Büroraum 2
BG:	Bestimmungsgrenze
CIT:	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on
DNPH:	2,4-Dinitrophenylhydrazin (Derivatisierungsreagenz)
FDS:	Formaldehyddepotstoff
FLEC:	Field and Laboratory Emission Cell (Emissionsmesszelle)
GC:	Gaschromatograph
GK:	Gipskarton
HPLC:	Hochdruck-Flüssig-Chromatographie
IVDK	Informationsverbund Dermatologischer Kliniken
IT:	Isothiazolinone
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen
MCS:	Multi Column Switch (Säulenschaltung im GC)
MIT:	2-Methyl-4-isothiazolin-3-on
MSD:	Massenspektroskopischer Detektor
SER_a:	Flächenspezifische Emissionsrate (engl. area specific emission rate)
TIC:	Gesamtionen-Chromatogramm (engl. total ion chromatogram)
TR:	Raum im Testhaus
VOC:	Flüchtige organische Substanzen (engl. volatile organic compounds)
W:	Raum in einer Privatwohnung

1 EINLEITUNG

Dispersionsfarben sind Bautenanstrich- bzw. Beschichtungsstoffe, bei denen die Kunststoff- oder Kunstharzdispersionen, Pigmente, Füllstoffe und organischen Bindemittel in Wasser dispergiert sind [1]. Sie haben sich besonders für das Streichen von Decken und Wänden im Innenraum am Markt weitgehend durchgesetzt. In Deutschland wurden 1997 rund 560 000 t Dispersionsfarben hergestellt [2].

Dispersionsfarben stellen einen Nährboden für Mikroorganismen dar und werden daher für Transport und Lagerung durch Zugabe von Bioziden vor solchem Befall geschützt. Von der Produktion bis zur endgültigen Verwendung der Farbe gibt es zahlreiche Möglichkeiten für den Eintrag von Mikroorganismen, so z. B. über natürliche Rohstoffe, wie Kreide, Talkum oder Glimmer [3]. Deshalb müssen schon beim Produktionsprozess biozide Wirkstoffe eingesetzt werden. Die für den eigentlichen Transport und den Lagerschutz eingesetzte Biozidmenge ist deutlich geringer als die bei der Herstellung der Farbe eingesetzte [4].

Vom Verband der Lackindustrie werden in der Richtlinie zur Deklaration von Inhaltsstoffen in Bautenlacken, Bautenfarben und verwandten Produkten [5] eine Reihe von geeigneten Topfkonservierungsmitteln genannt. Zu Ihnen gehören: Ätherische Öle *(z.B. Thymianöl, Rosenöl)*, Alkohole *(z.B. Benzylalkohol, Bronopol)*, Carbonsäureester und –amide *(z.B. 4-Hydroxybenzoesäureester, Chloracetamid)*, Carbamidsäure-Derivate *(z.B. 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat)*, Dibromdicyanobutan, Formaldehyd, Formaldehyddepotstoffe *(z.B. N-Formale, O-Formale)*, Isothiazolinon-Derivate *(z.B. Methylisothiazolinon)*, Mercaptobenzthiazole, Organische Säuren, Phenol-Derivate *(z.B. 3-Methyl-4-chlor-phenol)*, Quaternäre Ammoniumsalze *(z.B. Benzalkoniumchlorid)* oder Silberverbindungen *(z.B. Silberchlorid auf Titandioxid)*.

In der Praxis werden jedoch in den Farben in erster Linie Formaldehyd oder Formaldehyddepotstoffe (FDS), in Kombination mit Isothiazolinonen (IT) eingesetzt [6]. Für die IT wird im Wesentlichen eine Mischung im Verhältnis 1:3 aus 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT) und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) verwendet [7]. Formaldehyd sowie die Methylisothiazolinone sind stark haut- und schleimhautreizend [8]. Darüber hinaus gehören sie nach den Bewertungen des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin zu den bedeutenden Kontaktallergenen [9].

Dass auch Dispersionsfarben auf Wasserbasis flüchtige organische Verbindungen (VOC) emittieren (wobei der VOC-Gehalt der Farben in den letzten Jahren beständig abgenommen hat

[10]) ist bekannt [11, 12]. Auch die Abgabe von Formaldehyd aus Farben wurde in der Vergangenheit schon untersucht. So zeigten bei Untersuchungen in Kammern zu Beginn der 90-iger Jahre nach 14 Tagen 47 % der Farben eine flächenspezifische Emissionsrate (SER_a; von englisch: Specific Emission $Rate_{area}$) für Formaldehyd von 2 - 10 µg/m²h und 23 % eine solche von 10 - 25 µg/m²h [13]. Im Rahmen einer Studie in Schweden wurden zwei Farben verglichen, von denen eine nach neuer Rezeptur und die andere nach alter Rezeptur hergestellt wurde. Beide Farben waren zum Zeitpunkt der Messung gleich alt. Direkt beim Verstreichen wurde mit 160 µg/m³ eine deutlich höhere Konzentration an Formaldehyd in der neuen Rezeptur im Vergleich zu 45 µg/m³ in der alten gefunden [10, 14].

Formaldehyd-Emissionsmessungen aus Farben können keinen Hinweis darauf geben, ob dieses Biozid in der Farbe als freies Formaldehyd oder als FDS eingesetzt wurde. Lediglich das Abklingverhalten der Emission kann Hinweise geben, da freies Formaldehyd viel schneller abgegeben wird als gebundenes. FDS, die in Dispersionsfarben verwendet werden, sind zumeist N-Formale oder O-Formale, wobei N und O für die Atome stehen, an die die potentiell abzuspaltende Formaldehydgruppe chemisch gebunden ist. Je nach Art der chemischen Verbindung, zu der diese Zentralatome gehören, ist der FDS unterschiedlich stabil und die Abgabe von Formaldehyd erfolgt schneller oder langsamer. Gebräuchliche FDS sind z.B. Formaldehydaddukte mit Benzylalkohol, Propylenglycol, Butyldiglycol (O-Formale) oder mit Harnstoff, Methylacetamid oder Formamid (N-Formale) [15]. Somit beeinflusst auch der chemische Aufbau des FDS die Emission von Formaldehyd. Ein Beispiel dafür gibt die Untersuchung zweier FDS in jeweils der gleichen Farbe in Kammer- und Feldmessungen [15].

Da sich, wie gezeigt, die Gehalte an Formaldehyd im Verlaufe der Jahre immer wieder verändert haben, ist in unseren Untersuchungen auch diesem häufig eingesetztem Biozid Beachtung geschenkt worden. Der Schwerpunkt der durchgeführten Arbeiten lag aber auf der Untersuchung des Emissionsverhaltens der IT-Biozide 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on durch verarbeitete Wandfarben, da hierzu bislang kaum Informationen vorlagen [8, 16]. Im Folgenden werden Messergebnisse der Emissionen aus Farben unter Labor- und Feldbedingungen vorgestellt sowie mögliche Gesundheitsbeeinträchtigungen diskutiert. In Auszügen wurden die dargestellten Ergebnisse bereits an anderer Stelle veröffentlicht [6, 17].

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 FARBEN, FARBAUFTRAG UND MESSBEDINGUNGEN

Die Emission der Biozide Formaldehyd, MIT und CIT aus 24 verschiedenen weißen Dispersionsfarben für den Innenraum wurde untersucht (Tabelle 1). Aus einer früheren Untersuchung waren bereits drei Farben vorhanden (alte Farben), die zum Zeitpunkt der Emissionsuntersuchungen ca. vier Jahre alt waren. Durch Kauf neuer Farben in Baumärkten und Fachgeschäften im Zeitraum Juni 1999 bis Juli 2000 wurde ein breiter Querschnitt des am Markt verfügbaren Angebotes abgedeckt. Außerdem stellten zwei professionelle Anwender sowie ein Hersteller jeweils eine Farbe zur Verfügung.

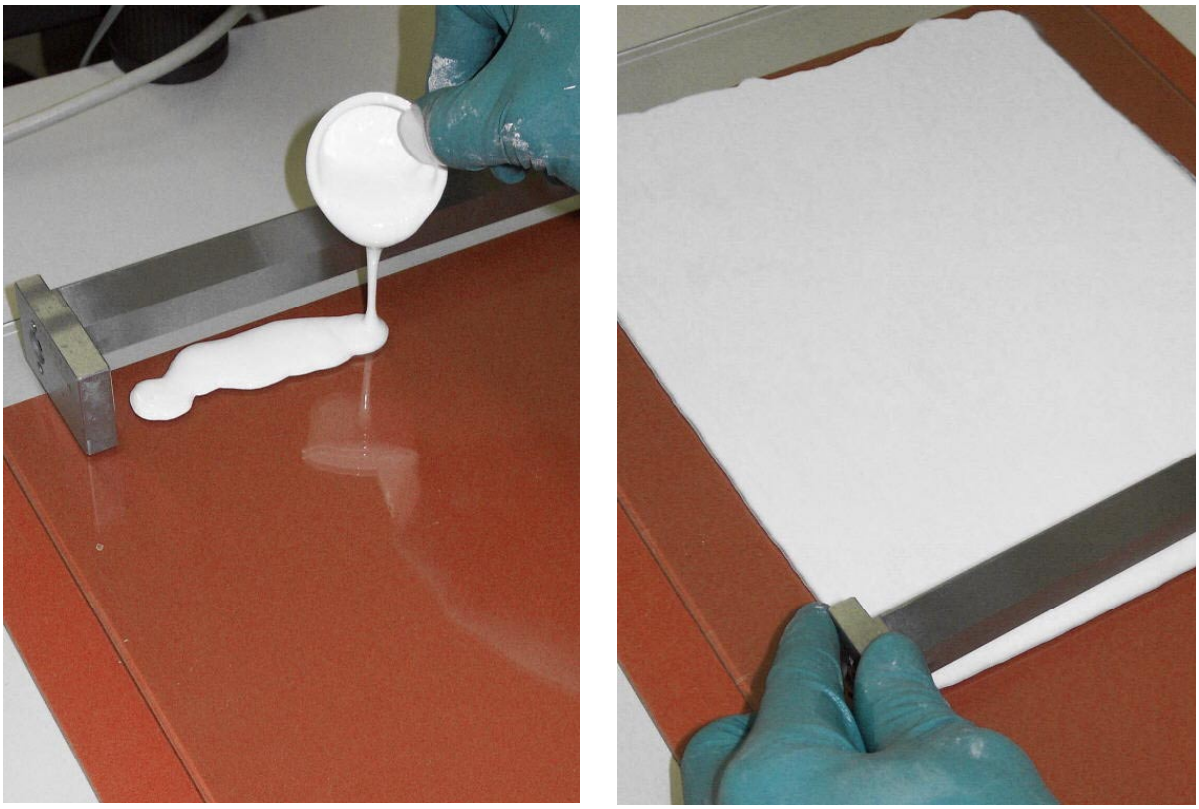
Tabelle 1: Untersuchte Farben.

Farbe		FLEC-Messungen	Raumluft-Messungen	Zusatz-Informationen
1	"alte Farben"	Ja	Nein	E
2		Ja	Nein	E
3		Ja	Nein	E
4	"neue Farben"	Ja	Nein	E
5		Ja	Nein	E
6		Ja	Nein	E
7		Ja	Nein	E
8		Ja	Nein	E
9		Ja	TR	E
10		Ja	Nein	E
11		Ja	B1, B2	M
12		Ja	Nein	E
13		Ja	Nein	E
14		Ja	Nein	M
15		Ja	W	E
16		Ja	Nein	E
17		Ja	Nein	E
18		Ja	Nein	E, Bio
19		Ja	Nein	E
20		Ja	Nein	E
21		Ja	Nein	E, Bio
22		Ja	Nein	E, Bio
23		Ja	Nein	E
24		Ja	Nein	M

TR = Testraum, Wandmaterial aus Holzwerkstoff; B1, B2 = Büroraum; W = Raum in Privatwohnung
E = erworben im Einzelhandel; M = zur Verfügung gestellt durch Maler oder Hersteller; Bio = ausgewiesene Biofarbe.

Farben, die das neuen Umweltzeichen für emissionsarme Wandfarben aufweisen [18], konnten nicht berücksichtigt werden, da sie erst nach Abschluss der Messungen im Sommer 2001 erhältlich waren. Überwiegend wurden konventionelle Wandfarben untersucht, nur drei Farben waren als sogenannte Biofarben ausgewiesen. Diese Farben enthalten Leinöl und andere Naturöle.

Zur Bestimmung der flächenspezifische Emissionsrate (SER_a) wurden die Farben mit einem Filmziehgerät (Rakel mit einer Breite von 23 cm), Spalthöhe 200 µm, Filmfläche: 23 cm x ca. 26 cm, auf Glasplatten oder auch auf Gipskarton(GK-)platten aufgetragen (Abbildung 1). Der entstehende nasse Farbfilm entspricht einem Auftrag von 250 g/m² Farbe.



A) **B)**

Abbildung 1: Auftragen von Farbe mit einem Rakel auf Glasplatten. A) Platzieren der Farbe vor dem Rakel, B) Ausstreichen des Filmes.

Nach einer Trocknungszeit des frisch aufgebrachten Films von ca. einer Stunde wurde eine Emissionsmesszelle, Field and Laboratory Emission Cell (FLEC, Abbildung 2) [19; 20], auf die Oberfläche aufgesetzt. Die Messbedingungen in der FLEC waren:

- flächenspezifischer Luftwechsel: 1 m^3/m^2h,
- relative Feuchte: 45 %,
- Temperatur: 23 °C.

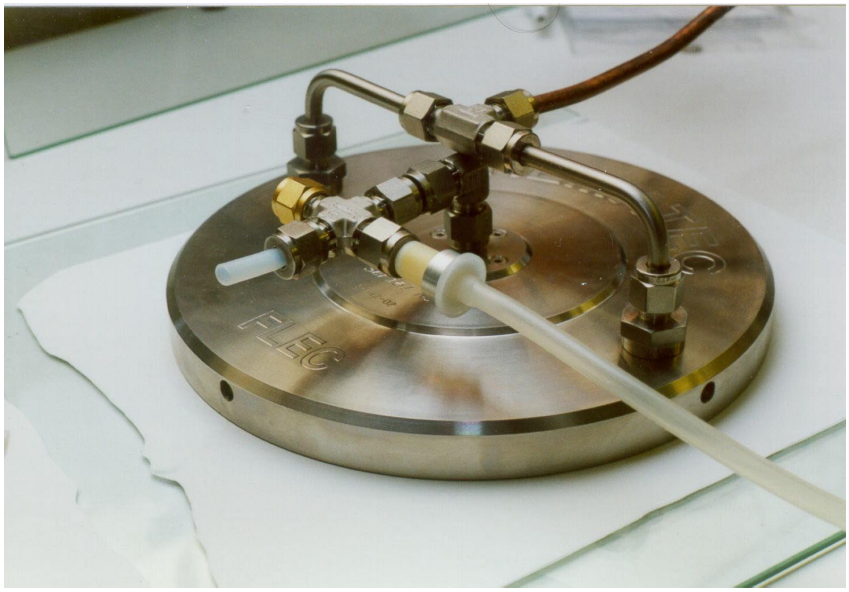


Abbildung 2. Emissionsmesszelle, FLEC.

Im Laborversuch ist die Beladung und die Luftwechselzahl bekannt und Sorptionseffekte, die die Bestimmung der Konzentrationen in realen Innenräumen stark beeinflussen können, sind weitgehend ausgeschlossen. Die in der Kammerluft durch Analyse bestimmten Konzentrationen lassen sich somit unter den idealisierten Bedingungen der Kammermessung gemäß der Gleichung (1) in die entsprechenden SER_a-Werte umwandeln:

$$SER_a = c \times \frac{N}{L} \tag{1}$$

mit SER_a = flächenspezifische Emissionsrate (in $\mu g/m^2h$),
c = Konzentration in der Kammerluft (in $\mu g/m^3$),
L = Kammerbeladung (in m^2/m^3) (FLEC = 506 m^2/m^3) und
N = Luftwechselzahl (in h^{-1}).

Mit derselben Gleichung kann nach ihrer Transformation aus einem aus Kammermessungen bekannten SER_a-Wert eine Raumluftkonzentration ermittelt werden (Gleichung 2):

$$c = SER_a \times \frac{L}{N} \quad (2)$$

mit c = Innenraumluftkonzentration (in µg/m³),
SER_a = flächenspezifische Emissionsrate (in µg/m²h) aus Kammerexperiment,
L = Raumbeladung (in m²/m³) und
N = Luftwechselzahl (in h^{-1}).

Neben den Untersuchungen in der FLEC, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt dargestellt werden, wurden für einige Messungen zum Vergleich auch 20-l-Kammern [21] und eine 1-m³-Kammer ("Weißer Elefant" [22]) eingesetzt. Die Messparameter (Temperatur, relative Feuchte und Luftwechselrate) entsprachen jeweils denen der FLEC. Im "Weißen Elefanten" wurde jedoch - bei konstanter Luftwechselrate - je nach Untersuchungsziel die relative Feuchte oder auch die Temperatur variiert. Um einen Einfluss des Trägermaterials für die Farbe abschätzen zu können, wurde die Farbe nicht nur auf Glas, sondern auch auf Gipskarton(GK)-Platten aufgetragen, da die Farben in diesen Träger anders eindringen können, vergleichbar dem Verhalten auf einer realen Wand.

Für die Untersuchungen der GK-Platten im "Weißen Elefanten" wurde jeweils eine Seite von zwei Platten (50 x 105 cm²) mit zwei 23 cm breiten Farbstreifen mit Hilfe des Rakels beschichtet, die Rückseite blieb unbeschichtet. So stand einer Farbfläche von 1 m² noch eine weitere adsorptionsfähige Fläche von ca. 1,2 m² gegenüber. Für einen Vergleich zu den Untersuchungen auf der GK-Platte wurde auch eine Fläche von 1 m² Farbe auf Glasplatten (8 Stück je 60 x 23 cm² = 1,012 m²) aufgebracht.

Abbildung 3. Ausbringen von Farbe mit einem handelsüblichen Farbroller.

Für die Feldmessungen wurden Wände und Decken zweier Büroräume (B1, B2; je ca. 12 m² Grundfläche (GF) mit Dachschräge), eines Raumes in einem Testhaus (TR; GF: 11,6 m² mit Dachschräge) und eines Raumes einer Privatwohnung (W; GF 20 m² 2,5 m Wandhöhe) mit den Farben 11, 9 und 15 unter Verwendung eines handelsüblichen Farbrollers gestrichen (Abbildung 3). Während des Streichens standen die Fenster

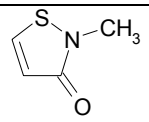
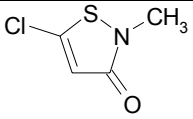
in Kippstellung. Im Testraum wurden die Fenster nach dem Streichen geschlossen, anschließend lag der Luftwechsel, der nur über den natürlichen Austausch erfolgte, zwischen 0,4 und 0,6 h^{-1}.

2.2 PROBENAHME UND ANALYTIK

2.2.1 ISOTHIAZOLINONE UND VOC

Die Analytik der IT-Komponenten (Tabelle 2) ist aus dem Kosmetikbereich bekannt [23]. Für den Nachweis aus der Luft werden die Biozide üblicherweise in wässrigen Medien absorbiert [16] und anschließend flüssig-chromatographisch mit UV-Detektion quantifiziert [24, 25]. Im Rahmen dieser Studie wurden sie in Anlehnung an VDI 3482, Blatt 6 [26] durch Anreicherung auf Tenax mit anschließender Thermodesorption [24] und Analyse mit einem Gaschromatographen (GC) gekoppelt mit einem Massenspektrometer (MS) durch Erfassung einzelner, ausgewählter und spezifischer Fragmente im Spektrum (Selected Ion Mode = SIM) nachgewiesen und quantifiziert. Im Anhang werden die analytischen Bedingungen unter Punkt I.1 detailliert beschrieben. Die Probenahme erfolgte auf zur Hälfte mit ca. 100 mg Tenax gefüllten Glasröhrchen (17,8 cm lang, 6 mm äußerer Durchmesser; im folgenden kurz Tenaxrohre) mit einem maximalen Probenahme-Volumenstrom von 150 ml/min und einem Probenahmevolumen von 1 - 15 l mit Hilfe einer AMA 7400 Pumpe (AMA Hilden).

Tabelle 2. Strukturen der untersuchten Isothiazolinone in Dispersionswandfarben.

	2-Methyl-4-isothiazolin-3-on **MIT**; CAS-RN: [2682-20-4] MG = 115
	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on **CIT**; CAS-RN: [26172-55-4] MG = 149

Alternativ zu dieser SIM-Methode wurde eine zweite Methode mit den gleichen GC-Parametern, aber ohne Schaltzeiten der Säulenschaltung (MCS; englisch: multi column switch) verwendet (es wurde das gesamte Eluat der ersten Säule auf die zweite Säule durchgelassen). Mit einem mass scan des massenselektiven Detektors (MSD) im Bereich von 35 bis 550 amu ermöglicht das erhaltene Totalionen-Chromatogram (TIC) u. a. die Bestimmung des VOC-Gehaltes der Farben. Die VOC wurden aber nur qualitativ erfasst, da sie bei dieser Arbeit nicht im Vordergrund des Interesses standen. Mit Hilfe dieses TIC könnten aber auch andere potentielle biozide Wirkstoffe neben den IT detektiert werden (Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Anhang III (VOC-Chromatogramme ab S. A-13) aufgeführt).

2.2.2 FORMALDEHYD UND ANDERE ALDEHYDE

Zur Bestimmung der Aldehyde in der Abluft der FLEC und der Kammern sowie in der Innenraumluft wurden die Komponenten an einem kommerziellen Festphasensammler mit DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin) als Derivatisierungsreagens angereichert (Waters, Sep-Pak XPoSure Aldehyde Sampler). Bei einem Probenahmevolumen von 80 Liter wurde für die Probenahme mit einer AMA 7400 Pumpe bei einer Sammelrate von 1,33 l/min ca. 1 Stunde benötigt. Im Falle der FLEC-Untersuchungen konnte allerdings nur mit 150 ml/min gearbeitet werden. Für ein Volumen von 80 l war somit eine Probenahme von ca. 8,5 h nötig. Für spezielle Untersuchungen wurde dieses Volumen auf 15, 30 oder 60 l reduziert (siehe Abschnitt 3.2.1). Nach der Elution der Sammler mit Acetonitril erfolgte die Quantifizierung und Qualifizierung der Aldehyde mit der Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC). (Anhang I.2)

3 ERGEBNISSE

3.1 ISOTHIAZOLINONE

3.1.1 FLEC-UNTERSUCHUNGEN

Abbildungen Abbildung 4 undAbbildung 5 zeigen die SER_a von MIT und CIT aus den in Tabelle 1 aufgeführten Farben einen Tag und sieben Tage nach Farbauftrag. Nur eine der drei "alten Farben" (Farbe 2) weist IT-Emissionen auf. Es ist wahrscheinlich, dass früher auch andere Biozide eingesetzt wurden. Die Auflistung des Verbandes der Lackindustrie (s. S. 1) und das Chromatogramm der Farbe 2 (Anhang S. A-14) belegen dies. Die ausgewählten Biofarben (18, 21, 22) emittieren in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben keine IT. In allen übrigen Farben wird CIT und (bis auf Farbe 9) auch MIT nachgewiesen. Für CIT werden SER_a nach einem Tag zwischen 21 und 580 µg/m²h und nach sieben Tagen zwischen < 0,05 und 33 µg/m²h bestimmt. Die MIT-Emissionsraten liegen zu diesen Zeitpunkten zwischen < 0,12 und 107 µg/m²h bzw. zwischen < 0,12 und 18 µg/m²h.

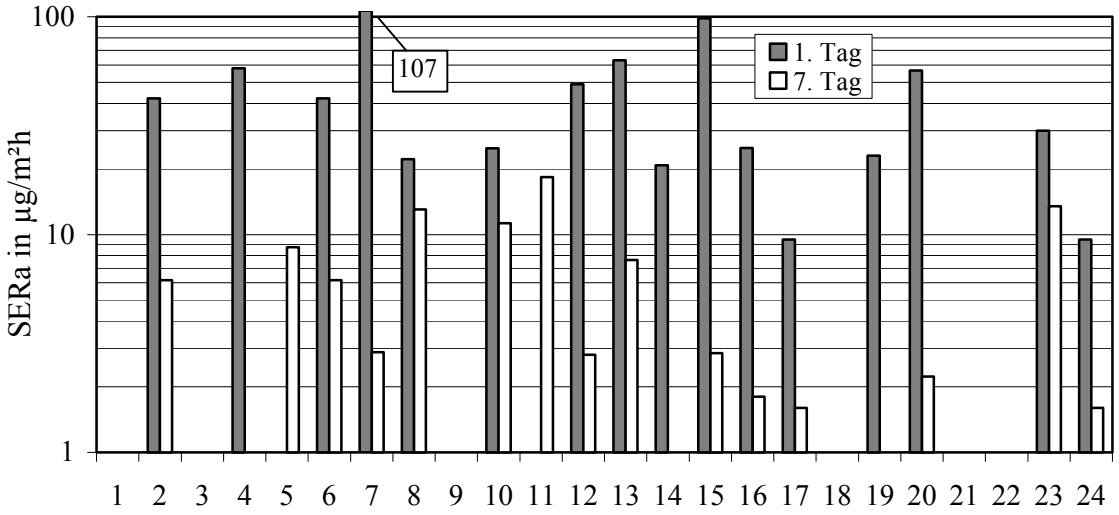


Abbildung 4. Flächenspezifische MIT-Emissionsraten (gemessen mit der FLEC) ein und sieben Tage nach Auftrag. MIT liegt für die Farben 1, 3, 9, 18, 21, 22 grundsätzlich, für die Farben 5 und 11 nach einem Tag und für die Farbe 14 nach 7 Tagen unter der BG; für die Farben 4 und 19 liegt kein 7-Tagewert vor.

Auffällig ist, dass CIT-Emissionsraten in einer Woche z. T. um bis zu zwei Größenordnungen, MIT-Emissionsraten dagegen im gleichen Zeitraum lediglich um ca. eine Größenordnung abnehmen. Wird die Probenahme in dichter Folge durchgeführt, so können detaillierte Emissionsverläufe bestimmt werden. In den Abbildungen Abbildung 6 A und B sind zwei

charakteristische Verläufe dargestellt. Im Anhang sind weiterhin die Abklingkurven aller untersuchten Farben aufgeführt.

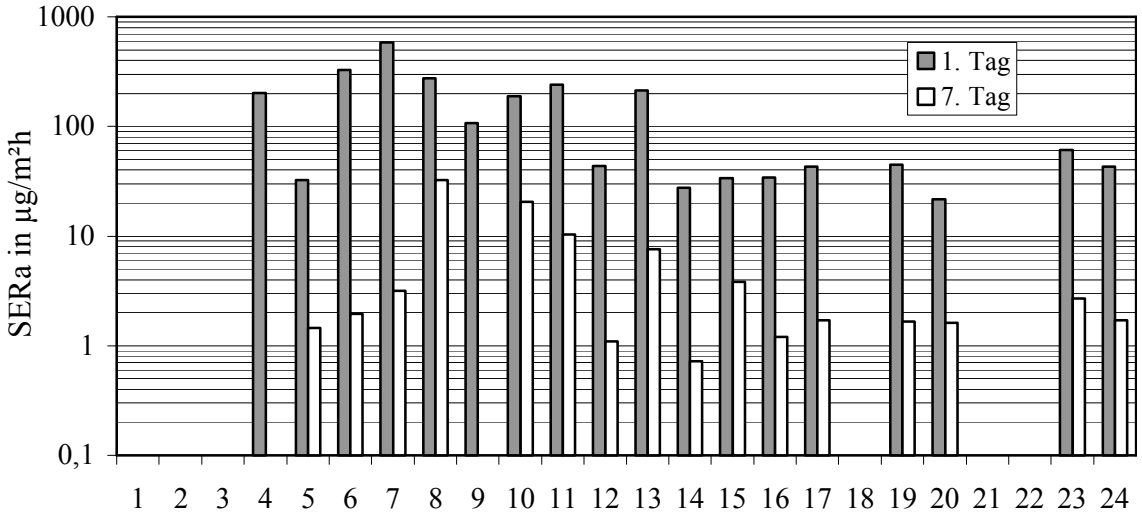
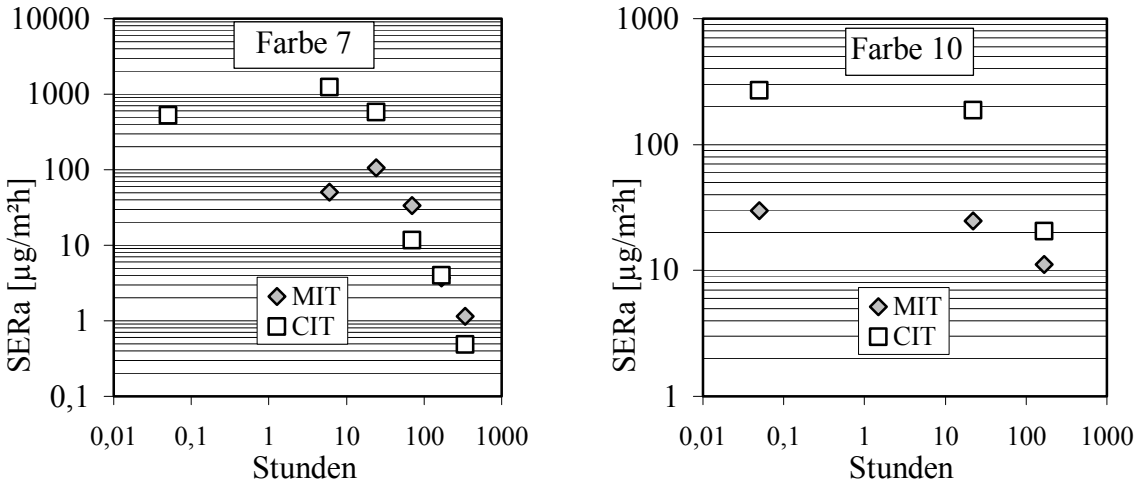


Abbildung 5. Flächenspezifische CIT-Emissionsraten (gemessen mit der FLEC) ein und sieben Tage nach Auftrag. Für die Farben 1, 2, 3, 18, 21 und 22 ist grundsätzlich kein CIT nachweisbar, für die Farben 4 und 9 liegen keine 7-Tagewerte vor.



A) **B)**

Abbildung 6. Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten für MIT und CIT (Farben 7 und 10), gemessen mit der FLEC.

3.1.2 FELDUNTERSUCHUNGEN

Neben den Untersuchungen mit der FLEC wurden auch IT-Konzentrationen in der Luft von frisch gestrichenen Räumen bestimmt (Abbildung 7 A+B). Vor dem Ausbringen der Farbe waren in der Raumluft MIT und CIT nicht nachweisbar. Nach Verstreichen der Farbe ergaben sich für MIT mit maximal 5 µg/m³ im Büroraum B1 nur geringe Konzentrationen in der Raumluft (Abbildung 7 A). Sie fielen innerhalb von längstens 5 Wochen unter die BG. Im Testraum (TR) war MIT auch am 1. Tag nach der Malerarbeit nicht nachweisbar (siehe aber 3.1.3).

Die CIT-Konzentration in den Büroräumen erreichte einen Tag nach Farbauftrag ca. 30 µg/m³, um dann erst in vier Monaten auf Konzentrationen im Bereich der BG zurückzugehen. Der frisch gestrichene Wohnraum (W) wurde nur über eine Woche beprobt. Innerhalb dieser Zeit fiel die CIT-Konzentration von 16 µg/m³ auf die Größenordnung der BG. Der TR zeigte mit 85 µg/m³ nach einem Tag die höchste im Feldversuch gemessene CIT-Konzentration, das gleiche gilt mit 15 und 3 µg/m³ auch für die 7- und 14-Tagemessung (siehe auch Abbildung 9). Die im Testraum beobachteten höheren Konzentrationen im Vergleich zu den Messungen in den Büroräumen können z. B. auf unterschiedliche Lüftungs- und Trocknungsbedingungen zurückgeführt werden.

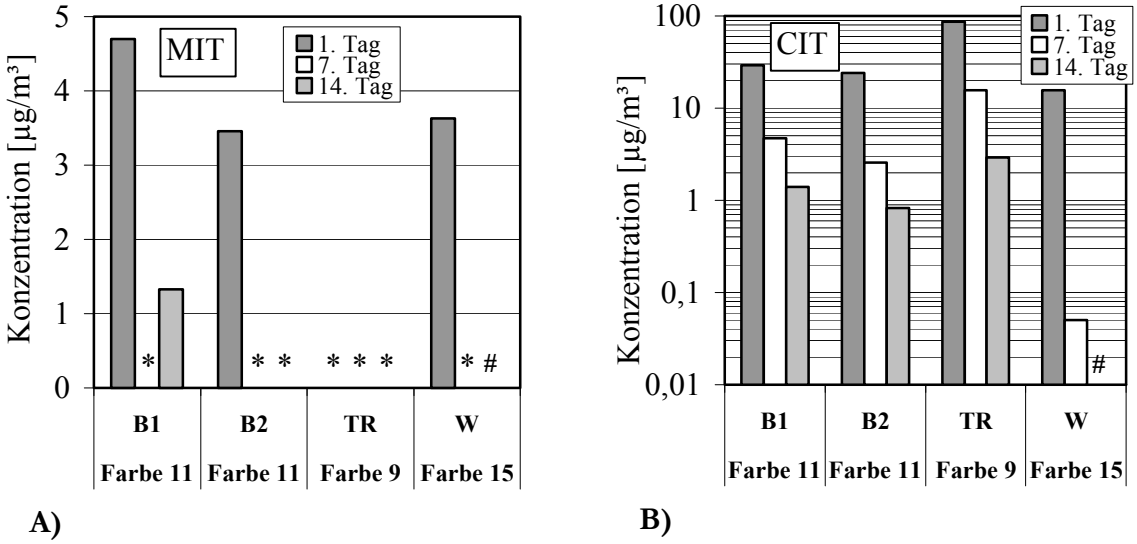
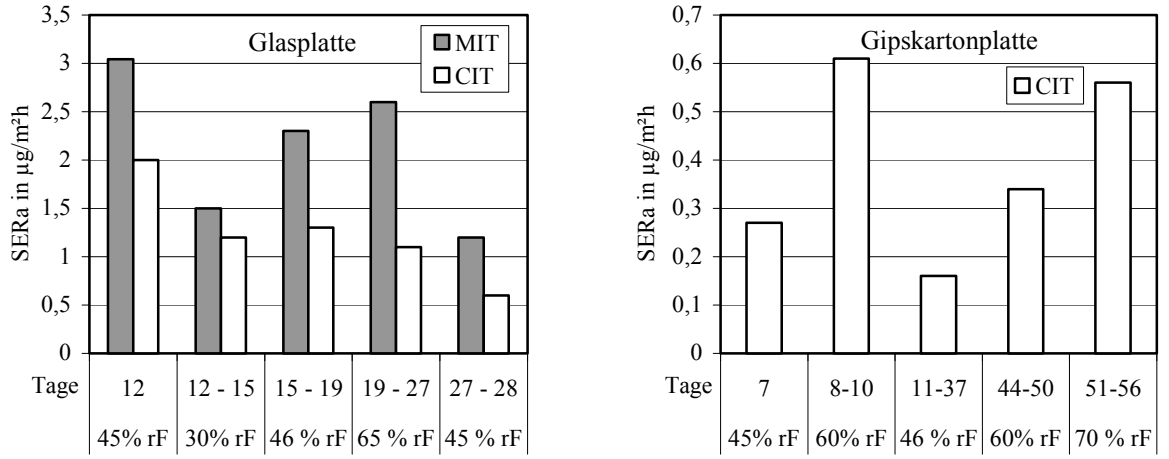


Abbildung 7. MIT- und CIT-Konzentrationen in verschiedenen Räumen 1, 7 und 14 Tage nach dem Streichen.
* unter Bestimmungsgrenze (BG < 0,12 µg/m³); # 14-Tagewert nicht gemessen.
B1, B2 = Büroräume; TR = Testraum; W = Wohnung.

3.1.3 EINFLUSS DER LUFTFEUCHTE AUF DIE EMISSION DER IT

Um den Einfluss der relativen Feuchte auf die IT-Emissionen aus Farben zu ermitteln, wurde ein Kammerexperiment im "Weißen Elefanten" (1-m³-Kammer) durchgeführt. Dazu wurde 1 m² Farbe auf Glasplatten (8 Stück je 60 x 23 cm² = 1,012 m²) aufgetragen und in die Kammer eingebracht. Nach dem Abklingen der Anfangsemission wurde für den Versuch mit den Glasplatten nach 12 Tagen die Feuchtigkeit auf 30 % abgesenkt, nach 15 Tagen wieder auf 45 % angehoben, nach 19 Tagen auf 65 % erhöht und nach 27 Tagen wieder auf 45 % eingestellt. Analog wurden die Feuchten 45%, 60%, 46%, 60% und 70% nach 7, 10, 37 und 50 Tagen beim Versuch mit der Gipskarton(GK)-Platte verändert. In Abbildung 8 A+B sind jeweils die Mittelwerte der in den Zeiträumen gemessenen SER_a dargestellt. Obwohl in dieser zeitlichen Phase der Emission noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist und die Emissionsrate somit beständig abnimmt, lässt sich ein deutlicher Einfluss der relativen Feuchte vor allem auf die MIT-Emission ablesen. Auf den Unterschied zwischen Glas- und GK-Platten wird im Abschnitt 3.1.4 detailliert eingegangen.



A) **B)**

Abbildung 8: Einfluss der Feuchtigkeit auf die Emissionsraten von MIT und CIT aus Farbe 8 auf Glasplatte (A) oder auf Gipskartonplatte (B) im "Weißen Elefanten" (MIT auf GK-Platte im Verlauf der Messungen immer unter der BG). Auf der x-Achse sind neben den Feuchten auch die Messtage angegeben, da die Emission eine zeitlich bedingte Abnahme aufweist.

Auch im Testhaus wurde über elf Monate die Konzentration der IT (Farbe 9) unter wechselnden klimatischen Bedingungen verfolgt. Bei variablen Temperaturen von > 21 °C, einer natürlichen relativen Feuchte von ca. 22-51 % und einer natürlichen Luftwechselzahl von 0,4 bis 0,6 h^{-1} waren auch nach mehreren Monaten noch CIT-Konzentrationen in der Luft nachweisbar

(Abbildung 9). Um zusätzlich den Einfluss einer Erhöhung der relativen Feuchte auf die Konzentration der IT im Raum des Testhauses zu untersuchen, wurde nach vier Monaten die Luftfeuchte mit einem Raumluftbefeuchter auf ca. 65 % erhöht. Während die CIT-Konzentration lange Zeit vorher konstant bei ca. 1 µg/m³ gelegen hatte, stieg sie nun auf 7 µg/m³ an, um nach Ende des Befeuchtungsversuches wieder auf Werte um 1 µg/m³ zurückzufallen. MIT konnte nur während des Befeuchtungsversuches mit Konzentrationen bis zu 1,5 µg/m³ nachgewiesen werden.

Zu Beginn des Sommers wurde zusätzlich eine Farbe ohne IT (Farbe 21) im Testraum verstrichen, um den Einfluss eines neuen Anstrichs und den damit verbundenen Eintrag von Feuchtigkeit in die Wand auf die Konzentration der IT aus der vorher aufgebrachten Farbe zu untersuchen. Nach dem Streichen stieg die CIT-Konzentration auf 2 bis 3,6 µg/m³ an. Als Ursache kommen sowohl der Feuchtigkeitsanstieg durch die neu ausgebrachte Farbe, als auch die sommerlichen Klimabedingungen mit Temperaturen von 26 °C und darüber und einer natürlichen relativen Feuchte bis zu 55 % in Frage. Ein Jahr nach dem Auftragen des ersten Farbanstriches konnte CIT mit 0,3 µg/m³ nur noch knapp oberhalb der BG nachgewiesen werden (Abbildung 9).

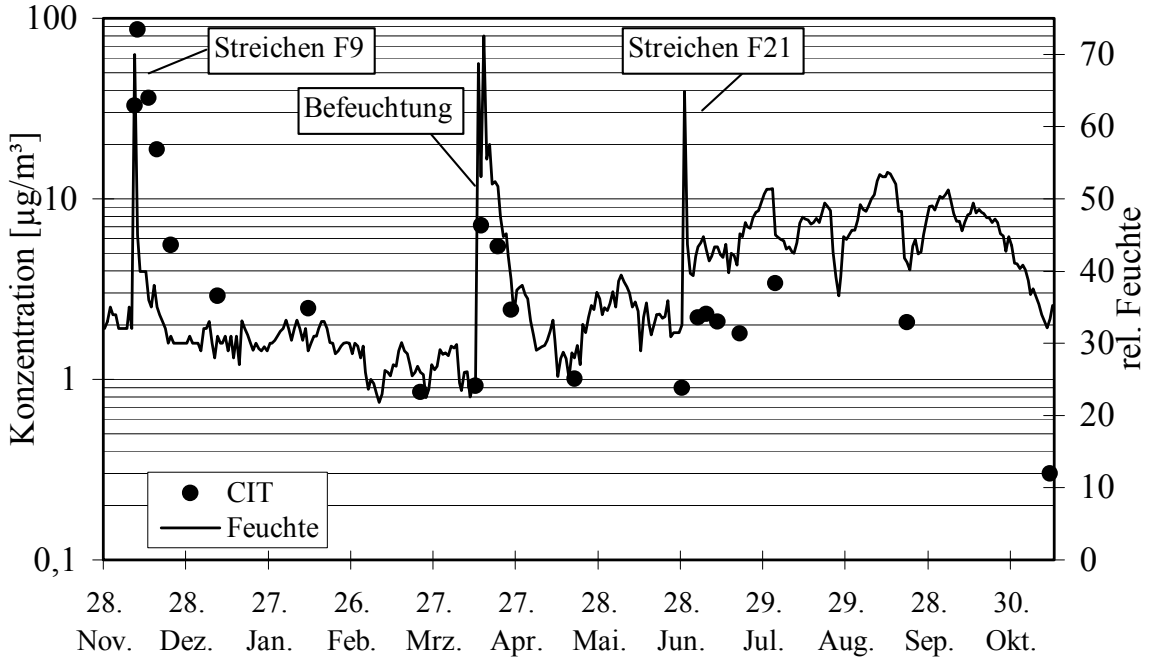


Abbildung 9. CIT-Konzentrationen im Raum eines Testhauses nach Ausbringen der Farbe 9. Einfluss der künstlichen Feuchteänderung nach 5 Monaten, Einfluss des Ausbringens einer zweiten biozidfreien Farbe (Farbe 21) und der erhöhten natürlichen Feuchte und Temperatur in der Sommerperiode.

3.1.4 EINFLUSS DES UNTERGRUNDES AUF DIE IT-EMISSIONEN

Die hier vorgestellten Messungen in der FLEC oder der Kammer wurden vor allem mit Glasplatten als Träger für die Wandfarben durchgeführt. In zwei Tests wurde allerdings auch der Einfluss eines anderen Trägermaterials (GK-Platte) auf die Emissionsraten der Farben untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen Abbildung 8 B, Abbildung 10 und Abbildung 11 dargestellt. Der stark saugende Untergrund GK beeinflusst in hohem Maße die Emission aus den Farben.

Die Untersuchung der Farbe 8 auf den GK-Platten im "Weißen Elefanten" erbrachte SER_a-Anfangswerte für CIT, die ca. 2 Größenordnungen unter denen der Glasplatten lagen. Mit der Zeit näherten sich die Werte einander an, um sich nach 18 Tagen mit 1,1 bzw. 0,14 µg/m²h nur noch um einen Faktor von 8 zu unterscheiden. Offensichtlich wird in diesem Emissionsverlauf die Rückdiffusion der GK-Platte wirksam. Für MIT lag die SER_a nach Verstreichen der Farbe auf GK-Platte immer unterhalb der BG.

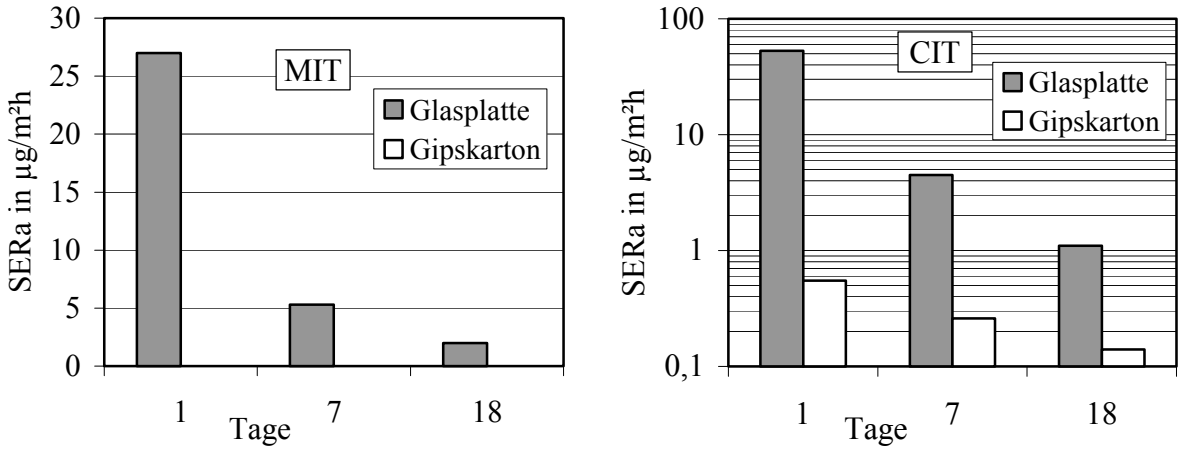


Abbildung 10. MIT- und CIT-SER_a von Farbe 8, aufgetragen auf Glasplatte und GK-Platte, bestimmt im "Weißen Elefanten".

GK-Platten und Glasplatten wurden auch für FLEC-Vergleichsuntersuchungen mit Farbe beschichtet. Farbe 13 wurde aufgetragen und parallel vermessen. Auch hier ergab sich der gleiche deutliche Abstand der SER_a zwischen den GK-Platten und den Glasplatten (s. Abbildung 11). MIT konnte aus der Farbe auf der GK-Platte nur nach 7 Tagen oberhalb der BG nachgewiesen

werden. Für CIT lag der Maximalwert um einen Faktor von 20 unter dem aus der Farbe auf Glasplatte.

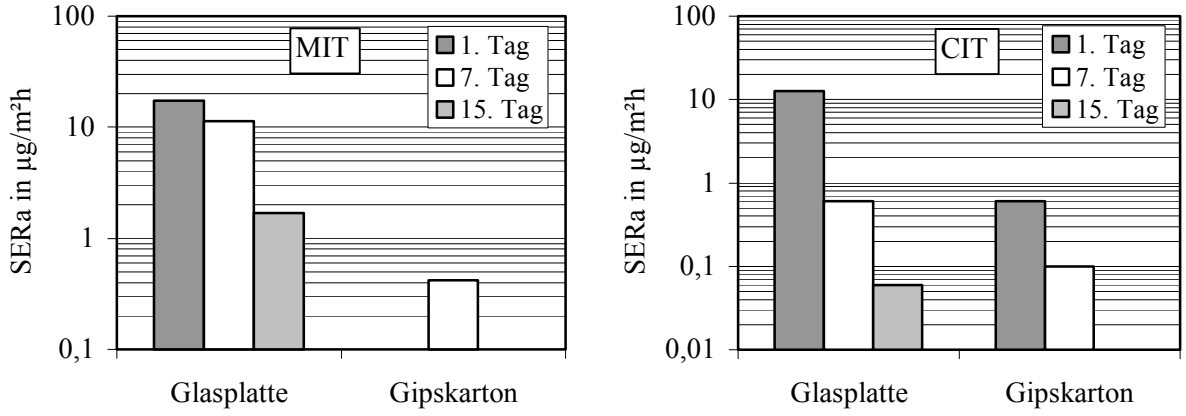


Abbildung 11. MIT- und CIT-SER_a von Farbe 13, aufgetragen auf Glasplatte und GK-Platte, bestimmt in der FLEC.

3.1.5 EINFLUSS VON LAGERZEITEN DER WANDFARBEN AUF DIE EMISSION

Versuche zum Emissionsverhalten nach einer längeren Lagerzeit unter Verwendung der Farben 8, 9, 13 und 20 zeigen, dass sich die SER_a ändern (Abbildungen Abbildung 12 bis Abbildung 15). So zeigte die Farbe 8 bei der ersten Untersuchung am Tag nach der ersten Öffnung des Gebindes und dem ersten Auftrag der Farbe eine MIT- SER_a von 19 µg/m²h und eine CIT- SER_a von 280 µg/m²h. Ca. 300 Tage nach der Erstöffnung des Gebindes wurde die Farbe erneut aufgetragen. Nach einem Tag wurde ein MIT- SER_a von 10 µg/m²h und eine CIT-SER_a von 43 µg/m²h ermittelt. Ähnlich verhielten sich die Farben 9 und 13 nach ca. 200 bzw. ca. 400 Tagen. Farbe 20 hingegen wies zu Beginn 57 µg/m²h für MIT und 22 µg/m²h für CIT auf, nach ca. 100 Tagen erreichten die MIT- SER_a 130 µg/m²h und die CIT- SER_a 2 µg/m²h.

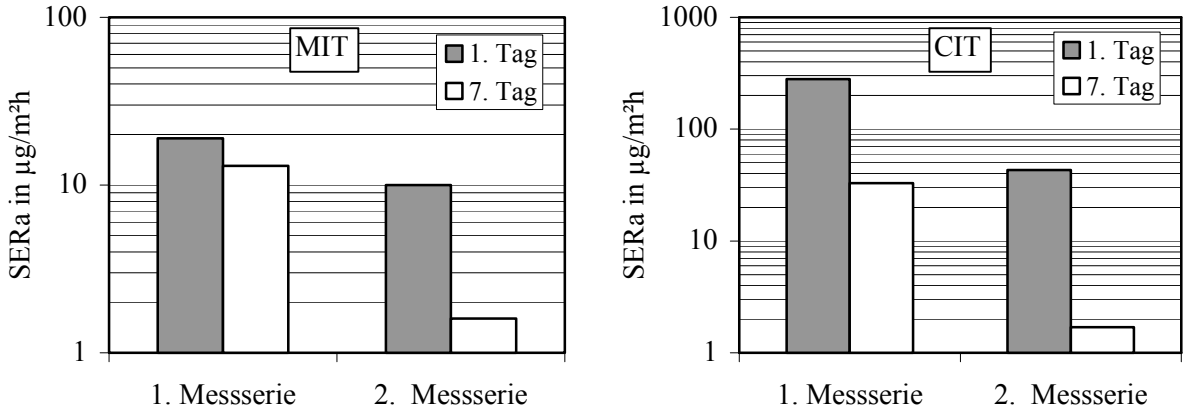


Abbildung 12: Vergleichsmessung für MIT und CIT aus Farbe 8 auf Glas, bei der 1. Messserie wurde die Farbe direkt und bei der 2. Messserie 283 Tage nach Erstöffnung aufgetragen.

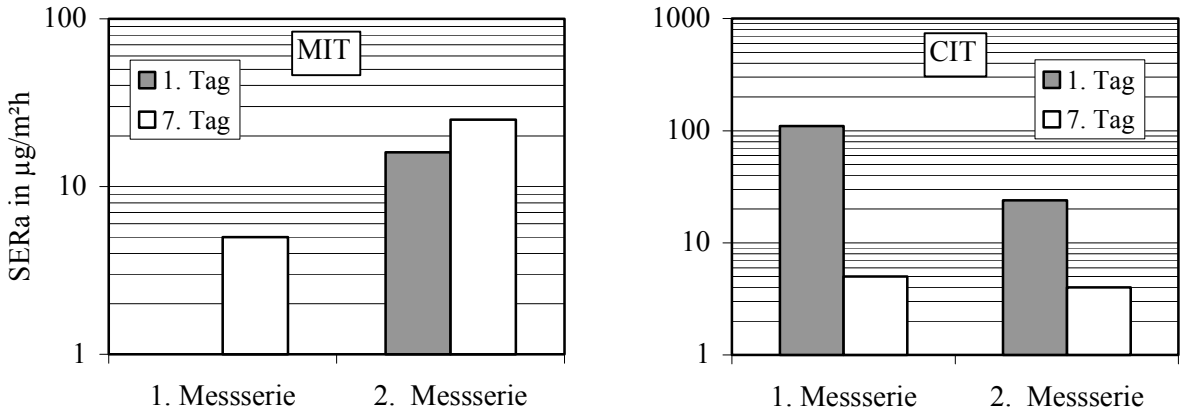


Abbildung 13: Vergleichsmessung für MIT und CIT aus Farbe 9 auf Glas, bei der 1. Messserie wurde die Farbe direkt und bei der 2. Messserie 198 Tage nach Erstöffnung aufgetragen.

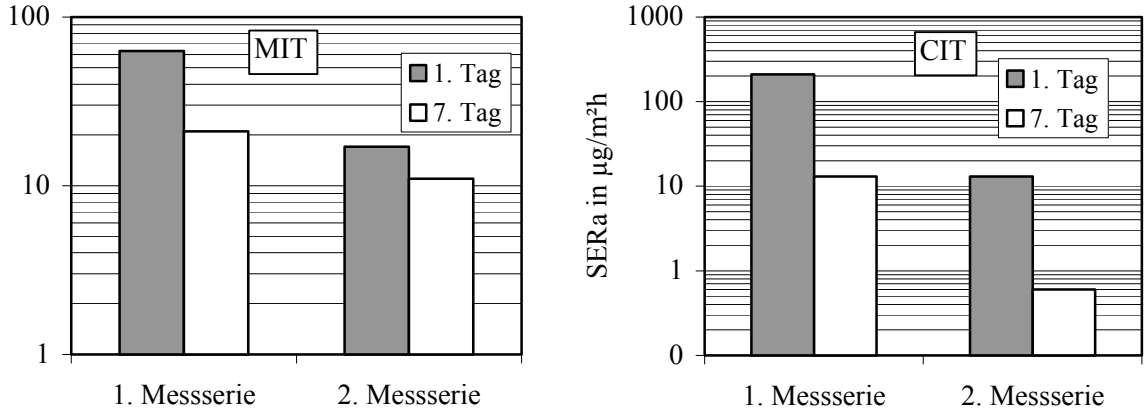


Abbildung 14: Vergleichsmessung für MIT und CIT aus Farbe 13 auf Glas, bei der 1. Messserie wurde die Farbe direkt und bei der 2. Messserie 391 Tage nach Erstöffnung aufgetragen.

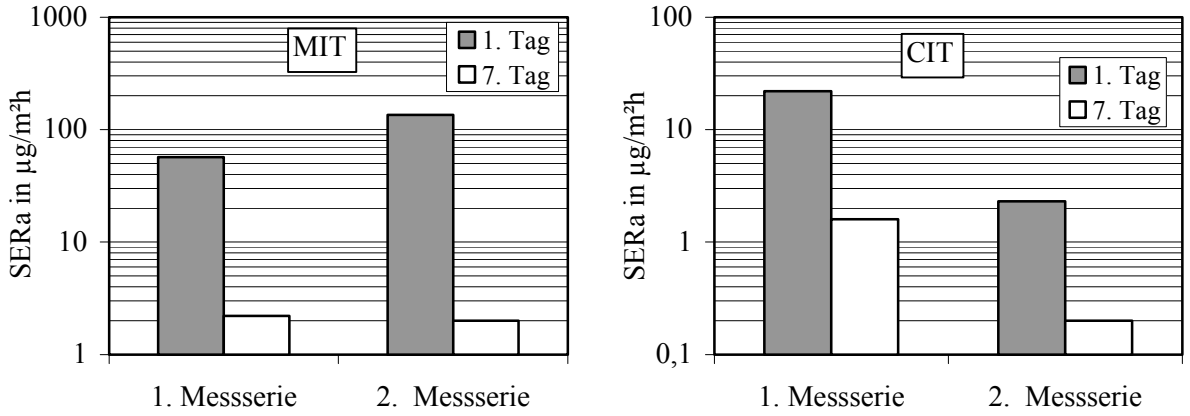


Abbildung 15: Vergleichsmessung für MIT und CIT aus Farbe 20 auf Glas, bei der 1. Messserie wurde die Farbe direkt und bei der 2. Messserie 98 Tage nach Erstöffnung aufgetragen.

3.1.6 UNTERSUCHUNGEN ZUM IT-GEHALT IN DER FLÜSSIGEN FARBE

Um die Ergebnisse der Emissions-Untersuchungen ins Verhältnis zu den Biozidgehalten in der flüssigen Farbe setzen zu können, wurden 19 der 24 untersuchten Farben auf ihre Konzentration an MIT und CIT untersucht. Die Untersuchungen wurden von einem Auftragnehmer durchgeführt und erbrachten das in Tabelle 3 dargestellte Ergebnis [27]. Es fällt auf, dass sehr geringe CIT-Konzentrationen in den Farben nachgewiesen wurden. Das für den reinen Wirkstoff angegebene CIT/MIT-Verhältnis von 3:1 [7] hat sich deutlich zum einem Verhältnis <1:1 verschoben.

Tabelle 3: IT-Gehalte der Farben (in mg/kg). Analyse teilweise 1 Jahr nach der ersten Öffnung des Gebindes. n.b. = nicht bestimmbar (störende Inhaltsstoffe); n.n. = nicht nachweisbar (< BG)

Farbe	CIT	MIT	*CIT/MIT-Verhältnis*
2	n.n.	12	
4	7	19	*0,37*
5	2	5	*0,40*
6	1	16	*0,06*
7	1	16	*0,06*
8	4	19	*0,21*
9	4	21	*0,19*
10	3	17	*0,18*
13	4	19	*0,21*
14	1	13	*0,08*
15	1	18	*0,06*
16	1	11	*0,09*
17	n.b.	4	
18	n.n.	n.n.	
19	n.b.	6	
20	2	12	*0,17*
21	n.n.	n.n.	
23	2	14	*0,07*
24	n.n.	1	

Leider spiegelten diese Ergebnisse der direkten Farbuntersuchungen nicht die Befunde aus den in Abbildung 4 und Abbildung 5 gezeigten SER_a aus Emissionskammeruntersuchungen wieder. Um die auffälligen Abweichungen zu klären, kann die Fläche unter der Abklingkurve der Farben in den Emissionsuntersuchungen (siehe Anhang, 5.7) herangezogen werden, da das Integral unter dieser Kurve ein Maß für die gesamte aus der Oberfläche emittierte Komponente

darstellt. Somit kann abgeschätzt werden, wie viel von einer Komponente zu Beginn der Untersuchungen vorhanden war, unter der Annahme, dass der wesentliche Anteil in der beobachteten Zeit aus der Probe emittiert ist.

So wurden die CIT- und MIT-Abklingkurven von allen Farben mit mathematischen Methoden angepasst, dazu diente die mathematische Software Curve Expert [28]. Allerdings stellt die erhaltene Kurve nur eine graphische Näherung an die experimentellen Ergebnisse dar. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Flächenintegration unter den IT-Kurven angegeben (für die Umrechnung wurden 250 g frische Farbe pro m² und eine Schichtdicke von 200 µm angesetzt).

Mit Hilfe dieser mathematischen Behandlung der Emissionsdaten konnte gezeigt werden, dass in den frischen Farben noch deutlich mehr CIT enthalten sein musste als in den später erfolgten Untersuchungen zum IT-Gehalt in der flüssigen Farbe nachgewiesen werden konnte. Das Verhältnis 3:1 für CIT/MIT konnte jedoch auch für frische Farben nicht exakt belegt werden (Tabelle 4 CIT 1, MIT 1, CIT 1/MIT 1). Diese Ergebnisse zeigen aber, wie dies auch

Tabelle 4 Die Flächenintegrale unter den IT-Kurven (s. Anhang A-7 ff) in mg/kg flüssiger Farbe und die resultierenden Verhältnisse CIT 1 / MIT 1 zu CIT 2 / MIT 2 (1: Mess-Serien direkt nach der ersten Öffnung; 2: Mess-Serien 100 oder mehr Tage nach Öffnung des Gebindes).

Farbe	CIT 1	MIT 1	*Verhältnis CIT 1/MIT 1*	CIT 2	MIT 2	*Verhältnis CIT 2/MIT 2*
4	90	42	*2,1*	10	34	*0,3*
5	5					
6	54	38	*1,4*			
7	130	23	*5,7*			
8	88	17	*5,2*	7	13	*0,5*
9	23			19	26	*0,7*
10	41	14	*2,9*			
12	26	14	*1,9*			
13	89	33	*2,7*	4	14	*0,3*
14	8	12	*0,7*			
15	75	38	*2,0*			
16	8	8	*1,0*			
17	10	4	*2,5*			
19	9	56	*0,2*			
20	15	11	*1,4*	3	35	*0,1*
23	17	22	*0,8*			

schon in dem vorangegangenen Kapitel 3.1.5 gezeigt werden konnte, dass CIT deutlich schneller im Gebinde abgebaut wird als MIT. Beim Vergleich der zweiten Mess-Serien der Farben (Tabelle

4 Spalten CIT 2, MIT 2, CIT 2/MIT 2), die etwa zur gleichen Zeit wie die Untersuchung der flüssigen Farben erfolgten, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Konzentrationsverhältnisse mit denen der Gehaltsbestimmungen aus Tabelle 3.

3.2 FORMALDEHYD

3.2.1 FLEC-UNTERSUCHUNGEN

Als biozide Wirkstoffe haben Formaldehyd und Formaldehyddepotstoffe (FDS) eine hohe Bedeutung für die Konservierung industriell gefertigter Produkte. Deshalb wurde aus allen 24 Farben auch die Emission von Formaldehyd nach dem Auftrag auf Glasplatten untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 16 dargestellt. Die Farben emittierten am ersten Tag zwischen 1 und 170 µg/m²h, nach sieben Tagen waren die SER_a auf Werte zwischen 0,5 und 13 µg/m²h gefallen. Wie zu erwarten enthielten einerseits alle untersuchten Farben Formaldehyd, wenn auch zum Teil nur in geringen Mengen, andererseits emittierten die Farben schnell den in ihnen enthaltenen Formaldehyd. Für die "alten Farben" (1, 2, 3) ist nicht auszuschließen, dass die niedrigen SER_a auch auf einen bereits in hohem Maße fortgeschrittenen Abbau von Formaldehyd während der Lagerzeit zurückgeführt werden können, oder auch auf eine andere Farbrezeptur, die schon zu Beginn geringere Mengen an Formaldehyd aufwies.

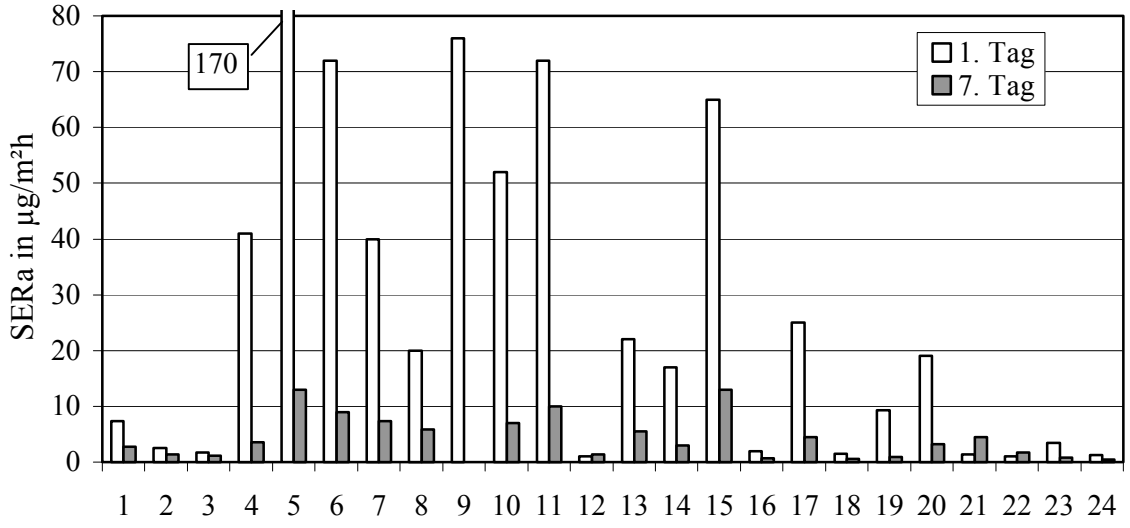
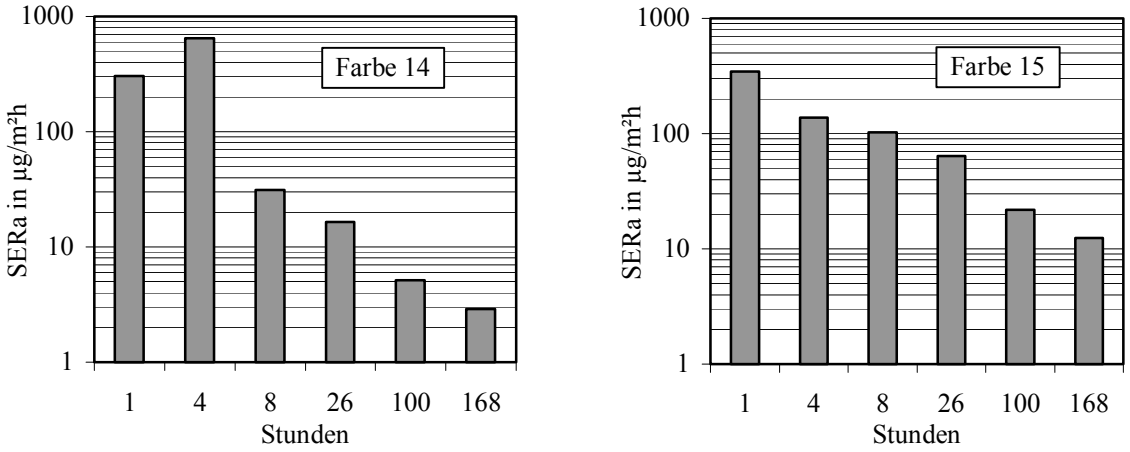


Abbildung 16: Formaldehyd-SER_a (µg/m²h) der Farben auf Glas nach 1 Tag und 7 Tagen, gemessen mit der FLEC. (Für Farbe 9 liegt kein 7-Tagewert vor)

Wird die Emission von Formaldehyd mit einer höheren Zeitauflösung untersucht, lassen sich deutliche Unterschiede im Emissionsverhalten der Farben feststellen. Für die Untersuchung der Farben 14 und 15 wurden zu Beginn der Messungen mit geringeren Probenahmevolumina (15, 30, 60 Liter) gearbeitet, um die Probenahmezeit klein zu halten und um in den ersten Stunden

mehrere Messpunkte zu erhalten. Die Abbildungen Abbildung 17 A+B zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Beim Vergleich der beiden Diagramme ist sehr gut zu erkennen, dass die Formaldehydemissionen sehr unterschiedlich abklingen. Die Farbe 14 wies nach ca. 3 h einen Maximalwert von über 600 µg/m²h aus, der dann innerhalb von 24 Stunden auf 15 µg/m²h abfiel. Nach sieben Tagen (168 h) war die SER_a auf 3 µg/m²h gesunken. Ganz anders verhielt sich die Farbe 15, für die die SER_a ausgehend von ca. 350 µg/m²h in den folgenden 24 Stunden lediglich auf 60 µg/m²h sank und erst im Verlaufe der folgenden Woche (168 h) auf 13 µg/m²h. Diese Emissionsverläufe weisen darauf hin, dass sehr unterschiedliche FDS eingesetzt wurden, die deutlich in ihrer Stabilität voneinander abweichen.



A) **B)**

Abbildung 17: Unterschiedliches Abklingverhalten von Formaldehyd bei den Farben 14 (A) und 15 (B). Farbe 14 zeigt einen hohen Anfangswert gefolgt von einem schnellen Absinken, wohingegen Farbe 15 über einen längeren Zeitraum auf höherem Niveau emittiert.

3.2.2 FELDUNTERSUCHUNGEN

Die Formaldehyd-Konzentrationen wurden auch in den bereits vorgestellten (Abschnitt 2.1) vier realen Räumen bestimmt. Wie in der Abbildung 18 gut zu erkennen, nahm in den Büroräumen Formaldehyd ausgehend von 65 bzw. 80 µg/m³ nach einem Tag innerhalb einer Woche auf die Größe des Hintergrundwertes in den Räumen ab. Auch für Farbe 9, ausgebracht im Testhaus, war nach einer Woche wieder der Ausgangswert erreicht, wobei allerdings kurzzeitig mit 300 µg/m³ nach einer Stunde bzw. 120 µg/m³ nach einem Tag deutlich höhere Konzentrationen beobachtet wurden. Dieses Haus wurde in den späten 70-iger Jahren errichtet und enthält Holzwerkstoffe, die die Ursache für einen hohen Formaldehyd-Hintergrundwert von ca. 50 bis 70 µg/m³ im Winter und in der Übergangszeit sowie von bis zu 200 µg/m³ im Sommer [29] sein dürften. Die Farbe 15 fällt mit einem hohen Wert knapp unter 100 µg/m³ auch nach 7 Tagen auf. Hier war die Konzentration nach einer Woche nicht wie bei den anderen Farben auf

den Wert vor dem Streichen gefallen. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt, besitzt diese Farbe einen stabileren FDS als die meisten anderen Farben, so dass die Emission von Formaldehyd verzögert ist. Dieser FDS kann in die Wand eindringen und somit zu einer langsameren Abgabe des Formaldehyds führen.

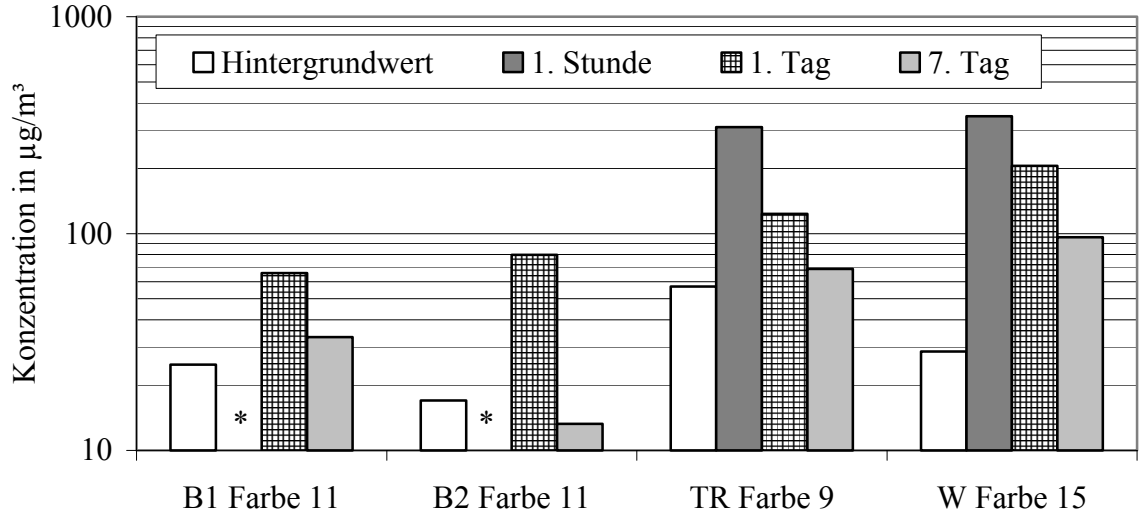


Abbildung 18: Formaldehyd-Konzentrationen in zwei Büroräumen (B1, B2), einem Testraum (TR) und in einer Wohnung (W) vor während und nach dem Streichen. *: nicht bestimmt

3.2.3 EINFLUSS DES UNTERGRUNDES AUF DIE FORMALDEHYD-EMISSIONEN

Wie im Abschnitt 3.1.4 für die IT beschrieben, beeinflusst ein stark saugender Untergrund auch die Formaldehydemission. Allerdings kommt es im Gegensatz zu den IT-Messungen nicht zu geringeren Emissionen im Gipskarton-Versuch, sondern es wird im Verlauf des Versuches

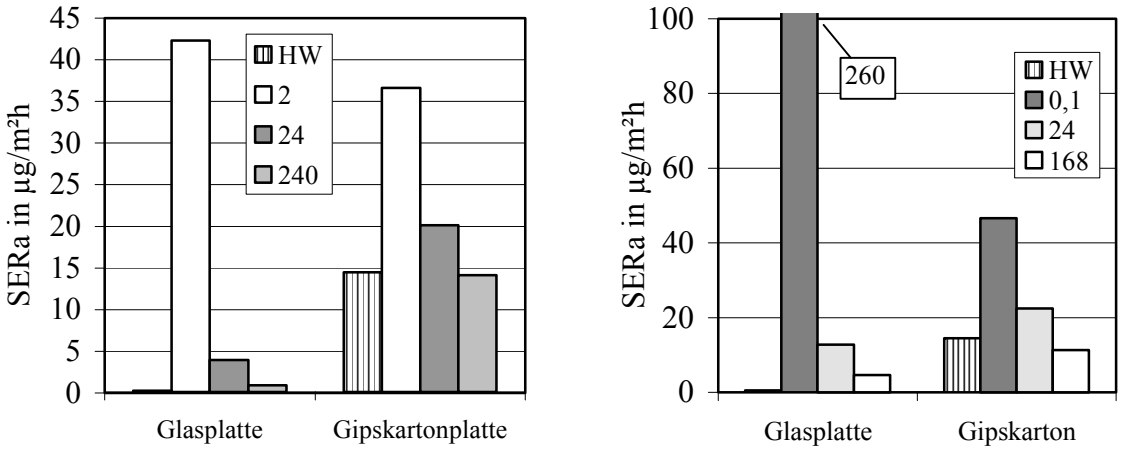


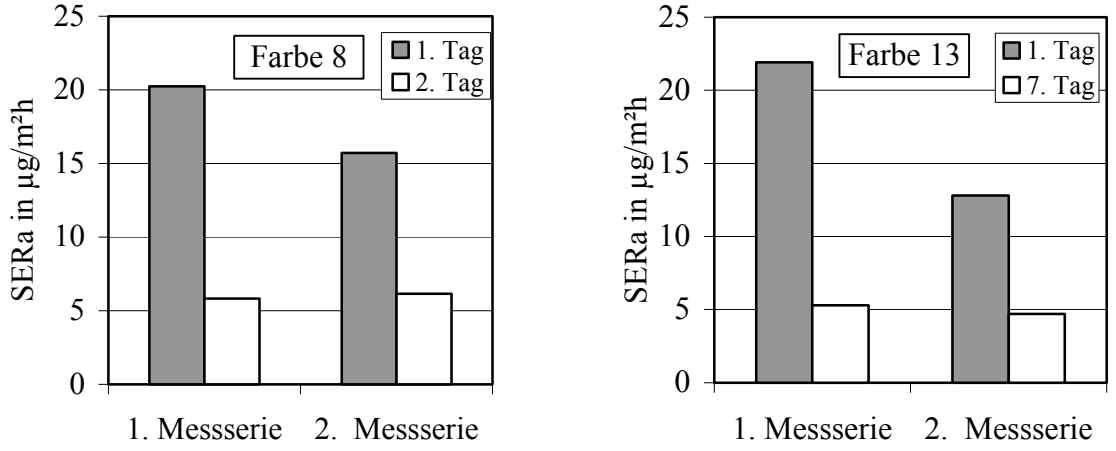
Abbildung 19: Vergleich der Formaldehydemission aus Farben nach Auftrag auf Glasplatte oder Gipskarton (Angaben jeweils in Stunden). A) Farbe 8 im "Weißen Elefanten". B) Farbe 13 in der FLEC. (HW = Hintergrundwert)

sogar eine höhere Menge Formaldehyd gefunden (Abbildung 19). Das Trägermaterial selbst emittiert bereits ca. 15 µg/m²h an Formaldehyd als Hintergrundwert. In den ersten Stunden nach Farbauftrag ist noch der Einfluss der Farbe auf die Emission nachweisbar, abgeschwächt durch den Anteil, der in die Platte hineindiffundiert ist. Im Folgenden bestimmt im Wesentlichen die Eigenemission der GK-Platte die Formaldehyd-SER_a.

Ein solches Verhalten ist prinzipiell auch bei anderen Farben nicht auszuschließen, z. B. zeigte Farbe 11 nach 7 Tagen in der FLEC noch eine SER_a für CIT von 10 µg/m²h (Farbe 15 eine von 13 µg/m²h), aber im Feld war die Konzentration rasch abgeklungen. Somit lassen sich mit den durchgeführten Versuchen und der FLEC mit nur zwei Punkten (1 und 7 Tage) keine Schlüsse auf das längerfristige Emissionsverhalten ziehen.

3.2.4 EINFLUSS DER LAGERZEIT DER WANDFARBE AUF DIE EMISSION

Auch für Formaldehyd wurden die Emissionen nach einer längeren Lagerzeit der Farben verglichen (Abbildung 20). Die Unterschiede sind vorhanden, aber hier bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei den IT-Untersuchungen (siehe Abschnitt 3.1.5). Nach einer einwöchigen Messdauer waren in etwa gleiche Formaldehyd-SER_a nachweisbar. Während der Lagerung scheint der Formaldehydgehalt somit deutlich weniger abzunehmen als die IT-Gehalte.



A) **B)**

Abbildung 20: Einfluss der Lagerung auf die Emission von Formaldehyd.
Farbe 8: 1. Messserie direkt und 2. Messserie 283 Tage nach Erstöffnung des Gebindes;
Farbe 13: 1. Messserie direkt und 2. Messserie 391 Tage nach Erstöffnung des Gebindes.

3.3 HÖHERE ALDEHYDE

3.3.1 FLEC-UNTERSUCHUNGEN

Neben Formaldehyd können mit der DNPH-Methode auch andere, höhere Aldehyde nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Studie wurden routinemäßig auch solche Komponenten mit erfasst. Besonders bei den Farben 18, 21 und 22, den sogenannten Biofarben, wurden z.T. höhere SER_a der Aldehyde Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal und Decanal nachgewiesen (Tabelle 5), die durch den oxidativen Abbau der eingesetzten ungesättigten Fettsäuren entstehen können. Im Chromatogramm der VOC-Bestimmung konnten neben den Aldehyden auch die komplementären Säuren, z. B. Hexansäure, Nonansäure oder Octansäure nachgewiesen werden (s. Anhang S. A-26 bis A-28).

Tabelle 5: Aldehyd-SER_a der untersuchten "Biofarben" (in $\mu g/m^2h$), gemessen in der FLEC.

	Messtag	Form-aldehyd	Acet-aldehyd	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Nonanal	Decanal
	0,01	3	6	0,9	4	4	7	5
Farbe 18	1	2	2	0,2	1	3	3	4
	9	0,6	1	0,4	1	0,2	0,9	0,2
	37	10	2	0,7	5	2	4	0,6
	0,01	9	4	0,9	3	0,5	5	1
	1	2	0,3	0,6	2	0,7	2	0,8
Farbe 21	9	5	4	12	90	16	2	0,6
	37	8	2	5	40	8	6	1
	85	4	20	0,8	8	3	5	0,8
	0,1	3	2	0,2	1	0,5	3	1
Farbe 22	1	1	2	0,2	0,7	0,1	0,9	0,5
	7	2	7	0,8	1	0,5	0,7	0,7
	42	12	30	3	20	3,5	11	1

Auffällig an den Ergebnissen in Tabelle 5 ist, dass die Aldehyde erst Tage nach dem Auftrag in erhöhtem Maße emittiert wurden. Besonders deutlich wurde dies an der Farbe 21, die in den ersten Stunden nur geringe Mengen an Aldehyden, aber bereits nach gut einer Woche Pentanal, Hexanal und Heptanal stark emittierte. Nach gut 10 Tagen wurde die FLEC von den Platten entfernt und die Farbe bis zur nächsten Messung im Labor gelagert. 24 Stunden nach dem

erneuten Aufsetzen der FLEC auf die jeweilige farbbestrichene Glasplatte wurde dann die DNPH-Messung vorgenommen. Bei allen drei "Biofarben" zeigte sich auch noch nach ca. einem Monat eine hohe Aldehyd-SER_a. Am Beispiel von Hexanal ist dies in der Abbildung 21 dargestellt.

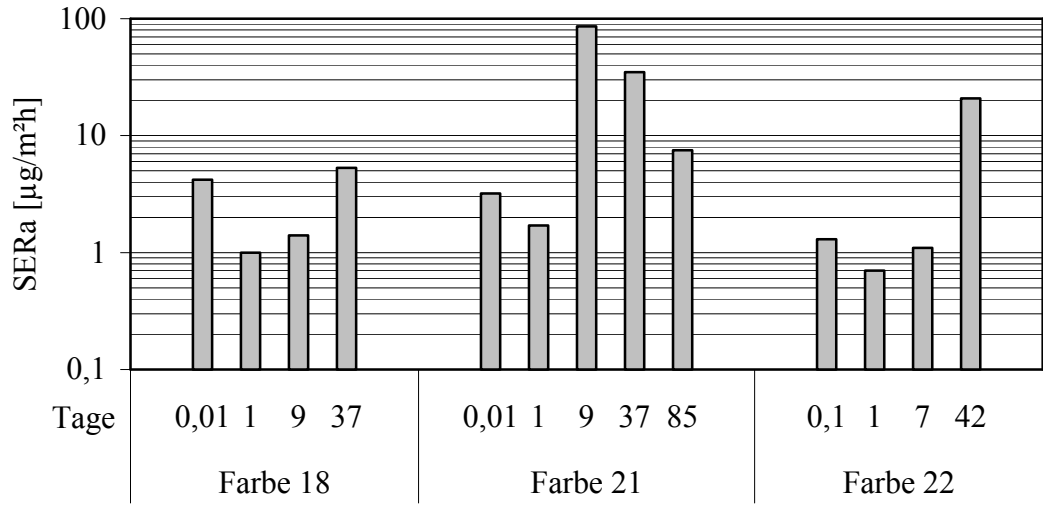


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der SER_a für Hexanal-Emissionen aus Biofarben (in µg/m²h).

3.3.2 FELDUNTERSUCHUNGEN

Eine der im Abschnitt 3.2.1 bereits erwähnten Biofarben (Farbe 21) wurde auch in dem Raum des Testhauses ausgebracht (siehe auch Abschnitt 3.1.3). Die Farbe zeigte wie auch schon im Laborversuch eine hohe Konzentration an Aldehyden (Tabelle 5/Abbildung 22). Vor allem Hexanal wurde noch neun Tage nach dem Auftrag der Farbe auf die Wände und Decke des Raumes mit Konzentrationen bis zu 2500 µg/m³ nachgewiesen. Der beträchtliche Unterschied zwischen dieser Konzentration und der aus den FLEC-Untersuchungen berechneten Konzentration (150 µg/m³) wird in der Diskussion (vgl. Abschnitt 4.3) aufgegriffen. Auch die anderen Aldehyde erreichten hohe Werte. So lagen nach neun Tagen die Konzentrationen von Pentanal bei 310 µg/m³ und von Heptanal bei 330 µg/m³. Die Octanal- und die Nonanal-Konzentration lag nach 14 Tagen bei 130 µg/m³ bzw. 50 µg/m³. Diese Konzentrationen klangen erst nach mehreren Monaten auf Werte unter 2 µg/m³ ab. Die Formaldehyd-Konzentration stieg zwar zu Beginn dieser Messungen ebenfalls leicht an, jedoch ist der Effekt sehr wahrscheinlich

auf den Einfluss des Sommers mit erhöhten Temperaturen und Feuchten zurückzuführen. Die Quelle dürfte das Wandmaterial des Hauses sein (vgl. Abschnitt 3.2.2).

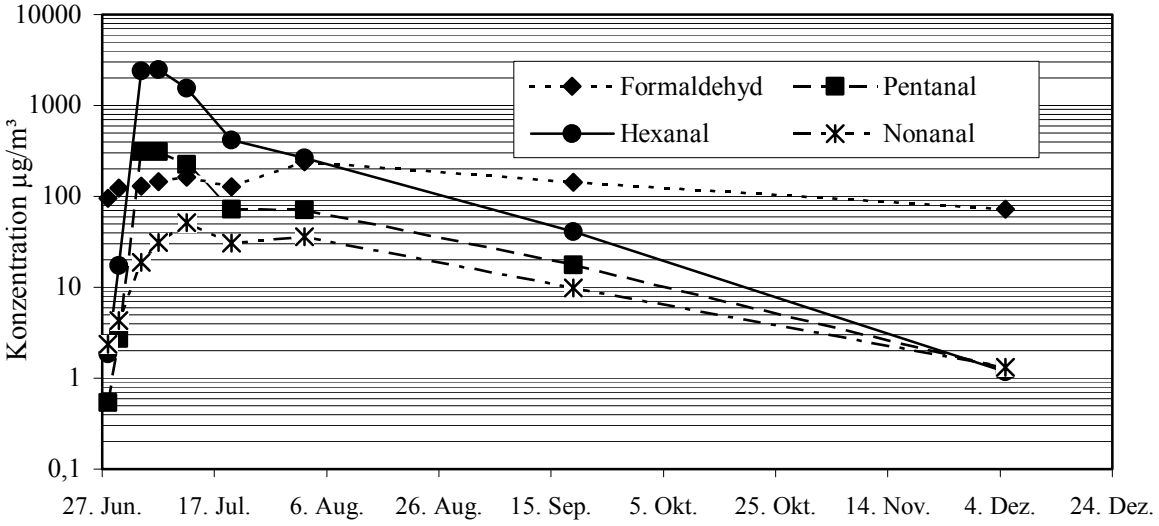


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen ausgewählter Aldehyde nach Anstrich mit Farbe 21.

3.4 WEITERE VOC

Neben den in diesem Vorhaben hauptsächlich interessierenden Bioziden wurde, wie bereits im Abschnitt 2.2 kurz erwähnt, auch überprüft, ob aus den Farben nach dem Auftrag auf Glasplatten noch VOC an die Luft abgegeben werden. Vor allem die Farben 1 und 2 ("alte Farben") weisen hohe VOC-Emissionen auf, wohingegen aus den "neuen Farben" geringere Emissionen nachweisbar waren. Die typischen Emissionen aus den Farben bestehen aus Essigsäure und Butoxyethoxyethanol. Zudem gibt es einzelne Farben, wie z.B. die Farben 15, 17, 19 oder 20, die sehr hohe Weichmacher-Emissionen aufweisen. Die wesentlichen Weichmacherkomponenten, die in den Dispersionsfarben nachgewiesen werden konnten, sind Maleinsäuredibutylester und Fumarsäuredibutylester sowie Dimethylphthalat und Dibutylphtalat, wobei die beiden ersteren in höheren Konzentrationen nachweisbar waren. Weiterhin werden bzw. wurden in Farben auch Kohlenwasserstoffgemische mit Komponenten im Bereich von Tetra- bis Octadecan gefunden. Interessant ist auch der Vergleich der Farben 2, 11 und 23. Dies ist jeweils das gleiche Handelsprodukt, nur aus unterschiedlichen Produktionsjahren (1995, 1999 und 2000). Der Anteil von Alkanen ist 1995 noch hoch – neben einem anderen bioziden Wirkstoff: Chloracetamid – , verringert sich aber 1999. Im Jahre 2000 sind keine Alkane mehr in der Farbe nachweisbar.

4 DISKUSSION

4.1 IT-UNTERSUCHUNGEN

Aus den "alten" Farben emittierten mehr VOC (s. Anhang ab S. A-13) und nur geringe Mengen an Bioziden im Vergleich zu den "neuen" Farben. Hieraus kann jedoch keine allgemeine Aussage abgeleitet werden, weil sich in den "alten" Farben während der Lagerzeit ein beträchtlicher Teil der Biozide schon abgebaut haben dürfte (s. Abschnitt 3.1.4). Leider lagen keine vergleichbaren IT-Emissions-Untersuchungen aus der Zeit direkt nach dem Kauf dieser Farben vor.

Alle konventionellen Dispersionsfarben, die in den Jahren 1999 und 2000 beschafft wurden, emittierten MIT und CIT, lediglich die als "Biofarben" gekennzeichneten Farben zeigten keine IT-Emissionen. Die IT konnten auch nach dem Verstreichen der Farben 9, 11 und 15 in Räumen nachgewiesen werden, dabei vorrangig das CIT und nur in sehr geringem Umfang das MIT. Bei Langzeituntersuchungen in einem Raum eines Testhauses konnten auch nach 9 Monaten noch Konzentrationen über 1 $\mu g/m^3$ nachgewiesen werden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse (Farben 5, 17, 19, 24 mit Farben 9, 11 und 15, s. Tabelle 3 und Abbildungen 5 und 7B) kann auch gefolgert werden, dass nach dem Verstreichen von Wandfarben mit CIT/MIT-Konservierungsmitteln, die die Umweltzeichen-Biozid-Vorgabe einhalten würden, noch CIT-Raumluftkonzentrationen von 1 bis 10 $\mu g/m^3$ möglich sind, mindestens in der ersten Woche. Weiterhin zeigt das Überstreichen des Erstanstriches mit IT-freier Farbe im Testraum, dass aus einer alten, bereits auf der Wand befindlichen Farbe durch einen Neuanstrich erneut IT emittiert werden. Dies bedeutet, dass auch eine IT-freie Dispersionsfarbe keine Sperrwirkung gegenüber IT aus darunterliegenden älteren IT-haltigen Farbschichten aufweist.

Ein Anstieg von Feuchte und Temperatur kann generell zur Erhöhung von Emissioen führen [30]. Untersuchungen über die Abhängigkeit der IT-Konzentration von der relativen Feuchte wurden im Raum des Testhauses durchgeführt, wobei ein deutlicher Einfluss nachgewiesen wurde (s. Abbildung 9). Dieser Effekt konnte auch durch Emissionsmessungen mit dem "Weißen Elefanten" bestätigt werden. Allerdings wies im Gegensatz zu den Untersuchungen im Testhaus hier vor allem MIT deutliche Emissions-Schwankungen bei variierender Feuchte auf (s. Abbildung 8). In wie weit die Beschaffenheit des Untergrundes für diese Unterschiede verantwortlich ist, wurde durch Parallelversuche mit GK-Platten als Träger untersucht. Hierbei sank die Gesamtemission sehr weit ab, vermutlich dringen die aufgebrachten Biozide und Lösemittel tief in das Material ein und werden sodann nur verzögert wieder abgegeben. Von Chang et al. wird für diesen Effekt eine Verzögerung der Abgabe um bis zu 3,5 Jahre nach Auftrag auf GK-Platten

berechnet [31]. Die mit dem "Weißen Elefanten" gemessenen IT-Emissionen zeigen bei niedrigem Gesamtniveau eine Steigerung um den Faktor 2, wenn von 45 % rel. Feuchte auf 60 % rel. Feuchte erhöht wird. Somit ist bei GK-Platten die Auswirkung einer Feuchteänderung deutlicher zu spüren, was auch im Feldversuch bestätigt wurde.

Der Biozidgehalt in einem geschlossenen Farbgebinde nimmt in der Regel mit der Zeit ab. So wiesen Farben aus einem für eine Erstanalytik geöffneten und anschließend wieder verschlossenen Eimer bei einer erneuten Untersuchung nach ca. einem Jahr zumeist deutlich geringere Emissionen auf als kurz nach der ersten Öffnung. Dieser Effekt ist für CIT um vieles ausgeprägter als für MIT, jedoch sind offensichtlich Abweichungen hiervon möglich (s. Abbildung 15, Farbe 20). Auffällig ist auch, dass Farben des gleichen Fabrikates, die im Abstand von zwei Monaten hintereinander beschafft wurden (Farben 8 und 9), deutliche Unterschiede in der Emission aufwiesen. So emittierte Farbe 8 sowohl MIT als auch CIT, wohingegen Farbe 9 nur CIT - und zwar um 50 % reduziert - emittierte. Es konnte nicht geklärt werden, ob dieser Unterschied durch eine Rezepturänderung oder durch eine unterschiedlich lange Lagerzeit beider Farben bis zum Verkauf verursacht wurde. Da jedoch die CIT-Konzentration in den Farben üblicherweise schneller abnimmt als die entsprechende MIT-Konzentration, scheint eine unterschiedliche Lagerzeit eher nicht der Grund für die beobachteten Unterschiede zu sein.

Die Abnahme des Biozid-Gehaltes in gelagerten Gebinden hängt von unterschiedlichsten Faktoren ab, wie z.B. Reaktionspartner, Temperatur, pH-Wert usw. Im Anhang im Abschnitt A-2 sind die Abklingkurven aller Farben dargestellt, die zwischen den Farben viele Gemeinsamkeiten aufweisen, aber auch sehr verschieden sein können. Die Unterschiede im Abklingverhalten aus den Farben können auf den Einfluss der oben beschriebenen Parameter zurückgeführt werden. MIT weist häufig eine geringe Anfangsemission auf, die aber dafür über 7 Tage auf diesem Niveau verbleibt, wohingegen die CIT-Emission zu Beginn schnell steigt, um dann rasch auf niedrige Werte zurückzufallen. Vergleicht man eine Farbe zum einen im FLEC-Versuch und zum anderen im Feldversuch, so weist der Feldversuch ganz andere MIT/CIT-Verhältnisse aus. Das wird am Beispiel der 1-Tage-Werte der Farbe 15 (Abbildung 4, Abbildung 5 und Abbildung 7) deutlich: für die FLEC beträgt das CIT/MIT-Verhältnis der SER_a-Werte 0,35, während im Raum ein CIT/MIT-Konzentrationsverhältnis von 4 gefunden wurde.

Aus flächenspezifischen Emissionsraten, die aus FLEC- oder Kammer-Messungen ermittelt werden, lässt sich auf einfache Weise die im Innenraum zu erwartende Biozid-Konzentration abschätzen, wenn die Parameter Luftwechselzahl, Raumvolumen und emittierende Fläche bekannt sind (Gleichung 2, Kapitel 2.1). Für den Raum im Testhaus liegen diese Zahlen vor: die emittierende Fläche beträgt 36 m^2, das Raumvolumen 22,4 m^3 und die Luftwechselzahl 0,4 bis 0,6 h^{-1}. Mit den CIT-SER_a der Farbe 9 (auf Glasuntergrund) aus den FLEC-Untersuchungen

ergeben sich für eine mittlere Luftwechselzahl von 0,5 h^{-1} näherungsweise Raumluft-Konzentrationen von 350, 18 und 9 µg/m³ für Zeitspannen von einem Tag, zwei Wochen bzw. vier Wochen (s. Anhang S. A-9). Bei den Feldmessungen hatten sich für die Raumluft Werte von 85, 5,5 bzw. 2,9 µg/m³ ergeben (s. Abbildung 9). Die errechneten Biozidkonzentrationen lagen somit ca. 4 mal höher für CIT als die tatsächlich gefundenen. Wenn man bedenkt, dass Unterschiede hinsichtlich von Adsorptionseffekten (siehe auch 3.1.4), Farbauftragsmenge und relativer Feuchte nicht beeinflusst werden konnten, stimmen die gemessenen und berechneten Raumluftkonzentrationen gut überein. Da zu vermuten war, dass die Verwendung der aus den Messungen mit GK-Platten erhaltenen SER_a-Werten realitätsnähere Ergebnisse erhalten werden, bestätigte sich nicht. Die Ergebnisse lagen – auch die berechneten – unter den im Raum gefundenen Werten, bei Vergleich der Farbe 8 und 9, die die gleichen Farben mit unterschiedlichem Kaufdatum waren. Eine Erklärung könnte sein, dass die Eigenschaft der Holzwerkstoffwände im Testhaus hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens eher Glas als GK entspricht.

4.2 FORMALDEHYD

Formaldehyd ist ein wichtiges Biozid, um Dispersionsfarben vor dem Befall durch Mikroorganismen zu schützen. Für alle Farben konnte eine Emission nachgewiesen werden, wenn auch teilweise nur in sehr geringen Mengen.

Ein Vergleich der Labor-Messwerte mit denen aus Raumluftuntersuchungen ist schwieriger als bei den IT-Emissionen, da für Formaldehyd mit einem mittleren Hintergrundwert zwischen 10 und 30 µg/m³ [siehe z. B. 32, 33] in üblichen Innenräumen zu rechnen ist. So zeigten die Feldmessungen in der vorliegenden Studie einen Hintergrundwert von über 20 µg/m³ und zum Teil noch darüber. Ein offensichtlicher Einfluss eines Farbanstrichs ist deshalb nur innerhalb der ersten Tage nachzuweisen. Danach kann zumeist davon ausgegangen werden, dass die Wandfarben nur einen sehr kleinen Anteil am gesamten Formaldehyd-Gehalt der Raumluft haben. Ausnahmen ergeben sich, wenn, wie am Beispiel von Farbe 15 gezeigt, der Farbe ein stabiler FDS zugesetzt wurde, der möglicherweise zu Beginn der Anstricharbeiten in das Wandmaterial teilweise eindringt und erst später nach und nach den gebundenen Formaldehyd an die Raumluft abgibt. Die Konzentrationsmessungen im Wohnraum der Privatwohnung (W) mit der Farbe 15 lassen einen solchen Effekt vermuten (Abbildung 18). Im Laborversuch gelang der Nachweis dieses Verschleppungseffektes (siehe 3.2.3) nur teilweise, da die verwendeten GK-Platten bereits einen Hintergrundwert von ca. 10 - 15 µg/m²h besaßen.

Die tatsächlich eingesetzten FDS sind kaum bekannt. Auch im Rahmen dieses Vorhabens ließen sich nur für Farbe 5 aus den Emissionsmessungen direkte Schlüsse auf den eingesetzten FDS ziehen (s. Anhang S. A-17). Dort war im TIC die Verbindung Hexamin nachweisbar, eine sehr stabile, formaldehydabspaltende Verbindung. Bei keiner weiteren Farbe gelang der Nachweis von FDS. Auch auf nasschemischem Wege ist ein solcher Nachweis schwierig, so dass Informationen über den FDS in der jeweiligen Farbe durch Analyse nur sehr schwer zu bekommen sind, zumal je nach Angebot auch in einer Farbe des gleichen Typs je nach Produktionsdatum unterschiedliche Verbindungen eingesetzt werden können. Somit sind Effekte, wie sie bei der Farbe 15 beobachtet wurden, nicht prinzipiell auszuschließen, und Farbanstriche können unter diesen speziellen Bedingungen über einen Zeitraum von länger als 24 Stunden nennenswert zu den Formaldehyd-Gesamtkonzentrationen in Innenräumen beitragen.

Die Lagerzeit des Farbgebindes hat einen deutlich geringeren Einfluss auf die Emission von Formaldehyd als auf diejenige der IT. Dieses Ergebnis wird auch durch eine andere Studie unterstützt, in der nach einer Lagerzeit von einem Jahr nur einen Abbau des Gesamt-Formaldehyds in der Farbe (im FDS gebundenes und freies Formaldehyd) von wenigen Prozent festgestellt wurde [15]. Dies bedeutet auch, dass die in den alten Farben gefundenen geringeren Formaldehydkonzentationen in der Tat auf geringere Biozidzugaben zurückzuführen sind. Diese Tendenz wir durch eine Studie aus Schweden belegt [10, 14].

4.3 HÖHERE ALDEHYDE

Die untersuchten "Biofarben" emittierten durchweg nur geringe Mengen an Formaldehyd. Dagegen werden n-Aldehyde und deren komplementäre Säuren, die aus einer Reaktion der zugesetzten Harze und Öle, z.B. Leinöl u. a. mit Luftsauerstoff oder anderen reaktiven Luftinhaltsstoffen resultieren [34], zeitverzögert mit einem Maximum nach ca. ein bis zwei Wochen emittiert. Die Tabelle 5 (s. Seite 23) zeigt die Emissionsraten der drei Farben in der FLEC. Eine dieser Farben (Nr. 21) wurde auch in einem der Testräume aufgetragen (Abbildung 22, s. Seite 25). In den folgenden Wochen zeigten sich zum Teil extrem hohe Konzentrationen an Hexanal (bis zu 2500 $\mu g/m^3$). Im FLEC-Versuch wurden jedoch maximal nur 90 $\mu g/m^2h$ erreicht, was einer Konzentration von ca. 150 $\mu g/m^3$ in der Raumluft entspräche (berechnet mit den gleichen Annahmen wie in Abschnitt 4.1). Aus diesem Unterschied (Faktor größer 10) wird deutlich, dass Messungen in der Kammer für einige Komponenten nicht unbedingt Vorhersagen über deren Konzentrationen beim typischen Einsatz im Innenraum zulassen. Dies gilt vor allem, wenn die untersuchten Komponenten oder deren Vorläufersubstanzen z. B. leicht mit Inhaltsstoffen der Luft reagieren können [35, 36]. Ein ähnlich verzögertes Auftreten der Aldehyde wurde auch bei Emissionsmessungen von Klebstoffen beobachtet, bei denen die

maximalen Aldehyd-Konzentrationen im Kammerversuch teilweise erst nach über 40 Tagen erreicht wurden [37].

4.4 GESUNDHEITLICHE ASPEKTE

4.4.1 ISOTHIAZOLINONE

Die meisten Untersuchungen zur toxikologischen Wirkung von IT wurden an Handelsprodukten durchgeführt, die CIT und MIT im Verhältnis 3:1 enthielten [7]. Nach den Klassierungen der Gefahrstoffverordnung ist das Gemisch giftig beim Verschlucken und bei Berührung mit der Haut, aber sehr giftig bei Aufnahme über die Atemwege.

Zur subakuten und subchronischen Toxizität liegen mehrere Studien an diversen Tierspezies vor, in denen vor allem lokale Reizwirkungen als kritische Effekte beschrieben werden [vgl. 7]. Als Biozide mit bakteriziden und fungiziden Eigenschaften wirken die IT zelltoxisch und in Mutagenitätstests in vitro direkt mutagen (2 Bakterienspezies und eine Säugerzelle) [7].

Der einzige bekannte Inhalationsversuch wurde über 90 Tage mit Konzentrationen von 0,34 mg/m³, 1,15 mg/m³ und 2,64 mg/m³ durchgeführt. Dabei wurden Ratten an 5 Tagen pro Woche über 6 Stunden exponiert. In der höchsten Dosisgruppe ergab sich eine gegenüber der Kontrollgruppe reduzierte Gewichtszunahme, bei den weiblichen Tieren eine Abnahme der Serumproteine und bei den männlichen Tieren eine Gewichtsabnahme der Milz. Bei Expositionen gegenüber 1,15 mg/m³ wurden histopathologische Zeichen einer leichten Reizwirkung (Rhinitis) gesehen, die Inhalationsversuche mit 0,34 mg/m³ bleiben ohne Effekt. Da Langzeitstudien ebenso wie Beobachtungen am Menschen fehlen, wurde der MAK-Wert anhand der Ergebnisse dieser subakuten Inhalationsstudie an Ratten 1999 auf 0,2 mg/m³ festgelegt [38].

Lösungen des Biozids wirken ab Konzentrationen zwischen 100-300 ppm hautreizend, wie sich aus Untersuchungen an einer Vielzahl von Personen ergibt. Schon Konzentrationen unter 20 ppm lösen Sensibilisierungen aus; bei sensibilisierten Personen können 7-15 ppm bereits allergische Reaktionen hervorrufen [7]. Da die IT in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt werden, wie z.B. in Kosmetika, Hygieneartikeln, Farben und Klebern, aber auch als Biozidzusatz in Befeuchterkammern von Klimaanlagen oder bei der Papierherstellung, ist eine Exposition an vielen Stellen möglich. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass diese Konservierungsmittel zu den bedeutendsten Kontaktallergenen in Europa zählen [9; 38]. Da vor allem Kosmetika als Auslöser von Sensibilisierungen beschrieben werden, wurde europaweit die zulässige Höchstkon-

zentration in Kosmetika auf 15 ppm festgelegt und eine Produktkennzeichnung vorgeschrieben [39].

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch, dass nach den 1997 durch den Informationsverbund Dermatologischer Kliniken (IVDK) durchgeführten „Untersuchungen zur Verbreitung von umweltbedingten Kontaktallergien“ mit Schwerpunkt im privaten Bereich an mehr als 10.000 Personen in der – allerdings kleinen – Gruppe der nichtberuflich gegen Farben und Lacke exponierten Männern die IT als häufigste Sensibilisierungsursache genannt wurden (11,7 %)[40].

Offensichtlich wirkt das Biozid jedoch nicht nur allergen bei direktem Hautkontakt. In der jüngsten Literatur finden sich mit zunehmender Tendenz Berichte, nach denen ein akutes Hautekzem – sowohl an unbedeckten Hautstellen als auch generalisiert – auch durch einen Kontakt über die Luft während eines Aufenthalts in einem frisch gestrichenen Raum ausgelöst werden kann; anamnestisch konnte in diesen Fällen eine direkte Berührung mit der Farbe meist ausgeschlossen werden. Die aufgetretenen Symptome waren dabei teilweise so schwer, dass eine stationäre Aufnahme in ein Krankenhaus notwendig wurde [41 bis42, 43, 44, 45].

In unseren Untersuchungen konnten wir zeigen, dass die in den Dispersionsfarben enthaltenen Biozide aus den gestrichenen Wänden emittieren werden und somit eine Exposition über die Luft möglich ist. Am Tag nach der Farbaufbringung lagen die Summe der Konzentrationen beider Komponenten zwischen 20 und 85 $\mu g/m^3$ (im Gegensatz zu den Darstellungen in Abbildung 7 wird hier die Summe aus CIT und MIT angegeben). Diese Konzentrationen lagen in einem ähnlichen Bereich wie diejenigen einer Fallbeschreibung [16], bei der direkt nach Farbauftrag 80 $\mu g/m^3$ IT und vier Wochen später noch 5 $\mu g/m^3$ in der Innenraumluft gemessen worden waren.

Bisher sind 16 Fälle einer aerogenen Kontaktdermatitis, ausgelöst durch Renovierungsarbeiten mit CIT/MIT-haltigen Dispersionsfarben, beschrieben [41]. Für 6 weitere Fälle wird ein Zusammenhang angenommen [46]. 13 der betroffenen Personen hatten keinen direkten Hautkontakt mit der Wandfarbe, nur von 3 der Patienten waren die Malerarbeiten selbst durchgeführt worden. Die Diagnose wurde in der Regel über positive Allergiehautteste gestellt, in 2/3 der Fälle war eine vorausgegangene Sensibilisierung über Kosmetika oder Hygieneartikel gesichert oder sehr wahrscheinlich. Für die restlichen Personen kann derzeit die Ursache der Sensibilisierung nicht genannt werden. Eine aerogen ausgelöste Kontaktsensibilisierung ist hier also a priori nicht auszuschließen.

Die Symptome an der Haut (Schwellung, Juckreiz, Ekzem) persistieren zum Teil lange Zeit, wenn die Patienten nicht in andere Aufenthaltsräume wechseln können. Nach einer im

Zusammenhang mit einer Fallbeschreibung durchgeführten Untersuchung der Raumluft waren die Hautveränderungen auch bei IT-Konzentrationen von 0,5 µg/m³ nicht völlig abgeklungen [47].

Es muss festgehalten werden, dass außer den Reaktionen an der Haut auch andere Wirkungen beobachtet wurden. So klagten zwei der 16 bisher wegen Symptomen einer aerogenen Kontaktdermatitis auffällig gewordenen Patienten außerdem über Augenreizungen und Reizungen der Nasenschleimhaut sowie über Kurzatmigkeit und Husten [41]. Die in der Wohnung einer der betroffenen Personen durchgeführten Innenraumluftuntersuchungen erbrachten am Tag nach der Farbaufbringung 80 µg/m³ IT. Im Kantonspital Basel wurden darüber hinaus in den letzten acht Jahren unter den 70 registrierten Fällen mit Schleimhautreizungen nach Renovierungsarbeiten „6 – 20 Fälle, wo IT als Auslöser sehr wahrscheinlich sind" gesehen [16].

Wie oben erwähnt, basiert die Ableitung des MAK-Wertes von 0,2 mg/m³ auf den Ergebnissen von Inhalationsversuchen mit Ratten. Nach den hier vorgestellten – allerdings nur an wenigen Personen erhobenen – Daten muss offensichtlich von einer niedrigeren Schwellenkonzentration zur Auslösung irritativer Effekte beim Menschen ausgegangen werden. Diese Annahme deckt sich mit Überlegungen des "Beraterkreises Toxikologie" des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS). In einer Stellungnahme zu dem MAK-Wert von 1999 (vom 22.09.2000) ist ausgeführt: "Es ist davon auszugehen, dass sich der nach 13-wöchiger Exposition ermittelte NOEL von 0,34 mg/m³ mit zunehmender Expositionsdauer noch vermindert. Da der MAK-Wert auch vor Gesundheitsschäden nach chronischer Belastung schützen soll und aufgrund der notwendigen Extrapolation aus dem Tierversuch auf den Menschen, ist zur Verhütung von Gesundheitsschäden bei Arbeitnehmern eine deutliche Absenkung des MAK-Wertes von 0,2 mg/m³ erforderlich."

4.4.2 FORMALDEHYD UND FORMALDEHYDDEPOTSTOFFE

Zur Konservierung wird Dispersionsfarben neben den Isothiazolinonen auch Formaldehyd sowie Formaldehyddepotstoffe (FDS) zugesetzt. Eine gesundheitliche Bewertung der verwendeten FDS ist nicht möglich, da die verwendeten Substanzen nicht deklariert sind und ein aufwendiger Nachweis im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht erbracht werden konnte. Aufgrund des unterschiedlichen Freisetzungsverhaltens für Formaldehyd aus den verschiedenen untersuchten Farben muss aber auf die Verwendung verschiedener FDS geschlossen werden.

Formaldehyd ist wie die Isothiazolinone stark haut- und schleimhautreizend [54], solche Eigenschaften werden auch einigen FDS zugeschrieben[??]. Ebenso wie die Isothiazolinone gehört Formaldehyd zudem zu den bedeutenden Kontaktallergenen [8, 48]. Diese Eigenschaft

wird auch für einige der FDS beschrieben [49]. Auswertungen des Informationsverbundes Dermatologischer Kliniken (IVDK) zwischen 1992 und 1995 zeigen eine gleichbleibende Sensibilisierungsrate gegenüber Formaldehyd in Epikutantests zwischen 1-3 % in diesem Zeitraum. Zwar hat die Formaldehydallergie damit nicht mehr die große Bedeutung, die sie in den 70er Jahren hatte, jedoch ergeben die Untersuchungen keinen Nachweis für einen weiteren Rückgang [49].

Ein Grund für die anhaltende Sensibilisierungsrate könnte der vermehrte Einsatz bestimmter Stoffe sein, die Formaldehyd abspalten. In Untersuchungen des IVDK mit industriell eingesetzten Formaldehydabspaltern reagierte über 1 % der getesteten Population positiv auf die Formaldehydabspalter N,N'-Methylen-bis-5-methyloxazolodin, Benzylhemiformal, Bioban P 1487 und Bronophol [50]. Die Autoren betonen jedoch, dass bei der Epikutantestung mit Formaldehyd und den verschiedenen Abspaltern zum Teil schwer interpretierbare Befunde auftreten (irritative Phänomene?). Auch können Kontaktallergien durch Formaldehydabspalter sowohl gegen die Ausgangssubstanz als auch gegen den freigesetzten Formaldehyd gerichtet sein. In den Auswertungen des IVDK fiel auch auf, dass Personen, die an einer Formaldehydallergie leiden, auch erhöhte Sensibilisierungsraten gegen andere Kontakallergene aufweisen: Während z.B. 18 % der Frauen mit Formaldehydallergie positiv auf die Testung mit MIT/CIT reagierten, fiel der Test nur bei 2 % der Frauen ohne Formaldehydallergie positiv aus (Männer 13 % gegenüber 2 %). Die Autoren sehen die Ursache dieser Kopplungsallergie weniger in einer Verwendung von Kosmetika, als in anderen Expositionen, zu denen ohne Zweifel auch die Exposition gegenüber Emissionen aus Bauprodukten, wie Dispersionsfarben auf Wasserbasis, gehören könnten.

Neben diesen toxikologischen Eigenschaften, die wahrscheinlich vor allem bei einem direkten Hautkontakt mit der Farbe von Bedeutung sind, müssen bei der Bewertung der Innenraumluftqualität während und nach Malerarbeiten auch die schleimhautreizenden und krebserzeugenden Eigenschaften der Substanz beachtet werden.

Bereits 1977 wurde vom Bundesgesundheitsamt ein Orientierungswert von 0,1 ppm für die Innenraumluft allgemeiner Aufenthaltsräume abgeleitet [51], der 1992 und 1993 in seiner Gültigkeit bestätigt wurde [52,53]. Die Ableitung dieses Innenraumwertes stützte sich maßgeblich auf seine akut reizenden Wirkungen an den Schleimhäuten von Auge, Nase und Kehlkopf. Als sensibelster adverser Effekt ist dabei die Reizwirkung auf die Schleimhäute der Augen anzusehen [54]. Neben Beobachtungen an (meist wenigen) freiwilligen Probanden kommt für diese Bewertung vor allem auch der von Ritchie an über 900 Personen aus der Allgemeinbevölkerung durchgeführte Untersuchung Bedeutung zu [55]. Während bei Expositionen unter 0,1 ppm von den Betroffenen praktisch nicht über Reizerscheinungen an den Augen geklagt wurde (1-2 %),

äußern im Konzentrationsbereich 0,1 bis > 0,3 ppm bereits 12-32 % der nach Tabakrauchexposition und Haustyp in unterschiedliche Gruppen aufgeteilten Personen solche Beschwerden. Bei Formaldehyd-Konzentrationen über 0,3 ppm lag die Beschwerdehäufigkeit bei 90 %.

Aufgrund dieser Irritationswirkung am Auge hat die MAK-Kommission im Jahr 2000 den MAK-Wert für Formaldehyd auf 0,3 ppm = 0,37 mg/m³ abgesenkt und sieht bei Einhaltung dieses Wertes kein nennenswertes zusätzliches Krebsrisiko [54]. Von der WHO/Kopenhagen wurde 1987 in den „Air Quality Guidelines for Europe" ein Luftgüteleitwert von 0,1 mg/m³ abgeleitet, der im Jahr 2000 bestätigt wurde [39]. In der Begründung dieses Wertes wird ebenfalls von einem bei Einhalten dieser Konzentration vernachlässigbaren Risiko für die Entstehung von Tumoren im oberen Respirationstrakt ausgegangen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass während der Malerarbeiten, bei denen Formaldehyd oder FDS enthaltende Farben eingesetzt werden, und in einem anschließenden Zeitraum von etwa 1 bis 2 Wochen mit Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft gerechnet werden muss, die zu Schleimhautreizungen besonders an den Augen führen können. Daraus folgt, dass während und in den Tagen nach Renovierungsarbeiten eine geeignete Lüftung zwingend notwendig ist, damit der Orientierungswert von 0,1 ppm schnellstmöglich wieder erreicht und unterschritten wird.

4.4.3 HÖHERE ALDEHYDE

Auch die höheren Aldehyde zeichnen sich durch einen unangenehmen stechenden Geruch sowie reizende Effekte auf Augen und den oberen Atemtrakt aus. Eine exakte Geruchsschwellenbestimmung wurde bisher für diese Substanzen nicht durchgeführt.

Auch Daten zu toxischen Eigenschaften der längerkettigen Substanzen sind kaum zu finden. Da es für die Stoffgruppe der Aldehyde zudem keinen Hinweis zu einem klaren Trend hin zu abnehmenden Reizwirkungen bei zunehmender Molekülgröße gibt [56], werden beispielhaft Daten zu Wirkschwellen zu den Reizwirkungen des Acetaldehyd aufgeführt:

Acetaldehyd löst bei empfindlichen Personen ab 25 ppm (ca. 45 mg/m^3) Reizwirkungen im oberen Atemtrakt aus. In einem 4-Wochen-Versuch an Ratten wurden Reizwirkungen, die zu histologischen Veränderungen führen, ab 150 ppm (ca. 370 mg/m^3) beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass diese lokalen Reizwirkungen auch für die kanzerogene Wirkung von Acetaldehyd mitverantwortlich sind [57]. Für höhere Aldehyde ist eine kanzerogene Wirkung bisher allerdings nicht beschrieben.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens in Innenräumen gemessenen Konzentrationen an längerkettigen Aldehyden liegen deutlich unter den aus Tierdaten bzw. Beobachtungen am Menschen abgeleiteten Wirkschwellen. Für subjektive Reizerscheinungen ebenso wie für geruchliche Beeinträchtigungen werden jedoch bereits Aldehydkonzentrationen in der Innenraumluft um 1 mg/m^3 verantwortlich gemacht, wie aus vorliegenden Beschwerdeschilderungen zu entnehmen ist. Aus diesen gesundheitlich unerwünschten Eigenschaften der Aldehyde leitet sich daher die Forderung ab, durch geeignete Rezepturänderungen die Entstehung dieser Verbindungsgruppe in Zukunft zu vermeiden.

4.4.4 WEITERE FLÜCHTIGE ORGANISCHE VERBINDUNGEN

Aus vielen Bauprodukten wird eine große Zahl von VOC mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und unterschiedlichem Wirkpotential ermittelt. Die möglichen Auswirkungen auf die Gesundheit und das Wohlbefinden des Menschen umfassen ein weites Spektrum, das von geruchlicher Wahrnehmung über Reizwirkungen an Nase, Auge und oberen Atemwegen bis hin zu meist erst bei höheren Konzentrationen auftretenden toxischen Langzeiteffekten reicht.

Um Beeinträchtigungen bei Raumnutzern auszuschließen, sollten Bauprodukte – und somit auch Dispersionsfarben, die großflächig in Innenräumen verstrichen werden - so entwickelt werden, dass ihre Verwendung den TVOC-Gehalt in Innenräumen nicht nennenswert beeinflusst. Ziel sollte es sein, in Innenräumen im langfristigen Mittel eine TVOC-Konzentration von 0,2 – 0,3 mg/m^3 zu erreichen oder nach Möglichkeit zu unterschreiten [58].

5 EMPFEHLUNGEN

Um zu erreichen, dass auch empfindliche Personengruppen nach langandauernder Exposition keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu befürchten haben, müssen die Konzentrationen von Innenraumluftverunreinigungen deutlich unter denjenigen liegen, die direkt nach einem Farbanstrich auftreten. Diese Forderung gilt insbesondere für die Isothiazolinon-haltigen Biozide, hat aber auch Bedeutung für Formaldehyd und FDS. Es kann aber nicht pauschal festgelegt werden, wie lange eine frisch aufgetragene Wandfarbe ablüften muss, bis hygienisch akzeptable Konzentrationen erreicht werden. Dies umso weniger, als offensichtlich Raumklimaschwankungen (Feuchte, Temperatur) sowie neuerliches Streichen auch mit Biozid-freier Farbe zu einem Wiederanstieg der CIT- und MIT-Gehalte in der Raumluft führen können.

Die Entscheidung der „Working Group on the Classification and Labelling of Dangerous Substances" der Europäischen Kommission vom Januar 2000, verbrauchernahe Produkte mit Gehalten an CIT/MIT über 15 ppm aufgrund ihrer sensibilisierenden Eigenschaften zu kennzeichnen, ist unbedingt zu begrüßen [39]. Es sollten grundsätzlich alle Anstrengungen unternommen werden, damit es mittelfristig möglich wird, Dispersionsfarben auf Wasserbasis so vor einem mikrobiellen Befall zu schützen, dass weder Anwender noch Raumnutzer in nennenswertem Maße biozidexponiert werden. Ob und inwieweit andere Stoffe aus der Gruppe der IT, mit denen dem Vernehmen nach einige Hersteller experimentieren, diese Forderungen erfüllen werden, wird sich erst nach weiteren Untersuchungen sagen lassen. Auch Formaldehyd sowie einige FDS besitzen allergisierende Eigenschaften. Darüber hinaus ergibt sich aus Untersuchungen des IVDK, dass Personen, die an einer Formaldehydallergie leiden, auch erhöhte Sensibilisierungsraten gegen andere Kontaktallergene, wie z. B. den Isothiazolinonen, aufweisen. Die Ursache wird weniger in der Verwendung von Kosmetika als in der Exposition gegenüber anderen verbrauchernahen Produkten gesehen. Verbraucheraufklärung, die auch eine generelle Kennzeichnung der Gebindekonservierer einschließen muss, und Hinweise zur möglichen Expositionsvermeidung sind also für solche Produkte – zu denen auch Dispersionsfarben gehören – zu fordern.

Der Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten hat im Oktober 2000 ein Bewertungsschema zur „Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten“ vorgelegt [59]. Bauprodukte – zu denen auch die Dispersionsfarben zählen - , die dieses Schema erfolgreich durchlaufen, sind für die Verwendung in Innenräumen aus gesundheitlicher Sicht geeignet. Die in diesem Forschungsvorhaben nachgewiesenen Substanzen gehören – mit Ausnahme von Formaldehyd - zur Substanzgruppe der VOC. Im Sinne eines verantwortlichen Verbraucherschutzes ist deshalb die Forderung berechtigt, die für eine Verwendung im Innenraum vorgesehenen Dispersionsfarben vor der Markteinführung anhand dieses Bewertungsschemas zu prüfen. [60]

6 LITERATUR

1 *Baumann, W. und Muth, A.* 1997: Farben und Lacke – Daten und Fakten zum Umweltschutz Band 1. Berlin: Springer Verlag.

2 *Plehn, W. und Kürzdörfer, U.* 1999: Verbraucher wollen umweltfreundliche Produkte – Ein Umweltzeichen für Dispersionsfarben soll Emissionen verringern und Kaufentscheidungen erleichtern. Farbe & Lack, **105**, S. 42-49.

3 *Lindner, W.* 1998: Chemisch-physikalisches Verhalten von Konservierungsmitteln in Beschichtungsstoffen. In Bagda, E. (Hrg.): Konservierung von Dispersionsfarben. (Kontakt und Studium Band 509) Expert Verlag, Renningen-Malsheim.

4 *Blaas, R.J.* 1998: Isothiazolinone zur in-can-Konservierung. In Bagda, E. (Hrg.): Konservierung von Dispersionsfarben. (Kontakt und Studium Band 509) Expert Verlag, Renningen-Malsheim.

5 *Verband der Lackindustrie e.V.* 2000: VdL-RL 01 (2. Revision) Richtlinie zur Deklaration von Inhaltsstoffen in Bautenlacken, Bautenfarben und verwandten Produkten. April 2000, Frankfurt/M.

6 *Horn, W.; Roßkamp, E.; Ullrich, D. und Seifert, B.* 2000: Biocide emissions from indoor wall paints. Proceedings of Healthy Buildings 2000, Espoo, Finnland, Aug 6-10, Vol. 4, S. 397-402.

7 *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* 1991: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe; Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten: 5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on und Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on. VCH, Weinheim.

8 *Roßkamp, E.* 1998: Konservierung von Dispersionsfarben – Gesundheitsaspekte von Konservierungsmitteln – Allergien und Isothiazolinon. Umweltmedizinischer Informationsdienst 1/1998, Umweltbundesamt, Berlin, S. 2-9.

9 *Kayser, D. und Schlede, E. (Hrsg.)* 1997: Chemikalien und Kontaktallergie – Eine bewertende Zusammenstellung. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin.

10 *Lundgren, B.; Rosell, L.; Jonsson, B.; Ek-Olausson, B.; et al.* 1999: Exposure to VOC from water based paint in indoor environments, part 1 emissions. In: Proceedings of the 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air ´99, Edinburgh, 8-13 Aug., Vol. 1, S. 396-401.

11 *Wensing, M.* 1996: VOC-Emissionsmessungen an wasserverdünnbaren Dispersionsfarben mit dem Prüfkammerverfahren. In Bagda, E. (Hrg.): Emissionen aus Beschichtungsstoffen. (Kontakt und Studium Band 478) Expert Verlag, Renningen-Malsheim.

12 *Gehrig, R.; Hill, M..; Zellweger, C. und Hofer, P.* 1993: VOC-Emissions from Wall Paints – A Test Chamber Study. In: Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air ´93, Helsinki, 4-8 July, Vol. 2, S. 431-436.

13 *Wensing, M.* 1996: Bestimmung gasförmiger Emissionen von Bauprodukten - Anforderungen an die Prüfkammermethode und exemplarische Untersuchungsergebnisse. In VDI Berichte Nr. 1257: Aktuelle Aufgaben der Meßtechnik in der Luftreinhaltung. VDI, Düsseldorf, S. 405-438.

14 *Lundgren, B.; Rosell, L.; Wieslander, G.; Sundahl, M.; et al.* 1999: Exposure to VOC from water based paint in indoor environments, part 2 Exposure study. In: Proceedings of the 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air ´99, Edinburgh, 8-13 Aug., Vol. 1, S. 458-463.

15 *Bagda, E. und Brenner, T.* 1998: Zusammenhang zwischen der in-can-Formaldehyd-konzentration und der Formaldehydemission aus Dispersionsfarben. In Bagda, E. (Hrg.): Emissionen aus Beschichtungsstoffen. (Kontakt und Studium Band 478) Expert Verlag, Renningen-Malsheim.

16 *Niederer, M.; Bohn, S. und Bircher, A.* 1999: Emission von Isothiazolinonen aus wässrigen Anstrichstoffen als Ursache für gesundheitliche Probleme nach Wohnungssanierungen. Mitt. Lebensm. Hyg., **90**, S. 325-332.

17 *Roßkamp, E.; Horn, W.; Ullrich, D. und Seifert, B.* 2001: Biozidemissionen aus Dispersions-farben. Teil 1: Emission von Isothiazolinonen. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, **61**, S. 41-47.

18 *Plehn, W.* 2001: Gesünder Wohnen: Neues Umweltzeichen für emissionsarme Wandfarben vergeben. UMID, **4**, S. 29-32

19 *Wolkoff, P.; Clausen, P. A.; Nielsen, P. A.; Gustafsson, H.; et al.* 1991: Field and laboratory emission cell: FLEC. Proceedings of IAQ ´91 - Healthy Buildings, Washington D.C., Sept 4-8, S. 160-165.

20 *Wolkoff, P.* 1996: An emission cell for measurement of volatile organic compounds emitted from building materials for indoor use – the field and laboratory emission cell FLEC. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, **56**, S. 160-165.

21 *Fischer, M. und Böhm, E.* 1994: Erkennung und Bewertung von Schadstoffemissionen aus Möbellacken. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

22 *Meyer, U. Möhle, K. Eyerer, P. und Maresch, L.* 1994: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1-m³-Bauteilmeßkammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. Staub – Reinhaltung der Luft, **54**, S. 137-142.

23 *Matissek, R.* 1986: Konservierungsstoffe auf Basis von Methylisothiazolonen in kosmetischen Mitteln – Grundlagen und Analytik. Z. Lebensm Unters Forsch, **183**, S. 273-289.

24 *Nagorka, R.; Ullrich, D. und Matissek, R.* 1991: Determination of 2-Methylisothiazolinones in Air-Conditioned Indoor Air. In: Brown, R.H.; Curtis, M.; Saunders, K.J.; Vandendrissche, S. (Hrsg.): Clean Air at Work. Luxembourg 6-13 Sept., Brussels, S. 387-389.

25 *Jentzsch, R. und Hinzelmann, N.* 1997: Analytische Unersuchungen zur Umweltverträglichkeit von Dispersionsanstrichstoffen. Welt der Farben, Nr.1/97, S. 23-27.

26 *Verein Deutscher Ingenieure (VDI)* 1988: VDI Richtlinie 3482, Blatt 6, "Messen gasförmiger Immissionen; Gaschromatogragraphische Bestimmung von organischen Verbindungen mit Kapillarsäulen; Probenahme durch Anreicherung; Thermische Desoption"; Beuth-Verlag, Berlin.

27 *Institut für Lacke und Farben e.V.* 2000: Prüfbericht 4-79-2000-P1-20, Magdeburg, 11.10.2000.

28 *Hyams, D.G.* 1997: Curve Expert 1.3. http://www.ebicom.net/~dhyams/cvxpt.htm.

29 *Moriske, H.-J.; Wegner, J.; Schöndube, M. and Schlüter, G.* 1995: Formaldehyde concentrations in indoor air of prefabricated houses during high ambient air temperatures in summer. In: Proceedings of Healthy Buildings ´95, Milano, 10-14 Sept., Vol. 1, S. 537-542.

30 *Fang, L.; Clausen, G. and Fanger, P.O.* 1999: Impact of temperature and humidity on chemical and sensory emissions from building materials. Indoor Air, **9**, S. 193-201.

31 *Chang, J.C.S.; Tichenor, B.A.; Guo, Z. and Krebs, K.A.* 1997: Substrate effects on VOC emissions from a latex paint. Indoor Air, **7**, S. 241-247.

32 *Wieslander, G.; Norbäck, D.; Björnsson, E.; Janson, C. and Boman, G.* 1997: Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces. Int. Arch. Occup Environm Health, **69**, S. 115-124.

33 *Bornehag, C.-G. and Stridh, G.* 2000: Volatile organic compounds (VOC) in the Swedish housing stock. Proceedings of Healthy Buildings 2000, Espoo, Finnland, Aug 6-10, Vol. 1, S. 437-442.

34 *Andersson, K.; Fjällström, P.; Andersson, B.; Nilsson, C. and Sandström, M.* 1999: Emission of volatile organic compounds from the indoor application of water-based paints containing linseed oil. In: Proceedings of the 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air ´99, Edinburgh, 8-13 Aug., Vol. 5, S. 167-172.

35 *Weschler, C.J.* 2000: Ozone in indoor environments: concentration and chemistry. Indoor Air, **10**, 269-288.

36 *Salthammer, T.; Schwarz, A. and Fuhrmann, F.* 1999: Emission of reactive compounds and secondary products from wood-based furniture coatings. Atmospheric Environment, **33**, S. 75-84.

37 *Wilke, O.; Jann, O. and Brödner, D.* 2000: Investigations on the emission behavior of low-emitting adhesives for flooring materials. Proceedings of Healthy Buildings 2000, Espoo, Finland, Aug 6-10, Vol. 4, S. 391-396.

38 *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* 1999: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe; Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten: 5-Chlor-2-methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on und 2-Methyl-2,3-dihydroisothiazol-3-on. Nachtrag. Wiley-VCH, Weinheim.

39 *European Commission* 2000: Draft Summary Record of the Meeting of the Commission Working Group on the Classification and Labelling of Dangerous Substances. ECB Ispra, 19-21, January 2000.

40 *Schnuch, A.* 1997: Untersuchungen zur Verbreitung von umweltbedingten Kontaktallergien mit Schwerpunkt im privaten Bereich. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 116 06 114 des Umweltbundesamtes. IVDK. Göttingen.

41 *Bohn, S.; Niederer, M.; Brehm, K. and Bircher, A.J.* 2000: Airborne contact dermatitis from methylchlorisothiazolinone in wall paint. Abolition of Symptoms by Chemical Allergen Inactivation. Contact Dermatitis, **42**, S. 196-201.

42 *Finkbeiner, H. and Kleinhaus, D.* 1994: Airborne allergic contact dermatitis caused by preservatives in home-decorating paints. Contact Dermatitis, **31**, S. 275-276.

43 *Fernandez de Corrès, L.; Navarro, J.A.; Gastaminzan, G. and Del Pozo, M.D.* 1995: An unusual case of sensitization to methylchloro- and methyl-isothiazolinone (MCI/MI). Contact Dermatitis, **33**, S. 215-216.

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

45 *Bentrop, I.* 1999: Aerogenes Kontaktekzem auf (Chlor)Methylisothiazolon in einer Wandfarbe. Allergo J., **8**, S. 39-40.

46 *Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV)* 2000: Zentrale Erfassungsstelle für Vergiftungen, gefährliche Stoffe und Substanzen, Umweltmedizin, pers. Mitteilung, Berlin.

47 *Hausen, B.M.* 1999: Aerogene Kontaktdermatitis durch (Chlor)Methylisothiazolinon (Kathon CG) in Wandfarben. Akt. Dermatol., **25**, S. 9-14.

48 *World Health Organization (WHO)* 2000: Air Quality Guidelines for Europe – second Edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Copenhagen.

49 *Schnuch, A. und Geier J.* 1997: Formaldehydallergie: Aktuelle Trends im internationalen Vergleich. Allergologie, **20**, S. 205-214.

50 *Geier, J.; Lessmann, H.; Schnuch, A. und Fuchs, Th.* 1997: Kontaktallergie durch formaldehydabspaltende Biozide. Allergologie , **20**, S. 215-224.

51 *Roßkamp, E.* 1995: Formaldehyd - Toxikologische Aspekte. In: Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Band 95 – Arbeiten aus dem Gebiet der Wasser-, Boden- und Lufthygiene, G. Fischer Verlag, Stuttgart.

52 *Anonymus* 1992: Zur Gültigkeit des 0,1-ppm-Wertes für Formaldehyd. Bundesgesundhblatt **35**, S. 482.

53 *Kommission Innenraumlufthygiene des BGA* 1993: Raumklimabedingungen in Schulen, Kindergärten und Wohnungen und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Formaldehydkonzentrationen. Bundesgesundhblatt, **36**, S. 76-78.

54 *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* 2000: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe; Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten: Formaldehyd. Wiley VCH, Weinheim.

55 *Ritchie, J.M. and Lehnen, R.G.* 1987: Formaldehyde-related Health Complaints of Residents Living in Mobile and Conventional Homes. Am. J. Public Health, **77**, S. 323-328.

56 *Commission of Life Sciences*, 2000: Spacecraft Maximum Allowable Concentrations for selected Airborne Contaminants. Volume 4, S. 42-49, Nat. Acad. Press.

57 *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* 2000: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe; Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten: Acetaldehyd. Wiley-VCH, Weinheim.

58 *Seifert, B.* (1999): Richtwerte für die Innenraumluft. Die Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Wert). Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, **42**, S. 270 – 278.

59 Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten. Mitteilungen des DIBt 1/2001 S. 3 – 12.

60 Ringversuch im Rahmen des Aldehyd-Projektes SMT 4-CT-2190, VITO, Mol, Belgien, 14.-17.06.99.

ANHANG

ANALYTIK VON BIOZIDEMISSIONEN AUS DISPERSIONSFARBEN

Stand 7. Juni 2002

Inhaltsverzeichnis

I METHODIK 1

I.1 Thermodesorption - Isothiazolinone 1
I.2 DNPH-Verfahren für Aldehyde 1
I.3 Kalibrierung und Qualitätssicherung 3

II ABKLINGVERSUCHE MIT FARBEN 7

III VOC-CHROMATOGRAMME 13

I METHODIK

I.1 THERMODESORPTION - ISOTHIAZOLINONE

Die Grundzüge der Methodik, Anreicherung auf Tenax mit anschließender Thermodesorption und Analyse mit einer GC/MS-Koppelung zur Quantifizierung der IT, sind bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben. Für die Desorption der beladenen Tenaxrohre wurde ein GC (Hewlett Packard (HP) 5890 Serie II) mit einem Thermodesorptionssystem (GERSTEL TDS 2), kombiniert mit einem Kaltaufgabesystem (GERSTEL CIS 3), einer Säulenschaltung (GERSTEL MCS) und einem massenselektiven Detektor (HP MSD 5972) verwendet. Dieses Analysensystem wurde mit folgenden Parametern betrieben:

- *TDS-Programm:* 30 °C für 0,2 min, aufheizen auf 300 °C mit 20 °C/min, Haltezeit 3 min;
- *Transferkapillare:* 300 °C
- *CIS-Programm:* -150 °C, aufheizen auf 280 °C mit 12 °C/sec, Haltezeit 5 min;
- *Ofentemperaturprogramm für den GC:* 40 °C für 2 min, aufheizen auf 200 °C mit 5 °C/min, weiter mit 10 °C/min bis zur Endtemperatur von 280 °C, Haltezeit 10 min;
- *Säulen:* 1. Säule: XTI 5, 30 m, 0,32 mm, 0,25 µm; *2.* Säule: RTX 200, 30 m, 0,25 mm, 0,5 µm (später: DB 5 MS, 30m 0,25mm, 0,5 µm);
- *MCS-Schaltprogramm:* Durchgang von der 1. auf die 2. Säule: 22,8 min ein, 24 min aus, 24,9 min ein, 26,0 min aus;
- *Druckeinstellungen:* GC-Vordruck 120 kPa; MCS-Druck 70 kPa;
- *MSD-Programm:* selected ion mode (SIM); Methylisothiazolinon-Gruppe: Massen 115 und 87 (MIT); 149 und 121 (CIT);
- *Datenauswertung:* GC-Software: HP 3365 Serie II ChemStation Version A.03.21; MSD-Software: G 1034C Version C.02.00.

I.2 DNPH-VERFAHREN FÜR ALDEHYDE

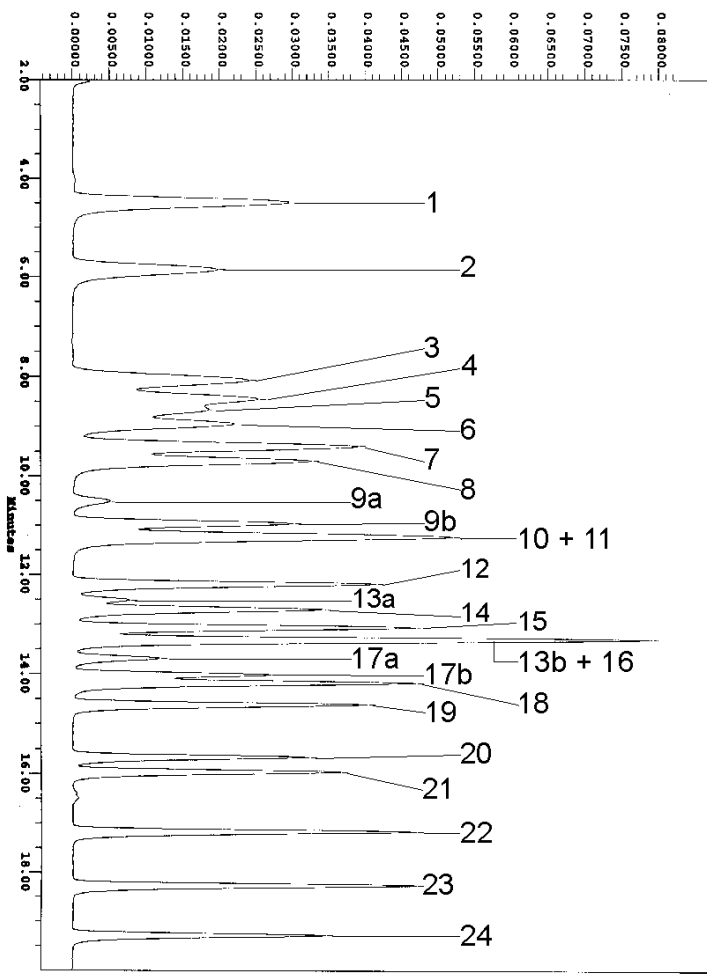
Aldehyde und Ketone darunter auch das Formaldehyd lassen sich sehr empfindlich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) nachweisen. Die Reaktionsprodukte aus den Aldehyden und dem DNPH lassen sich gut mit der Hochdruckflüssig-Chromatographie (HPLC) nachweisen. Sinnvollerweise werden zu diesem Zweck Festphasen-Sammler eingesetzt, die mit dem Derivatisierungsreagenz beschichtet sind (DNPH auf Kieselgel). Für die Untersuchungen im vorliegenden Vorhaben wurden kommerzielle Sammler von Waters, Sep-Pak XPoSure Aldehyde Sampler, verwendet.

Nach der Probenahme von 15 - 80 Liter Luft mit Sammelraten von 150 ml/min für FLEC- und 1,33 l/min für Raumluftuntersuchungen, wurden die beladenen Sammler im Kühlschrank

bei ca. 6 - 8 °C gelagert. Zur Aufarbeitung wurden die Kartuschen mit 1 ml Acetonitril benetzt und nach einer Minute im Schüttler werden sie mit weiteren 4 ml (2 x 2 ml) extrahiert. Ein Teil des gewonnenen Eluates wurde sodann direkt mit der HPLC vermessen, wobei die Trennung mit folgenden Geräten und Programmen erfolgte:

- *HPLC:* Waters 2690 Separation Module / Alliance
- *Detektor* Waters 996 PDA (Photodiode Array Detector)
- *Injektionsvolumen*: 10 µl
- *Laufmittel:* Startbedingungen: 60 % Wasser, 30 % Acetonitril, 10 % Tetrahydrofuran(THF) für 5 min, der THF-Anteil und H_2O-Anteil wird dann reduziert und der Acetonitril-Anteil linear in 15 min auf 100 % erhöht, es folgt eine isokratische Phase für 3 min
- *Flußrate:* 0,8 ml/min
- *Säule:* Novopak C18 150 mm, 3,9 mm, 4 µm
- *Detektorbedingungen* Qualifizierung: Full Scan von 210 bis 500 nm mit 1,2 nm-Schritten, Sampling rate 1,0
  Quantifizierung bei fester Wellenlänge: 365 nm
- *Auswertung:* Millennium 32 Vers. 3.2

In der folgenden Abbildung A-1 ist das Chromatogramm einer Standardmischung dargestellt, welches bei einem Analysenlauf mit den oben beschriebenen Parametern aufgezeichnet wurde, und die Verbindungen zeigt, für die unsere Methode entwickelt und kalibriert worden war.



1 Formaldehyd
2 Acetaldehyd
3 Aceton
4 Acrolein
5 Furfural
6 Propanal
7 3-Hydroxybenzaldehyd
8 4-Hydroxybenzaldehyd
9a 2-Butanone, Peak a
9b 2-Butanone, Peak b
10 Butanal
11 2-Hydroxybenzaldehyd
12 Benzaldehyd
13a Glutaraldehyd, a
13b Glutaraldehyd, b
14 Cyclohexanon
15 Pentanal
16 Acetophenon
17a 4-Methyl-2-pentanon, a
17b 4-Methyl-2-pentanon, b
18 2,2-Dimethyl-3-butanon
19 Hexanal
20 Benzophenon
21 Heptanal
22 Octanal
23 Nonanal
24 Decanal

Abbildung A-1: Chromatogramm einer Standardmischung aller mit der gewählten Methode quantifizierbarer Aldehyde und Ketone. Die Hydrazone von 2-Butanon, Glutaraldehyd und 4-Methyl-2-pentanon splitten in zwei Peaks a und b auf.

I.3 KALIBRIERUNG UND QUALITÄTSSICHERUNG

Referenzstandards für die beiden Komponenten MIT und CIT sind leider im Chemikalienfachhandel nicht zu erwerben. Für die Kalibrierung wurde deshalb eine wässrige Lösung der IT (MIT = 0,44 % und CIT = 1,13 %) verwendet (THOR, Speyer, Deutschland). Durch Verdünnen dieser Lösung mit Methanol wurden Konzentrationen von MIT mit 0,65, 6,5 und 163 ng/µl und von CIT mit 1,7, 16,8 und 420 ng/µl hergestellt. Für die Quantifizierung wurde die externe Standard-Methode eingesetzt. Dabei wurden 1, 2, 5 oder 10 µl der Lösungen manuell auf

Tenaxrohre injiziert. Nach Abblasen des Lösemittels von den Rohren mit 2 l Stickstoff wurden die IT mit der TDS/GC/MS-Kombination analysiert.

Bei einer Sammelrate von 15 Litern wurde auf der Basis des zehnfachen Basislinien-Rauschens die Bestimmungsgrenze (BG) zu 0,12 µg/m³ für MIT und zu 0,05 µg/m³ für CIT in der Innenraumluft bestimmt. Unter den experimentellen Bedingungen in der FLEC ließ sich hieraus für die SER_a eine numerisch identische BG von 0,12 µg/m²h für MIT und von 0,05 µg/m²h für CIT ableiten.

Aus der Durchführung von 3 Doppelbestimmungen mit Tenaxrohren, die mit MIT- und CIT-Kalibrierlösungen beaufschlagt waren (13 - 65 ng bzw. 33 - 167 ng), ergab sich eine relative Standardabweichung von 2,9 % bzw. 1,7%. Für die Qualitätssicherung wurden weiterhin unter Realbedingungen parallele Doppelbestimmungen der Raumluft und der aus der FLEC austretenden Luft (direkt nach einander erfolgte Probenahme) durchgeführt. Daraus wurde die relative Standardabweichung zu 5 % (n = 8) für FLEC-Messungen im Bereich 1 bis 40 µg/m²h und zu 9 % (n = 10) für Feldmessungen im Bereich von 1 bis 10 µg/m³ bestimmt. Für parallele FLEC-Untersuchungen derselben Farbe (Doppelbestimmung des gesamten Verfahrens incl. Herstellung der Prüffläche; s. Abbildung A-1 A + C) wurde für IT-SER_a in der FLEC von ≥ 10 µg/m²h (nach einem Tag) eine relative Standardabweichung von 5 % ermittelt. Für SER_a-Werte < 10 µg/m²h (nach einer Woche) betrug sie 21 %.

In Abbildung A-1 ist neben dem Vergleich der FLEC Werte untereinander auch noch der Vergleich zu Messungen in einer 20 l-Kammer angegeben. Auch hier wurde die Farbe 4 in zwei Kammern parallel untersucht. Zwischen den beiden 20 l-Kammern ist der Unterschied in der Qualität der Ergebnisse sehr gut vergleichbar mit denen zwischen den FLEC´s (ein Ausreißer bei MIT 7 Tage). Allerdings zwischen den beiden Kammertypen (Vergleich der Mittelwerte) ist der Unterschied wesentlich größer. Vor allem das MIT Abbildung A-1 E zeigt am 1. und 6. Tag eine wesentlich höhere Emission in der FLEC, nach 13 oder 19 Tagen ist dann in der 20 l-Kammer der größere Wert nachweisbar. Für CIT ist ein ähnlicher Verlauf feststellbar (Abbildung A-1 F), jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt.

Die 20 l-Kammer besitzt gegenüber der FLEC ein ungünstigeres Verhältnis Probe- zu Kammeroberfläche, d. h. die 20 l-Kammer besitzt ca. 0,42 m² innere Oberfläche (Glas) gegenüber 0,025 m² Farboberfläche (Kammer zu Farboberfläche = 16,8). Im Gegensatz dazu weist die FLEC eine Probenoberfläche von 0,0177 m² und nur unwesentlich mehr Kammeroberfläche von ca. 0,02 m² (Kammer zu Farboberfläche = 1,13). Die deutlich größere Wandfläche der 20 l-Kammern kann für den oben beschriebenen Effekt (Senkeneffekt) verantwortlich gemacht werden. Zu Beginn der Untersuchungen wird erst die Kammeroberfläche gesättigt und die Luftkonzentration ist um den entsprechenden Anteil vermindert, im weitern Verlauf des Versuches wird nun nach und nach von den Wänden die Komponente wieder abgegeben. Somit sind für die Betrachtungen im Hauptteil lediglich die Untersuchungen in der

FLEC herangezogen worden, da bei diesen die geringsten Störungen durch Wandeffekte etc. zu erwarten waren.

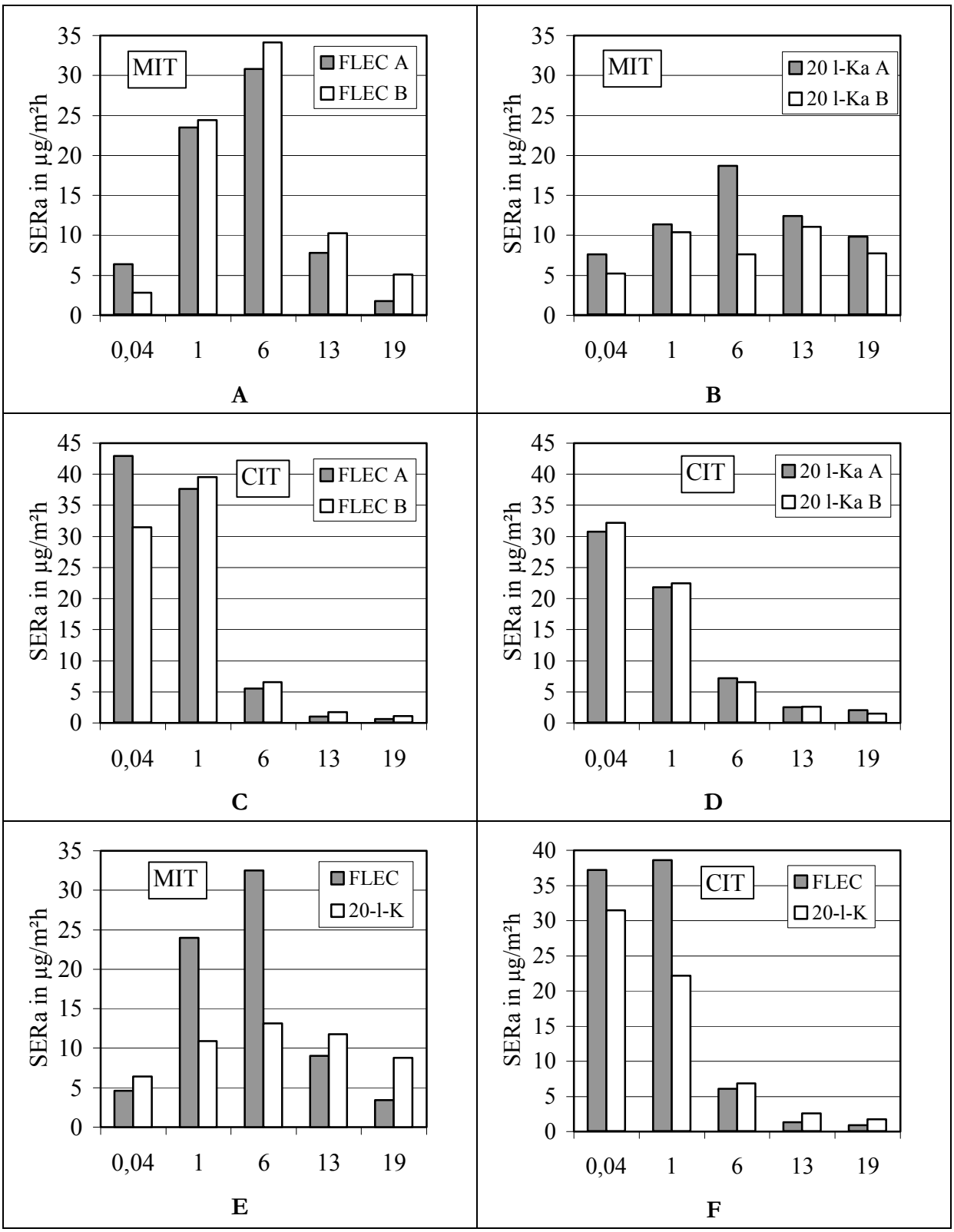


Abbildung A-1: CIT- und MIT- Emissionsraten in g/m²h nach Tagen: Vergleich der verschiedenen Kammertypen und Reproduzierbarkeit der Messungen mit Farbe 4 (300 Tage nach Gebindeöffnung).

Das DNPH-Verfahren ist im Rahmen von Feld- und Ringversuchen intensiv auf seine Eignung und Reproduzierbarkeit überprüft worden. Typische Werte für die analytische relative Reproduzierbarkeit liegen zwischen 1 – 2 %. Im letzten, kürzlich durchgeführten internationalen Ringversuch [60] konnten für die sowohl im Ringversuch als auch in der vorliegenden Arbeit ermittelten Aldehyde in Luft (Formaldehyd und Acetaldehyd) über einen weiten Konzentrationsbereich sehr zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. So lagen die relativen Standardabweichungen im Bereich von 1 – 5 % und die entsprechenden relativen Gesamtunsicherheiten in dem Bereich von 12 – 21 %.

Für parallele FLEC-Untersuchungen derselben Farbe (Doppelbestimmung des gesamten Verfahrens incl. Herstellung der Prüffläche; s. **Abbildung A-2** wurde für IT-SER_a in der FLEC zwischen 7 und 22 µg/m²h eine relative Standardabweichung von 7,7 % ermittelt. Für SER_a-Werte in der 20 l-Kammer zwischen 4 und 14 µg/m²h betrug sie 6,2 %.

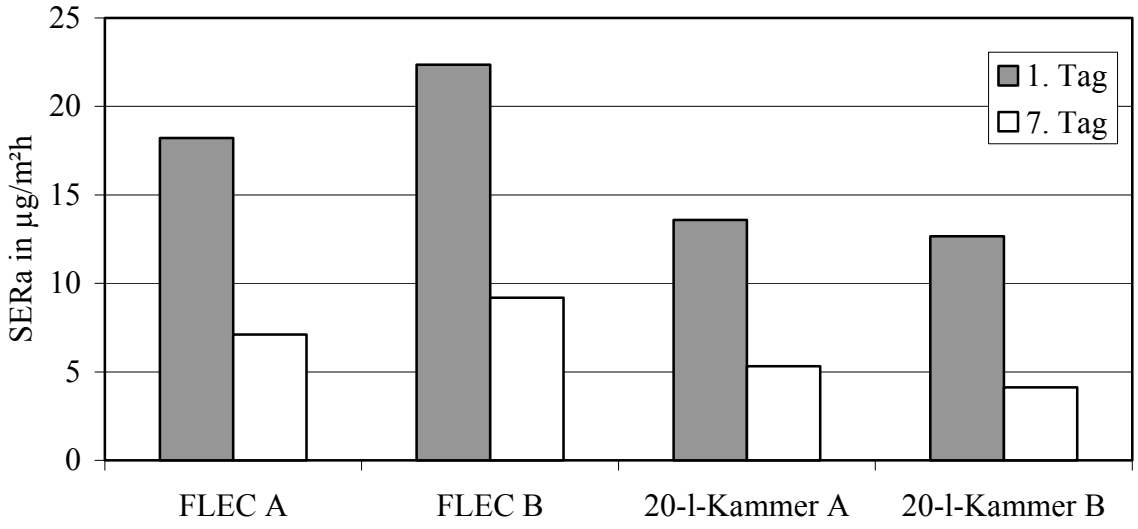
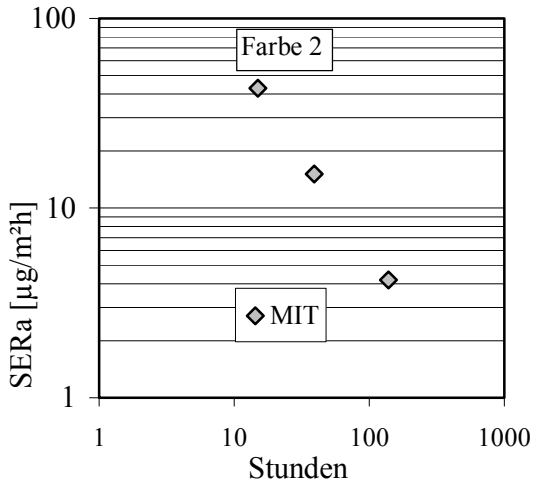
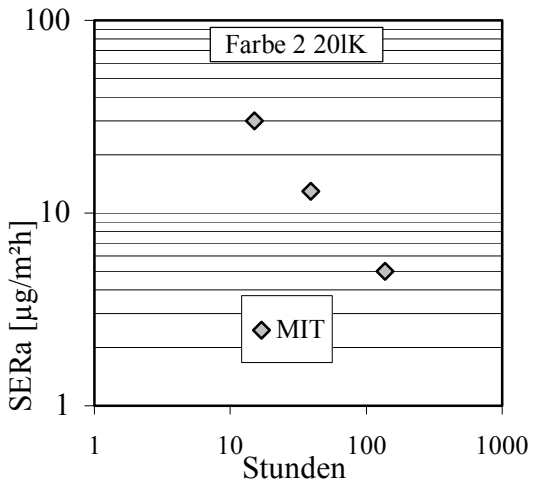


Abbildung A-2: Formaldehyd Emissionsraten in µg/m²h. Vergleich der verschiedenen Kammertypen und Reproduzierbarkeit der Messungen mit Farbe 4 (300 Tage nach Gebindeöffnung).

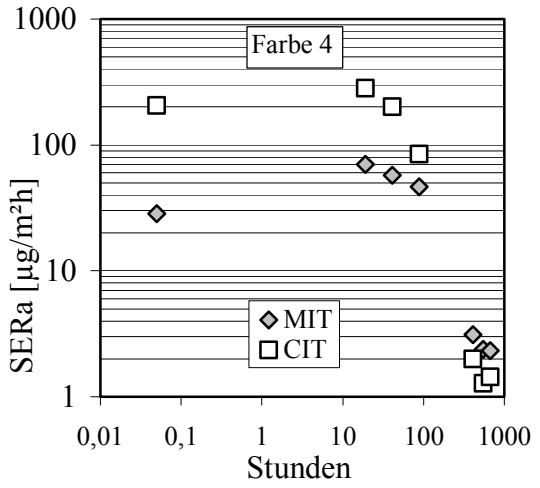
II ABKLINGVERSUCHE MIT FARBEN



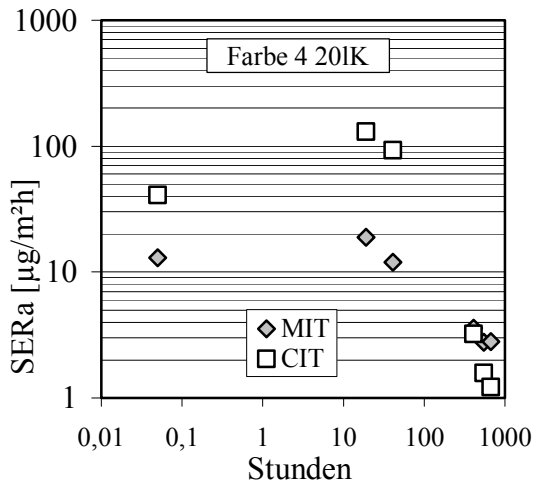
SER_a Farbe 2 gemessen in der FLEC.



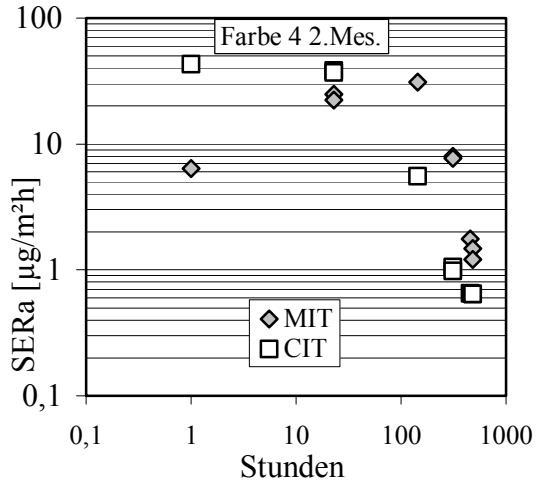
SER_a Farbe 2 gemessen in der 20-l-Kammer.



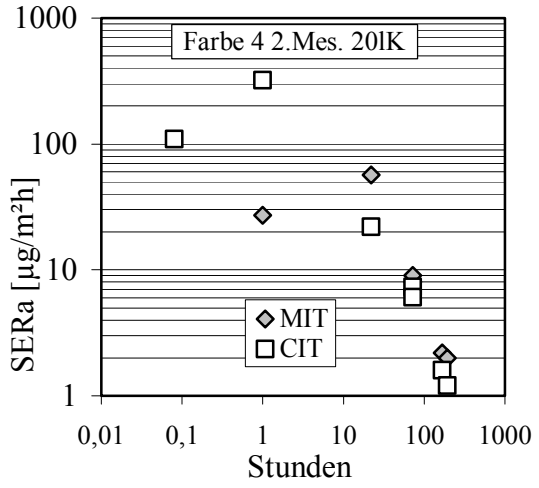
SER_a Farbe 4 gemessen in der FLEC.



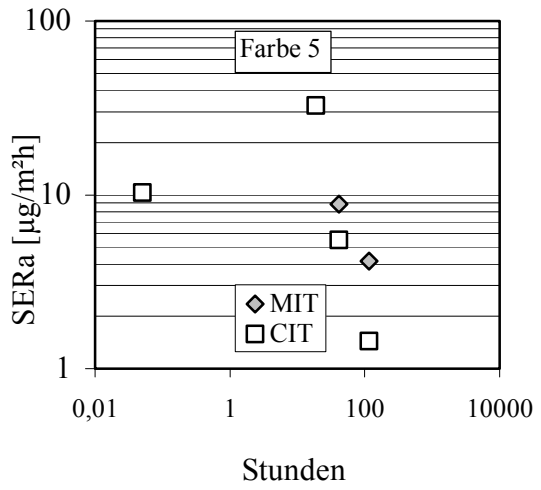
SER_a Farbe 4 gemessen in der 20-l-Kammer.



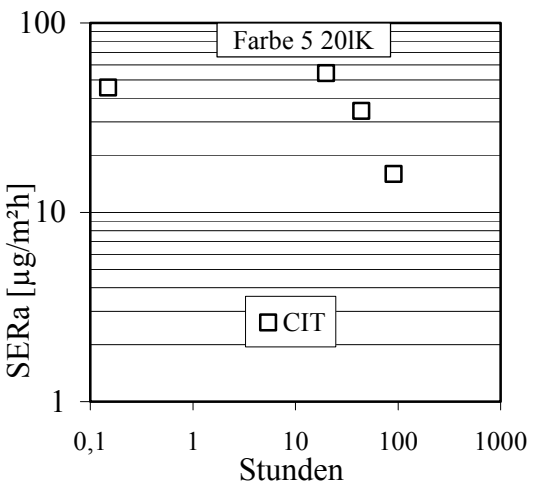
SER_a Farbe 4 2. Messserie: 297 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes erneut aufgetragen und vermessen in der FLEC.



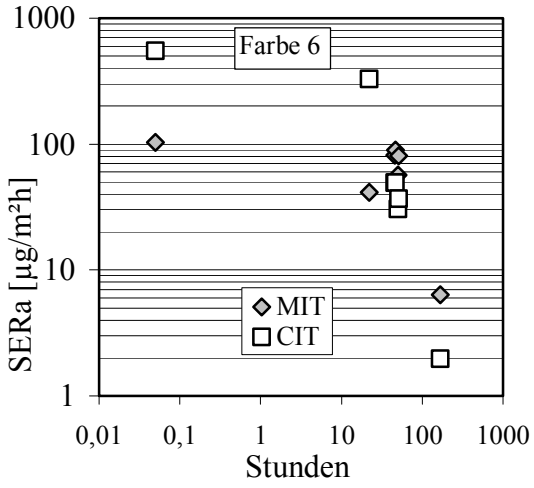
SER_a Farbe 4 2. Messserie: 297 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes erneut aufgetragen und vermessen in der 20-l-Kammer.



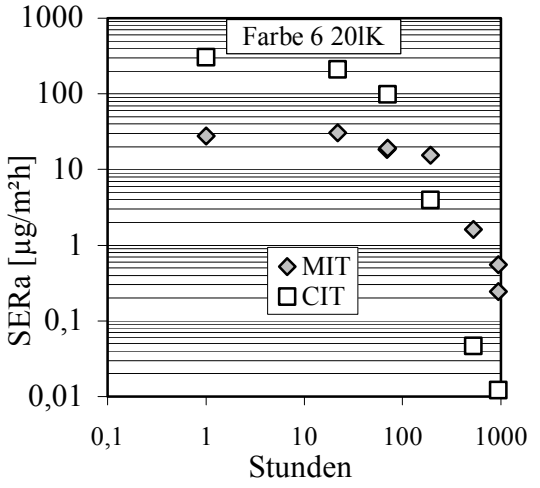
SER$_a$ Farbe 5 gemessen in der FLEC.



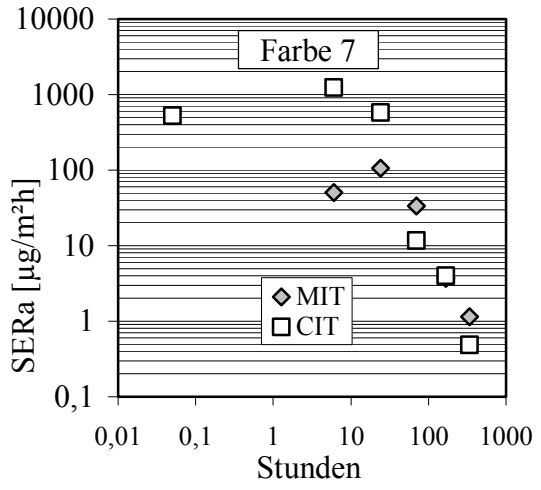
SER$_a$ Farbe 5 gemessen in der 20-l-Kammer.



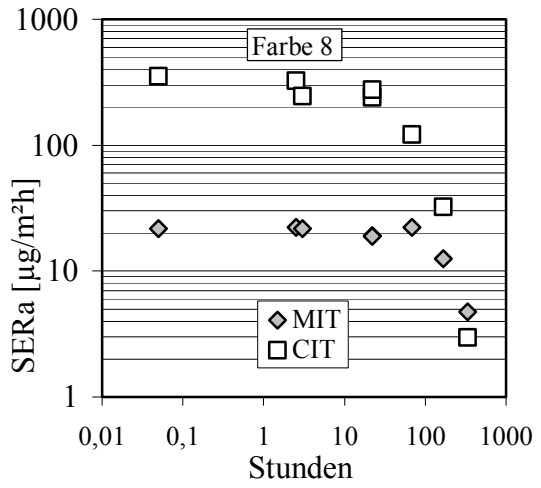
SER$_a$ Farbe 6 gemessen in der FLEC.



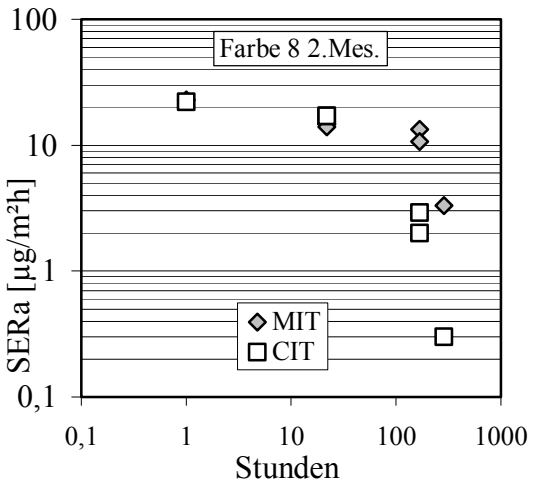
SER$_a$ Farbe 6 gemessen in der 20-l-Kammer.



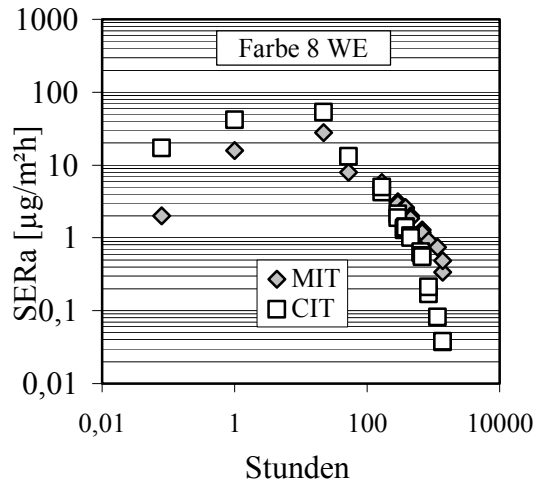
SER$_a$ Farbe 7 gemessen in der FLEC.



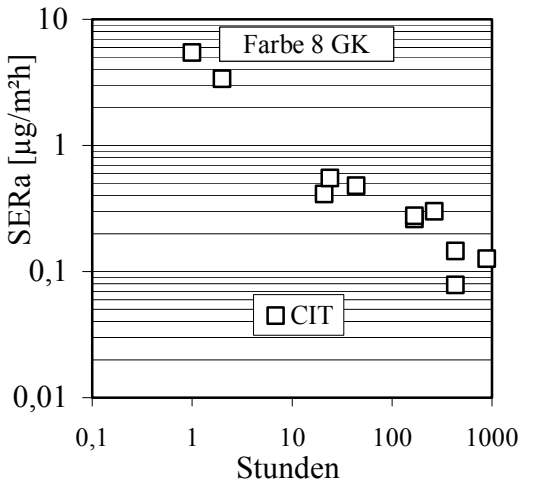
SER_a Farbe 8 gemessen in der FLEC.



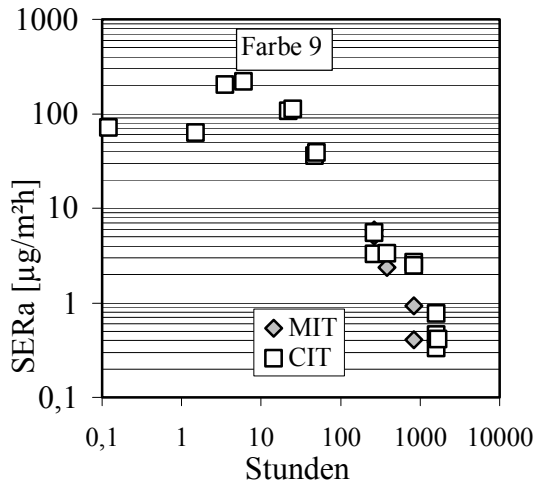
SER_a Farbe 8 2. Messserie: 283 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes erneut aufgetragen und vermessen in der FLEC.



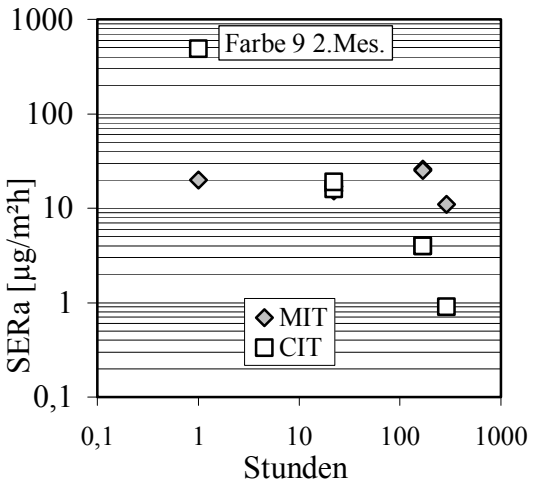
SER_a Farbe 8 1. Messserie im Weißen Elefanten auf Glasplatten 162 Tagen nach erstmaligem Öffnen des Gebindes.



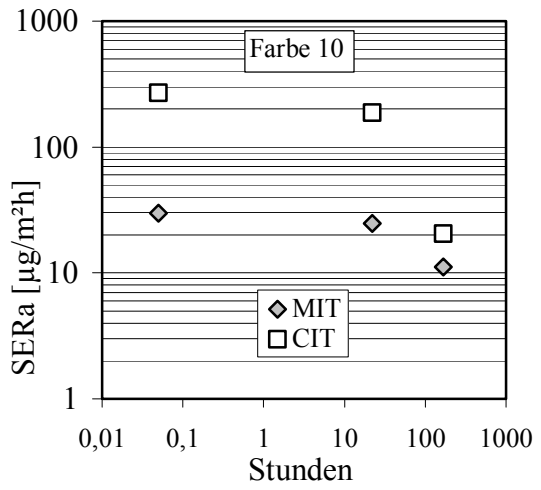
SER_a Farbe 8 2. Messserie im Weißen Elefanten auf Glasplatten 287 Tagen nach erstmaligem Öffnen des Gebindes.



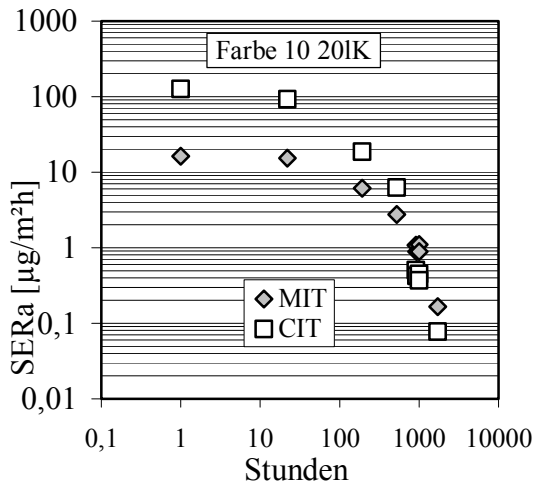
SER_a Farbe 9 gemessen in der FLEC.



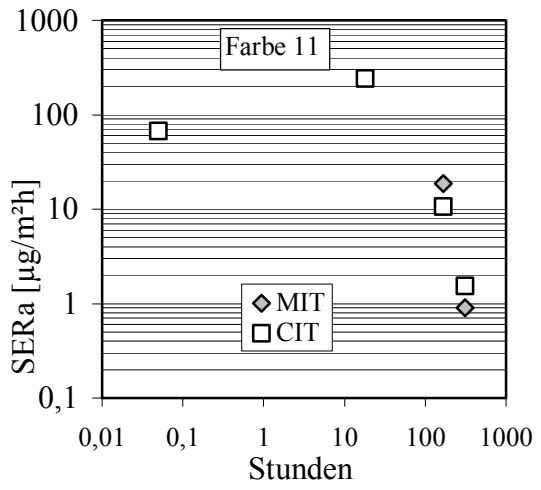
SER_a Farbe 9 2. Messserie: 198 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes erneut aufgetragen und vermessen in der FLEC.



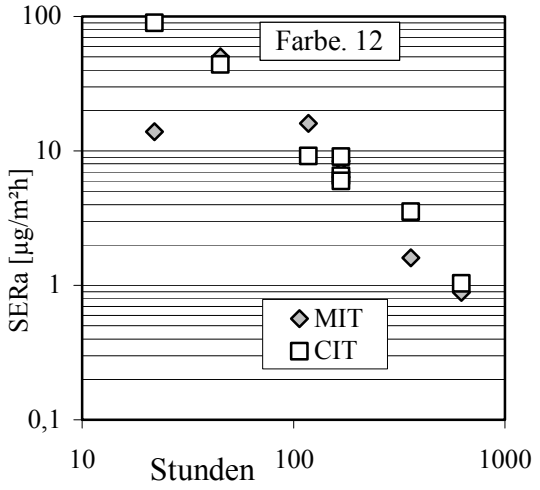
SER_a Farbe 10 gemessen in der FLEC.



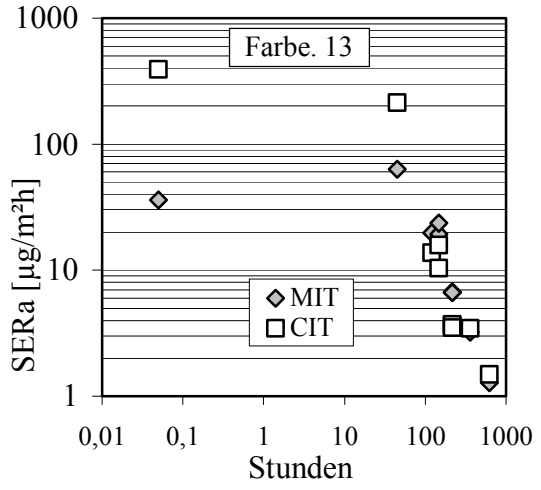
SER_a Farbe 10 gemessen in der 20 l-Kammer.



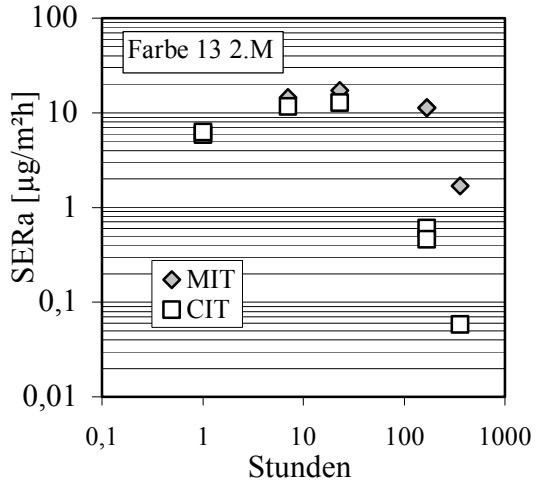
SER_a Farbe 11 gemessen in der FLEC.



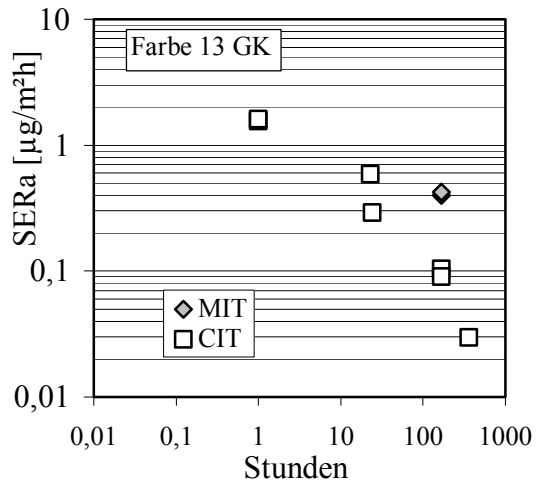
SER_a Farbe 12 gemessen in der FLEC.



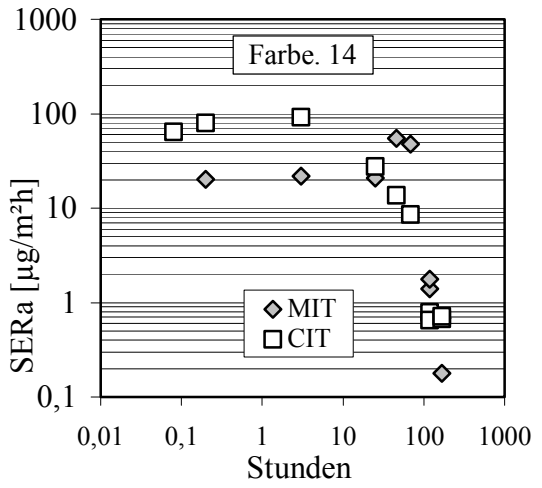
SER_a Farbe 13 gemessen in der FLEC.



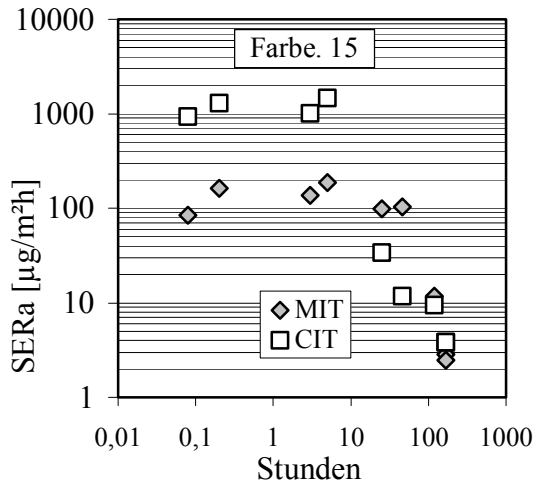
SER_a Farbe 13 2. Messserie: 391 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes erneut aufgetragen und vermessen in der FLEC.



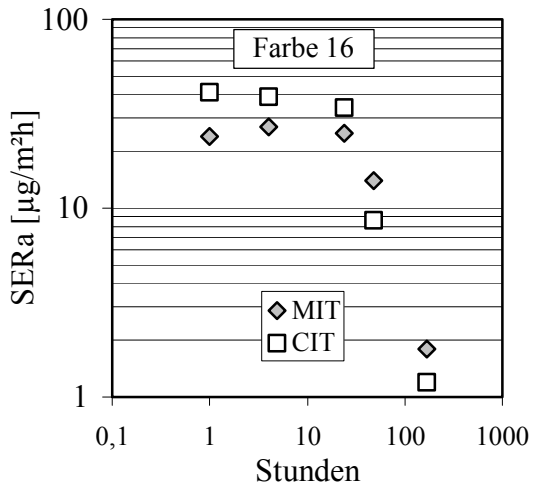
SERa Farbe 13 1. Messserie auf Gipskarton: 391 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes aufgetragen; vermessen in der FLEC.



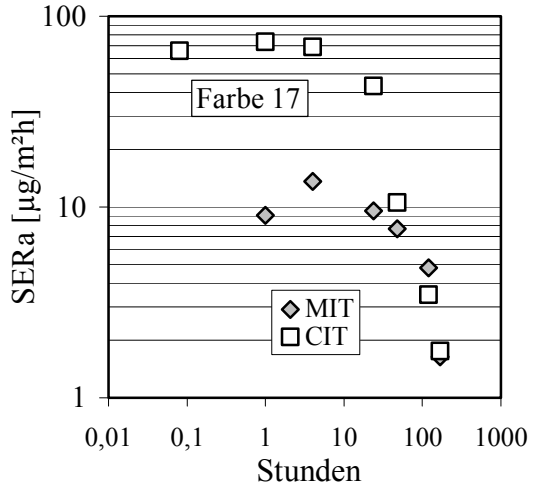
SER_a Farbe 14 gemessen in der FLEC.



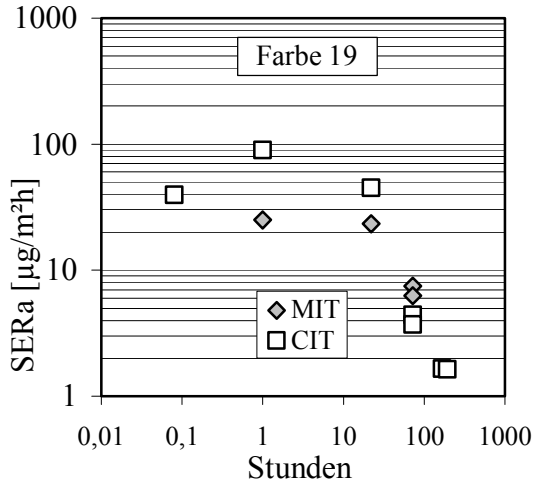
SER_a Farbe 15 gemessen in der FLEC.



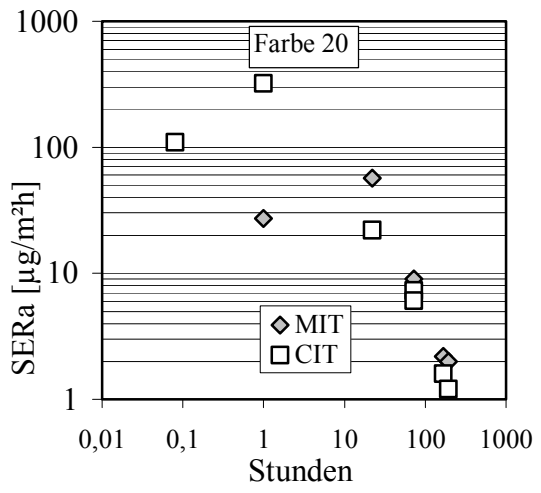
SER_a Farbe 16 gemessen in der FLEC.



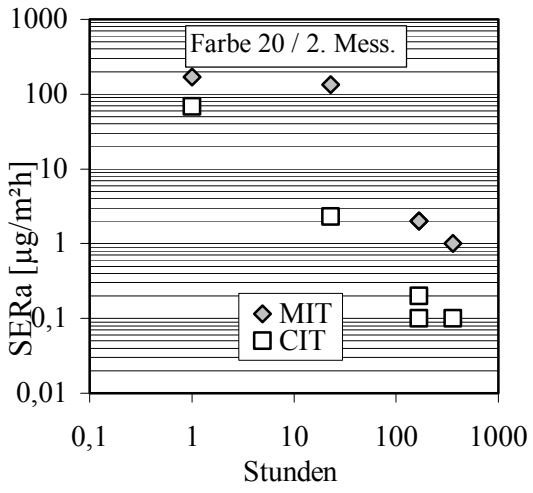
SER_a Farbe 17 gemessen in der FLEC.



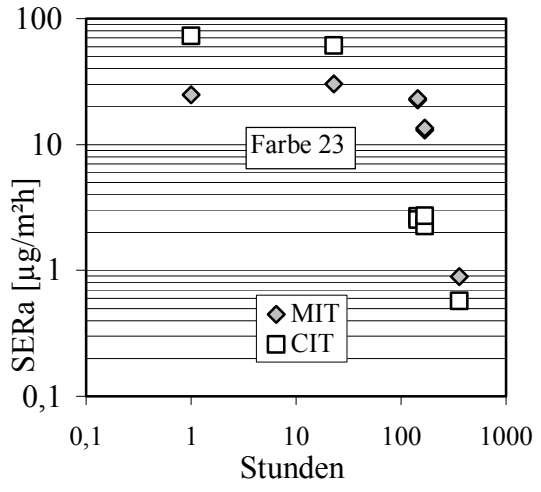
SER_a Farbe 19 gemessen in der FLEC.



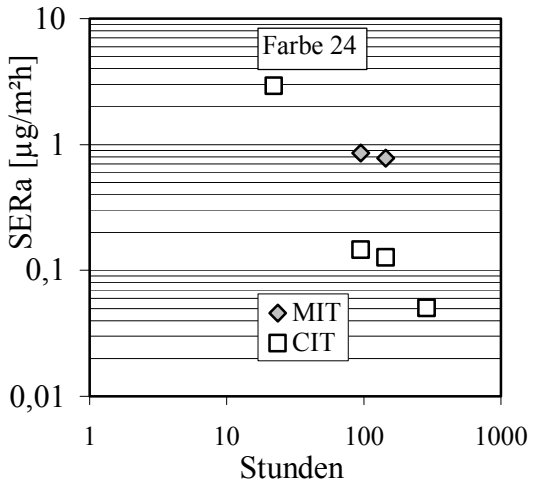
SER_a Farbe 20 gemessen in der FLEC.



SERa Farbe 20 2. Messserie: 98 Tage nach erstmaligen Öffnen des Gebindes erneut aufgetragen und vermessen in der FLEC.



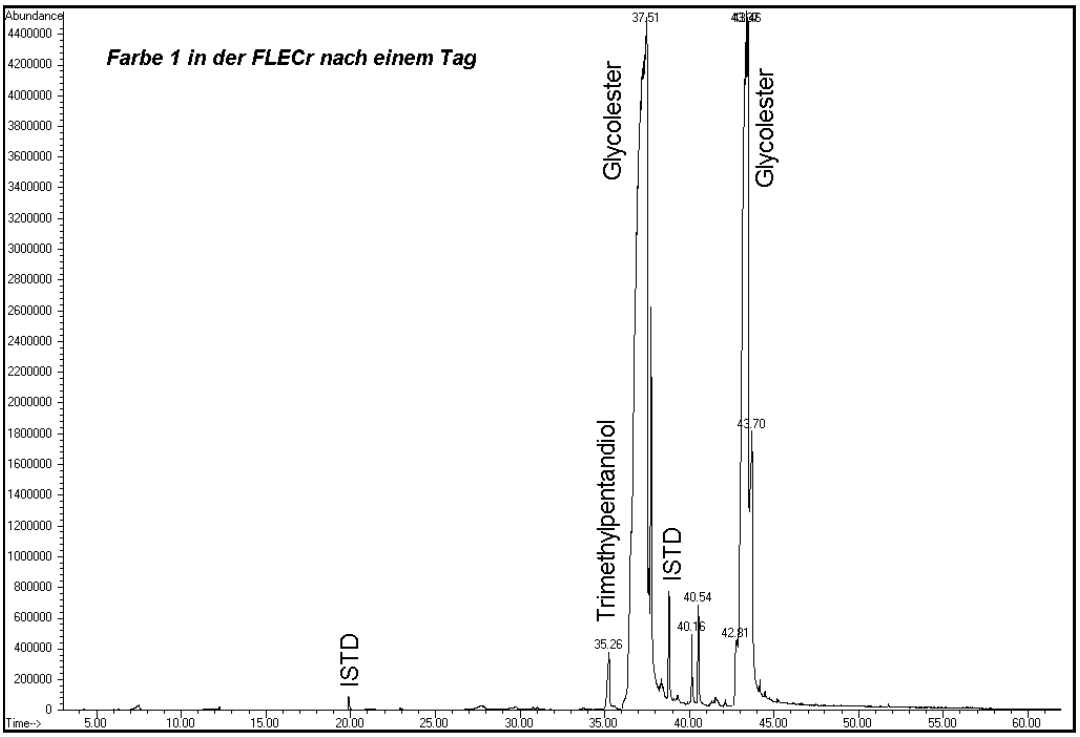
SER_a Farbe 23 gemessen in der FLEC.

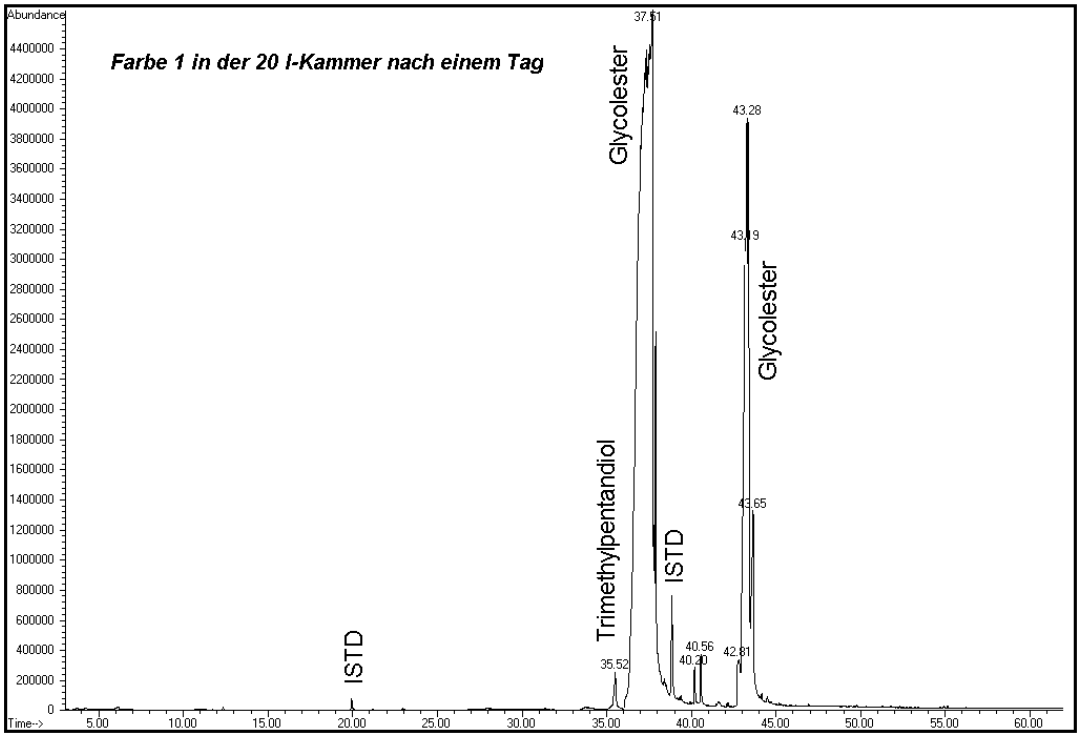


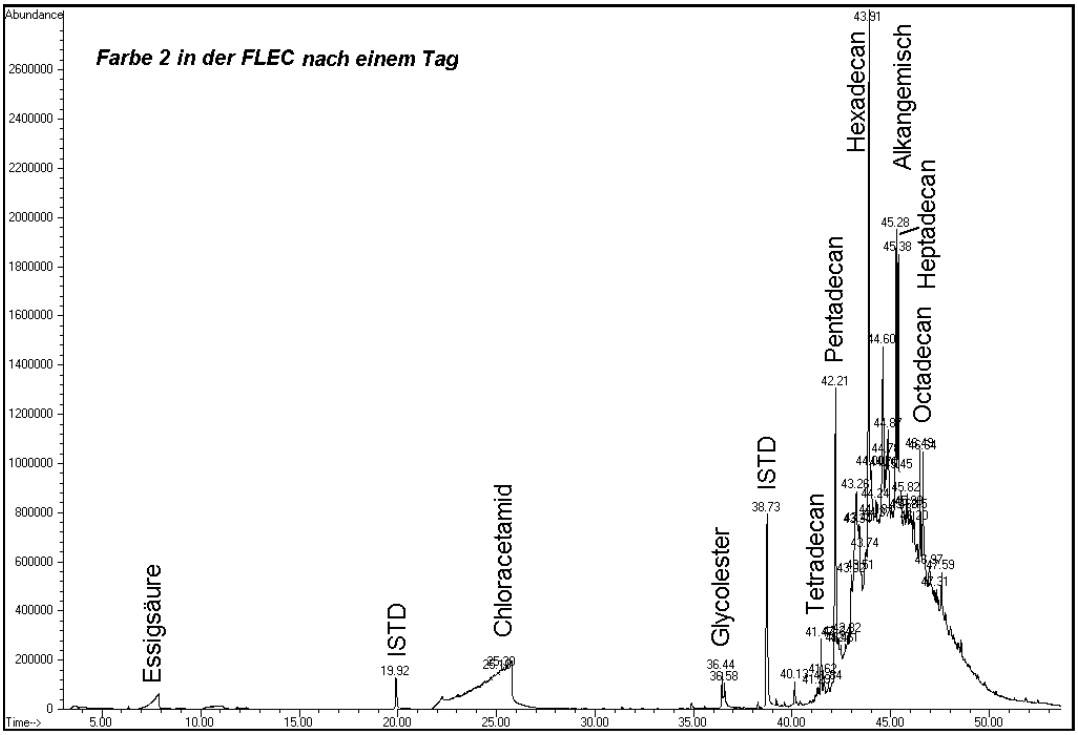
SER_a Farbe 24 gemessen in der FLEC.

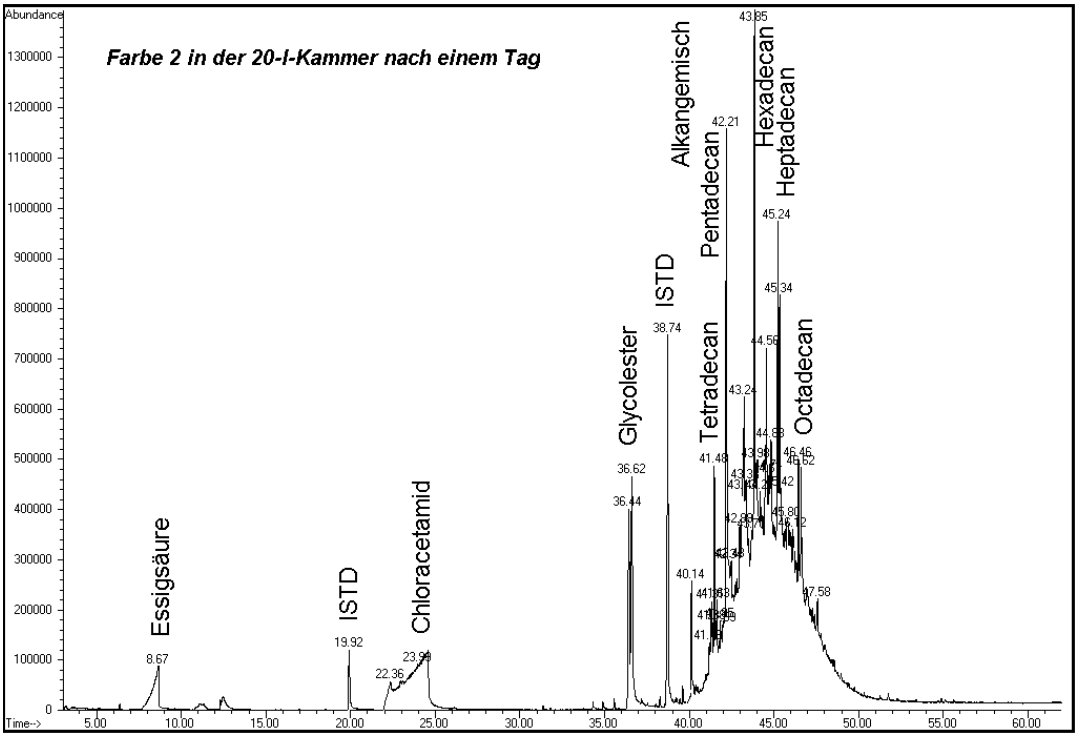
III VOC-CHROMATOGRAMME

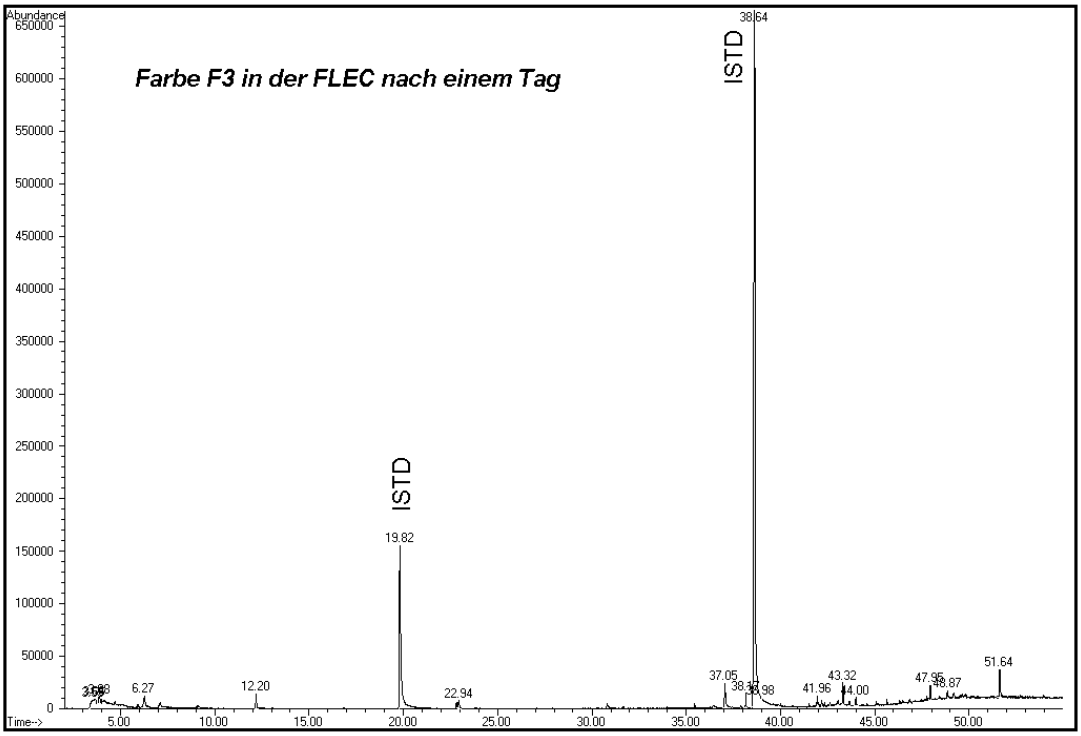
Wie bereits im Hauptteil (Abschnitt 2.2) kurz erwähnt, wurde die Abgabe von VOC aus den Farben nach dem Auftrag auf Glasplatten untersucht. Im Folgenden werden die TIC-Chromatogramme einer 1-l-Luftprobenahme aller untersuchten Farben in der FLEC oder in der 20-l-Kammer (für Farbe 11 auch im untersuchten Büroraum) jeweils 24 Stunden nach dem Auftrag auf die Glasplatten (oder Wände) gezeigt. Der Zeitpunkt wurde gewählt, um aussagekräftige Chromatogramme zu erhalten, die noch alle wichtigen Verbindungen, aber keine Überladungen mehr aufzeigen.

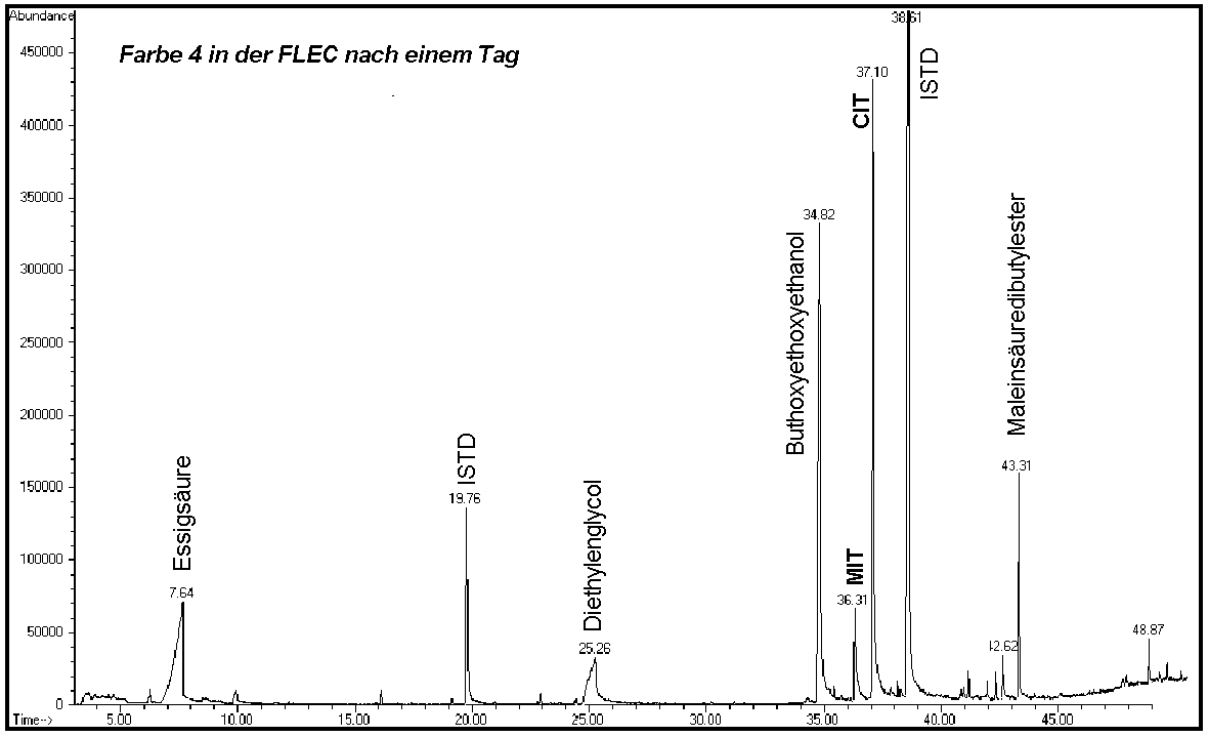


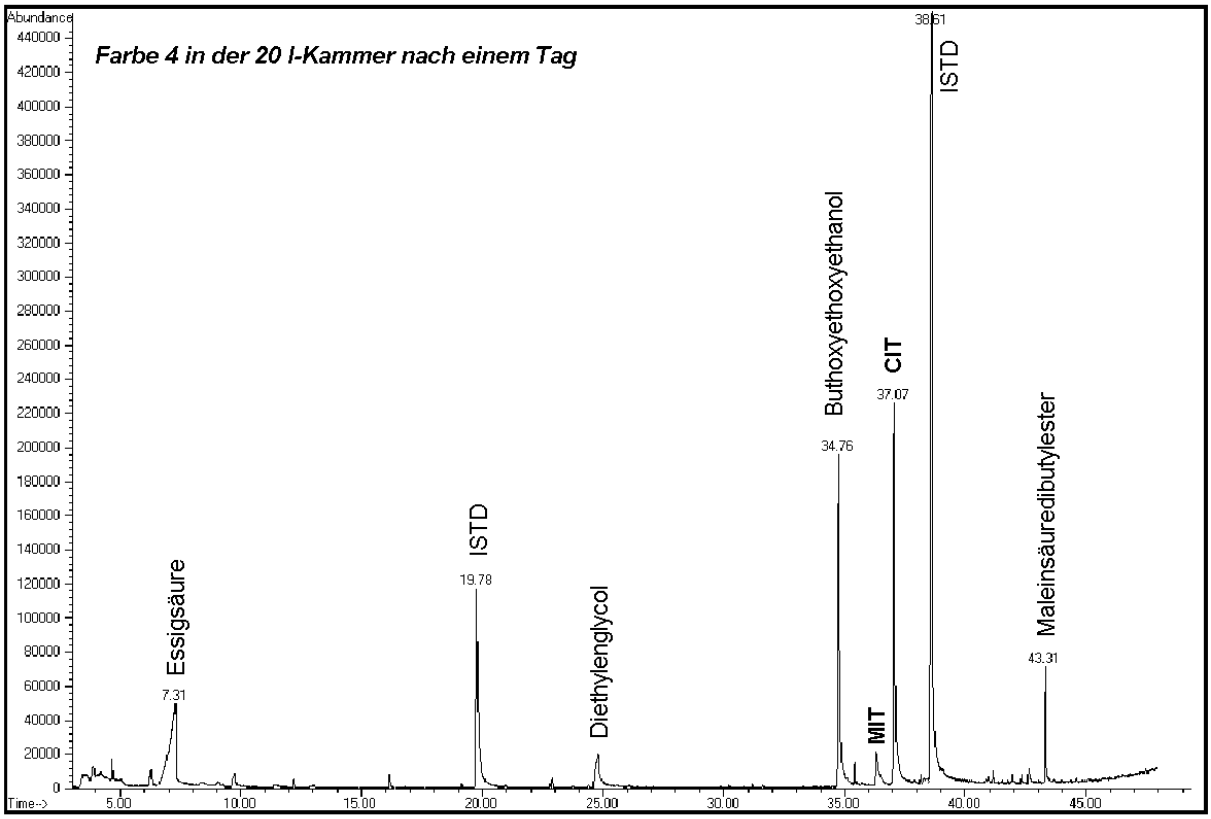

Farbe 1 in der 20 l-Kammer nach einem Tag
Abundance
Time-->
ISTD
Trimethylpentandiol
ISTD
Glycolester
Glycolester
35.52
37.61
40.56
40.80
42.81
43.28
43.65

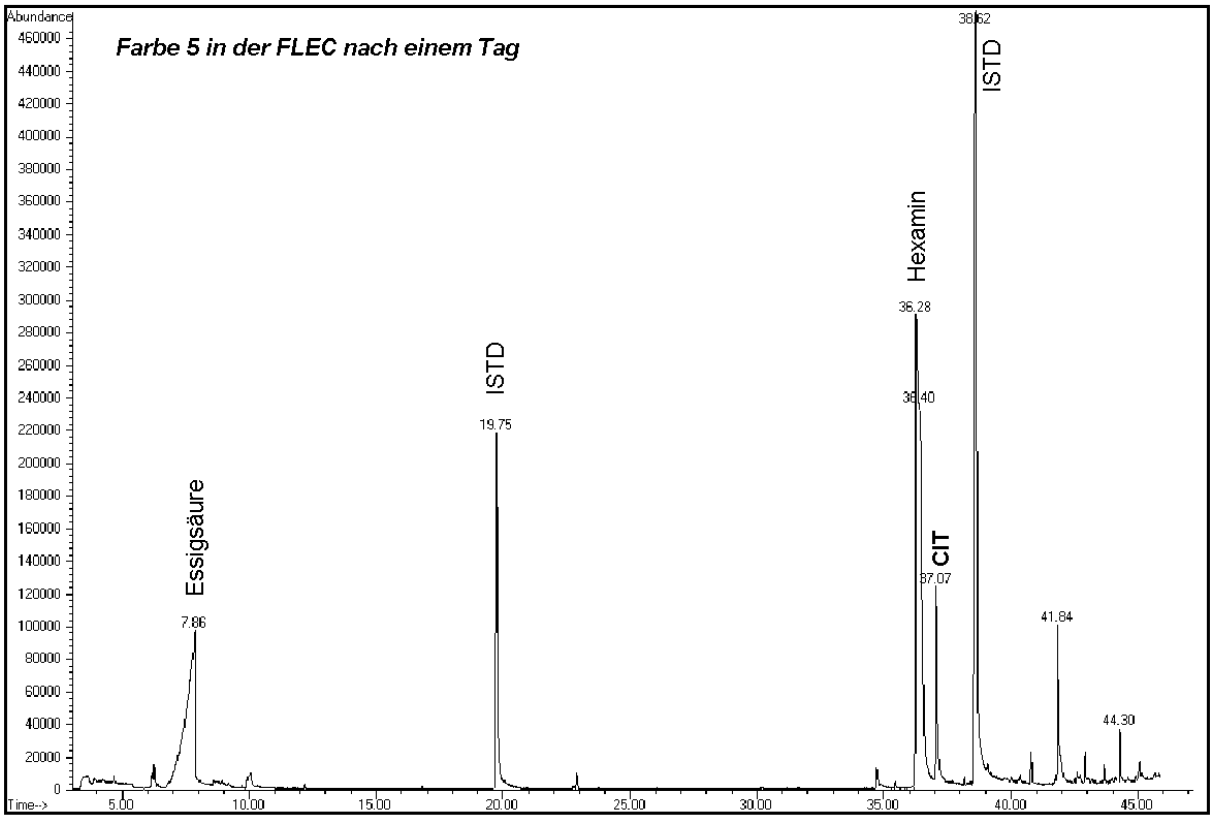

Farbe 2 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
ISTD
Chloracetamid
Glycolester
ISTD
Tetradecan
Pentadecan
Hexadecan
Alkangemisch
Heptadecan
Octadecan
19.92
36.44
38.58
38.73
42.21
43.91
45.28
45.38

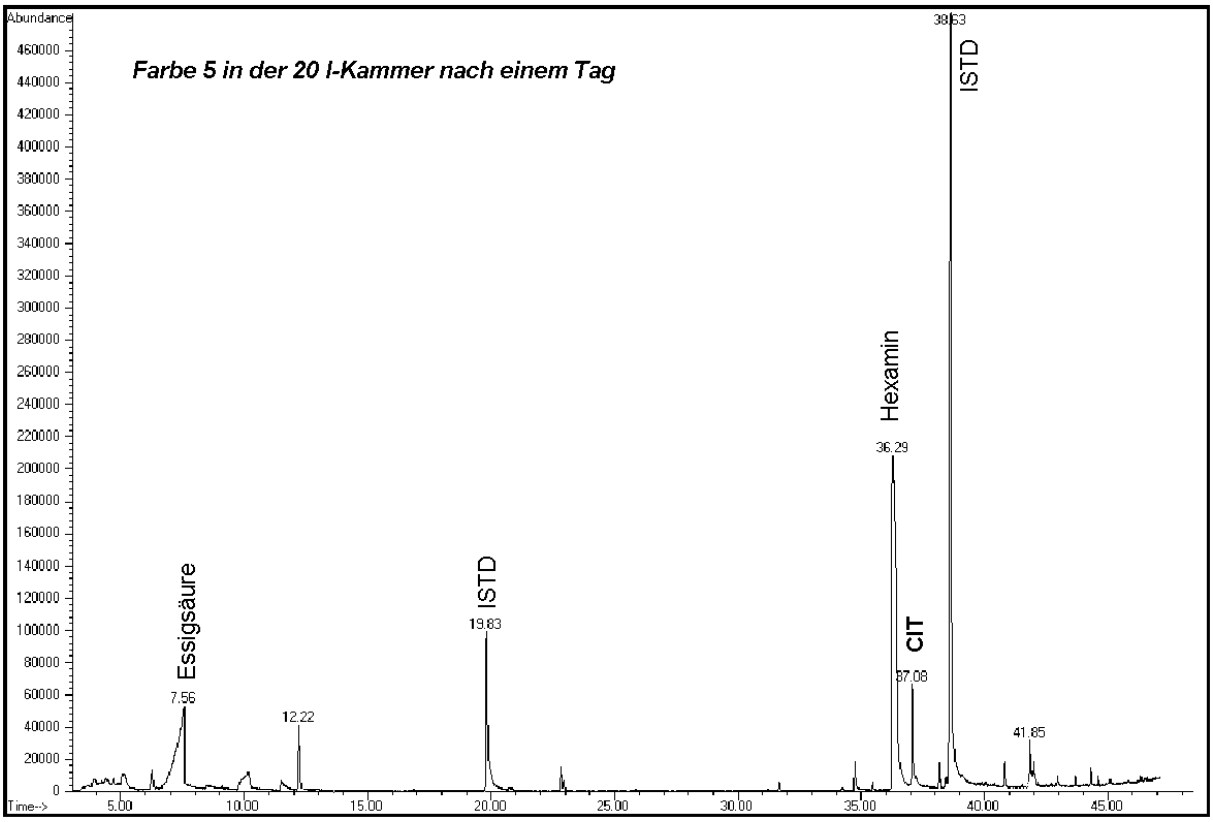

Farbe 2 in der 20-l-Kammer nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
ISTD
Chloracetamid
Glycolester
ISTD
Alkangemisch
Pentadecan
Tetradecan
Hexadecan
Heptadecan
Octadecan
8.67
19.92
22.36
23.99
36.62
36.44
38.74
40.14
41.48
42.21
43.24
43.85
44.56
45.24
45.34
47.58

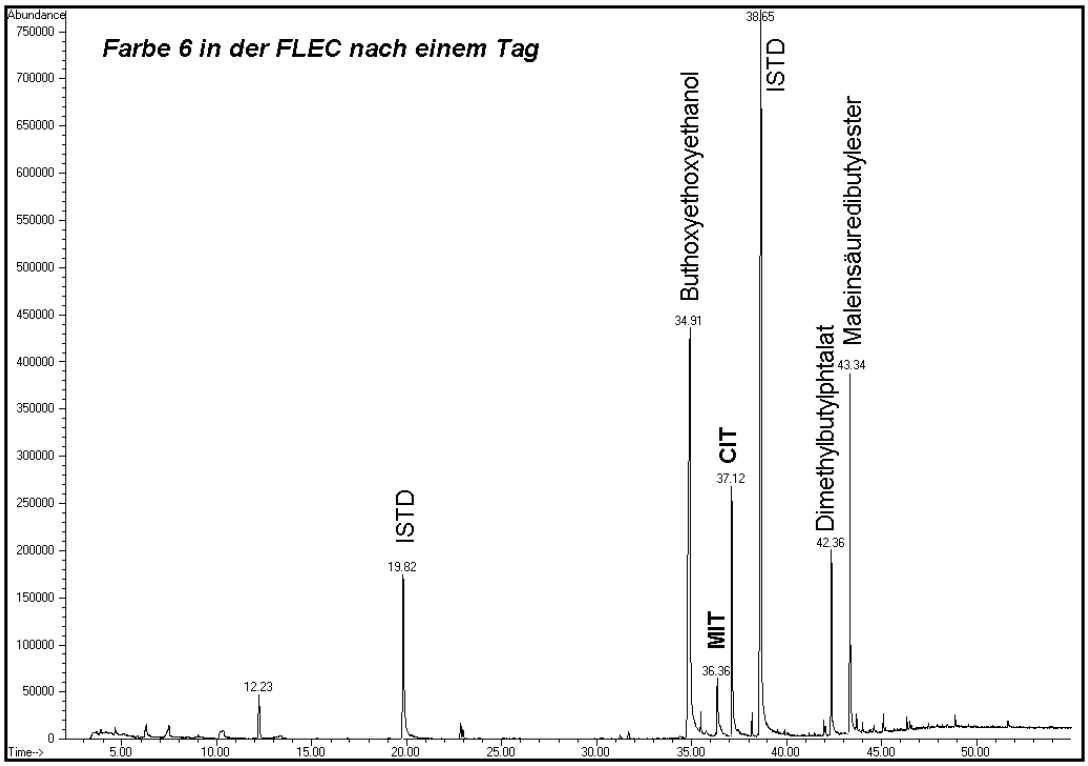

Farbe F3 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
ISTD
ISTD
19.82
6.27
12.20
22.94
37.05
38.64
41.96
43.32
44.00
47.95
48.87
51.64

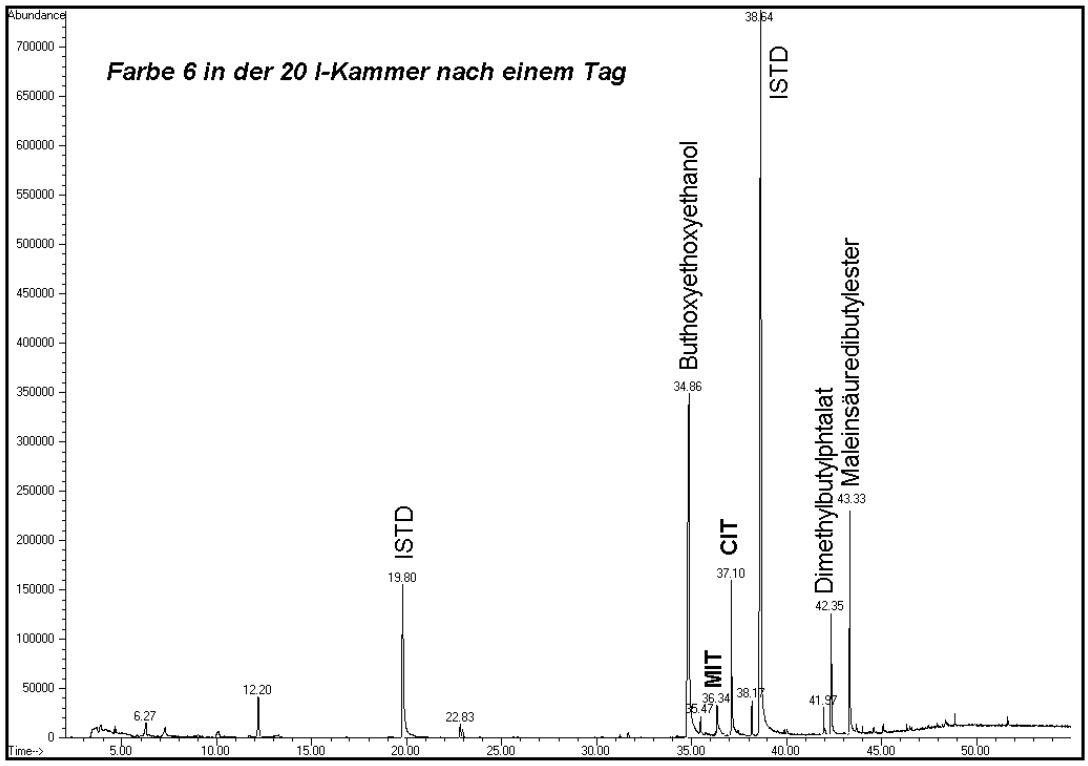

Farbe 4 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.64
ISTD
19.76
Diethylenglycol
25.26
Buthoxyethoxyethanol
34.82
MIT
36.31
CIT
37.10
ISTD
38.61
Maleinsäuredibutylester
43.31
48.87

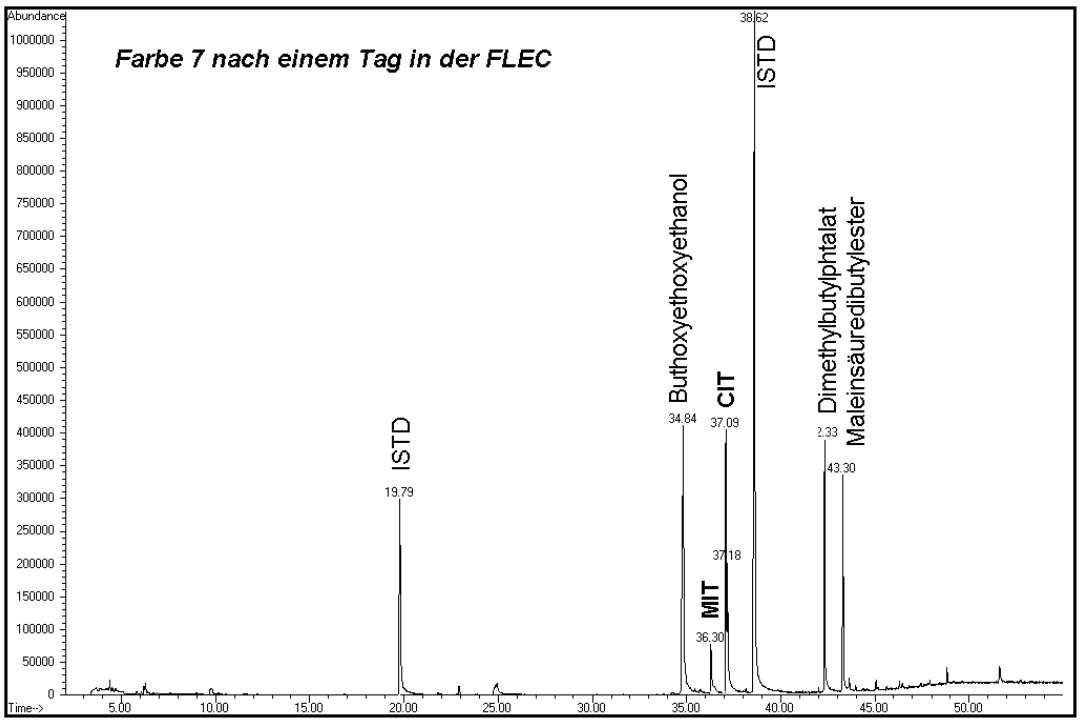

Farbe 4 in der 20 l-Kammer nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.31
ISTD
19.78
Diethylenglycol
Buthoxyethoxyethanol
34.76
MIT
CIT
37.07
ISTD
38.61
Maleinsäuredibutylester
43.31

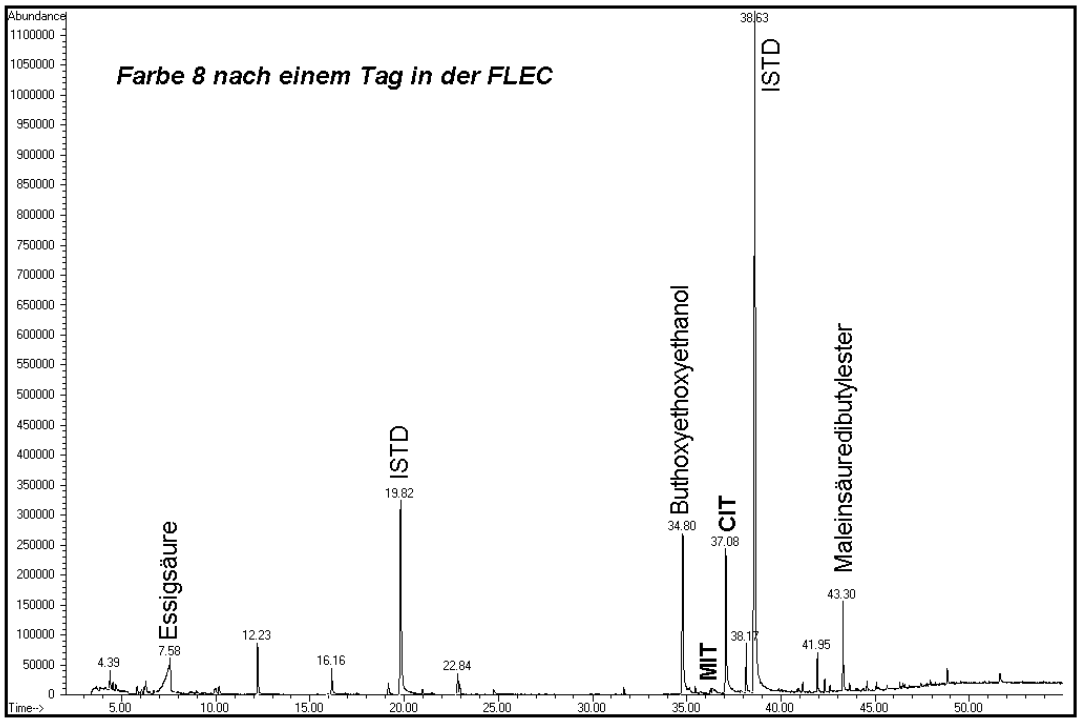

Farbe 5 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.86
ISTD
19.75
Hexamin
36.28
38.40
CIT
37.07
ISTD
38.62
41.84
44.30

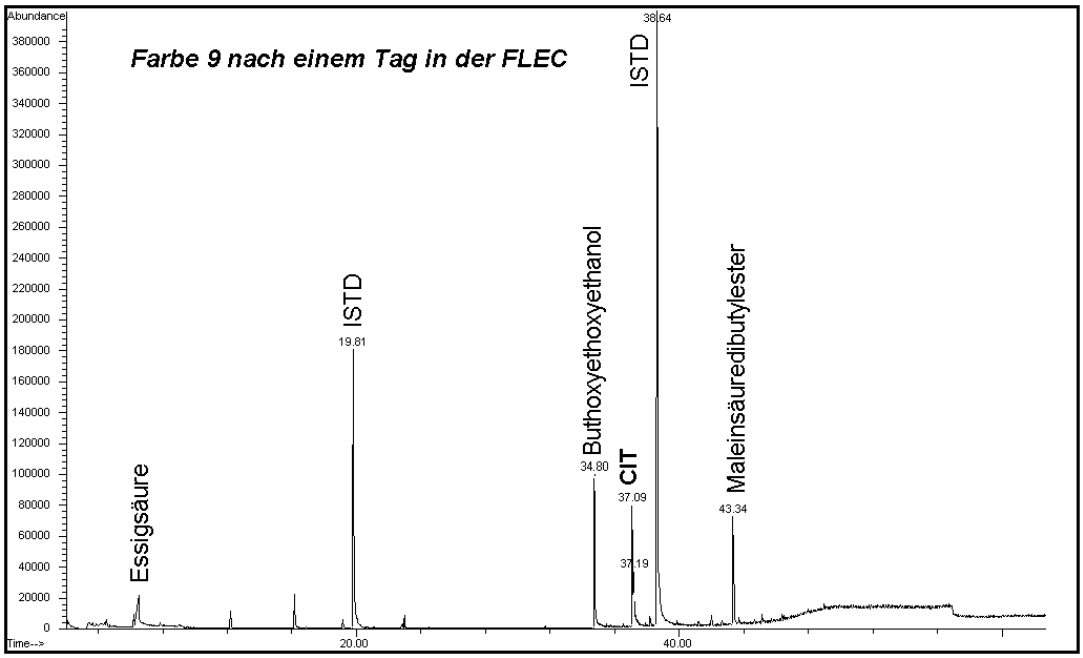

Farbe 5 in der 20 l-Kammer nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.56
12.22
ISTD
19.83
Hexamin
36.29
CIT
37.08
ISTD
38.63
41.85

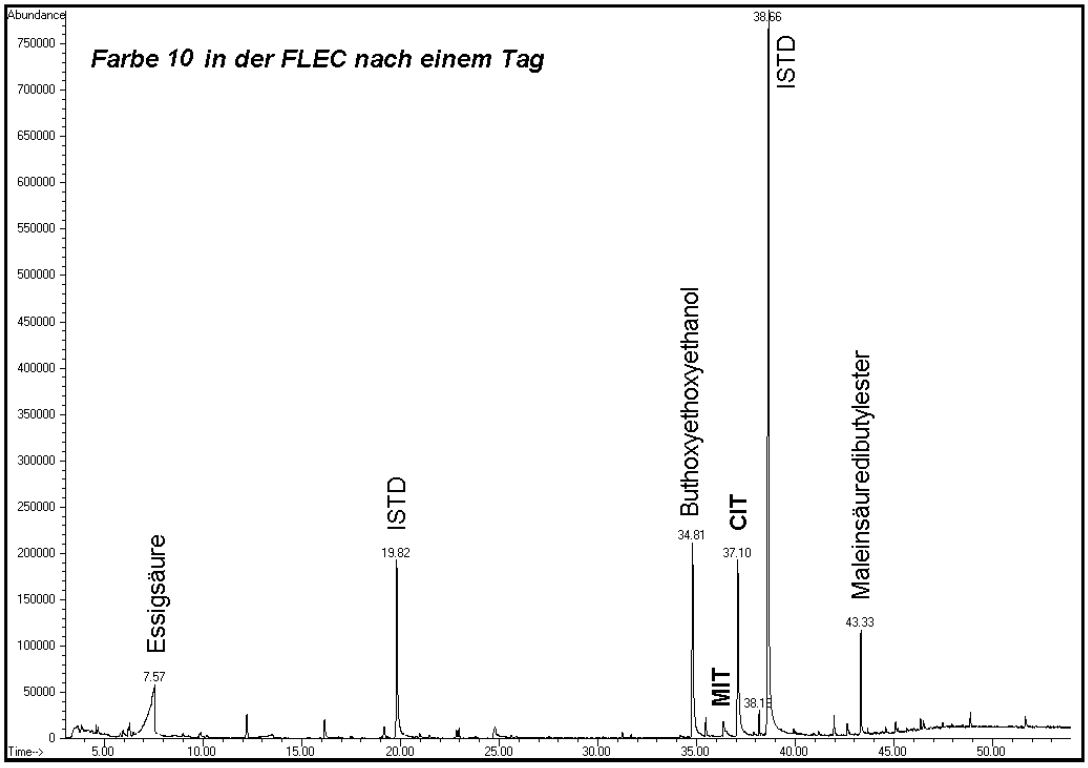

Farbe 6 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
ISTD
19.82
Buthoxyethoxyethanol
34.91
MIT
36.36
CIT
37.12
ISTD
38.65
Dimethylbutylphtalat
42.36
Maleinsäuredibutylester
43.34
12.23

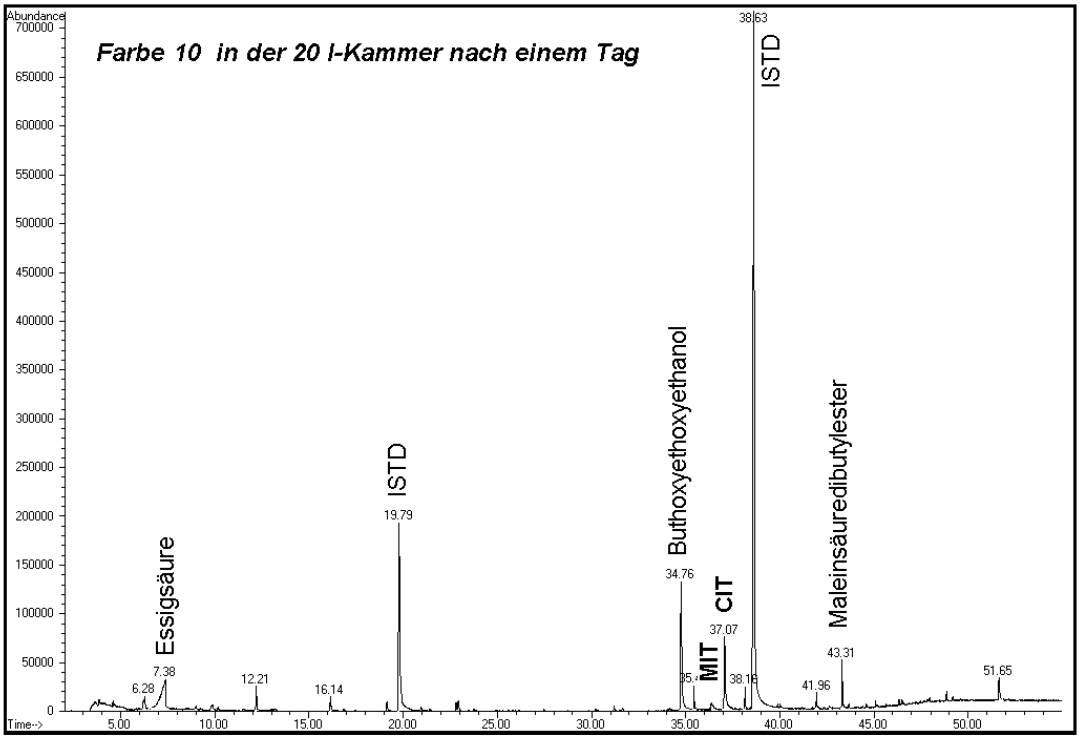

Farbe 6 in der 20 l-Kammer nach einem Tag
Abundance
Time-->
ISTD
19.80
Buthoxyethoxyethanol
34.86
MIT
36.34
CIT
37.10
ISTD
38.64
Dimethylbutylphtalat
42.35
Maleinsäuredibutylester
43.33
12.20
6.27
22.83
36.47
38.17
41.97

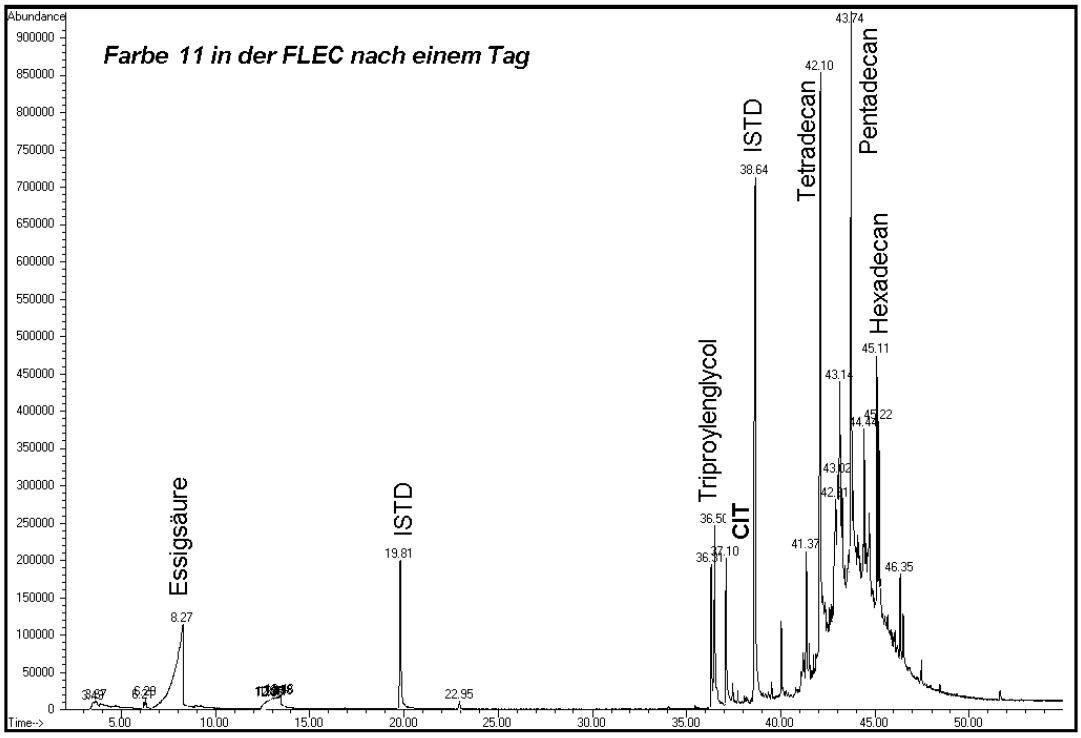

Farbe 7 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
ISTD
19.79
Buthoxyethoxyethanol
34.84
MIT
36.30
CIT
37.09
37.18
ISTD
38.62
Dimethylbutylphtalat
Maleinsäuredibutylester
42.33
43.30

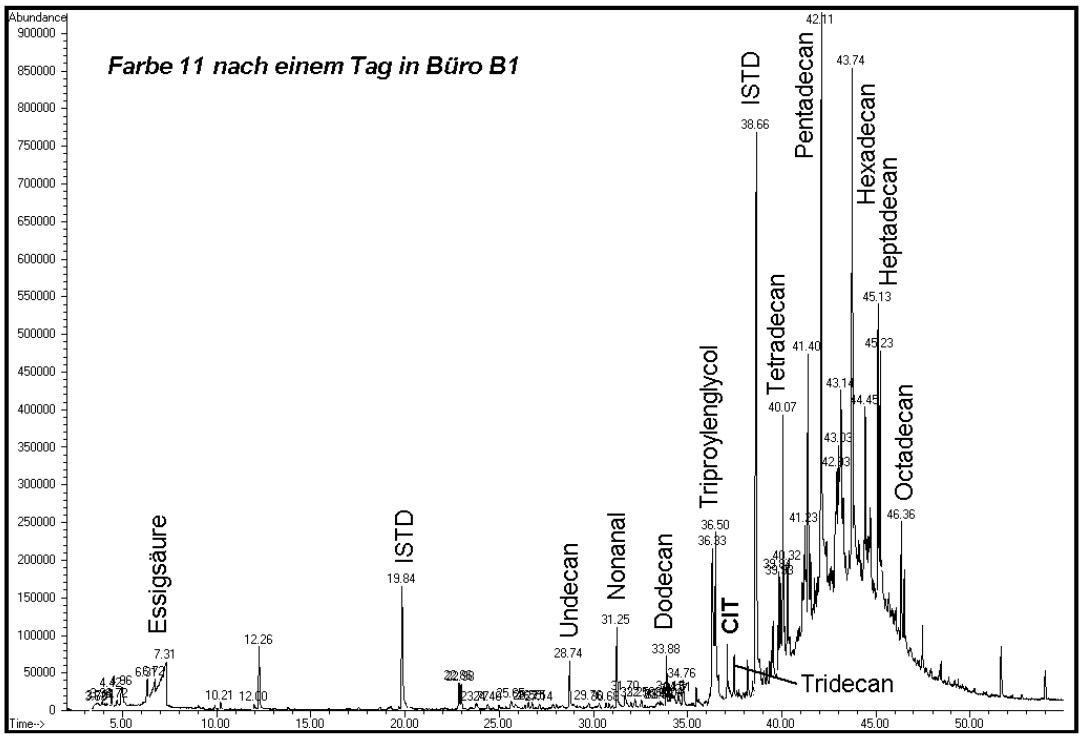

Farbe 8 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.58
ISTD
19.82
Buthoxyethoxyethanol
34.80
MIT
CIT
37.08
ISTD
38.63
Maleinsäuredibutylester
43.30
4.39
12.23
16.16
22.84
38.17
41.95

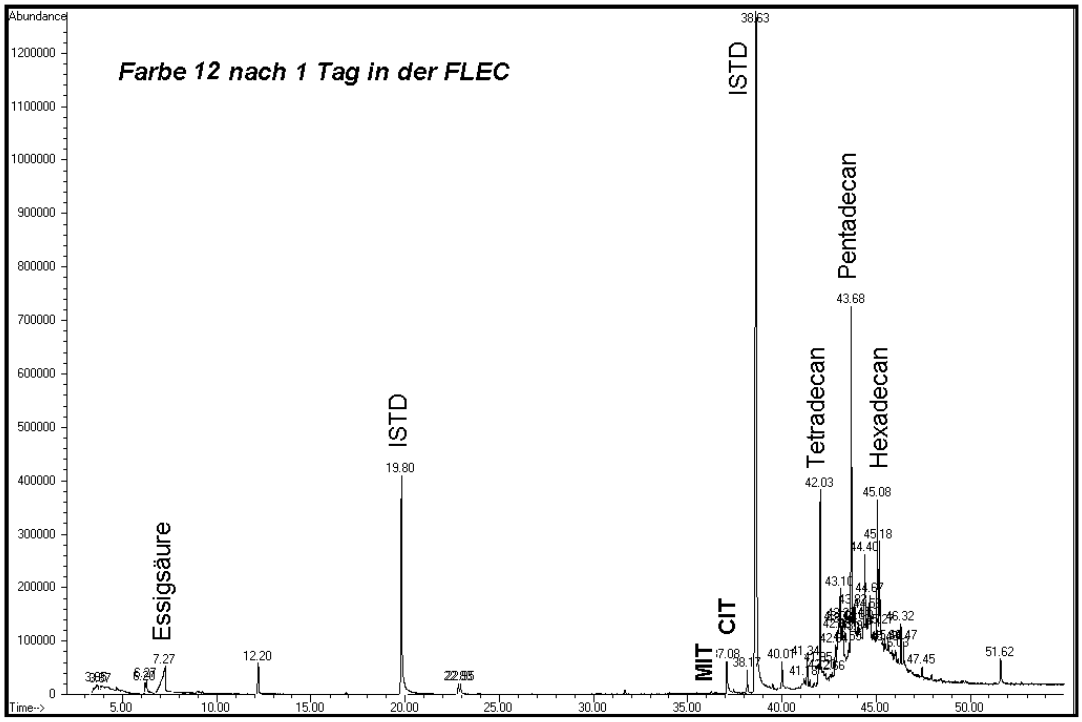

Farbe 9 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Essigsäure
ISTD
19.81
Buthoxyethoxyethanol
34.80
CIT
37.09
37.19
ISTD
38.64
Maleinsäuredibutylester
43.34

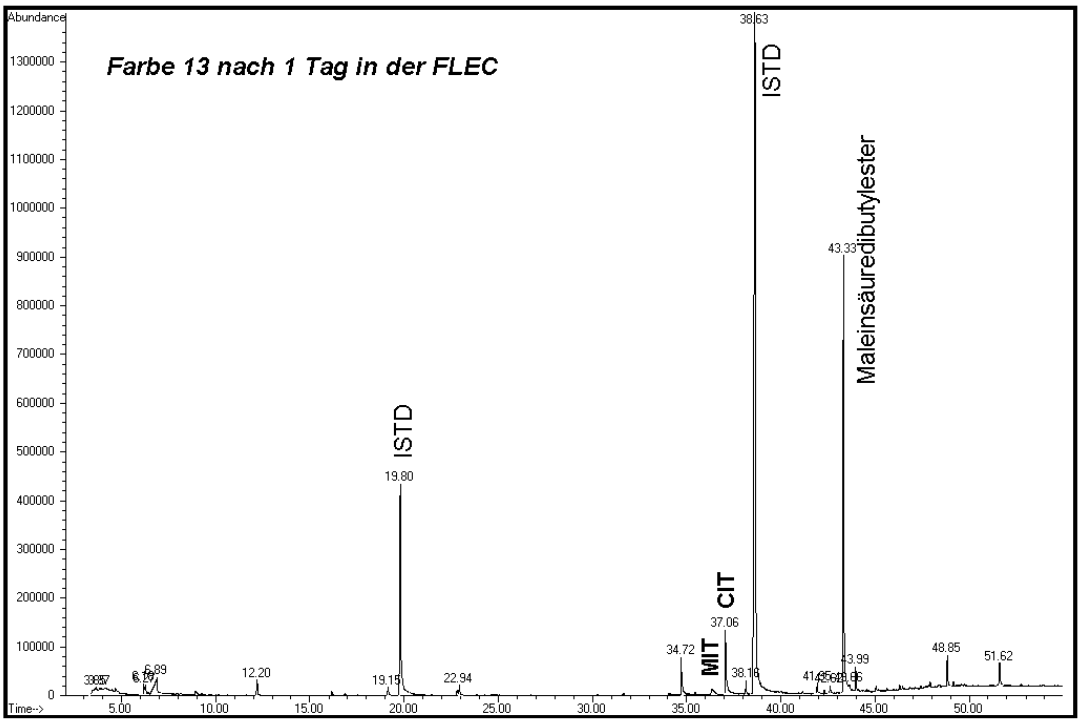

Farbe 10 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.57
ISTD
19.82
Buthoxyethoxyethanol
34.81
CIT
37.10
MIT
38.13
ISTD
38.66
Maleinsäuredibutylester
43.33

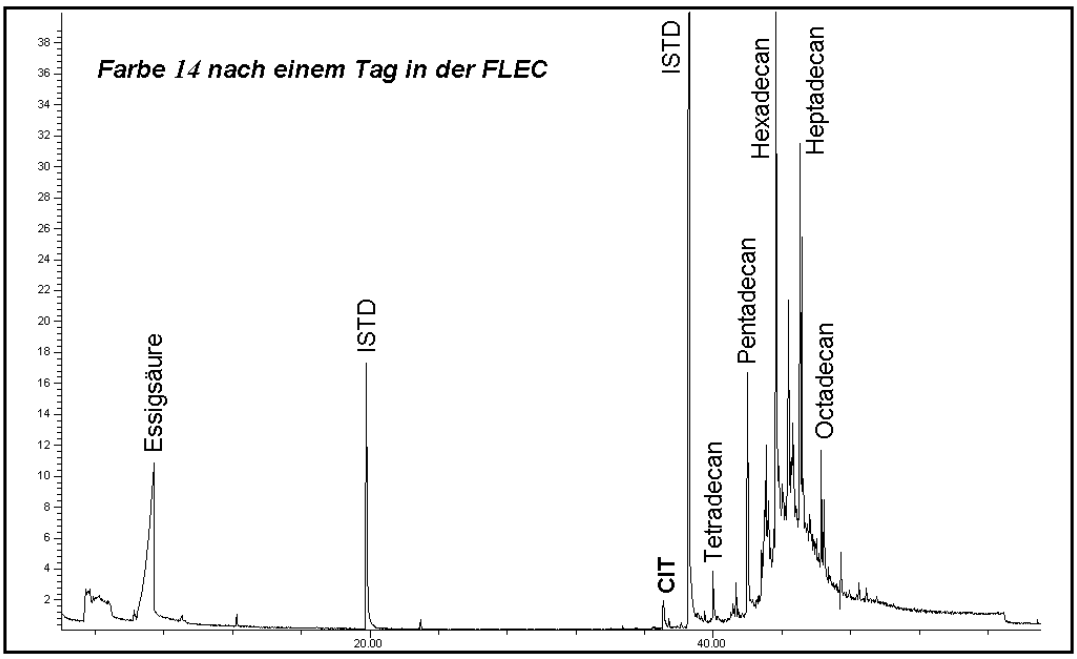

Farbe 10 in der 20 l-Kammer nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
6.28
7.38
12.21
16.14
ISTD
19.79
Buthoxyethoxyethanol
34.76
CIT
37.07
MIT
38.16
ISTD
38.63
Maleinsäuredibutylester
41.96
43.31
51.65

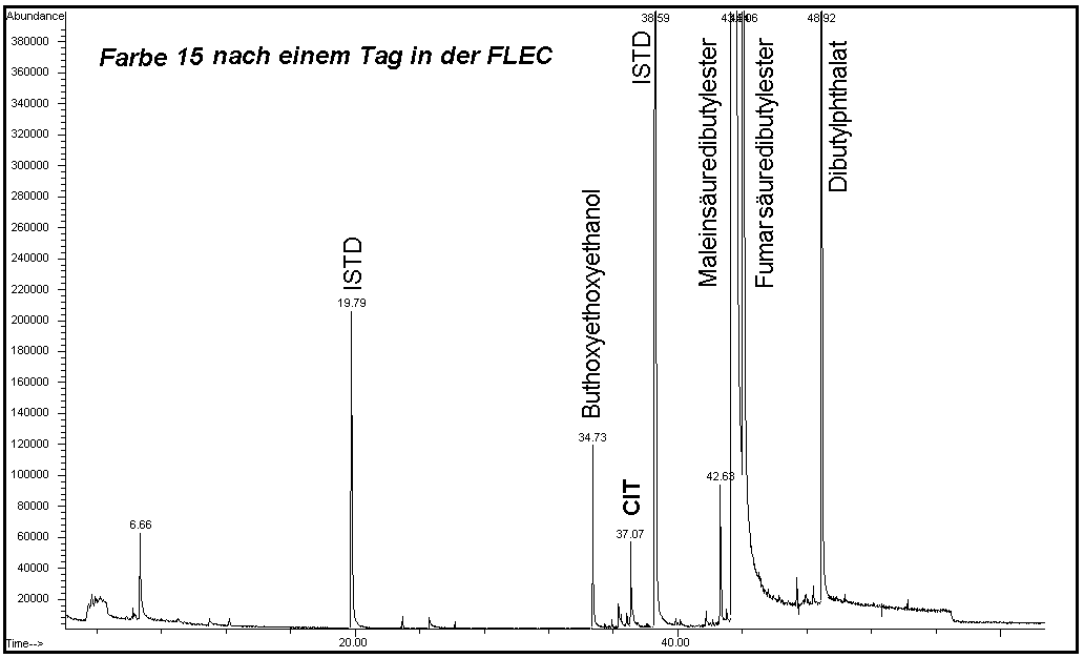

Farbe 11 in der FLEC nach einem Tag
Abundance
Time-->
Essigsäure
8.27
ISTD
19.81
22.95
Triproylenglycol
CIT
ISTD
38.64
Tetradecan
42.10
Pentadecan
43.74
Hexadecan
45.11

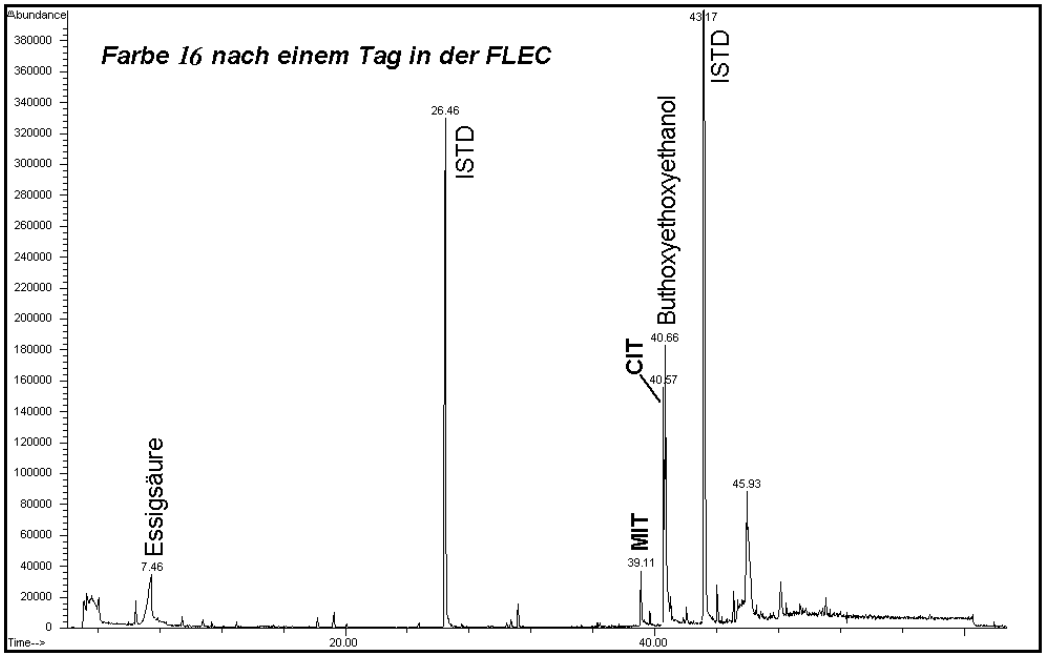

Farbe 11 nach einem Tag in Büro B1
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.31
12.26
ISTD
19.84
Undecan
28.74
Nonanal
31.25
Dodecan
33.88
Triproylenglycol
36.50
CIT
ISTD
38.66
Tetradecan
40.07
Pentadecan
42.11
Tridecan
Hexadecan
43.74
Heptadecan
45.13
Octadecan
46.36

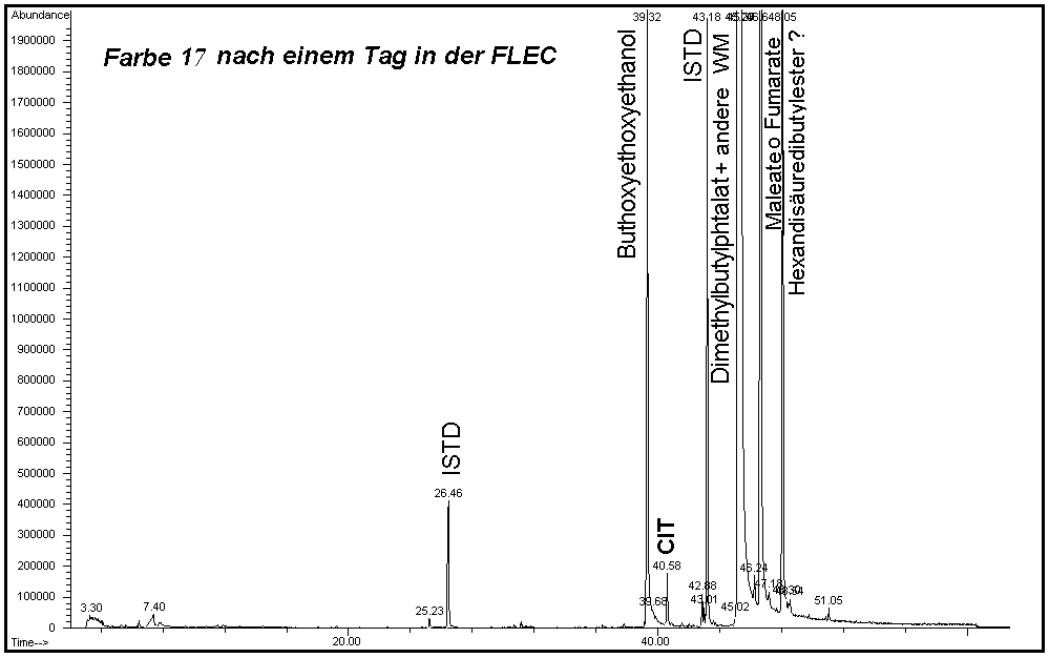

Farbe 12 nach 1 Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Essigsäure
ISTD
19.80
MIT
CIT
ISTD
38.63
Tetradecan
Pentadecan
Hexadecan
42.03
43.68
45.08
12.20
51.62

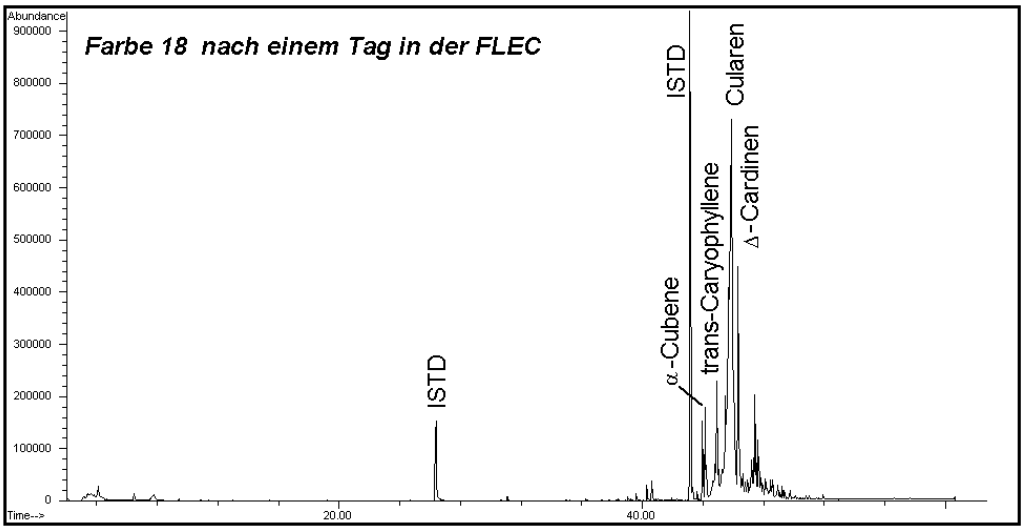

Farbe 13 nach 1 Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
ISTD
19.80
MIT
CIT
37.06
ISTD
38.63
Maleinsäuredibutylester
43.33
12.20
19.15
22.94
34.72
38.18
43.99
48.85
51.62

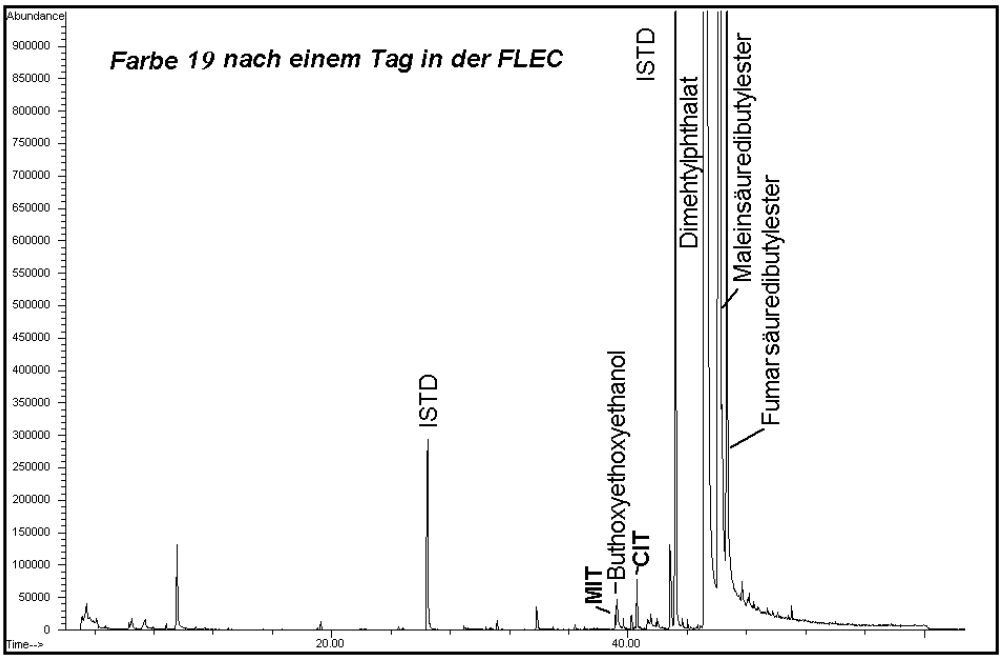

Farbe 14 nach einem Tag in der FLEC
Essigsäure
ISTD
CIT
Tetradecan
Pentadecan
ISTD
Hexadecan
Heptadecan
Octadecan
20.00
40.00

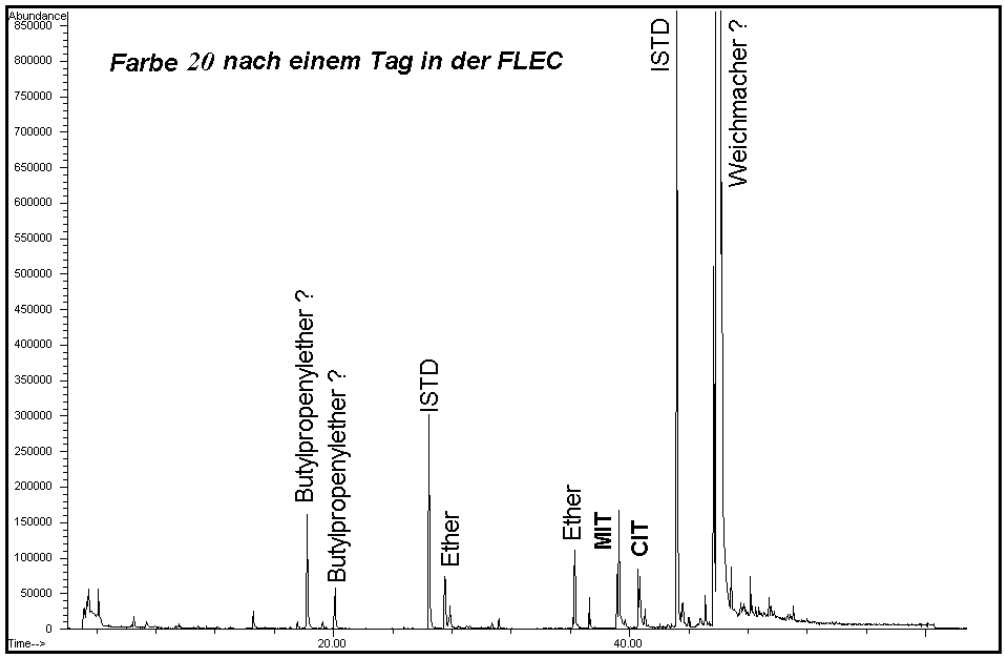

Farbe 15 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
6.66
ISTD
19.79
Buthoxyethoxyethanol
34.73
CIT
37.07
ISTD
38.59
Maleinsäuredibutylester
42.68
Fumarsäuredibutylester
Dibutylphthalat
48.92
20.00
40.00

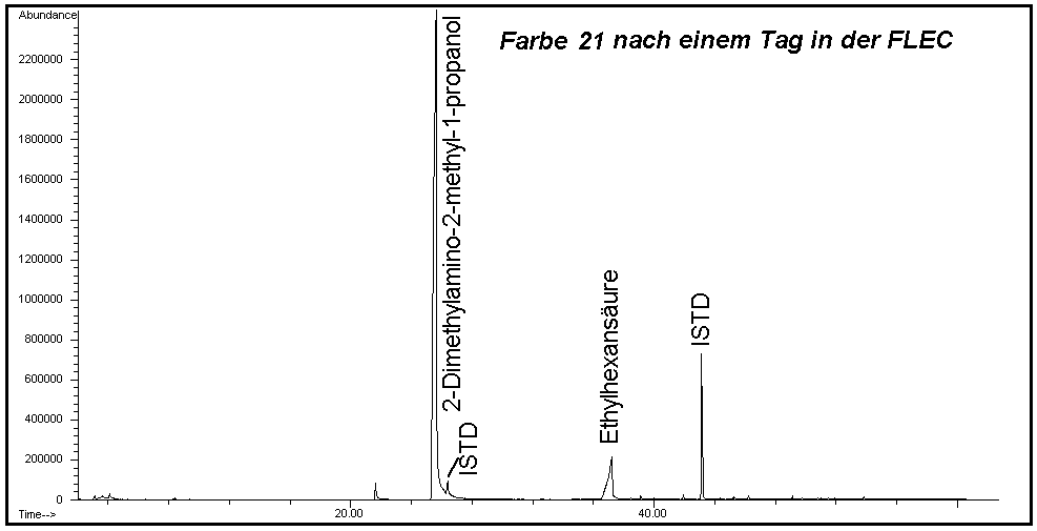

Farbe 16 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Essigsäure
7.46
ISTD
26.46
MIT
39.11
CIT
40.57
Buthoxyethoxyethanol
40.66
45.93
ISTD
43.17

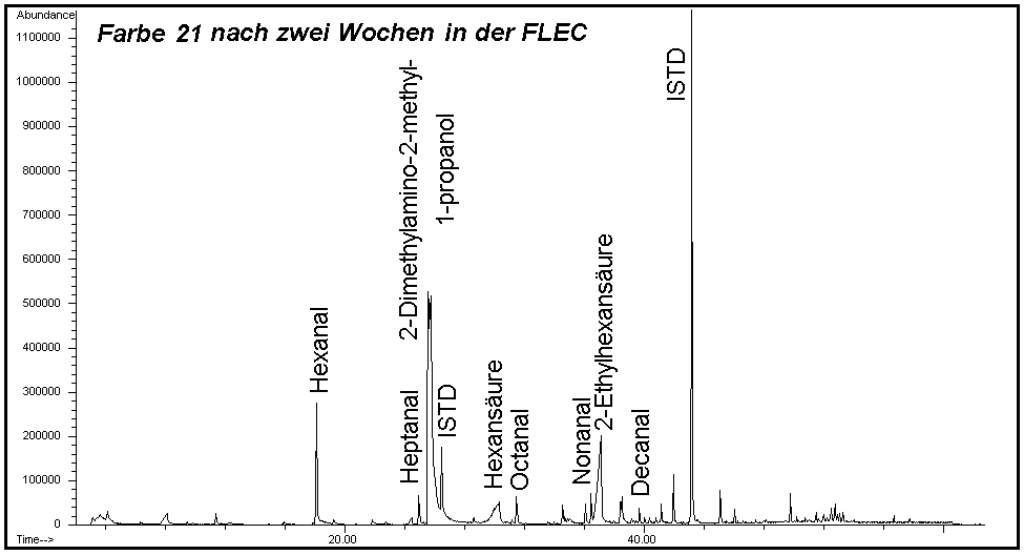

Farbe 17 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
3.30
7.40
ISTD
25.23
26.46
CIT
40.58
Buthoxyethoxyethanol
39.32
ISTD
43.18
Dimethylbutylphtalat + andere WM
Maleate o Fumarate
Hexandisäuredibutylester ?
51.05

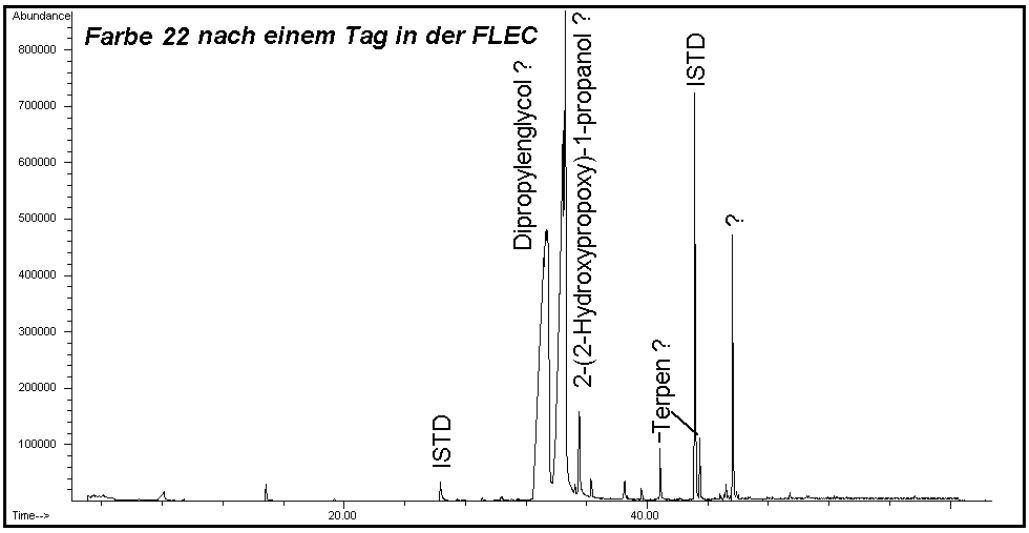

Farbe 18 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
ISTD
α-Cubene
trans-Caryophyllene
ISTD
Cularen
Δ-Cardinen

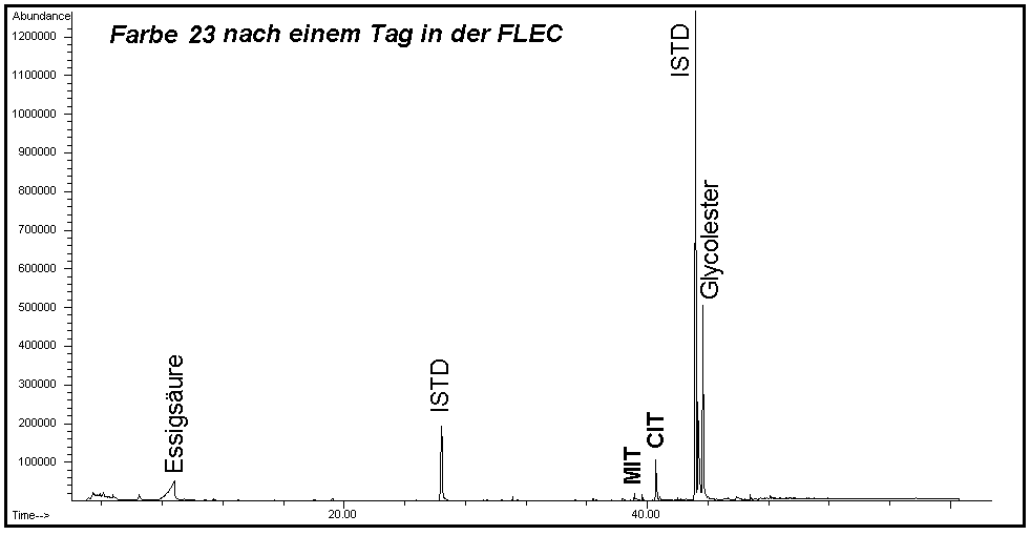

Farbe 19 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
ISTD
MIT
Buthoxyethoxyethanol
CIT
ISTD
Dimehtylphthalat
Maleinsäuredibutylester
Fumarsäuredibutylester

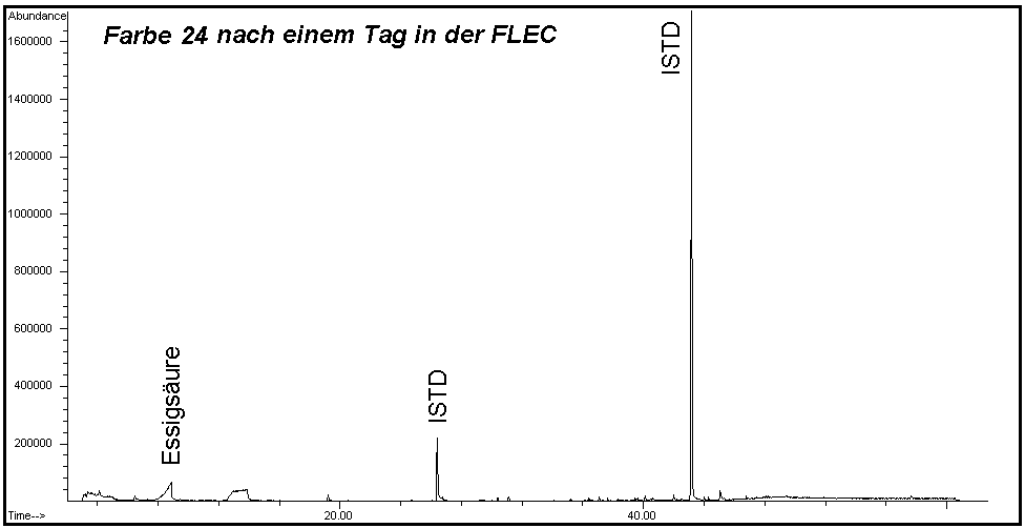

Farbe 20 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Butylpropenylether ?
Butylpropenylether ?
ISTD
Ether
Ether
MIT
CIT
ISTD
Weichmacher ?


Farbe 21 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol
ISTD
Ethylhexansäure
ISTD


Farbe 21 nach zwei Wochen in der FLEC
Abundance
Time-->
Hexanal
Heptanal
2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol
ISTD
Hexansäure
Octanal
Nonanal
2-Ethylhexansäure
Decanal
ISTD


Farbe 22 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
ISTD
Dipropylenglycol ?
2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol ?
-Terpen ?
ISTD
?


Farbe 23 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Essigsäure
ISTD
MIT
CIT
ISTD
Glycolester


Farbe 24 nach einem Tag in der FLEC
Abundance
Time-->
Essigsäure
ISTD
ISTD