

## Die Verunreinigung von Innenräumen durch chemische Stoffe des täglichen Gebrauchs und ihre hygienische Bedeutung

(Diskussion an Beispielen aus der sowjetrussischen Literatur)

von H. Kettner

Als chemische Stoffe des täglichen Gebrauchs sind hier solche chemischen Verbindungen zu verstehen, mit denen der Mensch täglich in Berührung kommt. Es handelt sich hierbei teilweise um Gebrauchsgegenstände selbst, mehr aber um flüchtige Produkte, die aufgrund ihrer Natur aus Konststoffpolymerisaten und -mischungen herausdiffundieren und menschliche Aufenthaltsräume verunreinigen. Als Beispiele mögen dienen das Austreten (Migration) von Formaldehyd oder Inden aus Holzpreßspan- bzw. Kunstfaserplatten (Harnstoff-Formaldehyd-Platten, Phenol-Formaldehyd-Platten, Inden-Cumaron-Platten u.a.), das Austreten von Lösungsmitteln, von Weichmachern (Plastifikatoren), von Katalysatoren, von Antioxidantien u.a. aus Klebstoffen und Anstrichmitteln (Lacken, Farben), aus Fußbodenbelägen, aus Verpackungs- und Gebrauchsfolien, aus Möbeln, aus Gummi-, Kautschuk- und Latexerzeugnissen, aus Wärme- und Lärmsolierstoffen (Styropor, Polyurethanschaumstoff, Polystyrolschaumstoff) u.a. Neben dem mittelbaren Kontakt über die Raumluft hat der Mensch auch direkten Hautkontakt mit diesen und anderen Stoffen wie z.B. Textilien (Appreturmittel, Farbstoffe). Die Anzahl der chemischen Stoffe, mit denen der Mensch tagein, tagaus in Berührung kommt, ist erheblich.

Das Problem der schädigenden Wirkung raumluftverunreinigender Stoffe auf den gesundheitlichen Zustand des Menschen bzw. sein Wohlbefinden ist weltweit und bereits 1961 von der Welt-Gesundheits-Organisation erkannt und angesprochen worden [1]. Zur Frage der Beschaffenheit von Wohnräumen wird dort die Forderung erhoben, daß solche Räume frei von toxischen und schädlichen Gasen, frei von Gerüchen, von Rauch und Staub sein sollen.

Das Land, in dem den Problemen der Raumlufthygiene wohl am meisten Aufmerksamkeit gewidmet wurde, ist die Sowjetunion. Dort hat man bereits Anfang der 60er Jahre angefangen, Untersuchungen anzustellen, die dieses Problem betreffen, also die Ausscheidung von Schadstoffen aus Polymeren, Schädlichkeit der Migrationsprodukte, technische Möglichkeiten der Herstellungsverbesserung u.a. Nach Stankevič [2] sind in der SU bereits über 600 wissenschaftliche Arbeiten angefallen. Der Verfasser dieses Beitrages selbst hat in zwei ihm zugänglichen sowjetischen Zeitschriften, Hygiene und Sanitätswesen (Gig.San.) sowie Arbeitshygiene und Berufskrankheiten (Gig.truda) über 400 Veröffentlichungen vorgefunden, die

diesem Thema gewidmet sind. Mit der Überprüfung von Baumaterialien und anderen Gebrauchsgegenständen sind über 20 Institute beauftragt; die Anzahl der staatlichen Normen, nach denen diese Stoffe zu prüfen und zu beurteilen sind, belaufen sich auf ca. 60. Leider stehen diese Normen im Original zur Zeit nicht zur Verfügung, ihre Beschaffung wird aber versucht. Sie sollen im Rahmen einer späteren umfangreicher Veröffentlichung zusammen mit weiteren zu diesem Themenkreis gehörenden Aspekten diskutiert werden.

Von den interessanten, hier zugänglichen Veröffentlichungen seien einige herausgegriffen.

Gnoeva et al. [3] führen in einem Tätigkeitsbereich u.a. aus, daß über 1000 polymere Stoffe untersucht wurden. Polystyrol hat, obwohl es keinerlei Anhaltpunkte für irgendwelche Ausscheidungen von schädlichen Stoffen gegeben hat, im Tierexperiment biochemische und physiologische Schäden verursacht. Nach dreimonatiger Regenerationszeit ist immer noch keine Normalisierung eingetreten. Ausscheidungsprodukte aus Polystyrol und aus Harnstoff-Formaldehyd-Harzen üben bei jungen Tieren eine schädliche Wirkung bereits nach 9 Tagen aus, bei älteren Tieren treten die gleichen Erscheinungen unter analogen Bedingungen aber erst nach 2 Monaten auf. Die Prüfung von Baumaterialien auf der Basis von Epoxid-Harzen, von Butadienstyrolkautschuk u.a. hat ergeben, daß einige von diesen mutagene und sensibilisierende Eigenschaften aufweisen.

Dyšinevič et al. [4] untersuchten die Ausscheidung von Inden aus Inden-Cumaron-Platten. Schlecht gefertigte Platten verursachten noch 12 Monate nach der Herstellung die Verunreinigung eines Kubikmeters Luft mit 0,1 bis 0,35 mg Inden. Tierexperimentelle Begasungsversuche an Albinoratten zeigten bei einer Inden-Konzentration von  $3 \text{ mg/m}^3$  erhöhte Sulfatausscheidung mit dem Harn, Zunahme der Cholinesterase-Aktivität und Verminderung der Katalase-Aktivität. Schwache pathomorphologische Veränderungen traten im hämodynamischen Bereich auf. Eine Konzentration von  $0,6 \text{ mg/m}^3$  blieb unwirksam. Ein Versuch über 90 Tage, bei dem Versuchstiere in einer Kammer zusammen mit Inden-Cumaron-Platten untergebracht waren, führte zu keinen Veränderungen der aufgezeigten Merkmale. Die Konzentrationen der Schadstoffe betrugen bei diesem Versuch für Inden bis zu  $0,08 \text{ mg/m}^3$  und für Cumaron  $0,05$  bis  $0,09 \text{ mg/m}^3$ .

Charčenko et al. [5] führten eingehende Untersuchungen der toxischen Wirkung von Cumaron im chronischen Tierexperiment durch (Zentralnervensystem, hämatologisch, histologisch). Albinoratten wurden ununterbrochen bis zu 3 1/2 Monaten mit Konzentrationen von 0,04, 0,02 und  $0,01 \text{ mg/m}^3$  Cumaron begast. Bei diesem Versuch konnte nur für die höchste applizierte Konzentration von  $0,04 \text{ mg/m}^3$  Cumaron eine Kompensationswirkung bei Ratten nachgewiesen werden; diese Konzentration wird daher allgemein als Schwellenwirkungskonzentration angesehen.  $0,02 \text{ mg/m}^3$  stellt die Geruchsschwelle für empfindliche Menschen dar, während für  $0,01 \text{ mg/m}^3$  Cumaron keinerlei Wirkung bekannt ist.

Nagornij et al. [6] führten akute und chronische Begasungsversuche an Albino-mäusen mit einem Gemisch von Phenol und Formaldehyd durch. Das Gemisch (kombinierte Wirkung) erwies sich als stärker toxisch als die einzelnen Komponenten. Bei einer Phenol-Konzentration von  $0,26 \text{ mg/m}^3$  und einer Formaldehyd-Konzentration von  $0,75 \text{ mg/m}^3$  sind die Versuche nach 4 Monaten abgebrochen worden, da bereits in dieser Phase pathologische Veränderungen der Organe zu erkennen waren. Weitere chronische Untersuchungen sind an 225 Rattenmännchen mit Konzentrationen von  $0,13 \text{ mg/m}^3$  Formaldehyd plus  $0,11 \text{ mg/m}^3$  Phenol (Serie 1) sowie  $0,05 \text{ mg/m}^3$  Formaldehyd plus  $0,06 \text{ mg/m}^3$  Phenol (Serie 2) vorgenommen worden. Die Begasungszeit betrug 5 h/Tag (außer an Sonn- und Feiertagen) über 6 Monate. Von den Tieren der Serie 2, die der niedrigeren Begasungskonzentration exponiert waren, zeigten zwei Tiere schwach ausgeprägte Distrophien des Nierenepithels, ein Tier zeigte Fettdistrophie der parenchimatösen Zellen der Leber und fünf Tiere gemäßigte Fettdistrophie des spermatogenen Epithels. Diese Konzentration kann als nahe der Schwellenkonzentration liegend angesehen werden. In Serie 1 traten stärker ausgeprägte Veränderungen auf.

Kravčenko et al. [7] führten Untersuchungen der Ausscheidung von Formaldehyd aus Bauplatten in- und ausländischer Herkunft bei  $20$  und  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durch. Alle Platten gaben Formaldehyd ab. Nach einem Monat wurde ein Kubikmeter Luft immer noch mit etwa  $0,02$  bis  $0,09 \text{ mg/l}$  verunreinigt.

Dvoskin et al. [8] nahmen über mehr als drei Jahre Untersuchungen der Raumluftverunreinigung auf zwei Wolga-Don-Schiffen vor, die durch Ausrüstungs- und Einrichtungsgegenstände verursacht wurde.

Geprüft wurde auf Phenol, Formaldehyd, Dibutylphthalat, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Ammoniak. Bei natürlicher Ventilation lagen die Konzentrationen noch erheblich über dem zugelassenen Wert (Phenol 3fach, chlorierte Kohlenwasserstoffe 48fach, Dibutylphthalat 6,8fach). Die Verunreinigungen nahmen im Laufe der Zeit ab. Untersuchungen des Gesundheitszustandes des Personals dieser Schiffe ergaben physiologische, hämatologische, biochemische und immunbiologische Abweichungen, Verminderung des Hämoglobingehalts bis 12 % bei 27,8 % der Versuchspersonen, Erythrozyten unter 4 Millionen bei 21 % und 4 bis 4,4 Millionen bei 34,4 % der Versuchspersonen. Daneben traten Eosinophilie, Lymphozytose und Verminderung des phagozytären Index auf.

Tierexperimentelle Versuche wurden so durchgeführt, daß Ratten bis zu  $3 \frac{1}{2}$  Monaten in den Kajüten der Ausscheidung der Kunststoffmaterialien ausgesetzt waren; dabei waren die Schadstoffkonzentrationen allerdings nicht mehr so hoch wie zu Beginn der Untersuchung. Die Tiere wiesen die gleichen Schäden wie die untersuchten Menschen auf, darüber hinaus in den Lungen Peribronchitis, interstiziale Bronchitis, kleinere Herde interstizialer Pneumonie, Veränderungen der mitotischen Aktivität der Hornhaut und verminderte Teilungsfähigkeit der Spermazellen.

Volskij et al. [9] führten Untersuchungen der Raumluftverunreinigung in Schiffen unter tropischen Bedingungen durch. Die Verunreinigungen sind auf Migration aus dem Mobiliar und den verwendeten Baumaterialien (Kunststoffböden, Bauplatten u.a.) zurückzuführen. Die Verunreinigungen lagen nur geringfügig über den gültigen MIK-Werten, die Summe ergab einen Koeffizienten unter 1.

Markova et al. [10] untersuchten 10 verschiedene Baumaterialien auf der Basis von Formaldehyd- und Epoxid-Harzen auf ihre Ausscheidung, darunter Gießharze für Fußböden, getränkte Folien, Holzspanplatten, Wärmeisolatoren u.a. Bestimmt wurden: Amine (nach Reaktion mit 2,4-Dinitrochlorbenzol), Fettsäureester, Diphenylpropan (mit p-Nitrophenyldiazonium), Phenol (mit diazotiertem p-Nitroanilin), Aceton (Jodreaktion), Metacrylsäure (chromatographisch nach Reaktion mit Hg), Furylalkohol (kolorimetrisch mit Vanadiumoxichinolin), Maleinsäure-anhydrid (kolorimetrisch nach Oxidation), Phthalsäureanhydrid (kolometrisch mit Arsenazo), Formaldehyd (Chromotropsäure), Ammoniak (Nessler) und Epichlorhydrin (gaschromatographisch). Die Baumaterialien schieden auch noch 8 Monate nach der Fertigung größere Mengen an flüchtigen Stoffen aus; Formaldehyd trat bis zu  $2 \text{ mg/m}^3$  und Phenol bis zu  $1,8 \text{ mg/m}^3$  aus. Beschwerden der Bewohner von Häusern, die mit diesen Baustoffen gefertigt waren, traten häufig als Husten, Kratzen im Hals, Hauttrockenheit u.a. auf. Die unter natürlichen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß Phenol-Formaldehyd- und Epoxid-Harze Quellen langfristiger Ausscheidung chemischer Verbindungen sind.

Michajlova et al. [11] untersuchten Herstellungsbedingungen, unter denen ein Minimum an Formaldehyd-Ausscheidung aus Preßspanplatten zu erreichen ist. Ein solches liegt vor, wenn die Platten  $10,4$  Minuten bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  gepreßt werden; das Verhältnis Harnstoff zu Formaldehyd soll  $1 : 1,3$  betragen. So hergestellte Platten erfüllen die sanitären Bedingungen.

#### Raumluftnormen

Mit der Festsetzung von Normen für die Raumluft hat man in der SU bereits Ende der 60er Jahre begonnen. In der Bundesrepublik Deutschland hat Kettner [12,13] solche Forderungen schon 1973 erhoben; der Begriff der Maximalen Raumluft-Konzentration (MaRaK), den er hierfür vorgeschlagen hat, dürfte inzwischen allgemein anerkannt sein. Als Basis der Normenfestsetzung wird in der SU diejenige Konzentration angesehen, die selbst bei 24stündigem Aufenthalt über das ganze Leben keine schädliche Wirkung ausübt; der besonderen Empfindlichkeit von Kindern, Kranken und der älteren Bevölkerung wird hierbei Rechnung getragen.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die maximalen Raumluftkonzentrationen und die maximalen Immissionskonzentrationen der Außenluft in sehr vielen Fällen zahlenmäßig gleich sind. Dies soll allerdings nicht dazu verleiten, anzunehmen, daß die MaRaK-Werte aus den für die atmosphärische Luft gültigen MIK-Werten

übernommen wurden. Vielmehr sind die in der SU maximal zugelassenen Raumluftkonzentrationen als eigenständige Werte anzusehen, worauf auch eine besondere Bezeichnung (= "Zulässige Bereiche") für diese hinweist. Auf die in einzelnen Fällen beachtlichen Unterschiede zwischen MaRaK- und MIK-Werten kann erst in einer späteren, eingehenderen Auswertung eingegangen werden.

Tab.: In der UdSSR maximal zugelassene Raumluftkonzentrationen (MaRaK), nach [14] und die entsprechenden dort gültigen maximalen Immissionskonzentrationen (MIK) für Dauerexposition, nach [15]

Stoff	MaRaK  mg/m <sup>3</sup>	MIK <sub>24 h</sub>  mg/m <sup>3</sup>	Stoff	MaRaK  mg/m <sup>3</sup>	MIK <sub>24 h</sub>  mg/m <sup>3</sup>
Aceton	0,35	0,35	Hexamethylendiisocyanat	0,0001	
Acetaldehyd	0,01	0,01	Isopropylbenzol	0,01	
Acrolein	0,1	0,03	Isopropylbenzolhydroperoxid	0,005	
Acrylnitril	0,007		Inden	0,1	
Ammoniak	0,2	0,2	Maleinsäureanhydrid	0,05	0,05
Anilin	0,03	0,03	Methanol	0,5	0,5
Benzol	0,08	0,8	Methylacrylat	0,001	
Butylacetat	0,1	0,1	Methylacetat	0,05	0,07
Butylacrylat	0,05		Methylenchlorid	0,03	
Caprolaktam	0,05	0,06	Methylmercaptan	0,001	0,000009
Chloropren	0,1	0,1	Methylmethacrylat	0,1	0,1
Cumaron	0,01		Naphthalin	0,001	0,003
Cyanwasserstoff	0,002	0,01	Phenol	0,01	0,01
Diethylamin	0,05	0,05	Phthalsäureanhydrid	0,02	0,1
Diethylenglykol	0,0002		Propylen	3,0	3,0
Dichlorethan	0,1	1,0	Pyridin	0,05	0,08
Dibutylphthalat	0,05		Schweifeldioxid	0,15	0,05
Dimethylanilin	0,005	0,0055	Schweifekohlenwasserstoff	0,01	0,005
Dimethylphthalat	0,05		Styrol	0,003	0,003
Diocetylphthalat	0,05		Thiuran	0,003	
Diphenylguanidin	0,01		Toluol	0,6	0,6
Diphenylpropan	0,03		Toluylendiamin	0,01	0,02
Epichlorhydrin	0,02	0,02	Toluylendiisocyanat	0,002	0,02
Ethylacetat	0,1	0,1	Triethylenglykol	0,3	
Ethylen	3,0		Tricresylphosphat	0,001	
Ethylenglykol	0,3		Vinylacetat	0,2	0,15
Formaldehyd	0,01	0,012	Vinylchlorid	0,15	
Furan	0,007		Vinyltoluol	0,05	
Furfurol	0,05	0,05	Xylole	0,2	0,2
Hexamethylendiamin	0,001	0,001			

## Literatur

- [1] World Health Organization (WHO), Technical Report Series:
  - Public Health Aspects of Housing. First Report of the Expert Committee, No. 225, 161
  - Environmental Health Aspects of Metropolitan Planning and Development, No. 297, 1965
  - Appraisal of the Hygienic Quality of Housing and its Environment, No. 353, 1967
  - Uses of Epidemiology in Housing Programmes and Planning Human Settlements, No. 544, 1974
  - Health Hazards from New Environment Pollutants, No. 586, 1976.
- WHO Public Health Papers: The Physiological Basis of Health Standards for Dwelling, No. 33, 1968
- [2] Stankevič, K.I.: Persönliche Mitteilung, 1977.
- [3] Gnoeva, V.L., A.N. Bokov, V.A. Druzinina, M.I. Krylova, A.K. Rapoport, M.N. Rubleva und V.M. Staskin: Ergebnisse und Perspektiven hygienischer Untersuchungen polymerer Stoffe im Bauwesen, in Nahrungsmitteln und im täglichen Leben. Gig.San. 1976 Nr. 2, 31.
- [4] Dyšinevič, N.E.: Hygienische Untersuchungen zur Begründung der zulässigen Ausscheidung von Inden aus Polymeren Gig.San. 4 (1976) 104.
- [5] Charčenko, T.F. und O.G. Petrovskaja: Zur hygienischen Beurteilung von Cumaron im Zusammenhang mit seiner Anwendung in polymeren Baustoffen. Gig.San., 1975, Nr. 8, 11.
- [6] Nagornij, P.A., R.K. Melničenko, Z.A. Subakova und L.L. Filipčenko: Zur Toxizität und zur maximal zulässigen Konzentration des Komplexes flüchtiger Stoffe aus Phenol-Formaldehyd-Harzen. Gig.truda, 1975, Nr. 8, 37.
- [7] Kravčenko, T.I., K.I. Stankevič, E.M. Malygina und T.G. Zacharova: Die Ausscheidung von Formaldehyd aus Holzplatten im Experiment. Gig.San., 1974, Nr. 5, 19.
- [8] Dvoskin, J.G., S.E. Sandrachaja, T.A. Mensikova, L.I. Volodina und A.V. Laskina: Der Einfluß von Ausscheidungsprodukten aus Baukunststoffen in Schiffen auf den Organismus. Gig.truda, 1973, Nr. 11, 15.
- [9] Volskij, Z.V., V.V. Carinnikov, V.D. Bartenev und V.V. Naletov: Die Ausscheidung flüchtiger Stoffe aus Kunststoffmöbeln in Schiffen. Gig.San., 1973, Nr. 11, 27.
- [10] Markova, Z.S., N.I. Kaznina, I.A. Pinigina, T.V. Soloveva, S.A. Vasileva, N.S. Evseenko, S. Formina und S. Serbina: Sanitäts-chemische Beurteilung von Baumaterialien auf der Basis von Formaldehyd- und Epoxid-Harzen. Gig.San., 1972, Nr. 5, 25.
- [11] Michajlova, A.A., E.J. Livšic, L.T. Ivanova, F.S. Grinberg, R.Z. Temkina, G.M. Švarcman, G.G. Judina und M.M. Svitkina: Zur Verbesserung der sanitäts-hygienischen Eigenschaften von Holzspanplatten. Gig.San., 1974, Nr. 7, 86.
- [12] Kettner, H.: Gesundh. Ing. 94 (1973) 44.
- [13] Kettner, H.: Klima-Kälte-Ing. 2 (1974) 103.
- [14] Stankevič, K.I., T.V. Bej, A.G. Pestrova, V.S. Švider, V.O. Šeftel, V.N. Čekal und M.N. Janko: Hygiene der Anwendung von Polymeren. Verlag Zdorov'ja, Kiew, 1976.
- [15] Sanitäre Normen zur Erstellung industrieller Unternehmen SN 245 – 1971, Moskau 1972.