

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 90 (1999)

Heft: 3

Artikel: Emission von Isothiazolinonen aus wässrigen Anstrichstoffen als Ursache für gesundheitliche Probleme nach Wohnungssanierungen

Autor: Niederer, Markus / Bohn, Susanna / Bircher, Andreas

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981789>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

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

Emission von Isothiazolinonen aus wässrigen Anstrichstoffen als Ursache für gesundheitliche Probleme nach Wohnungssanierungen

Markus Niederer, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt, Basel

Susanna Bohn und Andreas Bircher, Allergologische Poliklinik, Dermatologische Universitätsklinik, Kantonsspital Basel, Basel

Eingegangen 17. Mai 1999, angenommen 27. Mai 1999

Einleitung

Isothiazolinone werden als Topfkonservierungsmittel für wässrige Anstrichstoffe weitverbreitet eingesetzt. Besser bekannt unter den Handelsnamen Kathon, Euxyl, Silsan usw. liegen sie meist als 3:1 Mischung aus 5-Chlor-2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on (MCI) und 2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on (MI) vor (1). Gemäss Bundesamt für Gesundheit (BAG) sind Isothiazolinone (MCI/MI) als Fungizid in der Schweiz in ca. 3500 Produkten enthalten (2). Beide Verbindungen, welche auch in Kosmetika verwendet werden, gelten als mutagen (3), wirken sensibilisierend und können somit Kontaktallergien (Hautekzeme) verursachen (4). Seltener sind Fälle, welche eine allergene Wirkung über indirekten Kontakt via Luft nachweisen (5–8).

In diesem Artikel berichten wir über analytische und medizinische Untersuchungen, welche im Zusammenhang mit einer luftübertragenen MCI/MI-Allergie nach einer Wohnungsrenovation (Wände und Parkett der Zimmer, Küche, Bad) durchgeführt wurden. Zusätzlich werden die Resultate einer kleinen Marktübersicht bezüglich MCI/MI-Gehalt und MCI/MI-Emissionen von wässrigen Dispersionsfarben und Verputzen präsentiert.

Methode

Reagenzien und Referenzmaterialien

Ameisensäure (Merck 264), Methanol (SDS 09337G16), Wasser entmineralisiert, Natriumdisulfit z.A. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Merck 1.06528.0500), Kathon CG (Christ Chemie, Totalgehalt: 1,49 % (1,11 % 5-Chlor-2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on, CAS-Nr. 26172-55-4 und 0,38 % 2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on, CAS-Nr. 2682-20-4).

Probenvorbereitung für Gehaltsbestimmung

5 g Probe wurden in einen 20-ml-Messkolben eingewogen, mit 1 % Ameisensäure auf die Marke gestellt, gut geschüttelt und 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Nach kurzer Zentrifugation (ca. 3000 g) wurde ca. 100 μl Überstand durch einen Spritzenfilter (Gelman Nylon Acrodisc 13, 0,45 μm) gereinigt und 20 μl davon für die HPLC verwendet.

Emissionsmessungen

20 g Probe wurden auf 2 Glasplatten (20 x 20 cm) gestrichen, ungetrocknet in einen Exsikkator (0,021 m^3 oder 0,006 m^3 für kurzfristige Messungen) gestellt und mit einem Deckel mit Zu- und Abluftstutzen verschlossen. Danach wurde Laborluft mit einem Eingangsfluss von ca. 300 ml/min (Mass Flowmeter Aalborg GFM-1700) über Teflonschläuche durch das System gepumpt (Pumpe SKC 224-PCXR7) und die Abluft durch zwei hintereinander geschaltete Impinger mit je 15 ml Ameisensäure (1 % v/v) als Adsorptionslösung für MCI/MI geführt. Das Luftvolumen wurde zusätzlich mit einem auf Luft kalibrierten Gaszähler bestimmt. Nach frühestens zwei Stunden erfolgte die Entnahme von Aliquoten (100 μl) aus den Impingern für die HPLC. Der Durchbruch für MCI nach drei Tagen Sammelzeit betrug max. 10 %.

Inaktivierung von MCI

Trockene farbbeschichtete Glasplatten (20 x 20 cm) wurden mit einer wässrigen Natriumdisulfitlösung (10 % v/v) bestrichen (1) und über Nacht bei Raumtemperatur im Abzug getrocknet.

Bestimmung mit HPLC

Modifizierte Methode gemäss (9)

HPLC-Gerät: Pumpe Waters 600MS, Detektor Waters 484MS; Säulenofen Waters Model Code 600, Degasser ERMA Tokyo, ERC-3811; Diodenarraydetektor (DAD) Waters 996, Datenstation: Millennium; Säule: Nucleosil RP-18 120-5, 250 x 4,0 mm (M&N, Nr. 8081286)

Mobile Phasen: Ameisensäure 0,2 % (A) und Methanol 100 % (B)

Bedingungen: Säulentemp.: 35 °C, Fluss: 0,8 ml/min, Wellenlänge: 280 nm

DAD: 220–360 nm, Messzeit: 35 min, Rate: 2, Resolution: 4,8
Gradient: isokratisch 90 % A (0–5 min), linear 60 % A (5–18 min), linear 0 % A (18–20 min), isokratisch 100 % B (20–29 min), linear 0–90 % A (29–30 min)
Injektion: 20–100 µl, Laufzeit: 35 min

Kalibrierung und Qualitätskontrolle HPLC

Die Kalibrierung war im Bereich von 2,8 bis 56 ng für MI bzw. von 8,5 bis 170 ng für MCI linear (Korrelationskoeffizient > 0,995). Die Präzision der Analyse einer Farbprobe betrug für MI 8,2 % ($n = 4$) und für MCI 7,5 % ($n = 4$). Die Wiederfindungsraten waren um 120 % (MI) und 110 % (MCI). Die Nachweisgrenze ($S/N = 3$) lag für beide Verbindungen bei 0,02 mg/kg und die Bestimmungsgrenzen bei 0,6 mg/kg (MI) und 1,7 mg/kg (MCI).

Fallbericht

Eine 46-jährige Frau erlitt kurz nach Wiederbezug ihrer renovierten Wohnung juckende Ausschläge, vor allem an den luftexponierten Körperpartien wie Arme und Gesicht. Zusätzlich klagte sie über Schnupfen und Husten. Da die Beschwerden trotz antibiotischer Therapie in Annahme einer Bronchitis und später auf Kortikosteroide nicht abheilten, wurde die Patientin an der dermatologischen Universitätsklinik Basel hospitalisiert. Daraufhin klangen unter antiallergischer Behandlung die Symptome innert Tagen ab. Im Epikutantest wurde eine Kontaktsensibilisierung auf Kathon festgestellt. Nach Rückkehr in die Wohnung traten innert 24 h dieselben Symptome wieder auf (10).

Resultate und Diskussion

Analyse der Anstrichstoffe aus der Wohnung und Epikutantests

Um die Ursache der Beschwerden abzuklären, analysierten wir insgesamt sieben Anstrichstoffe aus der Wohnung auf Isothiazolinone (MCI/MI) und testeten ihre allergene Wirkung bei der Patientin. In drei Proben konnten wir Isothiazolinone in Totalkonzentrationen von 5 bis 28,4 mg/kg Frischgewicht nachweisen (Tabelle 1). Die chlorierte Verbindung (MCI) mit dem grössten allergenen Potential (1) kam nur in der Wandfarbe, die gemäss Angaben des Herstellers Kathon enthält, vor. Das ursprüngliche Verhältnis der zwei Kathonkomponenten (MCI/MI = 3:1) war allerdings kleiner, was mit der geringeren Stabilität von MCI erklärbar ist (1). Beim Epikutantest ergab nur die Wandfarbe ein positives Ergebnis. Daraus kann geschlossen werden, dass MCI in der Wandfarbe für die Beschwerden verantwortlich war. Um das MCI zu inaktivieren, wurden die Wohnungswände durch den Farbproduzenten mit anorganischem Schwefelsalz (genaue Verbindung unbekannt) behandelt. Seither kann die Patientin wieder beschwerdefrei in der Wohnung leben.

Tabelle 1

Isothiazolinongehalt von Farben aus der Wohnung und ihre allergene Wirkung auf die Patientin. MCI: 5-Chlor-2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on, MI: 2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on

Proben	MI mg/kg	MCI mg/kg	Total mg/kg	Epikutan- Test
Küchenfarbe	< 0,02	< 0,02	0,0	negativ
Acrylfarbe	< 0,02	< 0,02	0,0	negativ
Wanddispersion	12,9	15,5	28,4	positiv
Innendispersion	5,9	< 0,02	5,9	negativ
Rahmenfarbe	< 0,02	< 0,02	0,0	negativ
Rahmenfarbe	< 0,02	< 0,02	0,0	negativ
Parkettwasserlack	5,0	< 0,02	5,0	negativ

Isothiazolinonabgabe der Wohnungsfarbe

Da die Patientin in der Wohnung nie direkt mit der Farbe in Berührung kam, lag die Vermutung einer allergenen Wirkung von MCI über die Luft nahe. Durch unsere Laborexperimente konnten wir bestätigen, dass die Wandfarbe sowohl in nassem als auch in trockenem Zustand (nach ca. 48 h) über längere Zeit MCI/MI emittierte (Abb. 1). Es wurde vor allem das stärker sensibilisierende MCI abgege-

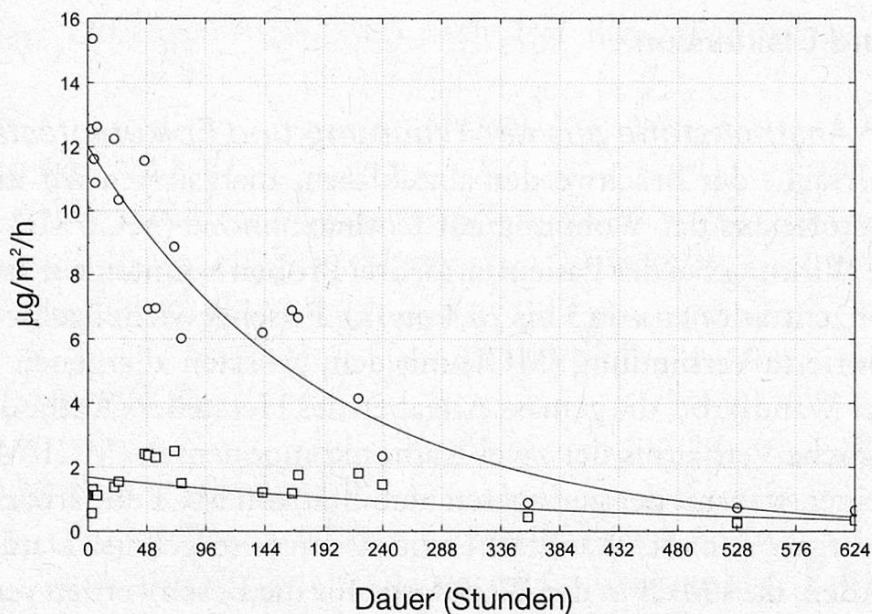


Abbildung 1 **Zeitlicher Verlauf der experimentellen Isothiazolinonemission der Wanddispersion (Tabelle 1). O MCI (5-Chlor-2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on); □ MI (2-Methyl-4-Isothiazolin-3-on).**

Tabelle 2

Isothiazolinongehalt und -emission von wässrigen Farben ($n = 13$) und Verputzen ($n = 3$). Emissionsmessung jeweils nach 2 h. NDS = Emission nach Behandlung mit wässriger Natriumdisulfitlösung (10 %)

Produkte	Anzahl	Beschreibung	MCI/MI-Gehalt (mg/kg)	Emission ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)	NDS ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)
Farben	$n = 5$	Lösemittel frei	5,5–26,5	4,2–6,4	< 0,2–0,5
Farben	$n = 6$	Wasser verdünnbar	< 0,02–31,0	3,4–6,7	< 0,2
Farbe	$n = 1$	mit Latex	39,0	6,4	< 0,2
Farbe	$n = 1$	mit Silikon	5,1	–	–
Verputz	$n = 1$	Wasser verdünnbar	10,1	10,4	< 0,2
Verputze	$n = 2$	Lösemittel frei	< 0,02–15,0	4,6	< 0,2

ben (bis $16 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$). Nach 4 Wochen betrug die Luftkonzentration im Laborexperiment noch ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und befand sich in einem ähnlichen Bereich wie in Räumen mit biozidhaltigen Klimaanlage (11). Obwohl unsere experimentellen Daten nicht direkt auf die Wohnungsverhältnisse übertragen werden können, muss damit gerechnet werden, dass auch solche tiefen Konzentrationen bei Allergikern noch Symptome auslösen können (die Wohnung wurde frühestens vier Wochen nach der Renovation behandelt). Unter der Annahme, dass sich die im Laborexperiment gewonnenen Daten auf gestrichene Zimmerflächen übertragen lassen, schätzen wir die Isothiazolinonabgabe in einer frischgestrichenen 3-Zimmer-Wohnung (70 m^2 , Annahme total gestrichene Fläche = 150 bis 280 m^2) nach 1–2 Tagen auf $2,0$ – $4,0 \text{ mg}/\text{h}$, nach ca. 1 Woche auf $1,0$ – $2,0 \text{ mg}/\text{h}$ und nach 4 Wochen auf $0,1$ – $0,2 \text{ mg}/\text{h}$.

Marktübersicht von MCI/MI-haltigen Farben und Verputzen

Um abschätzen zu können, wie gross der Anteil von MCI/MI-haltigen bzw. emittierenden Produkten für die Innenraumanwendung zurzeit ist, analysierten wir insgesamt 16 handelsübliche Farben und Verputze (Tabelle 2). 13 Proben (80 %) enthielten MCI/MI in einer Totalkonzentration von 5 bis $40 \text{ mg}/\text{kg}$. Bei 7 stichprobenmässig ausgewählten MCI/MI-haltigen Produkten wurden nach 2-stündiger Inkubation Emissionsraten zwischen 4 und $10 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ ermittelt. Nach einer nachträglichen Behandlung der getrockneten Anstriche mit Natriumdisulfit (1) waren mit einer Ausnahme, wo wahrscheinlich eine Kontamination vorlag, keine MCI/MI-Emissionen mehr beobachtbar. Somit konnten wir die erfolgreiche Behandlung in der Wohnung im Laborexperiment bestätigen.

Schlussfolgerung

Die allergologischen Tests, der Verlauf der Symptome und die Resultate der Massnahmen vor Ort sowie die experimentellen Begleituntersuchungen ergeben ein sich ergänzendes und abgerundetes Gesamtbild: Nach einem Neuanstrich können Isothiazolinone eine allergene Wirkung über die Luft haben. Da 80 % der heutigen wässrigen Anstrichstoffe solche Isothiazolinone enthalten und gesamtschweizerisch etwa 5 % der getesteten Patienten gegenüber MCI sensibilisiert sind (12, 13), besteht möglicherweise ein grösseres Problempotential. Eine Sichtung unserer Datenbank über Indoorprobleme hat ergeben, dass in den letzten acht Jahren über 70 Fälle mit Schleimhautreizungen nach Renovationen registriert wurden. Darunter sind 6 bis 20 Fälle, wo Isothiazolinone als Auslöser sehr wahrscheinlich sind. Ob die Inaktivierung von MCI mit Natriumdisulfit eine langfristig vertretbare Lösung darstellt, bleibt aktuell offen. Natriumdisulfit kann als Konservierungsstoff in topischen Medikamenten mindestens beim direkten Kontakt ebenfalls Kontaktekzeme auslösen, dürfte aber kaum in die Raumluft übergehen. Die entsprechende Sensibilisierungsrate bei den Epikutantestpatienten der Dermatologischen Universitätsklinik Basel betrug im Jahre 1998 7 % (eigene Beobachtung). Als Alternative zu Natriumdisulfit kommen möglicherweise das chemisch ähnlich reagierende Natriumthiosulfat oder Glutathion in Frage (1). Offensichtlich besteht ein grosser Forschungs- und Handlungsbedarf, insbesondere was die Risikoabschätzung betrifft. Dazu sind v. a. Daten über die Raumluftkonzentrationen nach Renovationen, die Mechanismen der Sensibilisierung bis zur Allergieauslösung über die belastete Luft und epidemiologische Studien nötig.

Dank

Wir danken *Urs Hauri* und *Urs Schlegel* vom Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt für die konstruktiven Anregungen und für die HPLC-Analysen.

Zusammenfassung

Eine 46-jährige Frau klagte einen Tag nach Wiederbezug ihrer frisch gestrichenen Wohnung über juckende Ausschläge, Schnupfen und Husten. Epikutantests mit Isothiazolinon (Konservierungsmittel) und mit isothiazolinonhaltiger Wandfarbe zeigten positive Resultate. Nachdem die frisch gestrichenen Wohnungswände mit anorganischem Schwefelsalz behandelt wurden, um die Konservierungsmittel zu inaktivieren, konnte die Patientin wieder beschwerdefrei in der Wohnung leben. Im Laborversuch konnten wir die Emission von vorwiegend Chlormethylisothiazolinon aus der Wandfarbe während vier Wochen nachweisen (von 16 bis 1 µg/m²/h). Eine Marktübersicht von 13 Wandfarben und drei Verputzen ergab, dass 80 % dieser Produkte Isothiazolinone enthalten und emittieren.

Résumé

Une femme de 46 ans s'est plainte d'avoir de l'eczéma, la toux et le rhume après avoir réemménagé dans son appartement fraîchement repeint. Les tests d'allergie aux isothiazolinones (agents conservateurs) et à la peinture contenant des isothiazolinones ont montré des résultats positifs. Après le traitement du mur peint avec du sel sulfureux inorganique afin d'inactiver les agents conservateurs, la femme put à nouveau habiter dans l'appartement sans problèmes. Les expériences en laboratoire ont permis de détecter des émissions prédominantes de chlorméthylisothiazolinone pendant quatre semaines (de 16 à 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$). Une surveillance du marché portant sur 13 peintures et trois enduits a montré que 80 % de ces produits contenaient et émettaient des isothiazolinones.

Summary «Indoor Problems by the Emission of Isothiazolinones from Aqueous Paintings»

A 46-year-old woman presented with acute dermatitis, catarrh and cough, one day after returning at her freshly painted home. Patch tests with isothiazolinones and with the wallpaint containing isothiazolinones as preservatives showed both positive results. After treatment of the painted walls with inorganic sulfur salt in order to inactivate the preservatives her symptoms disappeared without any relapse. Laboratory experiments with the wallpaint mainly showed emissions of chloromethylisothiazolinone (from 16 to 1 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) over a period of four weeks. A marked survey including 13 wallpaints and three roughcasts indicated that 80 % of such products contain and emit isothiazolinones.

Key words

Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, Airborne contact dermatitis, Paints, Preservatives

Literatur

- 1 *Grubberger, B.*: Methylisothiazolinones. *Acta. Derm. Venereol.* **200**, 1–42 (1997).
- 2 *BAG*: Datenbankrecherche (1999).
- 3 *Monte, W.C., Ashoor, S.H. and Lewis, B.J.*: Mutagenicity of two non-formaldehyde-forming antimicrobial agents. *Fd Chem. Toxic.* **21**, 695–697 (1983).
- 4 *Lahl, U. und Zeschmahr-Lahl, B.*: Isothiazolinone als Konservierungsmittel. *Tenside Surf. Det.* **27**, 316–317 (1990).
- 5 *Finkbeiner, H. and Kleinbans, D.*: Airborne allergic contact dermatitis caused by preservatives in home-decorating paints. *Contact Dermatitis* **31**, 275–276 (1994).
- 6 *Schubert, H.*: Airborne contact dermatitis due to methylchloro- and methylisothiazolinone (MCI/MI). *Contact Dermatitis* **36**, 274 (1997).
- 7 *Bentrop, I., Gall, H., Beyer, A.V. und Peter, R.U.*: Aerogenes Kontaktekzem auf (Chlor)Methylisothiazolon in einer Wandfarbe. *Allergo J.* **8**, 39–40 (1999).
- 8 *Hausen, B.M.*: Aerogene Kontaktdermatitis durch (Chlor)Methylisothiazolinon (Kathon®) in Wandfarben. *Akt. Dermatol.* **25**, 9–14 (1999).

- 9 *Bürgi, Ch. und Otz, T.*: Bestimmung von Konservierungsstoffen in Duschmitteln und Schaumbädern. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **83**, 492–508 (1992).
- 10 *Bohn, S., Niederer, M. and Bircher, A.J.*: Airborne contact dermatitis from MCI in wall paint. Abolition of symptoms by chemical allergen inactivation. *Contact Dermatitis*, in print (1999).
- 11 *Roskamp, E.*: Raumluftechnische Anlagen – ein gesundheitliches Problem. *Bundesgesundhbl.* **3**, 117–121 (1990).
- 12 *Perrenoud, D., Bircher, A., Hunziker, T., Suter, H., Bruckner-Tuderman, L., Stäger, J., Thürlimann, W., Schmid, P., Suard, A. and Hunziker, N.*: Frequency of sensitization to 13 common preservatives in Switzerland. *Contact Dermatitis* **30**, 276–279 (1994).
- 13 *Graf, M.*: Die Epikutantestung an der Dermatologischen Universitätsklinik 1986–1995. Dissertation Medizinische Fakultät Universität Basel 1996.

Korrespondenzadresse: Dr. Markus Niederer, Kantonales Laboratorium BS,
Postfach, CH-4012 Basel