

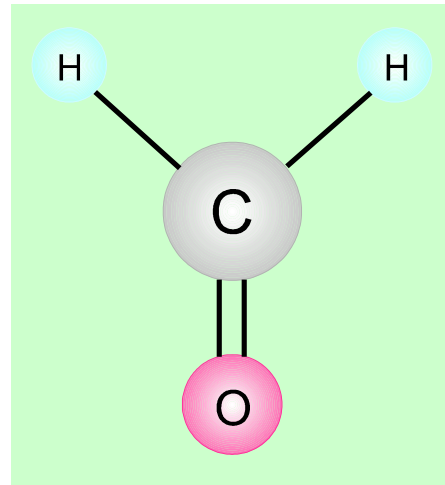
Bio-Check F

Vorort-Bestimmung der Raumluftbelastung mit Formaldehyd



Test zur Vorortbestimmung der Raumlufbelastung mit Formaldehyd

Formaldehyd



Formaldehyd ist als bedeutendes Wohngift bei der Entstehung des sog. „Sick-Building-Syndroms“ von Bedeutung und ebenfalls zu den häufigsten Berufsallergenen zählend. [1] Durch seine vielfältige Verwendungsweise sind die Kontaktpunkte von Personen im privaten wie auch im beruflichen Umfeld sehr weitreichend.

Da die gesundheitlichen Störungen durch Formaldehyddämpfe von akut bis chronisch reichen, ist eine regelmässige Kontrolle der Konzentrationen an Arbeitsplätzen Pflicht. Im privaten und Wohnbereich sind Kontrollen bei Auftreten von gesundheitlichen Störungen anzuraten.

Um Art und Ausprägung der zu ergreifenden Massnahmen zu bestimmen, muss der Grad der Gefährdung durch eine giftige Substanz ermittelt, d.h. ihre Konzentration an einem beliebigen Ort bestimmt werden können.

Gesundheitliche Auswirkungen von Formaldehydvorkommen in der Raumluft

Akute Symptome

Die akuten Wirkungen des Formaldehyds hängen allein von der Konzentration ab; dabei stehen

- Geruchsbelästigungen sowie
- Reizerscheinungen im Bereich der Schleimhäute

im Vordergrund.

Nach Literaturangaben können von besonders empfindlichen Personen bereits Formaldehydkonzentrationen von 0,05 ppm und darunter wahrgenommen werden.

In kontrollierten Studien wird über Geruchswahrnehmungen durch jeweils 50 % der eingesetzten Probanden bei Formaldehydkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,3 ppm berichtet [8].

- Schleimhautreizungen der Augen und der Nase sind ab 0,25 bis 1,6 ppm beschrieben [DFG; Bericht BGA],
- im Bereich des Kehlkopfes ab 0,5 ppm.
- Konzentrationen ab 2 bis 3 ppm wirken in Nase und Rachen leicht stechend. [7]

Aber auch

- Minderung von Konzentration und Leistungsfähigkeit
 - Kopfschmerzen
 - Übelkeit
 - Augentränen
- können auftreten. [1]

Chronische Erkrankungen

Formaldehyd zählt zu den häufigsten Berufsallergenen. Positive Ergebnisse auf Formaldehyd liegen bei Arbeitern nach länger dauernder inhalativer Exposition vor.

Diese klassischen IgE-vermittelten Immunreaktionen verursachen Schleimhautschwellungen in der Nase, den Konjunktiven und im Bronchialsystem.[1]

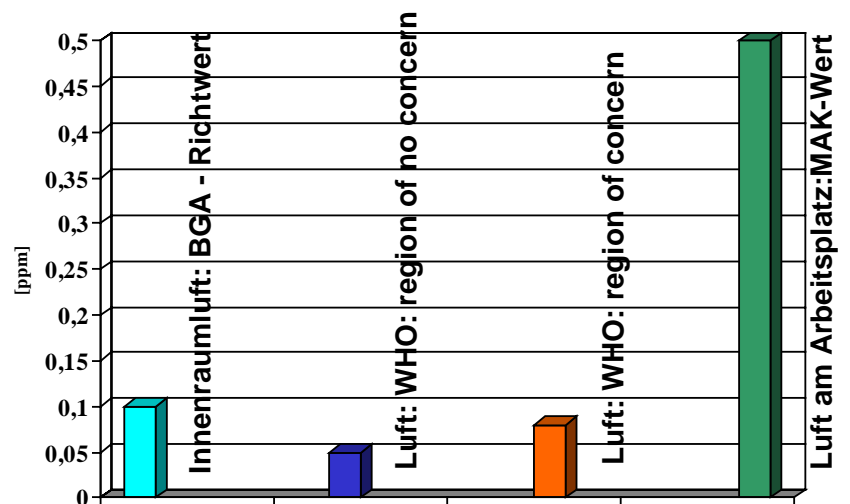
Formaldehyd gehört zu den Stoffen mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential [7].

Formaldehyd-Grenzwerte

Um beim Umgang mit Formaldehyd verbundene Gesundheitsgefahren am Arbeitsplatz auszuschliessen, sind Grenzwerte in Verbindung mit einer entsprechenden Gesetzgebung erlassen worden. Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) liegt bei 0,5 ppm.

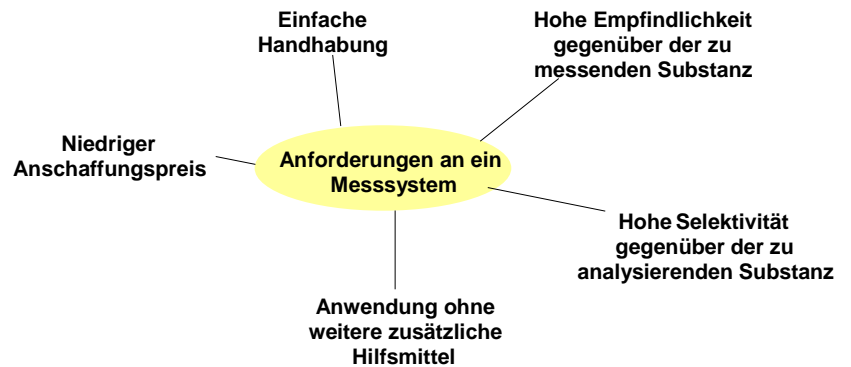
Das Bundesgesundheitsamt hat 1977 für die Formaldehydkonzentration in der Luft von Innenräumen (Wohnungen, Arbeitsräume in Gebäuden ohne arbeitsschutzrechtliche Kontrolle, Räume mit Publikumsverkehr, Aufenthaltsräume in Kraftfahrzeugen und Verkehrsmitteln) einen Richtwert von 0,1 ppm ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) empfohlen [9].

Eine Übersicht über die existierenden Grenzwerte gibt folgende Grafik: [1]



Anforderungen an ein Messsystem

Praxistests ergaben folgende Anforderungen an ein Messsystem, das im Innenraumbereich eingesetzt und von Privat- bzw. nicht technisch vorgebildeten Personen bedient werden soll:



Die häufigsten Depots für Formaldehyd

Formaldehyd ist eine ubiquitäre „Umweltchemikalie“, die schon lange als Desinfektions-, Sterilisations- und Konservierungsmittel (z.B. bis vor wenigen Jahren in Hautcreme) und auch in erheblichen Mengen für die Herstellung von Kunstharzen und Kunststoffen (z.B. Synthese von Amino- und Phenoplasten) verwendet wird.

Jeder Mediziner kennt „Formol“ (30-50%iges Formaldehyd) als Fixiermittel in der Histologie und als Konservierungsstoff im Präpariersaal, wo – in Abhängigkeit der räumlichen und baulichen Gegebenheiten – Konzentrationen bis ca. 2 mg/m^3 Luft vorkommen können. [4]

In der Innenraumlufte ist das Auftreten von Formaldehyd häufig auf die Verwendung bestimmter Holzwerkstoffe im Baubereich sowie für den Innenausbau bzw. die Innenausstattung zurückzuführen.

Durch die Verwendung in Baumaterialien gilt Formaldehyd als einer der häufigsten organischen Luftfremdstoffe.

Eine weitere wichtige Formaldehyd-Quelle ist der Tabakrauch. Ferner sind erhöhte Konzentrationen durch die Verwendung von Desinfektionsmitteln und bestimmten Anstrichmitteln möglich.

Eine ausführliche Darstellung liefert folgende Tabelle: [7]

**Übersicht über die wichtigsten die Luft belastenden
Formaldehydquellen**

Material (Vorgänge)	Beispiele für die Verwendung
Spanplatten und andere Holzwerkstoffe	Wände (aussen und innen), Decken, Zwischendecken, Fussböden, Fussleisten, Türblätter, Türzargen, Treppenstufen, „Holz“-Verkleidungen (Paneele), Möbel
Harnstoff-Formaldehyd-Ortschäume	Hohlraumfüllungen, Dachisolierungen
Kleber	Verkleben von Fliesen, Tapeten, Furnieren, Paneelen, Teppich- und Kunststoffbelägen
Tapeten, Lacke, Farben, Lasuren	Renovierungsmaterialien im Innenausbau
Tabak	Tabakrauch
Desinfektionsmittel	Sprays und Lösungen für die Oberflächendesinfektion
Verbrennungsprodukte	Offene Flammen
Verbrennungsmotoren	Fahrzeugverkehr

Während durch eine **diskontinuierliche Emissionsquelle** (z.B. zeitlich begrenzter Einsatz eines formaldehydhaltigen Desinfektionssprays) nur für die Dauer der Anwendung und einige Zeit danach erhöhte Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft auftreten, führt eine **kontinuierliche Emissionsquelle** (z.B. eine für die Inneneinrichtung verwendete aminoplastharzverleimte Spanplatte) zu einer langfristig anhaltenden Formaldehydabgabe. [7]

Spanplatten bestehen zu etwa 90 Prozent aus zerkleinertem Holz und zu 10 Prozent aus einem Klebstoff. Spanplatten wurden in Deutschland 1997 etwa 9,2 Millionen Kubikmeter produziert – Tendenz steigend. [3]

1980 wurde vom Ausschuss für Einheitliche Technische Baubestimmungen (ETB) eine Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten und ihre Klassifizierung herausgegeben [ETB, 1980]. Danach waren Spanplatten für den Baubereich in die Emissionsklassen E 1 bis E 3 unterteilt, die unter bestimmten Prüfbedingungen in einer Kammer zu einer Formaldehydausgleichskonzentration von nicht mehr als 0,1, 1,0 bzw. 2,3 ppm führen durften.[7]

Die Höhe der Formaldehydkonzentration hängt bei sonst konstanten Bedingungen in erheblichem Masse von der Raumtemperatur sowie der relativen Luftfeuchtigkeit ab.

Über die in Innenräumen anzutreffenden mittleren Formaldehydkonzentrationen gibt der „Umwelt-Survey“ Auskunft, in dem 1985/86 u.a. auch der Formaldehyd Gehalt der Luft in den Wohnräumen von etwa 300 repräsentativ ausgewählten Personen mit Hilfe von Passivsammlern untersucht wurde.

Danach betrug der Median $55\mu\text{g}/\text{m}^3$. In etwa 3 % der Räume wurde eine Konzentration oberhalb von $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ (entspricht dem Richtwert von 0,1 ppm) gemessen.

Die unten angegebene Tabelle stellt den Median und den Konzentrationsbereich, in dem sich die Messwerte bewegten, den in der Aussenluft beobachteten Konzentrationswerten gegenüber.

Üblicherweise in der Innen- und Aussenluft anzutreffende typische Formaldehydkonzentrationen

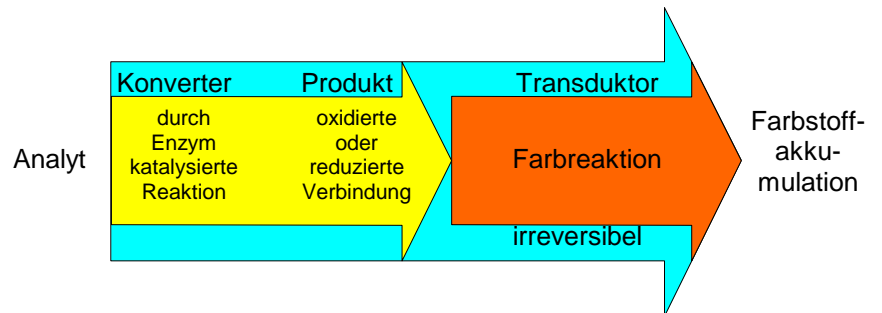
Innenraumlufkonzentrationen [Krause et al., 1991]		Aussenluftkonzentrationen	
Median	Bereich	Ländlich	Städtisch
$55\mu\text{g}/\text{m}^3$	< 30 bis $300\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 bis $5\mu\text{g}/\text{m}^3$	3 bis $10\mu\text{g}/\text{m}^3$

Wie funktioniert Bio-Check F?

Bio-Check F ist ein **Biosensor** zur Formaldehydmessung. Die Probenahme erfolgt ausschliesslich über Diffusion und ihre Dauer beträgt 2h. Der Farbumschlag des Indikators von weiss nach rosa bis rot beruht auf einer enzymatischen Oxidation von Formaldehyd. In einer nachgeschalteten Reaktion wird pro oxidiertem Formaldehydmolekül ein Farbstoffmolekül generiert. Infolgedessen ist eine visuelle Auswertung mittels Farbvergleich möglich und bedarf keiner Zusatzgeräte.

Da das Enzym Formaldehyd-Dehydrogenase sehr substratspezifisch reagiert, ist die Querempfindlichkeit zu ähnlichen Substraten von vornherein reduziert. So wird beispielsweise das nahe verwandte Acetaldehyd mit 50fach geringerer Empfindlichkeit umgesetzt.

Messanordnung in Biosensoren



Aufbau und Funktion:

Der Aufbau sowie die Funktion des Bio-Check F wird in den folgenden Abbildungen schematisch dargestellt.

Abb. 1: Schematische Darstellung des Messprinzips

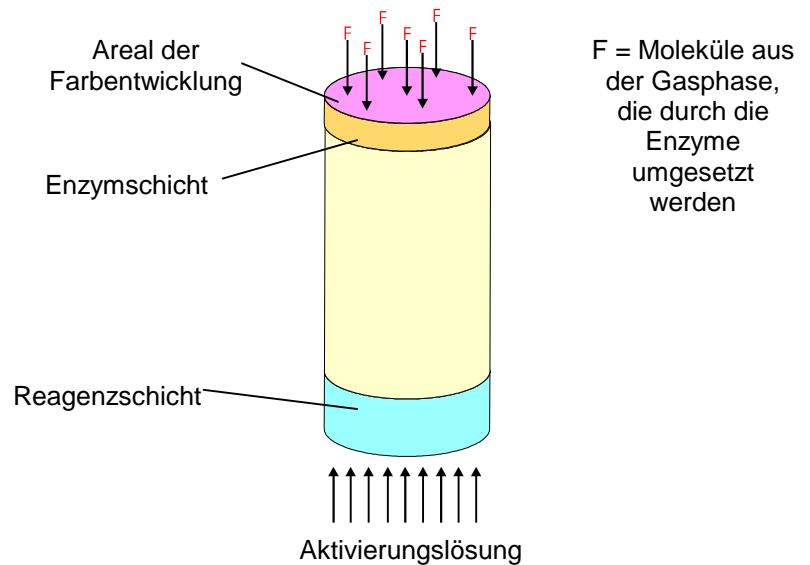
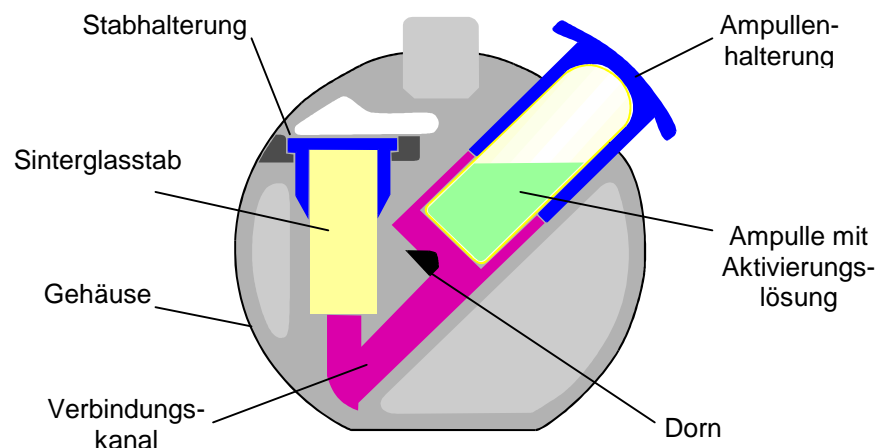


Abb. 2: Schematische Darstellung Bio-Check F



Die für den Messvorgang erforderlichen Enzyme und Reagenzien sind in einem Plaketten-System angeordnet, das einen Sinterglasstab und eine Flüssigkeitsampulle enthält. Das zentrale Element der Nachweiseinheit ist der Sinterglasstab, der an einem Ende mit den für die biochemische Reaktion nötigen Enzymen und Proteinstabilisatoren imprägniert ist. Dieses Stabende ist während der eigentlichen Messung der Luft zugewandt.

Die für die Nachweisreaktion benötigte Pufferlösung wird in einer luftdichten Glasampulle bevorratet.

Aktivierung und Messung:

Zur Durchführung einer Luftmessung wird der Enzymsensor „aktiviert“. Dazu wird durch Eindrücken eines Startknopfes die im Gehäuse befindliche Ampulle auf dem Gehäusedorn zerbrochen (**Abb. 2**).

Auswertung

Die austretende Pufferlösung fließt durch den Verbindungskanal und befeuchtet den Sinterglasstab. An der Oberfläche des Sinterstabes befinden sich Enzyme/Substrate in gefriergetrockneter Form, die in wässriger Lösung nunmehr aktiviert sind.

Das Auftreffen eines Moleküls Formaldehyd durch Diffusion führt zur Bildung eines Farbstoffmoleküls, das sich an der Oberfläche ablagert. Die visuell quantifizierbare Farbmenge ist direkt proportional sowohl zur Konzentration an Formaldehyd als auch zur Expositionszeit.

Auf der Indikatorfläche des Sinterstabes tritt eine Verfärbung der zunächst weissen Fläche nach rosa bis rot auf.

Durch Vergleich dieser Verfärbung mit dem beigegeführten Farbcode kann die Formaldehydkonzentration bestimmt werden. [5,6]



Folgende Konzentrationen können nachgewiesen werden:

Farbwert	Formaldehyd-konzentration (in ppm)	Innenraumrichtwert
A	Bis 0,05	Unterschritten
B	0,05 bis 0,1	Noch nicht überschritten
C	0,1 bis 0,2	Erreicht oder überschritten
D	0,2 bis 0,3	Überschritten
E	0,3 oder höher	Überschritten

Vorteile von Bio-Check F:

- Es ist keine Pumpe erforderlich, Formaldehyd gelangt allein aufgrund von Diffusionsvorgängen auf die Indikatorfläche.
- Das enzymatische System ist äusserst selektiv.
- Bio-Check F ist einfach zu bedienen und kann auch von Laien eingesetzt werden.

Validität von Bio-Check F

In einer Gasbereitstellungsanlage wurden in vier separaten Kammern mehrere künstlich angereicherten Formaldehydatmosphären erzeugt.

Verglichen wurden zwei photometrische Methoden mit zwei sog. „Vorprüfungsmethoden“.

Aktive Probenahme:

- Chromotropsäure-Verfahren (Silikagel-Methode): Bei diesem Verfahren wird Formaldehyd an Silikagel adsorbiert (Probenahmenvolumen: 20 l) und anschliessend mit Wasser desorbiert. Der photometrisch zu bestimmende Komplex bildet sich nach Zugabe von Chromotrop- und konz. Schwefelsäure. Die Nachweisgrenze liegt bei 5 µg gesamt HCHO.
- Acetylaceton-Verfahren (Impinger-Methode): Hierbei wird Formaldehyd direkt in eine Acetylaceton-Lösung geleitet (Probenahmenvolumen: 18 – 72 l, je nach Konzentration). Die Bestimmung erfolgte ebenfalls photometrisch. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 3 µg gesamt HCHO.
- Dräger-Röhrchen Formaldehyd 0,2/a: Hier wird Formaldehyd mit einem Farbumschlag von weiss nach rosa angezeigt, der auf chinoide Reaktionsprodukte zurückzuführen ist. Zur Messbereichserweiterung wurde ein Aktivierungsröhrchen vorgeschaltet (Probenahmenvolumen: 100 Hübe eines Dräger Quantimeter 1000, entspr. 10 l). Die Nachweisgrenze liegt bei 50 µg gesamt HCHO.

Passive Probenahme:

- Dräger Bio-Check F: Die Probenahme erfolgt ausschliesslich über Diffusion und ihre Dauer beträgt 2h. Der Farbumschlag des Indikators von weiss nach rosa bis rot beruht auf einer enzymatischen Reaktion. Die Auswertung erfolgt über einen Farbcode.

Resultat

Insgesamt stimmen die Messwerte der photometrischen Methoden mit den Vorprüfungsmethoden sehr gut überein. Die Standardabweichungen für die einzelnen Verfahren liegen bei:

Chromotropsäure-Verfahren	± 0,055 mg/m ³
Acetylaceton-Verfahren	± 0,033 mg/m ³
Dräger-Röhrchen	± 0,015 – 0,06 mg/m ³

Messwerttabelle zum Verfahrensvergleich Formaldehydmessung:

Kammer/ Woche	Bio-Check F [ppm] Zuordnung gemäss Farbcode					HCHO- Röhr- chen [ppm]	Silika- gel [ppm]	Impin- ger [ppm]	Ergeb- nisver- gleich
	A ≤ 0,05	B 0,05 – 0,1	C 0,1 – 0,2	D 0,2 – 0,3	E ≥ 0,3				
1 / 1.	✓					0,02	0,03	0,02	++
2		✓	✓			0,06	0,06	0,07	+/-
3			✓	✓		0,1	0,1	0,12	+
4				✓	✓	0,2	0,2	0,3	+
1 / 2.	✓					0,02	0,03	0,02	++
2		✓				0,07	0,07	0,07	++
3			✓			0,11	0,12	0,13	++
4					✓	0,25	0,25	0,25	+
1 / 3.	✓	✓				0,04	0,03	0,04	+
2		✓				0,08	0,08	0,09	++
3			✓	✓		0,11	0,13	0,15	+
4					✓	0,23	0,23	0,26	+
1 / 4.	✓					0,03	0,03	0,03	++
2		✓	✓			0,08	0,08	0,09	+/-
3			✓	✓		0,11	0,11	0,12	+
4					✓	0,3	0,3	0,3	++
1 / 5.		✓				0,04	0,04	0,04	+
2			✓			0,08	0,08	0,08	>
3				✓		0,1	0,11	0,12	+
4					✓	0,3	0,3	0,3	++

Legende:

- ++ Bio-Check F-Auswertung stimmt mit den weiteren drei Verfahren überein
- + Auch bei teilweiser Tendenz des Bio-Check F zum nächst höheren Messbereich ist eine richtige Zuordnung bezogen auf den Innenraumrichtwert gegeben
- +/- Bio-Check F tendiert auch zum nächst höheren Messbereich
- > Bio-Check F liegt oberhalb der anderen Verfahren

Auch bei dem für den Einsatz durch Laien konzipierten Bio-Check F kommt es, bis auf einige wenige Ausnahmen, zur Übereinstimmung mit den eingesetzten Laborverfahren und der Dräger-Röhrchen Methode.

In Einzelfällen kommt es bei hohen Formaldehydkonzentrationen zu höheren Messwerten („falsch positives“ Ergebnis). Jedoch ist auch in diesen Fällen eine richtige Zuordnung des Messwertes bezüglich der Einhaltung oder Überschreitung des Innenraumrichtwertes gegeben. Eine weitere Ursache für die „falsch positiven“ Ablesungen sind subjektive Fehler bei der Auswertung der Indikatorverfärbung durch den Anwender. Aus diesem Grund wird vom TÜV eine Ablesung des Bio-Check F bei Tageslicht empfohlen.

Es konnte gezeigt werden, dass so grundlegend unterschiedliche Messverfahren, wie die photometrischen Nachweis- und Vorprüfungsmethoden, mit aktiver oder passiver Probenahme- bzw. Messtechnik übereinstimmende Ergebnisse liefern. [4]

Literaturliste:

- [1] Böse-O'Reilly, S., Kammerer, S., Leitfaden Umweltmedizin, Lübeck, 1997
- [2] Schirk, O., Drägerheft 356, S. 2-4, 1994
- [3] o.V., „Span-Ferkeleien“ in Öko-Haus 1/99
- [4] Künnecke, H., Schwedt, G., Zastrow, D, Dr. Manns, A., Innenraumluf – Formaldehydbestimmung – Vergleichende Untersuchung chem. und biochem. Messverfahren; Vortrag auf 1. Deutschsprachigem Kongress für praktische Umweltmedizin, 1997
- [5] Wuske, T., Dr. Rindt, K.P., Schirk, O., Dr. Manns, A., Enzymatischer Biosensor für gasförmige Umweltnoxen, erschienen in: VDI-Bericht 1122, 1994
- [6] Rindt, K.P., Bestimmung von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz, in: TÜ, Bd. 34, 1993
- [7] VDI Richtlinie 4300, Blatt 3, 1997; Messen von Innenraumverunreinigungen – Messstrategie für Formaldehyd
- [8] DFG, Winneke et al., 1988
- [9] VDI Richtlinie 4300, Blatt 1, Bundesgesundheitsamt, 1992