

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 70 (1979)
Heft: 1

Artikel: Der Uebergang von Stoffen aus Anstrichen in die Luft von Innenräumen
Autor: Zimmerli, B. / Marek, B.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983716>

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: 05.05.2025

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

Der Uebergang von Stoffen aus Anstrichen in die Luft von Innenräumen

*B. Zimmerli und B. Marek**

Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern

Einleitung

Obwohl sich der Mensch eine signifikante Zeit seines Lebens in Innenräumen aufhält, ist das Vorkommen körperfremder Stoffe in der Raumluft und deren Bedeutung für die menschliche Gesundheit bis jetzt noch relativ wenig untersucht worden. Es ist seit längerer Zeit bekannt (1—4) und neuerdings wiederholt darauf hingewiesen worden (5—8), daß auch relativ schwerflüchtige biozide Stoffe, die in Anstrichen, Holzschutz- und Ungezieferbekämpfungsmitteln enthalten sind, in meßbaren Mengen in die Luft von Innenräumen übergehen können. In diesem Zusammenhang ist auch der Uebergang gewisser leichtflüchtiger Stoffe aus modernen Konstruktionsmaterialien in die Raumluft zu erwähnen (9). Bekannt ist zum Beispiel die Abgabe von Formaldehyd durch Spanplatten (10, 11). Weitere denkbare Quellen für das Vorkommen körperfremder Stoffe in der Luft von Innenräumen sind: Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Raumtextilien und Gebrauchsgegenstände.

Für die toxikologische Beurteilung und Zulassung von Anstrichmitteln, die biozide Stoffe enthalten, ist es von großem Interesse, die Parameter zu kennen, welche die sich in gestrichenen Räumen einstellende Wirkstoffkonzentration in der Raumluft maßgeblich beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit wird, basierend auf bereits früher zum Teil diskutierten Modellvorstellungen (8, 12), gezeigt, daß die stationäre Wirkstoffkonzentration in der Luft solcher Räume aus den Resultaten von im Laboratorium durchführbaren Modellversuchen größenordnungsmäßig abgeschätzt werden kann. Ähnliche Modellrechnungen wurden z. B. im Zusammenhang mit der Abgabe von Formaldehyd durch Spanplatten (11) sowie mit der Verwendung von DDVP-Strips in Wohnräumen (13) durchgeführt.

Die in dieser Arbeit geäußerten Ansichten geben die Meinung der Autoren wieder und haben keinerlei offiziellen Charakter.

* Chef der Sektion Pestizidrückstände und Kontaminationen

Modell zur Berechnung der Wirkstoffkonzentration in der Raumlufte

Stationärer Zustand

Gegeben ist ein Raum, charakterisiert durch das Nettovolumen V und die Luftwechselrate n , in welchem sich eine wirkstoffabgebende Fläche A_1 und eine wirkstoffsorbierende Fläche A_2 (z. B. lagernde Lebensmittel) befinden (vgl. Abb. 1). Es wird angenommen, daß A_1 und A_2 nur durch ihre geometrischen Abmessungen bestimmt sind. Es wird insbesondere vorausgesetzt, daß die Temperatur der wirkstoffabgebenden Fläche gleich ist wie die Raumlufteemperatur. In der Raumlufte herrsche, ausgenommen in unmittelbarer Nähe der wirkstoffabgebenden Fläche, zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort die Konzentration c . Weiter wird angenommen, daß sich der Wirkstoff in der Luft als ideales Gas verhält und daß alle übrigen Parameter wie Wirkstoffkonzentration im Anstrich, Temperatur, Luftfeuchtigkeit usw. während der Beobachtungsperiode konstant sind.

In einem stationären Zustand gilt für die in Abbildung 1 mit I bezeichneten Massenströme die Gleichung [1] (Massenbilanz). Die Gleichgewichtskonzentration

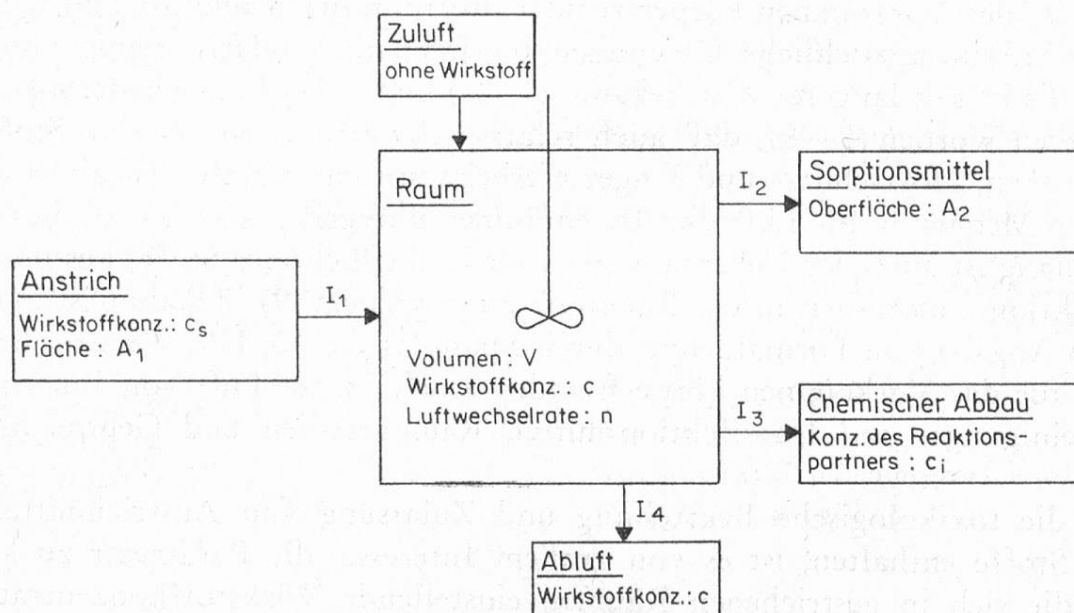


Abb. 1. Modell für die Berechnung der Wirkstoffkonzentration in der Raumlufte

$$I_1 = I_2 + I_3 + I_4 \quad [1]$$

$$I_1 = A_1 k_1 (c^* - c) \quad [2]$$

$$I_2 = A_2 k_2 c \quad [3]$$

$$I_3 = k_3 V c_i \quad [4]$$

$$I_4 = n c V \quad [5]$$

k_1 = Stoffübergangskoeffizient des Wirkstoffüberganges aus dem Anstrich in die Raumlufte

k_2 = Stoffübergangskoeffizient des Wirkstoffüberganges aus der Luft auf das Sorptionsmittel

k_3 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

c^* = Gleichgewichtskonzentration

c^* stellt sich in der Raumluft dann ein, wenn keine wirkstoffverbrauchenden Prozesse existieren. Es wird zudem angenommen, daß der Anstrich genügend Wirkstoff enthält, so daß c^* über die Beobachtungsperiode als konstant betrachtet werden kann. Der Kehrwert des Stoffübergangskoeffizienten k_1 kann als Stoffübergangswiderstand r_1 bezeichnet werden. Herrscht an der Anstrichoberfläche in der Gasphase die Konzentration c^* , so ist der Stoffübergangswiderstand allein durch die laminare Grenzschicht in Anstrichnähe bedingt ($r_1 = r_g$). Ist die Konzentration nur c' ($c^* > c'$), so gilt für den Massenstrom in der Grenzschicht $I_1' = r_g^{-1} A_1 (c^* - c')$. Der durch die Konzentrationsdifferenz $c^* - c'$ bedingte Massenstrom kann dann formal durch einen sich im Anstrichfilm befindlichen Widerstand r_s erklärt werden: $I_1'' = r_s^{-1} A_1 (c^* - c')$. Da in einem stationären Zustand gelten muß $I_1 = I_1' = I_1''$ folgt:

$$k_1^{-1} = r_1 = r_g + r_s \quad [6]$$

- r_1 = totaler Stoffübergangswiderstand
 r_g = durch laminare Grenzschicht bedingter Stoffübergangswiderstand (Gasphase)
 r_s = durch Anstrichfilm bedingter Stoffübergangswiderstand (feste Phase)

Der Ansatz für I_2 ist dann gerechtfertigt, wenn bei konstanter Temperatur die zum jeweiligen Zeitpunkt sorbiert vorliegende Wirkstoffmenge bedeutend viel kleiner ist als die maximal durch das Sorptionsmittel aufnehmbare und somit das Sorptionsmittel als eine perfekte Senke (perfect sink) für den Wirkstoff betrachtet werden kann. Für die Sorption von Lindan an einem Oelfilm trifft dies beispielsweise noch bei 70 mg/kg zu, an Zellulose (Filterpapier) nur bis 20 mg/kg (12).

Die Konzentration c_i des möglichen Reaktionspartners (z. B. H_2O , SO_2 , O_3) wird innerhalb des betrachteten Zeitintervalls als ungefähr konstant betrachtet. Werden für A_1/V und A_2/V die zweckmäßigen Abkürzungen a_1 und a_2 eingeführt, so ergibt sich für die stationäre Wirkstoffkonzentration c in der Raumluft aus [1—5] der nachstehende Ausdruck [7].

$$c = k_1 a_1 c^* (k_1 a_1 + k_2 a_2 + k_3 c_i + n)^{-1} \quad [7]$$

- c = stationäre Wirkstoffkonzentration in der Raumluft
 a_1 = Verhältnis wirkstoffabgebende Fläche zu Nettorraumvolumen = A_1/V
 a_2 = Verhältnis wirkstoffsorbierende Fläche zu Nettorraumvolumen = A_2/V

Die pro Fläche- und Zeiteinheit durch A_2 sorbierte Wirkstoffmenge J berechnet sich in einem stationären Zustand, gemäß [3] und [7], mit dem Ausdruck [8].

$$J = I_2 A_2^{-1} = k_2 c = k_1 k_2 c^* a_1 (k_1 a_1 + k_2 a_2 + k_3 c_i + n)^{-1} \quad [8]$$

Stoffübergangswiderstände und Gleichgewichtskonzentration

Wird eine Platte der Länge x horizontal von Luft der Geschwindigkeit u längs angeströmt, so berechnet sich der durch die laminare Grenzschicht bedingte mittlere Stoffübergangswiderstand mittels Formel [9], die von *Chamberlain*

und Mitarbeitern (14—16) für die Sorption von in der Luft vorkommender gasförmiger Spurenstoffe durch geeignete Flächen experimentell bestätigt wurde.

$$r = 1,506 u^{-1/2} x^{1/2} \nu^{1/6} D^{-2/3} \quad [9]$$

- r = durch laminare Grenzschicht bedingter mittlerer Stoffübergangswiderstand
 u = Luftgeschwindigkeit
 x = Länge der Platte
 ν = kinematische Viskosität der Luft
 D = Diffusionskoeffizient des Wirkstoffs in Luft

Es wird im folgenden vorausgesetzt, daß sich die Größe r_g in Gleichung [6] mit Formel [9] abschätzen läßt. Kann die sorbierende Fläche ebenfalls als ebene Platte angesehen werden, so gestattet diese Formel, sofern die für I_2 gemachten Voraussetzungen erfüllt sind, auch die Berechnung von $k_2 = 1/r_2$.

Die Parameter r_s und c^* können mit einem konvektionsfreien Diffusionssystem experimentell bestimmt werden. Nach ausreichender Trocknung des auf einem frei wählbaren Untergrund applizierten Anstrichs werden Glasrohre verschiedener Länge L , die auf einer Seite verschließbar sind (z. B. Sovirel-Schraubverschluß), luftdicht auf den Anstrichfilm gepreßt. An den Rohrenden werden geeignete Sorptionsmittel plazierte, die für den Wirkstoff als perfekte Senke wirken. In einem stationären Zustand kann für ein solches System in Beziehung [2] $c = 0$ und in Beziehung [6] $r_g = L/D$ gesetzt werden, so daß bei konstanter Temperatur für die Massenstromdichte J_M des Wirkstoffübergangs vom Anstrich zum Sorptionsmittel der nachstehende Ausdruck [10] erhalten wird.

$$J_M^{-1} = r_s c^{*-1} + (c^* D)^{-1} L \quad [10]$$

- J_M = Massenstromdichte im Diffusionssystem, Anstrich
 L = Diffusionsstrecke (Länge der Glasrohre)

J_M kann aus der Versuchsdauer und der im Sorptionsmittel gefundenen Wirkstoffmenge ermittelt werden. J_M als Funktion von L ergibt, bei bekanntem Diffusionskoeffizient D , c^* und r_s . Es wird dabei vorausgesetzt, daß sich die Wirkstoffkonzentration im Anstrich innerhalb der Versuchsdauer nicht merkbar ändert. Zum Studium der Beeinflussung der zwei Parameter c^* und r_s durch Anstrichbestandteile, Konzentration des Wirkstoffs im Anstrich, Anstrichuntergrund, Anstrichalter und äußere Einflüsse wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur, dürften die vorgeschlagenen Diffusionssysteme ebenfalls geeignet sein. Im Zusammenhang mit bioziden Stoffen in Anstrichen sollen Erfahrungen mit solchen Systemen und deren detaillierte Beschreibung in Kürze veröffentlicht werden. Wird statt des Anstrichs der reine Wirkstoff in ausreichender Menge verwendet, so gestattet der Modellversuch die Bestimmung des Wirkstoffdiffusionskoeffizienten bei der Temperatur T , sofern der Dampfdruck p^0 des reinen Wirkstoffs bei T bekannt ist ($r_s = 0$, $c^* = c^0 = p^0 M/RT$). Für die Massenstromdichte J_M^0 gilt dann Beziehung [11].

$$J^{\circ}_M = p^{\circ} M D (RTL)^{-1} \quad [11]$$

- J°_M = Massenstromdichte im Diffusionssystem, reiner Wirkstoff
 p° = Dampfdruck des reinen Wirkstoffs bei der Temperatur T
 M = relative Molekularmasse des Wirkstoffs
 R = universelle Gaskonstante
 T = thermodynamische Temperatur

Nichtstationäre Zustände

Sind in einem Raum die nicht gestrichenen Flächen sowie vorhandene Einrichtungsgegenstände nahezu mit dem Wirkstoff gesättigt ($k_2 \cong 0$) und ist der betreffende Wirkstoff chemisch relativ stabil ($k_3 \cong 0$), so stellt der Luftwechsel der einzige wirkstoffverbrauchende Prozeß dar und die zeitliche Änderung der Wirkstoffkonzentration in der Raumluft wird: $dc(t)/dt = (I_1 - I_4)/V$. Die Integration der resultierenden Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung $c(t) = c_0$ für $t = 0$ ergibt, unter Berücksichtigung von $c = c^* a_1 k_1 (a_1 k_1 + n)^{-1}$, den nachstehenden Ausdruck [12], wobei c wiederum die stationäre Wirkstoffkonzentration in der Luft bedeutet.

$$c(t) = c_0 e^{-(k_1 a_1 + n) t} + c (1 - e^{-(k_1 a_1 + n) t}) \quad [12]$$

$$\tau = \text{Zeitkonstante} = (k_1 a_1 + n)^{-1} \quad [13]$$

Ausgehend von einem Zustand für den gilt $c_0 = 0$, wäre nach der Zeit τ 63,2% und nach 3τ 95% der stationären Wirkstoffkonzentration in der Raumluft erreicht. Hat sich ein stationärer Zustand, charakterisiert durch c' und τ' (n', k'_1) eingestellt, so läßt sich nach einer plötzlichen Änderung der Luftwechselrate (z. B. Lüftung) die Erreichung des neuen stationären Zustands, charakterisiert durch c'' und τ'' (n''_1, k''_1) gemäß Beziehung [14] beschreiben.

$$c''(t) = c' e^{-\frac{t}{\tau''}} + c'' (1 - e^{-\frac{t}{\tau''}}) \quad [14]$$

Beziehung [14] kann unter Verwendung von $c = c^* a_1 k_1 (a_1 k_1 + n)^{-1}$ auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$c''(t) c'^{-1} = k''_1 \tau'' k'^{-1}_1 \tau'^{-1} + (1 - k''_1 \tau'' k'^{-1}_1 \tau'^{-1}) e^{-\frac{t}{\tau''}} \quad [15]$$

Diskussion

Luftwechselrate und Stoffübergangswiderstände

Auch in Räumen, die keine künstliche Ventilation besitzen, herrscht stets ein natürlicher Luftaustausch, dessen Ausmaß von Konstruktionsmerkmalen, von den Differenzdrücken über den Wänden sowie vom Verhalten der Benutzer abhängt (17—19). Die bei geschlossenen Fenstern und Türen häufig vorkommenden mittleren Luftwechselraten betragen je nach Windverhältnissen 0,3—0,8 h⁻¹ und

in benützten Räumen, d. h. bei zeitweisem Tür- und Fensteröffnen, $1\text{--}1,3\text{ h}^{-1}$ (17, 20). In Spitalzimmern wurde beispielsweise gefunden, daß die natürliche Luftwechselrate im Sommer ca. $2,0\text{ h}^{-1}$ und im Winter ca. $0,5\text{ h}^{-1}$ beträgt (21). Handelt es sich um künstlich belüftete Räume, so sind die Luftwechselraten größer und die theoretischen Werte müssen mit einem sogenannten Mischungsfaktor multipliziert werden, der je nach Raumgröße, Zuluftsystem und anderen Faktoren im Bereich von $1/10\text{--}1/3$ liegt (22, 23).

Der durch die laminare Grenzschicht verursachte Anteil r_g des totalen Stoffübergangswiderstandes r_1 wird neben der Geometrie der wirkstoffabgebenden Fläche durch die in deren Nähe herrschenden Luftgeschwindigkeiten bestimmt. Die in geschlossenen Räumen vorkommenden Luftbewegungen in Wandnähe werden vorwiegend durch die thermischen Verhältnisse des Raumes, dessen allfällige Möblierung sowie vom Verhalten der Benutzer bestimmt sein und dürften im Bereich von $2\text{--}20\text{ cm/s}$ liegen (17, 24). Bei Zimmertemperaturen von 20°C werden beispielsweise Luftgeschwindigkeiten von bis zu 12 cm/s noch als behaglich empfunden (25). Zur Berechnung von r_g soll daher vor allem der Bereich von $1\text{--}10\text{ cm/s}$ berücksichtigt werden. Mit Formel [9] ergeben sich somit für $x = 2\text{--}10\text{ m}$ r_g -Werte von $1\text{--}7\text{ h/m}$ ($D = 0,05\text{ cm}^2/\text{s}$, $\nu = 0,166\text{ cm}^2/\text{s}$). Aus Formel [9] geht auch hervor, daß r_g einen Faktor 2 kleiner wird, wenn entweder die Luftgeschwindigkeit einen Faktor 4 erhöht oder die wirkstoffabgebende quadratische Fläche um einen Faktor 16 verkleinert wird.

Es kann vermutet werden, daß r_s nur dann wesentlich zum totalen Stoffübergangswiderstand r_1 beiträgt, wenn der Dampfdruck des reinen Wirkstoffs groß und die Konzentration im Anstrichfilm klein ist. Ist der Wirkstoffdampfdruck relativ klein und dessen Konzentration im Anstrichfilm eher groß, so dürfte gelten $r_g \gg r_s$. In den bis jetzt von uns bei 20°C am besten untersuchten Systemen Chlorothalonil in Dispersionsfarbe ($p^\circ = 2,8 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$, $1,5\%$ pro Feststoffe, Untergrund Verputz) und Pentachlorphenol in Alkydharz ($p^\circ = 2 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$, $24,2\%$ pro Feststoffe, Untergrund Glas) ergab sich $r_s \leq 0,2\text{ h/m}$ (26). Mindestens in diesen Fällen trifft demnach die früher geäußerte (8) Vermutung nicht zu, nach welcher der durch den Anstrichfilm verursachte Stoffübergangswiderstand wahrscheinlich größer sei als der durch die laminare Grenzschicht bedingte.

Vergleich mit experimentellen Daten

In Tabelle 1 sind die im Zusammenhang mit zwei Privaträumen bis jetzt vorliegenden Meßergebnisse zusammengestellt. Die Modellversuche zur Bestimmung von c^* und r_s wurden jeweils an einer Stelle der Wand und der Decke durchgeführt. Nur im Fall der Holzgrundierung ergaben sich an den zwei Meßorten unterschiedliche Resultate, die bei der Berechnung der Wirkstoffkonzentration in der Raumluft berücksichtigt wurden. Für jede wirkstoffabgebende Fläche im Raum wurde ein den gemessenen Luftgeschwindigkeiten entsprechender reziproker r_g -Wert für die Breite und Länge berechnet und die Mittelwerte mit der jeweiligen Fläche gewichtet. Alle übrigen in Tabelle 1 aufgeführten Parameter sind Meßwerte. Obwohl zur Zeit noch wenig Vergleichsuntersuchungen existieren,

Tabelle 1. Berechnete und gemessene Wirkstoffkonzentrationen in der Luft von Innenräumen

	a_1 (m^{-1})	n (h^{-1})	u (m/h)	c^* ($\mu g/m^3$)	D (m^2/h)	r_s (h/m)	r_g (h/m)	k_1 (m/h)	$c_{\text{berechnet}}$ ($\mu g/m^3$)	c_{gemessen} ($\mu g/m^3$)
Chlorothalonil ¹	1,2	0,1	≤ 72	$1,9 \pm 0,2$	$0,024 \pm 0,006$	0,2	4,2	0,23	$1,4 \pm 0,2$	$1,53 \pm 0,07$
Pentachlorphenol ²	1,0	0,4	≤ 72 (W) 72-360(D)	17 ± 5 60 ± 20	$0,019 \pm 0,003$	$0,2$ 3 ± 1	$4,9$ $2,7$	$0,20$ $0,18$	9 ± 4	$4,7 \pm 0,4$

W = Wand

D = Decke

¹ Dispersionsfarbe (1,5% Chlorothalonil pro Feststoffe) auf Verputz, Alter ca. 2 Jahre, vgl. Lit. (7)

² Grundierung auf Holztäfer (beidseitig), Konzentration unbekannt, Alter ca. 2,5 Jahre

Alle Meßwerte oder daraus berechnete Größen mit 95% Vertrauensbereich

deuten die vorliegenden Ergebnisse darauf hin, daß die in dieser Arbeit verwendeten Parameter Luftwechselrate, Verhältnis gestrichene Oberfläche zu Netto-raumvolumen, Luftgeschwindigkeiten im Raum zusammen mit den Resultaten des vorgeschlagenen Modellversuchs die sich in gestrichenen Räumen in der Luft ein-stellende stationäre Wirkstoffkonzentration größenordnungsmäßig zu berechnen gestatten.

In dem mit der chlorothalonilhaltigen Dispersionsfarbe gestrichenen Raum (vgl. Tabelle 1) wurde auch eine orientierende Messung der Chlorothalonilkonzentration in der Raumluft so durchgeführt, daß unmittelbar vor der Luftprobe-nahme während rund 0,3 h gelüftet wurde. Wird während der Lüftungsperiode eine Luftwechselrate von rund 3 h^{-1} und eine in Wandnähe herrschende Luftge-schwindigkeit von 35 cm/s angenommen, so ist nach Beziehung [15] zu erwarten, daß die Chlorothalonilkonzentration in der Raumluft am Ende der Lüftungs-periode noch 63% des ursprünglichen stationären Wertes beträgt ($n' = 0,1 \text{ h}^{-1}$, $k_1' = 0,23 \text{ m/h}$, $\tau' = 2,66 \text{ h}$; $n'' = 3 \text{ h}^{-1}$, $k_1'' = 1,5 \text{ m/h}$, $\tau'' = 0,21 \text{ h}$). — Wird un-realistischerweise angenommen, daß gilt $k_1' = k_1''$, so ergibt sich rund 45%. — Die mittlere Wirkstoffkonzentration in der Raumluft $\bar{c}$ während der anschlie-ßenden Probenahme (Dauer $t = 2 \text{ h}$) berechnet sich, unter Berücksichtigung von $\bar{c} = t^{-1} \int c(t) dt$, zu 75% des stationären Wertes. Die Messung ergab die gleiche Kon-zentration wie ohne vorheriges Lüften. Wir glauben, daß dieser experimentelle Befund nicht grundsätzlich gegen die in dieser Arbeit verwendeten Modellvor-stellungen spricht, da unter anderem auch angenommen werden kann, daß un-mittelbar nach der Lüftung die Luftgeschwindigkeiten in Wand- und Deckennähe größer sind als 2 cm/s und somit $k_1' > 0,23 \text{ m/h}$ wird. Eine ähnliche Beobachtung, daß sich nämlich nach der Lüftung die stationäre Wirkstoffkonzentration in der Raumluft relativ rasch wieder nahezu einstellt, wurde auch von anderer Seite gemacht (27). Weitere ausführliche Untersuchungen in diesem Zusammenhang sind geplant.

*Einfluß verschiedener Parameter auf das Verhältnis c/c^**

Sind in einem Raum keine sorbierenden Flächen vorhanden oder sind diese bereits nahezu mit Wirkstoff gesättigt ($k_2 \cong 0$) und findet in der Raumluft kein chemischer Abbau statt ($k_3 \cong 0$), so kann Gleichung [7] mit [6] auch folgender-maßen geschrieben werden:

$$c^* c^{-1} = 1 + nr_1 a_1^{-1} \quad [16]$$

Für das Folgende wird angenommen, daß der totale Stoffübergangswiderstand r_1 nur durch die laminare Grenzschicht bedingt ist und sich mit Formel [9] be-rechnen läßt: $r_1 = r_g = 13,71 x^{1/2} u^{-1/2}$ (Einheiten m, h). Aus Beziehung [16] geht hervor, daß die stationäre Wirkstoffkonzentration in der Raumluft dann gleich oder größer als 33% der Gleichgewichtskonzentration c^* ist, wenn gilt $nr_1 \leq 2a_1$. Sind Räume mit quadratischem Grundriß (x) und der Höhe h an Wänden und Decken mit einem Anstrich versehen, so gilt für $a_1 : a_1 \cong h^{-1} + 4 x^{-1}$ (Fenster und Türe nicht berücksichtigt). Herrschen in solchen Räumen ($3 \text{ m} \leq x \leq 8 \text{ m}$,

$h = 3$ m) keine spürbaren Luftbewegungen (Annahme: $u = 72$ m/h), so ist c dann mindestens 33% von c^* , wenn die maximale Luftwechselrate in eher großen Räumen $0,4 \text{ h}^{-1}$ und in sehr kleinen Räumen $1,2 \text{ h}^{-1}$ beträgt. Sind die Luftgeschwindigkeiten rund 4- bis 5mal größer, so trifft dies auch für ca. doppelt so große Luftwechselraten noch zu. Ist die natürliche Luftwechselrate maximal ($1,3 \text{ h}^{-1}$), so gilt für solche Räume $0,1 c^* \leq c \leq 0,5 c^*$, ist sie minimal ($0,3 \text{ h}^{-1}$) so gilt $0,4 c^* \leq c \leq 0,8 c^*$ ($u = 72\text{—}360$ m/h). Für quadratische Räume ($3 \text{ m} \leq x \leq 8 \text{ m}$, $h = 3$ m), in denen entweder nur die Decke ($a_1 = h^{-1}$) oder nur eine einzige Wand ($a_1 = x^{-1}$) behandelt ist, muß für Luftgeschwindigkeiten im Bereich von $72\text{—}360$ m/h folgendes gelten: $0,02 c^* \leq c \leq 0,16 c^*$ falls $n = 1,3 \text{ h}^{-1}$ und $0,08 c^* \leq c \leq 0,46 c^*$ falls $n = 0,3 \text{ h}^{-1}$.

Ist $nr_1 \geq 9a_1$, so wird $c/c^* \leq 0,1$ und es muß ungefähr gelten $c \cong c^* a_1/nr_1$. In einem Raum des Nettovolumens V , der eine quadratische wirkstoffabgebende Fläche der Abmessung x enthält, ist dies dann der Fall, wenn gilt: $n \geq 0,66 x^{3/2} u^{1/2} V^{-1}$ (Einheiten m, h). Herrschen in einem 150 m^3 großen Raum maximale Luftgeschwindigkeiten von 72 m/h und beträgt die wirkstoffabgebende Fläche 114 m^2 , so muß die Luftwechselrate mindestens $1,3 \text{ h}^{-1}$ sein, damit $c \cong c^* a_1/nr_1$ gesetzt werden kann. Ist die Luftgeschwindigkeit einen Faktor 4 größer, so darf die wirkstoffabgebende Fläche, bei gleichbleibender Luftwechselrate, nicht größer sein als 45 m^2 ($a_1 = 0,3 \text{ m}^{-1}$), damit noch gilt $c/c^* \leq 0,1$.

In einem quadratischen mittelgroßen Raum der Grundfläche 50 m^2 und der Höhe 3 m, dessen Decke mit einem Anstrich versehen ist ($a_1 = 0,33 \text{ m}^{-1}$), wird $c = 0,2 c^*$ falls gilt: $n = 0,5 \text{ h}^{-1}$ und $u = 180$ m/h. Wird nun angenommen, daß die ungestrichenen Wände und der Fußboden den Wirkstoff so sorbieren ($a_2 = 0,9 \text{ m}^{-1}$), daß $k_1 \cong k_2$ gesetzt werden kann, wird für $c = 0,13 c^*$ erhalten, d. h. die Wirkstoffkonzentration in der Raumluft wird durch große, wirkstoffsorbierende Flächen nur unwesentlich reduziert. Eine Reduktion um rund einen Faktor 10 könnte in diesem Beispiel dann erreicht werden, wenn in den Raum zusätzlich ca. 10^4 quadratische, beidseitig wirkstoffsorbierende Platten der Abmessung $0,1$ m gebracht werden ($a_2 = 1,33 \text{ m}^{-1}$). Wird angenommen, daß in einem Raum gleicher Geometrie ($n = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $u = 180$ m/h) eine wirkstoffabgebende quadratische Fläche $\geq 2 \text{ m}^2$ existiert ($a_1 \geq 0,01 \text{ m}^{-1}$, z. B. einseitig mit Holzschutzmittel behandeltes Tischblatt der Kantenlänge $1,4$ m) und daß Wände, Decke und Fußboden als wirkstoffsorbierende Flächen wirken ($a_2 = 1,23 \text{ m}^{-1}$, $k_2 = 0,37$ m/h), so kann gezeigt werden, daß die stationäre Wirkstoffkonzentration in der Raumluft mindestens rund 1% der Gleichgewichtskonzentration beträgt; ohne Berücksichtigung der sorbierenden Flächen ergibt sich rund 2%.

Zum Vorkommen von Pentachlorphenol (PCP) in der Innenluft von mit PCP-haltigen Holzschutzmitteln behandelten Räumen sind in letzter Zeit verschiedene Untersuchungsergebnisse mitgeteilt worden (6, 28—30). Untersuchungen mit dem konvektionsfreien Diffusionssystem ergaben im Fall eines sehr stark PCP-haltigen Alkydharzanstrichs auf Glas (26) $c^* = 80 \pm 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24,2% PCP pro Feststoffe, nicht gealtert, relative Luftfeuchtigkeit 40—60%, 20°C). Als minimaler Wert wurde bis jetzt für c^* bei ca. 22°C $17 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gefunden (vgl. Tabelle 1). Es kann daher in mit PCP behandelten, natürlich belüfteten Räumen ($a_1 =$

0,3—1,2 m⁻¹) je nach Raum-, Lüftungs- und Luftbewegungsverhältnissen sowie nach Art und Alter des Anstrichs, mit PCP-Konzentrationen in der Luft von rund 1 µg/m³ bis 70 µg/m³ gerechnet werden. Werte in dieser Größenordnung wurden in der Praxis auch gefunden (26, 30). In dieser Abschätzung ist ein allfälliger Einfluß der Luft- und Holzfeuchtigkeit (6, 29) auf r_s und c^* und somit auf c nicht berücksichtigt.

Temperatur

Wird der trockene wirkstoffhaltige Anstrich als eine Lösung betrachtet, so sollte nach dem Raoult'schen Gesetz c^* proportional sein zu c^0 ($c^0 = p^0M/RT$) und zur Aktivität des Wirkstoffs im Anstrich. Wird in erster Näherung die Temperaturabhängigkeit der Aktivität vernachlässigt, so gilt für c^* , gemäß der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung, die nachstehende Proportionalität zur Temperatur:

$$c^* \text{ prop. } T^{-1} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad [17]$$

Q = äußere molare Verdampfungs- resp. Sublimationswärme des reinen Wirkstoffs

T = thermodynamische Temperatur

R = universelle Gaskonstante

Wird berücksichtigt, daß der Diffusionskoeffizient D nach der kinetischen Gastheorie proportional ist zu $T^{3/2}$, so ergibt sich aus [9]: r_g proportional zu T^{-1} . Kann $r_g \gg r_s$ und in [16] $nr_1/a_1 \gg 1$ gesetzt werden, so wird c eine reine Exponentialfunktion der reziproken Temperatur. Ist der betrachtete Temperaturbereich genügend klein, so gilt dies näherungsweise auch dann, wenn $c \approx c^*$ ist, was im Fall eines mit einer chlorothalonilhaltigen Dispersionsfarbe gestrichenen Raumes experimentell gezeigt werden konnte (7). Für einen bei den üblichen Temperaturen festen Wirkstoff ist allgemein zu erwarten, daß die Wirkstoffkonzentration in der Luft um rund einen Faktor 3—7 ansteigt, wenn die Temperatur um 10°C erhöht wird ($Q \cong 80\text{—}130$ kJ/Mol).

Dank

Herrn Professor Dr. *E. Matthey*, Chef der Abteilung Lebensmittelkontrolle des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, möchten wir für die stetige Anteilnahme und Förderung der vorliegenden Arbeit bestens danken. Herrn Dr. *P. Hartmann* verdanken wir wertvolle Hinweise im Zusammenhang mit Lüftungs- und Strömungstechnischen Problemen sowie Herrn *F. Baré* die Beratung in lack- und farbentechnischen Belangen. Den Herren Dr. *F. Friedli* und Dr. *R. Knutti* danken wir für anregende Diskussionen während der Niederschrift dieser Arbeit und Frau *Th. Feuge* für die Abschrift des Manuskriptes.

Zusammenfassung

Gewisse Stoffe, die in Anstrichmitteln enthalten sind, können in die Luft von Innenräumen übergehen. Zur Abschätzung der Größenordnung der stationären Konzentration

dieser Stoffe in der Raumluft werden vor allem folgende Parameter berücksichtigt: Widerstand des Stoffübergangs aus dem Anstrich in die Raumatmosphäre, Verhältnis gestrichene Oberfläche zu Raumvolumen, Luftwechselrate, Luftgeschwindigkeit in der Nähe der behandelten Fläche, Gleichgewichtskonzentration, Temperatur, im Raum vorhandene sorbierende Oberflächen und chemische Reaktionen in der Gasphase. Der durch die laminare Grenzschicht verursachte Anteil des totalen Stoffübergangswiderstandes wird berechnet. Der durch den Anstrichfilm bedingte Stoffübergangswiderstand sowie die Gleichgewichtskonzentration wird experimentell mit einem einfachen konvektionsfreien Diffusionssystem bestimmt. Wird angenommen, daß vor allem der durch die laminare Grenzschicht verursachte Stoffübergangswiderstand wesentlich ist, was in zwei untersuchten Systemen auch zutraf (Chlorothalonil in Dispersionsfarbe, Pentachlorphenol in Alkydharz), kann gezeigt werden, daß in den allermeisten, für die Praxis wichtigen Fällen die Wirkstoffkonzentration in der Luft behandelter und natürlich belüfteter Räume mindestens 10% der Gleichgewichtskonzentration beträgt. In zwei Räumen (chlorothalonilhaltige Dispersionsfarbe auf Verputz; pentachlorphenolhaltige Holzgrundierung auf Täfer) durchgeführte Untersuchungen ergaben eine gute Uebereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Wirkstoffkonzentration in der Raumluft.

Résumé

Certaines substances contenues dans les enduits et peintures peuvent se répandre dans l'air des locaux. Pour apprécier l'ordre de grandeur de la concentration stationnaire de telles substances dans l'air ambiant, on tient compte avant tout des paramètres suivants: résistance à la diffusion de substances à partir de l'enduit dans l'air ambiant, rapport entre la surface enduite et le volume du local, taux de renouvellement de l'air, vitesse de l'air près des surfaces traitées, concentration à l'équilibre, température, surfaces absorbantes de local et réactions chimiques en phase gazeuse. La couche limite laminaire proche de la surface de laquelle diffusent les substances actives détermine la part de la résistance totale à la diffusion de substances due à la phase gazeuse; cette couche limite laminaire est calculée. La résistance à la diffusion de substances due à la couche d'enduit, ainsi que la concentration à l'équilibre sont déterminées expérimentalement au moyen d'un système de diffusion simple, exempt de convection. En admettant que surtout la résistance à la diffusion de substances due à la couche limite laminaire est importante, ce qui a été le cas dans deux systèmes examinés (chlorothalonile dans la dispersion; pentachlorophénol dans la résine d'alkyles) on peut démontrer que, dans la plupart des cas ayant une importance pratique, la concentration de substances actives dans l'air des locaux enduits et aérés de façon normale est de 10% au moins de la concentration à l'équilibre. Dans les examens pratiqués dans deux locaux (dispersion contenant du chlorothalonile appliquée sur le crépissage; couche de fond contenant du pentachlorophénol sur la boiserie), les résultats obtenus ont présenté une bonne concordance entre la concentration en substance active calculée et celle qui a été mesurée dans l'air ambiant.

Summary

Chemicals can evaporate or sublime from painted surfaces into the room atmosphere. In case that certain parameters are known, the steady state concentration of these chemicals in the room atmosphere can be approximated by calculation. The following para-

meters are considered: resistance to mass transfer from painted surface to the room atmosphere, the relation of painted surface to room volume, rate of air exchange, air velocity near the painted surface, equilibrium concentration of the chemical in air, temperature, surfaces which may absorb the chemical and chemical reactions in the gas phase. The resistance to mass transfer caused by the laminar boundary layer near the emitting surface is calculated (mass transfer resistance in the gasphase). The resistance to mass transfer in the solid phase as well as the equilibrium concentration can be determined in the laboratory by simple convectionfree diffusion systems. If it is assumed that only the mass transfer resistance in the gas phase is relevant, as it was the case in two actually studied systems (pentachlorophenol in alkyd-type varnish and chlorothalonil in a latex-base paint), it can be shown that the steady state concentration in the air of treated and naturally ventilated rooms will be minimum 10⁰% of the equilibrium concentration. Studies in two rooms (chlorothalonil in a latex-paint on roughcast; pentachlorophenol in a wood protecting primer on wall panels) showed a good correlation between the calculated and actually measured air concentrations of these chemicals.

Literatur

1. Dyte, C. E.: Use of insecticidal laquers in flour mills. More investigation needed. *Milling* **131**, 742—743 (1958).
2. Malina, M. H., Kearny, J. M. and Polen P. B.: «Determination of chlordan in air of habitations treated for insect control. *J. Agr. Food Chem.* **7**, 30—33 (1959).
3. Taylor, C. G.: The loss of mercury from fungicidal paints. *J. appl. Chem.* **15**, 232—236 (1965).
4. Gay, L.: In: *Jahresbericht des chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich 1971*, Seite 26.
5. Miller, C. W. and Shafik, T. M.: Concentrations of propoxur in air following repeated indoor applications. *Bull. Wld. Hlth. Org.* **51**, 41—44 (1974).
6. Gebefügi, I., Parlar, H. und Korte, F.: Kurze Mitteilung über die analytische Erfassung von Pentachlorphenol in geschlossenen Räumen. *Chemosphere* **5**, 227—230 (1976).
7. Zimmerli, B. und Marek, B.: Der Uebergang biozider Stoffe aus Anstrichen in die Gasphase. Tetrachlorisophthalonitril (Chlorothalonil). *Chemosphere* **6**, 215—221 (1977).
8. Zimmerli, B.: Biozide Stoffe in der Raumluft. *Chemische Rundschau* **30**, 8—11 (1977).
9. Harris, E. S.: Trace contaminant analysis of enclosed environment. In: *Fate of pesticides in environment*, Vol. VI, S. 443—463. Ed A. S. Tahori. Gordon and Breach, New York 1972.
10. Stöger, G.: Beiträge zur Berechnung und Prüfung der Formaldehydabspaltung aus harnstoffharzgebundenen Spanplatten. *Holzforsch. Holzverwertung* **17**, 93—98 (1965).
11. Anderson, Ib., Lundqvist, G. R. and Mølhave, L.: Indoor air pollution due to chip-board used as a construction material. *Atmospheric Environment* **9**, 1121—1127 (1975).
12. Zimmerli, B. und Marek, B.: Modellversuche zur Kontamination von Lebensmitteln mit Pestiziden via Gasphase. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **65**, 55—64 (1974).
13. Gillett, J. W., Harr, J. R., Lindstrom, F. F., Mount, D. A., St. Clair, A. D., and Weber, L. J.: Evaluation of human health hazards on use of dichlorvos (DDVP), especially in resin strips. *Res. Rev.* **44**, 115—159 (1972).

14. *Chamberlain, A. C.*: Experiments on the deposition of iodine 131 vapour onto surface from airstream. *Phil. Mag., Ser. 7*, **44** (No 357), 1145—1153 (1953).
15. *Chamberlain, A. C.*: Aspects of the deposition of radioactive and other gases and particles. *Int. J. Air Poll.* **3**, 63—88 (1960).
16. *Barry, P. J. and Chamberlain, A. C.*: Deposition of iodine onto plant leaves from air. *Health Physics* **9**, 1149—1157 (1963).
17. *Hartmann, P.* persönliche Mitteilungen 1976—1978.
18. *Bargetzi, S., Hartmann, P. und Pfiffner, I.*: Messung des natürlichen Luftwechsels in nichtklimatisierten Räumen. *Schweizerische Bauzeitung* **95** (14) vom 7. 4. 1977.
19. *Hartmann, P., Pfiffner, I., Bargetzi, S.*: Luftwechsel-Meßwerte von ausgewählten Wohnbauten in der Schweiz. *Klima + Kälteingenieur* Heft 3, 95—99 (1978).
20. *Wanner, H. U.* persönliche Mitteilung 1976.
21. *Baird, G.*: Air change and air transfer in a hospital ward unit. *Build. Sci.* **3**, 113—124 (1969).
22. *Brief, R. S.*: Simple way to determine air contaminants. *Air Engineering* **2**, 39—41 (1960).
23. *Drivas, P. J., Simmonds, P. G. and Shair, F. H.*: Experimental characterization of ventilation systems in buildings. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 609—614 (1972).
24. *Daws, L. F.*: Movement of air streams indoors. *J. Instit. Heat. Ventil. Eng.* **37**, 241—253 (1970).
25. *Marx, P. und Schlüter, G.*: Thermische Behaglichkeit und Messung des Raumklimas. *Z. Heizung, Lüftung, Klimatechnik, Haustechnik* **26**, 317—321 (1975).
26. *Zimmerli, B.* unveröffentlichte Ergebnisse.
27. *Bundesgesundheitsamt, Berlin*, persönliche Mitteilung 1978.
28. *Gebefügi, I.*: Verhalten und Vorkommen von Pentachlorphenol in geschlossenen Räumen. Dissertation Nr. 1293, Technische Universität München, 1977.
29. *Gebefügi, I., Michna, A. und Korte, F.*: Zur ökologisch-chemischen Bewertung des Pentachlorphenols in geschlossenen Räumen. *Chemosphere* **7**, 359—364 (1978).
30. *Anonym*: Zulassung für Holzschutzmittel gefordert. Information des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit **516**, 6—7 (1978).

Als diese Arbeit zum Druck freigegeben wurde erhielten wir Kenntnis von der nachstehend aufgeführten Arbeit. Zur Abschätzung der stationären Wirkstoffkonzentration in der Raumluft sowie der Wirkstoffsorption durch lagernde Lebensmittel werden dabei ähnliche Ansätze und Annahmen gemacht wie in dieser Arbeit.

Lipka, K., Herren, E. und Buck, A.: Der Stoffübergang eines Fungizides von einem Wandanstrich auf eingelagerte Äpfel (eine Parameterstudie anhand von Tributylzinnbenzoat). *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* **5**, 150—154 (1978).

Dr. B. Zimmerli

Dr. B. Marek

Eidgenössisches Gesundheitsamt

Abteilung Lebensmittelkontrolle

Sektion Pestizidrückstände und

Kontaminationen

Haslerstraße 16

CH-3008 Bern