

# Chemiesorption proteinreaktiver Luftschadstoffe durch Wolle



**G. Wortmann<sup>1</sup>, F.-J. Wortmann<sup>1</sup>, R. Sweredjuk<sup>2</sup>, F. Doppelmayer<sup>2</sup>, G. Zwiener<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Deutsches Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen e.V.,

<sup>2</sup>Fa. Doppelmayer GmbH, Kempten,

<sup>3</sup>eco-Umweltinstitut, Köln

Aus der medizinischen und toxikologischen Fachliteratur ist bekannt, dass sehr viele Luftschadstoffe mit körpereigenen Proteinen wechselwirken<sup>a</sup>. Dieser Sachverhalt war Ausgangspunkt für die Überlegung, dass "proteinreaktive" Luftschadstoffe auch mit den Proteinen der Wolle reagieren können.

Aus der Vielzahl der diskutierten Luftschadstoffe wurde zunächst die Gruppe der Aldehyde gewählt und hier schwerpunktmäßig Formaldehyd. Formaldehyd ist auch heute noch einer der bedeutsamsten, innenraumrelevanten Luftschadstoffe in Gebäuden, für den es bisher keine dauerhafte Sanierungsmaßnahme gab.

Formaldehyd ist ein bedeutendes Basisprodukt der chemischen Industrie. Mehr als die Hälfte der Produktionsmenge wird für die Herstellung von Bindemitteln für Holzwerkstoffe verbraucht<sup>b</sup>.

Formaldehyd wird bereits seit 1980 als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential eingestuft. Der Verdacht ist bis heute nicht ausgeräumt, wenngleich es nach Expertenmeinung derzeit keinen Hinweis darauf gibt, dass die Formaldehydbelastung in Innenräumen zu einer Erhöhung des Krebsrisikos führt. Unbestritten ist jedoch, dass die Palette der Beschwerden und gesundheitlichen Risiken groß ist: Augenreizungen, Kopfschmerzen bis hin zur Müdigkeit, Konzentrationsschwäche und Schlafstörungen wurden festgestellt. Darüber hinaus ist Formaldehyd immun- und nervenschädigend.

Auch 20 Jahre nachdem erstmals bedenklich hohe Konzentrationen in der Raumluft gemessen wurden, ist Formaldehyd für viele Menschen immer noch ein Thema.

Formaldehyd ist Bestandteil von Bindemitteln (Harnstoff-Formaldehyd-Harze), die bei der Herstellung von Möbeln und Baustoffen verwendet werden. Insbesondere Spanplatten sind bekannt als Quelle für hohe Belastungen. Gesetzgeber und Behörden haben Anstrengungen unternommen, die Belastung durch Formaldehyd zu verringern. Nach geltendem Recht dürfen nur Spanplatten der Emissionsklasse E 1 in den Handel kommen. Damit soll gewährleistet werden, dass der vom BGA bereits 1977 empfohlene Richtwert von 0,1 ppm eingehalten wird. Tatsache ist, dass ein ausreichender Schutz der Bevölkerung vor unzumutbaren Formaldehyd-Konzentrationen in Innenräumen derzeit

nicht gewährleistet ist. Sowohl der Richtwert des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes (jetzt BGVV), als auch die daraus abgeleiteten Emissionsklassen sind im Sinne einer aus Gründen des vorbeugenden Gesundheitsschutzes anzustrebenden Minimierung von Formaldehyd-Immissionen unbefriedigend.

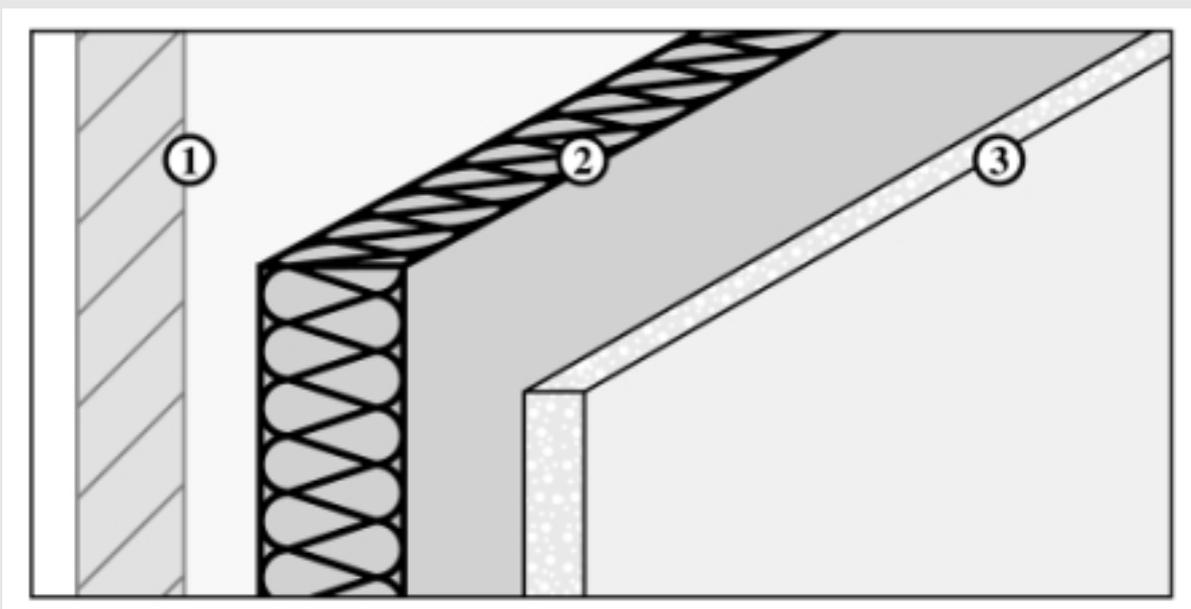
Im Unterschied zu anderen Gebäudeschadstoffen wie Asbest, PCP oder PCB ist Formaldehyd nicht nur ein "Altlastenproblem". Vielmehr werden über Holzwerkstoffe und Möbel nach wie vor formaldehyd-emittierende Materialien in Innenräume eingebracht, die zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen können. Nach offiziellen Schätzungen wird in etwa 10 % der Haushalte der (als konservativ geltende) BGA-Richtwert überschritten, wovon letztlich mehrere Millionen Menschen betroffen sind<sup>c</sup>.

Wenn es sich bei der Emissionsquelle nicht um Möbel handelte, konnten betroffene Räume bisher nur sehr kostenintensiv und vor allem nicht dauerhaft saniert werden. Oft mussten festinstallierte und belastende Baustoffe komplett entfernt werden. Wenn dies aus bautechnischen oder statischen Gründen nicht möglich war, blieb oft als einzige Möglichkeit die Schließung oder der Abriß des gesamten Gebäudes.

Aufgrund der oben genannten Problematik wurde in einem dreijährigen Projekt, sowohl eine wirksame, als auch eine kostengünstige Sanierungsmethode entwickelt, die heute erfolgreich in der Praxis eingesetzt wird.

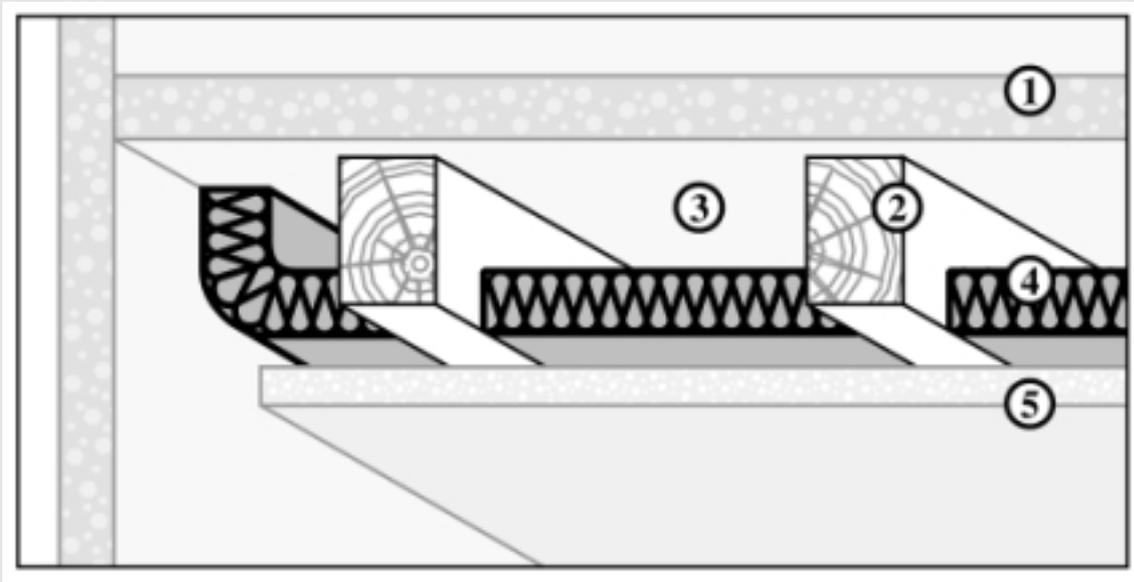
Im Anschluß an eine Reihe von Prüfkammeruntersuchungen wurde Wolle in mehreren Wohnhäusern und kommunalen Gebäuden mit unterschiedlich hohen Formaldehydkonzentrationen eingebaut.

### **Variante 1**



*1 kontaminierte Wandfläche, 2 Wollvlies, Innenverkleidung (Gipsplatte, Holzverkleidung)*

### **Variante 2**



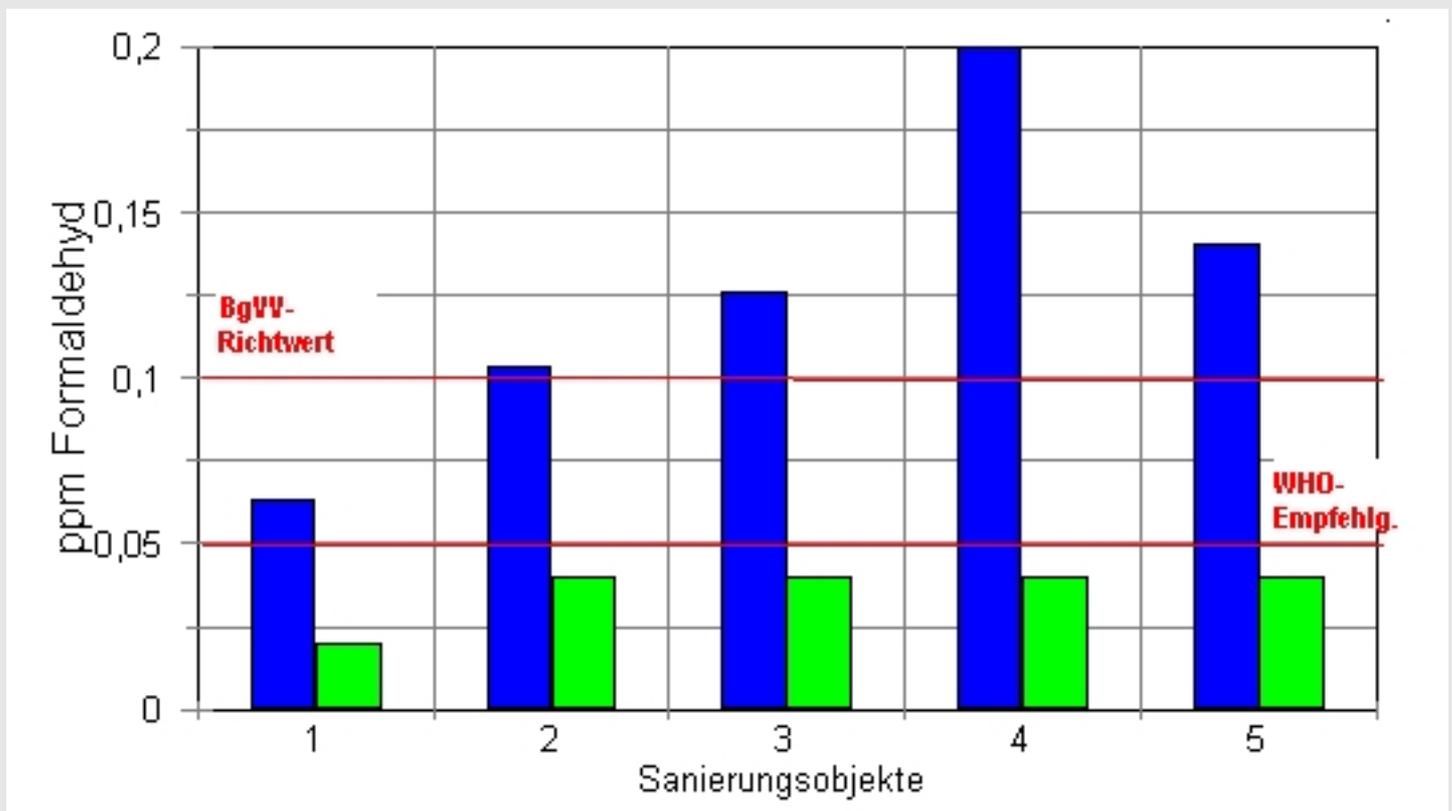
*1 kontaminierte Wandfläche, Unterkonstruktion, 3 Luftschicht, 4 Wollvlies, 5 Deckenverkleidung*

**Abb. 1:** Einbauvarianten für den Einsatz von Wolle zum Formaldehydabbau in der Innenraumluft

Aufgrund der vorhandenen baulichen Verhältnisse wurden verschiedene Einbauvarianten realisiert. Abbildung 1 zeigt die zwei häufigsten Einbau- bzw. Sanierungsmöglichkeiten.

Die effektivste Variante (1) ist die vollflächige Verkleidung der kontaminierten Wand-Boden und Deckenflächen mit Wolle. Dafür werden ein extrem dichtvernadeltes Vlies mit einer Dicke von mind. 4 mm und einem Flächengewicht von mindestens 400 g / m<sup>2</sup> verwendet.

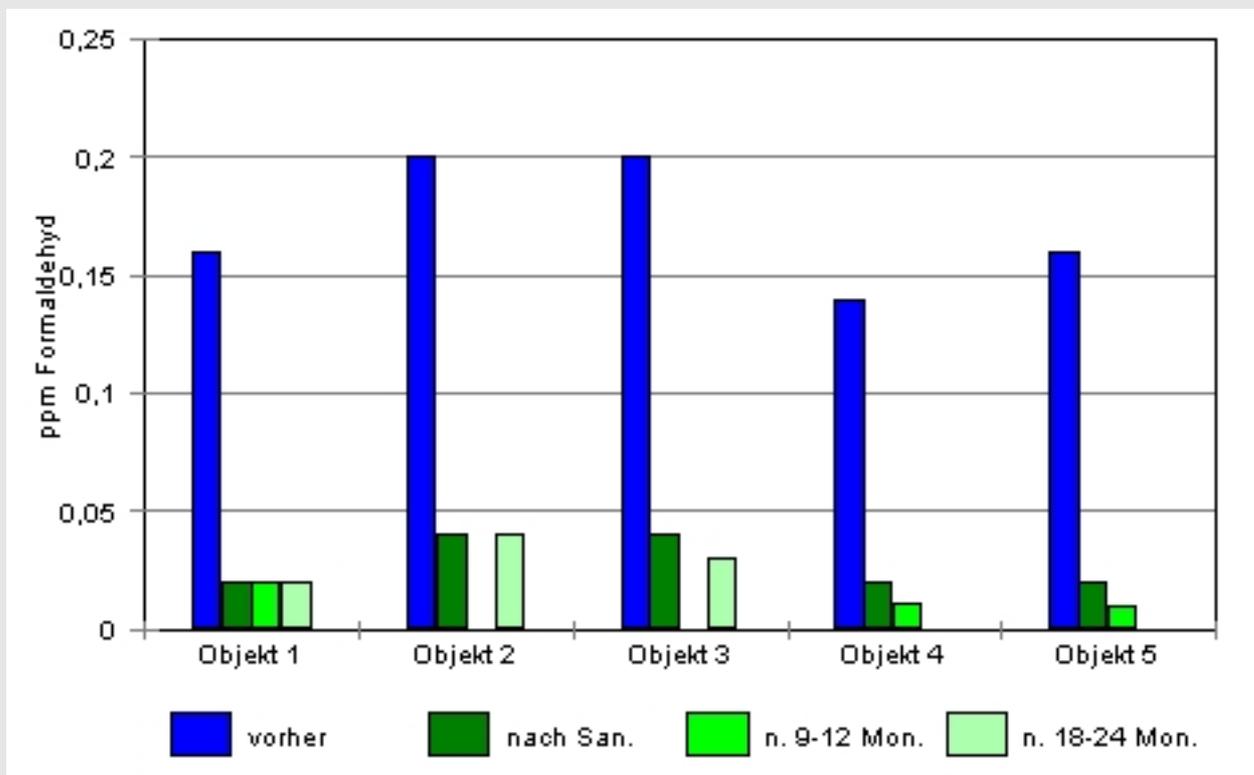
Bei der 2. Variante wird Wolle auf eine sogenannte abgehängte Decke - auch hier vollflächig - aufgebracht. Für diese Anwendung wird ein Wollvlies mit einer Dicke von 2 bis 8 cm und einem Flächengewicht von bis zu 2,5 kg / m<sup>2</sup> eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden sowohl eine Reduzierung der Schadstoffkonzentration als auch zusätzlich eine Schalldämmung erreicht. Bei beiden Verfahren muß auf eine fugendichte Verarbeitung geachtet werden.



**Abb. 2:** Formaldehydabbau in der Innenraumluft verschiedener Gebäude. (dunkel: vor Sanierung, hell: nach Sanierung)

Nach dem Einbau der Wolle wurden nach drei bis fünf Tagen die ersten Nachmessungen durchgeführt. Bei allen sanierten Gebäuden wurde das Sanierungsziel, eine Formaldehydkonzentration kleiner 0,1 ppm in der Raumluft erreicht. Tatsächlich lagen die Messergebnisse zwischen 0,02 und 0,04 ppm – d.h., selbst die Empfehlungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO) von 0,05 ppm wurden zum Teil deutlich unterschritten (s.Abb. 2)

An diesen sanierten Gebäuden wurden über den Zeitraum von 2 ½ Jahren Nachmessungen durchgeführt. Auch hier wurde festgestellt, dass die Werte nach der Sanierung über diesen Zeitraum unverändert niedrig geblieben sind (s. Abb. 3).

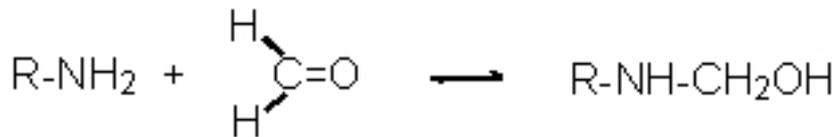


**Abb. 3:** Formaldehyd-Konzentration der Innenraumluft vor und nach Sanierung, sowie bei verschiedenen Nachmessungen

## Wollanalytik

Dass Aldehyde, insbesondere Formaldehyd von der Wolle aufgenommen werden und mit dem Wollprotein reagieren, ist seit vielen Jahren bekannt (z.B. <sup>d</sup>). Die proteinvernetzenden Eigenschaften des Formaldehyds wurden in früheren Jahren eingesetzt um die Wolle bei Veredelungsprozessen zu stabilisieren. In diesen Fällen wurde entweder direkt Formaldehyd dem Ausrüstungsbad zugesetzt oder aber es wurden Formaldehyd abspaltende Agentien eingesetzt. Auch die Applikation von Formaldehyd im Gasraum ist bekannt: z.B. zur Desinfektion von Tierhaaren.

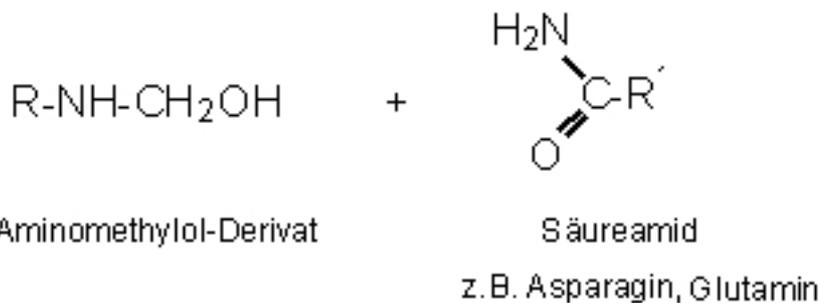
Die Aldehydgruppe kann mit den unterschiedlichen, funktionellen Seitengruppen der Aminosäuren im Wollprotein reagieren, wie z.B. mit Lysin, Glutamin, Tyrosin, Histidin usw. Abbildung 4 zeigt in vereinfachter Form die Reaktion der  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins mit Formaldehyd. Im ersten Schritt kommt es durch eine Additionsreaktion zur Bildung eines Aminomethylol-Derivates. Durch eine anschließende Kondensationsreaktion der Aminomethylolgruppe mit einem Säureamid, wie z.B. mit Asparagin, wird eine stabile Methylenbrücke gebildet. Eine solche Kondensationsreaktion kann auch zwischen dem Methylolderivat und anderen reaktiven Gruppen der Aminosäureseitenketten stattfinden.

1. Reaktionsschritt

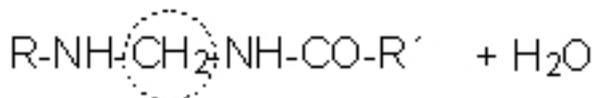
Aminogruppe  
z.B. Lysin

Formaldehyd

Aminomethylol-Derivat

2. Reaktionsschritt

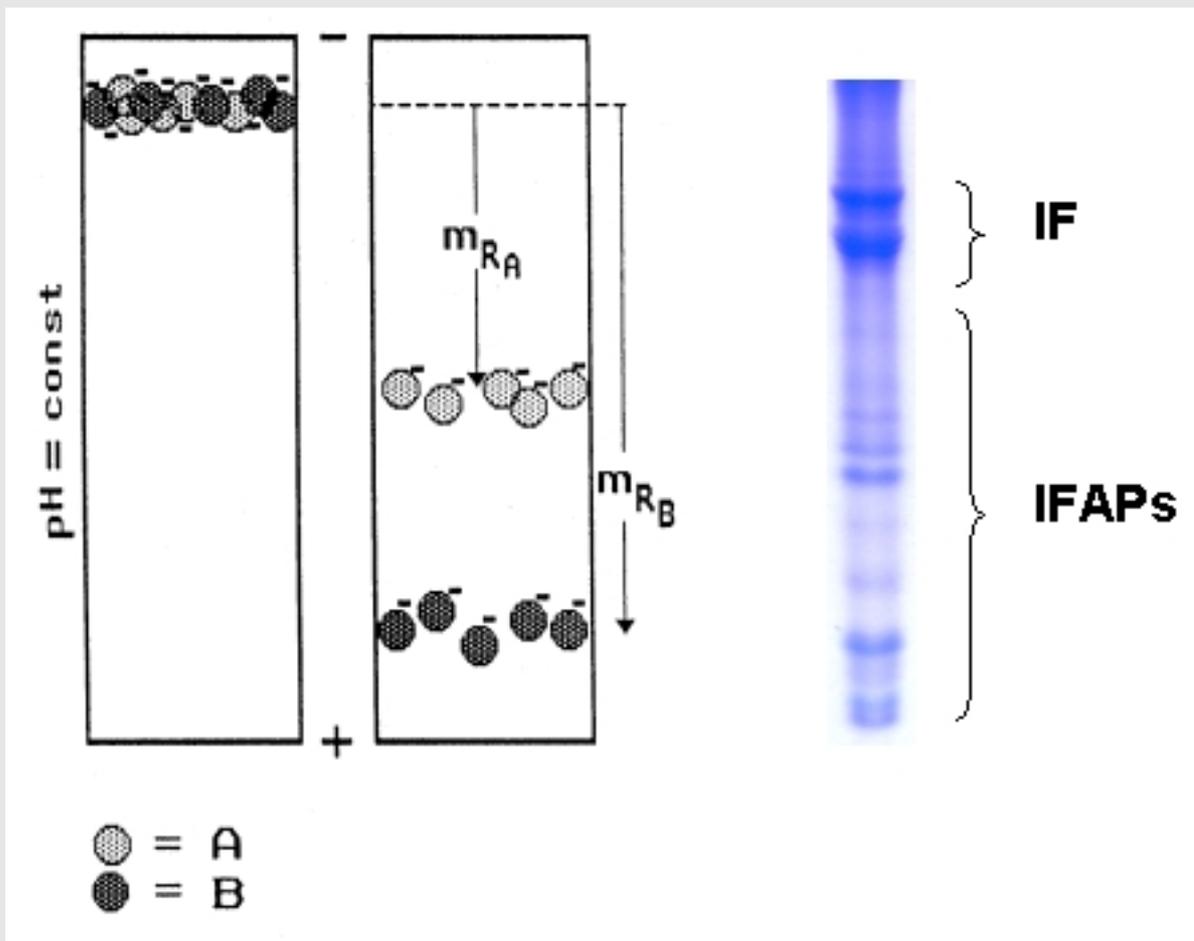
Kondensation



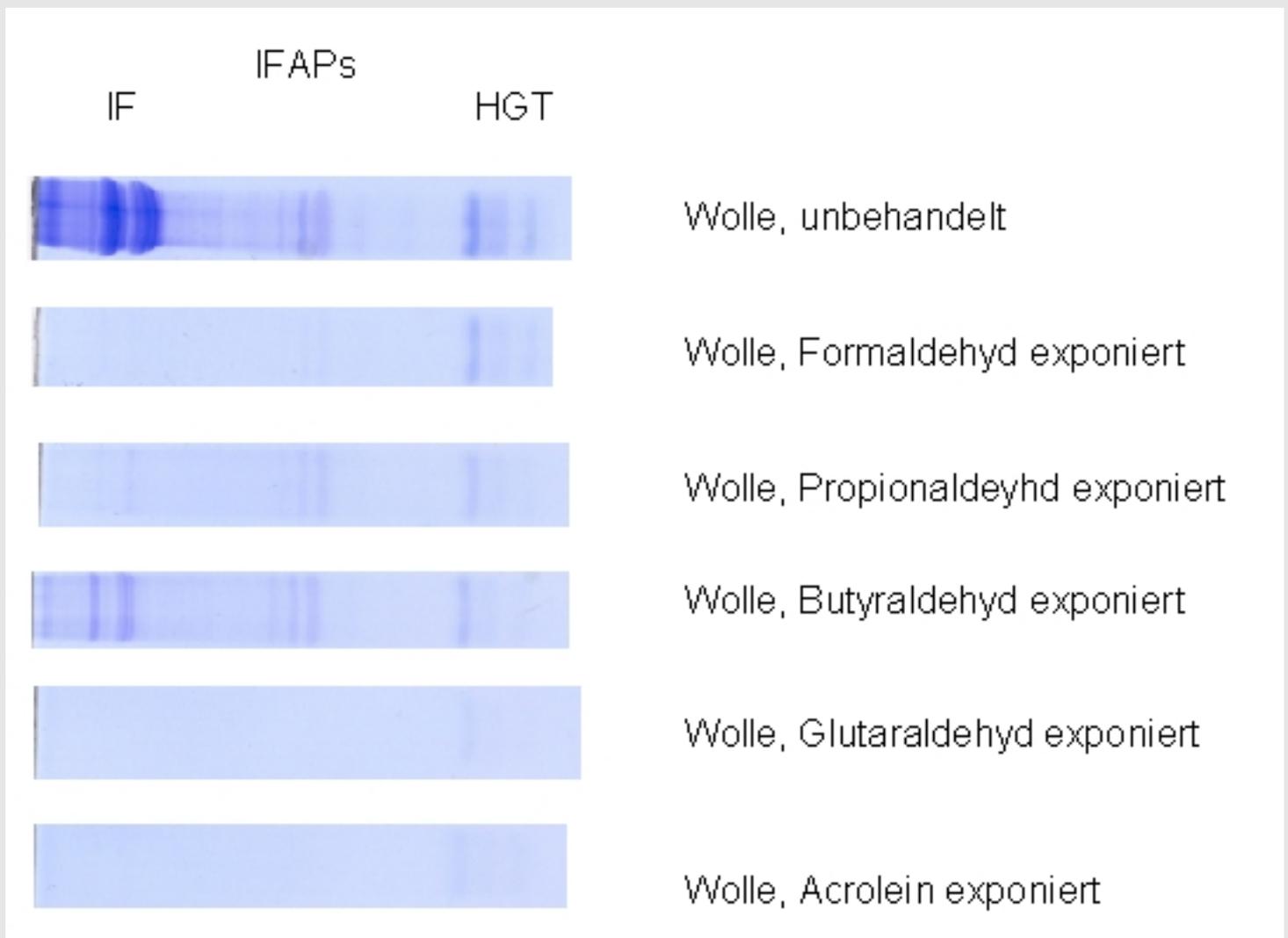
stabile Quervernetzung  
(Methylenbrücke)

**Abb. 4:** Vereinfachtes Reaktionsschema der Aldehydgruppe mit der Seitenketten-Aminogruppe des Lysins. Der Nachweis der Reaktion zwischen Aldehyd und Wollprotein läßt sich über die proteinvernetzenden Eigenschaften der Aldehyde führen. Ca. 80 % der Wollproteine lassen sich durch Anwendung eines reduzierenden Harnstoffpuffer in wesentlich intakter Form aus der Wolle herauslösen. Aus der Faser gelöst werden die Intermediärfilamente (IF), also Proteine aus den Mikrofibrillen der Faser und die Proteine aus der schwefelreichen Matrix, die Intermediärfilamentassoziierten Proteine (IFAPs). Die aus der Faser freigesetzten Wollproteine werden zum Schutz vor Oxidation mit Jodacetamid derivatisiert, mit SDS (Natriumdodecylsulfat) beladen und in einem elektrischen Feld nach dem scheinbaren Molekulargewicht fraktioniert (SDS-Polyacrylamidgelelektrophorese). Nach Anfärbung der Proteine auf dem Trägergel erhält man ein Bandenmuster, das für die Wollproteine spezifisch ist (s. Abb. 5). Die verschiedenen Molekulargewichtsbereiche im elektrophoretischen Proteinbandenmuster

lassen sich den morphologischen Komponenten (Mikrobrillen, Matrix) der Wolle zuordnen.



**Abb. 5:** Schematische Darstellung der SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese IF: Intermediärfilamente (Mikrofibrillen), IFAPs: Intermediärfilamentassoziierte Proteine (Matrix)



**Abb. 6:** Elektrophoretische Fraktionierungsmuster der Wollproteine vor und nach Exposition der Wolle mit verschiedenen Aldehyden. IF: Intermediärfilamente, IFAPs: Intermediärfilamentassoziierte Proteine, HGT: glycin-tyrosinreiche Proteine

Werden die Wollproteine durch Formaldehyd oder einen anderen Aldehyd vernetzt, lassen sich diese Proteine nur noch unzureichend aus der Faser herauslösen. Die in der Faser verbleibenden Proteine lassen somit nicht mehr im elektrophoretischen Trennungsmuster nachweisen.

Die elektrophoretischen Proteintrennungsmuster in Abbildung 6 zeigen beispielhaft die Abnahme der extrahierbaren Proteine nach Exposition der Wolle mit verschiedenen Aldehyden.

Im Fall des Formaldehyds ist deutlich zu erkennen, dass die Proteine der Intermediärfilamente (IF) nicht mehr im Trennungsmuster nachzuweisen sind, ebenso der Großteil der Intermediärfilament-assoziierten Proteine (IFAPs). Lediglich die Gruppe der glycin-tyrosinreichen Proteine (HGT), die ebenfalls zu den Matrixproteinen gerechnet werden, ist nur unwesentlich betroffen.

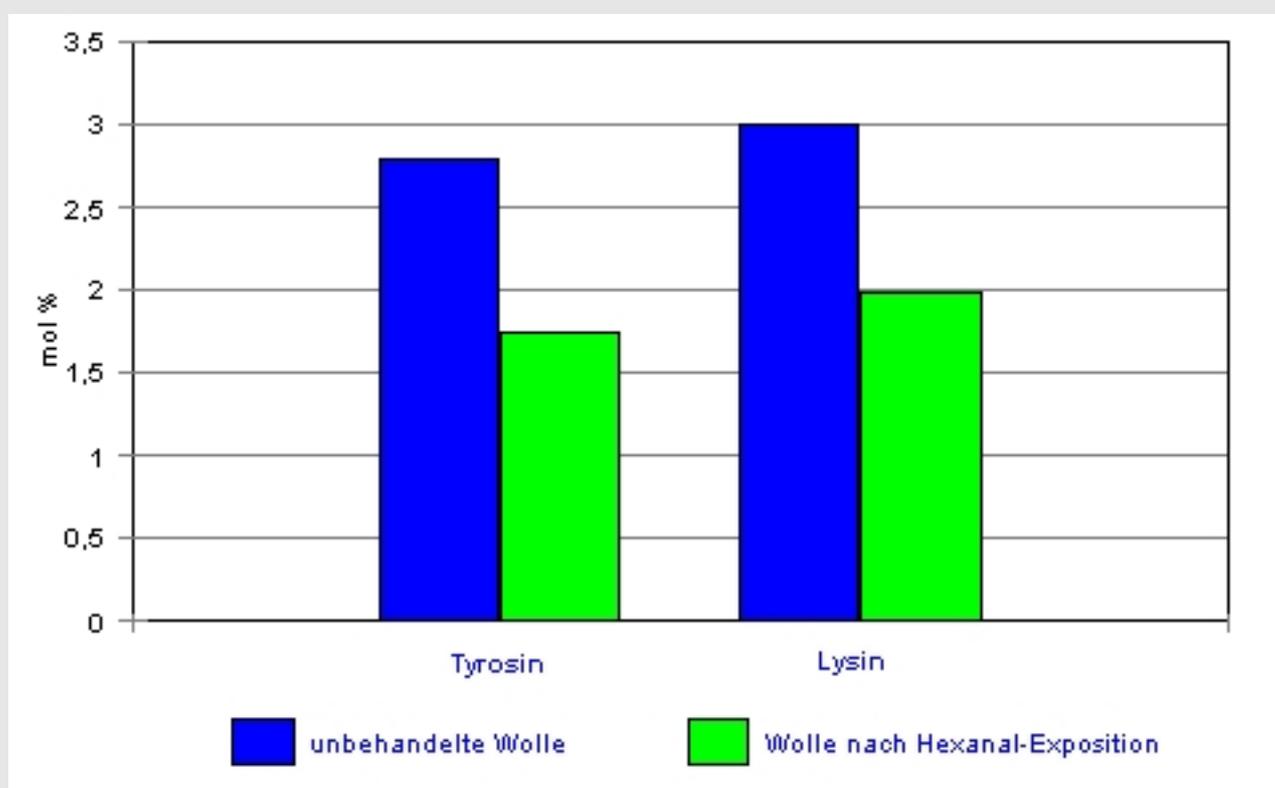
Im Fall des Glutaraldehyds und des Acroleins werden auch die glycin-tyrosinreichen Proteine vernetzt und können nicht mehr aus der Faser extrahierbar werden. Die Vernetzung durch Propionaldehyd und Butyraldehyd ist deutlich geringer. Auf der Basis hier dargestellten Untersuchungen kann keine quantitative Beurteilung des

Vernetzungspotentials vorgenommen werden, da weder die Aldehydkonzentration in der Expositionskammer bestimmt wurde, noch Unterschiede im Dampfdruck und in der Verdunstungszahl berücksichtigt wurden.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen aber, dass die verwendeten Aldehyde aus dem Gasraum von der Wolle aufgenommen werden und mit dem Wollprotein über Vernetzungsreaktionen abreagieren.

Eine weitere Möglichkeit eine Reaktion zwischen Aldehyd und Wollprotein nachzuweisen ist der Nachweis eines Reaktionsproduktes. Dieser Nachweis lässt sich mittels Aminosäureanalyse durchführen, vorausgesetzt, das Reaktionsprodukt zwischen Aldehyd und einem Aminosäurerest ist unter den Bedingungen der salzsauren Aminosäureanalyse stabil.

Ein solches aminosäureanalyse-stabiles Produkt kann entweder direkt nachgewiesen werden, oder indirekt über die Konzentrationsabnahme der Aminosäure die mit dem Aldehyd reagiert hat.



**Abb. 7:** Konzentration von Lysin und Tyrosin vor und nach Exposition der Wollen mit Hexanal

Die salzsaure Aminosäureanalyse zeigt, dass nach Reaktion der Wollproteine mit Hexanal die Konzentration der Aminosäuren Lysin und Tyrosin abnimmt (s. Abb. 7), was als indirekter Nachweis für eine Reaktion zwischen Hexanal und Lysin bzw. Tyrosin anzusehen ist.

## Zusammenfassung

Aldehyde werden von der Wolle aus der Raumluft aufgenommen und es findet eine Abreaktion der Aldehyde mit dem Wollprotein statt. Wie hoch die Aufnahmekapazität ist und wie die Wolle optimalerweise vorbehandelt sein sollte, wird Thema weiterer Arbeiten

sein, genauso wie die Prüfung anderer proteinreaktiver Luftschadstoffe. Nicht zu letzt werden natürlich auch die Raumluftwerte der bisher sanierten Objekte weiterhin kontrolliert.

Abschließend ist zu erwähnen, dass auf der Basis der wissenschaftlichen Arbeiten und den Ergebnissen der praktischen Feldversuche ein Produkt entwickelt werden konnte, dass die Wolle in einer neuen, innovativen Weise zum Einsatz bringt und damit dem Image der Wolle, einen neuen Glanz verleihen könnte (Patent: EP 0652318, PCT/EP 98/01691)

### **Literatur:**

<sup>a</sup> M. Dauderer, "Toxikologische Einzelinformation", ecomed verlagsgesellschaft, 1992

<sup>b</sup> G.Zwiener, "Handbuch der Gebäudeschadstoffe", Müller Verlag, Köln, 1997

<sup>c</sup> H.-J.Moriske, E.Turowski, "Handbuch für Bioklima und Lufthygiene", ecomed verlagsgesellschaft, 1998

<sup>d</sup> J.A.Maclaren, B.Milligan, "Wool Science", Science Press (1981)

©DWI (letzte Änderung 07.04.04)