

Risikobewertung der Vernebelung von Biodyozon® – Sichere Verwendung in Hinblick auf die menschliche Gesundheit

Report Number: _PGRE_2020_01

Sponsor: Greensafer
Joinviller Str. 57
D – 63303 Dreieich

Biodyozon® - Aktiv Chlor, Freigesetzt aus Hypochloriger Säure
CARL-PHILIPP VON GEBE

C.S.B. GMBH | Düsseldorf Str. 113 | 47829 Krefeld | Germany

12. November 2020

Datum

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Philipp von Frey', is written over a horizontal blue line.

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Beschreibung des Biozidprodukts	3
3	Beschreibung der Anwendung	4
4	Gefährdungsbeurteilung	4
5	Identifizierte Expositionsszenarien	6
5.1	Aufenthalt in einem Raum mit Aerosol	6
5.2	Exposition der Haut durch Kondensat auf Flächen	7
5.3	Detaillierte Betrachtung der inhalativen Exposition mittels ConsExpo	7
6	Risikobewertung	10
6.1	Risiko während des Aufenthalts in einem Raum mit Aerosol	10
6.2	Dermales Risiko durch kondensiertes Biozidprodukt auf Flächen	12
6.3	Betrachtung des inhalatives Risikos bei Aufenthalt im Sprühnebel	13

1 Zusammenfassung

Die Anwendung des Biozidprodukts Biodyozon® als Aerosol zur Raumluftdesinfektion wurde im Hinblick auf eine sichere Verwendung für Erwachsene und Kinder aus human toxikologischer Sicht bewertet.

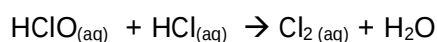
Ein Risiko für die menschliche Gesundheit konnte bei der Vernebelung des Biozidprodukts in geschlossenen Räumen mit dem Ziel, eine Aerosolkonzentration von 0,25 mL/m³ zu schaffen, auf Basis der verfügbaren Daten zu toxikologischen Schwellenwerten nicht identifiziert werden. Die Vernebelung stellt somit eine sichere Verwendung unter den zugrundeliegenden Angaben dar.

Weiterhin wurde in der Modellrechnung gezeigt, dass eine Aerosolkonzentration von bis zu 2 mL/m³ als sichere Anwendung betrachtet werden kann. Für einen 100 m³ großen Raum wären dies 200 mL Biozidprodukt, das sich als Nebel in der Luft befinden dürfte.

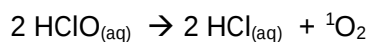
2 Beschreibung des Biozidprodukts

Das betrachtete Biozidprodukt Biodyozon® ist eine wässrige Lösung von Hypochloriger Säure. Die Konzentration der hypochlorigen Säure beträgt 500 ppm, entsprechend 500 mg/L.

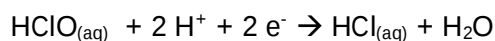
Die aktive Substanz des Biozidprodukts ist „aktives Chlor, freigesetzt aus Hypochloriger Säure“. Die aktive Substanz wird aus dem Biozidprodukt bei Anwendung gemäß folgender Reaktionsgleichung gebildet:



Die benötigte Salzsäure (HCl) entsteht ebenfalls aus der Hypochlorigen Säure:



und



3 Beschreibung der Anwendung

Es wird eine Raumluftdesinfektion mittels Vernebelung des Biozidprodukts angestrebt.

Die Vernebelung erfolgt über technische Geräte, die durch ein Pumpen/Düsen System das flüssige Biozidprodukt ansaugen, zerstäuben und als Aerosol im Raum freisetzen.

Die Konzentration an Aerosol sowie die Größe der enthaltenen Partikel ist durch die Wahl von Geräteparametern kontrolliert (Größe der Düse, Luftstrom, An-Aus-Zyklus).

Ein konkreter Anwendungsfall ist die Generierung einer konstanten Raumkonzentration von 0,25 mL/m³ des Biozidprodukts mit einer Partikelgröße zwischen 3 und 7 µm.

4 Gefährdungsbeurteilung

Hypochlorige Säure ist eine schwache Säure, bei einer Konzentration von 500 ppm (entspricht 0,5 g/kg Wasser) liegt der berechnete pH Wert bei ca. 4.78 (Quelle: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?id=calc&form=phwert>).

Eine Gefährdung (Irritation oder Korrosivität) durch den pH-Wert kann daher ausgeschlossen werden, da dieser im Bereich von „leicht sauren Lebensmitteln“ liegt (Speiseessig: 2-3).

Eine Gesundheitsgefährdung auf Grund der aktiven Substanz „aktives Chlor, freigesetzt aus Hypochloriger Säure“, oder der Vorstufe Hypochlorige Säure (EC 232-232-5, CAS 7790-92-3) ist schwierig oder kaum zu beurteilen, da für diese Substanzen keine toxikologischen Daten vorliegen.

Da eine toxikologische Wirkung durch das Anion Hypochlorit (ClO⁻) anzunehmen ist, kann das Salz Natriumhypochlorit als Ausgangspunkt für eine Gefährdungsbeurteilung verwendet werden.

Des Weiteren werden die Folge-/Nebenprodukte Chlor (Cl_{2(aq)}) und Hydrogenchlorid (HCl_(aq)) betrachtet, die für die Bildung der aktiven Substanz entscheidend sind und als gelöst in der wässrigen Phase vorliegen.

Als mögliche Nebenprodukte bei der Anwendung des Biozidproduktes bzw. der aktiven Substanz wird Chlorat betrachtet. Dieses Anion wurde auch im Rahmen der EU-Genehmigung der aktiven Substanz als wesentliches biocidal-by-product identifiziert¹. Wie für die

¹ (https://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/approval-of-active-substances/bpc-opinions-on-active-substance-approval?diss=true&search_criteria_ecnumber=-

Hypochlorige Säure gilt auch für die Chlorsäure (konjugierte Säure des Chlorats), dass die toxikologische Wirkung durch das Anion stattfindet und daher auch das Natriumsalz (hier das Natriumchlorat) für die Gefährdungsbeurteilung verwendet werden kann.

Die Substanzen Natriumhypochlorit, Chlor, Hydrogenchlorid und Natriumchlorat sind toxikologisch untersucht worden und toxikologische Daten sind über die Datenbank der Europäischen Chemikalien Agentur (ECHA) verfügbar.

Die Reinsubstanzen sind starke Oxidationsmittel und wirken teils korrosiv auf Haut und Schleimhäute. In dem hier betrachteten Biozidprodukt liegen die Substanzen jedoch in starker Verdünnung vor, so dass eine korrosive oder irritierende Wirkung nicht zu erwarten ist ((EC) No 1272/2008 (CLP-Verordnung), Einstufung des Produktes über Berechnungsmethode)

Weiterhin sind diese Substanzen bei oraler oder inhalativer Exposition gesundheitsschädlich und es liegen Referenzwerte in Form von DNEL-Werten (Derived No Effect Level) vor. Diese Werte stellen die Menge an Substanz dar, bei der kein Effekt auf den Menschen erwartet wird.

Die orale Gefährdung wird bei der beabsichtigen Anwendung als nicht relevant erachtet und daher an dieser Stelle nicht weiter betrachtet. Eine orale Aufnahme des unvernebelten Produktes ist durch Design der Vernebelungsanlage ausgeschlossen (nicht offen-zugängliche Gefäße). Eine orale Aufnahme des vernebelten Produkts ist aufgrund der generierten Menge unwahrscheinlich, die inhalative Aufnahme stellt in diesem Fall den Aufnahmeweg dar.

Für die inhalative Gefährdung liegen folgende Werte vor:

Natriumhypochlorit DNEL (inhalativ) = 1,55 mg/m³

Chlor DNEL (inhalativ) = 0,75 mg/m³

Hydrogenchlorid DNEL (inhalativ, irritation) = 8 mg/m³

Natriumchlorat DNEL (inhalativ) = 5 mg/m³

5 Identifizierte Expositionsszenarien

Es werden drei Expositionsszenarien für die Anwendung betrachtet:

- Aufenthalt in einem Raum mit Aerosol
- Exposition der Haut durch Kondensat auf Flächen
- Detaillierte Betrachtung der inhalativen Exposition mittels ConsExpo

5.1 Aufenthalt in einem Raum mit Aerosol

Ausgehend von einer Raumlufkonzentration von $0,25 \text{ mL/m}^3$ Biozidprodukt und der Konzentration der Vorläufersubstanz Hypochlorige Säure von 500 ppm, sowie einer angenommenen Dichte von 1 g/mL des Biozidprodukts ergibt sich eine HClO-Konzentration von $0,125 \text{ mg/m}^3$ im vernebelten Raum.

Diese HClO Konzentration entspräche einer NaClO Konzentration von $0,175 \text{ mg/m}^3$.

Unter Beachtung der Stöchiometrie der Reaktionsprodukte (siehe 2.1) und unter der Annahme, dass jedes Reaktionsprodukt zu 100 % entstünde ergeben sich folgende maximale Raumlufkonzentrationen für die Reaktionsprodukte:

Chlor: $0,084 \text{ mg/m}^3$

Hydrogenchlorid: $0,087 \text{ mg/m}^3$

„Chlorat“: $0,20 \text{ mg/m}^3$

Bei dieser Betrachtung werden weder die Reaktionskinetik noch die Reaktionsgleichgewichte berücksichtigt. D.h. die zeitliche Veränderung der Konzentrationen durch Reaktionen wird nicht betrachtet, ebenso die Tatsache, dass mehrere unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen können und keines dieser Produkte zu 100 % gebildet wird. Ebenso wird von einer homogenen, instantanen Durchmischung ausgegangen, Luftbewegungen/Luftaustausch und dadurch Verringerung der Konzentrationen werden nicht betrachtet.

Der gewählte Ansatz ist sehr konservativ gehalten, da jede beteiligte Substanz (Ausgangsstoff oder Reaktionsprodukt) so behandelt wird, als würde sie ausschließlich und instantan vorliegen.

Somit sind die maximalen Konzentrationen aller Reaktionsprodukte betrachtet, die sich aus der vorliegenden Stoffmenge an Ausgangsverbindung (Hypochlorige Säure) ergeben.

Für die Ausgangssubstanz wird bei dieser Betrachtung auch davon ausgegangen, dass die jeweilige Substanz zu 100 % in der Atmosphäre vorliegt und die Konzentration durch Bildung der Reaktionsprodukte nicht abnimmt.

5.2 Exposition der Haut durch Kondensat auf Flächen

Nach Ausbringung des Nebels ist davon auszugehen, dass sich ein Teil des Aerosols als Flüssigkeitsfilm auf Flächen abschlagen kann.

Eine Exposition ist durch Hautkontakt mit dem so gebildeten Flüssigkeitsfilm möglich und kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

Bei einer Raumhöhe von 2,5 m kann sich aus dem Nebel mit einer Konzentration von 0,25 mL/m³ auf einen 1 m² (Boden-)Fläche 0,625 mL Flüssigkeit abschlagen.

Somit ergibt sich eine Konzentration der aktiven Substanz/der Vorläufersubstanz Hypochlorige Säure von 0,3125 mg (HClO) / m²

5.3 Detaillierte Betrachtung der inhalativen Exposition mittels ConsExpo

Eine genauere Expositionsabschätzung wurde für die Situation durchgeführt, dass sich eine Person im direkt aus dem Gerät versprühten Nebel aufhält. Dieser Sprühnebel stellt eine höhere Expositionsmöglichkeit dar, da eine höhere Konzentration als im Raum anzunehmen ist.

Es wird von einer durchgehenden Exposition von 8 Stunden ausgegangen.

Diese Expositionssituation wird mit Hilfe des Expositionsmodells „ConsExpo“ (RIVM ConsExpo Web, version 1.0.7) durchgeführt.²

Als Expositionsmodell wurde „Exposure to spray“ gewählt, weitere Einstellungen für das Modell sind tabellarisch aufgeführt:

² <https://consexpweb.nl/>

Modelleinstellung	Wert	Begründung
Mode of release	Spraying	Beschreibt die Anwendung: „The Exposure to Spray model describes the indoor inhalation exposure to slowly evaporating or non-volatile substances in droplets or particles that are released from a consumer spray.“
Spray duration	480 min	8 Stunden durchgehendes Vernebeln
Exposure duration	480 min	8 Stunden als mögliche Aufenthaltszeit in einem behandelten Raum
Weight fraction substance	0,05%	Konzentration der Aktiven Substanz in Biozidprodukt
Room volume	100 m ³	Frei gewählte Raumgröße
Room height	2,5 m	Frei gewählte Raumhöhe
Ventilation rate	1	Annahme für geringen Luftaustausch
Inhalation rate	variabel	Standardwert der EU Framework Biocides, siehe unten
Spraying towards person	Yes	Zusätzliche Expositon identifiziert
Cloud volume	10 m ³	Angenommene Größe des Volumens, in dem eine erhöhte Konzentration an Nebel vorliegen kann
Mass generation rate	0.625 g/min	Versprühtes Biozidprodukt pro Minute, Dichte als 1 g/ml angenommen
Airborne fraction	1	Standardwert
Density non volatile	1	Standardwert
Inhalation cut off diameter	15 µm	Standardwert
Aerosol diameter	Normal	Einstellung der Verteilung (Normal, Log-Normal, parametric)
Mean diameter	5 µm	Basierend auf technischer Beschreibung der Anwendung
Standard deviation	2µm	
Maximum diameter	16 µm	Annahme, hergeleitet aus der technischen Beschreibung der Anwendung

Für verschiedene Altersgruppen wird die Exposition mit oben genannten Parametern berechnet und es ergeben sich die folgenden Expositionswerte:

Altersgruppe	Inhalationsrate	Höchstwert-Konzentration (Peak concentration (TWA 15 min))	durchschnittliche Konzentration (8h Aufenthalt) (Mean event concentration)
Kleinkind (1-2 Jahre)	1,26 m ³ /h	0,099	0,091
Kind (6-11 Jahre)	1,32 m ³ /h	0,099	0,091
Erwachsener	1,25 m ³ /h	0,099	0,091

Bei den gewählten Parametern hat die Inhalationsrate als Altersgruppen-spezifischer Parameter keinen Einfluss auf die angegebene Exposition.

Auf den vollen Tag (24 Stunden) wird von dem Modell die Exposition mit 0,03 mg/m³ angegeben.

6 Risikobewertung

Die Bewertung eines Risikos für die menschliche Gesundheit wird anhand der identifizierten Gefährdung (Kapitel 4) und der Exposition (Kapitel 5) durchgeführt.

Für die Bewertung des Risikos durch Inhalation wird der Quotient aus Exposition und Gefährdungswert ermittelt. Sollte die Exposition größer sein als der Gefährdungswert, so ist ein Risiko identifiziert (Quotient > 1).

Im Fall, dass die Exposition geringer als die Gefährdung ist (Quotient < 1), wird kein Risiko für die Anwendung identifiziert. Unter den gemachten Annahmen kann die Verwendung als sicher angesehen werden.

Die Risikobewertung für die dermale Exposition wird qualitativ geführt, da für diesen Expositionsweg keine Gefährdungswerte in Form von DNEL-Werten in Betracht gezogen wurden.

6.1 Risiko während des Aufenthalts in einem Raum mit Aerosol

Das Risiko für die menschliche Gesundheit bei Aufenthalt in einem Raum mit einer Aerosolkonzentration von 0,25 ml/m³ Biozidprodukt kann über den Quotienten aus Expositionswerten (Kapitel 5.1) und verfügbaren Gefährdungswert (DNEL, Kapitel 4) quantifiziert werden. Eine Übersicht über die so erhaltenen Quotienten gibt nachfolgende Tabelle:

Substanz	Exposition	DNEL	Quotient	Risikobewertung
HClO	0,125 mg/m ³	Nicht verfügbar	-	Durch NaClO abgedeckt
NaClO	0,175 mg/m ³	1,55 mg/m ³	0,11	Kein Risiko identifiziert
Chlor (Cl ₂)	0,084 mg/m ³	0,75 mg/m ³	0,11	Kein Risiko identifiziert
HCl	0,087mg/m ³	8 mg/m ³ (Irritation)	0,011	Kein Risiko identifiziert
NaClO ₃	0,2 mg/m ³	5 mg/m ³	0,04	Kein Risiko identifiziert

Mit Hilfe des ermittelten Quotienten lassen sich Sicherheitsfaktoren bestimmen, die zur Abschätzung des Risikos ebenfalls dienen können. Hierfür wird der Kehrwert des Quotienten verwendet.

Für HClO/NaClO sowie für Chlor (Cl_2) beträgt ein solcher Sicherheitsfaktor ca. 9 (aufgerundet von 8,8), d.h. bei einer 9-fach höheren Konzentration des Biozidwirkstoffs wäre der Quotient bei 1.

Für die anderen möglichen Reaktionsprodukte/Nebenprodukte sind diese Sicherheitsfaktoren höher (90 für HCl und 25 für NaClO_3).

Es ist somit festzustellen, dass die am kritischsten zu betrachtenden Substanzen Natriumhypochlorit (als Surrogat für Hypochlorige Säure in der Bewertung) und gelöstes Chlor sind. Zum Chlor ist zu beachten, dass unter den gemachten theoretischen Annahmen eine vollständige Umsetzung des Hypochlorits stattfindet. Diese Annahme stellt einen sehr konservativen Ansatz dar und ist in der Realität unwahrscheinlich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Quotient für Chlor deutlich niedriger ist und somit auch der Sicherheitsfaktor für diese Substanz deutlich höher ist.

Auf Basis dieser, sehr konservativ gehaltenen Risikobewertung kann auch eine maximale Aerosol Konzentration für ein Raumvolumen angegeben werden, bei der der Quotient kleiner 1 ist und daher kein Risiko identifiziert wird:

Aus der hier betrachteten Aerosolkonzentration von $0,25 \text{ mL/m}^3$ (entspricht den in der Tabelle aufgeführten Konzentration an HClO) und einem Faktor von 8 ergibt sich für eine rechnerisch (noch) sichere Anwendung eine maximale Aerosolkonzentration von 2 mL/m^3 .

Für 100 m^3 wären dies 200 mL Produkt die sich als Nebel in der Luft befinden dürften.

6.2 Dermales Risiko durch kondensiertes Biozidprodukt auf Flächen

Da die aktive Substanz bzw. deren Vorläufersubstanz (HClO) im Biozidprodukt stark verdünnt vorliegt, wurde keine Gefährdung der Haut oder Schleimhäute (Irritation) identifiziert. Damit ist auch ein Risiko für die menschliche Gesundheit nicht vorhanden.

Zusätzlich wird für die Abschätzung des dermalen Risikos ein Vergleich zur Anwendung von Hypochlorit in der Schwimmbadtechnik verwendet:

Für die Desinfektion von Schwimmbädern wird ein pH von 7 angegeben, und ein „aktive Chlor“-Gehalt von 0.3 - 1.0 mg/L Wasser (nach DIN 19643; aktives Chlor = Natrium Hypochlorit).

Damit enthält 1 L Schwimmbadwasser etwa die gleiche Menge "aktives Chlor" in Form von Natriumhypochlorit wie kondensiertes Biozidprodukt, welches sich auf 1 m² abschlägt (0,3125 mg).

Auch unter dieser Betrachtung ist ein Risiko für die menschliche Gesundheit nicht identifizierbar.

6.3 Betrachtung des inhalativen Risikos bei Aufenthalt im Sprühnebel

Für die Risikoermittlung bei Aufenthalt vor dem laufenden Gerät/im Sprühnebel werden wiederum die DNEL Werte mit den ermittelten Expositionswerten ins Verhältnis gesetzt und der Quotient zur Bewertung gebildet (siehe Kapitel 6.1). Da die Expositionsmodellierung keinen Unterschied für die verschiedenen Altersgruppen ergibt, gilt die folgende Risikobewertung für alle betrachteten Altersgruppen (Erwachsene, Kinder (6-11 Jahre) und Kleinkinder (1-2 Jahre)).

Substanz	Exposition	DNEL	Quotient	Risikobewertung
HClO	0,099 mg/m ³	Nicht verfügbar	-	Durch NaClO abgedeckt
	0,03 mg/m ³		-	
NaClO	0,139 mg/m ³ (Kurzzeit)	1,55 mg/m ³	0,090	Kein Risiko identifiziert
	0,042 mg/m ³ (pro Tag)		0,027	
Chlor (Cl ₂ (aq))	0,067 mg/m ³ (Kurzzeit)	0,75 mg/m ³	0,089	Kein Risiko identifiziert
	0,02 mg/m ³ (pro Tag)		0,027	
HCl	0,067 mg/m ³ (Kurzzeit)	8 mg/m ³ (Irritation)	0,008	Kein Risiko identifiziert
	0,02 mg/m ³ (pro Tag)		0,0025	
NaClO ₃	0,2 mg/m ³ (Kurzzeit)	5 mg/m ³	0,04	Kein Risiko identifiziert
	0,06 mg/m ³ (pro Tag)		0,012	

Umrechnungen der Expositionswerte

0,099 mg HClO, M = 52,6 g/mol, n = 1,9 mmol

NaClO, M = 74,4 g/mol * 19 mmol = 0,14 mg

Gelöstes Chlor, M = 71 g/mol * 9,5 mmol = 0,067 mg (1:2 Stöchiometrie)

HCl, M = 36 g/mol * 19 mmol = 0,067 mg

NaClO₃, M = 106 g/mol, 19 mmol sind 0,2 mg

Unter den gemachten Annahmen ist auch bei dieser Betrachtung kein Risiko für die menschliche Gesundheit bei der beschriebenen Anwendung (Kapitel 4.3) identifiziert.