

Texte 74/99

Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln

Dr.-Ing. Oliver Jann, Dipl.-Chem. Olaf Wilke, Dipl.-Chem. (FH) Doris Brödner

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Kurzfassung

Beschichtete Holzwerkstoffe und daraus hergestellte Produkte, wie z.B. Möbel, sind in nahezu jedem Innenraum mit vergleichsweise großen Oberflächen anzutreffen. Vor dem Hintergrund einer Vielzahl von in Innenräumen verwendeten unterschiedlichen Materialien und Produkten und dem Ziel, die Belastung der Innenraumluft mit flüchtigen organischen Verbindungen möglichst gering zu halten, ist eine weitgehende Minimierung von Emissionen dieser Verbindungen aus den genannten möglichen Quellen notwendig. Zu diesem Zweck, auch im Hinblick auf die Umsetzung der „Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen“ wurde das bestehende deutsche Umweltzeichen RAL-UZ 38 (Blauer Engel) „Formaldehydarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen“ überarbeitet. Für das Ziel einer Erweiterung von der Einzelverbindung Formaldehyd auf ein breites Spektrum an flüchtigen organischen Verbindungen war ein geeignetes Prüfverfahren als Basis der neuen Umweltzeichen-Vergabegrundlage zu entwickeln. Die wesentlichen Ergebnisse der hierfür durchgeführten Untersuchungen sind in der vorliegenden Kurzfassung komprimiert dargestellt. Detaillierte Ergebnisse können dem Abschlußbericht entnommen werden.

Als Beschichtungen wurden insbesondere die nachstehend aufgeführten Systeme in Verbindung mit unterschiedlichen Trägermaterialien (Verbundwerkstoffe) bei variierten Versuchsbedingungen untersucht:

Dekorfolie
PU-Lack
UV-härtender Lack
Kombination PU/UV-härtender Lack
NC-Lack
Elektronenstrahl-härtender (ESH)-Lack
Naturlack
Hartwachs

Hierbei wurden in mehreren Fällen auch die Einzelwerkstoffe, wie z.B. Trägermaterialien, Beschichtungen und Kleber mit untersucht, um die Ursache bestimmter Emissionsmuster bei den Verbundwerkstoffen zu ergründen.

Die Untersuchungen wurden in Emissionsmeßkammern bzw. einer Emissionsmeßzelle durchgeführt, da nur so, unter genauer Festlegung aller relevanten Einflußbedingungen, vergleichbare, eindeutig dem untersuchten Probenmaterial zugeordnete Emissionsdaten ermittelt werden können.

Die Standardparameter der speziell für diese Untersuchungen optimierten Emissionsmeßkammern lagen bei einer Temperatur von $T = 23\text{ °C}$, einer relativen Luftfeuchtigkeit von $r.F. = 45\%$ und einer flächenspezifischen Luftdurchflußrate von $q = 1\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Das einzusetzende Meßverfahren (Kammer, Probenahme- und Analysenverfahren) muß in der Lage sein, ein relativ weites Flüchtigkeitsspektrums der emittierten organischen Verbindungen (VOC – Volatile Organic Compounds **und** SVOC – Semi Volatile Organic Compounds) abzudecken.

Bei einigen der untersuchten Materialien zeigte sich, daß nicht ausschließlich Lösemittel aus dem Flüchtigkeitsspektrum der VOC emittiert wurden, sondern auch schwerer flüchtige Verbindungen. Hierbei handelte es sich z.B. um Weichmacher in relativ geringen Konzentrationen und Benzophenon als Photoinitiator, Verbindungen, die dem SVOC-Spektrum zuzuordnen sind.

Das Auftreten und Emissionsverhalten einer dieser Verbindungen läßt sich am Beispiel der untersuchten UV-härtenden Lacksysteme näher betrachten. Die mit diesem grundsätzlich relativ emissionsarmen Lacksystem beschichteten Produkte zeichnen sich schon durch eine geringe Anfangskonzentration von knapp $300\text{ µg}/\text{m}^3$ am 1. Tag aus, die dann im vorliegenden Fall innerhalb von 28 Tagen auf einen Wert von $68\text{ µg}/\text{m}^3$ abfiel. Diese Werte wurden, wie auch bei den anderen Emissionsmessungen, aus den Meßwerten einer nicht linearen Regressionsfunktion (vollständige Potenzfunktion) berechnet, die sich sehr gut zur Anpassung an die Meßwerte und zur Darstellung der Konzentrationsverläufe eignet.

Hierbei zeigten die festgestellten Hauptkomponenten ein deutlich unterschiedliches Abklingverhalten. Benzophenon als für die untersuchten UV-härtenden Lacksysteme charakteristische Einzelverbindung wies einen vergleichsweise stabilen Konzentrationsverlauf auf, während n-Butylacetat als häufig in unterschiedlichen Lacksystemen eingesetztes Lösemittel einen starken zeitlichen Abfall zeigte.

Der Grund für dieses unterschiedliche Abklingverhalten sind die unterschiedlichen Dampfdrücke bzw. Siedepunkte der Verbindungen. Der Siedepunkt für n-Butylacetat liegt bei $124 - 126\text{ °C}$, für Benzophenon bei 305 °C . Damit ist n-Butylacetat der Gruppe der VOC (Siedebereich $50 - 100\text{ °C}$ bis $240 - 260\text{ °C}$) zuzurechnen, Benzophenon der Gruppe der SVOC (Siedebereich $240 - 260\text{ °C}$ bis 380 °C).

Ein Überblick über die Gesamtheit der am Beispiel eines UV-härtenden Lacksystems mit einer Konzentration von $> 1\text{ µg}/\text{m}^3$ festgestellten Einzelverbindungen ist Tab. K1 zu entnehmen. Hierbei sind neben den Koeffizienten der Regressionsfunktionen für die einzelnen Verbindungen auch die danach zu unterschiedlichen Zeitpunkten berechneten Konzentrationen und das prozentuale Verhältnis der Konzentration vom 28. Tag zum 14., 3. und 1. Tag angegeben.

Dieses Konzentrationsverhältnis gibt einen schnellen Überblick über die Abklingdynamik der einzelnen Verbindung. Die n-Butylacetat-Konzentration reduziert sich danach vom 1. zum 28. Tag (C_{28}/C_1) auf rund 3% , für Benzophenon findet eine Verminderung auf rund 60% statt.

Tab. K1: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (UV-härtendes Lacksystem, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/hm²]						C28/C1 ₄	C28/C3	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28		[%]	
Gesamt-VOC	355	0,20500	0,91004	294,6	228,0	161,0	108,8	83,1	67,6	62	30	23
Benzophenon	117	0,30891	0,40256	89,4	79,0	69,8	61,8	57,0	53,6	87	68	60
n-Butylacetat	166	0,19329	1,54906	139,1	80,6	33,6	13,3	7,3	4,8	36	6	3
4-Methoxyphenol	31,5	0,02200	1,71481	30,8	27,5	19,5	10,4	6,2	4,1	40	15	13
m-Xylen	20,1	0,12161	1,43288	17,9	12,7	6,8	3,2	1,9	1,3	41	10	7
Cyclohexanon	21,3	0,13187	1,58621	18,8	12,1	5,5	2,2	1,2	0,8	36	6	4
o-Xylen	8,59	0,18711	1,25739	7,2	4,9	2,7	1,4	0,9	0,6	46	13	9
Benzaldehyd	35	0,83614	1,26792	19,1	8,0	3,2	1,4	0,9	0,6	43	8	3
Methoxypropylacetat	20,5	0,16214	1,71210	17,6	9,9	3,7	1,3	0,7	0,4	32	4	2
p-Xylen	28,4	2,90878	0,97998	7,3	3,0	1,4	0,7	0,5	0,4	51	12	5
Ethylbenzen	5,53	0,06460	1,68239	5,2	3,9	2,0	0,9	0,5	0,3	35	8	6
Toluen	156.000	28037	0,88467	5,6	2,1	1,0	0,5	0,4	0,3	54	14	5

Im Vergleich dazu ergibt sich für einen anderen typischen Vertreter gängiger Beschichtungen (PU-Lacksystem) ein gänzlich anderes Emissions- und Abklingverhalten, das durch die schnell abklingenden relativ leicht flüchtigen Lösemittel, die alle dem VOC-Spektrum angehören, geprägt ist (Tab. K2).

Tab. K2: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (PU-Lacksystem, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/hm²]						C28/C1 ₄	C28/C3	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28		[%]	
Gesamt-VOC	1152,2	0,21646	1,42243	9471,7	5667,8	2590,8	1125,2	660,3	447,2	40	8	5
n-Butylacetat	6674	0,25573	1,43663	5314,9	2980,2	1286,8	541,2	313,5	210,7	39	7	4
Methylisobutylketon (MIBK)	3215	0,39486	1,18351	2304,9	1312,7	649,5	322,4	207,4	150,4	47	11	7
Ethylacetat	366	0,28762	0,94327	284,2	202,1	130,6	81,9	60,2	47,7	58	24	17
m-Xylen	960	0,46214	1,24676	656,6	340,6	154,1	71,6	44,5	31,5	44	9	5
Methoxypropylacetat	4295	6,40226	0,92530	580,2	229,8	108,0	57,6	39,7	30,5	53	13	5
o-Xylen	294	0,16482	1,27966	252,4	175,8	98,4	50,5	32,3	23,1	46	13	9
Toluen	589	0,99792	1,20980	294,8	123,5	51,2	23,3	14,5	10,3	44	8	3
1,2,4-Trimethylbenzen	206	0,81724	0,96489	113,4	61,3	32,5	18,0	12,5	9,6	54	16	9
Ethylbenzen	127	0,16677	1,29292	108,8	75,1	41,4	21,0	13,3	9,5	45	13	9
p-Xylen	891	4,36145	0,96667	166,2	65,4	30,1	15,7	10,6	8,1	52	12	5

4-Heptanon, 2,6-dimethyl	192	1,09681	1,03443	91,6	43,5	20,8	10,8	7,2	5,4	50	12	6
Ethylmethylbenzen	143	0,86889	1,01695	76,5	39,1	19,6	10,4	7,1	5,3	51	14	7
1,3,5-Trimethylbenzen	45,6	0,84006	0,91857	24,8	13,8	7,6	4,3	3,1	2,4	55	17	10
1,2,3-Trimethylbenzen	42,9	0,97621	0,91306	21,7	11,7	6,3	3,6	2,6	2,0	55	17	9
Methylethylbenzen	55,3	0,57976	1,16241	35,0	18,0	8,4	4,1	2,6	1,9	47	11	5
Methylpropylbenzen	34,3	0,92559	0,99155	17,8	9,1	4,7	2,5	1,7	1,3	52	14	7
2-Heptanon, 2,6-dimethyl	68,3	2,41358	0,94385	20,0	8,7	4,2	2,3	1,6	1,2	53	14	6
Propylbenzen	34,3	0,77788	1,09109	19,3	9,6	4,6	2,3	1,5	1,1	49	12	6

Zwar liegt die Gesamt-VOC-Konzentration nach 28 Tagen noch bei rund 450 µg/m³ (Anfangskonzentration knapp 10 mg/m³), aus dem Verhältnis C28/C14 läßt sich jedoch die Tendenz zu einer weiteren deutlichen Konzentrationsabnahme ablesen.

Zum Vergleich ist der Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer Kiefer-Massivholzprobe dargestellt, einmal lackiert mit einem Naturlacksystem und einmal un-lackiert.

Hierbei war feststellbar, daß auch die unlackierte Massivholzprobe (50 % Kernholz, 50 % Splintholz) deutliche Emissionen aufweist, überwiegend Terpene, wie Alpha-Pinen und Delta-3-Caren. Diese Verbindungen, wie auch die Gesamt-VOC-Konzentration zeigen ein relativ konstantes Emissionsverhalten, zwischen dem 14. und 28. Tag (Tab. K3, C28/C14) ist kaum eine Konzentrationsabnahme zu verzeichnen.

Tab. K3: Ermittelte Substanzen und Regressionsdaten (Massivholz, 50 % Kernholz, 50 % Splintholz)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/hm²]						C28/C1 ₄	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC mit Essigsäure	891	0,20167	0,13034	-	-	-	693,7	685,4	679,4	98	-	-
Gesamt-VOC ohne Essigsäure	836	0,17541	0,17388	-	-	-	654,4	644,2	636,7	97	-	-
Alpha-Pinen	334	0,01300	0,56162	-	-	-	315,9	311,6	308,0	97	-	-
Delta-3-Caren	276	0,21376	-0,30796	-	-	-	252,1	254,7	256,4	102	-	-
Essigsäure	46,2	9,06882	-1,45418	-	-	-	38,6	41,7	43,1	112	-	-
Hexanal	68,4	0,43717	0,38933	-	-	-	30,8	28,1	26,3	85	-	-
Pentanol	15,7	0,24413	0,35079	-	-	-	9,7	9,2	8,8	91	-	-
Limonen	21,5	0,50243	0,36485	-	-	-	9,3	8,5	8,0	86	-	-
Pentanal	19,6	0,37609	0,44505	-	-	-	8,8	8,0	7,4	83	-	-
Delta-2-Caren	359	0,46142	1,47756	-	-	-	15,1	8,5	5,6	37	-	-
m-Cymol	5,81	2,14653	-0,93113	-	-	-	4,9	5,2	5,3	108	-	-
Beta-Myrcen	16,5	0,75833	0,39776	-	-	-	5,2	4,7	4,3	82	-	-
Terpinen	9,79	0,49941	0,36624	-	-	-	4,2	3,9	3,6	86	-	-
Beta-Pinen	3,47	79,1741	-2,39416	-	-	-	3,0	3,3	3,4	111	-	-

Tab. K4: Gesamt-VOC-Konzentration der untersuchten Materialien nach ausgewählten Zeiten

Nr.	Material	C1	C14	C28	C28/C14	C28/C1
		[µg/m³]			[%]	
7.1.1	Folienbeschichtetes Regal	95	72	56	78	59
7.1.2	UV-Lack 1 auf Spanplatte furniert (Buche)	295	109	68	62	23
7.1.3	UV-Lack 2 auf Massivholz (Erle)	565	92	52	57	9
7.1.4	UV-Lack 3 auf Spanplatte furniert (Buche)	256	71	49	69	19
7.1.5	PU-Lack auf Massivholz (Erle)	9.472	1.125	447	40	5
7.1.6	Kommode (PU-, UV-Lack)	1.626	998	654	66	40
7.1.7-1	<i>Folienbeschichteter Schrank</i>	137	159	167	105	121
7.1.7-2	Folienbeschichtete Platte 10 % offene Schmalfläche	516	189	140	74	27
7.1.7-3	Folienbeschichtete Platte 0 % offene Schmalfläche	189	104	59	56	31
7.1.8	Rohspanplatte	1.049	351	156	44	15
7.1.9-1	Massivholz + Natur-Lasur	-	963	452	47	-
7.1.9-2	Massivholz (Kiefer (je 50% Kern/Splint))	-	694	679	98	-
7.1.10	ESH-Lack auf MDF	1	1	1	100	100
7.1.11	Hartwachs auf Massivholz (Erle)	431	270	180	67	42
7.1.12	NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte	770	346	246	71	32

Am Beispiel der in Tab. K4 aufgeführten Materialien wurde untersucht, welche Anforderungen an die Prüfmethode zu stellen sind. Hierbei ergab sich die grundsätzliche Eignung unterschiedlicher Kammern (1 m³-Kammer und 0,02 m³-Kammer) über das untersuchte Flüchtigkeitsspektrum der Einzelverbindungen in Verbindung mit der Tenax-Probenahme bei anschließender Thermodesorption, gaschromatographischer Auftrennung und massenspektrometrischer Detektion. Für die ebenfalls einbezogene 20 m³-Kammer ergab sich nur eine eingeschränkte Eignung. Der maximale Siedepunkt der mit dieser Kammer zu erfassenden Verbindungen lässt sich auf rund 200°C abschätzen. Grund sind die durch interne Kammereinbauten (Wärmetauscher, Lochbleche in Boden und Decke, Matten zur Luftverteilung) großen spezifischen Oberflächen, die beim Auftreten schwerer flüchtiger Verbindungen durch Adsorption zu sogenannten Wandeffekten führen, mit der Folge anfangs stark verminderter Konzentrationen und ausgeprägten Memoryeffekten nach Entnahme des zu untersuchenden Probenmaterials.

Für die Vergleichbarkeit von Meßkammern ist darüberhinaus ein vergleichbarer Schmalflächenanteil der Emissionsproben notwendig, da, wie am Beispiel Massivholz gezeigt, das Trägermaterial erhebliche Eigenemissionen aufweisen kann. Dies führt,

ohne die Herbeiführung gleicher Schmalflächenanteile, zu deutlich abweichenden Meßergebnissen.

Bei der idealisierten Emissionsmessung in Prüfkammern sind die Randbedingungen (im wesentlichen Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, flächenspezifische Luftdurchflußrate) eindeutig fixiert. In der Realität haben diese Bedingungen hingegen eine große Variationsbreite. Im Abschlußbericht ist ausführlich gezeigt, daß von den Standardbedingungen abweichende Werte auch deutlichen Einfluß auf die resultierenden Konzentrationswerte haben. In Abb. K5 ist dargestellt, daß demzufolge auch die Alterung des Materials im Hinblick auf das Emissionsverhalten deutliche Unterschiede aufweist.

So hat beispielsweise eine Probe, die für 27 Tage bei 18°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % (spezifische Luftdurchflußrate 3,2 m³/m²h) gelagert wird, während dieser Zeit relativ geringe Emissionen. Wird diese aber am 28. Tag unter Standardbedingungen vermessen, weist sie aufgrund relativ geringer vorheriger Alterung hohe Emissionswerte auf.

Daraus resultierend führt eine aus Kostengründen durchgeführte Probenkonditionierung (zur Verkürzung der Versuchszeit in der relativ teuren Emissionsmeßkammer) z.B. über 27 Tage bei weitgehend unspezifischen Lagerbedingungen zu stark abweichenden Ergebnissen.

Die aufgeführten Zusammenhänge führen zu der Forderung, daß eine Bewertung der Emissionen von Produkten aus beschichtetem Holz und Holzwerkstoffen, wie z.B. Möbeln, nur unter eindeutig definierten Bedingungen erfolgen darf. Durch die gerade beim Auftreten schwerer flüchtiger Verbindungen nur bedingt geeignete große Prüfkammer (z.B. 20 m³-Kammer) ergibt sich fast zwangsläufig die Notwendigkeit einer Einzelprüfung der verwendeten Bauteile in kleineren geeigneten Emissionsmeßkammern. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, mittels nachstehender Berechnungsformel aus den Emissionsdaten der Einzel-Bauteile und deren spezifischem Flächenanteil am jeweiligen Möbel auf die unter Idealbedingungen zu erwartende Emission des Bauteilmix (Möbel) hochzurechnen. Tendenziell führt diese Vorgehensweise wegen der vorliegenden idealen Bedingungen zu etwas höheren Werten als sie im (meist nicht idealen) Realfall zu erwarten sind. Dieser Tatsache ist bei einer Festlegung von zulässigen Emissionswerten bei einem überarbeiteten Umweltzeichen Rechnung getragen worden.

Am nachfolgenden in Abb. K6 (Vollversion) dargestellten vereinfachten Beispiel von zwei unterschiedlichen Bauteilen (PU-Lack-Beschichtung, UV-härtender Lack) in der Emissionsmeßkammer ist ersichtlich, daß die berechnete Konzentration um rund 20 % über der tatsächlich für das Bauteilmix gemessenen Konzentration liegt.

Die dargestellten Zusammenhänge sind ausführlich im Abschlußbericht beschrieben. Sie stellen die Basis des Prüfverfahrens dar, das im Rahmen der Neufassung des Umweltzeichens RAL UZ 38 „Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen“ erarbeitet wurde.

Mit Vorliegen der Vergabegrundlage und des zugehörigen Prüfverfahrens ist die Basis geschaffen worden, die genannten Produkte hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens zu bewerten und besonders emissionsarme Produkte auszuzeichnen.

Durch diese Maßnahme ist eine spürbare Verringerung des Eintrages luftfremder Stoffe aus Möbeln und anderen Produkten aus beschichtetem Holz und Holzwerkstoffen in die Innenraumluft zu erwarten.