

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Förderkennzeichen (UFOPLAN) 202 62 320

Kurzfassung

Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte –

Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und
geruchlichen Belastungen

von

Dr. rer. nat. Wolfgang Horn
Dr.-Ing. Oliver Jann

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin

und von

Dipl.-Ing. Johannes Kasche
Dipl.-Ing. Frank Bitter
Prof. Dr.-Ing. Dirk Müller
Dr.-Ing. Birgit Müller

Hermann-Rietschel-Institut der Technischen Universität Berlin

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

Oktober 2006

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB 001002	2.	3.
4. Titel des Berichts Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte - Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Horn, Wolfgang; Kasche, Johannes; Bitter, Frank Dr. Jann, Oliver; Prof. Dr. Müller, Dirk; Dr. Müller, Birgit	8. Abschlussdatum 30.04.2006	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Unter den Eichen 87 12205 Berlin	9. Veröffentlichungsdatum	
	10. UFOPLAN-Nr. 202 62 320	
	11. Seitenzahl 383	
	12. Literaturangaben 66	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 1406, 06813 Dessau	13. Tabellen und Diagramme 35	
	14. Abbildungen 85	
	15. Zusätzliche Angaben	
16. Zusammenfassung In diesem Vorhaben wurden 50 Bauprodukte in Emissionsprüfkammern gemäß den Vorgaben des AgBB-Schemas untersucht. Die Produktpalette setzt sich wie folgt zusammen: sieben Acryl- und sechs Silikondichtmassen, sechs pastöse Kunstharzfertigputze, 13 Holzwerkstoffe wie OSB, vier Klebstoffe, fünf Lacke, sechs Wandfarben und drei weitere Bauprodukte. Jeweils am ersten, dritten, zehnten und 28. Tag wurden VOC- und Geruchs-Emissionsmessungen durchgeführt. Neben den Emissionsmessungen wurde auch ein Verfahren zur sensorischen Prüfung von Baustoffen entwickelt, wie es im AgBB-Schema künftig vorgesehen ist. Da eine direkte sensorische Bewertung durch Probanden an üblichen Emissionsprüfkammern nicht möglich ist, wurde über den Umweg mit einem 300 Liter fassenden Tedlarbeutel eine sensorische Bewertung durch Probanden vorgenommen. Hierbei wurde die Intensität anhand eines Vergleichsmaßstabs auf Basis unterschiedlicher Acetonkonzentrationen vorgenommen. Im Rahmen des Vorhabens wurde ein Laborvergleich der entwickelten Messmethode erfolgreich durchgeführt. Detailfragen zu Emissionen von VVOC, Nachweismöglichkeiten kanzerogener Stoffe, Wiederholbarkeit von Kammermessungen und weitere Untersuchungen wurden ebenfalls behandelt. Insgesamt konnte mit dem Projekt gezeigt werden, dass Bauprodukte mit Hilfe des AgBB-Schemas sicher gesundheitlich bewertet werden können. Für die im AgBB-Schema ebenfalls vorgesehene, bisher aber ausgesetzte, sensorische Bewertung konnte ein geeignetes Verfahren entwickelt werden. Dieses Verfahren muss für die Einführung in die Praxis weiterentwickelt und validiert werden.		
17. Schlagwörter Bauprodukte, AgBB-Schema, Emissionsprüfkammern, Geruch, Geruchsmessverfahren, VOC, VVOC, SVOC, Thermodesorption, GC/MS, GC-ODP, Geruchsvergleichsmaßstab, Multigassensor, Acryldichtmassen, Silikondichtmassen, Holzwerkstoffe, Lacke, Farben, Laborvergleich		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB 001002	2.	3.
4. Report Title Requirements to construction products on environment and health – Identification and evaluation of VOC emissions and odour exposure		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Dr. Horn, Wolfgang; Kasche, Johannes; Bitter, Frank Dr. Jann, Oliver; Prof. Dr. Müller, Dirk; Dr. Müller, Birgit	8. Report Date 30.04.2006	
	9. Publication Date	
6. Performing Organisation (Name, Address) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (Federal Institute for Materials Research and Testing) Unter den Eichen 87 12205 Berlin	10. UFOPLAN-Ref. No. 202 62 320	
	11. No. of Pages 383	
	12. No. of Reference 66	
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Postfach 1406, D-06813 Dessau	13. No. of Tables, Diagrams 35	
	14. No. of Figures 85	
	15. Supplementary Notes	
16. Abstract In this study 50 construction products were tested in emission test chambers according to the requirements of the AgBB-scheme: 7 acrylic and 6 silicone sealants, 6 paste-like synthetic resin plasters, 13 wood based products, 4 adhesives, 5 lacquers, 6 wall paints and 3 further construction products. At the 1 st , 3 rd , 10 th , and 28 th day VOC and odour emissions were tested. In addition to the VOC-measurements a test procedure was developed to evaluate the odour of construction products. This test is planned to be implemented into the AgBB-Scheme. A direct evaluation with a sensory panel at the emission test chamber was not possible. So the odour samples were collected in 300 litre tedlar bags which will be evaluated afterwards. The odour intensity of the samples was compared to different acetone concentrations. Within this study an interlaboratory comparison was conducted with the newly developed odour test method. Additionally VVOC emissions, detection of carcinogenic compounds, repeatability of emission test chamber tests, and other issues are presented. With this project it was shown that construction products can be certainly evaluated in accordance to the AgBB-scheme. In the AgBB scheme a sensory evaluation is intended for the introduction. A method for this evaluation is described in this study. The test procedure should be enhanced and validated for practical utilisation.		
17. Keywords construction products, AgBB Scheme, emission test chamber, odour, odour evaluation, VOC, VVOC SVOC, thermal desorption, GC/MS, GC-ODP, odour standard of comparison, gas sensor, acrylic and silicone sealant, wood based product, paints, lacquers, interlaboratory comparison		
18. Price	19.	20.

INHALTSVERZEICHNIS

VORBEMERKUNG

1	AUFGABENSTELLUNG.....	1
2	EINLEITUNG.....	3
2.1	Bauprodukte und Emissionen	3
2.2	AgBB-Schema.....	7
2.3	Messung von Geruch	10
2.3.1	Auswahl eines geeigneten Verfahrens.....	10
2.3.2	Einführung der zweistufigen Methode zur Bestimmung der empfundenen Luftqualität.....	13
2.3.3	Einführung der empfundenen Intensität	14
2.3.4	Entwicklung eines neuen Vergleichsmaßstabs	15
3	MATERIAL UND METHODEN	17
3.1	Probenauswahl	17
3.2	Emissionskammern.....	18
3.3	Probenvorbereitung.....	19
3.4	Analytik.....	25
3.4.1	VOC-Analytik.....	25
3.4.2	DNPH-Analytik	26
3.4.3	SVOC-Analytik	28
3.4.4	VVOC-Analytik	29
3.4.5	Thermische Extraktion.....	30
3.4.6	Geruchsdetektor-Messungen	31
3.4.7	Qualitätssicherung.....	32
3.5	Geruchsmessungen	34
3.5.1	Probenahme.....	34
3.5.2	Probendarbietung.....	36
3.5.3	Bewertungsverfahren und Auswertung	40
3.5.4	Multigassensoren ("künstliche Nasen")	41
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	45
4.1	Emissionsmessungen (VOC + Geruch)	45
4.1.1	Dichtmassen.....	45
4.1.2	Kunstharzfertigputze	51
4.1.3	Holz und Holzwerkstoffe.....	55
4.1.4	Farben und Lacke	61
4.1.5	Klebstoffe	67
4.1.6	Weitere Bauprodukte.....	70

4.2	Geruchsmessungen mit einem Multigassensensorsystem	73
4.3	Begleituntersuchungen	85
4.3.1	Vergleich der VOC-Messungen in verschiedenen Kammern	85
4.3.2	VOC Vergleich MessKammer und Geruchstransportbehälter.....	89
4.3.3	Hedonik und Intensität.....	91
4.3.4	Vergleich Geruch CLIMPAQ und Probenbeutel (Emissionskammer)	94
4.3.5	Bewertung niedriger Intensitäten.....	97
4.3.6	Geruchsdetektor Messungen	99
4.3.7	NIK-Liste und K-Stoffe.....	103
4.3.8	VVOC Messungen.....	105
4.3.9	Direkt TDS, Termoextraktion.....	107
4.4	Laborvergleich.....	110
4.4.1	Versuchsaufbau	111
4.4.2	VOC.....	113
4.4.3	Geruch.....	117
5	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	122
6	LITERATUR	139
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	144
	TABELLENVERZEICHNIS.....	149

ANHANG

ANHANG 1	MITGLIEDER DES PROJEKTBEGLEITENDEN AUSSCHUSSES.....	1
ANHANG 2	ÜBERSICHTSTABELLEN ÜBER DIE NACHGEWIESENEN VOC.....	2
ANHANG 3	ERGEBNISSE DER VOC- UND GERUCHSMESSUNGEN FÜR ALLE KAMMERUNTERSUCHUNGEN	5
ANHANG 4	DURCHFÜHRUNG DES RINGVERSUCHES – GERUCHS- EMISSIONEN UND EMISSIONSKAMMERVERSUCHE MIT EINER ACRYLDICHTMASSE	113
ANHANG 5	HANDBUCH ZUR MESSUNG DER EMPFUNDENEN LUFTQUALITÄT -LUFTQUALITÄT IN INNENRÄUMEN.....	147

Vorbemerkung

Die Autoren dieses Berichtes möchten hiermit Ihren besonderen Dank dem Expertenkreis ausdrücken, der durch intensive und konstruktive Mitarbeit am Gelingen des Projektes wesentlich beteiligt war. Die Mitglieder sind im Anhang aufgeführt.

Weiterhin danken die Autoren Frau **Doris Brödner**, Frau **Elevtheria Juritsch** und Frau **Sabine Kalus**, ohne deren unermüdliche Hilfe und gewissenhafte Bearbeitung die Untersuchungen der Bauprodukte nicht möglich gewesen wären.

Dank an **Arne Dahms** für seinen kreativen und geduldigen Einsatz bei der Entwicklung und Betreuung des mobilen Vergleichsmaßstabs und des AirProbe 2.

Ein besonderer Dank gilt auch der fachlichen Betreuung und intensiven Unterstützung durch die Mitarbeiter des Umweltbundesamtes.

Teilergebnisse des Vorhabens wurden schon vorab vorgestellt:

Horn W., Jann O. Methodik zur Erfassung von Gerüchen und Emissionen aus Bauprodukten und Holzwerkstoffen. 1. Fachtagung Holztechnologie 8. - 9. November 2006 Darmstadt

Horn W. Using the AgBB evaluation scheme for VOC and odor emissions of different construction products. CERTECH Conference: Emissions and odours from materials, Oktober 11.-12., 2006

Horn W., Jann O., Kalus S., Brödner D. and Juritsch E. Classification of OSB Emissions Assessed with a German Evaluation Scheme. Proceedings of healthy buildings (HB 2006), Lisboa, 4-8 June, 2006

Horn W., Kasche J., Jann O., Müller D. Emissions- und Geruchsuntersuchungen an Bauprodukten - Ergebnisse eines UFO-Planprojektes. 8. Workshop "Geruch und Emissionen bei Kunststoffen" 27.- 28. März 2006 in Kassel, Kutech.

Horn W., Müller B., Jann O., Däumling C., Kalus S., Brödner D. 2005. "Emission and odour measurement of construction products evaluated using a German construction product evaluation scheme." Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate - Indoor Air '05, Beijing, China. S. 2129-2133.

Müller B., Müller D., Horn W., 2005. "The use of Gas Sampling Bags for Evaluating the Odours of building materials." Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate - Indoor Air '05, Beijing, China. S 2030-2034

Jann O. und Horn W. 2005. Auswertung von Emissionsmessungen aus Holz und Holzwerkstoffen nach dem AgBB-Schema. Fachanhörung des AgBB-Schema / Holzwirtschaft, Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt)

Kasche J, Dahms A, Müller B, Müller D, Horn W und Jann O. 2005 Olfaktorische Bewertung von Baumaterialien. 7th Workshop "Odour and Emissions of Plastic Materials", April 4-5, 2005, Kassel

Abkürzungsverzeichnis

AirProbe: Probendarbietungs- einrichtung für Geruchs- proben	PI, II: Perceived Intensity (Empfun- dene Intensität)
BG: Bestimmungsgrenze	pi: Einheit der Perceived Intensity
Direkt TDS: Direkte Thermodesorption	PF: Phenol-Formaldehyd
DNPH: Dinitrophenylhydrazin	PU- Schaum: Polyurethanschaum
GC: Gaschromatograph	q: flächenspezifische Luftdurchflussrate [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$]
K-Stoffe: Kanzerogene Stoffe	SIM: Selected Ion Monitoring (Auf- zeichnungsverfahren beim MS)
KMR: Kanzerogen, Mutagen, Reproduktionstoxisch	SVOC: schwerflüchtige organische Verbindungen
L: Beladungsfaktor [m^2m^{-3}]	VOC: flüchtige organische Ver- bindungen
LDA: linear discriminant analysis (lineare Diskriminanzanalyse)	VVOC: sehr flüchtige organische Verbindungen
MS: Massenspektrometer	TVOC: Summe aller VOC im Retentionsbereich C_6 bis C_{16}
n: Luftwechselrate [h^{-1}]	Σ SVOC: Summe aller SVOC im Retentionsbereich C_{16} bis C_{22}
n.a.: nicht ausgewertet, nicht aus- wertbar	TENAX: Polymer des 2,6-Diphenyl-p- phenylenoxids
n.b.: nicht bestimmt, nicht be- stimmbar	TDS: Thermodesorptionssystem
n.g.: nicht gemessen	
NIK: Niedrigste Interessierende Konzentration	
OSB: oriented strand board	
PCA: principal component analysis (Hauptkomponentenanalyse)	

1 AUFGABENSTELLUNG

Ziel des Vorhabens war, die national und international angewendeten Prüfmethoden zu testen und zu erweitern, um Bauprodukte nach dem Bewertungsschema des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB-Schema) bewerten zu können. Damit wird eine Forderung des „Aktionsprogramms Umwelt und Gesundheit“ (APUG) zur Verminderung von potentiell gesundheitsschädlichen Emissionen aus Bauprodukten durch eine effektive gesundheitliche Prüfung und Bewertung von Bauprodukten umgesetzt.

Das AgBB-Schema zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten ist ein wichtiger Baustein bei der Bewertung von Umwelt- und Gesundheitseigenschaften während der Gebrauchsphase von Bauprodukten. Die gesundheitliche Bewertung nach dem AgBB-Schema erfordert produktspezifische Messverfahren mit denen Kenntnisse über das tatsächliche Emissionsverhalten der Produkte gewonnen werden können. Bei vielen Bauprodukten fehlten die Kenntnisse über das Emissionsverhalten bislang vollständig oder es gab zu wenige Messungen, um die Bandbreite der Emissionen ausreichend zu beschreiben, und eine umfassende Bewertung nach dem AgBB-Schema vornehmen zu können.

Produktspezifische Messverfahren zur Bestimmung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC, SVOC und teilweise VVOC) gibt es mittlerweile für eine Reihe von Produkten. Diese wurden durch Beteiligung verschiedener Forschungseinrichtungen und Messinstitute validiert und beispielsweise in die Vergabekriterien des Umweltzeichens Blauer Engel übernommen. Hier sind zu nennen Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen (Möbel, Parkett, Laminatböden, Innentüren und Linoleum, RAL-UZ 38), Emissionsarme Bodenbelagsklebstoffe und andere Verlegewerkstoffe (RAL-UZ 113), Emissionsarme Polstermöbel (RAL-UZ 117), Emissionsarme Matratzen (RAL-UZ 119), Elastische Fußbodenbeläge (RAL-UZ 120) und Emissionsarme Dichtstoffe für den Innenraum (RAL-UZ 123). Weitere Umweltzeichen mit einer Emissionsbegrenzung sind RAL-UZ 62 für Kopierer, RAL-UZ 85 für Drucker und RAL-UZ 122 für Multifunktionsgeräte. Mit den dem AgBB-Schema zugrunde liegenden Messverfahren (Emissionsprüfkammer in Verbindung mit der Tenax-Probenahme und Gaschromatographie/Massenspektrometrie) können auch niedrige VOC-Konzentrationen in der Kammerluft gut nachgewiesen werden. Bei sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) und Hochsiedern (SVOC)

stößt das Verfahren jedoch an Grenzen. Durch Anpassung der Probenahme soll zunächst versucht werden, die bisher nicht oder nicht ausreichend messbaren Verbindungen analytisch besser nachzuweisen.

Eine Bewertung von Geruchsemissionen ist unter dem Begriff Sensorik im AgBB-Bewertungsschema zwar vorgesehen, aber es wird mit dem Hinweis auf die bisher bestehenden messtechnischen Unsicherheiten bisher nicht für die Bewertung gefordert. Die zur Erfassung von Geruchsemissionen anwendbaren Verfahren führen entweder zu kaum reproduzierbaren Ergebnissen („Einweckglasmethode“) oder wurden für den Routinebetrieb in Verbindung mit den VOC-Bestimmungen in Emissionsprüfkammern bisher nicht entwickelt. Hier bestand dringender Handlungsbedarf, durch sinnvolle Kombination der bestehenden Einzelansätze ein geeignetes Prüfverfahren zur Bewertung von Geruchsemissionen aus Bauprodukten zu entwickeln.

Zu Beginn des Vorhabens wurden Bauprodukte aus folgenden Produktgruppen gewählt: Fugendichtmassen, mineralische Baustoffe mit organischen Zusätzen (z.B. Estriche, Putze) und Wandbeläge auf Glasfaserbasis. Weiterhin wurden verschiedene Holzwerkstoffe, wie OSB (engl.: oriented strand boards – Platten aus ausgerichteten großen Spänen), verleimte Holzplatten und Korkparkett sowie unterschiedliche Farben und Lacke, untersucht.

Aus den ausgewählten Produktgruppen waren handelsübliche Muster zu beschaffen und in einem Screening (auf Basis des Head-Space-Verfahrens und/oder Kurzzeit-Kammer-/Zellen-Messungen) zu untersuchen.

Auf Basis oder alternativ zu den Screeninguntersuchungen sollten bis zu 60 Materialien ausgewählt werden und mittels Kammermessungen über mindestens 28 Tage umfassend auf ihr Emissionsverhalten untersucht werden. Die Bewertung der Bauprodukte war dabei nach dem AgBB-Schema vorzunehmen.

Ein weiteres wesentliches Ziel war, mit den Ergebnissen aus dem laufenden Vorhaben Grundlagen zur Fortentwicklung des AgBB-Schemas und dessen bauaufsichtlicher Umsetzung, wie auch bei der Entwicklung von Umweltzeichen-Vergabegrundlagen für neue Produkte, zu schaffen.

2 EINLEITUNG

2.1 BAUPRODUKTE UND EMISSIONEN

Um im gemeinsamen Markt der Europäischen Union Handelshemmnisse für Bauprodukte zu beseitigen und damit den freien Warenverkehr zu ermöglichen, hat der Rat der EU am 21. Dezember 1988 eine Richtlinie zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten zu Bauprodukten (89/106/EWG [1]) erlassen. Diese Bauproduktenrichtlinie soll der Harmonisierung des EG-Binnenmarktes dienen. Neben dem freien Warenverkehr legt der Vertrag auch fest, dass der freie Handel unter Berücksichtigung und Abwägung des Gesundheits- und Umweltschutzes erfolgen muss. Dabei ist ein hohes Schutzniveau anzustreben, dass auf den Grundsätzen der Vorsorge und Vorbeugung beruht. Durch die Harmonisierung der unterschiedlichen technischen Regelungen in den Mitgliedstaaten soll dies erreicht werden.

Nach der Definition des Begriffs Bauprodukt in der Bauproduktenrichtlinie [1] ist ein Bauprodukt ein Handelsprodukt, das mit dem Zweck hergestellt wird, dauerhaft im Bauwerk zu verbleiben. Für die Emissionsuntersuchungen sind vornehmlich Produkte von Interesse, die in direktem Kontakt mit der Innenraumluft stehen. Je größer die Fläche des Produktes, desto größer ist die Relevanz potentieller Emittenten des Materials.

In der Encyclopedia of Chemical Technology von Kirk-Othmer [2] werden Bauprodukte eingeteilt in klassische Materialien - wie z. B. Holz, Bitumen, Gipsprodukte, Zement, Ziegel und Glas - und in Kunststoffe. Aus beiden Gruppen sind Emissionen organischer Komponenten möglich, den größeren Einfluss auf die Raumluft sollten aber Kunststoffe oder deren Kombination mit klassischen Materialien haben.

Zahlreiche Studien sind in der Vergangenheit angefertigt worden, die sich konkret mit den Emissionen aus Bauprodukten beschäftigen [u. a. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. 1991 legten Schriever und Marutzky [3] eine Literaturstudie vor, die den Kenntnisstand zu Beginn der 90er Jahre darstellt.

Eine sehr umfangreiche Untersuchung wurde 1997 von der EMPA vorgelegt [8]. Die Emissionen aus zahlreichen Bauprodukten und Produktklassen werden darin mit Hilfe von Emissionskammermessungen, die von über 20 Stunden bis zu 90 Tage dauerten, bestimmt. Im Rahmen dieser Studie wurden Produkte aus folgenden Bereichen untersucht: Klebstoffe, Beton, Mauersteine und andere Massivbaustoffe,

Mörtel, mineralisch gebundene Putze und Kunststoffputze, Glas und oberflächenbehandelte Metallbaustoffe, Holzwerkstoffe, Fugendichtstoffe und Kitte, Wärmedämmstoffe, Bodenbeläge, z.B. PVC-Beläge, Linoleum und textile Bodenbeläge, Anstrichstoffe, Dispersionsfarben und weitere Produkte auf Wasserbasis, Parkett-Versiegelungen, Produkte mit höherem Lösungsmittelgehalt und Tapeten. Die Autoren dieser Studie kommen zu folgendem Schluss: „Es kann festgestellt werden, dass die heute eingesetzten Baumaterialien eine derart breite Palette von flüchtigen organischen Stoffen emittieren können, dass ohne Messungen über Art und Menge der zu erwartenden Emissionen wenig ausgesagt werden kann. Nur bei wenigen Baustofftypen (z. B. Holz, Linoleum, Polystyrol, SBR-Kautschuk) werden immer wieder dieselben "typischen" Komponenten angetroffen, deren emittierte Mengen aber je nach Produkt wiederum stark variieren können. Diese Aussage gilt nach wie vor, weshalb für die gesundheitliche Bewertung von Produkten und speziell Bauprodukten eine Emissionsmessung durchgeführt werden sollte. Die aktuellen Bestrebungen auf diesem Sektor sind im folgenden Kapitel 2.2 AgBB-Schema genauer dargestellt.

In dem hier vorgestellten Vorhaben wurden im Wesentlichen die Emissionen aus folgenden Bauprodukten und zwar nach den Kriterien des AgBB-Schemas untersucht:

- Fugendichtstoffe auf Acrylat- und Silikonbasis,
- pastöse kunstharzgebundene Fertigputze,
- Lacke und Dispersionsfarben,
- Holzwerkstoffe.

Farben und Lacke sind in der Entscheidung 96/13/EG [10] als Produkte definiert, die in dünnen Schichten auf eine Fläche aus Holz, Stein, Metall oder anderen Stoffen zum Schutz und/oder zur Verschönerung der Fläche aufgetragen werden. Nach dem Auftragen trocknet die Farbe bzw. der Lack zu einer festen Haft- und Schutzschicht.

OSB sind Mehrschichtplatten, die aus langen, schlanken Spänen (Strands), in zumeist drei Schichten mit unterschiedlicher Spanorientierung hergestellt werden [11, 12]. Die einzelnen Strands werden mit einem Bindemittel, meist Phenol /Formaldehyd- (PF)- oder Isocyanat-Harze, beschichtet und anschließend bei ca. 210 °C (PF-Harze) oder 190 °C (Isocyanat-Harze) verpresst.

Fugendichtstoffe sind Produkte, die in Fugen eingebracht werden und diese abdichten, indem das Material an den Fugenflanken haftet. Die bedeutendsten

Fugendichtstoffe sind Silikone, da sie sich durch eine hohe Elastizität auszeichnen. Die meisten Silikone sind unter Verlust von organischen Resten durch Polykondensation aushärtende Systeme, die der in Tabelle 2-1 dargestellten Rahmenrezeptur entsprechen [2]. Die Silikone werden eingeteilt nach den abspaltenden Resten, so dass folgende Gruppen zu unterscheiden sind: Acetatsysteme, Amin/Aminoxsysteme, Oximsysteme, Benzamidsysteme und Alkoxysysteme. Am bekanntesten sind Acetatsysteme, die bei der Vernetzung Essigsäure abspalten und in den ersten Tagen nach der Anwendung intensiv danach riechen.

Tabelle 2-1: Typische Formulierungen für einkomponentige Silikondichtstoffe

Bestandteil	Massenanteile in Prozent	
	Hochfestes Silikon	Hochelastisches Silikon
Silikonpolymer	70 - 85	40 - 60
Silikon Weichmacher	0 - 5	0 - 20
pyrogene Kieselsäure (fumed silica)	6 - 12	
Calciumcarbonat		40 - 60
Vernetzer	3 - 8	3 - 8
Adhäsionsverbesserer	0 - 1	0 - 1
Katalysator (optional)	< 1,5	< 1,5

Eine weitere Klasse von Dichtstoffen sind die Acryldichtmassen, wobei es sich um Dispersionsdichtstoffe handelt, die beim Aushärten keine chemische Reaktion zeigen, sondern lediglich durch den Verlust von Wasser ihre endgültige Festigkeit erlangen.

Der Sammelbegriff **Kunstharzputz** (Beispielrezeptur in Tabelle 2-2 [13]) wird für Beschichtungen mit putzartigem Aussehen verwendet, die je nach Bindemittelgehalt in Außen- und Innenputze unterschieden werden. Diese Putze werden häufig verarbeitungsfertig, in pastöser Form geliefert und stellen eine wässrige Dispersion dar, die rein physikalisch durch Verdunsten des Wasseranteils abbindet [14].

Tabelle 2-2: Richtrezeptur für einen organisch gebundenen Putz, verarbeitbar mit der Rolle

Bestandteil	Massenanteil in Prozent
Kunststoffdispersion (Acrylat-Copolymer)	20,0
Kalksteinbrechsand (0,1 bis 1 mm)	60,0
Talkum	7,0
Wasser	7,0
Pigment(e)	3,0
Hydroxyethylcellulose (30.000 mPas 2%ig)	0,50
Netzmittel	0,20
Summe	97,7

Emissionen aus Bauprodukten werden üblicherweise in speziellen Prüfkammern ermittelt. Die ersten Normen, die diese Methoden für VOC beschreiben, sind im nordeuropäischen Raum von Nordtest veröffentlicht worden. Ausgehend von einem Standardraum wurden dort zunächst Kammerdimensionen für Bauteilprüfungen festgelegt. Später wurden weitere Emissionsprüfkammern entwickelt und beschrieben („Field and Laboratory Emission Cell“ (FLEC), „Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality“ (CLIMPAQ)) [15, 16, 17]. Auch von der American Society for Testing and Materials (ASTM) sind Normen für Emissionsmessungen in Kammern erarbeitet und veröffentlicht worden [18, 19], die für den Staat Kalifornien durch einen Standard of Practice noch speziell ergänzt wurden [20]. 1999 wurden in Europa Kammern und deren Betriebsparameter durch die EN 13419 Blatt 1 bis 3 normativ geregelt. Diese Kammermessverfahren wurden 2006 in ISO-Normen DIN ISO 16000-9, 16000-10 und 16000-11 überführt [21, 22, 23].

Bei den genannten Kammermessverfahren ist die Verwendung von inerten Kammermaterialien, wie Glas oder Stahl, und der Betrieb bei standardisiertem Klima, 23 °C und 50 % rel. Feuchte (in der ISO-Norm mit Toleranzen von ± 2 °C and ± 5 % RH) vorgeschrieben. Die Luftwechselrate liegt meist zwischen 0,5 und 1,25 h⁻¹, und die Beladung wird dem zu untersuchenden Produkt angepasst. Dies ist nur ein kurzer Auszug aus den Anforderungen an die Kammern. Genauer kann den jeweiligen Normen entnommen werden.

2.2 AGBB-SCHEMA

Menschen brauchen eine Umwelt, in der sie gesund leben können. Einen Großteil seiner Zeit verbringt der Mitteleuropäer innerhalb von Gebäuden, die Qualität der Luft in Innenräumen ist daher wichtig für die menschliche Gesundheit und das Wohlbefinden. Damit die Raumluft von vornherein wenig belastet wird, sollten Materialien und Gegenstände, die dort genutzt werden, emissionsarm sein, also möglichst wenige Schadstoffe ausdünsten [24]. Bauprodukte spielen dort eine wesentliche Rolle, weil ihre Auswahl häufig nicht im Ermessen der Raumnutzer liegt und weil viele von ihnen großflächig in den Raum eingebracht werden. Unbestritten ist, dass die Gesundheit von Gebäudenutzern geschützt werden muss, unklar war aber noch, wie dieser Schutz im Einzelnen erreicht werden kann [25]. Die European Collaborative Action (ECA) "Indoor Air Quality and its Impact on Man" hat sich speziell mit den Fragen der Bewertung von VOC-Emissionen aus Bauprodukten beschäftigt. Das in Europa verfügbare Fachwissen zu den verschiedensten innenraumrelevanten Themen wird von den Experten der ECA (Europäische Union sowie Schweiz und Norwegen) aufgearbeitet und in Berichten zusammengefasst. Diese enthalten so konkrete Angaben, dass sie als "pränormativ" bezeichnet werden können. Als einen wesentlichen Meilenstein in der Bewertung von Emissionen aus Bauprodukten veröffentlichte die ECA den Bericht Nr. 18 "Evaluation of VOC Emissions from Building Products", in dem als Beispiel ein Bewertungsschema für Emissionen aus Fußbodenbelägen angegeben ist [26].

Eine Weiterentwicklung der Ansätze aus dem ECA-Bericht Nr. 18, zunächst auf nationalem Gebiet, mit dem Ziel einer Anwendung auch im Europäischen Rahmen, stellt das vom Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) seit 2003 stetig weiterentwickelte AgBB-Schema dar. Der AgBB wurde 1997 von der Länderarbeitsgruppe Umweltbezogener Gesundheitsschutz (LAUG) der Arbeitsgemeinschaft der Obersten Landesgesundheitsbehörden (AOLG) ins Leben gerufen. Das AgBB-Schema formuliert ein Prüf- und Bewertungskonzept zu Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten [25, 27]. Mit diesem werden adäquate Anforderungen an die Gesundheitsverträglichkeit von Bauprodukten gestellt, die zukünftig eine verlässliche Produktauswahl ermöglichen sollen. Diese Beurteilungsgrundlagen sind im Vorfeld umfassend mit zuständigen Herstellerkreisen, Fachinstitutionen sowie Behörden diskutiert worden. Vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) wurde das Schema bereits für Bodenbeläge in die Zulassungsgrundsätze eingearbeitet und auch für andere Produkte soll es in die Zulassungsverfahren integriert werden. [28, 29]

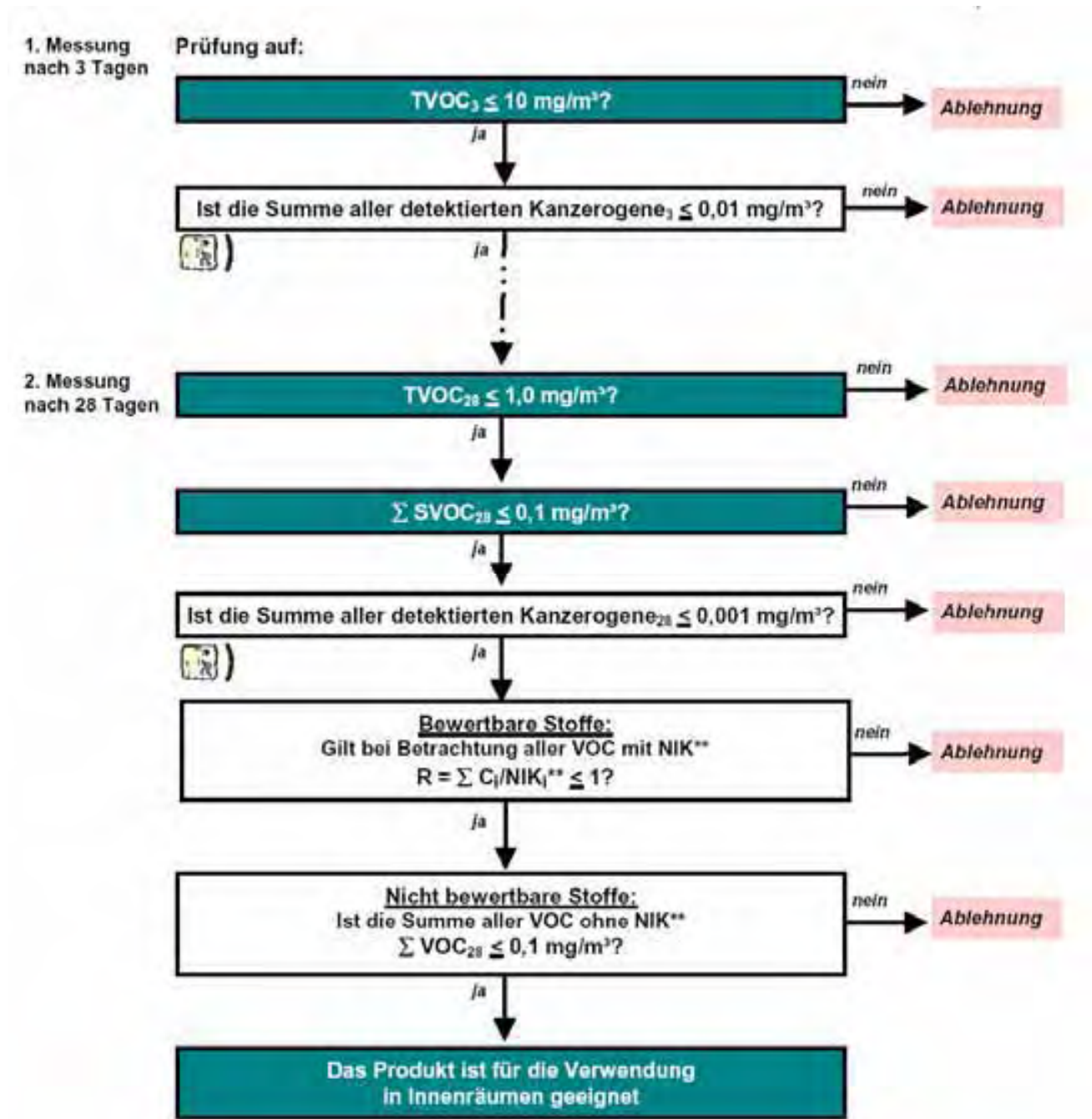


Abbildung 2-1 AgBB-Ablaufschema

Die Bewertung nach dem AgBB-Schema erfolgt durch Emissionskammermessungen an den Bauprodukten. Die entsprechenden Normen [21 - 23] bilden die Grundlage für die Messungen. Gleichzeitig mit der Beladung der Kammer beginnt der Messzyklus. Eine Probenahme nach drei und eine nach 28 Messtagen werden für die Bewertung herangezogen. In Abbildung 2-1 ist das Ablaufschema dieser Bewertung dargestellt [25].

Die Tabelle 2-3 gibt Aufschluss darüber, in welchen Gruppen die flüchtigen organischen Komponenten jeweils zu berücksichtigen sind. Basis für die Retentionsbereiche der VOC ist die Elution auf einer unpolaren GC-Säule analog zur DIN ISO 16000-6 [30]. Neben dieser Norm sieht das AgBB-Schema für den Nachweis von Aldehyden, insbesondere für die NIK-Stoffe Butenal, Pentenal, Pentanal und Glutaraldehyd, auch die DIN ISO 16000-3 (DNPH*-Methode mit HPLC-Analyse) vor [31]. Mit dieser Methode lassen sich Aldehyde und Ketone selektiv und für kleinere Komponenten bis C₅ auch meist empfindlicher nachweisen. Die erste Prüfung findet nach drei Tagen statt. Zu diesem Zeitpunkt wird überprüft, ob der TVOC₃-Wert kleiner gleich 10 mg m⁻³ ist und die kanzerogenen Verbindungen weniger als 0,01 mg m⁻³ betragen. Werden diese beiden Anforderungen eingehalten, wird das Produkt weiter geprüft.

Bei der zweiten Prüfung nach 28 Tagen werden weit mehr Parameter bewertet: TVOC₂₈ ≤ 1,0 mg m⁻³, Σ SVOC₂₈ ≤ 0,1 mg m⁻³ und weitere VOC, die mit Hilfe der NIK*-Liste des AgBB-Schemas hygienisch bewertet werden. Mit den NIK-Werten wird der R-Wert ermittelt (R ≤ 1), indem die Quotienten aus Konzentration und NIK-Wert der jeweiligen Substanzen aufsummiert werden. Weiterhin werden die VOC, für die kein NIK-Wert vorliegt, deutlich schärfer bewertet, mit einem Summenwert von VOC_{ohne NIK} ≤ 0,1 mg m⁻³. Auch die kanzerogenen VOC müssen in der Summe Werte von ≤ 0,001 mg m⁻³ erfüllen.

Tabelle 2-3: Definitionen der VOC im AgBB-Schema in Anlehnung an die DIN ISO 16000-6

VOC	alle Einzelstoffe im Retentionsbereich C ₆ – C ₁₆
TVOC	Summe aller Einzelstoffe ≥ 5 µg m ⁻³ im Retentionsbereich C ₆ – C ₁₆
SVOC	alle Einzelstoffe im Retentionsbereich > C ₁₆ – C ₂₂
Σ SVOC	Summe aller Einzelstoffe ≥ 5 µg m ⁻³ im Retentionsbereich > C ₁₆ – C ₂₂

* DNPH = Dinitrophenylhydrazin

♦ NIK = niedrigste interessierende Konzentration, vergleichbar mit dem LCI-Wert (LCI = lowest concentration of interest) nach ECA-Bericht Nr. 18 [26]

2.3 MESSUNG VON GERUCH

Da VOC-Emissionen häufig mit Geruchsempfindungen einhergehen, die auch zu Gesundheitsbelastungen führen können, ist die sensorische Prüfung als ein wichtiger Aspekt vorsorglich in das AgBB-Schema aufgenommen worden. Zwar existieren viele unterschiedliche Geruchsmessverfahren - siehe Fischer et al., 1998 [32] und ECA, 1999 [33] - aber bisher gab es noch kein allgemein anerkanntes Verfahren zur Geruchsbewertung von Bauprodukten.

Trotz der immer besseren Analysemöglichkeiten und der Entwicklung „künstlicher Nasen“ gelingt es bis heute nicht, die menschliche Nase bei der Bestimmung der empfundenen Luftqualität zu ersetzen. Gerüche entstehen aus einer Vielzahl chemischer Substanzen und längst sind nicht alle Stoffe erfasst, die beim Menschen eine Geruchsempfindung auslösen. Viele Tausend unterschiedliche Substanzen können in der Raumluft nachgewiesen werden, aber selbst mit einer quantitativen Bestimmung jedes Einzelstoffes könnte man keine Aussage über die Geruchswirkung einer Kombination treffen.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sind zunächst die bekannten Verfahren zur Geruchsmessung betrachtet und auf ihre Eignung für die sensorische Bewertung von Bauprodukten analysiert worden. Da mit dem AgBB-Schema eine anerkannte Vorgehensweise zur Bewertung von Emissionen aus Baustoffen existiert, war ein Verfahren wünschenswert, das bei der Probenaufbereitung und –darbietung auf die im AgBB-Schema beschriebenen Laborausstattungen und Verfahrensweisen aufbauen kann.

2.3.1 AUSWAHL EINES GEEIGNETEN VERFAHRENS

Je nach Einsatzgebiet und Anwendung haben sich national und international sehr unterschiedliche Verfahren für sensorische Bewertungen etabliert. Tabelle 2-4 gibt einen Überblick über einen Teil der entwickelten Verfahren und ihren Einsatz.

Das sehr gut standardisierte Verfahren nach DIN EN 13725 setzt mit trainierten Probanden neben Skalen für die Geruchsintensität (nicht wahrnehmbar ... deutlich ... sehr stark) und Hedonik (äußerst unangenehm ... weder noch ... äußerst angenehm) die Geruchsstoffkonzentration als charakteristische Größe für die Bestimmung einer Probe ein. Über die Verdünnung mit geruchsneutraler Luft wird die Geruchsschwelle einer Probe ermittelt, welche ein Maß für die Geruchsstoffkonzentration darstellt. Ursprünglich für die Bestimmung von Emissionen aus Anlagen in die Außenluft mit entsprechend hohen Geruchsstoffkonzentrationen

entwickelt, die sich in der Atmosphäre schnell verdünnen, eignet sich dieses Verfahren nur sehr eingeschränkt für die relativ geringen Geruchsemissionen aus Bauprodukten, denen die Menschen praktisch unverdünnt ausgesetzt sind.

Tabelle 2-4: Übersicht über etablierte Verfahren

Verfahren	Einsatzgebiet	Probandenzahl	Abfrage
DIN EN 13725 [34]	Außenbereich, Emissionsbewertung	4-8, trainiert	Geruchsintensität, hedonische Wirkung, Geruchsstoffkonzentration
VDA 270 [35]	Innenbereich, Werkstoffe in der Automobilindustrie	3-6, untrainiert	Geruchsintensität
„Percentage Dissatisfied“ [36]	Innenbereich, Raumluft	>30, untrainiert	empfundene Luftqualität (akzeptabel/nicht akzeptabel)
Dezipol [37]	Innenbereich, Raumluft	8-10, trainiert	empfundene Luftqualität (Dezipol)

Bei dem für die Automobilindustrie entwickelten Verfahren nach VDA 270 wird mit untrainierten Probanden lediglich die Geruchsintensität mit der Skala aus der DIN EN 13725 abgefragt. Eingesetzt für eine schnelle Einteilung von Materialien, weist dieses Verfahren eine große Standardabweichung der Antworten auf. In einem 2004 durchgeführten Ringversuch mit 41 Teilnehmern aus dem Bereich der Automobilindustrie wurden große Abweichungen in der Klassifizierung der insgesamt 20 Proben festgestellt [38].

Bei dem Verfahren „Percentage Dissatisfied“, entwickelt für die Bewertung der Luftqualität in Innenräumen, wird eine einfache akzeptabel/nicht akzeptabel-Abfrage ausgewertet. Als Maßstab für die Verunreinigung dient die Verunreinigungslast durch eine Person. Eine beliebige Verunreinigungsquelle wird mit einer Person gleichgesetzt, wenn die durch sie verursachte Verunreinigung der Luft als gleich stark empfunden wird. Dadurch soll eine einheitliche Beurteilung verschiedener Verunreinigungsquellen erzielt werden. Die Verunreinigung durch eine Person wird mit 1 olf definiert. Als Maß für die Konzentration der Verunreinigung in der Raumluft wird die empfundene Luftqualität verwendet. Ihre Einheit lautet pol. Sie ist definiert als die empfundene Luftqualität in einem Raum mit einer Verunreinigungslast von 1 olf und einer Lüftung mit einem Volumenstrom von 1 l/s. Gebräuchlicher ist die

Einheit dezipol, bei der die Last von 1 olf durch einen Luftvolumenstrom von 10 l/s verdünnt wird. Die empfundene Luftqualität ist nach dieser Definition linear von der Verunreinigungslast abhängig.

Innerhalb der Methode gibt es unterschiedliche Fragestellungen, um die empfundene Luftqualität zu ermitteln. Untrainierte[#] Probanden können zum Beispiel gefragt werden, ob sie mit der Luftqualität zufrieden sind oder nicht. Diese Methode beruht auf der einfachen Ja-Nein-Abfrage. Als unzufrieden gelten alle Personen, die bei Betreten des Raumes mit der Luftqualität nicht zufrieden sind. Aus dem Verhältnis der Anzahl unzufriedener Personen zu allen befragten Personen wird der Prozentsatz Unzufriedener in einem Kollektiv ermittelt. Dieser stellt ein Maß für die Qualität der Raumluft dar. Als Kurzbezeichnung für diesen Prozentsatz wurde international PD eingeführt. Diese Abkürzung steht für Percentage Dissatisfied.

$$PD = \frac{\text{Anzahl der unzufriedenen Personen}}{\text{Anzahl aller befragten Personen}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 1})$$

Neben der 2-Punkt-Skala wurden Fragestellungen entwickelt, die differenziertere Aussagen über die Luftqualität zulassen sollen. International durchgesetzt hat sich eine Skala, welche die Bereiche der Zufriedenheit und der Unzufriedenheit in jeweils 10 Stufen unterteilt. Diese Methode ermittelt die so genannte Akzeptanz der Luftqualität.

Die beiden vorgestellten Methoden zur Bestimmung der empfundenen Luftqualität verwenden untrainierte Probanden. Damit die Ergebnisse das Empfinden der Normalbevölkerung widerspiegeln, muss ein ausreichend großes Kollektiv verwendet werden. Da die Probanden für den Zeitaufwand während ihrer Mitarbeit an den Untersuchungen eine finanzielle Entschädigung erhalten, bedeuten diese großen Gruppen neben dem organisatorischen einen erheblichen finanziellen Aufwand. Außerdem kann das Ergebnis der Luftqualitätsbewertung in Räumen durch eine zu große Anzahl von Probanden beeinflusst werden, da die Probanden selbst eine Verunreinigungsquelle für die Raumluft darstellen.

Mit der Weiterentwicklung des Verfahrens durch Bluyssen [37] wurde ein Vergleichmaßstab auf Basis unterschiedlicher Acetonkonzentrationen eingeführt, wodurch eine deutliche Reduzierung auf 8-10 trainierte Probanden erreicht werden sollte. Die Bestimmung eines Dezipolwerts als Maß für die empfundene Luftqualität sollte einen Rückschluss auf die Akzeptanz und damit die Anzahl Unzufriedener

[#] Diese Probanden werden nicht für die Bestimmung der empfundenen Luftqualität geschult und sie verwenden keinen Vergleichsmaßstab.

zulassen. Dieser Zusammenhang kann aber bei dem Vergleich der Ergebnisse mit einer Akzeptanzbefragung nicht nachgewiesen werden.

Bisherige Umrechnungsfunktionen für das Überführen der Bewertungen von untrainierten und trainierten Probandengruppen setzen voraus, dass die Bewertungen unabhängig von äußeren Einflüssen sind. Untrainierte Probandengruppen zeigen jedoch eine andere Reaktion auf Änderungen des thermischen Zustands der Luft als trainierte Probandengruppen. Nach Untersuchungen von Fang [39] und Böttcher [40, 41] nimmt bei einer untrainierten Probandengruppe die Akzeptanz von Luft bei konstanter Verunreinigungslast mit steigender spezifischer Enthalpie ab. Ob die Änderung der spezifischen Enthalpie durch eine Variation der Temperatur oder der Feuchte eingestellt wurde, hatte keinen Einfluss auf dieses Versuchsergebnis. Bei einer trainierten Probandengruppe hingegen zeigt sich kein einheitliches Verhalten bei der Bewertung von Luftproben mit unterschiedlicher spezifischer Enthalpie. Diese Feststellung erklärt die bisherigen Schwierigkeiten bei der Umrechnung der mit untrainierten und trainierten Probandengruppen gewonnenen Messergebnisse.

2.3.2 EINFÜHRUNG DER ZWEISTUFIGEN METHODE ZUR BESTIMMUNG DER EMPFUNDENEN LUFTQUALITÄT

Basierend auf den genannten Ergebnissen ist ein zweistufiges Modell für die Bestimmung der empfundenen Luftqualität entwickelt worden. Das Modell berücksichtigt die Unterschiede von untrainierten und trainierten Probanden (Abbildung 2-2).

Ein beliebiges Material gibt verschiedene chemische Substanzen an die Umgebungsluft ab. In der ersten Bewertungsstufe detektiert die Nase als Sensor die vom Material emittierten geruchsaktiven Substanzen. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Nase auf verschiedene geruchsaktive Substanzen ergibt beim Probanden die empfundene Intensität II der in der Luft enthaltenen Geruchsstoffe. Die relative Feuchtigkeit der Luft beeinflusst den Stoffübergang an der feuchten „Sensoroberfläche“ der Nase und wirkt somit auf den Intensitätseindruck eines Geruchs. Trainierte Probanden, die mit einem Vergleichsmaßstab arbeiten, versuchen die Intensität des Geruchs einer Probe unter Verwendung der Referenzproben des Maßstabs einzuordnen. Die Akzeptanz des Geruchseindrucks steht im Hintergrund und wird nicht mit dieser Bewertung abgefragt.

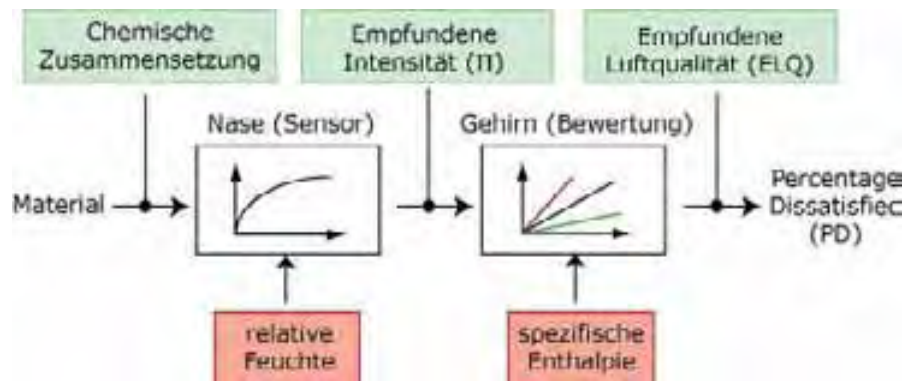


Abbildung 2-2: Zweistufige Bewertung der Luftqualität durch einen Probanden

In der zweiten Stufe des Riechvorgangs bewertet das Gehirn die von der Nase gesendeten Signale. Neben der Intensität entscheidet nun die Hedonik des Geruchs über sein Wirken auf den Probanden. Bei der untrainierten Probandengruppe wird nach der Akzeptanz der Luft als tägliches Arbeitsumfeld gefragt. Es steht kein Maßstab für eine Bestimmung einer Geruchsintensität zur Verfügung. Der untrainierte Proband wird nicht gezwungen, sich auf die Intensität des Geruchseindrucks zu konzentrieren. Somit wird mit der Fragestellung nach der Akzeptanz direkt der Prozentsatz Unzufriedener ermittelt, über den sich die empfundene Luftqualität definiert. Die Erhöhung der spezifischen Enthalpie wirkt sich negativ auf die empfundene Luftqualität aus. In der hedonischen Bewertung hat somit neben der relativen Feuchte auch die Temperatur einen Einfluss auf das Messergebnis, obwohl sich die Intensität des empfundenen Geruches nicht verändert.

2.3.3 EINFÜHRUNG DER EMPFUNDENEN INTENSITÄT

Die empfundene Intensität Π kann nur mit trainierten Probanden unter Einsatz eines Vergleichsmaßstabes bestimmt werden. Im Gegensatz zu der Akzeptanzmethode mit untrainierten Probanden wird durch den Vergleich mit verschiedenen vorgegebenen Intensitäten des Referenzstoffes Aceton die Intensität der in der Luft enthaltenen Geruchsstoffe bestimmt. Das Riechvermögen variiert von Mensch zu Mensch. Durch das Training und die Verwendung von Vergleichsquellen wird erreicht, dass der Einfluss der subjektiven Wahrnehmung auf das Versuchsergebnis reduziert wird, da alle Mitglieder der Versuchsgruppe die Qualität der Luft nach dem gleichen Maßstab bewerten.

Die Einheit von Π ist pi. Der Vergleichsmaßstab am HRI besteht aus Aceton-luftgemischen, die Abstufung ist linear in Bezug auf die Acetonkonzentration.

Momentan wird jedoch an einer intensitätslinearen Skala gearbeitet, die unabhängig vom Basisgeruchsstoff für den Aufbau eines Vergleichsmaßstabes verwendet werden kann. Eine spätere Umrechnung der Ergebnisse ist problemlos möglich.

Die Vergleichsskala für die Intensität am Hermann-Rietschel-Institut (HRI) ist durch folgende Punkte festgelegt:

- $0 \text{ pi} = 20 \text{ mg Aceton} / \text{m}^3_{\text{Luft}}$
Bei $20 \text{ mg Aceton} / \text{m}^3_{\text{Luft}}$ können 50% der Probanden einen Geruch wahrnehmen. Es handelt sich dabei um die Geruchsschwelle für Aceton. Diese Acetonkonzentration entspricht ungefähr 2 dezipol.
- Konzentrationen für 1 bis n pi folgen aus einer linearen Abstufung der Acetonkonzentrationen. Ziel der weiteren Entwicklung ist eine lineare Skala in Bezug auf die empfundene Intensität.

2.3.4 ENTWICKLUNG EINES NEUEN VERGLEICHSMAßSTABS

Trainierte Probanden können zur Beurteilung der empfundenen Intensität unbekannter Proben auf einen Vergleichsmaßstab aus Aceton/Luft-Gemischen zurückgreifen, die ihnen die Bestimmung der Intensität erleichtern. Für die sensorische Bewertung der Baustoffe ist am HRI ein neuer Vergleichsmaßstab entwickelt worden. Entwicklungsziel war eine konstant einstellbare, von den Umgebungsbedingungen unabhängige Acetonkonzentration in der Probenluft. Der konstruktive Aufbau des Vergleichsmaßstabs ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

Der Vergleichsmaßstab ist im Wesentlichen aus drei Teilen aufgebaut: Probenluftführung, Acetonquelle und Dosiereinrichtung. Die luftberührten Bauteile sind aus den weitgehend geruchsneutralen Materialien Edelstahl Glas oder PTFE (Polytetrafluorethylen) gefertigt.

Die Probenluftführung ist über einen Flansch an eine geeignete, geruchsneutrale Luftversorgung angeschlossen. Für einen einwandfreien Betrieb müssen konstant zwischen 0,9 und 1,0 l/s pro Meilenstein (bei sechs Meilensteinen zwischen 5,4 und 6,0 l/s) durch die Probenluftführung gefördert werden. Die Konstant-Acetonquelle besteht aus einer druckfesten Waschflasche und einer Kühleinrichtung. Die Waschflasche wird mit synthetischer Luft versorgt. Die Druckluft wird durch die mit Aceton gefüllte Waschflasche gefördert und angereichert. Die Kühlung verhindert eine Übersättigung der Druckluft und somit eine anschließende Kondensation im

Leitungssystem. Über einen Zellulosefilter wird der Acetonnebel aus der angereicherten Luft abgeschieden.

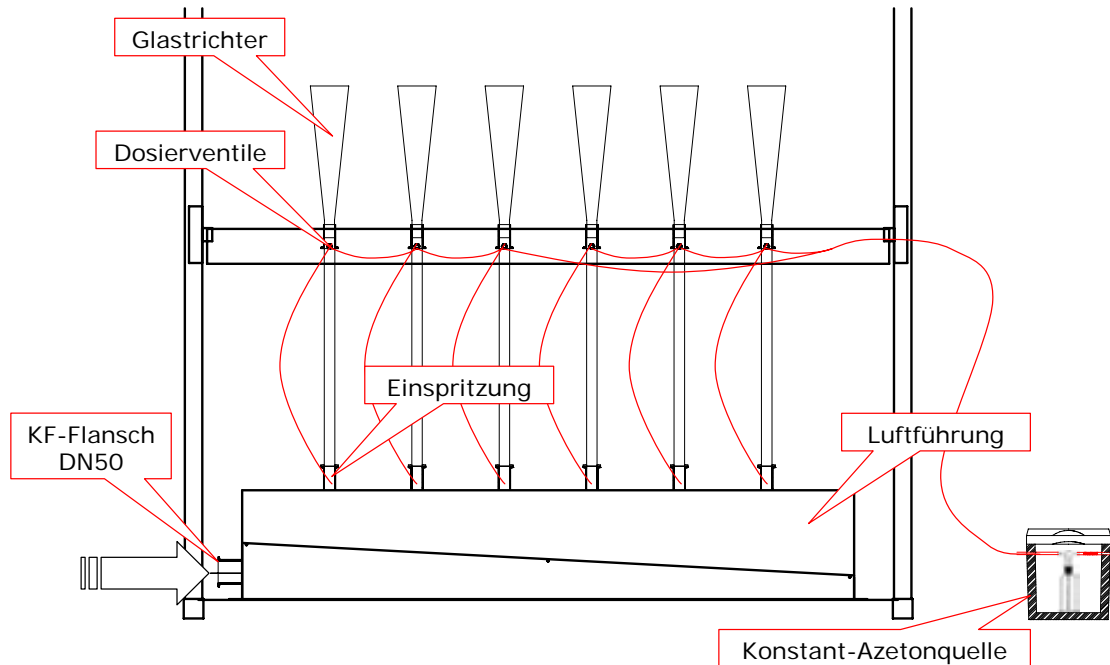


Abbildung 2-3: Aufbau des Vergleichsmaßstabs

Über eine Schlauchverteilung werden die insgesamt sechs Trichter mit dem konstanten Luft/Acetongemisch versorgt. Je ein Dosierventil regelt die der Probenluft zugeführte Menge des Aceton/Luft-Gemisches in einem Bereich von $0-1150 \text{ mg m}^{-3}$.

Die Konstruktion der Zuführung gewährleistet eine gleichmäßige Durchmischung des Acetons in der Probenluft. Ist die Versorgung des Meilensteins mit konstantem Luftvolumenstrom und konstanter Druckluft sichergestellt, wird die gewünschte Acetonmenge über die Dosierventile eingestellt. Die eingestellten Konzentrationen sind mit einem geeigneten Messgerät zu überprüfen.

Sechs unterschiedliche, fest eingestellte Acetonkonzentrationen im Bereich zwischen 20 mg m^{-3} (0 pi) und 300 mg m^{-3} (15 pi) erleichtern den Probanden die Orientierung bei der Bestimmung der empfundenen Intensität einer unbekannten Probe. Außerdem ermöglicht der Vergleichsmaßstab einheitliche Bewertungskriterien an unterschiedlichen Versuchstagen und erleichtert die Standardisierung des Verfahrens.

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 PROBENAUSWAHL

Alle Bauprodukte, die in diesem Vorhaben untersucht wurden, sind im Handel beschafft worden. Damit wurde sichergestellt, dass es sich um Produkte handelt, die auch Verbraucher beziehen würden. Genaue Herstellungsdaten lassen sich in der Regel für diese Materialien nicht ermitteln, so dass darüber auch im Folgenden keine Auskunft gegeben werden kann. Die wesentlichen Produkttypen waren Dichtmassen, Holzwerkstoffe, Kunstharzfertigputze und Farben und Lacke, wie in Tabelle 3-1 dargestellt. Von diesen wurde jeweils eine größere Anzahl beschafft, die in der zweiten Spalte angegeben ist. Die Proben wurden zunächst mit der Methode der direkten Thermodesorption untersucht (3.4.1 S. 25), um anhand dieser Ergebnisse die Materialien für die Kammerversuche auszuwählen. Die Zahl der Kammerversuche ist in der dritten Spalte angegeben; die Probennummern sind in der letzten Spalte gelistet. Im Kapitel 3.3 (S. 19) sind für die unterschiedlichen Proben die jeweiligen Auftrags- bzw. Einbringmengen beschrieben.

Tabelle 3-1: Übersicht über die untersuchten Proben

Bauprodukt	Anzahl	Kammer- versuche	Nummerierung im Vorhaben
Silikondichtmassen	21	6	3333, 3338, 3353, 3477, 3478, 3707
Acryldichtmassen	16	7+ [#]	3332, 3351, 3356, 3460, 3485, 3647, 3653 (Laborvergleich)
Kunstharzfertigputze	10	6	3342, 3345, 3357, 3487, 3614, 3623,
Holzwerkstoffe, Laminat, Kork etc.	14	13	3382, 3383, 3384, 3479, 3488, 3543, 3559, 3561, 3560, 3562, 3625, 3628, 3689
Farben und Lacke	17	11+ [#]	3385 (2x), 3388, 3392, 3463 (2x), 3558, 3584, 3586, 3587, 3589, 3590, 3626
Klebstoffe	7	4	3400, 3405, 3445, 3461
Weitere *	7	3	3444, 3545, 3546

[#] Einige Probe sind mehrfach in der Kammer gemessen worden, die Zahl der Kammerversuche ist deshalb mit einem "+" gekennzeichnet. (Proben 3385 und 3463 (Farben und Lacke), sowie 3653 (Acryldichtmasse))

* Tiefengrund, Gipskartonplatte, Fliesmaterialien

3.2 EMISSIONSKAMMERN

Die Untersuchungen der Emissionen in die Luft wurden mit Hilfe von Emissionsprüfkammern durchgeführt, die überwiegend aus Glas bestehen und ein Volumen von ca. 23 Liter haben. Untersuchungen gemäß den Vorgaben des AgBB-Schemas dauern üblicherweise 28 Tage. Eine Auslagerung von Proben aus der Kammer während der gesamten Dauer der Messung ist nicht zulässig.

Emissionsprüfkammerparameter:

Für die Bestimmung der Emissionen in Kammern, sind neben definierten Parametern wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, flächenspezifische Luftdurchflussrate und Luftströmungsgeschwindigkeit, auch weitergehende Anforderungen an die Emissionsprüfkammern zu stellen:

- Inerte Kammerwände [Glas oder Edelstahl (poliert)] zur Minimierung von Wandeffekten
- Manteltemperierung zur Minimierung von zeitlichen und räumlichen Temperatur-Gradienten
- Minimierung von Dichtungsmaterialien, die Eigenemissionen aufweisen sowie Adsorptions- und Desorptionseffekte verursachen können
- Reinstluftversorgung (VOC- und staubfrei)
- Reinstwasserversorgung (VOC- und partikelfrei)
- Möglichst großes Quellen-/Senkenverhältnis (wichtig bei schwerer flüchtigen Verbindungen)

Die Emissionsprüfkammern wurden gemäß DIN ISO 16000-9 [21] unter den Standard-Klimabedingungen von $T = 23\text{ °C}$ und $r.F. = 50\%$ betrieben. Bei allen Kammern wurde auf Wärmetauscher zur Temperierung verzichtet, um die adsorptiven Oberflächen zu verringern. Stattdessen wurde konsequent das Prinzip der Manteltemperierung eingesetzt.

Alle Kammern wurden mit der gleichen Luftströmungsgeschwindigkeit von $0,1 - 0,3\text{ m s}^{-1}$, die an der Oberfläche der Emissionsproben ermittelt wurde, betrieben. Das Verhältnis von Raumbeladung (L) zu Luftwechsel (n) wurde auf die jeweils untersuchten Proben eingestellt. Viele Proben wurden mit einer flächenspezifischen Luftdurchflussrate von $q = n/L = 1\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ untersucht, was bei einem Luftwechsel von 1 h^{-1} einer Beladung von $1\text{ m}^2\text{ m}^{-3}$ entspricht. Weitere Werte für q mit denen gearbeitet wurde waren $0,53\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ für Putze, 44 oder $83\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ für Dichtmassen und $1,25\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ für Fußbodenbeläge. Im Kapitel Probenvorbereitung (3.3, Seite 19) wird die Größe des jeweiligen q für die verschiedenen Produkttypen

erklärt. Des Weiteren waren alle 23-I-Kammern mit demselben Reinstluftversorgungssystem ausgestattet. Die Reinstluftversorgung erfolgte über einen ölfreien Kompressor, dessen Druckluft über eine nachgeschaltete Reinigungseinheit von Feuchtigkeit, VOC und Staub gereinigt wird. Die Reinigungseinheit (Ultrafilter Oilfreepac) besteht aus Vorfilter (Staub- und Aerosolabscheidung), Lufttrocknung (Heatless Dryer - Kieselgel mit automatischer Regeneration), Aktivkohle-Patrone (VOC-Absorption) sowie Feinfilter und Nachfilter (Submikrofilter $< 0,01 \mu\text{m}$, Abscheidegrad 99,99999 %), um sowohl aus der Umgebungsluft zugeführten Fein-/Feinststaub als auch Kieselgel- und Aktivkohleabrieb zurückzuhalten.

23-I-Kammer:

Die 23-I-Emissionsprüfkammern basieren auf Exsikkatoren in Anlehnung an DIN 55 666 und sind weiter optimiert worden. Sie sind mit Zu- und Abluftführung, sowie ein bis drei Probenahmestutzen versehen. Die Luftströmungsgeschwindigkeit wird über einen Propeller eingestellt, der über eine Magnetkupplung mit dem außenliegenden, drehzahlgeregelten Motor verbunden ist. Für die Lagerung der Propellerwelle in der Magnetkupplung kommen kammerseitig spezielle gedichtete Kugellager zum Einsatz, die nach sorgfältiger Reinigung der Oberflächen keine nachweisbaren Emissionen aufweisen. Die Einstellung des Luftwechsels wird mit Hilfe eines Nadelventils und eines Durchflussmessers vorgenommen. Die Abdichtung des Flansches zwischen Exsikkator und Tubusdeckel erfolgt nur durch den Planschliff, der mit variablen Spannzangen fixiert wird. Für die Luftprobenahme können an den Probenahmestutzen, Probenahmerohre mit Außendurchmessern von 6 mm oder 14 mm angeschlossen werden. Die Kammern entsprechen den Anforderungen der DIN ISO 16000-9 [21].

3.3 PROBENVORBEREITUNG

Vor der eigentlichen Untersuchung wurden die Bauprodukte klimatisiert (23 °C, 50 % r.F.) und originalverpackt gelagert. Die Verpackungen wurden nach der Beschaffung geöffnet, ein Teil der Probe entnommen und mit Hilfe der dynamischen Thermoextraktion direkt untersucht. Diese Untersuchungen dienten dazu, eine Vorauswahl über die Produkte zu treffen, welche anschließend in der Kammer untersucht werden sollten. Je nach Produkttyp wurden für die Emissionsuntersuchungen verschiedene Probenvorbereitungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Dichtmassen:

In Anlehnung an DIN ISO 16000-9 und -11 werden die Dichtmassen in Aluminium-U-Profilen mit den inneren Abmessungen 10 mm (Breite) x 6 mm (Höhe) untersucht*. Die Gebinde wurden bei einem Klima von 23 °C und 50 % r. F. gelagert. In DIN ISO 16000-9 (ehemals EN 13419-1) wird für die Prüfung von Dichtmassen ein q von $44 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ empfohlen. Mit dem Profilquerschnitt von 6 x 10 mm und der Größe sowie der Luftdurchflussrate der verwendeten Kammern ergibt sich eine Profillänge von 284 mm, um diese Prüfbedingungen einzuhalten. Daraus resultiert eine emittierende Fläche von $0,00284 \text{ m}^2$ in der Kammer. In einigen Versuchen, die parallel dazu in dem CLIMPAQ im HRI durchgeführt wurden, wurde mit den Bedingungen der Nordtestmethode 482 [15] gearbeitet, die ein q von $83 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Untersuchung von Dichtmassen vorsieht. Neben den 23-l-Kammern wurde in einem Fall auch mit einer 1- m^3 -Kammer gearbeitet. Hier wurden 2,27 m Aluminium-U-Profil eingebracht, welches mit dieser Dimension bei einer Luftwechselrate von 1 h^{-1} auch einem q von $44 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ entspricht.



Abbildung 3-1: Einbringen von einer Dichtmasse in ein Aluminium-U-Profil



Die Dichtmassen werden großzügig in die Profile eingebracht und anschließend wird mit einem Spachtel der überstehende Rest glatt gestrichen (Abbildung 3-1). Nach einer Wartezeit von ca. einer Stunde werden die so vorbereiteten Profile in die Kammern eingebracht.

* Die in der Norm geforderten 10 x 3 mm U-Profile ließen sich nicht beschaffen.

Kunstharzfertigputze:

Die untersuchten Kunstharzfertigputz-Gebinde wurden aus dem Fachhandel und aus Baumärkten beschafft. Es handelt sich um pastöse, vorkonfektionierte Ware, die üblicherweise in Eimern mit 20 bis 25 kg Inhalt gebrauchsfertig unter den Bezeichnungen Kratzputz, Reibeputz oder Scheibenputz angeboten wird.

Für die Kammeruntersuchungen wurde die maximal mögliche Beladung für die 23-l-Kammer verwendet die gewählt werden kann, ohne wesentlich in das System einzugreifen (Luftdurchflussrate von 125 l h^{-1}). Daraus ergibt sich eine zweiseitige Beschichtung von zwei Glasplatten mit $27 \times 22 \text{ cm}^2$ mit dem Produkt, mit einem q von $0,53 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Günstig ist es, Milchglasscheiben mit beidseitiger Aufrauung einzusetzen, da der frisch aufgetragene Putz sonst leicht von der glatten Fläche abrutschen kann. Für den Auftrag wurde zunächst auf der einen Seite der Platte die gemäß den Herstellerangaben vorgegebene Menge des Putzes appliziert, welcher dann mit Hilfe eines Spachtels möglichst gleichmäßig verteilt wurde. Nach ca. zweistündiger Wartezeit wurden die Platten von der anderen Seite beschichtet und nach weiteren zwei Stunden in die Emissionsprüfkammer eingebracht.

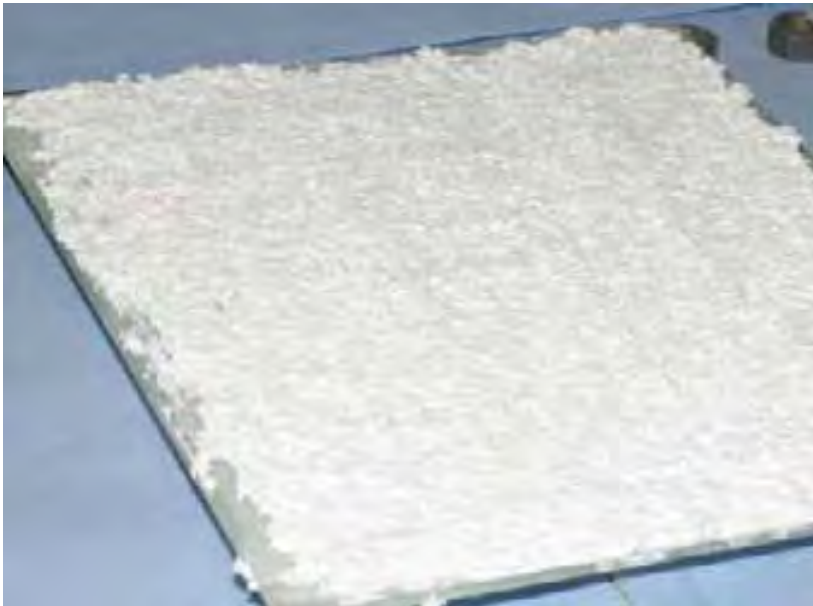


Abbildung 3-2:
Beidseitig auf eine
Glasplatte aufge-
tragener Kunstharz-
fertigputz

Holzwerkstoffe:

Auch die untersuchten Holzwerkstoffe wurden ausschließlich im lokalen Fachhandel beschafft. Somit lässt sich auch für diese kein exaktes Alter angeben. Bei Plattenware wurden die Platten möglichst aus der Mitte des Stapels genommen, um sicherzustellen, dass nicht die durch möglicherweise längeres offenes Lagern oberste und somit stärker gealterte Platte verwendet wird. Frühere Untersuchungen belegen, dass das ursprüngliche Emissionsniveau in der Stapelmitte relativ lange erhalten bleibt [42]. Bei Waren wie Laminat oder anderen Fußbodenbelägen wurden komplette Packungen erworben und auch hier die Messproben aus der Mitte des Stapels herausgeschnitten. Bei Fußbodenbelägen wurde mit einem q von $1,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und bei anderen Holzwerkstoffen mit einem q von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gearbeitet. Lediglich für einen Vergleichsversuch mit einer OSB, der auch parallel in dem CLIMPAQ durchgeführt wurde, kam ein q von $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ zur Anwendung, da sonst das Probenmaterial nicht in das CLIMPAQ gepasst hätte.



Abbildung 3-3: Für die Kammermessung vorbereitete OSB

Für den Kammerversuch wurden die Schmalflächen der Platten mit selbstklebender Aluminiumfolie abgeklebt, analog zum Schmalflächen-/Oberflächenverhältnis wie es in DIN EN 717-1 [43] für Bauspanplattenuntersuchungen auf Formaldehyd vorgesehen ist. Bei dem für die Untersuchungen üblichen Plattenmaß von $15 \times 20,8 \text{ cm}^2$ (je zwei Platten) bleibt lediglich eine Länge von je $9,6 \text{ cm}$ offene Schmalfläche übrig und entspricht damit dem Schmalflächenanteil der üblichen Bauspanplatten von $100 \times 200 \text{ cm}^2$. Die Fußbodenbeläge (2 x Korkparkett, 1 x Laminat) wurden Rücken an Rücken mit am Rand umlaufender selbstklebender Aluminiumfolie verbunden und stehend in die 23-I-Kammer eingebracht.

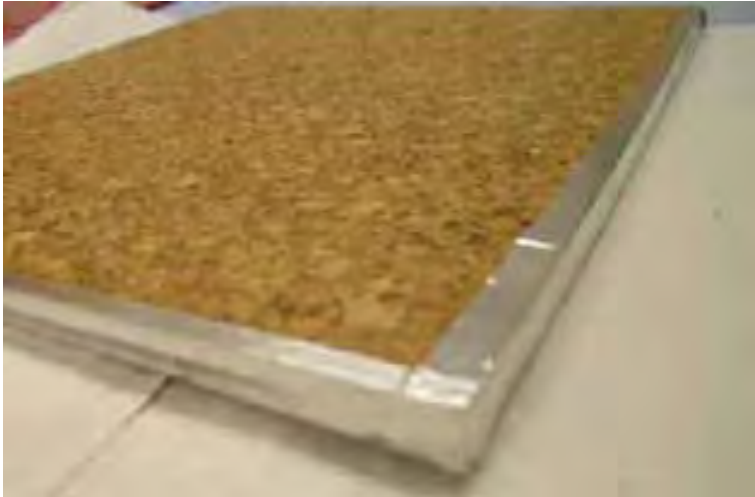


Abbildung 3-4: Für die Kammermessung vorbereitete Korkparkettplatten

Farben und Lacke:

Die ebenfalls aus dem Handel als Behälterware bezogenen Dispersions- und Latex-Wandfarben wurden mit Hilfe eines Rakels mit einem Spalt von 200 µm, gleichmäßig auf die Glasplatten aufgetragen. Um eine möglichst gute Ausnutzung der Glasfläche zu erreichen, wurde für den Zeitraum der Auftragung vor und hinter der zu beschichtenden Platte jeweils eine weitere Platte mit den gleichen Dimensionen verwendet (Abbildung 3-5).

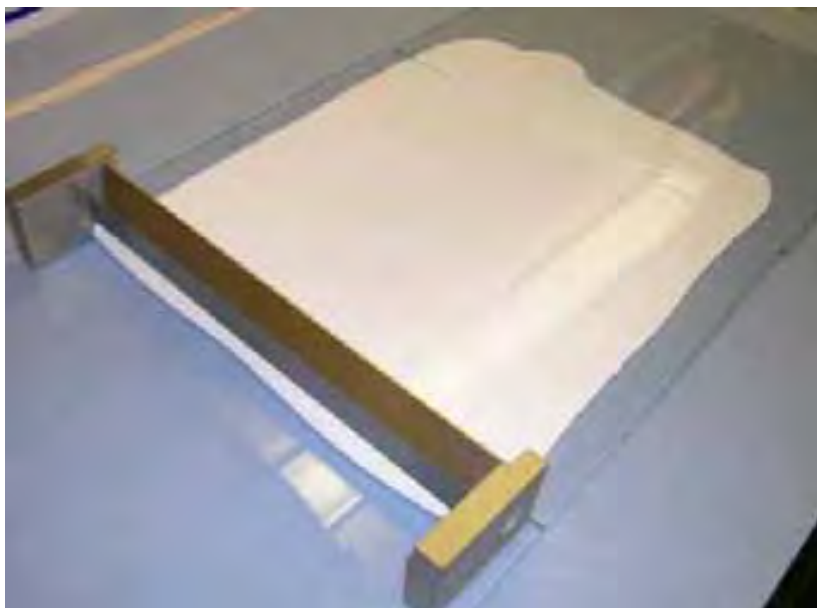


Abbildung 3-5: Auftrag einer Wandfarbe mit Hilfe eines 200 µm Rakels auf eine Glasplatte

Die Lasuren oder Lacke, die keine Wandfarben waren, wurden auf andere Trägermaterialien oder auch auf Glasplatten aufgetragen. Diese Auftragung erfolgte

mit einem Pinsel (Abbildung 3-6). Durch Wiegen der Proben war sichergestellt, dass den Herstellerangaben entsprechende Farbaufräge realisiert wurden. In einigen Fällen wurde zum Vergleich ein und derselbe Lack oder Lasur auf Glas oder einen anderen, meist saugenden Träger aufgetragen. Diese anderen Trägermaterialien waren: Kiefernholz, Buchenholz, Gipskartonplatte oder Estrich.



Abbildung 3-6:
Pinselauftrag eines
Lackes auf ein
Holzträgermaterial

Klebstoffe:

Die untersuchten Klebstoffe wurden mit einem Zahnpachtel auf Glasplatten (22 x 27 cm²) aufgetragen. Wie die meisten anderen Bauprodukte auch, wurden die so beschichteten Platten nach ca. eine Stunde in die Kammer eingebracht.

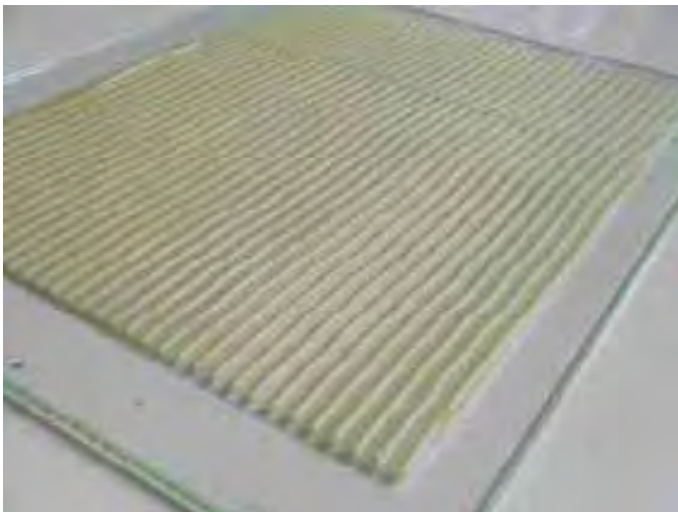


Abbildung 3-7: Auftrag eines
Klebstoffes auf eine Glasplatte

Weitere untersuchte Bauprodukte

Die im Vorhaben sonst noch untersuchten Produkte, wie Gipskarton(GK)-Platte, Fliesapete oder Tiefengrund sind alle mit einem q von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemessen worden. Die Fliesapete wurde mit Hilfe eines speziellen Fliesklebers, der auch einzeln untersucht wurde, auf eine Glasplatte geklebt. Der Tiefengrund wurde auf die GK-Platte aufgebracht, die zuvor auch allein in der Kammer untersucht wurde.

3.4 ANALYTIK

3.4.1 VOC-ANALYTIK

Die VOC-Probenahme aus der Emissionsprüfkammerluft erfolgte nach DIN ISO 16000-6 [30]. Die Luftprobe wurde auf ein mit Tenax TA gefülltes Glasrohr gezogen (ähnlich Abbildung 3-8). Vor den Probenahmen wurden die Tenaxrohre mit 20 ng Cyclodekan in 1 μl Methanol als internem Standard beaufschlagt. Das Probenahmenvolumen lag bei 0,2 l bis 5 l. Der Probenahmenvolumenstrom betrug 100 ml min^{-1} und wurde mit einer FLEC-Pumpe der Firma Chematec realisiert.

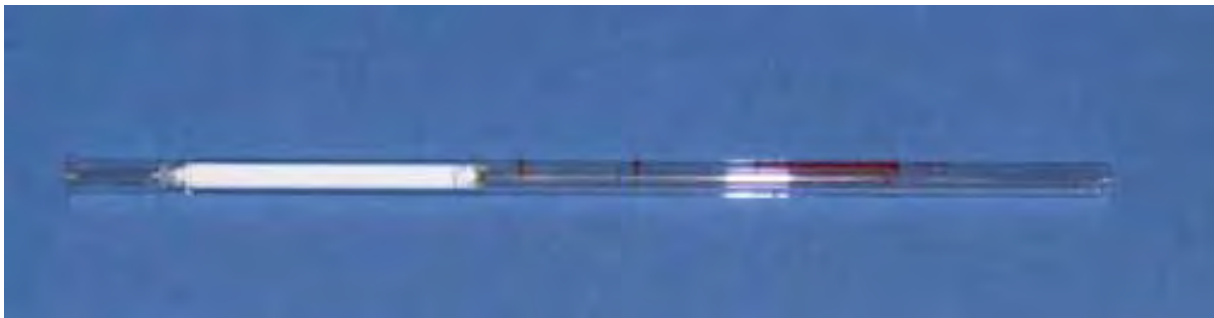


Abbildung 3-8: Tenax-Röhrchen wie sie für die Analytik verwendet wurden

Chromatographiebedingungen:

Injektor (Thermodesorption (TDS)):

- TDS-System Gerstel TDS – 2, splitlos
- Starttemperatur 40°C
- Temperaturprogramm 40°C/min auf 290°C isotherm für 5 min
- Kaltaufgabesystem Gerstel KAS – 4, elektronisch geregelt, splitlos 1 min
- Temperaturprogramm -100°C mit 12°C/s auf 290°C isotherm für 5 min

- Liner desaktiviertes Glasrohr mit Glas- oder Quarzwollefüllung

Gaschromatograph:

- GC-System Agilent 6890
- Säulentyp HP 1 MS (Dimethyl-Polysiloxan)
- Säulendimensionen 60 m, 0,25 mm, 0,25 μm
- Säulenfluss 1,5 ml/min (constant flow)
- Ofenprogramm 40 °C 3 min, 5 °C/min auf 130 für 1,5 min mit 5 °C/min auf 240 °C mit 25 °C/min auf 290°C für 5 min

Detektor:

- MS-System Agilent MSD 5973
- Temperaturzonen Zone 1 (150°C/Quadrupol), Zone 2 (230°C/Quelle)
- MS-Bedingungen Solvent-Delay: 4,6 min; Massenbereich 25 – 400 u
- Substanzidentifizierung Massenspektrenbibliothek NIST-02

Mit der Tenax-Methode lassen sich die meisten VOC sammeln und mit dem oben beschriebenen Verfahren detektieren. In diesem Vorhaben wurden die Bestimmungsgrenzen für nahezu alle Komponenten der NIK-Liste des AgBB-Schemas bestimmt. Dazu wurden Standard-Kalibrierreihen der Komponenten herangezogen, die bis auf 1 ng μl^{-1} oder weniger hinunter verdünnt waren. Diese Menge entspricht bei einem Probenahmevolumen von einem Liter in etwa einer Luftkonzentration von 1 $\mu\text{g m}^{-3}$. Ausgehend von den kleinsten Kalibrierstandards wurden daraus die Bestimmungsgrenzen abgeschätzt. Für die meisten der NIK-Komponenten konnte eine Bestimmungsgrenze von 1-2 ng μl^{-1} ermittelt werden, einige lagen leicht darüber. Durch eine Erhöhung der Probenahmemenge bei Komponenten mit einer höheren Bestimmungsgrenze, ließen sich auch von diesen Komponenten niedrigere Konzentrationen um 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ erhalten. Einige wenige Verbindungen, zumeist polarere Komponenten, ergeben mit der hier eingesetzten Säule höhere Bestimmungsgrenzen.

3.4.2 DNPH-ANALYTIK

Aldehyde und Ketone, darunter Formaldehyd, lassen sich sehr empfindlich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) nachweisen (DIN ISO 16000-3 [31]). Die resultierenden Reaktionsprodukte aus Aldehyden und Ketonen mit DNPH lassen sich gut mit der Hochdruckflüssig-Chromatographie (HPLC) messen. Sinnvollerweise werden zu diesem Zweck Festphasen-Sammler eingesetzt, die mit dem Derivatisierungs-

reagenz beschichtet sind (DNPH auf Kieselgel). Für die Untersuchungen im vorliegenden Vorhaben wurden kommerzielle Sammelkartuschen von Supelco verwendet.

Nach der Probenahme mit einer FLEC-Pumpe von meistens 30 Liter Luft mit einer Sammelrate von 500 ml/min, wurden die beladenen Kartuschen im Kühlschrank bei ca. 6 – 8 °C gelagert und zur Aufarbeitung mit 1,5 ml Acetonitril extrahiert. Das resultierende Eluat wurde direkt mit der HPLC vermessen, wobei die Analyse mit folgenden Geräten und Parametern erfolgte:

- HPLC: HP1100 der Firma Agilent (ehem. Hewlett Packard) bestehend aus binärer Pumpe, Probengeber, Säulen, Thermostat, Vakuumentgaser und DAD (Dioden Array Detector)
- Säule: ULTRASEP ES ALD 125 x 2,5 mm, 3 µm
- Säulentemperatur: 35 °C
- Laufmittel:

Acetonitril	Wasser	Zeit
45%	55 %	10 min
80 %	30 %	12 min
90 %	10 %	18 min
100 %	0 %	25 min
45 %	55 %	35 min
- Flow: 0,200 ml/min
- Injektionsvolumen: 5 µl
- Wellenlänge: 365 nm für die Quantifizierung
- Auswertung: HP Chem Station for LC Systems Rev.A.05.01



Abbildung 3-9: DNPH-Probenahme-Kartusche für Aldehyde und Ketone

Die mit dieser Methode kalibrierten Substanzen sind:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Propanal, Butanal, Benzaldehyd, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Oktanal, Nonanal, Dekanal, Pentenal, Hexenal, Heptenal, Oktenal, Nonenal, Dekenal, Undecenal, Dodekenal, Cyclohexanon und Crotonaldehyd.

Mit der hier beschriebenen Vorgehensweise lassen sich Bestimmungsgrenzen von $0,5$ bis $2 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ realisieren, wobei die kleineren Bestimmungsgrenzen unter $1 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ sich auf die kurzkettigeren Aldehyde und Ketone, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton, beziehen. Die Bestimmungsgrenzen sind für Standard-Lösungen angegeben, bei Realproben können diese auch etwas höher sein.

3.4.3 SVOC-ANALYTIK

Abbildung 3-10 zeigt die Probenahme für die SVOC Untersuchungen an den Emissionsprüfkammern, die mit Polyurethanschäumen (PU-Schäume) als Adsorbens durchgeführt wird.



Abbildung 3-10: Probenahme mit PU-Schäumen an einer 23-l-Kammer mit Probenkörpern

In Glasrohren mit einem äußeren Durchmesser von 14 mm befinden sich üblicherweise zwei gut gereinigte Schäume hintereinander, durch die bis zu 6 m^3 Luft gesaugt werden, um die in der Kammerluft enthaltenen Komponenten anzureichern. Bei einer durchschnittlichen Probenahmegeschwindigkeit von ca. 100 l/h ergeben sich mit den obigen Volumina Probenahmezeiten von bis zu drei Tagen. Im Anschluss an die Probenahme werden die beiden PU-Schäume in einen 100 ml

Spitzkolben überführt und mit ca. 30 ml Aceton überschichtet und für 45 min im Ultraschallbad extrahiert. Danach werden die Schäume entnommen, ausgequetscht und noch einmal mit Aceton nachgespült. Dem gesammelten PU-Schaumextrakt wird zunächst noch 1 ml n-Hexan zugegeben, anschließend wird er mit einem Rotationsverdampfer und nachfolgend durch Abblasen mit Stickstoff eingengt, schließlich auf 1 ml aufgefüllt und kann dann analysiert werden.

Chromatographiebedingungen:

Injektor (splitlos):

- Kaltaufgabesystem Gerstel KAS – 4, elektronisch geregelt, splitlos 1,5 min
- Temperaturprogramm 60°C mit 12 °C/s auf 280°C isotherm für 3 min
- Injektionsvolumen: 1 µl
- Spritzenreinigungen. 3 x vor und 3 x nach der Injektion mit dem Lösemittel

Gaschromatograph:

- GC-System Agilent 6890
- Säulentyp HP-5-MS
- Säulendimensionen 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm
- Säulenfluss 1,1 ml/min (constant flow)
- Ofenprogramm 40 °C 2 min, 5 °C/min auf 150 °C mit 10 °C/min auf 300 °C für 5 min

Detektor:

- MS-System Agilent MSD 5973
- Temperaturzonen Zone 1 (150°C/Quadrupol), Zone 2 (230°C/Quelle)
- MS-Bedingungen Solvent-Delay: 6 min; Massenbereich 25 – 400 u
- Substanzidentifizierung Massenspektrenbibliothek NIST-02

3.4.4 VVOC-ANALYTIK

Im Vorhaben wurde neben der Tenax-Probenahme auch die Probenahme auf verschiedenen anderen Adsorbentien erprobt. Hier wurde das Augenmerk speziell auf vergleichbare oder stärkere Phasen als Tenax gelegt. Im Wesentlichen wurden die Phasen Carbotrap und Carbotrap C (je 20/40 mesh) sowie Carboxen 569 (20/45 mesh / alle Phasen von Supelco) erprobt. In Abhängigkeit von ihrer Adsorptionsstärke wurden daraus Zwei- und Dreiphasenrohre hergestellt. Die Zweiphasenrohre enthielten die beiden Carbotrap-Adsorbentien, wobei jeweils das stärkere Adsorbens

nachgeschaltet ist. Die Dreiphasenrohre enthielten zusätzlich noch das Carboxen. Diese Dreiphasenrohre hatten den Nachteil, dass sich darauf keine methanolische Standardlösung aufgeben lässt, da das Lösemittel fast vollständig auf der letzten Phase verbleibt. Die Carbotrap-Adsorbentien benötigen höhere Desorptions-Temperaturen als Tenax.

Chromatographiebedingungen:

Injektor (Thermodesorption (TDS)):

- TDS-System Gerstel TDS – 2, splitlos
- Starttemperatur 30°C
- Temperaturprogramm 30 °C/min auf 320°C isotherm für 10 min
- Kaltaufgabesystem Gerstel KAS – 4, elektronisch geregelt, splitlos 1,5 min
- Temperaturprogramm -120°C mit 12 °C/s auf 260°C isotherm für 5 min
- Liner desaktiviertes Glasrohr mit Glas- oder Quarzwollefüllung

Gaschromatograph:

- GC-System Agilent 6890
- Säulentyp DB-624 (Methylphenylcyanopropyl Polysiloxane)
- Säulendimensionen 30 m, 0,25 mm, 1,4 µm
- Säulenfluss 1,1 ml/min (constant flow)
- Ofenprogramm 40 °C 2 min, 3 °C/min auf 100 mit 6 °C/min auf 230 °C für 6 min

Detektor:

- MS-System Agilent MSD 5973
- Temperaturzonen Zone 1 (150°C/Quadrupol), Zone 2 (230°C/Quelle)
- MS-Bedingungen Solvent-Delay: 2,4 min; Massenbereich 25 – 400 u
- Substanzidentifizierung Massenspektrenbibliothek NIST-02

3.4.5 THERMISCHE EXTRAKTION

Kleine Probenmengen von wenigen Milligramm wurden von allen untersuchten Bauprodukten, mit Ausnahme der Plattenware, für eine direkte Untersuchung im GC entnommen. Die pastösen oder flüssigen Produkte wurden auf Aluminiumfolie aufgetragen und nach Trocknung und Ablüftung über Nacht in ein Thermodesorptionsrohr eingeführt und direkt thermodesorbiert. Dabei wurde meist eine TDS-Temperatur von 40 °C bis hin zu 90 °C verwendet; bei den Chromatographiebedingungen ist beispielhaft 60 °C eingetragen.

Chromatographiebedingungen:

Injektor (Thermodesorption (TDS)):

- TDS-System Gerstel TDS – 2, splitlos
- Starttemperatur 40°C
- Temperaturprogramm 5 °C/min auf 60°C isotherm für 6 min
- Kaltaufgabesystem Gerstel KAS – 4, elektronisch geregelt, splitlos 1 min
- Temperaturprogramm -100°C mit 12 °C/s auf 290°C isotherm für 5 min

Gaschromatograph:

- GC-System Agilent 6890
- Säulentyp HP 1 MS (Dimethyl-Polysiloxan)
- Säulendimensionen 60 m, 0,25 mm, 0,25 µm
- Säulenfluss 1,5 ml/min (constant flow)
- Ofenprogramm 40 °C 3 min, 5 °C/min auf 130 °C für 1,5 min mit 5 °C/min auf 240 °C mit 25 °C/min auf 290°C für 5 min

Detektor:

- MS-System Agilent MSD 5973
- Temperaturzonen Zone 1 (150°C/Quadrupol), Zone 2 (230°C/Quelle)
- MS-Bedingungen Solvent-Delay: 4,6 min; Massenbereich 25 – 400 u
- Substanzidentifizierung Massenspektrenbibliothek NIST-02

3.4.6 GERUCHSDETEKTOR-MESSUNGEN

Parallel zu den reinen chemischen Analysen wurden auch mehrere Produkte mit Hilfe einer Kombination aus Thermodesorption mit Gaschromatographie und Geruchsdetektor (GC/ODP), parallel zur massenselektiven Detektion (MSD), untersucht. Die Bedingungen für diese Untersuchungen waren wie folgt:

Chromatographiebedingungen:

Injektor (Thermodesorption (TDS)):

- TDS-System Gerstel TDS – 3, splitlos
- Starttemperatur 40°C
- Temperaturprogramm 40 °C/min auf 290°C isotherm für 3 min
- Kaltaufgabesystem Gerstel KAS – 3, elektronisch geregelt, splitlos 1 min

- Temperaturprogramm -100°C mit 12 °C/s auf 290°C isotherm für 5 min

Gaschromatograph:

- GC-System Agilent 5890 A
- Säulentyp HP 1 MS (Dimethyl-Polysiloxan)
- Säulendimensionen 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm
- Säulendruck 1,2 bar (Konstantdrucksystem)
- Ofenprogramm 35 °C 6 min, 5 °C/min auf 45 °C mit 30 °C/min auf 280 °C für 1 min

Detektor:

- MS-System Agilent MSD 5971
- Temperaturzonen Transferline 300 °C
- MS-Bedingungen Solvent-Delay: 0,5 min; Massenbereich 25 – 220 u
- Substanzidentifizierung Massenspektrenbibliothek NIST-02
- ODP Transferline 280 °C, Spülgas Stickstoff (befeuchtet)
- Splitverhältnis ODP : MSD = 1 : 1

3.4.7 QUALITÄTSSICHERUNG

In vielen Bereichen der hier verwendeten Analytik wird nach normierten Verfahren gearbeitet, für die qualitätssichernde Maßnahmen bekannt sind. Auch sind für verschiedene Substanzen und Substanzklassen Schwankungen, je nach analytischer Konfiguration, zu erwarten. Um gerätetypische Varianzen der Massenspektrometer teilweise auszugleichen, werden die TDS-Rohre mit einem internen Standard – meist Cyclodekan – versetzt. Weiterhin kann bei solchen Untersuchungen die Eignung und Qualität des Labores durch Teilnahme an Ringversuchen nachgewiesen werden. Durch mehrfache erfolgreiche Teilnahme an solchen Vergleichsmessungen hat die Arbeitsgruppe „Emission aus Materialien“ der BAM die hohe Qualität ihrer Arbeit mehrfach unter Beweis gestellt.

Außerhalb dieser rein analytischen Faktoren wird das Ergebnis wesentlich von den Proben und deren Homogenität, sowie der Probenpräparation für die Kammermessung beeinflusst. Bei einigen Materialien, wie den OSB, kann es eher zu unterschiedlichen Messergebnissen kommen, als bei Bauprodukten, die in Gebinden verkauft werden. Bei den letzteren ist lediglich für eine gleichmäßige Auftragung zu sorgen, dann können gut reproduzierbare Proben hergestellt werden, die zumeist deutlich geringere relative Standardabweichungen als 10 % und nur in einigen Fällen Abweichungen über 20 % aufweisen. Im Rahmen der hier vorgestellten Unter-

suchungen wurde eine Acrylmasse neun Mal in Kammermessungen untersucht. In der Tabelle 3-2 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Im Kapitel 4.4.2 sind die weiteren Ergebnisse des Laborvergleiches aufgeführt, die eine zusätzliche Form der Qualitätssicherung darstellen und eine gute Übereinstimmung zwischen verschiedenen Instituten zeigen.

Tabelle 3-2: Untersuchungsergebnisse von neun Kammermessungen des gleichen Produktes

Messtag		1-Butanol	Propylen-glykol	n-Butyl-ether	Butoxyethoxy-ethanol	Dodekan	TVOC
1. Tag	MW	332	295	60	91	14	883
	STABW %	12	18	7	20	5	9
	<i>Median</i>	352	305	61	89	14	926
3. Tag	MW	145	212	39	56	12	532
	STABW %	18	7	7	15	11	7
	<i>Median</i>	130	206	38	63	12	537
8. Tag	MW	45	97	27	22	8	247
	STABW %	15	16	9	25	7	9
	<i>Median</i>	45	104	26	22	8	251

STABW % = relative Standardabweichung

Die ermittelten relativen Standardabweichungen können in Anbetracht der komplexen Untersuchungsmethodik (Kammer-, Probenahme- und Analyseneinflüsse) als zufrieden stellend betrachtet werden. Weiterhin wurden zwei unterschiedliche Emissionskammertypen, 23-l-Kammern und 1-m³-Kammern, in diesem Vergleich berücksichtigt. Die Ergebnisse weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Es wurde weiterhin überprüft, welche Abweichungen auftreten, wenn Standard-Lösungen von verschiedenen Personen aus den gleichen reinen Standardkomponenten mit der ansonsten gleichen Analysentechnik angesetzt werden. Dabei wurden von drei verschiedenen Laborantinnen drei Mal die gleichen Lösungen angesetzt und anschließend mit der Standard-VOC-Methode vermessen. Es wurde eine hohe Reproduzierbarkeit bei absoluten Standard-Konzentrationen um 100 ng auf dem Rohr festgestellt (Abbildung 3-11). Bei einer sehr geringen Konzentration von 10 ng lag für Propylenglykol die Abweichung bei 30 %, die restlichen Komponenten zeigten jedoch auch in diesem Konzentrationsbereich weniger als 5 % Abweichung.

Die Werte wurden mit dem Internen Standard korrigiert.

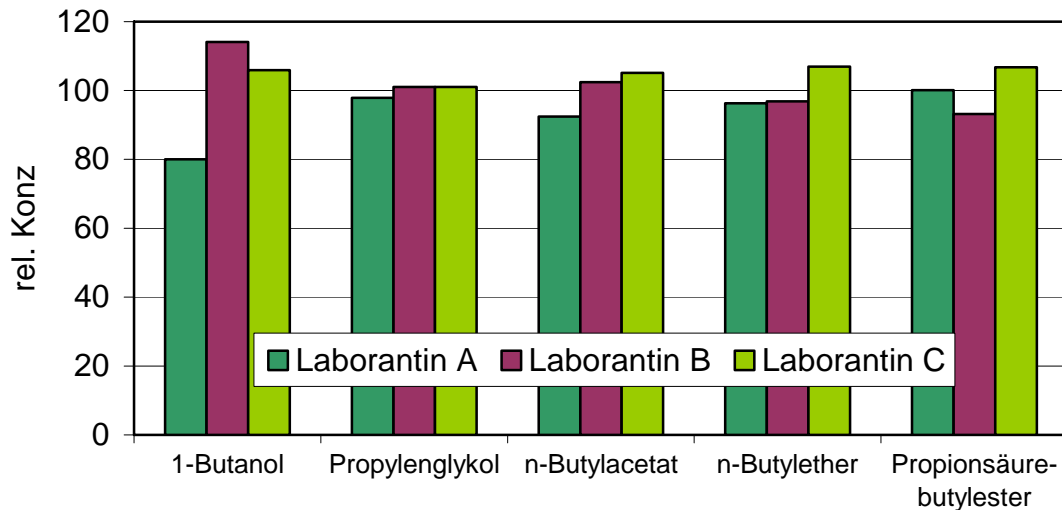


Abbildung 3-11: Von drei verschiedenen Laborantinnen angesetzte Standards mit einem Gehalt von ca. 100 ng ml^{-1} (100 ng m^{-3} Konzentration in der Luft bei 1 l Probenahme), die ansonsten mit den gleichen Methoden untersucht wurden

3.5 GERUCHSMESSUNGEN

3.5.1 PROBENAHEME

Das AgBB-Schema enthält keine Festlegung der Emissionskammergröße. Mit dem Verweis auf Emissionsprüfkammern nach DIN ISO 16000-9 werden enge Vorgaben für Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftwechsel gemacht, die Emissionskammergröße kann aber individuell festgelegt werden. Am Markt etabliert haben sich Emissionskammern mit einem Volumen von 20 bis 1000 Litern mit entsprechenden Variationen der Probengrößen. Durch die Definition einer Beladungsdichte stehen für eine chemische Analyse und eine sensorische Bewertung sehr unterschiedliche Volumenströme zur Verfügung. Für einen Fußbodenbelag beispielsweise können an einer 23 l-Kammer lediglich $0,03 \text{ l s}^{-1}$ Probenluft gewonnen werden, bei einer 1 m^3 -Kammer sind immerhin $0,35 \text{ l s}^{-1}$ Probenluft für eine sensorische Prüfung verfügbar. Die genannten Mengen sind jedoch nicht ausreichend für eine Bewertung (s. 3.5.2), so dass an den Emissionsprüfkammern der Geruch nicht direkt beurteilt werden kann. Um trotzdem den Abluftstrom dieser Kammern geruchlich bewerten zu können, muss diese Abluft aufgefangen und gesammelt werden, ohne sie in ihren geruchlichen Eigenschaften zu beeinflussen.

Für die Geruchsprobenahme wurden von Müller [44] zahlreiche Kunststoff-Materialien auf deren Eignung hin untersucht. Als universelles Material hat sich bei

diesen Untersuchungen Tedlar herausgestellt. Dieser auf Polyvinylfluorid basierende thermoplastische Kunststoff zeichnet sich durch hohe Inertheit und minimale Diffusion von VOC aus. Aus diesem Material wurden ca. 300 Liter fassende, kissenförmige Behälter geschweißt, die das Kernstück des vom HRI entwickelten Probenahme- und -gabesystems, AirProbe genannt, bilden. Um die Probenluft nicht zu beeinflussen, wird das Material vorher und nach der Verwendung mehrere Stunden bei mindestens 80 °C ausgeheizt. Details zur Herstellung der Probenahmebehälter und weitere apparative Bedingungen werden im Anhang genauer beschrieben.

Mit den vorbehandelten Tedlar-Behältern ist es möglich, über einen längeren Zeitraum Probenluft zu sammeln. Die Probenluft kann unter kontrollierten Randbedingungen gelagert, transportiert und anschließend einer Probandengruppe zur sensorischen Bewertung dargeboten werden. Die Probenahme an der 1-m³-Kammer ist einfach durchzuführen, dazu werden alle Ausgänge der Kammer bis auf einen (Durchmesser ca. 20 mm) abgedichtet. Mit diesem wird der Behälter fest verbunden und er bläst sich innerhalb von ca. 20 min auf (bei einer Luftwechselrate von 1 h⁻¹). Die Luft im Beutel wird nun noch zwei Mal ausgetauscht, danach entspricht sie der Luftqualität in der Kammer.



A



B

Abbildung 3-12: Anschluss der Tedlar-Behälter an die 23-l-Kammer (A) und die Bestückung des Behälterendes mit einem kleinen Rohr (B)

Bei kleinen 23 l-Kammern muss dieses Verfahren modifiziert werden. Dort wurde der Behälter ebenfalls fest über ein 14 mm-Rohr mit dem Ausgang der Emissionsprüfkammer verbunden und der Ausgang des Behälters nach ca. 3 h mit einem kleineren Rohr (6 mm Durchmesser) versehen. Dies lässt überschüssige Luft ausströmen und der Behälter wird kontinuierlich befüllt (Abbildung 3-12). Der so z. B. über Nacht befüllte Sack kann dann geruchlich bewertet werden.

3.5.2 PROBENDARBIETUNG

Nach Untersuchungen von Silbernagel [45] atmet der ruhende Mensch rund 15-mal in der Minute und dabei ein Volumen von 7,5 Liter ein. Das bedeutet, dass der Mensch durchschnittlich ein Atemzugvolumen von 0,5 l hat. Dieses Volumen muss dem Probanden während der Versuche mindestens zur Verfügung gestellt werden. Knudsen [46] untersuchte die Bewertung der empfundenen Luftqualität in Abhängigkeit vom Volumenstrom an der Nase der Probanden bzw. am Ausgang des Trichters. Die Untersuchung zeigte, dass die Bewertung der empfundenen Luftqualität erst ab einem Volumenstrom von ca. 0,5 l/s bis 0,6 l/s am Trichterende im Sinne der Messgenauigkeit konstant wird. Bei kleineren Volumenströmen ist eine genaue Beurteilung der empfundenen Luftqualität nicht möglich.

Sensorische Untersuchungen sollten nach Möglichkeit in einer geruchsarmen Umgebung durchgeführt werden. Die räumlichen Verhältnisse in Laboratorien, die in großem Umfang Emissionsmessungen durchführen, lassen in der Regel keine direkten sensorischen Untersuchungen mit einer größeren Probandengruppe zu. Mit den in Kapitel 3.5.1 beschriebenen 300-l-Tedlar-Behältern lassen sich die sensorischen Untersuchungen in einen neutralen Raum durchführen. Im Luftqualitätslabor des HRI konnten optimale Umgebungsbedingungen für sensorische Bewertungen realisiert werden. Die Umschließungsflächen des Aufenthaltsbereichs der Probanden und des Versuchsraums sind in Glas ausgeführt. Die beiden Räume werden über eine Klimaanlage mit Luft versorgt, deren luftberührte Bauteile aus Glas oder Edelstahl gefertigt wurden. Für Routineuntersuchungen sind normal belüftete, geruchlich nicht belastete Räume als ausreichend anzusehen.

Mit den oben beschriebenen 300-l-Tedlar-Behältern wird der AirProbe [44] bestückt, die vor Ort gegen weitere gewechselt werden können, so dass eine mehrfache Probenahme und -darbietung stattfinden kann. Das Gerät ist zur Probendarbietung so konstruiert, dass beim Entleeren des Tedlar-Behälters die Probenluft ausschließlich mit den weitgehend geruchsneutralen Materialien

Edelstahl, Glas und PTFE in Berührung kommt. Bei einem Probenluftvolumenstrom von 0,7 bis 0,9 l/s bleibt der Probandengruppe ein Zeitraum von 5 bis 6 Minuten für die sensorische Bewertung der belasteten Probenluft.

Für einen typischen Versuchstag wurde folgender Versuchsablauf eingehalten:

- Die Probenahmebehälter werden bei der BAM direkt an die Emissionsprüfkammern angeschlossen und befüllt.
- Die Probenluft aus den Emissionsprüfkammern und dem Probenahmebehälter wird chemisch analysiert um sicherzustellen, dass die Probenluft für die geruchliche Bewertung mit der Probenluft für die chemische Analyse übereinstimmt.
- Die befüllten Probenahmebehälter werden innerhalb von 3 Stunden zum Luftqualitätslabor transportiert.
- Eine trainierte Probandengruppe bewertet die Probenluft im Luftqualitätslabor.

Zur Qualitätssicherung der gewonnenen Ergebnisse wurden zusätzliche Versuche an ausgewählten Baustoffen mit CLIMPAQs (Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality) im Luftqualitätslabor des HRI durchgeführt. Das CLIMPAQ wurde 1994 von Gunnarsen, Nielsen und Wolkoff an der Technischen Universität Dänemark in Kopenhagen entwickelt. Wie in allen Untersuchungen von Verunreinigungsquellen wurden zum Bau dieser Testkammern emissionsarme Materialien verwendet. Der prinzipielle Aufbau einer Kammer ist der Abbildung 3-13 zu entnehmen.

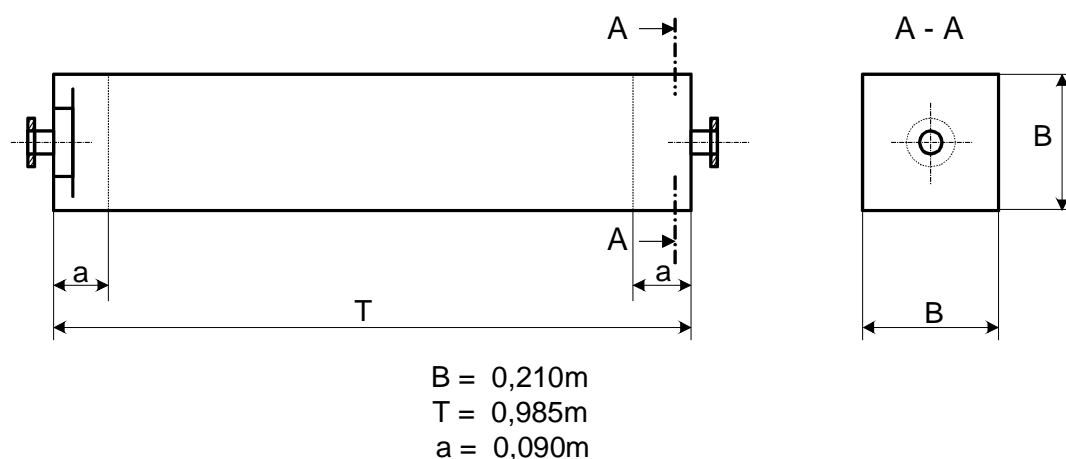


Abbildung 3-13: Aufbau einer Testkammer

In Abbildung 3-14 ist die Strömungsrichtung der Luft durch Pfeile gekennzeichnet. Der Großteil der kinetischen Energie der Zuluft wird sofort nach Eintritt in die Kammer an einer Prallplatte abgebaut. Dahinter befindet sich das erste von zwei Laminarisorblechen. Dieses sorgt für eine gleichmäßige Verteilung des Volumenstromes auf den gesamten Kammerquerschnitt. Die eigentliche Testkammer mit dem zu untersuchenden Material ist der Raum zwischen den beiden Laminarisatoren. Am Ausgang der Testkammer ist die Zusammensetzung der Luft durch das zu untersuchende Material verändert. Diese belastete Luft wird von einem Geruchspanel direkt bewertet. Ausgewählte Baumaterialien wurden parallel im Labor der BAM und im Luftqualitätslabor des HRI untersucht. Zeitgleich wurden eine Emissionsprüfkammer und ein CLIMPAQ mit den gleichen Baustoffproben bestückt, und – für die Vergleichbarkeit der Messergebnisse – mit einer identischen Beladungsdichte eingestellt. Neben dem direkten Vergleich der sensorischen Bewertungen der Probanden am CLIMPAQ und dem AirProbe konnten mit diesem Versuchsaufbau die Experimente mit der elektronischen Nase am HRI durchgeführt werden.

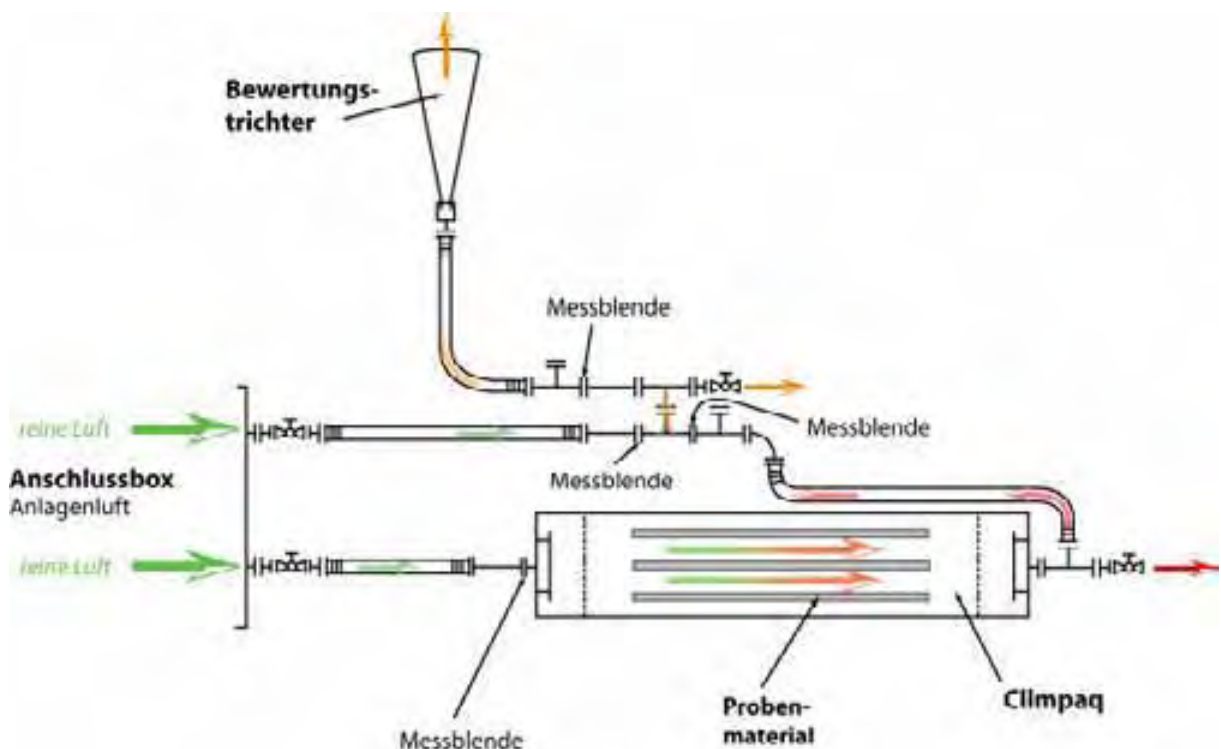


Abbildung 3-14: Versuchsaufbau bei der Bewertung der Baumaterialien in einem CLIMPAQ

Der Versuchsstand zur Bewertung der Geruchsabgabe von Materialproben in dem CLIMPAQ ist so aufgebaut, dass die Probenluft in verschiedenen Verdünnungsstufen bewertet werden kann. So lässt sich auch der Einfluss der Verdünnung auf die Geruchsintensität der Probe untersuchen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-14 schematisch dargestellt.

Nach dem CLIMPAQ kann reine Luft (nicht durch die Probe veränderte Luft) dem Probenluftstrom zugemischt werden. Hierdurch wird die Konzentration der Verunreinigungen im Luftstrom gesenkt und es ist möglich, verschiedene Verdünnungsstufen einzustellen. Diese Luft wird an einem Messtrichter zur Bewertung dargeboten. An dem Trichter erfolgt einerseits die Bewertung der empfundenen Geruchsintensität durch die Probandengruppe und andererseits werden die Substanzen in der Probenluft mit dem Multigassensensorsystem gemessen.

Bei den Versuchen wurde der Luftvolumenstrom über die Probe konstant auf 1 l s^{-1} eingestellt, so dass bei allen Verdünnungsstufen dieselben Emissionsbedingungen im CLIMPAQ vorlagen. Während des gesamten Untersuchungszeitraums wurde so die spezifische Durchflussrate konstant gehalten. Ein Ablassventil vor dem Bewertungstrichter ermöglicht es, einen konstanten Volumenstrom am Trichter einzustellen und so kann eine Beeinflussung des Geruchsempfindens der Probanden durch einen veränderten Volumenstrom vermieden werden.

Als Ergebnis einer Messreihe erhält man für jedes untersuchte Material eine Verdünnungskennlinie, in der die Geruchsintensität der Probe und die Veränderung der Sensorwiderstände in Abhängigkeit von der Konzentration der emittierten Stoffe dargestellt werden kann. Untersuchungen zur Wahrnehmung von Geruchsstoffen von Böttcher [40] haben gezeigt, dass sich analog zu Weber-Fechner [41] die Abhängigkeit der empfundenen Geruchsintensität von der Konzentration der Stoffe durch einen logarithmischen Zusammenhang annähern lässt:

$$\Pi = a \cdot \log_{10}\left(\frac{c}{c_0}\right)$$

mit

- a: Stoff- bzw. Stoffgemischspezifische Konstante
- c: Konzentration des Stoffes/Stoffgemisches [mg m^{-3}]
- c_0 : Konzentration des Stoffes/Stoffgemisches an der Geruchsschwelle [mg m^{-3}]

Da bei den Untersuchungen von Baumaterialien die Konzentrationen der emittierten Stoffe nicht bekannt sind, kann man die Gleichung unter Berücksichtigung einer konstanten Emission auch anhand einer volumenstromspezifischen Flächenlast A_q wie folgt darstellen:

$$\Pi = a \cdot \log_{10} \left(\frac{A_q}{A_{q,0}} \right)$$

Hierin gilt für die volumenstromspezifische Flächenlast A_q :

$$A_q = \frac{A_{\text{Probe}}}{\dot{V}}$$

mit

A_{Probe} : angeströmte Oberfläche des Probenmaterials
[m²]

\dot{V} : Luftvolumenstrom [m³/h]

Die volumenstromspezifische Flächenlast $A_{q,0}$ ist die Flächenlast, bei welcher die Geruchsschwelle überschritten wird.

3.5.3 BEWERTUNGSVERFAHREN UND AUSWERTUNG

Die sensorische Prüfung der Bauprodukte wurde mit einer trainierten Probandengruppe im Luftqualitätslabor des HRI durchgeführt. Das viertägige Trainings- und Auswahlverfahren ist im Anhang „Luftqualitätshandbuch“ ausführlich beschrieben.

Jeder Versuchstag ist mit zwei Bewertungsreihen an unterschiedlichen Acetonkonzentrationen begonnen worden. Die Probandengruppe erhält so Gelegenheit, sich an die Umgebungs- und Versuchsbedingungen zu gewöhnen. Der Versuchsleiter stellt hierzu am Vergleichsmaßstab zwei Acetonkonzentrationen ein, die innerhalb der verfügbaren Vergleichskonzentrationen von 1 bis 12 pi liegen.

Anschließend bewerteten die Probanden die Bauprodukte zunächst in der Geruchsstärke Π . Um die Einordnung der empfundenen Intensität zu erleichtern und Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu verbessern, kann der Vergleichsmaßstab zur Bewertung der Intensität herangezogen werden. Der Proband trägt den von ihm ermittelten Wert in eine Datenerfassungssoftware ein (Abbildung 3-15). Hierbei wird zusätzlich die Hedonik auf einer 9-Punkte- Skala zwischen ‚äußerst unangenehm‘ und ‚äußerst angenehm‘ erfasst. Für die Bewertung der Hedonik ist kein Vergleichsmaßstab erforderlich.

The image shows a software interface for recording odor evaluations. It consists of two horizontal sliders. The top slider is labeled 'empfundene Qualität' and has a scale from -4 to 4. The left end is labeled '(äußerst unangenehm)' and the right end is labeled '(äußerst angenehm)'. The bottom slider is labeled 'empfundene Intensität' and has a scale from 0 to 30. Both sliders have blue markers at 0. Below the sliders is a button labeled 'Fertig' and text 'Werte übernehmen und speichern'.

Abbildung 3-15: Datenerfassungssoftware für die Bewertung der Geruchprobe

Die Bewertungen werden in einer Textdatei als Rohdaten abgelegt und anschließend automatisiert ausgewertet. Für die empfundene Qualität und empfundene Intensität werden die arithmetischen Mittelwerte und die Standardabweichung berechnet, in einer Tabellenkalkulation abgelegt und graphisch angezeigt.

3.5.4 MULTIGASSENSOREN ("KÜNSTLICHE NASEN")

Neben den Geruchsbewertungen durch Probandengruppen wurden die Emissionen einiger Bauprodukte auch mit Multigassensensorsystemen gemessen. Da Probandenversuche aufwändig sind, soll untersucht werden, ob sich diese Sensorsysteme zur Bewertung von Gerüchen eignen. Am Einsatz von Sensorsystemen zur Bewertung von Geruchsintensitäten wird zur Zeit am HRI geforscht.

Multigassensensorsysteme messen gasförmige Verunreinigungen in der Probenluft. Es erfolgt jedoch keine analytische Bestimmung der Einzelkomponenten und deren Konzentrationen, sondern die Sensoren sind unspezifisch und messen Summensignale verschiedener Substanzen. Die Systeme zeichnen sich durch die Kombination mehrerer, verschiedener Sensoren aus, so dass möglichst viele Substanzen die in der Luft vorkommen, detektiert werden können. Durch die unterschiedlichen Messbereiche (detektierte Substanzen, Empfindlichkeiten) der

Sensoren erhält man ein Signalmuster, das das Gemisch der Substanzen charakterisiert. Die Stärke dieser Systeme liegt darin, Veränderungen einer bestimmten Zusammensetzung zu erkennen und zu bewerten. So eignen sich die Systeme besonders gut zur Produktüberwachung z. B. in der Lebensmittelindustrie. Eine quantitative Erfassung von Schadstoffen ist aufgrund der großen Querempfindlichkeiten nur schwer möglich.

Multigassensorenssysteme greifen das Prinzip der Geruchswahrnehmung auf und werden deshalb auch als „künstliche Nasen“ bezeichnet, obwohl sie in ihrer Messempfindlichkeit und in der Fähigkeit der Erkennung von Gerüchen weit hinter dem menschlichen Geruchssinn zurückbleiben. Der Vergleich mit der menschlichen Nase weckt Erwartungen, die diese Systeme nicht erbringen können. Die Sensorsysteme messen die Verunreinigungen und können so den Geruch nicht direkt messen. Die Sensoren sprechen sowohl auf Geruchsstoffe als auch geruchlose Stoffe an. Um den Geruch einer Probe zu bestimmen, müssen die Sensorsysteme durch den Vergleich mit Bewertungen einer Probandengruppe auf eine Geruchsbestimmung kalibriert werden. Ähnlich der Geruchsbewertung durch das menschliche Gehirn ist hierfür eine nachgeschaltete mathematische Signalverarbeitung von entscheidender Bedeutung. Erst in Kombination mit der Datenanalyse kann eine quantitative Ermittlung der Geruchsintensität erfolgen.

Multigassensorenssysteme können mit verschiedenen Typen von Gassensoren realisiert werden, die sich in der Art der Detektion und der Messgröße unterscheiden. In den zurzeit kommerziell erwerbbaaren Systemen werden hauptsächlich Metalloxide, organisch leitende Polymere, Schwingquarze und Oberflächenwellenleiter als Sensoren verwendet.

Am HRI kommt das Sensorsystem KAMINA zum Einsatz. KAMINA steht für **K**arlsruher **M**ikronase und wurde am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Bei der Entwicklung wurde darauf geachtet, dass es möglichst klein ist ($22 \times 6,5 \times 6,5 \text{ cm}^{-3}$) und durch moderne Fertigungstechniken (Halbleitertechnik) preisgünstig hergestellt werden. KAMINA besteht aus einem Messkopf mit einem Sensorchip der von der Probenluft umspült wird und der Auswerteelektronik, die die Steuerung des Messablaufs, die Temperaturregelung und Lüftersteuerung übernimmt. Abbildung 3-16 zeigt die KAMINA beim Messen über dem Bewertungstrichter.



Abbildung 3-16: Sensorsystem Kamina beim Messen über einem Bewertungstrichter

Die Sensoren der KAMINA sind Metalloxidsensoren. Hierbei werden für die KAMINA Sensorchips mit verschiedenen Metalloxiden und verschiedener Anzahl an Sensoren angeboten. Die KAMINA des HRI arbeitet mit einem Sensorchip mit 38 Zinnoxid-Sensoren (SnO_2). Bei Metalloxidsensoren wird der elektrische Widerstand des Sensors gemessen. Er dient als Maß für die an der Sensoroberfläche angelagerten Substanzen. Metalloxidsensoren arbeiten nur in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Der Sauerstoff lagert sich an der Oberfläche der Sensoren an und nimmt Elektronen aus dem Leitungsband der Metalloxide auf. Die Reduktion der freien Elektronen führt zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands des Sensors. Zwischen den an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies (O^- , O_2^- , O^{2-} , OH^-) stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Strömt nun die Probenluft mit flüchtigen Substanzen über die Sensoroberfläche, so stellt sich ein anderes Gleichgewicht ein. Oxidierbare Substanzen reagieren mit dem Sauerstoff und die gebundenen Elektronen werden wieder frei. Der elektrische Widerstand sinkt. Reduzierende Substanzen wie NO_2 und O_3 erhöhen den elektrischen Widerstand. Der Effekt der Veränderung des elektrischen Widerstands ist reversibel.

Die unterschiedliche Sensitivität und Selektivität der Sensoren wird durch Zufügen von verschiedenen Katalysatormaterialien (Platin und Palladium) in unterschiedlichen Konzentrationen zu dem Metalloxid erreicht. Die Leitfähigkeit der Sensoren kann auch durch die Höhe der Temperatur beeinflusst werden, auf welche die Sensoren durch einen Hitzdraht erhitzt werden. Je nach Metalloxid des Sensors liegen die optimalen Betriebstemperaturen bei 200 bis 500 °C.

Eine weitere Möglichkeit der Veränderung der Selektivität liegt darin, die Sensoroberfläche mit einer sensitiven Schicht zu beschichten. Hierdurch kann der Stofftransport zur Sensoroberfläche beeinflusst werden. Dies kommt auch bei der Kamina zum Einsatz. Der Sensorchip ist mit einer sensitiven Schicht mit einem Dickengradienten versehen.

Bei den Untersuchungen wurden die Proben der Bauprodukte in CLIMPAQs eingebracht. Die Untersuchungen wurden parallel zu den Kammernmessungen über 28 Tage mit einer konstanten Durchflussrate durchgeführt. Die flächenspezifische Luftdurchflussrate wurde so eingestellt, dass sie der Luftdurchflussrate in den Emissionskammern entsprach. Die Anordnung mit den CLIMPAQs wurde gewählt, um vergleichende Messungen mit dem Sensorsystem und der Probandengruppe durchzuführen. Für die Probandenbewertung sind höhere Luftvolumenströme nötig als an den Kammern zur Verfügung stand. Die CLIMPAQs wurden immer mit konstant 1 l s^{-1} durchströmt und haben so ausreichend Luft für die Probandenbewertung bereitgestellt. Die flächenspezifische Durchflussrate wurde durch geeignete Wahl der Oberfläche des Probenmaterials eingestellt. Durch Zuführen eines geruchsneutralen Luftstroms nach dem CLIMPAQ kann die Probenluft auch bei verschiedenen Verdünnungsstufen bewertet werden.

An den Messtagen wurden sowohl die Materialproben im CLIMPAQ als auch die Probenbehälter mit der Luft aus den Emissionskammern bewertet. Zusätzlich wurden Luftproben mit Tenax-Röhrchen genommen und die Zusammensetzung der Verunreinigungen analytisch bestimmt.

Es zeigte sich, dass die Geruchsbewertungen im CLIMPAQ immer etwa 1-2 pi unterhalb der Bewertung der Probenbehälter lag. Der Verlauf über die 28 Messtage einer Probe war vergleichbar. Die chemische Analyse ergab vergleichbare Schadstoffkonzentrationen.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 EMISSIONSMESSUNGEN (VOC + GERUCH)

Es wurden 50 Baustoffe in 60 Emissionskammermessungen gemäß den Vorgaben des AgBB-Schemas untersucht, wobei jedoch Produkte, die die Anforderung nach drei Tagen nicht erfüllten, trotzdem bis zum 28. Tag in der Kammer verblieben. Bei sieben Acryl- und sechs Silikondichtmassen, sechs pastösen Kunstharzfertigputzen, sieben OSB, sechs weiteren Holzprodukten, 13 Farben und Lacken - darunter sieben Wandfarben -, vier Klebstoffen und drei weiteren Bauprodukten wurden jeweils am ersten, dritten, zehnten und 28. Tag VOC- und Geruchs-Emissionsmessungen durchgeführt. Dabei sind die VOC analog der DIN ISO 16000-6 [30] und, als Sonderfall der VOC, die Ketone und Aldehyde analog der DIN ISO 16000-3 [31] untersucht worden. Die Geruchsmessungen wurden mit dem im Kapitel 3.5 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse werden auszugsweise in den folgenden Unterkapiteln behandelt, die Detailergebnisse sind im Anhang für alle Kammermessungen zu finden. In den folgenden Unterkapiteln sind Auswertungen nach AgBB enthalten und tabellarisch aufgeführt. Die Anforderungswerte im AgBB-Schema lassen Spielräume bei der Anwendung auf die jeweils erhaltenen Messergebnisse zu. Die Werte werden mathematisch auf die Stelle gerundet, die im Schema angegeben ist. So ist bei einem R-Wert von 1,49 noch nicht von einer Überschreitung zu sprechen, da der Wert 1 betragen darf 1,51 wäre aber zu hoch.

4.1.1 DICHTMASSEN

Die Dichtmassen wurden wie im Kapitel 3.3 beschrieben vorbereitet. Einige Messungen wurden parallel in der 23-l-Kammer und dem CLIMPAQ durchgeführt, für das CLIMPAQ wurde ein q von $83 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ verwendet. In der Tabelle 4-1 sind die Ergebnisse der Acryldichtmassen und in Tabelle 4-2 die der Silikondichtmassen vergleichend dargestellt. Um die Resultate besser gegenüberstellen zu können, sind die Ergebnisse der Dichtmassen mit abweichendem q auf den in der Norm DIN ISO 16000-9 vorgegebenen Wert von $q = 44 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ umgerechnet worden. Daraus resultieren flächenspezifische Emissionsraten deren Einheit $\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ist. Das AgBB-Schema verwendet jedoch Kammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$, die auf einer Messung mit Kammerbedingungen und –beladungen analog der genannten ISO-Norm

basieren. Somit entspricht die obige Umrechnung auf eine andere Beladung nicht den Vorgaben des AgBB-Schemas, ist aber die einzige Möglichkeit die erhaltenen Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

Die Acryldichtmassen zählen zu den Produkten, die durch Verdampfung von Wasser und der enthaltenen Lösungsvermittler zu einer flexiblen Masse aushärten. Gerade diese Lösungsvermittler (Wasserlöslichkeit der Acryldispersionen), welche häufig aus Glykolen bestehen, emittieren als Hauptkomponenten aus den Massen. Da diese zudem eher geringe NIK-Werte besitzen und die Emissionen zumeist mehrere hundert $\mu\text{g m}^{-3}$ ausmachen, kann dies leicht zu Überschreitungen der entsprechenden Anforderung im AgBB-Schema führen (Tabelle 4-1). So emittieren die drei Dichtmassen mit einem R-Wert von größer als eins große Mengen an Ethandiol und Dipropylenglykol. Die Masse mit der Probennummer 3460 wurde langfristig in der Emissionskammer belassen, während dieser Zeit wurde ausschließlich das VOC Ethandiol nachgewiesen. Nach ca. sechs Monaten lag immerhin noch eine Konzentration von $74 \mu\text{g m}^{-3}$ vor, was einem Wert von ca. $150 \mu\text{g m}^{-3}$ bei einem q von $44 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ entspräche.

Tabelle 4-1: Übersicht über die Auswertung der Acryldichtmassen gemäß den AgBB-Anforderungen.

Kriterium / Material	TVOC ₃ mg m ⁻³	TVOC ₂₈ mg m ⁻³	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³	R	Nicht bewertbare VOC mg m ⁻³	Bewertung AgBB	Flächenspezifische Luftdurchflussrate q m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1		
Acryl 3332	0,85	0,15	0,051	0,11	0,033	bestanden	44
Acryl 3351	4,7	1,15	0	1,26	0,047	nicht bestanden	83*
Acryl 3356	8,3	2,8	0	5,11	0,006	nicht bestanden	83*
Acryl 3460	7,2	0,53	0	2,02	0,06	nicht bestanden	83*
Acryl 3485	0,47	0,05	0	0,00	0,05	bestanden	83*
Acryl 3647	0,58	0,09	0	0,09	0,032	bestanden	83*
Acryl 3653	0,60	0,09	0	0,09	0,032	bestanden	44

* Für die Vergleichbarkeit der angegebenen Messwerte sind sie auf ein q von $44 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ umgerechnet worden.

Acryldichtmassen behalten ihre Flexibilität nach der Aushärtung zu einem großen Teil durch die in das System integrierten Weichmacher. Diese sind in ca. 50 % der Fälle Phthalate und darunter hauptsächlich Isononylphthalat. Die Dichtmassen wurden durch Mahlen von ausgehärteten Proben und Extraktion mit Toluol oder Dichlormethan mit anschließender flüssiger Injektion in ein GC/MS rein qualitativ untersucht. Neben den Phthalaten wurden außerdem Adipate gefunden; manchmal wurden keine Hinweise auf den Weichmachertyp gefunden. Die Kammermessung mit der Acryldichtmasse 3460 lief über einen Zeitraum von fast 20 Monaten, um

möglicherweise emittierende Weichmacher in der Luft nachzuweisen. Über diesen Zeitraum wurden mehrfach Proben auf PU-Schaum gezogen, um Phthalate in der Luft nachweisen zu können. Die Bestimmungsgrenze für dieses Verfahren lag bei 100 ng m^{-3} (bei 10 m^3 Probenahme) für die Phthalate. Diese Methode scheint für die Messung von Phthalaten nicht empfindlich genug, so dass keine dieser Verbindungen in der Luft nachweisbar waren.

Neben den Dichtmassen auf Acrylbasis wurden auch die Emissionen von Silikondichtmassen untersucht. Silikondichtmassen werden vor allem im Sanitärbereich, in Küchen, an Fenstern und im Außenbereich eingesetzt, wo es zumeist auf eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und eine hohe Elastizität ankommt. Silikondichtmassen sind nicht überstreichbar, was ihren Einsatz bei einigen Anwendungen nicht zulässt. Sie vernetzen nach der Ausbringung und spalten dabei einen organischen Rest ab. Der bekannteste Rest ist Essigsäure; verbreitet sind zudem Systeme mit Alkoxygruppen, die Alkohole abspalten; weiterhin kommen Oximabspalter zum Einsatz.

Tabelle 4-2: Übersicht über die Auswertung der Silikondichtmassen gemäß den AgBB-Anforderungen

Kriterium / Material	TVOC ₃ mg m ⁻³	TVOC ₂₈ mg m ⁻³	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³	R	Nicht bewertbare VOC mg m ⁻³	Bewertung AgBB	Flächenspezifische Luftdurchflussrate q m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1		
Silikon 3333	5,6	1,4	1,8	0,09	1,4	nicht bestanden	10*
Silikon 3338	10,3	1,7	0,18	0,04	1,0	nicht bestanden	44
Silikon 3353	12,1	3,7	1,85	0,15	3,6	nicht bestanden	83*
Silikon 3477 [#]	7,6	0,41	0	0,00	0,40	nicht bestanden	44
Silikon 3478	1,1	0,21	0	0,00	0,20	nicht bestanden	83*
Silikon 3707	7,9	0,37	0	0,00	0,36	nicht bestanden	44

* Für die Vergleichbarkeit der angegebenen Messwerte sind sie auf ein q von $44 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ umgerechnet worden.

Bei diesem Silikon wurden am dritten Tag 26 µg m^{-3} Benzol detektiert, wobei laut AgBB-Schema maximal 10 µg m^{-3} an kanzerogenen Stoffen enthalten sein dürfen.

In diesem Vorhaben wurden Acetat- und Alkoxyssysteme untersucht. Analytisch auffällig ist dabei die Emission von Essigsäure in den ersten Tagen der Messung. In dieser Zeit ergeben sich z. T. Konzentrationen von Essigsäure von mehreren Milligramm pro Kubikmeter in der Kammerluft. Nach 28 Tagen sind jedoch keine oder nur geringe Essigsäureemissionen aus den Massen nachweisbar. Alkoxybasierte Dichtmassen spalten meist Methanol ab, welches mit den hier vorgestellten Methoden jedoch nicht quantitativ nachgewiesen werden konnte. Für einige alkoxy-

basierte Dichtmassen konnte in den ersten Stunden und Tagen Methanol, oder Ethanol ermittelt werden, aber die verwendete Säule (DB-624, Abschnitt 3.4.4) lässt keine genaue Bestimmung zu, der Konzentrationsbereich liegt nach drei Tagen z. T. oberhalb von 1 mg m^{-3} .

In der Tabelle 4-2 sind die Summenwerte der VOC-Auswertung nach dem AgBB-Schema dargestellt. Die Werte sind alle auf ein q von $44 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ umgerechnet, um sie besser vergleichen zu können. Auffällig ist, dass keine der Silikondichtmassen die AgBB-Bewertung bestanden hat. Selbst die Dichtmassen, die nur relativ geringe Anfangskonzentrationen aufweisen, ergaben am 28. Tag Überschreitungen bei den VOC ohne NIK. Verantwortlich hierfür sind die Emissionen von zyklischen Siloxanen - z.B. Decamethylcyclopentasiloxan (D5) (siehe Abbildung 4-1), Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6) oder Tetramethylcycloheptasiloxan (D7) - für die keine NIK-Werte vorliegen, mit Konzentrationen über $100 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$.

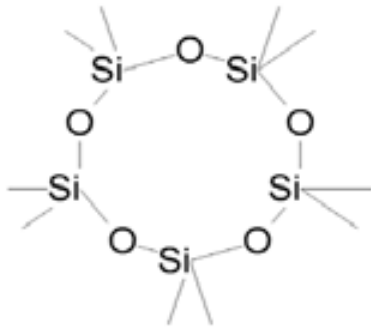


Abbildung 4-1: Struktur der Verbindung Decamethylcyclopentasiloxan

Als Emissionen aus allen untersuchten Silikondichtmassen sind diese zyklischen Komponenten nachweisbar. Die genaue Ursache hierfür ist nicht klar, es könnten Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess sein. Die Silikonöle, die in einigen Dichtmassen als Weichmacher enthalten sind, sind offene längerkettige Silikone. Bei einigen anderen Dichtmassen konnten zudem noch größere Mengen an Kohlenwasserstoffen detektiert werden, die vermutlich eine ähnliche Funktion wahrnehmen, wie die Silikonöle. In einem Fall wurde auch Benzol aus dem Produkt gefunden, dies war möglicherweise auf eine Verunreinigung mit einem der Kohlenwasserstoffgemische zurückzuführen, da noch andere zyklische Aromaten nachgewiesen werden konnten. (Details im Anhang, Probe 3477).

Im Januar 2006 ist von der Jury Umweltzeichen ein neues Umweltzeichen „Blauer Engel“ verabschiedet worden: RAL-UZ-123, Emissionsarme Dichtstoffe [47]. Hierin sind die Kriterien für die Untersuchungen von Dichtmassen analog dem AgBB-Schema aufgenommen, allerdings mit schärferen Anforderungen an die Emissionswerte (Tabelle 4-3). Die Anforderungen an die Summe VOC _{ohne NIK} und an den R-Wert sind zunächst für den ersten Gültigkeitszeitraum von 4 vier Jahren ausgesetzt.

Die Werte werden lediglich gemessen und angegeben, jedoch bei der Vergabe des Umweltzeichens nicht berücksichtigt.

Tabelle 4-3: Anforderungen an Fugendichtstoffe nach RAL-UZ-123

Substanz	Anforderung	
	3 Tage	28 Tage
Summe der organischen Verbindungen im Retentionsbereich C ₆ – C ₁₆ (TVOC)	≤ 2000 µg m ⁻³	≤ 300 µg m ⁻³
Summe der organischen Verbindungen im Retentionsbereich C ₁₆ – C ₂₂ (ΣSVOC)	-	≤ 30 µg m ⁻³
K-Stoffe	≤ 10 µg m ⁻³ Summe	≤ 1 µg m ⁻³ je Einzelwert
Summe VOC ohne NIK	-	≤ 100 µg m ⁻³ #
R-Wert	-	< 1 #
Formaldehyd		≤ 0,05 ppm
Andere Aldehyde		≤ 0,05 ppm

Legt man diese Vorgaben für die Bewertung der Dichtstoffe in den Tabellen 4-1 und 4-2 zu Grunde, bestehen eine Siliconmasse und vier Acrylmassen die Anforderungen des Blauen Engels. Allerdings muss einschränkend hinzugefügt werden, dass in diesem Vorhaben die Massen mit ca. doppelter Massenbeladung untersucht wurden, da die Profile 6 mm Schenkelhöhe statt 3 mm - wie in der Norm gefordert – hatten, so dass die Ergebnisse nicht vollständig mit den Anforderungen des Blauen Engel vergleichbar sind.

Bei der sensorischen Bewertung lassen sich die Acryl- und Silikondichtmassen grundsätzlich voneinander unterscheiden: Die empfundenen Geruchsintensitäten bei den Acrylmassen fallen nach einem relativ hohen Anfangswert von bis zu 20 pi fast alle deutlich ab, wie Abbildung 4-2 beispielhaft zeigt.

In der ersten Laufzeit der Vergabegrundlage wird die Summe VOC ohne NIK von den Prüfinstituten ermittelt und in den Prüfbericht aufgenommen, führt aber bei Überschreitung nicht zur Ablehnung. In der Anhörung zur Revision der Vergabegrundlage wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse über die Aufnahme eines Wertes entschieden.

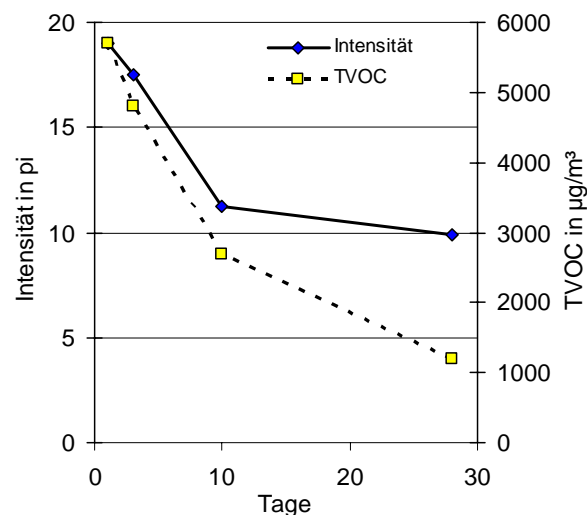


Abbildung 4-2: Intensitäts- und TVOC-Verlauf Acryl 3351

Die empfundene Geruchsintensität des Acryl 3356 steigt dagegen vom ersten zum dritten Versuchstag, obwohl die TVOC-Werte in der Probenluft sehr deutlich sinken. Bei den Einzelverbindungen wurde mit Diethylenglykol ein Stoff nachgewiesen, der, analog zum Geruch und entgegen der TVOC-Werte, in seiner Konzentration vom ersten zum dritten Tag ansteigt und zum 28. Tag wieder abfällt (Abbildung 4-3). In der nachgewiesenen Konzentration wird Diethylenglykol mit einer unteren Geruchsschwelle von $0,21 \text{ mg m}^{-3}$ den Geruch der Probenluft vermutlich nicht beeinflussen. Er ist jedoch ein Indikator für eine Änderung der Zusammensetzung der emittierten Stoffe.

Die beiden sensorisch untersuchten Silikone zeigen ein grundsätzlich anderes Verhalten wie Acryldichtmassen: Die Intensität nimmt, nachdem sie am dritten und zehnten Tag gefallen ist, zum 28. Tag wieder deutlich zu. Eine Verbindung zu den gemessenen TVOC-Werten und den gemessenen Einzelverbindungen lässt sich nicht herstellen.

Insgesamt werden innerhalb der Baustoffgruppe Dichtmassen die Acryle nach 28 Tagen sensorisch besser beurteilt als die Silikone. Acryl 3460 und Acryl 3485 weisen jedoch gegenüber den anderen untersuchten Acryldichtmassen nach 28 Tagen vergleichsweise hohe Intensitäten auf und werden hedonisch schlecht beurteilt.

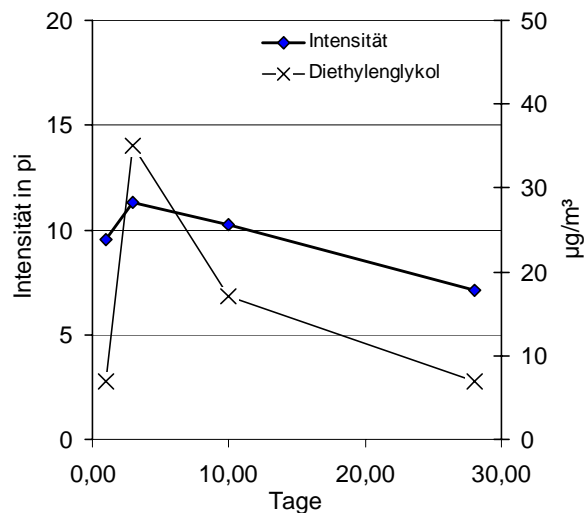


Abbildung 4-3: Intensitäts- und Konzentrationsverlauf Diethylenglykol Acryl 3356

4.1.2 KUNSTHARZFERTIGPUTZE

Die untersuchten pastösen Kunstharzfertigputze (KH-Putz) zeigten bei einigen Produkten zum Teil sehr hohe und bei einigen Produkten geringe Konzentrationen an VOC im Emissionskammerversuch. Da die Putze in Schichtdicken von mehreren Millimetern auf die Glasplatten aufgetragen wurden, können sie ein großes Reservoir für VOC-Emissionen sein.

In Tabelle 4-8 (Seite 61) werden die Verbrauchsdaten für Kunstharzfertigputze in 2005 mit 114.000 Tonnen pro Jahr für Deutschland angegeben [48]. Diese Zahlen deuten darauf hin, dass Kunstharzfertigputze in großen Mengen angewendet werden und daher emissionsseitig betrachtet werden sollten, auch wenn die genauen Zahlen für den Innenraum aus der Graphik nicht ermittelbar sind.

Die Auswertung der Emissionsmessungen nach dem AgBB-Schema (Tabelle 4-4) zeigt, dass zwei von sechs Produkten die Anforderungen bestehen. Die Produkte 3345 und 3487, welche die AgBB-Anforderungen nicht einhalten, fallen durch eine sehr deutliche Überschreitung des TVOC-Wertes auf. Bei beiden Produkten konnte die Überschreitung im Wesentlichen auf eine glykologische Komponente und in einem Fall zusätzlich auf eine Alkanfraktion (C_8 - C_{12}) zurückgeführt werden. Alkane und Aromaten waren neben Glykolen und Estern die am häufigsten identifizierten VOCs.

Tabelle 4-4: Übersicht über die Auswertung der pastösen Kunstharz-fertigputze gemäß den AgBB-Anforderungen

Kriterium / Material	TVOC ₃ mg m ⁻³	TVOC ₂₈ mg m ⁻³	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³	R	Nicht bewertbare VOC mg m ⁻³	Bewertung AgBB	TVVOC ₂₈ [*] mg m ⁻³	Flächen- spezifische Luft- durchflussrate q m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1			
KH-Putz 3342	0,88	0,11	0	0,01	0,09	bestanden	0,006	0,53
KH-Putz 3345	214	34,5	0,19	0,34	33,9	nicht bestanden	0,160	0,53
KH-Putz 3357	0,41	0,02	0	0,00	0,003	bestanden	0,024	0,53
KH-Putz 3487 [#]	52,7	5,35	0	0,48	3,14	nicht bestanden	0,008	0,53
KH-Putz 3614	0,98	0,27	0	0,07	0,22	nicht bestanden	0,014	0,53
KH-Putz 3623	6,31	1,28	0	2,46	0,10	nicht bestanden	0,026	0,53

KH-Putz = Kunstharz-Fertigputz

* Die VVOC setzen sich zusammen aus Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton

[#] Enthielt auch 11 µg m⁻³ Benzol (kanzerogen) nach 3 Tagen.

Pastöse Kunstharzfertigputze sind üblicherweise mit Topfkonservierern ausgerüstet, um die Gebinde innerhalb der Lagerzeit gegen einen mikrobiellen Angriff zu schützen. Obwohl die Konservierungsmittel im Vorhaben nicht explizit gesucht wurden, konnten sie in mehreren Fällen identifiziert werden. Drei der Putze enthielten Methylisothiazolinon (MIT). Dieses wird mit der Tenax-Methode (3.4.1) gut adsorbiert und mit Hilfe der Thermodesorption desorbiert. Maximale Konzentrationen von 80 bzw. 200 µg m⁻³ konnten nach 28 Tagen nachgewiesen werden. In einem Fall, KH-Putz 3614, führte diese Emission nach 28 Tagen zu einer Überschreitung der VOC_{ohne NIK}. In der Abbildung 4-4 ist der Verlauf der MIT-Konzentration für die drei KH-Putze 3342, 3614 und 3623 dargestellt. Auffällig war bei allen drei Putzen, dass am ersten Messtag kaum oder nur wenig MIT bestimmt werden konnte, nach zehn Tagen durchlief die Konzentration dann das Maximum. Auch bei den Screening-Messungen mit der thermischen Extraktion, die an den frischen Putzen durchgeführt wurden, wurde nur beim KH-Putz 3342 ein Hinweis auf die Emission von MIT am 1. Tag gefunden. Die verzögerte Emission von MIT ist möglicherweise auf starke Wechselwirkungen mit anderen Komponenten im Putz zurückzuführen, deren Gehalt nach einigen Tagen abnimmt.

MIT soll in Kombination mit Benzisothiazolinon (BIT) zu Konservierungszwecken eingesetzt werden. BIT lässt sich jedoch nicht mit der Tenax-Methode identifizieren. Auch mit den PU-Schäumen (3.4.3) konnte BIT oberhalb der Bestimmungsgrenze von ca. 1 µg m⁻³, die auf einer spezifischen SIM-Methode basiert, nicht nachgewiesen werden. Die PU-Schaummethode ist für den Nachweis von MIT oder BIT jedoch nicht überprüft worden. Die Verbindung MIT konnte in mehreren Fällen auch auf dem Schaum nachgewiesen werden, jedoch zumeist in geringeren Konzen-

trationen als mit Tenax. Möglicherweise bricht bei einem Probenahmevolumen von ca. 5 m^3 das leichtflüchtigere MIT teilweise durch den PU-Schaum durch.

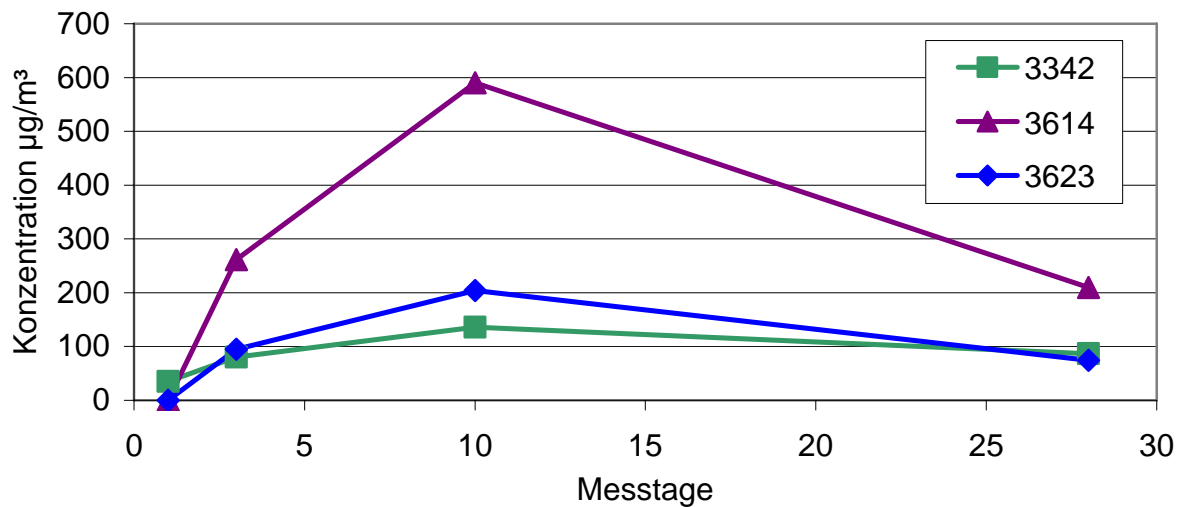


Abbildung 4-4: Verlauf der MIT-Konzentrationen für 3 Kunstharzfertigputze

Eine weitere Komponente, die als Topfkonservierer eingesetzt wird, ist Formaldehyd. Dieser VVOC konnte in fünf der sechs untersuchten Putze, meist in Konzentrationen unter – z. T. deutlich unter – $0,1 \text{ mg m}^{-3}$, nachgewiesen werden. Nur in einem Fall (KH-Putz 3345) konnten am ersten Tag Konzentrationen von $1,4 \text{ mg m}^{-3}$ nachgewiesen werden, die im Laufe der 28 Tage auf $0,12 \text{ mg m}^{-3}$ abnahmen.

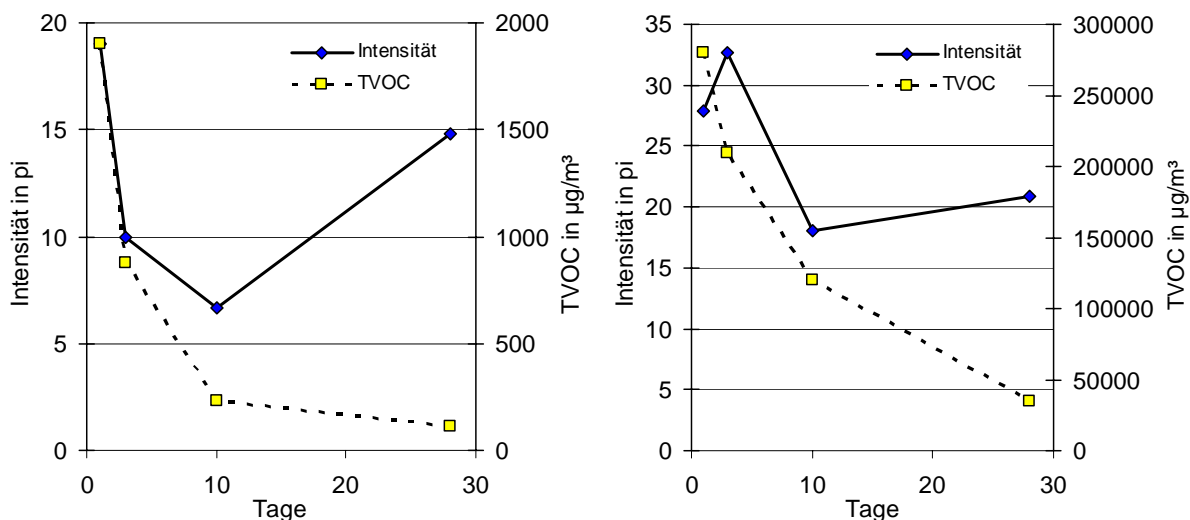


Abbildung 4-5: Geruchsintensitäts- und TVOC-Verlauf von KH-Putz 3342 und 3345

Innerhalb der Baustoffgruppe der Kunstharzfertigputze ist der Verlauf der Geruchsintensitätsbewertung von zwei Putzen sehr auffällig: KH-Putz 3342 fällt zunächst von einer Bewertung 19 pi am ersten Tag bis auf 6,7 pi am zehnten Tag ab und wird am 28. Tag mit 14,8 pi bewertet. Mit dem Verlauf der gemessenen Einzelverbindungen und den TVOC-Werten kann keine Korrelation zum Verlauf der Intensitätswerte festgestellt werden.

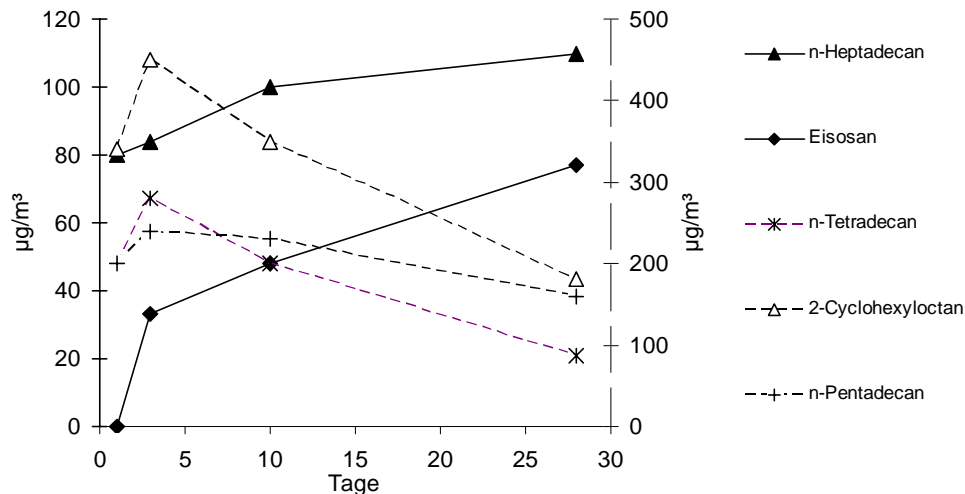


Abbildung 4-6: Konzentrationsverlauf von Einzelverbindungen KH-Putz 3345

Die Intensitätsbewertung von KH-Putz 3345, dessen extrem hohe TVOC-Werte bei der chemischen Analyse auffällig sind, steigt vom ersten zum dritten Tag von 27,9 pi auf 32,7 pi, fällt bei der Bewertung am zehnten Tag auf 11,1 pi und steigt anschließend wieder auf 20,9 pi. Mit dem TVOC-Verlauf weist die Geruchsbewertung keine Korrelation auf.

Bei den Einzelverbindungen lassen sich Stoffe finden, die als Begleitstoffe eventuell den Verlauf der Geruchsbewertung erklären: Tetradecan, Cyclohexyloctan und Pentadecan - aufgetragen auf der rechten Ordinate in Abbildung 4-6 - steigen in der Konzentration vom ersten zum dritten Tag und nehmen anschließend wieder ab, die Konzentration von Heptadecan und Eicosan - aufgetragen auf der linken Ordinate - steigen vom ersten bis zum 28. Tag an. Auch wenn die Einzelstoffe nicht unbedingt für die geruchliche Belastung der Probenluft verantwortlich sein müssen, sind sie Indikatoren einer Konzentrationssteigerung einer Gruppe von Stoffen vom ersten zum dritten Tag, die von einer Konzentrationssteigerung einer anderen Gruppe von Stoffen überlagert wird. Sind in den jeweiligen Gruppen von Stoffen entsprechend

geruchsaktive Substanzen vorhanden, könnten sie für einen Verlauf wie in Abbildung 4-5 gezeigt, verantwortlich sein.

Die Geruchsintensität des KH-Putzes 3357 wird am dritten Tag stärker bewertet als am ersten Tag. Auch hier lassen sich mit Cyclotrisiloxan und Butanol Stoffe in den Einzelverbindungen finden, deren Konzentration zum dritten Tag zunimmt und anschließend wieder abfällt. Insgesamt werden die geruchlichen Emissionen aus KH-Putzen eher hoch beurteilt, parallel dazu fällt die hedonische Beurteilung ebenfalls schlecht aus.

4.1.3 HOLZ UND HOLZWERKSTOFFE

Zahlreiche Holzwerkstoff- und Holzplatten wurden untersucht; die meisten waren vom Typ „Oriented Strand Board“ (OSB). In Deutschland werden OSB meist aus Nadelholz hergestellt, wobei Kiefer verwendet wird. Dass die Werkstoffe VOCs emittieren können, ist in der Literatur mehrfach beschrieben [z. B. 42, 49, 50]. Die Einführung des AgBB-Schemas hat auch bei Holzwerkstoffen zu Forschungsaktivitäten geführt. Von der Bundesanstalt für Holzforschung (BFH) ist eine größere Studie über die Einflüsse des Herstellungsprozesses auf die Emissionen des Produktes erarbeitet worden, die die Spanntrocknung, die Presstemperatur und -dauer, die Lagerbedingungen und -dauer in Beziehung zu den gemessenen Emissionen setzt [51].

Tabelle 4-5: Übersicht über die Auswertung der OSB gemäß den AgBB-Anforderungen

Kriterium / Material	TVOC ₃	TVOC ₂₈	ΣSVOC ₂₈	R	Nicht bewertbare VOC	Bewertung AgBB	TVVOC ₂₈ [#]	Flächen-spezifische Luft-wechselrate q
	mg m ⁻³	mg m ⁻³	mg m ⁻³		mg m ⁻³		mg m ⁻³	m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1			
OSB 3382	1,4	0,45	0	0,41	0	bestanden	0,071	1
OSB 3383	0,4	0,17	0	0,16	0	bestanden	0,092	1
OSB 3488	1,5	0,40	0	0,98	0	bestanden	0,120	1
OSB 3543	1,9	0,55	0	1,04	0	bestanden	0,130	1
OSB 3559	0,9	0,39	0	0,73	0	bestanden	0,140	1
OSB 3628	2,9	0,57	0	1,30	0	bestanden	0,270	2*
OSB 3689	1,3	0,68	0	1,26	0,013	bestanden	0,110	1

[#] Die VVOC setzen sich zusammen aus Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton

* Für die Vergleichbarkeit der angegebenen Messwerte sind sie auf ein q von 1 m³ m⁻² h⁻¹ umgerechnet worden.

Tabelle 4-5 gibt einen Überblick über die VOC-Emissionen aus den OSB. Die Werte für TVOC nach drei und 28 Tagen stellen für die OSB kein Problem dar, aber

auffällig ist, dass die R-Werte von drei Produkten nur durch Abrundung den Wert von eins einhalten. Hierzu tragen im Wesentlichen die gesättigten und ungesättigten Aldehyde sowie deren komplementäre Carbonsäuren bei. Die Detailergebnisse dieser Emissionsuntersuchungen sind wieder im Anhang aufgelistet, wobei festzustellen ist, dass die Anzahl der emittierenden Komponenten - mit bis zu 50 nachgewiesenen VOCs - bei diesen Produkten am höchsten ist.

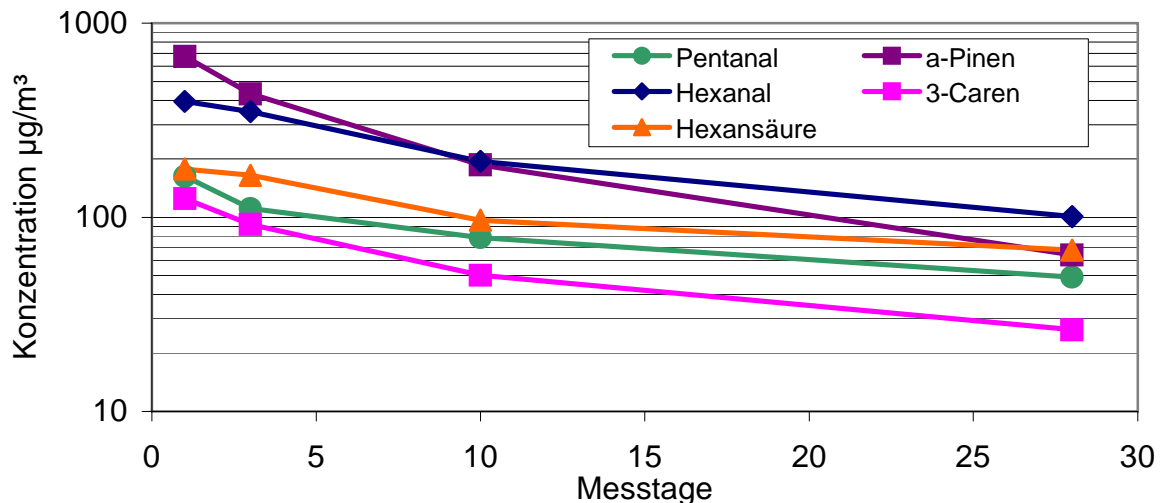


Abbildung 4-7: Konzentrationen einiger VOC aus der OSB 3543

Weitere Emissionen - neben den schon erwähnten Aldehyden - sind die Terpene α -Pinen und Δ_3 -Caren, welche beide auch die Hauptemittenten von reinem Kiefernholz sind. In der Abbildung 4-7 sind die Emissionen von Hexanal, Pentanal, Hexansäure, α -Pinen und Δ_3 -Caren dargestellt. Die Konzentration dieser Verbindungen nimmt über den Versuchszeitraum hinweg ab. In der Tendenz haben die VOC-Konzentrationen nach 28 Tagen auf höchstens 10 bis 20 % der Ausgangskonzentration abgenommen.

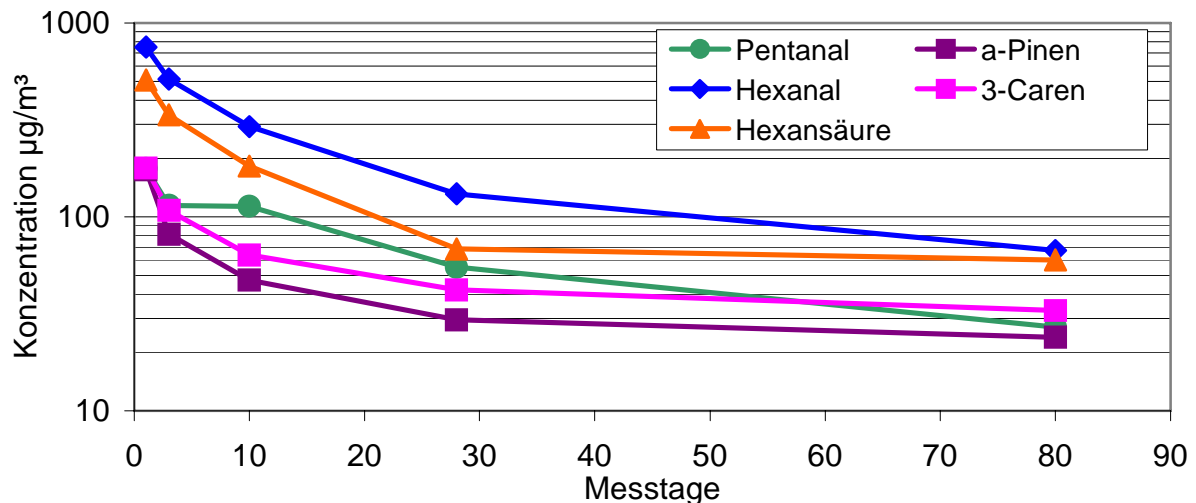


Abbildung 4-8: Konzentrationen einiger VOC aus der OSB 3488 (über ca. 80 Tage beprobt)

Dass die Konzentrationen der Verbindungen auch über den 28. Tag hinaus abnimmt, ist in Abbildung 4-8 gut zu erkennen. Im Vorhaben wurden ausschließlich Platten aus dem Baumarkt untersucht, deren Alter unbekannt ist. In der Untersuchung von Makowski et. al [51] werden an produktionsfrischen Platten vor allem bei den Aldehyden ansteigende Emissionen festgestellt. Gerade in den ersten Wochen kann es bei solchen Platten zu einem deutlichen Anstieg der Aldehyd-emissionen kommen. Ein solcher Effekt ist bei den hier durchgeführten Messungen nicht nachweisbar, was darauf hinweist, dass die Platten mindestens mehrere Wochen alt waren, bevor sie untersucht wurden.

Wie bereits beschrieben, tragen bei den OSB die Emissionen gesättigter und ungesättigter Aldehyde sowie der entsprechenden Carbonsäuren, erheblich zu einer Erhöhung des R-Wertes bei. Die gesättigten Aldehyde Hexanal, Pentanal und Heptanal sowie die Carbonsäuren Pentan- und Hexansäure konnten am häufigsten nachgewiesen werden. Jedes dieser VOCs trägt mit bis zu $100 \mu\text{g m}^{-3}$ zu den Gesamtemissionen bei. Mit NIK-Werten von 400 bis $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ haben die Komponenten einen hohen Einfluss auf den R-Wert. Einen teilweise noch höheren Einfluss haben die ungesättigten Aldehyde, vor allem das Octenal, welches aus einigen OSB in Konzentrationen um $10 \mu\text{g m}^{-3}$ emittiert. Bei einem NIK-Wert von $18 \mu\text{g m}^{-3}$ wird damit schon mehr als die Hälfte des zulässigen R-Wertes von eins erreicht.

Tabelle 4-6: Übersicht über die Auswertung weiterer Holz und Holzwerkstoff-Platten gemäß den AgBB-Anforderungen

Kriterium / Material	TVOC ₃ mg m ⁻³	TVOC ₂₈ mg m ⁻³	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³	R	Nicht bewertbare VOC mg m ⁻³	Bewertung AgBB	TVVOC ₂₈ mg m ⁻³	Flächen- spezifische Luftwechselrate q m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1			
Kieferp. 3384	0,37	0,21	0	0,13	0,022	bestanden	0,001	1
Korkp. 3479	0,19	0,11	0	0,00	0,10	bestanden	0,000	1,25
Spanp. 3560	1,61	0,79	0	1,52	0,003	nicht bestanden	0,024	1
Korkp. 3561	0,28	0,07	0	0,03	0,04	bestanden	0,0	1,25
Laminat 3562	0,05	0,01	0,003	0,00	0,003	bestanden	0,011	1,25
Buchep. 3625	0,14	0,06	0	0,11	0	bestanden	0,015	1

Kieferp. = Kieferplatte; Korkp. = Korkparkett; Spanp. = Spanplatte; Buchep. = Bucheplatte

In Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse der weiteren im Vorhaben untersuchten Holzwerkstoffe dargestellt. Ein Produkt dieser Gruppe verfehlt knapp die AgBB-Anforderungen. Hierbei handelt es sich um eine Spanplatte für den Einsatz als Fußbodenverlegeplatte, die Essigsäurekonzentrationen aufweist. Zwar werden Spanplatten in Deutschland üblicherweise aus Nadelholz hergestellt, in der hier untersuchten ist aber wahrscheinlich ein höherer Laubholzanteil enthalten, woraus sich die erhöhte Essigsäureemission erklären ließe. Auch könnte ein bestimmtes Bindemittel in Kombination mit einem alkalischen Milieu einen ähnlichen Effekt haben.

Die weiteren betrachteten Produkte weisen z. T. sehr niedrige Konzentrationen auf, wie z. B. das Laminat. Die Holzplatten aus Kiefern- und Buchenholz waren stabverleimte Platten, wie sie für den Möbelbau angeboten werden. Diese waren werksseitig einzeln verschweißt und lagen in einem Stapel. Aus dem Buchenholz emittierte in erster Linie Essigsäure und Spuren von anderen Komponenten [52]. Die Emissionen der Kieferplatte sind eher gering; bei frischen Kieferplatten wären höhere Terpenkonzentrationen zu erwarten. Beide Vollholzplatten wurden im Anschluss an diese Untersuchungen auch mit Lack beschichtet untersucht und sind im Kapitel 4.1.4 (Seite 61) sowie im Detail im Anhang aufgeführt. Bei beiden Korkparkettproben nahm die Konzentration von Benzophenon über den Untersuchungszeitraum hinweg nur sehr gering ab und war nach 28 Tagen die Hauptkomponente. Benzophenon stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Lack zur Beschichtung des Parketts. Da Kork ein saugfähiges Material ist, können Teile des Lackes und somit auch der Lackbestandteil Benzophenon vom Kork aufgenommen werden, so dass dann das Benzophenon bei der UV-Härtung nicht mehr als Radikalstarter zur Verfügung steht, bei der es normalerweise abreagiert. Die Folge ist, dass das Material längerfristig Benzophenon emittiert. In früheren Emissionsmessungen [53] wurden häufig höhere

Phenol- und Furfural-Konzentrationen aus Korkprodukten nachgewiesen. Diese beiden VOCs wurden bei den hier untersuchten Mustern nur in sehr kleinen Mengen (weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$) gefunden.

Bei Holzwerkstoffen hat die Emission von Formaldehyd aus den verwendeten Klebstoffen schon in den siebziger und achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts zu einer der ersten Diskussionen über Schadstoffe im Innenraum geführt. Auslöser waren seinerzeit sehr hohe Werte bei Spanplatten. Daher war es interessant zu prüfen, in welchen Konzentrationen dieses leichtflüchtige und reizende Gas aus heutigen Produkten austritt (s. Tabelle 4-7). OSB zeigen die höchsten Formaldehyd-emissionen, die in einem Fall nach zehn Tagen einen Wert von $100 \mu\text{g m}^{-3}$ erreichen. Da in diesem Fall (OSB 3488) das Maximum der Formaldehydemission erreicht wird, könnte dies auf eine relativ frische Platte hindeuten; was aber durch die VOC-Daten dieser Platte nicht bestätigt wird (s. Anhang). Die Anforderungen der Chemikalien-Verbotsverordnung bezüglich Formaldehyd werden von allen untersuchten Produkten eingehalten. Die weiteren OSB zeigen einen relativ konstanten Verlauf mit leichtem Abfall der Konzentrationen mit der Zeit. Bis auf zwei Ausnahmen liegen diese jedoch auf einem deutlich zweistelligen Niveau. Roffael [54] zeigt die Entwicklung der letzten 50 Jahre auf, wonach moderne Holzprodukte deutlich weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ Formaldehyd emittieren können.

Tabelle 4-7: Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffen in $\mu\text{g m}^{-3}$ (bestimmt mit DNPH)

Probe \ Messtag	1	3	10	28
OSB 3382	52	48	41	33
OSB 3383	30	24	20	19
OSB 3488	36	63	103	88
OSB 3543	36	36	33	34
OSB 3549	14	9	8	7
OSB 3628	72	67	64	54
OSB 3689	15	12	11	9
Spanplatte 3560	11	13	12	8
Korkparkett 3561	2	2	2	n.b.
Laminat 3562	10	9	9	11
Bucheplatte 3625	2	2	n.b.	2

Trotz der in der Regel stark abfallenden TVOC-Werte in allen Holz- und Holzwerkstoffen sind die sensorischen Bewertungen bei einigen Proben über den Zeitraum von 28 Tagen konstant hoch (siehe Abbildung 4-9). Der hedonische Geruchseindruck wird eher schlecht beurteilt.

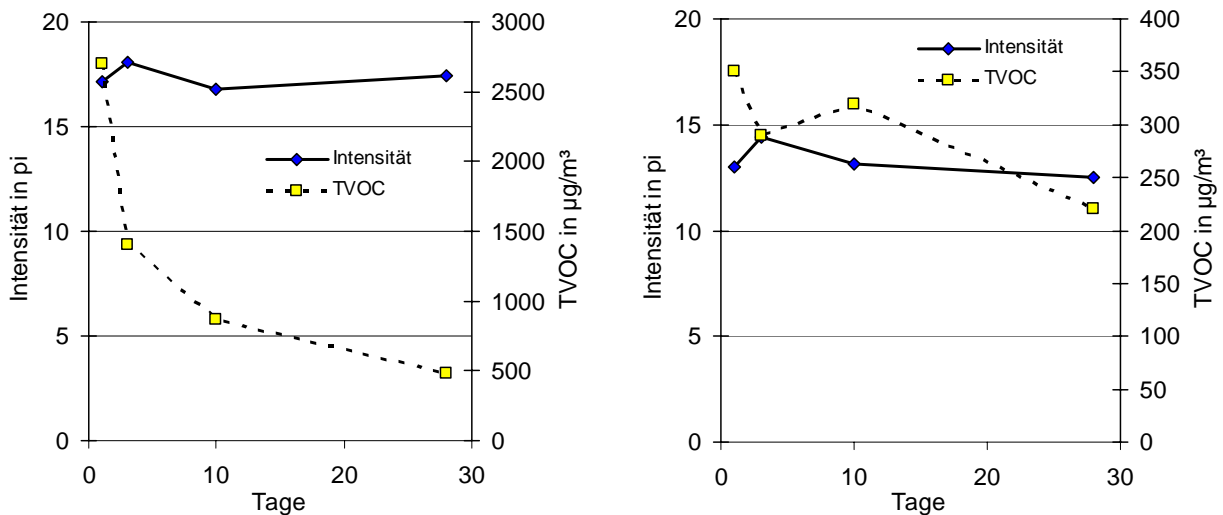


Abbildung 4-9: Intensitäts- und TVOC-Verlauf OSB 3382 und Kiefernplatte 3384

Die getesteten OSB zeigen alle ein ähnliches Verhalten bezüglich der Geruchsintensität. Eine deutliche Reduktion ist nur bei zwei Proben festzustellen: Bei der OSB 3543 fällt die Intensität von 28 auf 16 pi und bei der OSB 3559 von 18 auf 13 pi (siehe Abbildung 4-10).

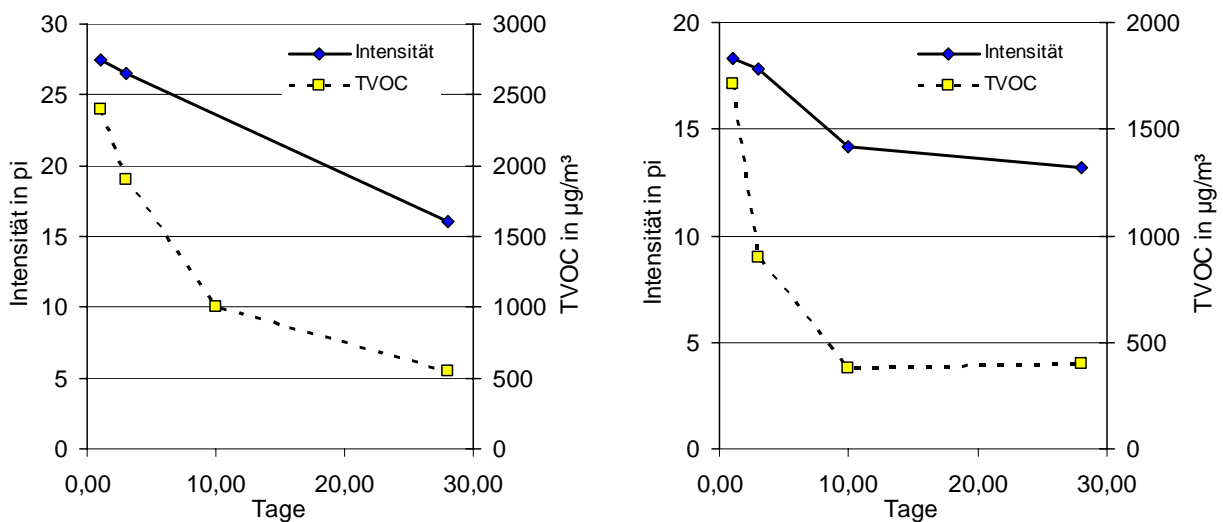


Abbildung 4-10: Intensitäts- und TVOC-Verlauf OSB 3543, 3559

Laminat, Buchenholzplatte und Korkparkett werden mit einer Intensitätsbewertung um 10 pi nach 28 Tagen am besten beurteilt. Bis auf eine Ausnahme weisen die OSB und die Spanplatten die höchsten geruchlichen Belastungen auf.

4.1.4 FARBEN UND LACKE

Die Produkte der Gruppe Farben und Lacke werden für sehr viele verschiedene Einsatzgebiete entwickelt, so dass es entsprechend viele verschiedene Typen gibt. Im Vorhaben konnte daher nur ein kleiner Ausschnitt aus der Produktvielfalt der Farben und Lacke abgebildet werden. In der folgenden Tabelle 4-8 sind die Produktionsmengen der unterschiedlichen Lacke, wie sie vom Verband der deutschen Lackindustrie für 2005 angegeben werden, aufgelistet [48]. Die Emissionen der Bautenanstrichmittel stellen somit eine bedeutende Quelle dar, da für viele Produkte der Innenraum den wichtigsten Verwendungsort darstellt.

Tabelle 4-8: Verteilung des Inlandsverbrauchs der Anstrichmittel und Lacke (Mengenangaben in 1000 t)

Produkt	Menge	Anwendungsgebiet
Dispersions-/ Innenwandfarben	510	Bautenanstrichmittel (1.046 kt)
Fassadenfarben	155	
Kunstharzgebundene Putze	114	
Lacke und Lasuren	109	
Grundierungen / Überzugsmittel	60	
Spachtel, sonst. Bautenanstr.	98	
Industrielacke	233	Industrielacke (474 kt)
Autoserienlacke	89	
Holzlacke	65	
Korrosionsschutz	43	
Autoreparaturlacke	26	
Schiffsfarben	18	
Sonstige	58	
Gesamt	1.578	

Eher inhomogen in der Zusammensetzung sind die ersten fünf Produkte, deren Binde- und Lösungsmittel in Tabelle 4-9 und deren Ergebnisse ausgewertet nach AgBB-Schema in der Tabelle 4-10 gelistet sind. Auffällig ist der Lack 3385, der zwei Mal untersucht wurde - einmal auf Glasplatte und einmal auf einer Estrichprobe (deren minimaler Blindwert vor der Messung bestimmt und belegt wurde). Der Lack weist jeweils eine deutliche Überschreitung mindestens einer Anforderung nach AgBB auf: beim Auftrag auf Glas wird der Wert VOC_{ohne NIK} überschritten und beim Auftrag auf Estrich sowohl der VOC_{ohne NIK} als auch der R-Wert. Bei den TVOC-Werten ist der Unterschied zwischen den Trägermaterialien zwar gut zu erkennen, aber nicht sehr ausgeprägt.

Tabelle 4-9: Binde- und Lösungsmittel in den untersuchten Produkten

Probennummer	Bezeichnung auf dem Gebinde	Bindemittel	Lösungsmittel	Farbe
Lack 3385	Fußbodenlack, matt	Acrylat	Wasser	Schilfgrün
Lack 3587	Fußbodenlack, hochglänzend	Alcydharz	Organisch	Lichtgrau
Lack 3392	Buntlack, seidenmatt	Acrylat	Wasser	Blau
Lack 3388	Holzlasur matt	Acrylat	Wasser	Rot
Lack 3589	Wassersiegel	Polyurethan-Acrylat	Wasser	Farblos

Tabelle 4-10: Übersicht über die Auswertung der Farben und Lacke gemäß den AgBB-Anforderungen.

Kriterium / Material	TVOC ₃	TVOC ₂₈	ΣSVOC ₂₈	R	Nicht bewertbare VOC	Bewertung AgBB	TVVOC ₂₈	Flächen-spezifische Luftdurchflußrate q
	mg m ⁻³	mg m ⁻³	mg m ⁻³		mg m ⁻³		mg m ⁻³	m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1			
Fb-Lack 3385 G [#]	6,72	1,18	0	0,00	1,18	nicht bestanden	0,000	1,25
Fb-Lack 3385A E [#]	4,11	0,76	0	1,84	0,22	nicht bestanden	0,000	1,25
Ho-Lasur 3388	4,75	0,14	0,14	0,00	0,14	bestanden	0,000	3*
Bu-Lack 3392	0,37	0,21	0	0,13	0,022	bestanden	0,000	1
Fb-Lack 3587	0,48	0,16	0	0,43	0,01	bestanden	0,009	1,25
Pa-Lack 3589	2,11	0,29	0	0,22	0,13	bestanden	0,000	1
W-Farbe 3463	0,11	0	0	0	0	bestanden	0,005	1
W-Farbe 3463A	0,04	0	0	0	0	bestanden	0,000	1
W-Farbe 3558	0,21	0	0	0	0	bestanden	0,000	1
W-Farbe 3584"	0,06	0	0	0	0	bestanden	0,002	1
W-Farbe 3586	0,14	0,02	0	0	0,02	bestanden	0,002	1
W-Farbe 3626	0,19	0,004	0	0	0,004	bestanden	0,001	1
W-Farbe 3690	0,36	0,07	0	0	0,07	bestanden	0,003	1

[#] G = Glasplatte, E = Estrich; " Auf Gipskarton mit Tiefengrund

Fb-Lack = Fußbodenlack; Ho-Lasur = Holzlasur; Bu-Lack = Buntlack; Pa-Lack = Parkettlack (Wassersiegel);

W-Farbe = Dispersions-Wandfarbe

* Für die Vergleichbarkeit der angegebenen Messwerte sind sie auf ein q von 1 m³ m⁻² h⁻¹ umgerechnet worden.

Abbildung 4-11 belegt die Unterschiede zwischen dem Auftrag des Fußbodenlackes 3385 auf Glas und Estrich. Sie zeigt die Konzentrationsverläufe eines nicht näher identifizierten schwerflüchtigen Propansäureesters mit einer Retentionszeit von 29 Minuten (entspricht etwa der von Tetradekan) und zweier leichtflüchtiger Komponenten Propandiol und Benzylalkohol auf verschiedenen Untergründen – Glas oder Estrich. Der Verlauf der Emissionen des Propansäureesters auf dem Untergrund Glas unterscheidet sich deutlich vom Verlauf der Emission der

leichtflüchtigen Komponenten: die Emission des Propansäureesters steigt anfangs leicht an und verläuft dann weitgehend konstant, wohingegen die Emission der leichtflüchtigen Komponenten in den ersten drei Tagen sehr hoch ist, um dann stark zu sinken und nach dem zehnten Tag unter die Bestimmungsgrenze zu fallen. Wird der Lack auf Estrich aufgetragen, so zeigen alle Substanzen einen ähnlichen Verlauf: die Konzentration sinkt leicht und auch die leichtflüchtigen Substanzen sind bis zum 28. Tag nachweisbar. Auffällig ist dabei, dass die Emission des Propandiols um eine Größenordnung tiefer beginnt als beim Auftrag auf Glas.

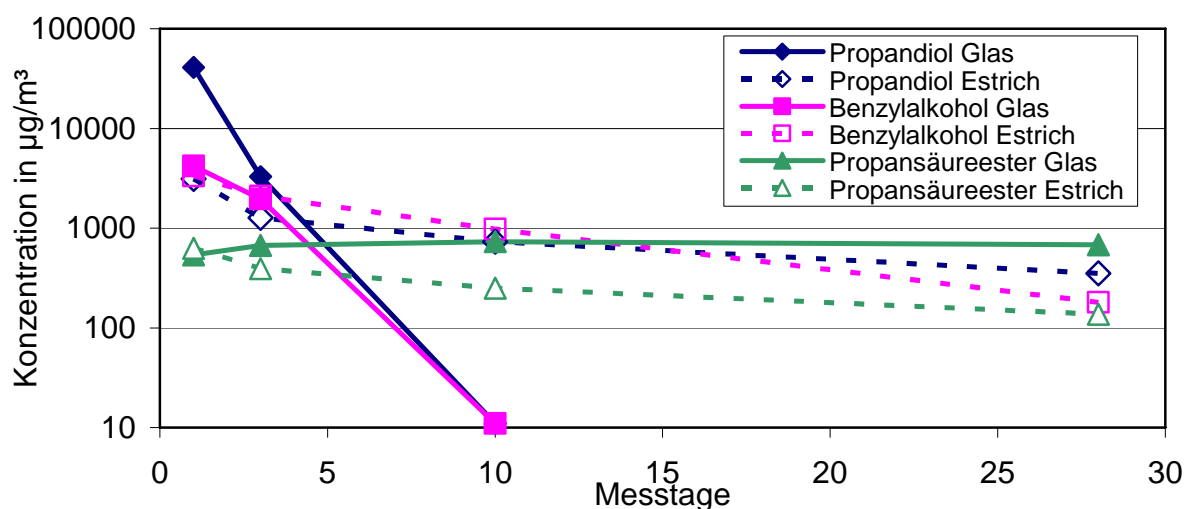


Abbildung 4-11: Emissionskurven dreier Verbindungen des Lackes 3385 auf Glas oder auf Estrich aufgetragen (logarithmische Skalierung)

Diese Abhängigkeit des Emissionsverhaltens von der Art des Untergrundes ist darauf zurückzuführen, dass die Substanzen beim Auftrag und über den Untersuchungszeitraum hinweg in den Untergrund Estrich eindringen können, in der oberen Farbschicht verarmen und mit der Zeit verzögert abgegeben werden. Auf Glas können die Komponenten ausschließlich nach oben diffundieren, wodurch die leichtflüchtigen Komponenten schnell emittiert werden und die schwerflüchtige Komponente in einer höheren Konzentration emittiert wird.

Bei der Auswertung nach AgBB (Tabelle 4-10) führt die Emission von Propandiol dazu, dass die Anforderung an den R-Wert beim Auftrag auf Estrich (Probe 3385A) nicht eingehalten werden kann und beim Auftrag auf Glas (Probe 3385) die Komponente nach 28 Tagen gar nicht mehr nachweisbar ist, was zu einem R-Wert von Null führte. Die Emissionen ein und desselben Lackes unterscheiden sich in

Abhängigkeit vom Untergrund stark. Glas ist das Trägermaterial, welches zu den reproduzierbareren Ergebnissen führt, da unterschiedliche Estriche Eigenemissionen haben oder durch ihre Mikrostruktur zu Unterschieden führen können. Für Vergleichsversuche bleibt Glas der beste Träger, um die Ergebnisse auf die Bedingungen vor Ort zu übertragen, müssen die Eigenschaften der Untergründe jedoch berücksichtigt werden.

Die zweite untersuchte Fußbodenlackprobe 3587 emittiert im Vergleich zur Lackprobe 3385 deutlich geringere Mengen und hält die AgBB-Anforderungen ein. Die weiteren Lacke und Lasuren zeigen im Vergleich zu den Dispersions- und Latexwandfarben deutlich höhere Emissionen, liegen aber auch innerhalb der AgBB-Anforderungen. Lacke und Lasuren werden in Innenräumen im Gegensatz zu Wandfarben meist nicht großflächig verarbeitet. Die Wandfarben weisen alle extrem geringe Werte auf, nach 28 Tagen zumeist mit einem TVOC₂₈ nahe 0 µg m⁻³.

Tabelle 4-11: Terpenemissionen in µg m⁻³ aus Lasur 3392 aufgetragen auf das Kiefernholz 3384

Probe	Messtag			
	1	3	10	28
α-Pinen nur Holz	54	68	76	51
α-Pinen Farbauftrag	19	55	119	132
Δ ₃ -Caren nur Holz	28	27	33	25
Δ ₃ -Caren Farbauftrag	57	17	47	53

Neben dem Auftrag auf Estrich ist auch Holz als Träger für den Farbauftrag verwendet worden. Im Abschnitt 4.1.3 sind die Emissionen der reinen Hölzer untersucht worden, die dort verwendeten Proben sind im Anschluss daran in einem weiteren Kammerversuch getestet worden. Der Einfluss des Parkett-Lackes auf die Emissionen von Buchenholz zeigte für Essigsäure keine deutliche Veränderung, nach Auftrag des Lackes war weitgehend der gleiche Wert wie vorher feststellbar. Die weiteren Emissionen waren nicht mehr nachweisbar, lagen aber zuvor auch nur bei wenigen µg m⁻³. Die in der Tabelle 4-11 exemplarisch gezeigten Terpenemissionen eines rohen Kiefernholzes und des lasierten Holzes zeigen eine Sperrwirkung der Beschichtung in den ersten Tagen, die nach zehn bzw. 28 Tagen sogar zu einer erhöhten Emission der unbeschichteten Platte führt. Einflüsse des Trägermaterials werden auch noch in den jeweiligen Abschnitten (4.1.5, 4.1.6) diskutiert.

Tabelle 4-12: Formaldehydmissionen aus Farben und Lacken in $\mu\text{g m}^{-3}$ (bestimmt mit DNPH)

Probe \ Messtag	1	3	10	28
Fußbodenfarbe 3587	9	6	3	3
3463 Disp. auf 3444 Vlies + 3445 Kleber	47	n.g.	5	5
3463 Disp.	n.b.	1,5	n.b.	n.b.
3584 Disp. auf 3544 TG + 3546 GK	21	3	1	2
3586 Disp.	65	15	5	2
3626 Disp.	n.b.	7	4	1
3690 Latex-Disp.	30	14	8	3

Disp. = Dispersionsfarbe; TG = Tiefengrund; GK = Gipskartonplatte

Die Dispersionsfarben zeigen neben den geringen VOC Emissionen auch geringe Formaldehydmissionen, die schnell abklingen (s. Tabelle 4-12). Dispersionsfarben können Formaldehydabspalter als Topfkonservierer enthalten. Weiterhin ist MIT, auch ein typisches Konservierungsmittel, bei drei Farben gefunden worden (s. Tabelle 4-13). Die Konzentrationen dieser Komponente waren deutlich höher, als dies noch vor einigen Jahren in den Dispersionsfarben der Fall war [55]. Zum damaligen Zeitpunkt wurden Dispersionsfarben überwiegend noch mit Chlormethylisothiazolinon (CIT)/MIT (3:1) konserviert. Dieses Konservierungsmittel wird wegen seines hohen Allergisierungspotentials heute seltener und meist nur noch in geringen Konzentrationen (unter 15 ppm Gehalt im Gebinde) verwendet. Die Bestimmungsgrenze für MIT lag mit der üblichen Tenax-Methode bei ca. 20 ng absolut, mit fünf Liter Probenahme ergibt sich somit ein Wert von $4 \mu\text{g m}^{-3}$ als Bestimmungsgrenze. Nach 28 Tagen ist die Emission von MIT bei allen Farben unter die Bestimmungsgrenze gefallen oder beläuft sich nur noch auf wenige $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tabelle 4-13: Methylisothiazolinon (MIT)-Emissionen aus Farben

Probe \ Messtag	1	3	10	28
3558 Latex- Dispersionsfarbe	n.b.	120	43	n.b.
3586 Dispersionsfarbe	350	180	160	16
3626 Dispersionsfarbe	120	69	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmbar

In der Baustoffgruppe der Farben lassen sich bezüglich des Intensitätsverlaufs des Geruchs zwei auffällige Gruppen bilden: In der ersten Gruppe von fünf Farben steigt die geruchliche Belastung der Probenluft vom ersten zum dritten Versuchstag, in der zweiten Gruppe von weiteren fünf Farben ist diese Steigerung, nach einem

ersten Abfall der Geruchsintensität, zwischen dem dritten und zehnten Versuchstag zu beobachten (Abbildung 4-12)

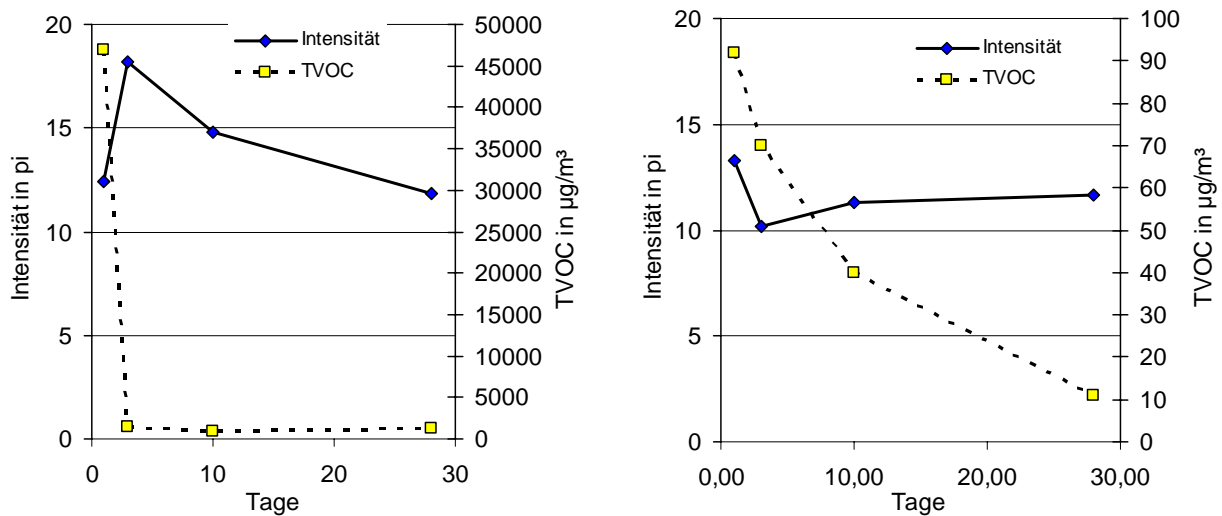


Abbildung 4-12: Intensitäts- und TVOC-Verlauf eines Fußbodenlackes auf Glasplatte 3385 (links) und eines Parkettlackes auf Buchenholzplatte 3589 (rechts)

Obwohl der Fußbodenlack gegenüber dem Parkettlack eine vielfach höhere TVOC-Belastung aufweist, wird die empfundene Geruchsintensität nur geringfügig höher eingeschätzt. Das für die hohen TVOC-Werte verantwortliche, geruchsarme Propandiol trägt vermutlich kaum zum Gesamtgeruchseindruck des Lackes bei, allerdings sind bei den Einzelverbindungen drei Stoffe zu finden, deren Konzentration zum dritten Versuchstag ebenfalls ansteigen: Pentandiol, Ethanol und ein Propansäureester. Auch wenn auf Basis der bislang durchgeführten Versuche nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass diese Stoffe als geruchsaktive Substanzen für den Anstieg der empfundenen Intensität verantwortlich sind, so dokumentieren sie auf jeden Fall eine chemische Veränderung in der Zusammensetzung der Probenluft (Abbildung 4-13).

Es lassen sich bei einigen Lacken eine oder mehrere Einzelsubstanzen finden, mit denen die Schwankungen in der Geruchsintensität nachvollzogen werden könnten. Genauso gut können aber auch geruchsintensive Verbindungen emittieren, die sich dem analytischen Nachweis entziehen.

Demgegenüber kann beispielsweise in der Dispersionsfarbe 3584 sowohl zwischen den TVOC-Werten und den gemessenen Einzelverbindungen kein Zusammenhang mit den empfundenen Intensitäten hergestellt werden.

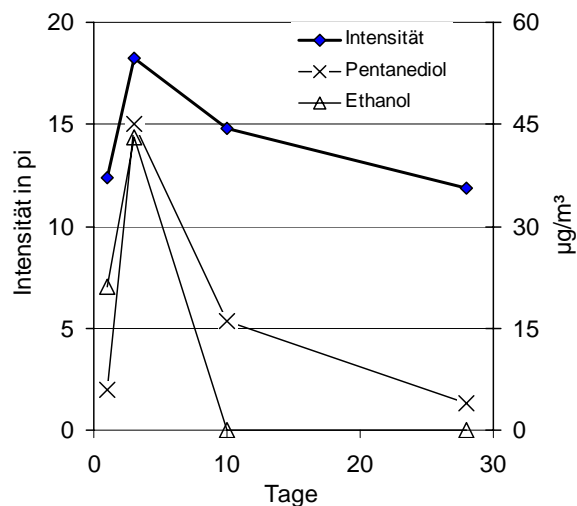


Abbildung 4-13: Intensitäts- und Konzentrationsverlauf von Fußbodenlack 3385: Pentandiol und Ethanol

Insgesamt weisen die Dispersions- und Latexfarben nach 28 Tagen die geringsten empfundenen Geruchsintensitäten auf. Die hedonische Beurteilung der Probenluft aus diesen Farben fällt, in Vergleich zu den Lacken und Lasuren, gut aus.

4.1.5 KLEBSTOFFE

In einem früheren auch vom Umweltbundesamt geförderten Vorhaben wurde ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Emission aus Bodenbelägen entwickelt [56]. Dabei testete die BAM auch zahlreiche Bodenbelagsklebstoffe; die Ergebnisse trugen zur Erarbeitung des Umweltzeichens für Bodenbelagsklebstoffe RAL-UZ 113 bei [57], welches das erste Umweltzeichen war, in welchem das AgBB-Schema angewendet wurde. Parallel zu den Untersuchungen in dem früheren Bericht wurde der gleiche Klebstoff allerdings in einer aktuellen Charge auch in diesem Vorhaben untersucht.

Der Klebstoff 3400 entspricht dem Kleber 1 aus dem UBA-Text 27/03 [56]. Die Einzelergebnisse des Klebstoffes 3400 sind im Anhang zu finden. Beim Vergleich der Ergebnisse fällt auf, dass der TVOC-Wert des Klebers 1 am dritten Tag eine ca. dreifach höhere Konzentration als Klebstoff 3400 aufweist. Nach 28 Tagen liegen jedoch beide TVOC-Werte in der gleichen Größenordnung. Allerdings ist die Zusammensetzung der VOC verschieden. In dem UBA-Text 27/03 waren Phenoxyethanol und Dodekansäuremethylester (Methylaurat) nach 28 Tagen die

Hauptemissionen, in der vorliegenden Studie wurde neben dem Dodekansäuremethylester Propylenglykol als Hauptkomponente nachgewiesen. Die SVOC bestanden aus den gleichen Komponenten mit weitgehend den gleichen Konzentrationen. In der vorliegenden Studie wurde der Klebstoff 67 Tage untersucht, Hexadekansäuremethylester (Methylpalmitat) stieg kontinuierlich über den Versuchszeitraum von 26 auf $43 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabelle 4-14: Übersicht über die Auswertung der Klebstoffe gemäß den AgBB-Anforderungen.

Kriterium / Material	TVOC ₃ mg m ⁻³	TVOC ₂₈ mg m ⁻³	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³	R	Nicht bewertbare VOC mg m ⁻³	Bewertung AgBB	TVVOC ₂₈ mg m ⁻³	Flächen-spezifische Luftwechselrate q m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1			
Klebst. 3400	0,58	0,09	0,09	0,17	0,02	bestanden	0,000	3*
Klebst. 3405	0,19	0,01	0	0,00	0,01	bestanden	0,000	1,25
Klebst. 3445	0,10	0,05	0	0,00	0,005	bestanden	0,007	1,25
Klebst. 3461	0,03	0	0	0,00	0	bestanden	0,005	1,25

* Für die Vergleichbarkeit der angegebenen Messwerte sind sie auf ein q von $1,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ umgerechnet worden.

Die Ergebnisse in Tabelle 4-14 zeigen, dass alle untersuchten Produkte die Anforderungen des AgBB-Schemas einhalten. Obwohl diese Kleber für einen unter einem Bodenbelag verdeckten Einsatz vorgesehen sind, emittieren sie schon nach drei Tagen nur noch sehr geringe Mengen an VOC. SVOCs wurden nur bei einem Klebstoff (Probe 3400) nachgewiesen.

Des Weiteren halten alle getesteten Klebstoffe die Anforderungen an die Emissionen des Blauen Engels RAL-UZ-113 ein (s. Tabelle 4-15). Einschränkend muss hinzugefügt werden, dass von den vier getesteten Klebstoffen einer für die Verwendung als Vlies-Kleber (3445) und ein anderer als Kork-Wandklebstoff (3461) vorgesehen war, so dass lediglich zwei Bodenbelagskleber getestet wurden.

Tabelle 4-15: Anforderungen an die Emissionen von Bodenbelagsklebstoffen nach RAL-UZ-113

Substanz	Anforderung	
	3 Tage	28 Tage
Summe der organischen Verbindungen im Retentionsbereich C ₆ – C ₁₆ (TVOC)	≤ 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$	≤ 100 $\mu\text{g m}^{-3}$
Summe der organischen Verbindungen im Retentionsbereich C ₁₆ – C ₂₂ (ΣSVOC)	-	≤ 50 $\mu\text{g m}^{-3}$
K-Stoffe	≤ 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ Summe	≤ 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ je Einzelwert
Summe VOC ohne NIK		≤ 40 $\mu\text{g m}^{-3}$
R-Wert		< 1
Summe Formaldehyd + Acetaldehyd		≤ 0,05 ppm

Von den vier Klebern emittierten der Kork- und der Vlieskleber Formaldehyd, die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 4-16 aufgeführt. Als Quelle für Formaldehyd ist auch hier ein Formaldehydabspalter anzunehmen, der den Kleber vor mikrobiologischem Befall während der Lagerung schützen soll. Formaldehyd wird über den gesamten Messzeitraum von 28 Tagen aus dem Kleber in gut nachweisbaren Mengen und in abnehmender Konzentration emittiert. Der Vlieskleber wurde einzeln (3445 Vlieskleber) und in zwei Verbundsystemen geprüft. Dazu wurde der frische Kleber sofort nach dem Auftrag auf die Glasplatte mit Vlies belegt und in der Emissionsprüfkammer untersucht (3444 Vlies auf 3445 Kleber). In einem weiteren Test wurde auf den mit Vlies bedeckten Kleber nach dreitägiger Wartezeit ein Farbanstrich aufgetragen (3463 Disp. auf 3444 Vlies auf 3445 Kleber). Interessanterweise bewirkt das Auflegen des Vlieses eine höhere Anfangsemission von Formaldehyd. Begründet werden kann dies mit einer homogenen Verteilung und Vergrößerung der emittierenden Oberfläche. Das Aufbringen der Farbe hat kaum Einfluss, die detektierten Emissionen stammen im Wesentlichen aus dem Kleber. Der Vollständigkeit halber wurden die Emissionen der Farbe ebenfalls in die Tabelle 4-16 übernommen (3463).

Die VOC Emissionen der ersten vier Proben aus Tabelle 4-16 verlaufen ähnlich wie die von Formaldehyd: das Auflegen des Vlieses steigert am ersten Tag die Gesamtemission, um sie in den nachfolgenden Tagen stärker abzuschwächen. Aus dem Vlies emittiert als besondere Komponente Ethandiol. Dieses erreicht am dritten Tag ein Maximum von $120 \mu\text{g m}^{-3}$ und fällt im Verlauf der Untersuchungen auf Werte zwischen 10 und $20 \mu\text{g m}^{-3}$. In dem Kleber können Emissionen von Dimethylphthalat nachgewiesen werden. Nach dem Farbauftrag ist diese Komponente, wie auch Ethandiol, jedoch nicht mehr nachweisbar, was – wie bei der Formaldehydemission – auf eine Sperrwirkung der Farbe hinweist.

Tabelle 4-16: Formaldehydemissionen aus Klebstoffen, Systemaufbauten und weiteren Bauprodukten in $\mu\text{g m}^{-3}$ (bestimmt mit DNPH)

Probe \ Messtag	1	3	10	28
3445 Vlieskleber	25	24	11	7
3444 Vlies auf 3445 Kleber	220	8	2	2
3463 Disp. auf 3444 Vlies auf 3445 Kleber	47	n.g.	5	5
3463 Disp. auf Glas	n.b.	1,5	n.b.	n.b.
3461 Korkkleber	9	13	16	5
3546 Gipskarton-Platte (GK)	20	15	3	3
3544 Tiefengrund auf 3546 GK	6	6	3	4

Disp. = Dispersionswandfarbe

In Bezug auf den Verlauf der empfundenen Geruchsintensität sind innerhalb der Baustoffgruppe der Klebstoffe keine Gemeinsamkeiten festzustellen. Trotz des unterschiedlichen Verlaufes liegen insgesamt hohe Intensitätsbewertungen für alle Klebstoffe von 14-15 pi am 28. Tag vor, obwohl die TVOC-Werte teilweise sehr gering ausfallen.

Die hohe Intensitätsbewertung des Fußbodenklebers 3400 steigt vom ersten zum dritten Tag und fällt anschließend wieder bis zum 28. Versuchstag. TVOC und Einzelverbindungen lassen bei diesem Baustoff keinen direkten Zusammenhang zu den Intensitätsbewertungen erkennen.

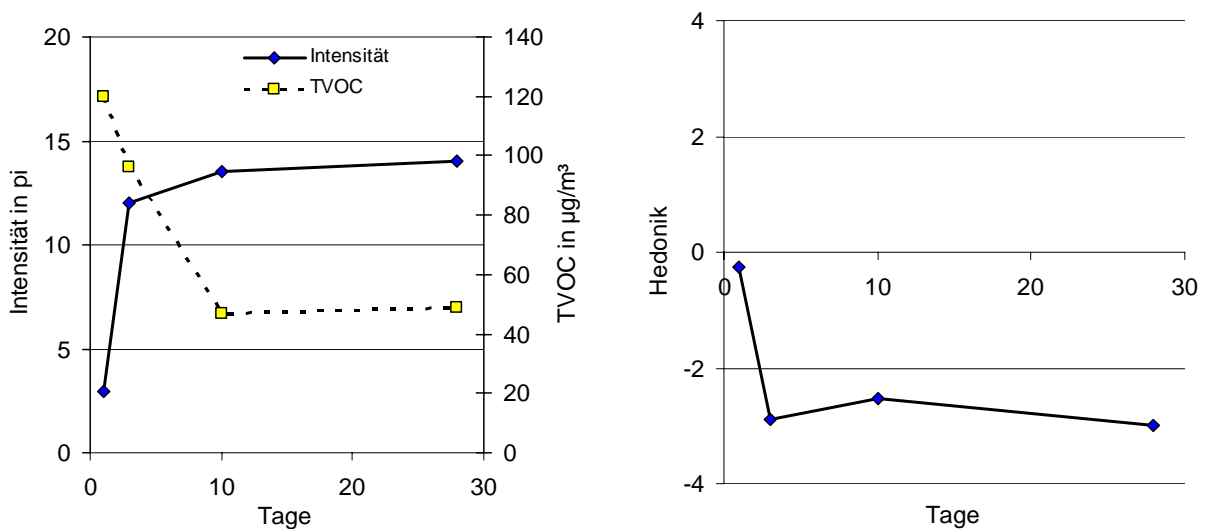


Abbildung 4-14: Intensitäts- und Hedonikverlauf, Flieskleber 3445

Sehr auffällig ist der Intensitätsverlauf des Fliesklebers 3445, der am ersten Tag mit 2,7 pi bewertet wird und dessen Intensitätsbewertung bis zum letzten Tag zunimmt (Abbildung 4-14). Die Hedonikbewertungen korrelieren mit den Intensitätsbewertungen. Der Verlauf der Baustoffkombination Flies mit Kleber 3444 - im folgenden Kapitel genauer beschrieben - lässt allerdings eher auf ein technisches Problem bei der Befüllung des Probenbehälters am ersten Tag schließen.

4.1.6 WEITERE BAUPRODUKTE

In diesem Abschnitt sind alle Produkte subsumiert, von denen jeweils nur eines im Vorhaben untersucht wurde. Es sind im wesentlichen Produkte, die als Auftragsfläche für andere Produkte - meist Farben - dienen. Tabelle 4-17 zeigt die

Auswertung der Emissionsmessungen gemäß AgBB-Schema. Auch in dieser Gruppe gibt es keine Probleme die Anforderungen zu bestehen. Die Gipskartonplatte wurde als Auftragsfläche für den Tiefengrund gewählt, welcher seinerseits noch für die Untersuchung eines Farbanstriches verwendet wurde. Hier konnte - genau wie beim Verbundsystem mit Klebstoff - eine Sperrwirkung des Farbanstriches festgestellt werden. Die Formaldehydemissionen aus der Gipskartonplatte stammen vermutlich aus dem Papier, welches als Beplankung und zum Schutz der Gipsschicht dient.

Tabelle 4-17: Übersicht über die Auswertung der weiteren Bauprodukte gemäß den AgBB-Anforderungen

Kriterium / Material	TVOC ₃ mg m ⁻³	TVOC ₂₈ mg m ⁻³	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³	R	Nicht bewertbare VOC mg m ⁻³	Bewertung AgBB	TVVOC ₂₈ mg m ⁻³	Flächenspezifische Luftdurchflussrate q m ³ m ⁻² h ⁻¹
Anforderung	≤ 10	≤ 1,0	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,1			
Flies + K. 3444	0,20	0,03	0	0,07	0,01	bestanden	0	1,25
Tiefgr. 3544	0,05	0	0	0,00	0	bestanden	0,004	1
Gipsk. 3546	0,06	0,01	0	0,02	0	bestanden	0,007	1

Flies + K. = Flies + Kleber; Tiefgr. = Tiefengrund; Gipsk. = Gipskartonplatte

Die empfundene Geruchsintensität der Baustoffkombination Flies 3444 mit Kleber 3445 wird nach 28 Tagen geringer bewertet als der Flieskleber 3445. Sowohl der TVOC-Wert als auch alle Konzentrationen der Einzelverbindungen fallen bei der Baustoffkombination am 28. Tag geringer aus (Abbildung 4-15).

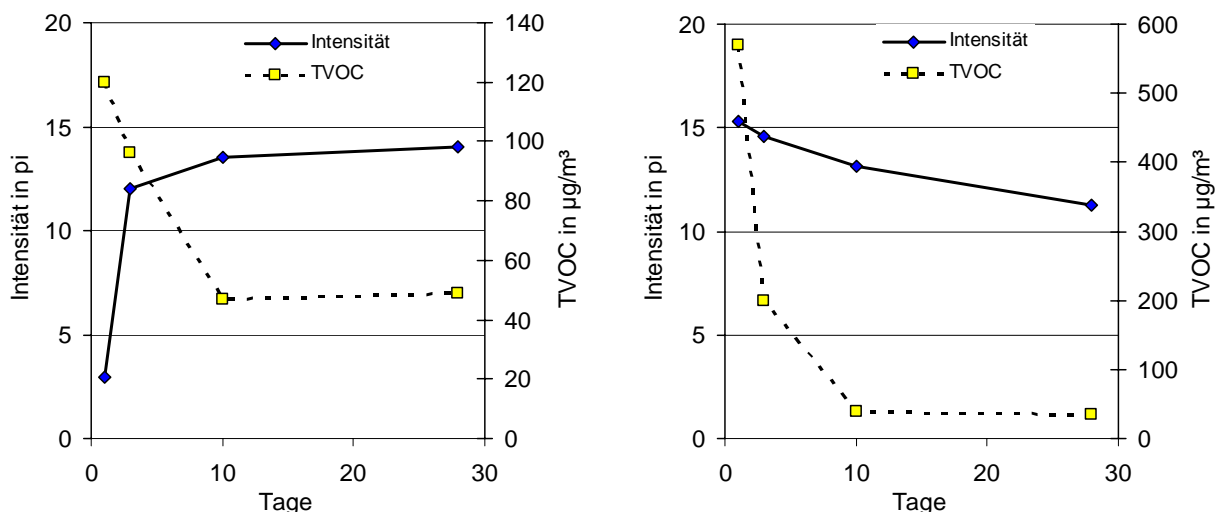


Abbildung 4-15: Intensitäts- und TVOC-Verlauf Kleber 3445 (links) und Flies mit Kleber 3444 (rechts)

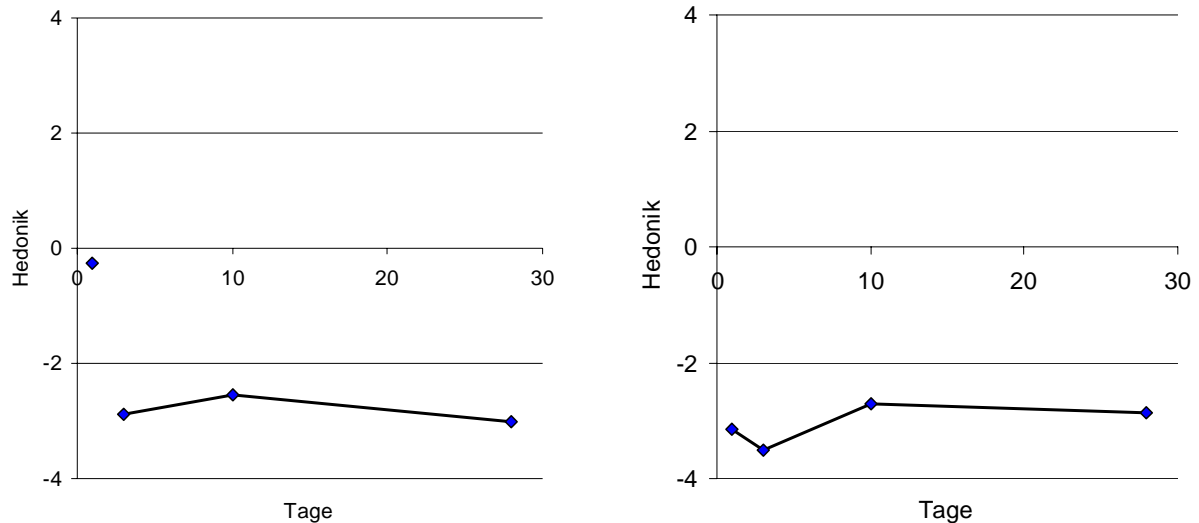


Abbildung 4-16: Verlauf der hedonischen Bewertung Kleber 3445 (links) und Flies mit Kleber 3444 (rechts)

Auf den Verlauf der hedonischen Bewertung hat die bessere Bewertung der Intensität praktisch keinen Einfluss (Abbildung 4-16).

Die Baustoffkombination Tiefengrund auf Gipskartonplatte 3544 wird nach 28 Tagen mit einer Intensität von 6,3 pi deutlich besser bewertet als die unbehandelte Gipskartonplatte, die nach 28 Tagen mit 11,1 pi bewertet wird.

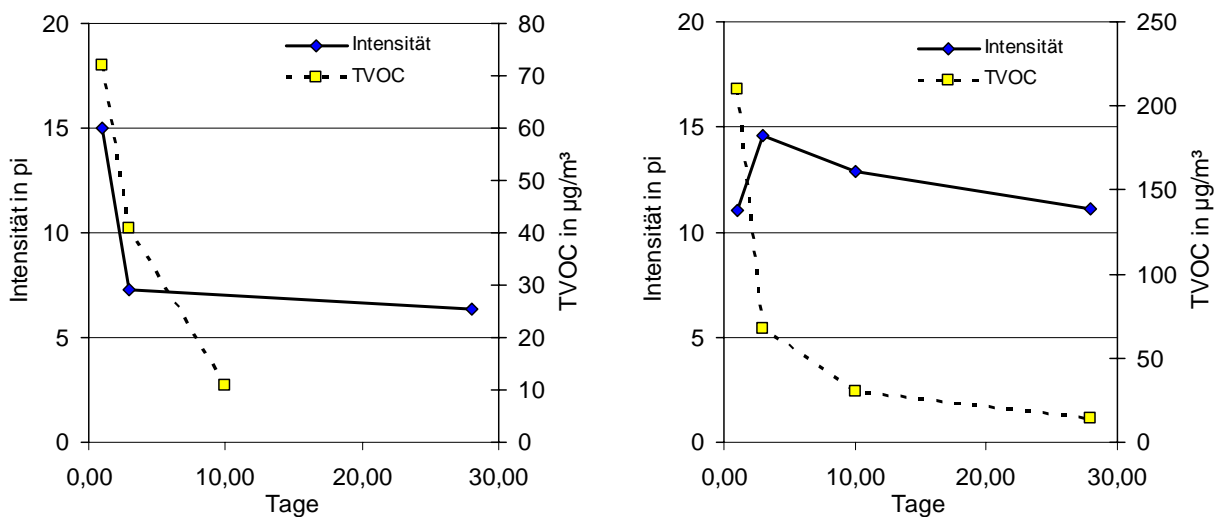


Abbildung 4-17: Intensitäts- und Hedonikverlauf Tiefengrund auf Gipskartonplatte 3544 (links) und Gipskartonplatte 3546 (rechts)

Die starken Unterschiede bei den Intensitätsbewertungen sind auch bei den Hedonikbewertungen nachvollziehbar. Sowohl die TVOC-Werte als auch die Konzentrationen aller analysierten Einzelverbindungen fallen bei der Baustoffkombination deutlich geringer aus. Für den Anstieg der Intensität der Gipskartonplatte 3544 am dritten Tag sind innerhalb der Einzelverbindungen keine Korrelationen feststellbar. Allerdings ist der erste Versuchstag nur mit zwei Versuchspersonen durchgeführt worden und somit statistisch nicht verwertbar.

4.2 GERUCHSMESSUNGEN MIT EINEM MULTIGASSENSORSYSTEM

Neben den Geruchsbewertungen mit Probanden wurden für sieben ausgewählte Bauprodukte Messungen mit einem Multigasensorsystem durchgeführt. Die Eignung solcher Systeme zur messtechnischen Erfassung der Geruchsintensität von Bauprodukten sollte mit dieser Untersuchung ermittelt werden. Die untersuchten Bauprodukte sind in Tabelle 4-18 aufgelistet.

Zeitgleich zu den Messungen in den Emissionskammern wurden dieselben Bauprodukte in CLIMPAQs eingebracht und ebenfalls über 28 Tage mit einem konstanten Volumenstrom an geruchsneutraler Luft überströmt. Die flächen-spezifische Luftdurchflussrate q wurde in Anlehnung an die Nordtest NT BUILD 482 [15] und identisch zu dem q in den Emissionskammern eingestellt. Da die für die Geruchsmessungen erforderlichen Volumenströme der Bewerlungsluft viel höher sind als die Durchflussmenge bei den Emissionskammern, wurde bei den CLIMPAQ-Messungen die Materialoberfläche entsprechend erhöht.

Tabelle 4-18: In CLIMPAQs untersuchte Baumaterialien

Probe	Bauprodukt	Material- oberfläche m^2	flächen-spezifische Luftdurchflussrate $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Messtag			
				1	3	10	28
3460	Acryldichtmasse	0,041	83	M/P	M/P	M/P	M/P
3478	Silikondichtmasse	0,041	83	M/P	M/P	M/P	-
3400	Fußbodenkleber	1,20	3	M/P	M/P	M/P	P
3388	Holzlasur	1,20	3	M/P	M/P	M/P	M/P
3628	OSB	1,20	3	P	P	M/P	P
3626	Dispersionsfarbe	1,84	2	P	P	M/P	P
3647	Acryldichtmasse	0,043	83	M/P	M/P	M/P	M/P

M: Messungen mit dem Multigasensorsystem

P: Bewertung der Geruchsintensität mit Probanden

Aus Tabelle 4-18 wird ersichtlich, dass nicht für alle Bauprodukte am ersten, dritten, zehnten und 28. Tag Messergebnisse mit dem Multigassensensorsystem vorliegen. Aufgrund der geringen Geruchsintensität der Silikondichtmasse bereits am zehnten Tag, waren am 28. Tag keine auswertbaren Messungen mehr zu erhalten. Die Messungen des Fußbodenklebers am 28. Tag sowie die Messungen der OSB und der Dispersionsfarbe am ersten und dritten Tag (die beiden Materialproben wurden zeitgleich in zwei verschiedene CLIMPAQs eingebracht und gemessen), konnten aufgrund von messtechnischen Schwierigkeiten nicht ausgewertet werden, da die Messwertdateien des Sensorsystems für die Auswertung nicht mehr geöffnet werden konnten. Am 28. Tag wurden bei der OSB und der Dispersionsfarbe nur eine Probandenbewertung durchgeführt.

Die Multigassensensorsysteme sind ohne geeignete Kalibrierung nicht zur Bestimmung von Gerüchen einsetzbar. Aus diesen Gründen ist es notwendig, zur Aufstellung der Kalibrierfunktionen parallel zu den Messungen vergleichende Bewertungen mit den Probanden durchzuführen. Die Sensoren des verwendeten Sensorsystems liefern Widerstandswerte, die sich in Abhängigkeit der in der Probenluft vorhandenen gasförmigen Substanzen verändern. Das Messergebnis stellt ein Muster aus verschiedenen Sensorwiderstandswerten dar, das sich je nach den Substanzen in der Probenluft verändert. Dieses Sensormuster muss nun durch eine geeignete Datenauswertung und Datenweiterverarbeitung in eine Geruchsintensität überführt werden. Hierfür ist eine Kalibrierdatenbank erforderlich.

Die Geruchsbewertungen der Probanden von sieben Bauprodukten sind in den Abbildungen 4-18 und 4-19 dargestellt. An den Messtagen wurden mehrere Bewertungen bei verschiedenen Verdünnungsstufen durchgeführt, so dass Geruchskennlinien ermittelt werden konnten. Die Kennlinien geben zum Einen das Verdünnungsverhalten der von der Probe abgegebenen Geruchsemissionen an und zum Anderen können die Ungenauigkeiten der Probandenbewertung bei ausreichender Anzahl an Messpunkten ausgeglichen werden. Dies ist bei den Messungen der Dispersionsfarbe und der OSB nicht der Fall. Da die Bewertungen der 2 Bauprodukte zeitgleich durchgeführt wurden, konnten an einem Messtag aus Zeitgründen nur jeweils zwei verschiedene Verdünnungsstufen bewertet werden. Diese reichen für die Ermittlung einer Geruchskennlinie nicht aus und die eingezeichnete Kennlinie kann nur einen Trend darstellen. Die Steilheit der Kennlinien gibt an, wie die Geruchsintensität durch Erhöhung der Luftmenge reduziert werden kann. Ist die Kennlinie flach, so kann selbst bei hoher Verdünnung nur eine geringe Verbesserung der Intensität erreicht werden.

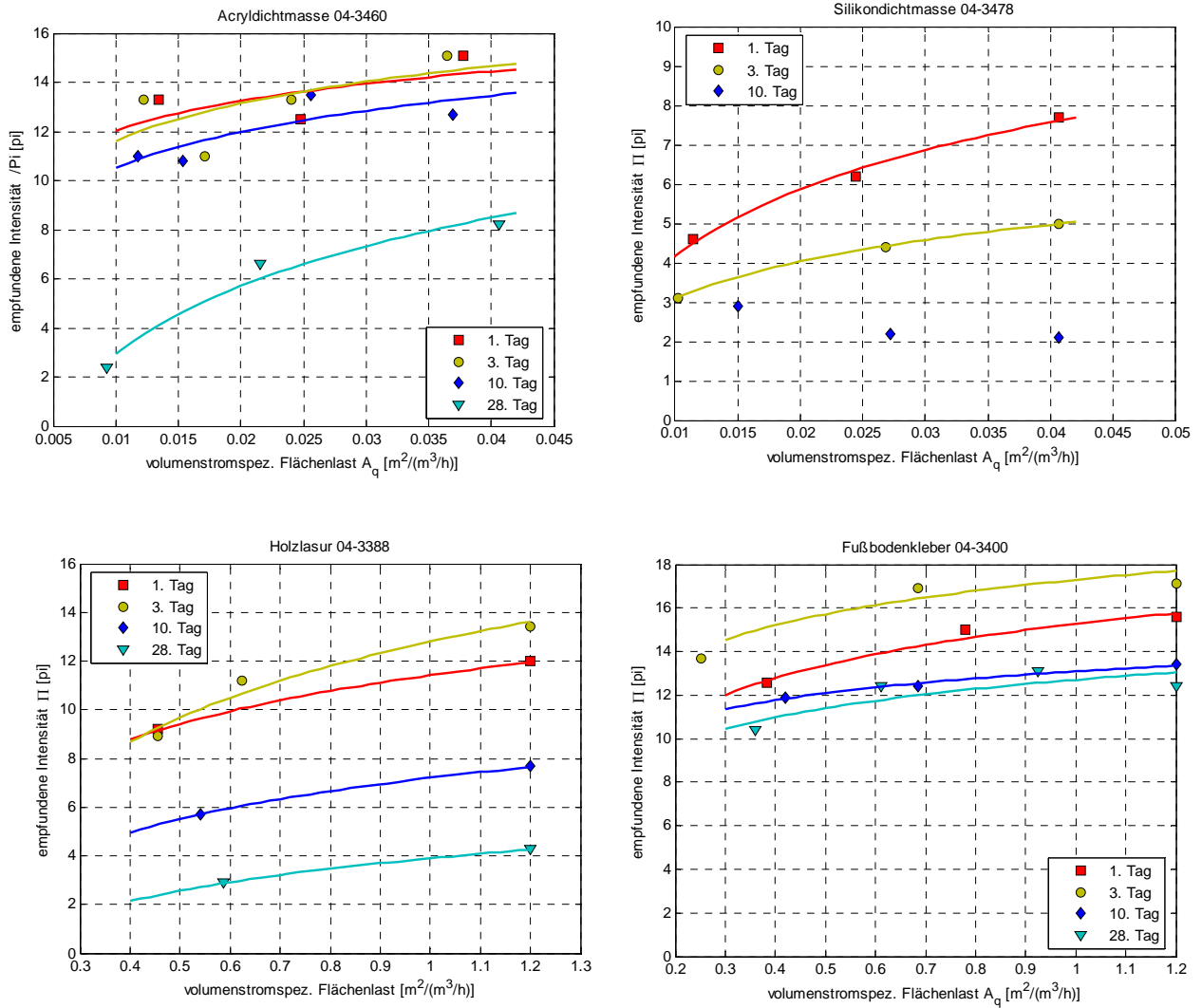


Abbildung 4-18: Geruchsintensitätskennlinien von Bauprodukten an vier verschiedenen Messtagen

Die Untersuchungen zeigen, dass die Messungen bei verschiedenen Verdünnungsgraden durch die logarithmischen Geruchskennlinien gut abgebildet werden können.

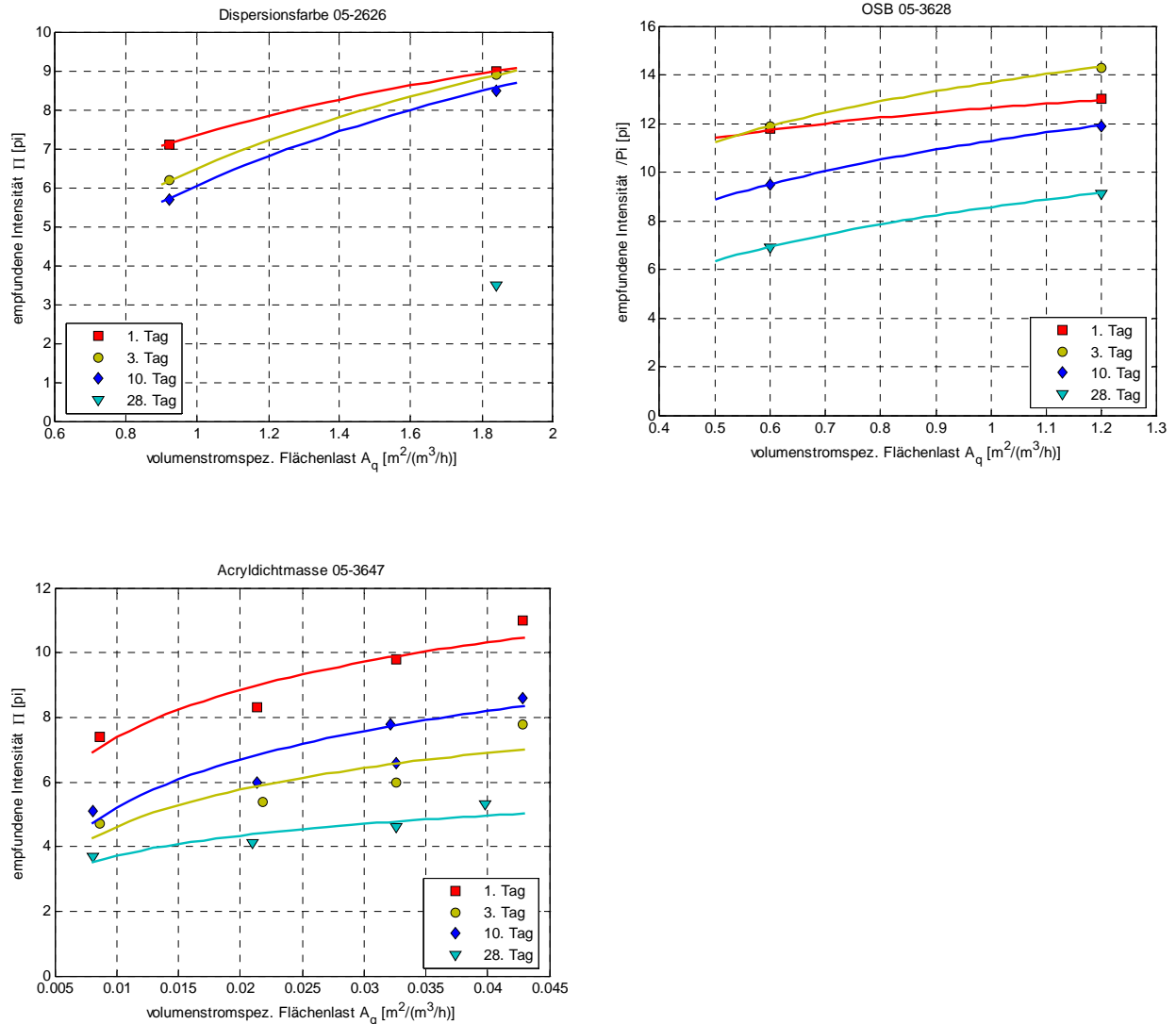


Abbildung 4-19: Geruchsintensitätskennlinien von weiteren Bauprodukten an vier verschiedenen Messtagen

Die Bewertungen der Bauprodukte durch die Probanden bei unverdünnter Probenluft sind in Abbildung 4-20 zusammengefasst. Das Diagramm zeigt die Veränderungen der Geruchsintensitäten der Proben vom ersten bis zum 28. Messtag. Die Geruchsintensität nimmt über die 28 Tage bei allen Bauprodukten ab. Bei der Probe des Fußbodenklebstoffes ist die Abnahme zwischen dem zehnten und 28. Tag jedoch gering und das Geruchsniveau ist selbst nach 28 Tagen noch recht hoch. Bei den anderen Bauprodukten ist in diesem Zeitraum eine Abnahme der Geruchsintensität von 3-4 pi feststellbar. Ein unterschiedliches Verhalten weisen die Bewertungen der Bauprodukte am dritten Tag auf. Bei einigen Bauprodukten nimmt die Intensität bis zum dritten Tag zu, bevor sie im weiteren Verlauf des Messzeitraums abnimmt.

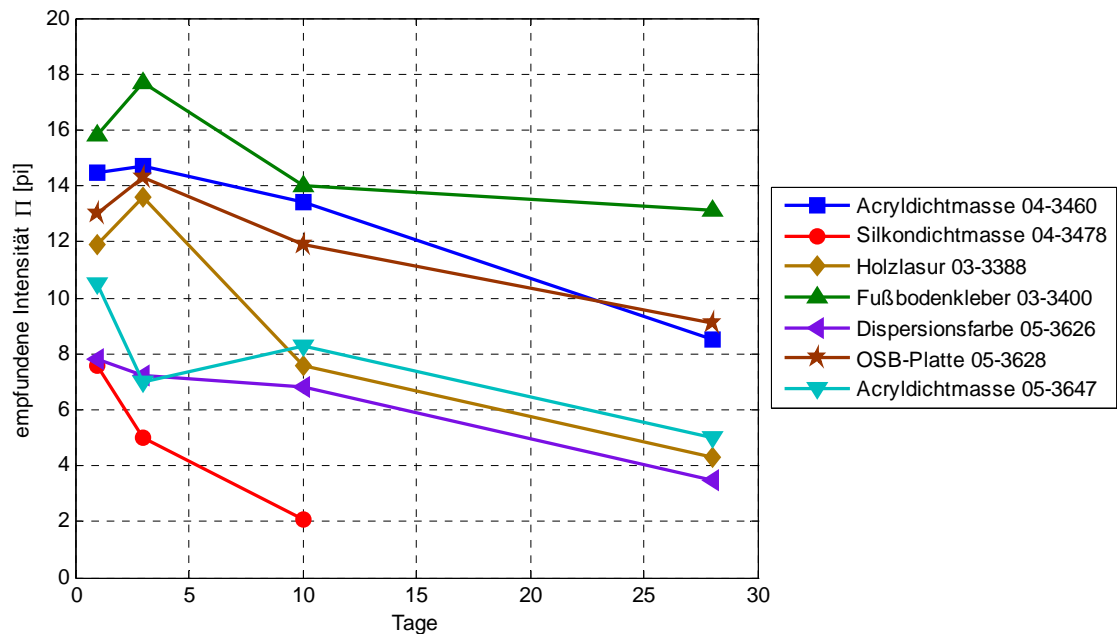


Abbildung 4-20: Bewertung der Geruchsintensität bei den CLIMPAQ-Messungen der unverdünnten Probenluft über 28 Tage

Bei der Auswertung der Messwerte des Multigassensensorsystems ist eine grafische Darstellung aller Messdaten aufgrund der hohen Anzahl an Sensoren nicht mehr sinnvoll möglich. Eine Reduktion der Datenmenge von 38 Sensoren ist erforderlich, um die Geruchsintensität zu ermitteln. Da die Sensoren auf unterschiedliche Stoffzusammensetzungen mit unterschiedlichen Sensormustern reagieren, ist eine eindeutige Zuordnung der Messwerte zur Geruchsintensität nicht möglich. Die Ermittlung der Geruchsintensität wird über ein zweistufiges Verfahren durchgeführt. In der ersten Stufe erfolgt eine Klassifizierung in Geruchsgruppen, bei der das Sensormuster bewertet wird und die Messung einer Geruchsgruppe mit ähnlichem Muster zugeordnet wird. Für jede dieser Gruppen wird eine Übertragungsfunktion zur Geruchsintensität ermittelt. In der zweiten Stufe des Verfahrens kann nun für die unbekannte Probe aufgrund der Gruppenzugehörigkeit über die Übertragungsfunktion die Intensität bestimmt werden.

Zur Klassifizierung der Gerüche eignen sich statistische Analysemethoden, die den mehrdimensionalen Datenraum, der durch die Sensoren aufgespannt wird, auf zwei oder drei Hauptkomponenten abbilden und eine grafische Darstellung ermöglichen. Bei diesen Verfahren wird der Datenraum so transformiert, dass eine maximale Unterscheidbarkeit der Messungen erreicht wird. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden zwei Verfahren eingesetzt. Bei der Hauptkomponentenanalyse

(PCA - principle component analysis) erfolgt die Transformation ohne Beachtung der Zielwerte, hier der Geruchsintensität oder Gruppenzugehörigkeit. Die Trennung in Klassen erfolgt allein aufgrund der Messwerte. Bei der linearen Diskriminanzanalyse (LDA) wird die Transformationsvorschrift aus Kalibrierdaten ermittelt. Es werden Diskriminanzfunktionen gesucht, welche die festgelegten Klassen der Kalibrierdaten am besten trennen, so dass die Messpunkte einer Klasse enger zusammenrücken und die Mittelpunkte unterschiedlicher Klassen möglichst weit voneinander entfernt liegen.

Bei beiden Verfahren werden die Messungen nach der Transformation nicht mehr durch Sensorwerte ausgedrückt, sondern durch die neu ermittelten Komponenten. Diese Komponenten werden nach ihrer Relevanz bezogen auf den Informationsgehalt zur Unterscheidung der Messpunkte sortiert. Da es sich bei den Verfahren um eine Koordinatentransformation handelt, erhält man genauso viele neue Komponenten wie Sensoren im Sensorsystem. Der Vorteil der Verfahren liegt nun darin, dass die Verschiedenheit der Sensormuster durch zwei oder drei Komponenten fast vollständig abgebildet werden kann. Die höheren Komponenten tragen nicht mehr wesentlich zur Unterscheidung der Muster bei. Eine grafische Darstellung der Ergebnisse wird möglich.

Das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Messungen des Multigas-sensorsystems der untersuchten Bauprodukte zeigt Abbildung 4-21. Im Diagramm sind die ersten beiden Hauptkomponenten der Messungen gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Baumaterialien sind durch unterschiedliche Symbole und Farben gekennzeichnet, um zu erkennen, wie die Messwerte sich in der Ebene verteilen und gruppieren. Die Prozentzahlen hinter den Hauptkomponenten geben an, wie stark die jeweilige Hauptkomponente den Informationsgehalt zur Unterscheidung der Messungen wiedergibt.

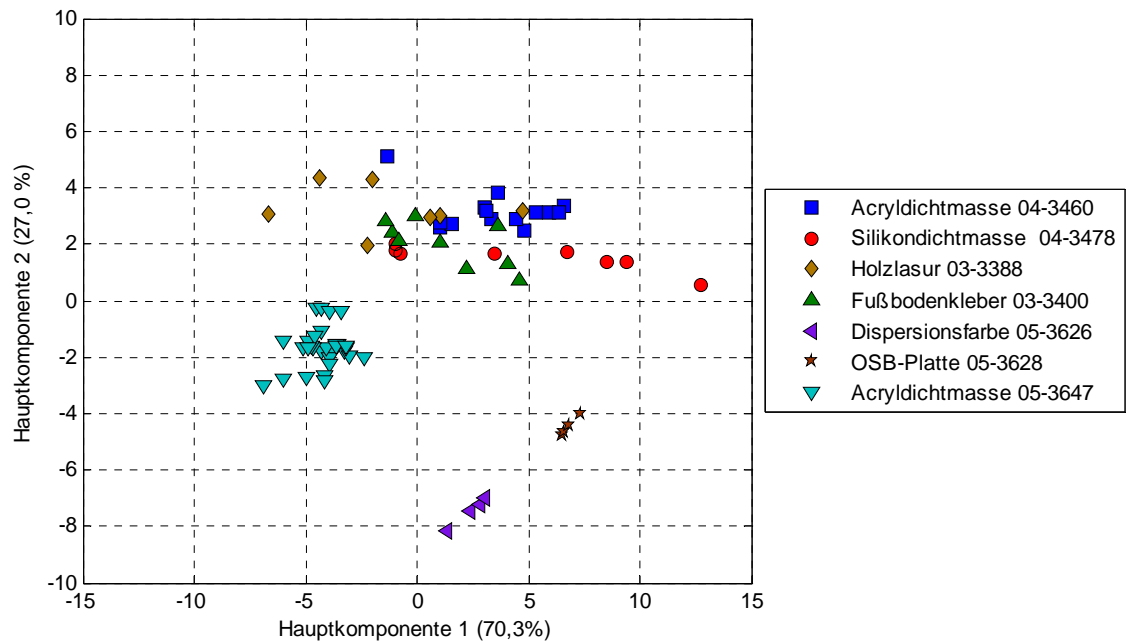


Abbildung 4-21: Hauptkomponentenanalyse der durchgeführten Messungen für 7 Bauprodukte.

Das Diagramm der PCA zeigt, dass eine klare Klassifizierung nicht erreicht werden kann. Die Messungen von drei Produkten bilden Gruppen und heben sich von den anderen Messungen ab, die anderen vier Bauprodukte sind nicht eindeutig zu trennen. Die Intensitätsbewertungen dieser Materialien sind jedoch so unterschiedlich, dass diese keine eigene Geruchsklasse bilden können. Auffällig ist auch, dass die Messungen der Silikondichtmasse keine kompakte Gruppe bilden, sondern sich durch eine lang gestreckte Reihe darstellen. Dies bedeutet, dass die Dichtmasse in den ersten Tagen das Muster sehr stark verändert. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass beim Aushärtungsprozess der Dichtmasse Einzelsubstanzen ein unterschiedliches Abklingverhalten zeigen oder auch chemische Reaktionen ablaufen und sich so die abgegebenen Emissionen ändern.

Da bei der PCA die Transformation nur aufgrund der zugrunde gelegten Messdaten des Sensorsystems erfolgt, haben die verwendeten Messungen einen Einfluss auf das Ergebnis. Um eine bessere Klassifizierung der 4 nicht eindeutig zu klassifizierenden Baumaterialien zu erhalten, wurde eine zweite Analyse nur mit Daten dieser Baumaterialien durchgeführt. Zusätzlich hinzugenommen wurden Messungen der reinen aufbereiteten Luft, d.h. ohne durch die Proben verunreinigt zu werden, die jeweils an den Messtagen durchgeführt wurden, Abbildung 4-22. In den Diagrammen sind die Ergebnisse der drei ersten Hauptkomponenten dargestellt.

Jedes Diagramm zeigt die Ebene, welche von zwei Hauptkomponenten aufgespannt wird. Die Acryldichtmasse (3460) bildet eine Gruppe am Rand, kann aber immer noch nicht eindeutig zugeordnet werden.

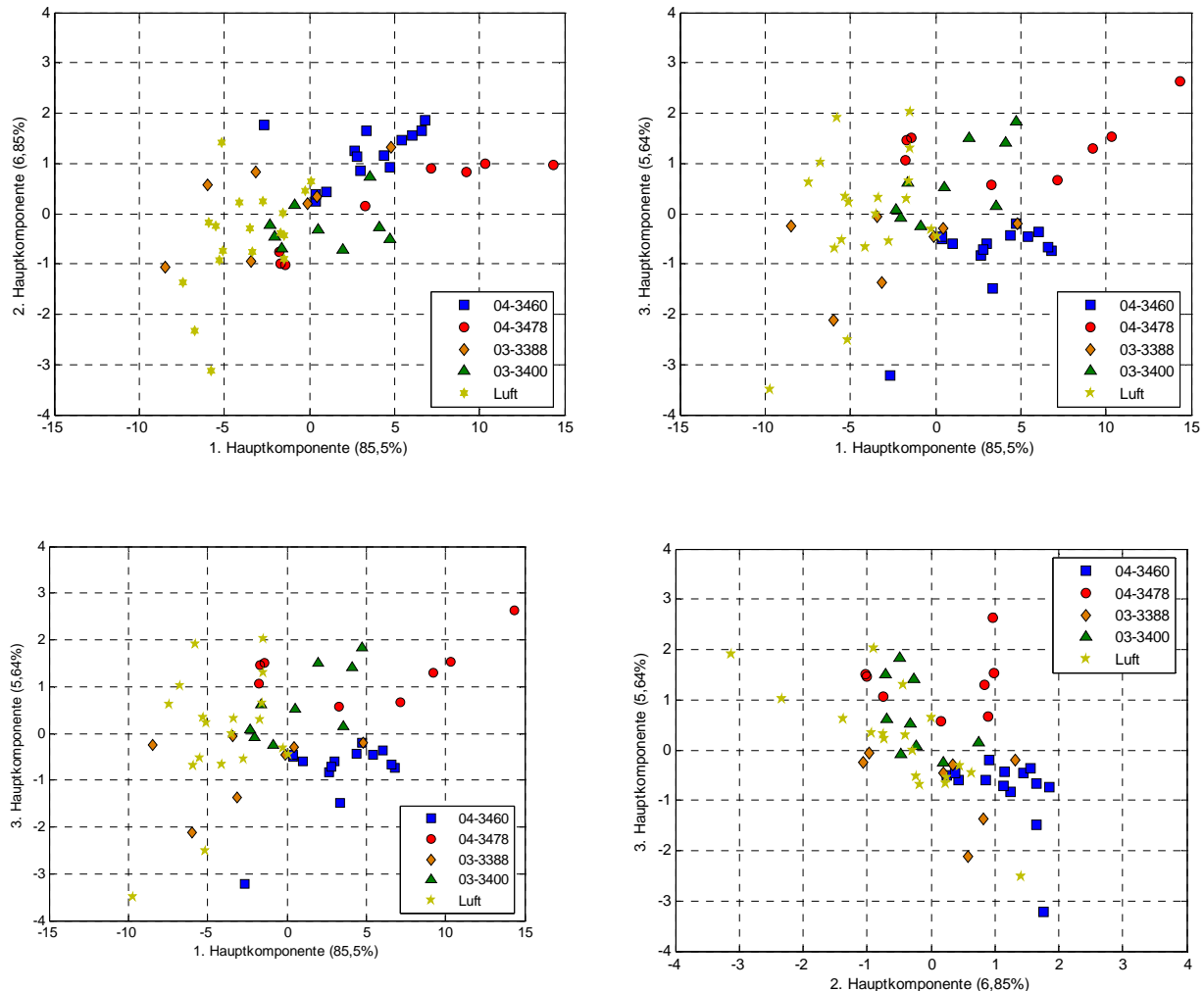


Abbildung 4-22: Hauptkomponentenanalyse der Messungen von 4 Bauprodukten und der unverunreinigten geruchsneutralen Luft

Betrachtet man die Messungen der geruchsneutralen Luft, so sieht man, dass die Messungen der Holzlasur (3388) und des Fußbodenklebstoffs (3400) sich mit der PCA nicht von der Luft unterscheiden lässt. Die Messungen der Silikondichtmasse (3478) können in den ersten Tagen von den anderen Messungen unterschieden werden, streben aber in den Bereich der Luft. Dies deckt sich mit der Intensitätsbewertung, die am zehnten Tag mit 2 pi ebenfalls nahe am Bereich der Luft liegt.

Mit der Hauptkomponentenanalyse lässt sich eine eindeutige Klassifizierung der Baumaterialien nicht durchführen. Um eine bessere Gruppierung der Daten zu erhalten, wurde eine lineare Diskriminanzanalyse (LDA) durchgeführt. Durch eine LDA ist eine bessere Unterscheidung erreichbar, da die Klassen aufgrund der Zugehörigkeit optimiert werden.

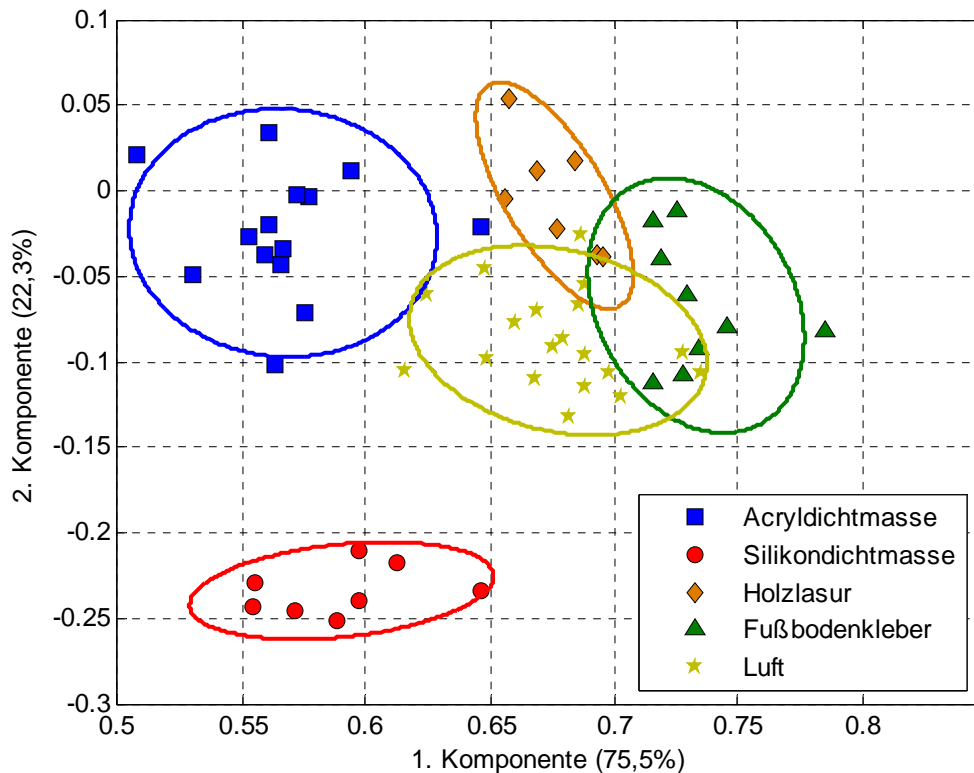


Abbildung 4-23: Lineare Diskriminanzanalyse der Messungen von 4 Baumaterialien und von geruchsneutraler Luft

Die LDA wurde für alle sieben Bauprodukte inklusive der Messungen der Luft durchgeführt. Bei der Bildung der Transformationsvorschrift wurden die Messungen eines Materials als Gruppe zusammengefasst. In Abbildung 4-23 ist das Ergebnis der LDA anhand der ersten beiden Komponenten dargestellt. Das Diagramm zeigt jedoch nur einen Ausschnitt der Ebene, der die schwer zu differenzierenden Messdaten enthält. Auch hier konnten die anderen drei Bauprodukte deutlich von den anderen Gruppen unterschieden werden. Der Prozentsatz in den Klammern hinter der Komponente gibt auch hier die Relevanz der jeweiligen Komponente an.

Es kann mit der LDA eine bessere Trennung der Bauproduktklassen erreicht werden. Die Messdaten der einzelnen Bauprodukte bilden engere Gruppen. Aber

auch bei der LDA sind noch Überschneidungen der Bereiche der Luft und des Fußbodenklebstoffs und in geringem Maße auch der Holzlasur erkennbar.

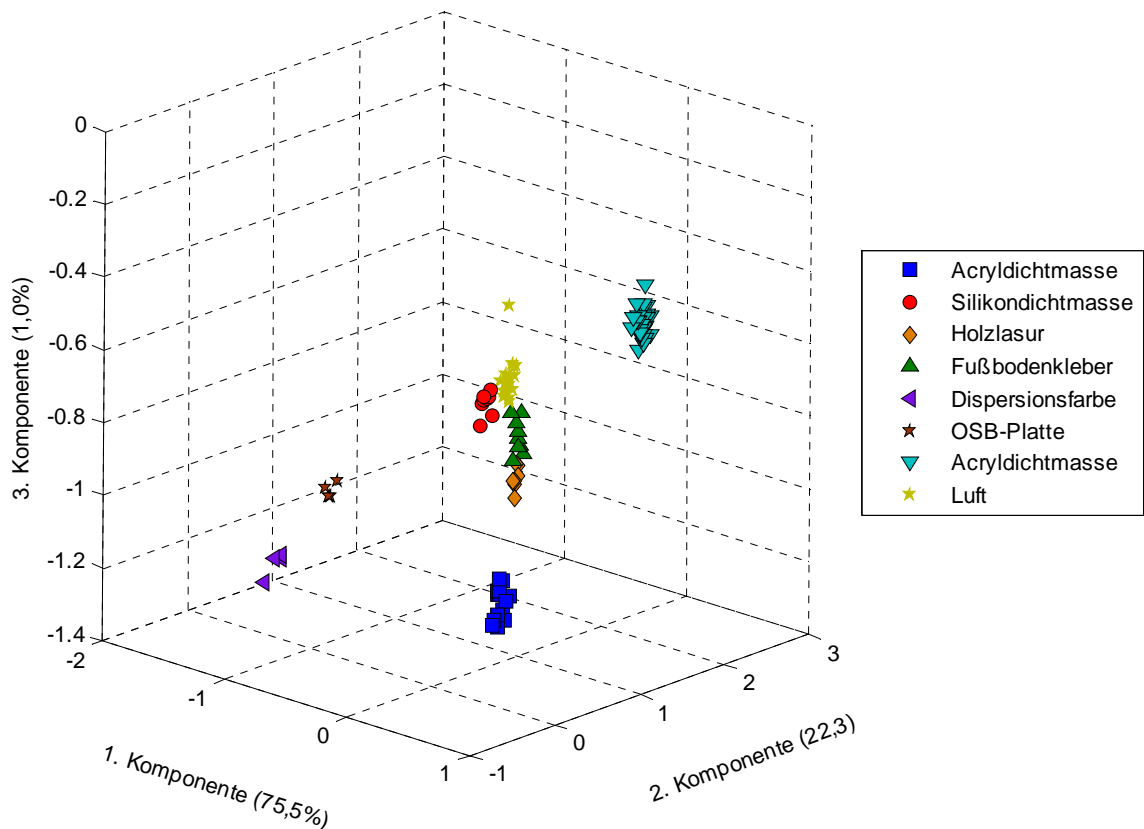


Abbildung 4-24: Darstellung der LDA mit 3 Komponenten

Bei der Betrachtung der ersten drei Komponenten der LDA können alle Bauprodukte als getrennte Klassen dargestellt werden. Das ist in der dreidimensionalen Darstellung in Abbildung 4-24 ersichtlich. Allerdings ist zu beachten, dass die dritten Komponente nur einen geringen Anteil von 1% an dem Informationsgehalt zu Differenzierung der Messwerte aufweist.

Im zweiten Schritt zur Bewertung der Intensität der Proben wird eine Regression mit den Messungen der jeweiligen Klasse durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Methode der Hauptkomponentenregression (PCR – principle component regression) eingesetzt, eine Kombination aus Hauptkomponentenanalyse und multipler Regression.

Zur Bewertung einer Regression werden die Messdaten im idealen Fall in Kalibrierdaten zur Ermittlung der Regressionsparameter und in Validierungsdaten, die nicht zur Regression herangezogen werden, aufgeteilt. Dies erfordert jedoch eine hohe Anzahl an Daten. Da pro Bauprodukt nur relativ wenige Messdaten vorliegen,

wurde zur Überprüfung der Regression das Leave-One-Out-Verfahren angewendet. Bei dem Verfahren wird eine Messung zur Validierung von den anderen Messdaten abgetrennt und mit den restlichen Daten die Regressionsparameter ermittelt. Die Güte der Regression wird anhand der einen Validierungsmessung bestimmt. Die Regression wird so oft wiederholt, bis jede Messung einmal zur Validierung herangezogen wurde. Die berechneten Intensitäten aus der Validierung der Regressionen werden anschließend mit den Bewertungen der Probanden verglichen. Abbildungen 4-25 und 4-26 zeigen die Ergebnisse der Regressionen für die Acryldichtmasse und die Silikondichtmasse.

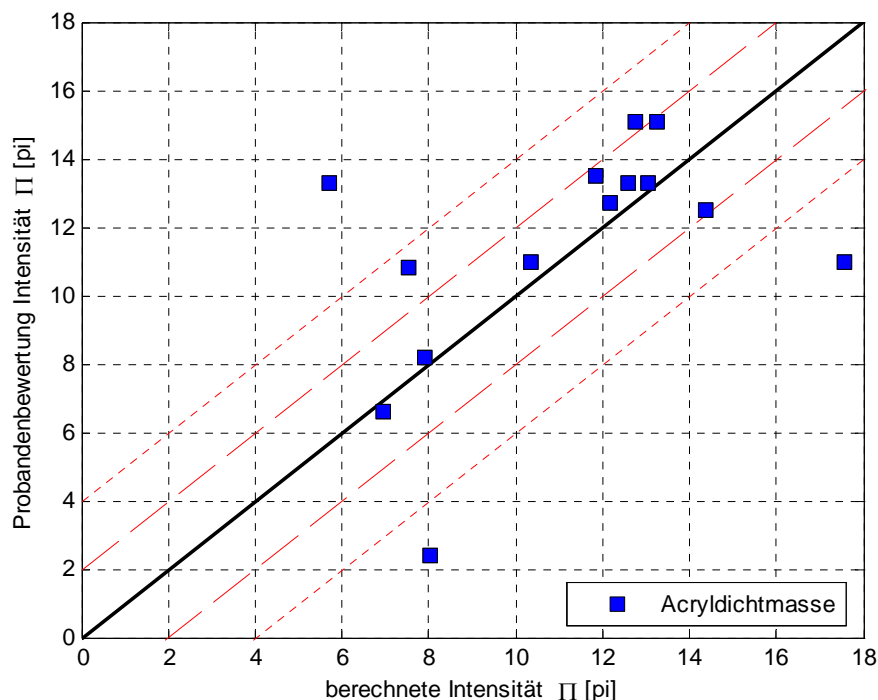


Abbildung 4-25: Hauptkomponentenregression der Messungen der Acryldichtmasse 3460

Aufgetragen sind die von den Probanden bewerteten Intensitäten gegenüber den aus den Sensormessdaten ermittelten Intensitäten. Bei einer Übereinstimmung beider Werte liegen die Punkte auf der ersten Winkelhalbierenden. In die Diagramme sind die Bereiche für eine Abweichung von ± 2 pi und ± 4 pi gestrichelt eingetragen. Die meisten Messpunkte liegen im inneren Bereich von ± 2 pi. Jedoch zeigt die Regression der Messdaten der Acryldichtmasse 3 Punkte, die weit von der bewerteten Intensität entfernt liegen. Es fällt auf dass diese hohen Abweichungen im

Randbereich auftreten. Die ermittelten Regressionsfunktionen sind nur im Bereich der Intensitäten der herangezogenen Messwerte gültig. Werden diese Messungen im Randbereich zur Validierung verwendet und nicht zur Regression herangezogen, so liegen diese außerhalb des Intensitätsbereichs der Regression. Bei der Darstellung ist weiter zu beachten, dass auch die Bewertung durch die Probanden eine gewisse Messungenauigkeit aufweisen und die Abweichungen vom idealen Verlauf auch durch diese Ungenauigkeiten verursacht werden könnten.

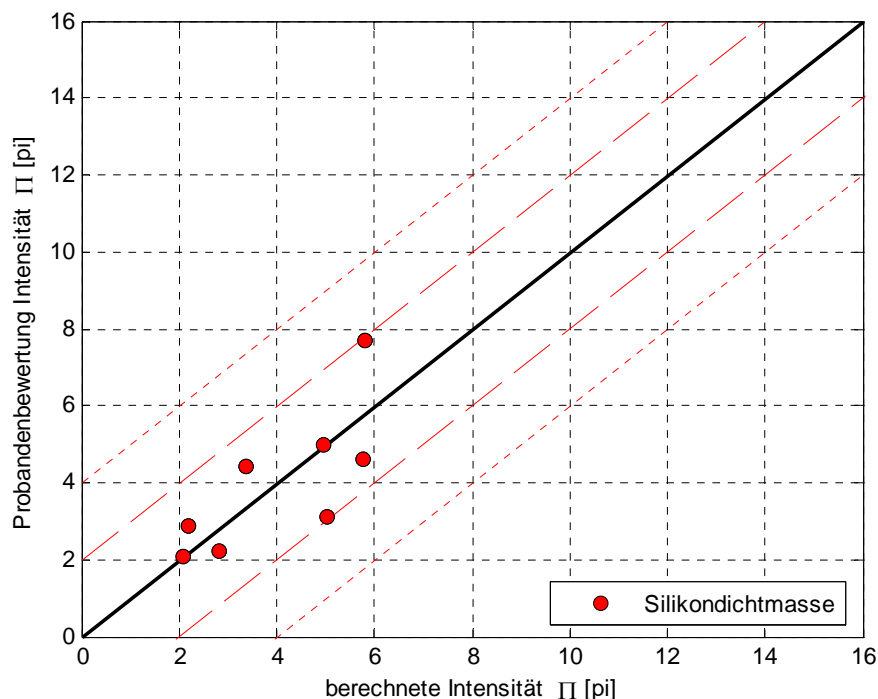


Abbildung 4-26: Hauptkomponentenregression der Messungen der Silikondichtmasse 04-3478

In Abbildung 4-27 sind die Ergebnisse der Regression aller 7 Bauprodukte zusammengefasst dargestellt. Die Geruchsintensitäten der meisten Bauprodukte lassen sich durch das hier beschriebene 2-stufige Verfahren mit Klassifizierung und Regression berechnen. Für die Acryldichtmasse (3460) und den Fußbodenklebstoff (3400) sind im Randbereich des Regressionsbereichs hohe Abweichungen feststellbar. Die ermittelten Intensitäten der Holzlasur (3388) weichen teilweise bis zu 4 pi von den Bewertungen ab. Bei diesen Bauprodukten ist auch die Klassifizierung der Messdaten nur mit erhöhtem Aufwand möglich und die Messungen sind nicht immer eindeutig zuzuordnen.

Die Untersuchungen an Baumaterialien im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zeigen, dass der Einsatz von Sensorsystemen zur Ermittlung der Geruchsintensität möglich ist. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit und Selektivität des Sensorsystems ist jedoch notwendig, um eine ausreichende Diskriminierung der unterschiedlichen Baumaterialien zu erhalten. Für den Einsatz zur Bestimmung der Geruchsintensität zur Bewertung von Baumaterialien sind weitergehende Untersuchungen mit Kombinationen von Baumaterialien erforderlich sowie Untersuchungen inwieweit die Geruchsintensität von neuen unbekannten Materialien anhand eines Kalibrierdatensatzes ausgewählter Materialien verschiedener Materialklassen möglich ist.

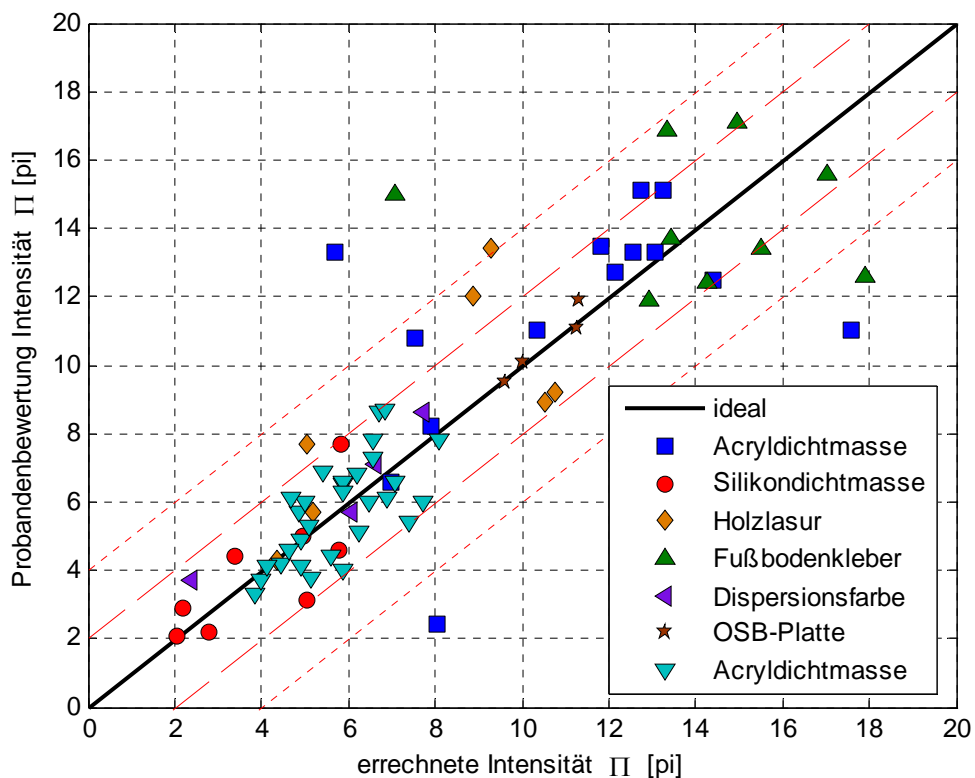


Abbildung 4-27: Hauptkomponentenregression der Messungen der 7 Bauprodukte

4.3 BEGLEITUNTERSUCHUNGEN

4.3.1 VERGLEICH DER VOC-MESSUNGEN IN VERSCHIEDENEN KAMMERN

Für die Geruchsmessungen werden, wie bereits in Abschnitt 3.5.1 (S. 34) beschrieben, größere Luftmengen pro Minute benötigt, als diese üblicherweise aus

Emissionsmessungen nach der Norm DIN ISO 16000-9 aus den Kammern erhalten werden kann. Zumeist wird mit 1-m³-Kammern oder kleineren Kammern gearbeitet, die bei einer Luftwechselrate von 1 h⁻¹ nur ca. 1/3 des Volumenstromes realisieren können, welcher benötigt wird, um eine ungestörte Bewertung zuzulassen. Das CLIMPAQ ist speziell für die Bewertung von Gerüchen entwickelt worden [15]. Mit dieser lässt sich die geruchliche Bewertung von Bauprodukten nur bei verringerter Beladung und folglich höherer flächenspezifischer Luftdurchflussrate durchführen, was für die gleichzeitige Emissionsmessung nach DIN ISO 16000-9 nachteilig ist, da die Messungen mit deutlich geringerer Beladung durchgeführt werden und die Ergebnisse somit nur bedingt vergleichbar sind. In mehreren parallelen Untersuchungen wurden die Emissionen sowohl in den Emissionsprüfkammern als auch in dem CLIMPAQ gemessen, wobei jeweils zumindest mit den gleichen flächenspezifischen Luftdurchflussraten gearbeitet wurde.

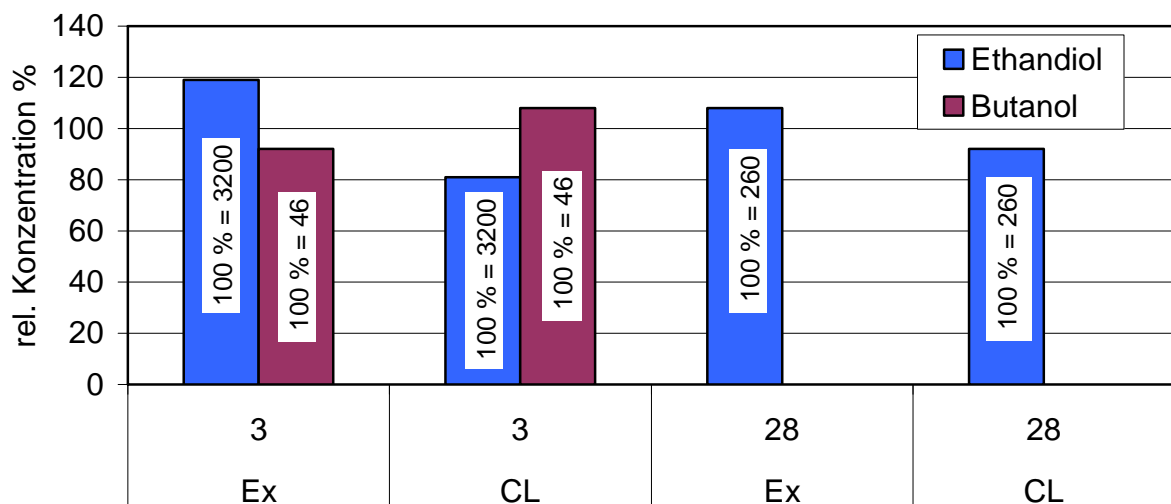


Abbildung 4-28: Vergleich ausgewählter Verbindungen einer Acrylmasse 3460 untersucht in der 23-l-Kammer (Ex) und in dem CLIMPAQ (CL) am dritten und 28. Tag (Angabe in relativen Konzentrationen, der Mittelwert ist jeweils 100 %)

Das Hauptaugenmerk lag zwar auf dem Vergleich der Geruchsmessungen, aber es wurden auch VOC-Messungen verglichen. Diese zeigten für einige Stoffe gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Messbedingungen in dem CLIMPAQ und in den Emissionskammern unterschieden sich ferner darin, dass für das CLIMPAQ nur klimatisierte Außenluft verwendet wurde, im Gegensatz zu den Emissionskammern, die mit mehrfach gereinigter Pressluft betrieben werden. Dies führt zu einem etwas erhöhten Blindwert in dem CLIMPAQ, welcher jedoch bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt wurde. In Abbildung 4-28 sind beispielhaft die normierten Ethandiol- und Butanolkonzentrationen aus einer Acryldichtmasse dargestellt. Für diese leichtflüchtigen Komponenten waren die Ergebnisse gut vergleichbar.

In Abbildung 4-29 sind die Emissionsergebnisse für zwei relativ schwerflüchtige Verbindungen aus einer Holzlasur dargestellt. Hier ist ein Minderbefund in dem CLIMPAQ im Vergleich zur 23-I-Kammer feststellbar.

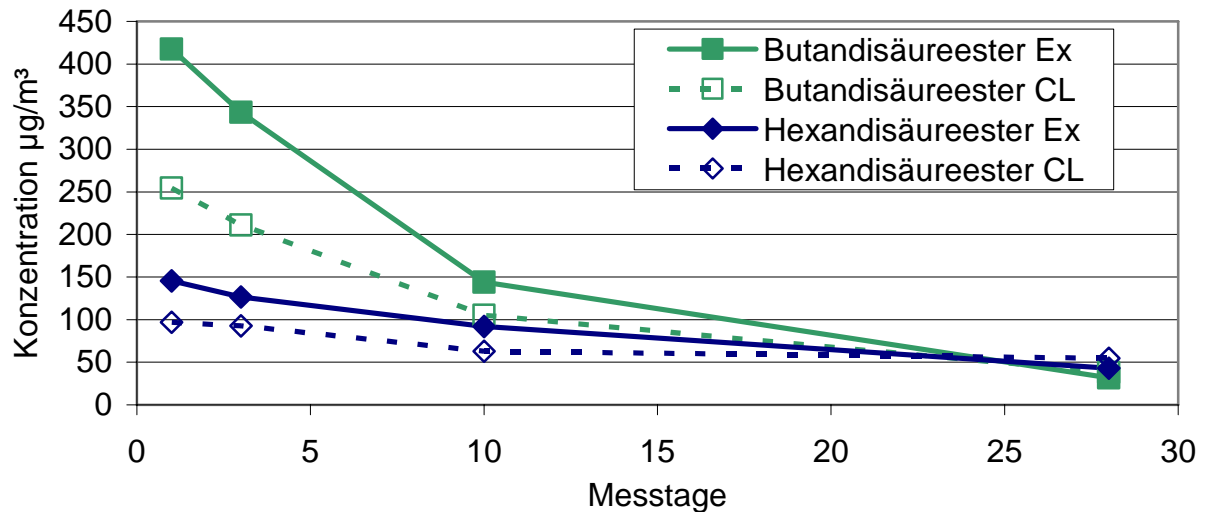


Abbildung 4-29: Konzentrationsverläufe ausgewählter Verbindungen einer Holzlasur 3388 untersucht in der 23-I-Kammer (Ex) und in dem CLIMPAQ (CL)

Im Vorhaben wurden neben dem Vergleich von Emissionsprüfkammern nach DIN ISO 16000-9 mit dem CLIMPAQ auch Mehrfachbestimmungen mit Emissionsprüfkammern gemäß DIN ISO 16000-9 durchgeführt. Mit solchen Vergleichsmessungen kann u. a. die Probenhomogenität bestimmt werden. Die Vergleichsmessungen wurden mit einer OSB durchgeführt, von der mehrere Proben untersucht wurden. Die Ergebnisse deuten auf ein inhomogenes Probenmaterial hin. Abbildung 4-30 zeigt für zwei Verbindungen die Unterschiede am dritten und achten bzw. zehnten Tag. Probe 2 ist nur über zehn Tage bewertet worden, so dass längere Vergleiche nicht vorliegen. Δ_3 -Caren aber auch andere Terpene zeigen deutlich verschiedene Werte, wohingegen die Konzentrationen der Aldehyde und Carbonsäuren besser vergleichbar waren. Die gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Emissionsprüfkammermessungen konnte bereits in früheren Vorhaben gezeigt werden [56].

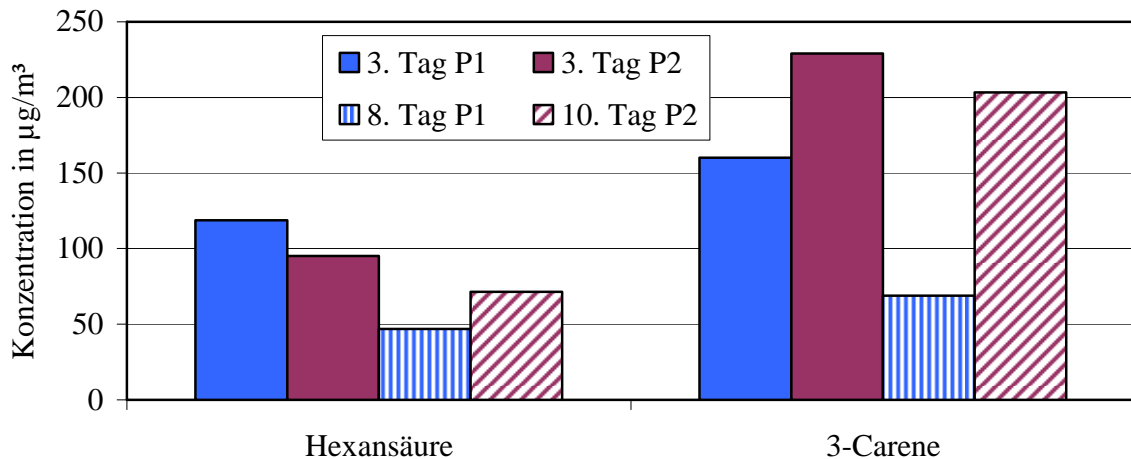


Abbildung 4-30: Vergleich der Konzentration ausgewählter Verbindungen einer OSB 3628 untersucht in zwei verschiedenen 23-l-Kammern (Probe1 (P1) und Probe 2(P2))

Im Vorhaben wurde ein Laborvergleich für die Überprüfung des Geruchsmessverfahrens durchgeführt (Abschnitt 4.4, Seite 110). Für die Qualitätssicherung in diesem Laborvergleich wurde neun Mal der gleiche Probentyp untersucht. Zu diesem Zweck kamen sieben verschiedene Kartuschen einer Acryldichtmassencharge über einen Zeitraum von sechs Monaten zur Untersuchung. Dabei wurden sowohl für die TVOC-Werte als auch für die meisten VOC sehr geringe Schwankungen festgestellt. Die Standardabweichungen der VOC sind in Tabelle 3-2 (Seite 33) dargestellt und zeigen die Unterschiede deutlich, wobei einige Verbindungen, vor allem polare, Abweichungen zwischen 10 und 20 Prozent zeigen und die weniger polaren VOC unter 10 Prozent liegen. Die TVOC-Werte sind in Abbildung 4-31 im Detail gezeigt und belegen die geringe Standardabweichung von unter 10 %. Somit lässt sich ein hoher Grad an Homogenität der untersuchten Proben feststellen.

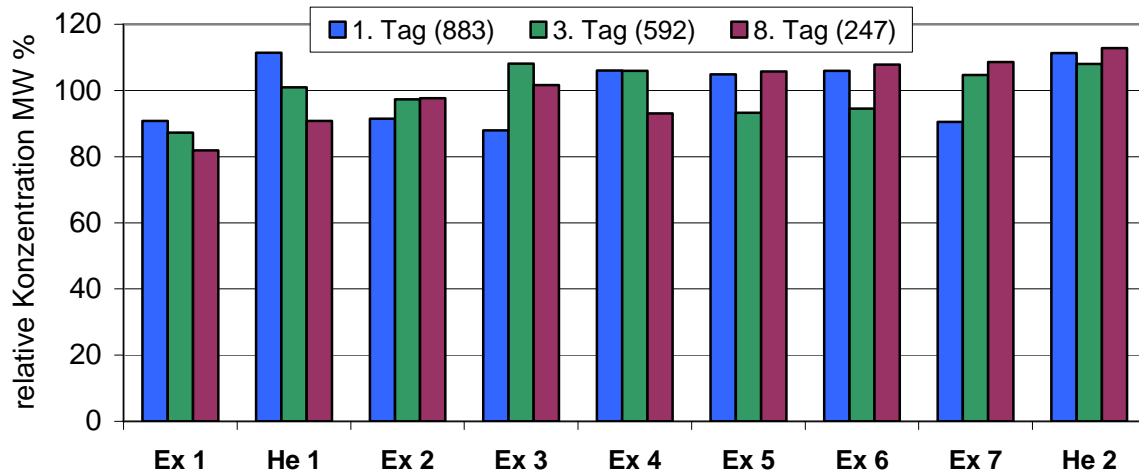


Abbildung 4-31: Normierte TVOC-Werte einer neun Mal untersuchten Acrylmasse 3653 in 23-l-Kammern (Ex) und in einer 1-m³-Kammer (He)

4.3.2 VOC VERGLEICH PRÜFKAMMER UND GERUCHSTRANSPORTBEHÄLTER

Bei allen Emissionsmessungen wurden neben den Analysen der Kammerluft auch die Geruchstransportbehälter vor dem Versand an das HRI beprobt. Für die meisten VOCs konnte dabei eine hohe Übereinstimmung zwischen den Konzentrationen in der 23-Liter-Kammer und denen im Behälter festgestellt werden. In Abbildung 4-32 ist gut zu erkennen, dass über einen großen Konzentrationsbereich hinweg und auch bei eher polaren Komponenten, wie Ethandiol, zwischen den Messungen in der Kammer (Kürzel Ex) und dem Transportbehälter (Kürzel Sa) kaum Unterschiede bestehen. Bei anderen Messreihen zeigten sich vor allem am ersten Messtag noch Unterschiede zwischen den ermittelten Konzentrationen. Dies kann damit begründet werden, dass die Transportbehälter dynamisch über Nacht gefüllt wurden und die enthaltene Luft mehrere Stunden alt sein kann, da diese Behälter nur eine Luftwechselrate von ca. $0,3 \text{ h}^{-1}$ haben. Da gerade in den ersten Stunden die VOC-Emissionen aus den Bauprodukten sehr schnell abnehmen, kann sich diese längere Verweildauer der Luft in den Behälter möglicherweise in einer erhöhten Konzentration im Vergleich zur Kammer zeigen. Dort bildet die Probenahme nur einen Zeitraum von wenigen Minuten ab, wohingegen der Behälter einen wesentlich größeren Zeitraum repräsentiert.

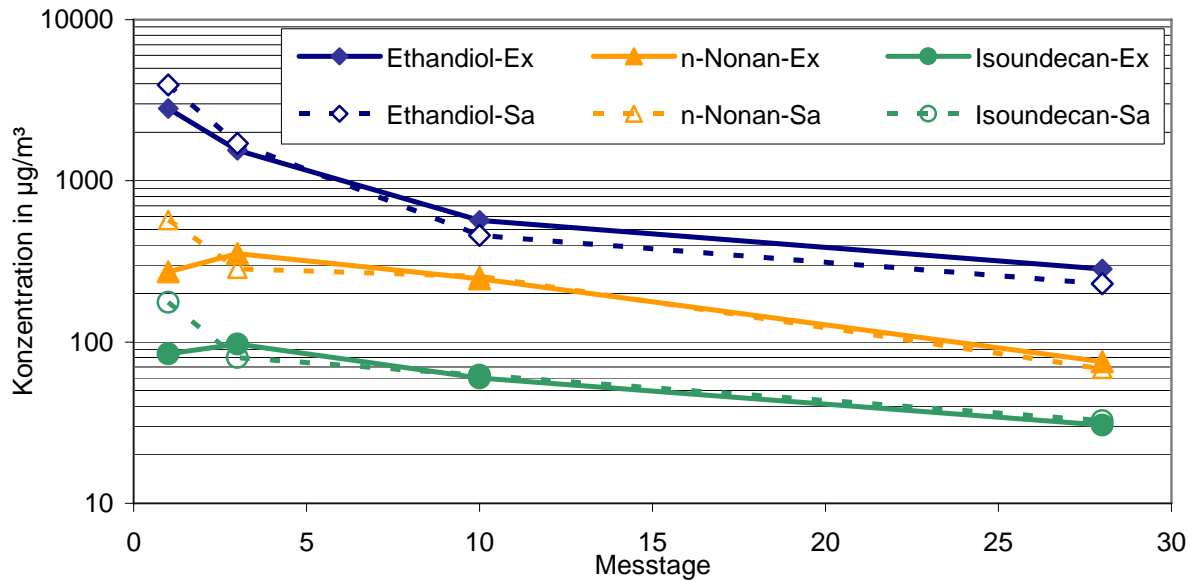


Abbildung 4-32: Vergleich des Konzentrationsverlaufes ausgewählter Verbindungen der Acryldichtmasse 3351 untersucht in der 23-I-Kammer (Ex) und im Transportbehälter (Sa)

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse konnte sowohl im hohen als auch im niedrigen Konzentrationsbereich gezeigt werden, wie in Abbildung 4-33 gut zu erkennen ist. Höhere Siedepunkte (um Hexadekan) können zu leichten Minderbefunden führen. Dieses Verhalten ist am Beispiel der beiden Disäureester in Abbildung 4-34 dargestellt. Die Ester eluieren kurz vor Butandisäureester oder kurz nach Hexadekan. In beiden Fällen liegen die Konzentrationen im Transportbehälter unterhalb der Werte, die in den Emissionskammern gemessen wurden.

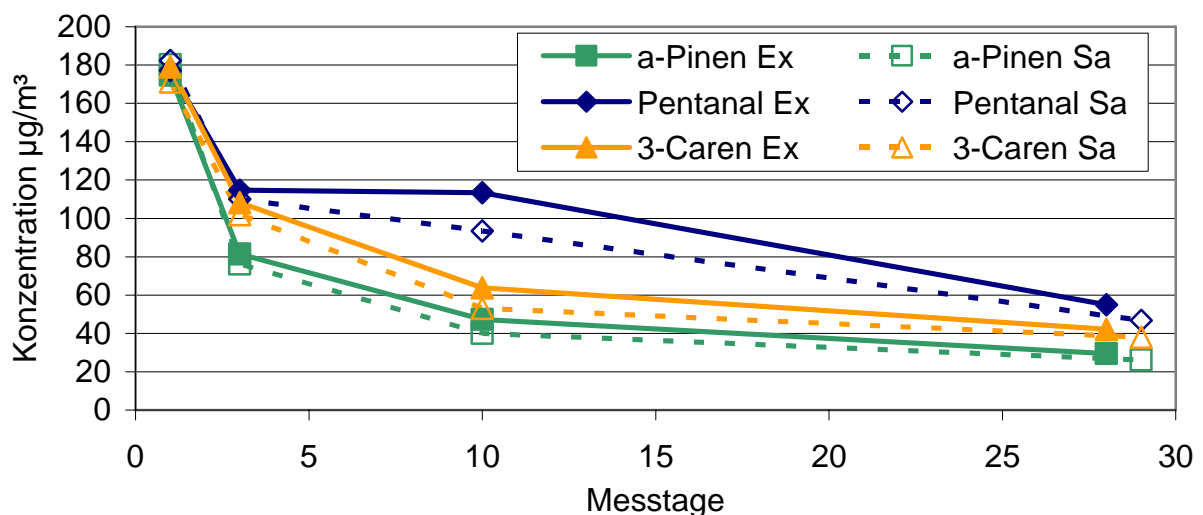


Abbildung 4-33: Vergleich des Konzentrationsverlaufes ausgewählter Verbindungen der OSB 3488 untersucht in der 23-I-Kammer (Ex) und im Transportbehälter (Sa)

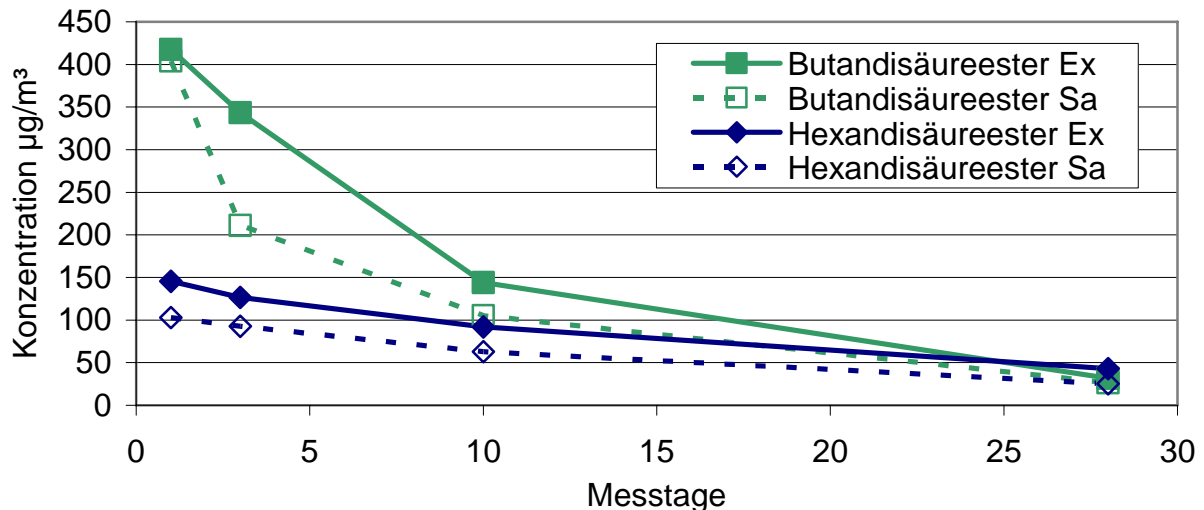


Abbildung 4-34: Vergleich des Konzentrationsverlaufes ausgewählter Verbindungen einer Holzlasur 3388 untersucht in der 23-l-Kammer (Ex) und im Transportbehälter (Sa)

4.3.3 HEDONIK UND INTENSITÄT

Eine der zentralen Fragen bei der sensorischen Bewertung von belasteten Luftproben durch Probanden ist, welche Informationen abgefragt und ausgewertet werden. Die in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Verfahren geben einen Überblick über die existierenden Fragestellungen. Da mit dem zweistufigen Verfahren von trainierten Probanden zunächst ausschließlich die Geruchsstärke bewertet wird, entstand die Frage, ob mit der Bewertung der Hedonik (sehr angenehm ... äußerst unangenehm) eines Geruchs zusätzliche Informationen gewonnen werden. Hierfür standen zunächst Versuchsergebnisse zur Verfügung, die im Rahmen von Voruntersuchungen zu diesem Forschungsvorhaben gewonnen wurden. Über 100 untrainierte Probanden bewerteten neben zwei Baumaterialien (Teppich, Linoleum) auch Luftproben, die aus natürlichen, pflanzlichen Duftölen (Vetiver, Nelke, Grapefruit und Rose) hergestellt wurden. Die Bewertungen der Hedonik durch die untrainierten Probanden werden in Abbildung 4-35 den Bewertungen der Geruchsintensität durch die trainierten Probanden gegenübergestellt, die unmittelbar vor den untrainierten Probanden ermittelt wurden.

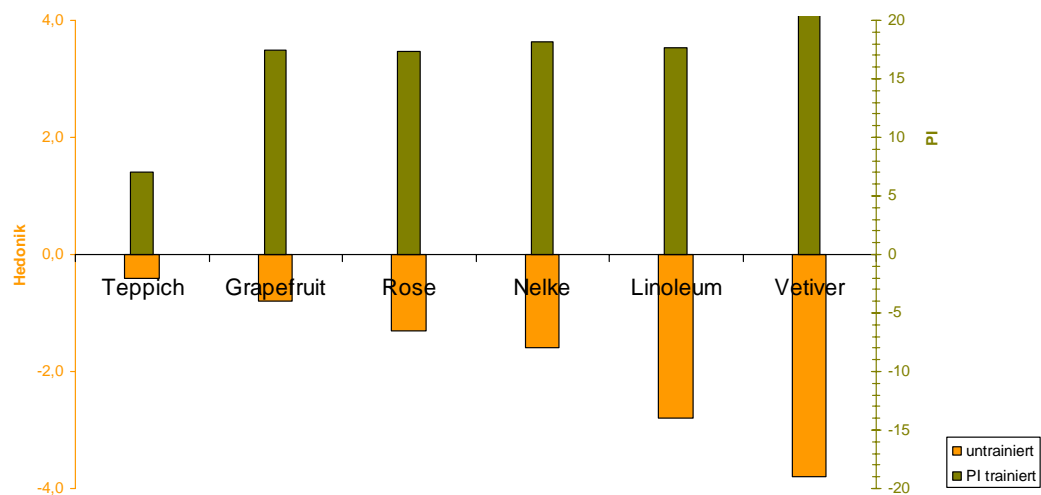


Abbildung 4-35: Intensität und Hedonik: Bewertung trainierter (grün, rechts) und untrainierter Probanden (orange, links)

Keine der Substanzen hat von den untrainierten Probanden im Mittel eine positive Bewertung der Hedonik bekommen, auffällig ist ein Zusammenhang der Hedonik mit der Geruchsintensität. Hohe Intensitätsbewertungen sind offensichtlich verbunden mit einer unangenehmen bis äußerst unangenehmen Geruchswirkung.

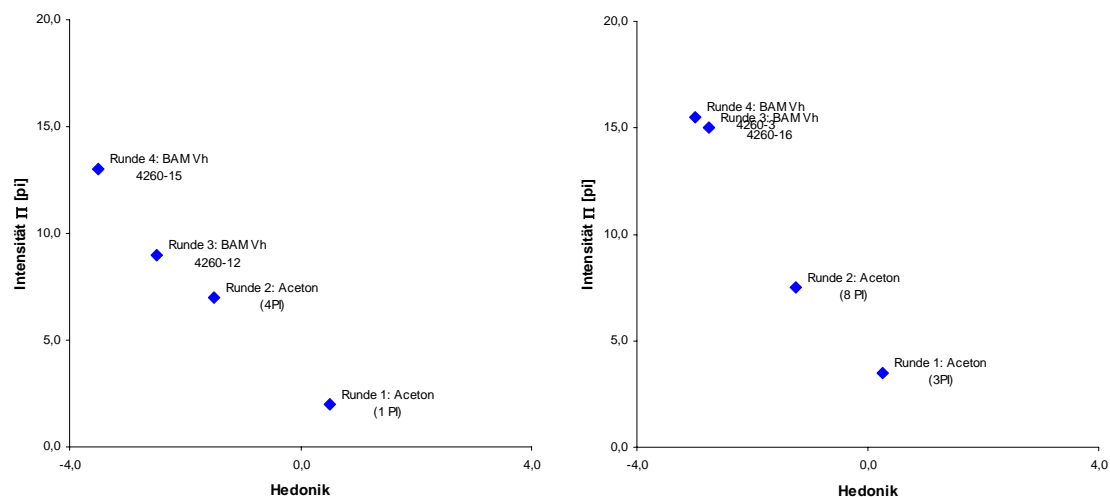


Abbildung 4-36: Intensität und Hedonik: Bewertung trainierter Probanden

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde bei der Baustoffbewertung neben der empfundenen Geruchsintensität Π grundsätzlich auch die hedonische Geruchswirkung mit erfasst. In Abbildung 4-36 sind die Bewertungen einiger ausgewählter

Baustoffe und Azeton dargestellt. Auf der Abszisse ist die Hedonik aufgetragen, auf der Ordinate die empfundene Intensität Π .

Bei der Bewertung durch trainierte Probanden ist der Zusammenhang Intensität-Hedonik noch deutlicher zu erkennen. Eine Bewertung ‚angenehm‘ ist nur zu erwarten, wenn sehr niedrige Intensitäten durch die Probanden ermittelt werden.

Die Abbildung 4-37 fasst 164 Hedonik- und Intensitätsbewertungen der Baustoffe zusammen. Jeder einzelne Punkt im Diagramm stellt den Mittelwert einer Bewertung der Hedonik und der Intensität an einem Versuchstag dar. Auch hier ist ein klarer Zusammenhang zwischen ansteigender Intensität und abnehmender Hedonik zu erkennen. Grundsätzlich ist festzustellen dass ein vorhandener Geruchseindruck von einer Probandengruppe auch immer mit einer negativen Hedonik bewertet wird.

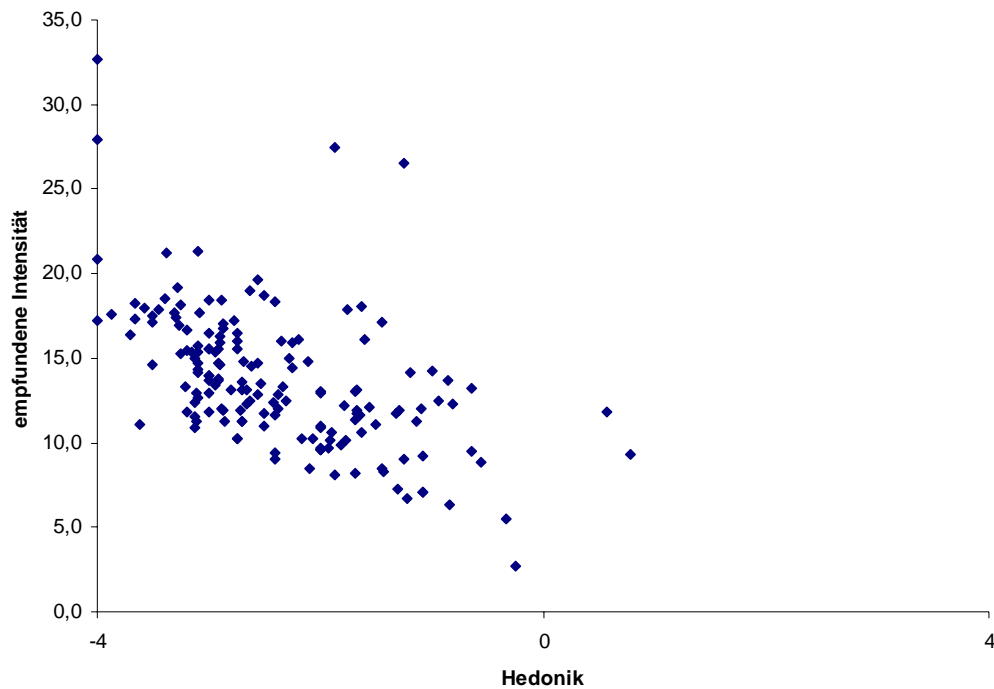


Abbildung 4-37: Zusammenfassung der Hedonik- und Intensitätsbewertung

Die breite Streuung der Wertepaare Hedonik/Intensität in dem Bereich zwischen 10 und 20 π zeigt, dass durch die Abfrage der Hedonik durchaus zusätzliche Informationen über den Geruchseindruck gewonnen werden können. Allerdings ist die Standardabweichung bei den Antworten aufgrund der sehr individuellen Einschätzung des Geruchseindrucks wesentlich höher als bei der Bewertung der

Geruchsintensität. In Tabelle 4-19 sind die mittlere und maximale Standardabweichung für die empfundene Intensität und die Hedonik zusammengefasst.

Tabelle 4-19: Mittlere und maximale Standardabweichung der empfundenen Intensität und Hedonik

	Mittlere Standardabweichung normiert	Maximale Standardabweichung normiert
Empfundene Intensität	24 %	66 %
Hedonik	61 %	424%

Zuverlässige Werte für die Hedonik ließen sich bei einer so hohen Streuung der Antworten nur über große Probandengruppen ermitteln.

4.3.4 VERGLEICH GERUCH CLIMPAQ UND PROBENBEUTEL (EMISSIONSKAMMER)

Für die vergleichenden Untersuchungen CLIMPAQ – Probenbeutel wurden CLIMPAQs am HRI und Emissionskammern bei der BAM zum gleichen Zeitpunkt mit einer Auswahl an Baustoffproben beladen. Die flächenspezifische Luftdurchflussrate q ist in Anlehnung an die Nordtest NT Build 482 ermittelt und für beide Versuchsaufbauten identisch eingestellt worden (siehe auch Kapitel 3.5.2, Seite 36). Die Bewertung der Proben aus den Geruchstransportbehältern wurde am gleichen Tag durchgeführt wie die direkte Bewertung der Proben aus den CLIMPAQs.

In Abbildung 4-38 sind die Ergebnisse der Intensitätsbewertungen an einer Acryldichtmasse gegenübergestellt. Der grundsätzliche Verlauf der Intensitätsbewertung ist bei beiden Bewertungsreihen ähnlich. Die Intensität fällt vom ersten zum dritten Tag, steigt bei der Bewertung am zehnten Tag wieder leicht an und fällt deutlich zum 28. Tag ab. Auffällig ist, dass die Intensitätsbewertungen der Luft aus dem CLIMPAQ deutlich niedriger ausfallen, als die der Probe aus dem Probenbeutel.

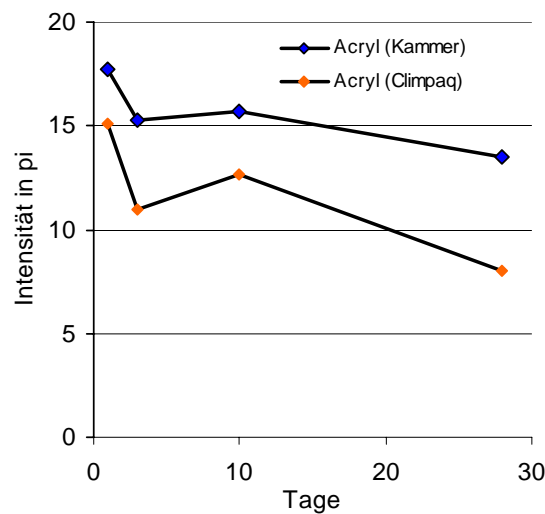


Abbildung 4-38: Vergleich der Intensitätsbewertungen Acryl 3460 bei Climpaq und Kammer

Noch deutlicher fallen die Unterschiede in der Intensitätsbewertung bei der Silikondichtmasse aus (Abbildung 4-39). Der Kurvenverlauf ist für die vorliegenden Bewertungen am ersten, dritten und zehnten Tag zwar fast parallel, die Bewertungen am CLIMPAQ fallen aber deutlich niedriger aus.

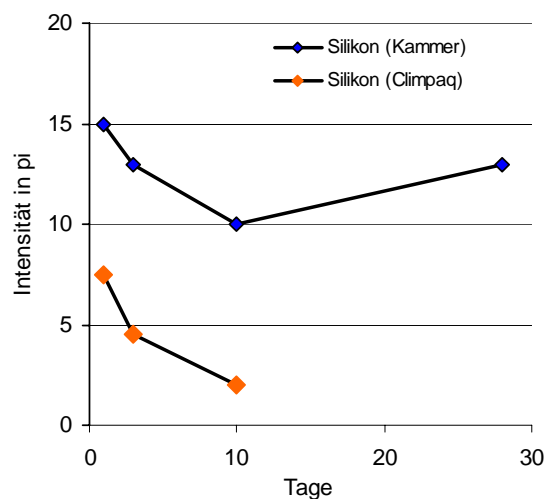


Abbildung 4-39: Vergleich der Intensitätsbewertungen Silikon 3478 bei Climpaq und Kammer

Bei Acryl und Silikon handelt es sich um eine Baustoffgruppe, die als Dichtmasse eine relativ kleine exponierte Oberfläche gegenüber dem Raum hat. Bei den Baustoffen, die großflächig in den Raum eingebracht werden, liegen die

empfundenen Intensitäten aus dem CLIMPAQ und der Emissionskammer grundsätzlich näher beieinander (Abbildung 4-40 und Abbildung 4-41).

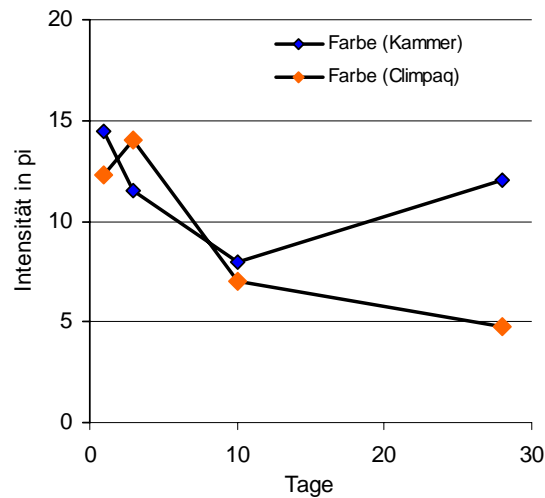


Abbildung 4-40: Vergleich der Intensitätsbewertungen Farbe 3388 bei Climpaq und Kammer

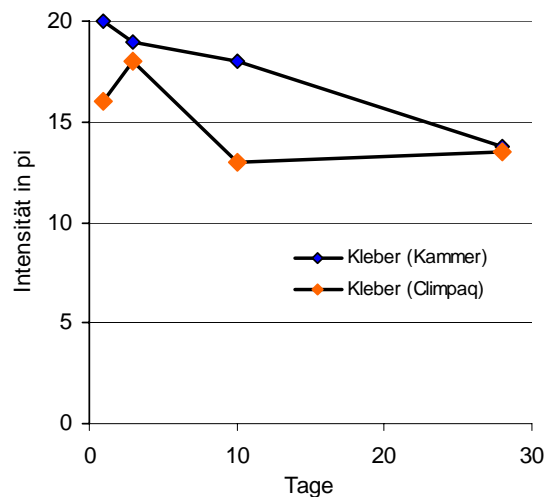


Abbildung 4-41: Vergleich der Intensitätsbewertungen Kleber 3400 bei Climpaq und Kammer

Die unterschiedlichen Bewertungen an einzelnen Tagen können mehrere Ursachen haben. Neben dem Einfluss der Probenbeutel auf die Probenluft ist auch die Luftversorgung des CLIMPAQs zu berücksichtigen: Im Gegensatz zu der Reinstluftversorgung der Emissionskammern der BAM werden die CLIMPAQs am HRI mit Luft aus der Klimaanlage des Luftqualitätslabors versorgt. Diese spezielle

Konstruktion ist aus emissionsarmen Bauteilen wie Edelstahl und Glas gefertigt, alle Änderungen der Luftfeuchtigkeit und Temperatur in der Umgebung können aber nicht abgefangen werden. Diese Schwankungen könnten sowohl einen Einfluss auf das Emissionsverhalten der Baustoffe als auch auf die Bewertung durch die trainierten Probanden haben.

4.3.5 BEWERTUNG NIEDRIGER INTENSITÄTEN

Die Bewertungen der Baustoffe fielen insgesamt höher aus als erwartet. Insbesondere der Laminatboden wurde im Gegensatz zu den Erfahrungen und Beobachtungen der am Expertenkreis beteiligten Institute mit hohen empfundenen Intensitäten bewertet.

Mit der gezielten Bewertung von nicht oder minimal belasteten Luftproben aus dem Vergleichsmaßstab und den Probenbeuteln wurde zum einen untersucht, ob die trainierten Probanden die niedrigen Intensitäten erkennen und entsprechend bewerten können, zum anderen ob das Probennahme- / Probengabesystem zu einer zusätzlichen Belastung der Probenluft beiträgt.

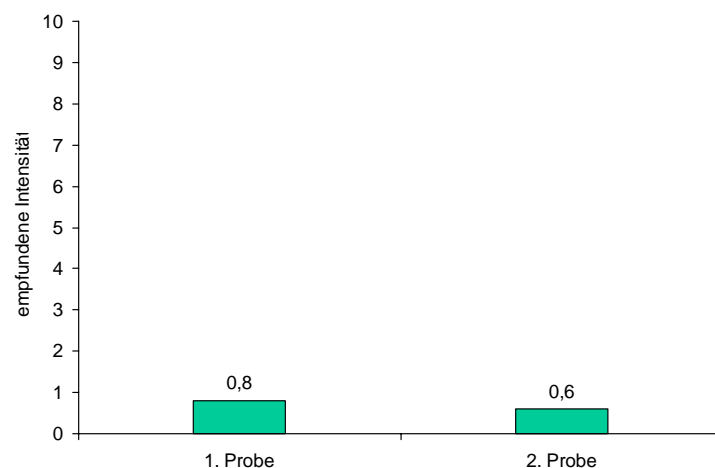


Abbildung 4-42: Bewertung von unbelasteter Probenluft aus dem Vergleichsmaßstab

Hierzu müssen die Probanden einem ersten Versuchsaufbau am Vergleichsmaßstab zunächst unbelastete Luft bewerten. Dafür wird das Mikrodosierventil, mit dem die Azetonzufuhr eingestellt werden kann, ganz geschlossen. Die Probanden bekommen so ausschließlich die unbelastete Versorgungsluft des Vergleichsmaßstabs zur Bewertung. Zum Vergleich stehen ihnen die verbleibenden fünf Trichter mit den Intensitäten 1, 3, 6, 9 und 12 pi zur Verfügung. In Abbildung 4-42 ist die Bewertung der Probanden dargestellt.

Bei einer mittleren Bewertung der Intensität von 0,6 bzw. 0,8 pi ist zu sehen, dass die Probandengruppe nicht vorhandene Geruchsbelastungen erkennen kann und auch entsprechend bewertet. Bewertungen kleiner als 1 pi liegen bei diesem Versuchsaufbau unterhalb der durchschnittlichen Geruchsschwelle von Azeton.

In einem weiteren Versuch werden zwei Probenbehälter mit unbelasteter Luft aus der Klimaanlage des Luftqualitätslabors befüllt: der eine Probenbehälter 12 Stunden und der andere unmittelbar vor der Bewertung. Ein dritter Probenbehälter wird mit frischer Außenluft ebenfalls unmittelbar vor der Bewertung befüllt. Zu erkennen ist, dass die Anlagenluft aus den Probenbeuteln mit 2,1 pi deutlich höher bewertet wird, als die unbelastete Probenluft aus dem Vergleichsmaßstab (Abbildung 4-43). Bei einer Standzeit von 12h steigt die Bewertung auf 5,1 pi. Die Außenluft wird mit 2,3 pi geringfügig höher bewertet als die Anlagenluft.

Die Probanden bekommen so ausschließlich die unbelastete Versorgungsluft des Vergleichsmaßstabs zur Bewertung. Zum Vergleich stehen ihnen die verbleibenden fünf Trichter mit den Intensitäten 1, 3, 6, 9 und 12 pi zur Verfügung. In Abbildung 4-42 ist die Bewertung der Probanden dargestellt.

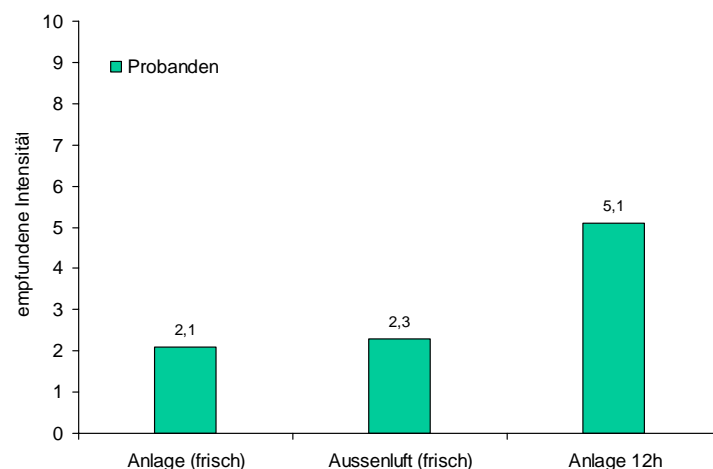


Abbildung 4-43: Bewertung niedriger Intensitäten aus Probenbeuteln

Bei einer mittleren Bewertung der Intensität von 0,6 bzw. 0,8 pi ist zu sehen, dass die Probandengruppe nicht vorhandene Geruchsbelastungen erkennen kann und auch entsprechend bewertet. Bewertungen kleiner als 1 pi liegen bei diesem Versuchsaufbau unterhalb der durchschnittlichen Geruchsschwelle von Azeton.

Ein Einfluss des Systems Probennahme – Probengabe auf die geruchliche Belastung der Luftprobe ist vorhanden. Bei einer sorgfältigen Beachtung der existierenden Vorgaben für die Herstellung und thermische Behandlung und einer Reduktion der Standzeiten, kann der Einfluss des Probengabesystems aber gering gehalten werden.

4.3.6 GERUCHSDETEKTOR MESSUNGEN

Einige der Kammermessungen wurden zusätzlich mit Hilfe einer Kombination aus Thermodesorption mit Gaschromatographie und Geruchsdetektorport (GC/ODP), parallel zur massenselektiven Detektion (MSD) untersucht. Am intensivsten wurde die im Laborvergleich verwendete Dichtmasse (3653) mit dieser Methode untersucht. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Für diese Messungen wurden üblicherweise eine zehn Liter Probe auf die Tenax-Röhrchen gezogen. So konnte die Empfindlichkeit der Messungen gesteigert werden, ohne gleich auf ein anderes Probenahmeverfahren z. B. Flüssigdesorption mit erhöhter Probenanreicherung umsteigen zu müssen. Das Eluat der GC-Säule wurde vor der Geruchsdetektion im Verhältnis 1:1 aufgespaltet. Ein Teil wurde in den MSD und ein Teil in den ODP geleitet. Dort saß pro Lauf ein Proband, der während des Analysenlaufes am Eluat riechen musste (Abbildung 4-44). Da dies eine sehr anstrengende Tätigkeit ist, bei der man hochkonzentriert auf die Signale der Nase achten muss, ist es wichtig, kurze Analysenläufe zu realisieren. Die Erfahrung zeigt, dass sich Laufzeiten zwischen 15 und 20 Minuten eignen und dass ein Proband höchsten zwei Mal am Tag teilnehmen sollte. Während des Analysenlaufes gibt der Proband in Abhängigkeit von der Geruchsintensität ein Signal an ein Potentiometer, welches ein Chromatogramm parallel zu dem des Massenspektrometers aufzeichnet.



Abbildung 4-44: Ein Proband riecht am Eluat des Chromatographen (gut zu erkennen sind der Riechtrichter und das Potentiometer für die Antworten)

Die Auswertung der ODP-Chromatogramme ist komplex, da das Ergebnis von äußeren Einflüssen beeinträchtigt werden kann. So ist z. B. nicht jeder Proband für alle Gerüche gleich stark empfindlich, die Tagesform kann das Ergebnis beeinflussen, ebenso wie die geruchliche Qualität der Umgebungsluft und auch das Raumklima. Für eine ausreichende Sicherheit der Ergebnisse ist es wichtig, dass mehrere Probanden die gleiche Probe untersuchen, um dann mit höherer statistischer Sicherheit Aussagen über den Geruch treffen zu können. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde mindestens sechs Probanden die gleiche Probe angeboten. Dazu wurden innerhalb eines Tages alle nötigen Tenax-Rohre mit Kammerluft beladen und diese innerhalb von zwei bis drei Tagen geruchlich bewertet.

In Abbildung 4-45 ist das Ergebnis der Überlagerung der beiden Chromatogramme in einem Ausschnitt dargestellt. Das vordergründige, schwarze Chromatogramm zeigt die MSD-Messung und das hintergründige, rote die ODP-Messung. Wie in der Abbildung gut zu erkennen ist, gibt es gute Übereinstimmungen in den Retentionszeiten des ODP und des MSD, aber es gibt auch starke ODP-Signale, die keinem MSD-Peak entsprechen (geruchsaktive Substanzen), wie es auch MSD-Signale gibt, denen kein ODP Signal gegenübersteht (wenig geruchsaktive Substanz). Hinzu kommt, dass der Mensch eine Ruheatemfrequenz von 15 Atemzügen pro Minute, die jeweils ca. 1 Sekunde andauern. So wird lediglich alle 4 Sekunden gerochen, was ca. 0,07 Einheiten im Chromatogramm entspricht. Folglich weicht die Retentionszeit des ODP-Signals von dem des MSD-Signals um diese Zeit ab, kalkuliert man noch eine Unsicherheit hinzu, kann das ODP-Signal um 0,1 Einheiten von dem des MSD abweichen. Dieser Umstand erschwert die Auswertung

zusätzlich. Daher wurden Retentionszeitbereiche herangezogen, um die Antworten der Probanden zu vergleichen.

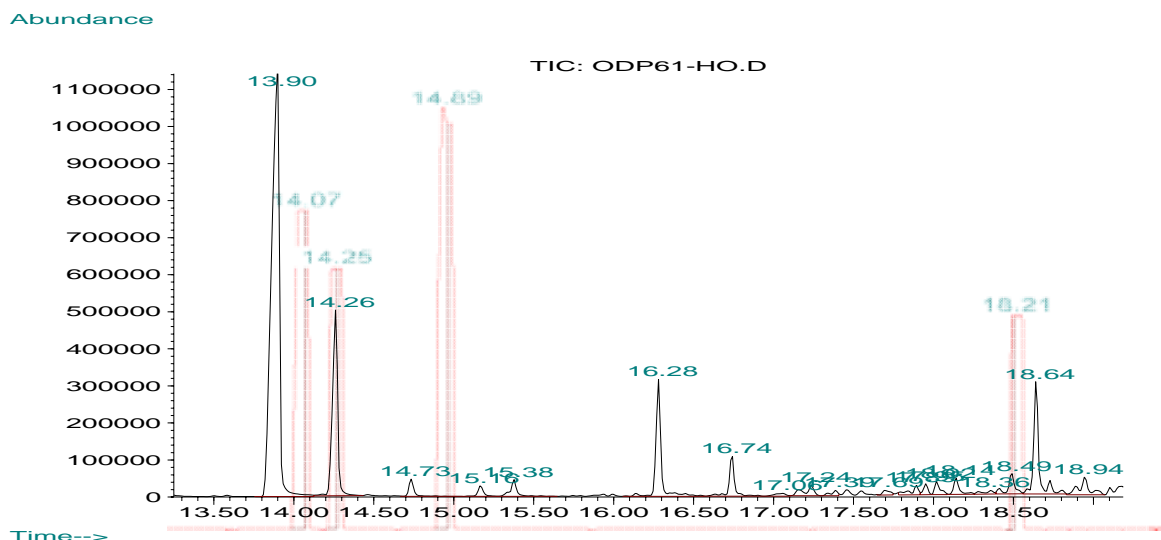


Abbildung 4-45: Zwei Chromatogramme der gleichen Probe (Acryl 3653) einmal MS- (schwarz) und einmal ODP-Auswertung (rot)

In Tabelle 4-20 sind die Antworten von neun, zehn bzw. 13 Probanden für die Emissionen aus einer Acryldichtmasse gelistet. In der ersten Spalte sind die Komponenten und deren Retentionszeiten gelistet, die als Emissionen bestimmt wurden. Fett gekennzeichnet sind die Retentionszeiten innerhalb derer mehr als die Hälfte der Probanden am ersten Tag etwas gerochen hat. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei den Probanden keine Vorauswahl getroffen wurde und daher nicht fest steht, ob diese für reproduzierbare Messungen geeignet sind. Zu einigen Verbindungen ließen sich eindeutig positive Antworten identifizieren, die zudem durch Überprüfung der entsprechenden Standards abgesichert werden konnten. Dazu zählen z. B. die Komponenten n-Butylether, Propionsäurebutylester und Buttersäurebutylester.

Vor allem am ersten Tag konnte von fast allen Probanden ein sehr deutlicher Geruch nach ca. 6,5 Minuten ermittelt werden. Bei der Messung mit dem Massenspektrometer konnte jedoch keine Verbindung detektiert werden, die diesem Geruch zugeordnet werden könnte. Erst bei einer erhöhten Probenahmemenge wurde Ethylacrylat in kleinen Mengen identifiziert. Daraufhin wurden mit dieser Komponente Wiederfindungsversuche mit verschiedenen Probanden durchgeführt. In Tabelle 4-21 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

Tabelle 4-20: ODP-Antworten in % für die Probe Acryl 3653 am ersten, 16. und 28. Tag des Kammerversuches

Verbindungen	RT-Bereich	Anzahl Probanden		
		10 1. Tag	13 16. Tag	9 28. Tag
	2,10 - 2,40	40	54	78
	2,80 - 3,30	40	38	22
	3,47 - 3,90	-	38	44
	4,00 - 5,08	-	23	33
	5,30 - 5,60	40	23	11
	5,70 - 5,80	50	31	11
1-Butanol (RT 5,98)	6,00	20	15	22
	6,34 - 6,65	90	69	33
	6,83-7,10	-	69	44
	7,23 - 7,81	40	38	44
	8,20	-	-	11
	8,50 - 8,90	10	23	11
Propylenglykol (RT 9,18)	9,10 - 9,38	10	31	11
	9,55 - 9,90	40	31	-
	10,00 - 10,70	30	15	44
Essigsäurebutylester (RT 11,47)	11,3 - 11,5	60	31	11
	12,70	-	15	-
	13,00 - 13,30	20	8	33
n-Butylether (RT 13,88)	13,40 - 14,00	80	77	56
	14,10 - 14,28	20	15	44
Propionsäurebutylester (RT 14,24)	14,37 - 15,00	90	85	89
	15,57 - 16,00	60	54	56
Buttersäurebutylester (RT 16,25)	16,30 - 17,80	40	31	22
Dekan (RT16,35)	18,00 - 18,50	30	31	33
Undekan (RT18,6)	18,60 - 19,25	40	46	33
	19,37 - 19,87	40	23	22
Dodekan (RT 20,06)	20,00 - 20,50	10	-	44
Tridekan (RT 21,22)	20,50 - 21,50	10	-	44
Tetradekan (RT 22,51)	21,60 - 22.80	10	-	33

Die einzelnen geringsten Konzentrationen sind durch mindestens zwei Messdurchläufe und Blindwertbestimmungen abgesichert worden. Anhand dieser Auswertung ist die individuelle Empfindlichkeit der Probanden für die Verbindung gut ablesbar. Drei Probanden konnten das Ethylacrylat noch bei einer sehr geringen absoluten Konzentration auf dem Tenax-Rohr von 0,1 ng absolut - dies entspräche 0,01 µg/m³ bei 10 Litern Probenahme - problemlos und reproduzierbar erkennen. Von weiteren drei Probanden waren noch 1 ng absolut identifiziert worden. Diese Ergebnisse entsprechen in etwa auch der Identifizierung in der Probe: Am ersten Tag haben 90 % die Komponente wahrgenommen, am 16. Tag 70 % und am 28. Tag 33 % (Tabelle 4-20).

Tabelle 4-21: Wiederfindungsversuche für die Komponente Ethylacrylat bei verschiedenen absoluten Konzentrationen auf dem Tenax-Rohr (x = positive Antwort, - = nicht gerochen, leer = nicht teilgenommen)

absolute Konzentration Ethylacrylat in ng	Probanden							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-	x	x		x	x	-	
0,5	-	x	x	(x)	-	-		
0,1	-	x	x	-				x

ODP-Messungen können gute Zusatzinformationen zu den VOC-Emissionen liefern. Ein gutes Ergebnis ist jedoch stark abhängig von Umgebungseinflüssen beim Riechen und der Empfindlichkeit der Probanden für einzelne Komponenten. Wie nicht anders erwartet wurde, gibt es nur selten eine gute Übereinstimmung zwischen Geruch und gut nachweisbarer VOC-Konzentration, so dass langjährige Erfahrungen bei der Bewertung von ODP-Signalen hilfreich sind und eine sehr hohe Aufkonzentrierung der Proben erforderlich ist. Bei der adsorptiven Probenahme über TENAX kann die Anreicherung nicht beliebig gesteigert werden, da nach längerer Probenahme durchaus mit einem Durchbruch der Komponenten zu rechnen ist. Eine vollständige Erfassung aller geruchlich aktiven Verbindungen ist auch unter Umständen nicht gegeben, wenn diese Verbindungen leicht flüchtige oder extrem schwerflüchtige sind und TENAX deshalb nicht das geeignete Adsorbens darstellt. Der Einsatz stärkerer oder schwächerer Adsorbentien wäre zwar möglich, ist in diesem Vorhaben nicht erprobt worden.

4.3.7 NIK-LISTE UND K-STOFFE

Ein wesentlicher Bestandteil des AgBB-Schemas (Abschnitt 2.2, Seite 7) ist die NIK-Liste. Dort sind gesundheitsbezogene, substanzspezifische Daten von Einzelsubstanzen gelistet. Es handelt sich dabei um Komponenten, die häufig in Bauprodukten verwendet und/oder emittiert werden. Basierend auf deren MAK-Werten oder anderen toxikologischen Informationen werden Konzentrationswerte – sogenannte NIK-Werte - abgeleitet und in die Liste aufgenommen.

Für diese NIK-Stoffe wurde im Vorhaben deren Nachweis-, bzw. Bestimmungsgrenze durch Vermessung von Standardlösungen ermittelt. Mit der für das Vorhaben verwendeten Säule und einem angenommen Probenahmenvolumen von fünf Litern auf Tenax wurde für 78 % der NIK-Stoffe eine BG von $\leq 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt. Für

weitere 18 % liegt die BG bei $\leq 5 \mu\text{g m}^{-3}$ und lediglich bei 4 % wurde eine BG oberhalb von $5 \mu\text{g m}^{-3}$ bestimmt. Bei dieser letzten Gruppe handelt es sich meist um polare Komponenten, für die auf einer polarerer Säule mit hoher Wahrscheinlichkeit eine deutlich geringere BG realisiert werden könnte. In der Norm DIN ISO 16000-6 ist jedoch die Verwendung einer unpolaren Säule vorgesehen.

Tabelle 4-22: Bestimmungsgrenzen in ng absolut für 38 krebserregende Komponenten der KMR-Stoffliste der BAuA für die Auswertung nach AgBB-Schema

BG in ng	Anzahl gesamt 38	Komponente
< 1	21	Azobenzol; 2-Methoxy-5-methylbenzenamin; 4-Chlor-2-methylbenzenamin; 1-Methyl-2,4-dinitrobenzol; Benzene 1-methyl-2-nitro-; Benzene, 2-methyl-1,3-dinitro-; Benzo-trichlorid; Benzylchlorid; 1,2-Dibromethan; 2,3-Dibrompropan-1-ol; 1,3-Dichlor-2-propanol; 1,2-Dichlorethan; 2,3-Dinitrotoluol; Hydrazobenzol; 2-Methoxyanilin; 1-Nitrosopyrrolidin; o-Toluidin; (R)-1-Chlor-2,3-epoxypropan; 1,3-Dichlorpropen (1); Trichlorethylen; 1,2,3-Trichlorpropan
1 – 5	13	2-Methyl-5-nitrobenzenamine; 4-Methyl-1,2-dinitrobenzol; Benzol; 4-Chloranilin; Diethylsulfat; 3,3-Dimethoxybenzidin; Dimethylsulfat; Furan; 2-Nitroanisol; 2-Nitropropan; o-Tolidin; 2-Propennitril; Styroloxid
> 5	2	Dimethylcarbamoylechlorid; 4-Methyl-m-phenylendiamin
unbekannt	2	Bis-(4-aminophenyl)-methan; Tetranitromethan

Eine weitere Forderung des AgBB-Schemas ist die Einhaltung sehr enger Grenzen, was die Nachweisbarkeit von kanzerogenen Stoffen (K-Stoffe) angeht. So muss nach drei Tagen die Summe der K-Stoffe unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und nach 28 Tagen unter $1 \mu\text{g m}^{-3}$ liegen. Die K-Stoffe sind jedoch im AgBB-Schema nicht mit einer Liste hinterlegt. Als Hilfestellung kann die KMR-Liste (kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch) der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) [58] herangezogen werden, die auf den Listen der EU-Richtlinie 67/548/EWG und der TRGS 905 und 906 basiert. Aus diesen Listen sind die mit 1 und 2 gekennzeichneten K-Stoffe in die Auswertemaske, die vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) für die Anwendung des AgBB-Schemas verwendet wird, integriert worden. Basierend auf dieser Liste wurde dann in Abhängigkeit von Plausibilität, Relevanz für die Bauprodukte und potentieller Nachweisbarkeit der Stoffe eine Auswahl abgeleitet. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde die Nachweisbarkeit dieser KMR-Stoffe untersucht.

Für die Untersuchungen wurden die K-Stoffe als Standards beschafft, soweit dies möglich war. Es wurden Standardlösungen und daraus Mischungen hergestellt, die

bis zu Konzentrationen von 0,05 ng pro Injektion herunterreichten. Diese Lösungen wurden unter Verwendung des Selected Ion Mode (SIM) untersucht, der einen empfindlicheren Nachweis ermöglicht. Für die 38 krebserregenden Stoffe wurde eine spezielle Methode erstellt, die deren parallele Erfassung in einem Lauf ermöglicht. Aus den Ergebnissen wurden die in der Tabelle 4-22 gelisteten BG ermittelt. Setzt man nun eine Probenahmemenge von fünf Litern auf Tenax voraus, kann für 89 % der Komponenten eine BG von unter $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt werden.

4.3.8 VVOC MESSUNGEN

Im Vorhaben wurden neben den bekannten Methoden für VOC, wie der Probenahme mit Tenax und DNPH, weitere Adsorbentien getestet, um das zu messende Spektrum hin zu leichterflüchtigen Komponenten (VVOC) zu erweitern. Mit der DNPH-Methode lassen sich die im VVOC-Bereich emittierenden Aldehyde und Ketone bestimmen. Die überwiegend im Ergebnisteil genannten VVOC waren Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Einen ersten Überblick, ob Emissionen von VVOC aus den Produkten zu erwarten sind, gibt die Thermoextraktion der Produkte (Abschnitt 4.3.9). Aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit ist ein großer Teil dieser Komponenten nach der üblichen Wartezeit von 24 Stunden vor der Messung, bereits abgedampft und lässt sich somit nicht mehr bestimmen. Bauprodukte von denen man weiß, dass relativ große Mengen leichtflüchtiger Komponenten emittieren können sind z. B. schaumförmige Dämmstoffe, wie EPS, Phenolharz oder PU-Schaum [59], welche allerdings in diesem Vorhaben nicht untersucht wurden.

In der Norm DIN EN ISO 16017 [60] sind zahlreiche Adsorbentien beschrieben, die für die verschiedensten Flüchtigkeitsbereiche eingesetzt werden können. Neben Tenax wurden drei zusätzliche Adsorbentien verwendet. Dabei wurden Blindwerte, Durchbruchverhalten und Möglichkeiten der Standardaufgabe getestet. Zum Einsatz kamen Carbotrap, Carbotrap C und Carboxen, von denen die ersten beiden für Zweiphasen-Rohre und alle drei in der angegebenen Reihenfolge für Dreiphasen-Rohre in leere Adsorber-Rohre gefüllt wurden. Bei diesen Rohren ist die Reihenfolge der Adsorbentien sehr wichtig: das erste muss das mit der schwächsten und das letzte das mit der stärksten Adsorptionskraft sein. Damit ist sicher gestellt, dass schwererflüchtige Komponenten zuerst abgeschieden werden und somit die stärkeren Adsorbentien geschützt sind und nur mit leichtflüchtigen Verbindungen beaufschlagt werden.

Bei den Zweiphasenrohren, die in etwa mit Tenax-Rohren vergleichbar sind, kann ebenfalls mit Standards gelöst in Methanol gearbeitet werden, da auch bei diesen Methanol ein sehr geringes Durchbruchsvolumen hat. Carboxen hingegen gibt adsorbiertes Methanol bei Raumtemperatur kaum wieder ab, weshalb für Dreiphasenrohre nach einer alternativen Methode gesucht werden muss, um Standards aufzugeben. Hier wurde für einige wenige Komponenten, z. B. Pentan und Aceton die Aufgabe auf die Rohre über die Gasphase praktiziert. Dazu wurde eine Menge von ca. einem Gramm der reinen Komponente in ein leeres Headspace-Gläschen (20 ml) gefüllt, welches in einem Eisbad platziert war, um eine definierte Temperatur einzustellen, mit welcher ein definierter Dampfraum über dem Flüssigkeitsspiegel realisiert wird. Mit dieser Dampfraumkonzentration und dem entnommenen Gasvolumen ist die Menge festgelegt, die im Anschluss im Gasstrom auf das Adsorberrohr überführt wird. Auf diese Weise lassen sich VVOC lösemittelfrei applizieren.

Wie bereits erwähnt, wurden aus den Bauprodukten, kaum VVOC nachgewiesen. Das Verfahren wurde jedoch erfolgreich angewendet, um die Acetonkonzentrationen der Vergleichsmaßstäbe für die Geruchsmessungen zu überprüfen. Einzig die Dreiphasen-Kombirohre konnten dafür verwendet werden, da für den Laborvergleich (Abschnitt 4.4 , Seite 110) ein alternatives Online-Messgerät (Photoionisations-detektor PID) und die Genauigkeit des bestehenden Messgerätes von Brühl & Kjaer überprüft werden sollten. Zusätzlich wurden die Messergebnisse mit Hilfe von DNPH-Kartuschen überprüft. Bei den beiden sammelnden Messverfahren ist die sehr kurze Probenahmezeit eine mögliche Fehlerquelle, da lediglich mit 100 bzw. 200 ml Probenahmenvolumen auf die Kombirohre, bzw. von 400 ml bis 1 Liter auf die DNPH-Kartuschen gearbeitet wurde. Unter diesen Voraussetzungen waren die Abweichungen zwischen den Messungen jedoch erstaunlich gering (Abbildung 4-46). Bei der Aufarbeitung hat die Thermodesorptionsmethode gegenüber der DNPH-Methode Vorteile, da die Messungen ohne Verzögerung ausgewertet werden können. Der PID konnte leider nicht verwendet werden, da seine Querempfindlichkeit zu Wasser zu groß war und zu unreproduzierbaren Schwankungen führte.

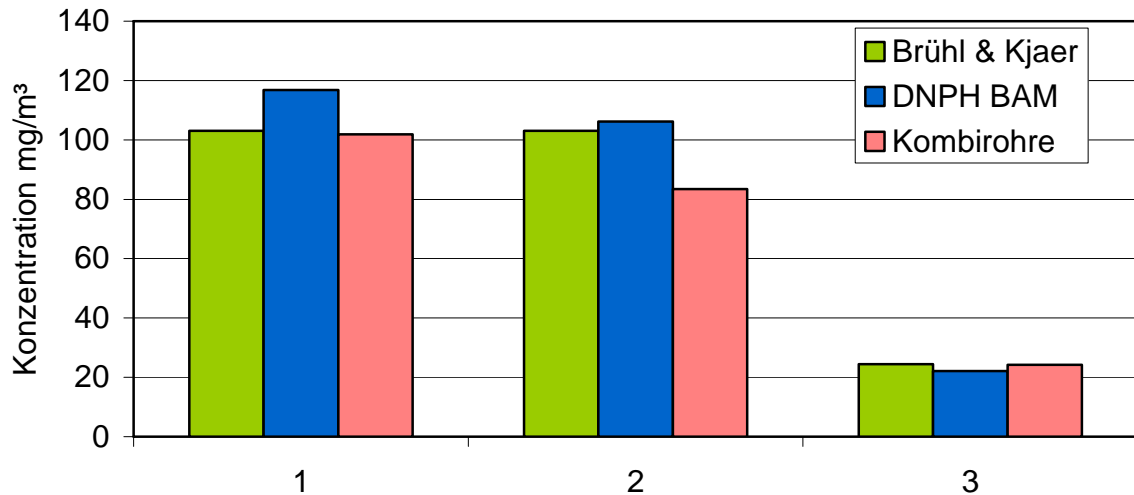


Abbildung 4-46: Acetonkonzentrationen gemessen mit drei verschiedenen Methoden für das Kalibriergas (1) und zwei Vergleichsstandards (2, 3)

4.3.9 DIREKT TDS, TERMOEXTRAKTION

Alle pastösen und flüssigen Produkte, wie z. B. Farben, Lacke, Dichtmassen und Putze, wurden vor den Emissionskammermessungen mit Hilfe der Thermoextraktion oder direkten Thermodesorption (TDS) untersucht [61]. Nicht zuletzt durch die Einführung verschiedener kommerzieller Thermoextraktoren, die eine Temperatursteuerung auch hinunter bis zu Raumtemperatur besitzen, steht eine Methode zur Verfügung, die mit Kammermessungen vergleichbare Ergebnisse liefern könnte [62, 63]. Um solche Ergebnisse zu erzielen (Messungen bei 23 °C vorausgesetzt), müssen diese Proben entsprechend lange gelagert und erst am dritten oder 28. Tag gemessen werden. Für eine qualitative Aussage darüber welche Stoffe aus einem Produkt emittieren, kann diese Methode sehr gut verwendet werden.

Das Grundprinzip aller Thermoextraktoren ist gleich: ein kleines Stück Probe von wenigen Quadratmillimetern bis -zentimetern wird in einen Ofen eingebracht. Dort wird kontinuierlich ein Trägergas (Helium oder Stickstoff) über die Probe geleitet, die dabei entweder isotherm verbleibt oder langsam erwärmt wird. Am Ausgang dieses "Ofens" werden die emittierten VOCs aufgefangen, z. B. mit einem Desorptionsrohr oder direkt in eine Kühlfalle geleitet. Im Anschluss werden sie meist mit Hilfe einer GC/MS Kombination analysiert.

In diesem Vorhaben wurden die pastösen oder flüssigen Produkte auf Aluminiumfolie dünn aufgetragen. Nach einer meist 24-stündigen Trockenzeit wurde eine kleine Probe (ca. 2 mm x 15 mm) ausgeschnitten und in ein TDS-Rohr eingebracht. Abbildung 4-47 zeigt ein Beispiel für die Vermessung einer Silikondichtmasse. Das TDS-Rohr wird dann direkt in das Thermodesorptionssystem eingebracht und dort bei verminderter maximaler Temperatur von 40 oder 60 °C - aber ansonsten analytisch gleich einem Tenax-Rohr - behandelt. Bei dieser Vorgehensweise werden die schwererflüchtigen Komponenten zwar etwas stärker heraus getrieben, dennoch gibt sie einen guten Überblick über potentielle Emissionen.



Abbildung 4-47: Direkte Thermodesorption - links: ausgeschnittene Probe (Silikon) mit Aluminiumfolie; rechts: in ein TDS-Rohr eingebrachte Probe

In der folgenden Abbildung 4-48 sind die Chromatogramme zweier typischer Vertreter der acetatvernetzenden Silikone dargestellt. Das linke Chromatogramm zeigt nur wenige Peaks, die meist ausschließlich zyklische Siloxane repräsentieren (bei deren Analytik ist drauf zu achten, dass im richtigen Massenbereich bis 500 m/z (Massenzahl) gearbeitet wird). Im rechten Chromatogramm ist zudem ein kleinerer Alkanberg zu erkennen, der im Falle der Emissionsmessungen häufig zu Überschreitungen des TVOC führt.

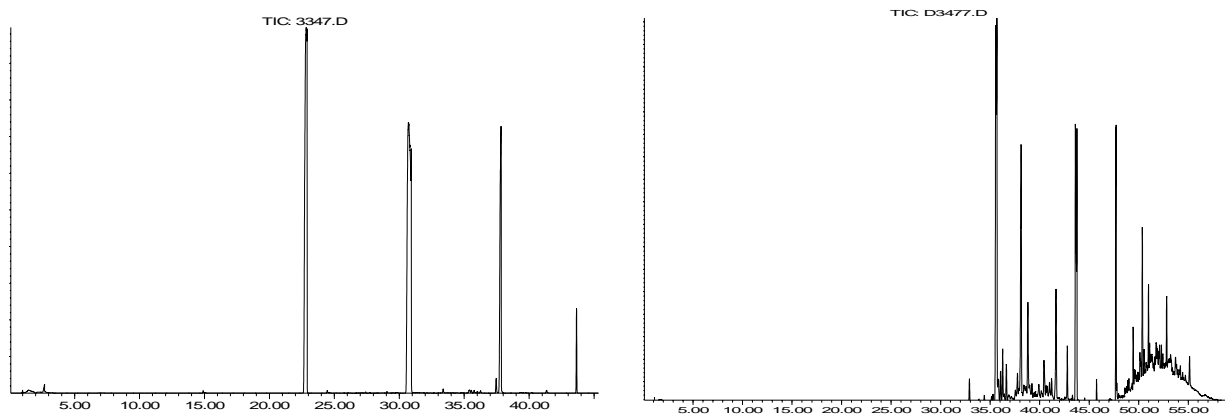


Abbildung 4-48: Chromatogramme der Direkt-TDS des Silikons 3347 (links) und des Silikons 3477 (rechts) beide Acetatvernetzend

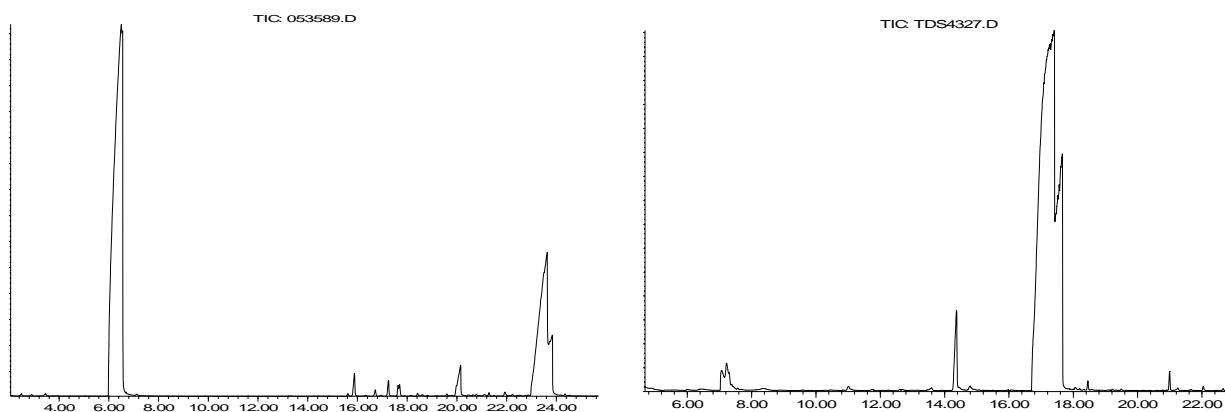


Abbildung 4-49: Chromatogramme der Direkt-TDS des Parkettlackes 3589 (links) und die gleiche Probe im Kammerversuch (rechts) nach 24 Stunden

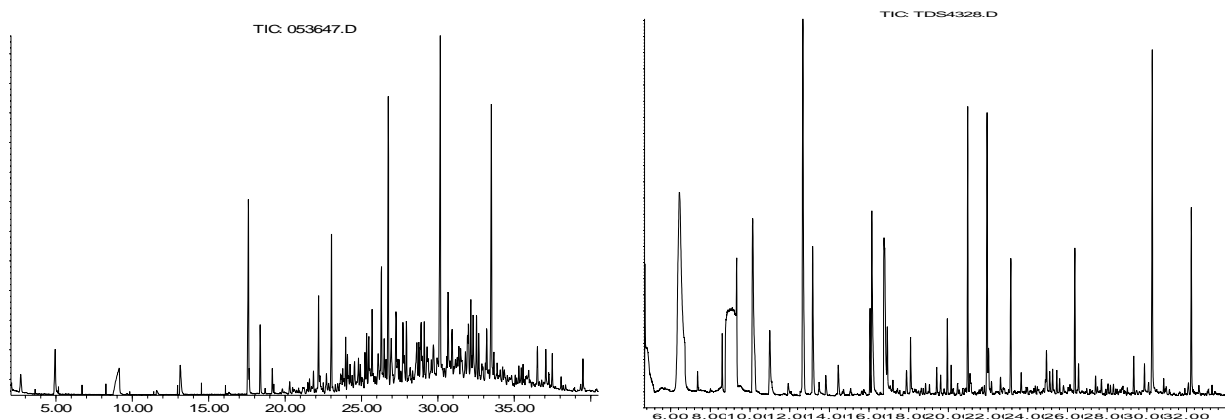


Abbildung 4-50: Chromatogramme der Direkt-TDS von Acryl 3647 (links) und die gleiche Probe im Kammerversuch (rechts) nach 24 Stunden

Die Abbildungen 4-49 und 4-50 zeigen links ein Chromatogramm einer Thermoextraktion und im Vergleich dazu rechts das entsprechende Produkt im

Kammerversuch nach 24 Stunden. Im ersten Beispiel Parkettlack ist eine hohe Übereinstimmung zwischen Beiden feststellbar; obwohl der erste Peak (Triethylamin) im Kammerversuch deutlich unterrepräsentiert ist, sind die sonstigen VOC der Emissionsmessungen gut nachgewiesen. Im zweiten Beispiel (Acryldichtmasse) sind die schwererflüchtigen Komponenten bei der Direkt-TDS überrepräsentiert. Die herausragenden Peaks des linken Chromatogramms sind höhere Alkane, die bei der Emissionsmessung nur mit eher geringen Konzentrationen bestimmt wurden. Grundsätzlich ist die Methode der Thermoextraktion aber gut geeignet, um im Vorfeld einer Emissionsmessung die zu untersuchenden Proben auszuwählen. Gleich emittierende Proben zeigen in der Thermoextraktion meist auch ein sehr ähnliches Verhalten. In einigen Fällen wurden jedoch relativ bedeutende Emissionen, wie z. B. Methylisothiazolinon, nicht durch die Thermoextraktion angezeigt.

4.4 LABORVERGLEICH

Im Vorhaben wurde ein Laborvergleich zur Überprüfung des Geruchsmessverfahrens geplant. Es existieren jedoch keine weiteren Institute, die über die gleichen Geruchsmesseinrichtungen wie das HRI verfügen, so dass ein geeignetes Vorgehen gefunden werden musste. Der Aufbau der Einrichtungen in den beteiligten Instituten wäre ein gangbarer Weg gewesen, konnte aber aus verschiedenen Gründen nicht ermöglicht werden. Somit wurde ein zeitlich gestaffelter Verlauf vorgesehen. Eine transportable Version des Vergleichsmaßstabes wurde konstruiert, und der AirProbe von Grund auf neu entwickelt. Diese Apparaturen wurden von Teilnehmer zu Teilnehmer geschickt. Jedem Teilnehmer stand der Versuchsaufbau nur für drei Wochen zur Verfügung. In dieser Zeit wurde ein achttägiger Kammerversuch mit chemischer Analyse und sensorischer Prüfung der Probenluft durchgeführt. Insbesondere wegen der neuen sensorischen Prüfung wurden die Teilnehmer im Rahmen einer eintägigen Einführung, in den Umgang mit den Geräten und der Messtechnik eingewiesen. Den Teilnehmern standen neben dem Luftqualitätshandbuch, eine umfangreiche Dokumentation und ausführliche Anleitungen zur Versuchsmethodik zur Verfügung. Zur schnellen Orientierung während der Versuche wurden gerätebezogene Kurzanleitungen geschrieben.

4.4.1 VERSUCHSAUFBAU

Kammermessung

Im Rahmen der Vergleichsmessung wurde neben den innovativen Geruchsmessungen auch eine Emissionskammermessung in Anlehnung an die DIN ISO 16000-9 und -11 bzw. -6 durchgeführt. Hier war vor allem die Planung des Emissionskammerversuchs eine Herausforderung, da alle Teilnehmer unter den gleichen Bedingungen über einen längeren Zeitraum die Messungen durchführen sollten. Somit fiel die Verwendung von Rollen- oder Plattenware aus, da sie im Laufe der Zeit altern würde. Stattdessen musste eine Probe gewählt werden, die über einen Zeitraum von mindestens sechs Monaten stabil bleibt. Weiterhin musste die Probe auch gut messbare Emissionen und nicht zuletzt einen eindeutigen, gut identifizierbaren Geruch aufweisen. Die Wahl fiel letztendlich auf eine Acrylmasse. Diese lässt sich sehr reproduzierbar für die Messungen vorbereiten. Dazu wird sie in ein Aluminium-U-Profil eingebracht, mit einem Spachtel glatt verstrichen und nach einer kurzen Wartezeit in die Kammer eingebracht. Die Details der Vorbereitung der Materialien für diesen Laborvergleich sind detailliert im Anhang beschrieben.

Aus der Kammer sollten am ersten, dritten und achten Tag Emissions- und Geruchsmessungen durchgeführt werden. Dabei fand eine doppelte Probenahme auf Tenax an jedem Messtag statt. Weiterhin wurden die Geruchstransportbehälter am Kammerausgang gefüllt. Wenn dies an kleineren Kammern als den 1-m³-Kammern geschah, musste der Behälter dynamisch über Nacht befüllt werden. An den 1-m³-Kammern konnte innerhalb einer Stunde leicht der Behälterinhalt drei Mal ausgetauscht werden, so dass die Geruchprobe direkt vor der Bewertung genommen werden konnte. Für den dritten Messtag wurden zusätzlich noch Rohre verschickt, die die Teilnehmer parallel zu ihrer Probenahme zu beladen haben. Diese wurden dann anschließend bei der BAM analysiert, um bei Abweichungen der Ergebnisse zwischen den Instituten differenzieren zu können ob dies auf Kammer oder Analytik-einflüsse zurückführen ist. Jeder Teilnehmer bekam zusätzlich noch eine Standardlösung, die für die Quantifizierung der Emissionen verwendet werden konnte.

AirProbe

Für den Laborvergleich ist, vor dem Hintergrund der mobilen Einsetzbarkeit, der AirProbe weiterentwickelt worden. Um eine bessere und konstantere Darbietung der

Probenluft zu erreichen, wurde das Arbeitsprinzip grundlegend verändert (Abbildung 4-51).

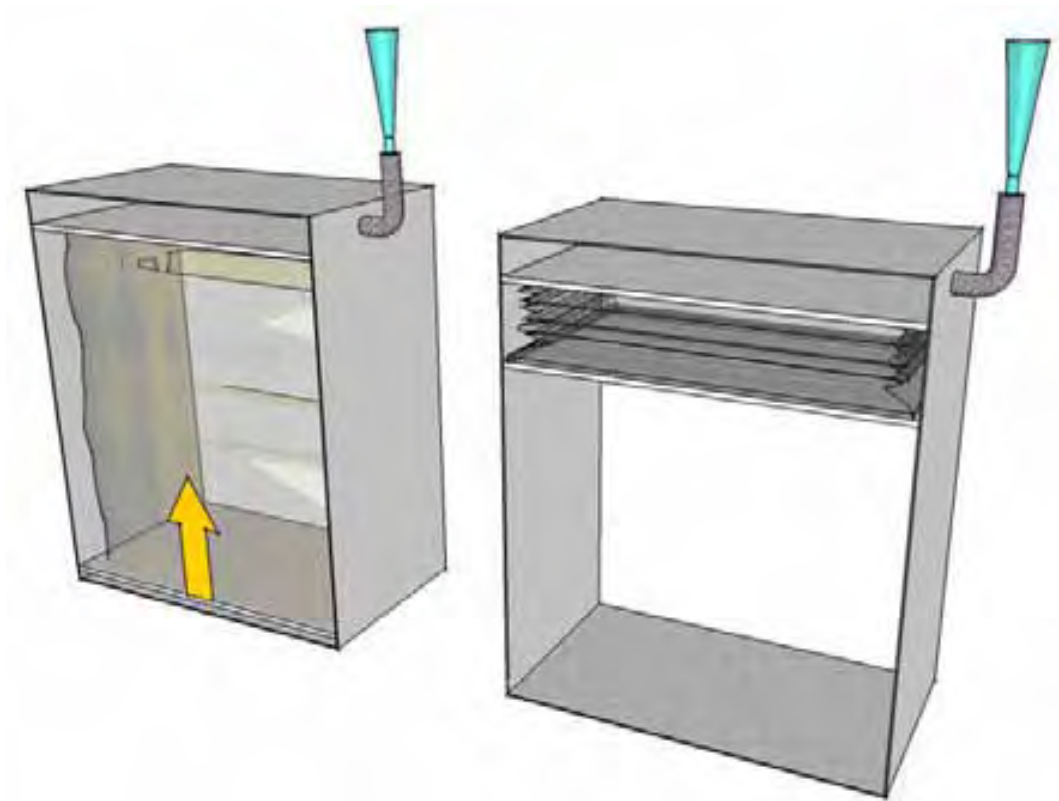


Abbildung 4-51: Funktionsprinzip der Probendarbietung bei AirProbe II

Die Probendarbietung mit dem AirProbe II basiert auf dem Prinzip einer Presse (Abbildung 4-51). Der Probenbehälter befindet sich im AirProbe II zwischen einer fixierten oberen Platte und einer beweglichen unteren Platte. Entsprechend der gleichmäßigen Pressgeschwindigkeit der unteren Platte wird ein konstanter Volumenstrom aus dem Probenbehälter verdrängt, der an einem zum Bewertungstrichter aus Glas führenden Edelstahlrohr angeschlossen ist. Anhand einer Druckdifferenzmessung an einer Blende wird der Volumenstrom errechnet und in einem Display angezeigt. Die Pressgeschwindigkeit kann mit einem Potentiometer über einen weiten Bereich verändert werden. Den Probanden steht zur Bewertung mehr Zeit zur Verfügung, da nur während des Riechvorgangs der volle Volumenstrom durch das Betätigen eines Schalters bereitgestellt wird. In der Zeit zwischen zwei Riechvorgängen wird der Volumenstrom auf ein Minimum reduziert um eine Rückströmung zu verhindern. Durch den im Mittel geringeren Volumenstrom können bis zu 12 Probanden eine Bewertung am Glastrichter vornehmen.

Der Korpus des AirProbe II besteht aus einer leichten Aluminium-Transportbox mit den Außenmaßen 1200 x 800 x 510 mm. Für den Transport auf ebenen Flächen sind an einer Seite Rollen angebracht. Die Probenbehälter haben eine ähnliche Geometrie wie die für den AirProbe I, können aber aufgrund einer verbesserten Ausnutzung der Probenluft bei der Probendarbietung kleiner ausgeführt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Geräts ist im Anhang „Laborvergleich“ zu finden.

Vergleichsmaßstab

Der Vergleichsmaßstab (s. Abbildung 2-3, Seite 16) wurde für einen unabhängigen mobilen Betrieb mit einer eigenen Ventilatereinheit ausgerüstet. Eine elektronische Steuerungseinheit des Ventilators erlaubt die genaue Einstellung des Gesamtvolumenstroms zur Versorgung des Vergleichsmaßstabs. Ein siebter Bewertungstrichter erlaubt eine schnellere Einstellung der Trainingswerte. Eine ausführliche Beschreibung des Geräts ist im Anhang 4 „Durchführung des Ringversuches – Geruchsemissionen und Emissionskammerversuche mit einer Acryldichtmasse“ zu finden.

4.4.2 VOC

Für den Laborvergleich wurden zahlreiche Messungen durchgeführt, um die gleiche Probenqualität für alle Teilnehmer sicher zu stellen. Zu diesem Zweck sind im Abschnitt 3.4.7 (Seite 32) und in Abbildung 4-31 (Seite 89) mehrere Untersuchungen beschrieben. So konnte für die ausgewählte Dichtmasse eine sehr hohe Reproduzierbarkeit in den Kammernesswerten festgestellt werden. Auch die mitgeschickten Standards wurden überprüft und zeigten Standardabweichungen von unter fünf Prozent. Lediglich für die polaren Substanzen war die Standardabweichung etwas höher, aber dies ist auch bei Mehrfachvermessung eines Standards in einem Institut an einem Tag der Fall. Es wurde weiterhin überprüft, welche Abweichungen auftreten, wenn Standardlösungen aus den gleichen reinen Standardkomponenten von verschiedenen Personen angesetzt werden (Abschnitt 3.4.7, Seite 32). Da diese Messungen alle zu gut reproduzierbaren Ergebnissen führten, ist es möglich, auch Ergebnisse, die über einen Zeitraum von einem halben Jahr gewonnenen wurden, zu vergleichen.

In Abbildung 4-52 sind die TVOC-Werte für alle Institute und Messtermine dargestellt. Auch wenn dies durch die TVOC-Werte nicht wiedergespiegelt wird, ist der dritte Tag der mit der höchsten Reproduzierbarkeit, die Standardabweichungen der Messergebnisse des dritten Tages sind meist unterhalb von 15 %, lediglich für

die sehr polaren Komponenten wird diese höher bis zu maximal 28 % gefunden (s. Tabelle 4-23).

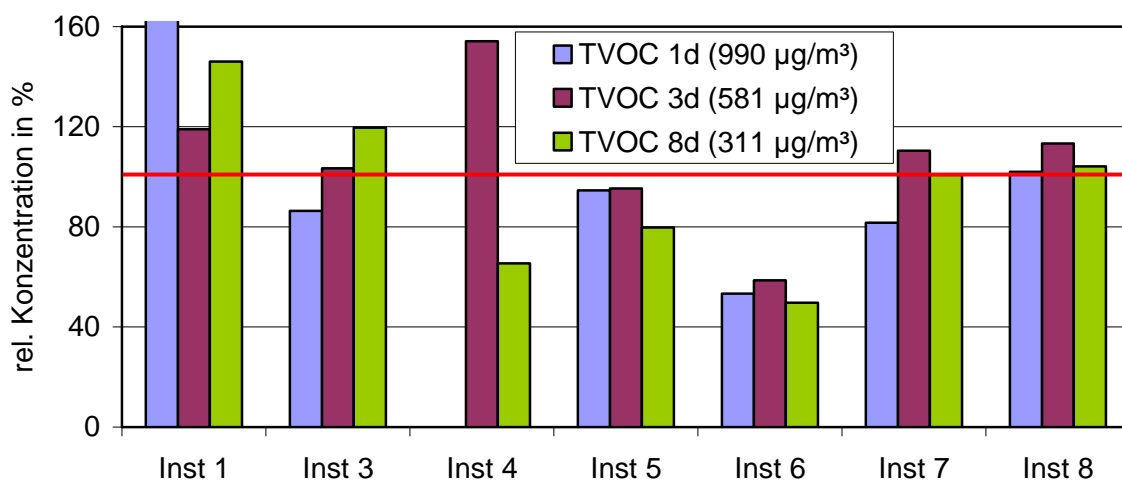


Abbildung 4-52: Summe der nachgewiesenen VOC in den Kammermessungen der Teilnehmer über den Messzeitraum (in Klammern angegeben die $\mu\text{g m}^{-3}$ die 100 % entsprechen (rote Linie))

Die Tabelle 4-23 gibt Auskunft über die Abweichungen einzelner Komponenten, wobei auffällt, dass am ersten Tag die größten Unterschiede, die sich in den relativen Standardabweichungen zeigen, bestehen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass gerade in der Anfangsphase einer Kammeruntersuchung das System noch relativ weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist.

Tabelle 4-23: Mittelwerte und relative Standardabweichungen für ausgewählte Komponenten im Laborvergleich aller Teilnehmer

	Butanol	Propylen- glykol	n-Butyl- acetat	n-Butyl- lether	Propion- säure- butylester	Butoxy- ethoxy- ethanol	Do- dekan	TVOC
	71-36-3	57-55-6	123-86-4	142-96-1	112-34-5	112-40-3		
MW 1. Tag	330	340	34	63	23	98	15	990
<i>STABW %</i>	38	69	30	23	15	80	13	44
MW 3. Tag	140	230	20	40	13	53	13	600
<i>STABW %</i>	27	13	27	20	13	28	10	13
MW 8. Tag	47	88	12	31	9	24	10	300
<i>STABW %</i>	28	59	26	31	31	61	26	35

STABW % = relative Standardabweichung

Am dritten Tag ist das System insgesamt stabiler und die Konzentrationen sind noch ausreichend hoch, so dass Fehler bei geringeren Werten weniger ins Gewicht

fallen. Dies ist gut in den Beispielen der Tabelle 4-23 abzulesen. Am achten Tag nähern sich gerade für die polaren Komponenten die Werte eher den schwierigeren Nachweisbereichen an, so dass es zu deutlicheren Unterschieden kommt. Gerade die von den Teilnehmern verwendeten verschiedenen Säulentypen, können zum großen Teil die Abweichungen verursacht haben, da auf polareren Säulen einige Komponenten besser reproduzierbar nachweisbar sind. Daneben gibt es weitere Fehlerquellen. Trotz dieser bekannten Fehlerquellen hat der Laborvergleich ausgesprochen gut reproduzierbare Ergebnisse geliefert.

Tabelle 4-24: Mittelwerte des dritten Tages - Zusammenfassung der Ergebnisse der Teilnehmer, der versendeten Rohre und der Einzelwerte

	Butano I	Propylen- glykol	n-Butyl- acetat	n-Buty- lether	Propion- säure- butylester	Butoxy- ethoxy- ethanol	Do- dekan	Tri- dekan
MW gesamt	147	187	18	39	14	53	12	12
STABW %	34	29	24	17	18	28	12	13
MW Teilnehmer	143	226	20	40	13	61	13	13
STABW %	27	13	27	20	13	24	10	10
MW Versandrohre	147	162	17	38	14	47	12	12
STABW %	38	31	19	14	21	23	12	14

STABW % = relative Standardabweichung

Eine wichtige Überprüfung der Ergebnisse wurde mit den von der BAM an die Teilnehmer versendeten Rohren für den dritten Tag durchgeführt. In Tabelle 4-24 sind die Mittelwerte für einige Komponenten dieses Vergleiches dargestellt. Zunächst wurden die Gesamtmittelwerte aller Ergebnisse, der Versandrohre und den Teilnehmerergebnissen sowie deren relative Standardabweichungen für alle Messungen zusammengefasst. Danach sind diese aufgeteilt angegeben zum einen in die von den Teilnehmern übermittelten Werte und zum anderen in die der versendeten Rohre, die bei der BAM analysiert wurden. Diese Gegenüberstellung offenbart kaum Unterschiede zwischen den jeweiligen Mittelwerten, die meist bei weniger als zehn Prozent liegen. In den Abbildungen 4-53 und 4-54 sind Detailergebnisse dieser Vergleiche für n-Butylether und Propylenglykol dargestellt. Für eher unproblematische Komponenten, wie n-Butylether, sind zwischen den Messungen sehr hohe Übereinstimmungen feststellbar (Abbildung 4-53). Die Messungen der Teilnehmer selbst und die Versandrohre zeigen - bis auf einen Ausreißer - eine hohe Übereinstimmung. Markiert sind die beiden Teilnehmer, die mit eigenen

Standardlösungen (eigener Standard in Abbildung 4-53) gearbeitet haben. Auch diese zeigen nur geringe Abweichungen im Vergleich zu den anderen Ergebnissen.

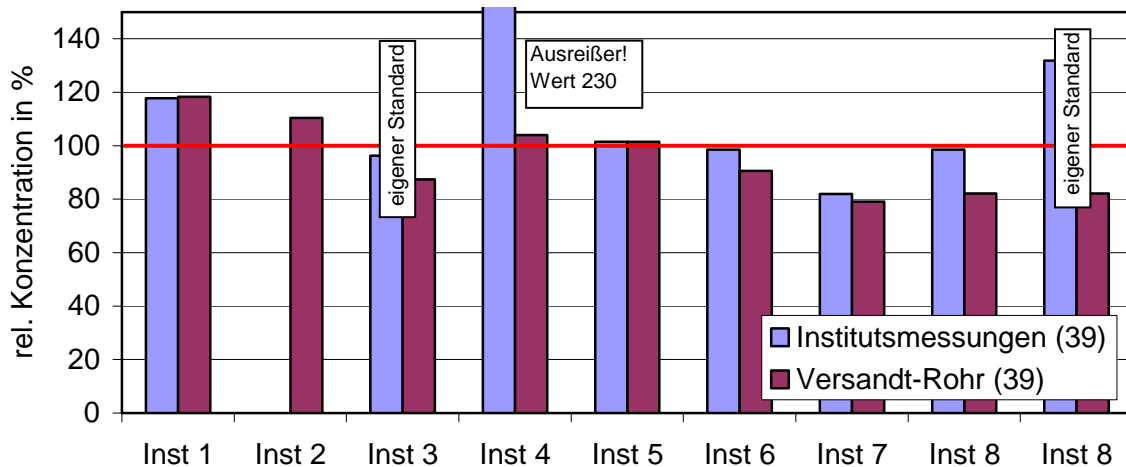


Abbildung 4-53: Vergleich der Messungen am dritten Tag für die gut reproduzierbare Komponente n-Butylether (die $\mu\text{g m}^{-3}$ in Klammern entsprechen 100 % rel. Konzentration (rote Linie))

Größere Abweichungen sind bei der Messung der Komponente Propylenglykol feststellbar, die auch bei reinen Standardmessungen die höchsten Unterschiede zeigt. In diesem Fall sind jedoch die Werte von Messungen bei den Teilnehmern im Vergleich zu den Ergebnissen mit den Versandrohren in einigen Beispielen stark verschieden voneinander (z. B. Institut eins und vier). Wie es zu diesen Unterschieden kommt, lässt sich aus dieser einmaligen Messung nur schwer ableiten. Möglich ist, dass die Probenahmepumpen eine Rolle spielen, falls diese nicht speziell für die Versandrohre eingestellt worden sind. So kann bei Pumpen ohne Massenflussregler nicht sichergestellt werden, falls der Rohrtyp von dem üblicherweise verwendeten abweicht, dass auch wirklich die richtige Menge über die Rohre gezogen wurde. Allerdings war nur bei n-Butanol und bei Propylenglykol ein so deutlicher Unterschied feststellbar.

Zusammenfassend war der Laborvergleich erfolgreich, da trotz aller Abweichungen zwischen den Teilnehmern insgesamt eine hohe Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt wurde. Dies ist umso bemerkenswerter, da es sich um ein sehr komplexes Messverfahren handelt, bei dem eine Vielzahl von Einflussfaktoren, wie z. B. Probenahme, Probenvorbereitung, Emissionskammerparameter, Kalibrierung etc., zu Abweichungen führen können.

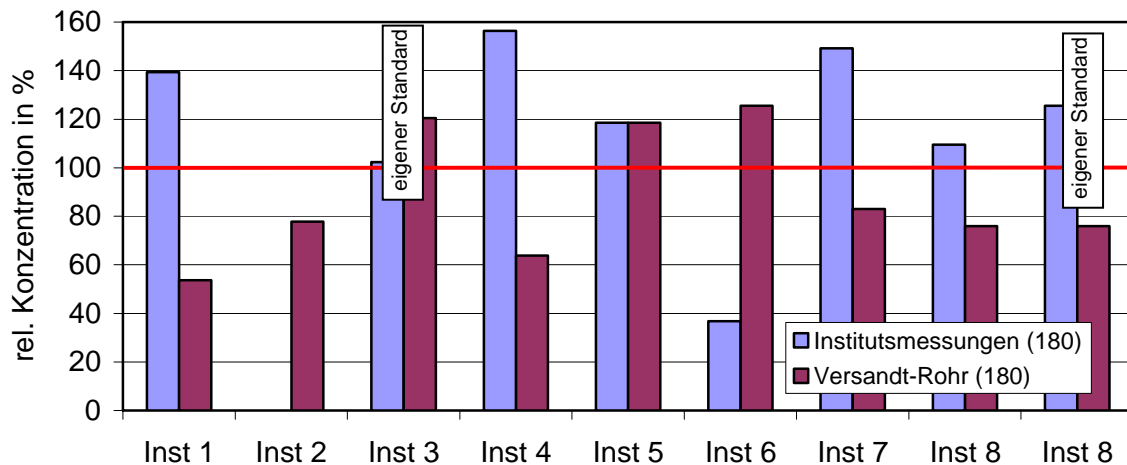


Abbildung 4-54: Vergleich der Messungen am dritten Tag für die stärker schwankende Komponente Propylenglykol

4.4.3 GERUCH

Nach Abschluss der Versuche bei den beteiligten Instituten wurden die Datensätze dem Hermann-Rietschel-Institut zur Auswertung übermittelt. Alle beteiligten Labore konnten trotz des knappen Zeitplans die sensorischen Bewertungen vollständig durchführen. Je Labor nahmen zwischen sechs und 18 Probanden an der Versuchsdurchführung teil. Je Versuchstag liegen zwischen 69 und 76 Einzelbewertungen vor.

In Abbildung 4-55 sind die Ergebnisse aller Labore dargestellt. Auf der Abszisse sind die Versuchstage aufgetragen, auf der Ordinate die empfundene Intensität II. Die Ergebnisse jedes einzelnen Instituts wurden durch eine arithmetische Mittelwertbildung der Einzelantworten für jeden Versuchstag gebildet.

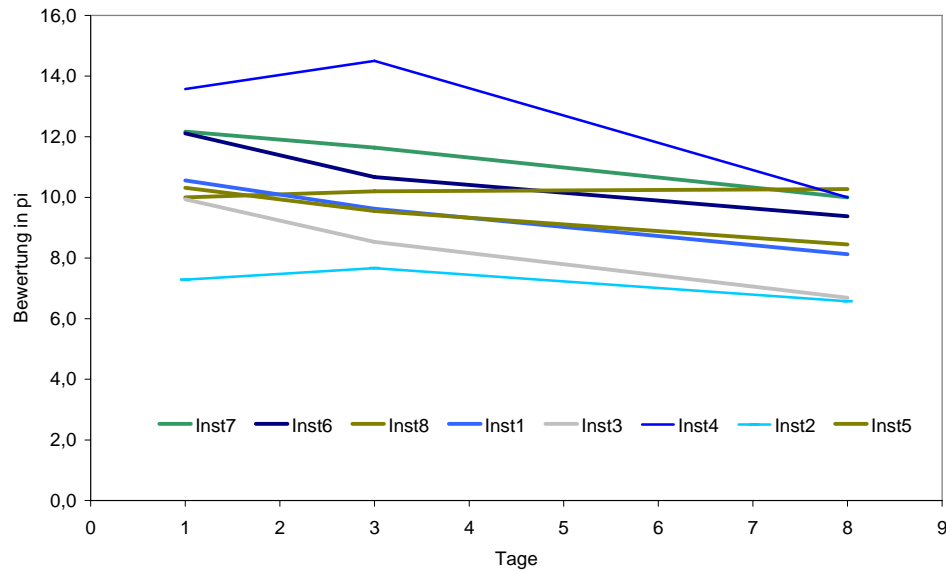


Abbildung 4-55: Intensitätsverlauf aller Labore

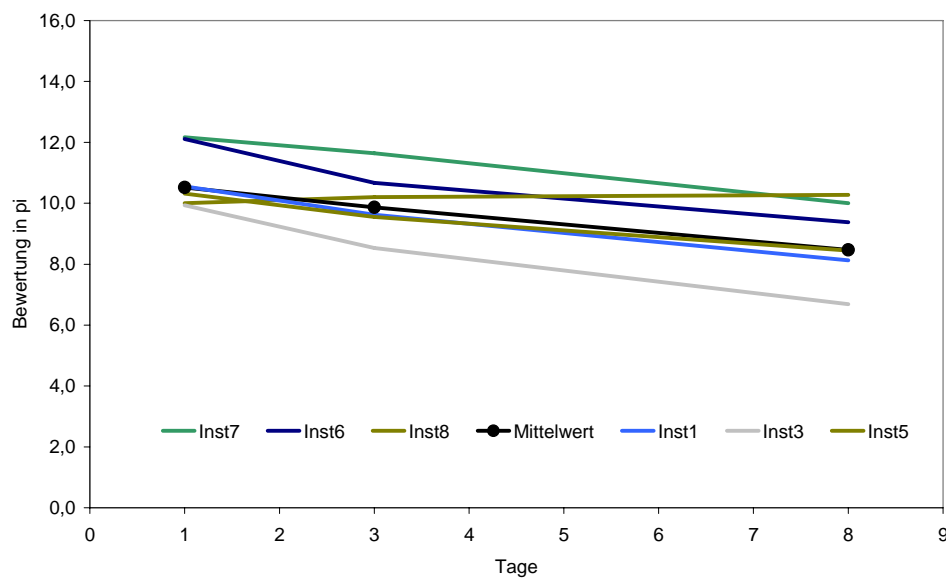


Abbildung 4-56: Bereinigter Intensitätsverlauf, Mittelwert aller Laborergebnisse

Die Ergebnisse der Institute 2 und 4 werden für die weiteren Betrachtungen aus der Bewertung ausgeschlossen. Technische Probleme bei der Versuchsdurchführung bei dem einen Institut und Abweichung von den Vorschriften zur Versuchsdurchführung bei dem zweiten Institut führen zu Ergebnissen unter nicht vergleichbaren Versuchsbedingungen. Technische Probleme mit dem AirProbe2

zwangen Institut 8 während des laufenden Versuchs zu einem kurzfristigen Wechsel auf den AirProbe1, was eine Erklärung für den horizontalen Verlauf der Intensitätsbewertungen sein kann. Da bei diesem Institut alle anderen Randbedingungen eingehalten wurden, und der AirProbe1 für die Durchführung der Versuche grundsätzlich geeignet ist, verbleiben die Ergebnisse in der Gesamtauswertung. In Abbildung 4-56 sind die bereinigten Laborergebnisse zusammen mit dem Mittelwert aller Laborergebnisse dargestellt.

Für eine bessere Beurteilung der Messergebnisse ist in Abbildung 4-57 neben der mittleren Standardabweichung auch die maximale Abweichung der Labore vom Mittelwert aller Laborergebnisse dargestellt. Zum Vergleich sind Abweichungen des HRI zusätzlich aufgetragen.

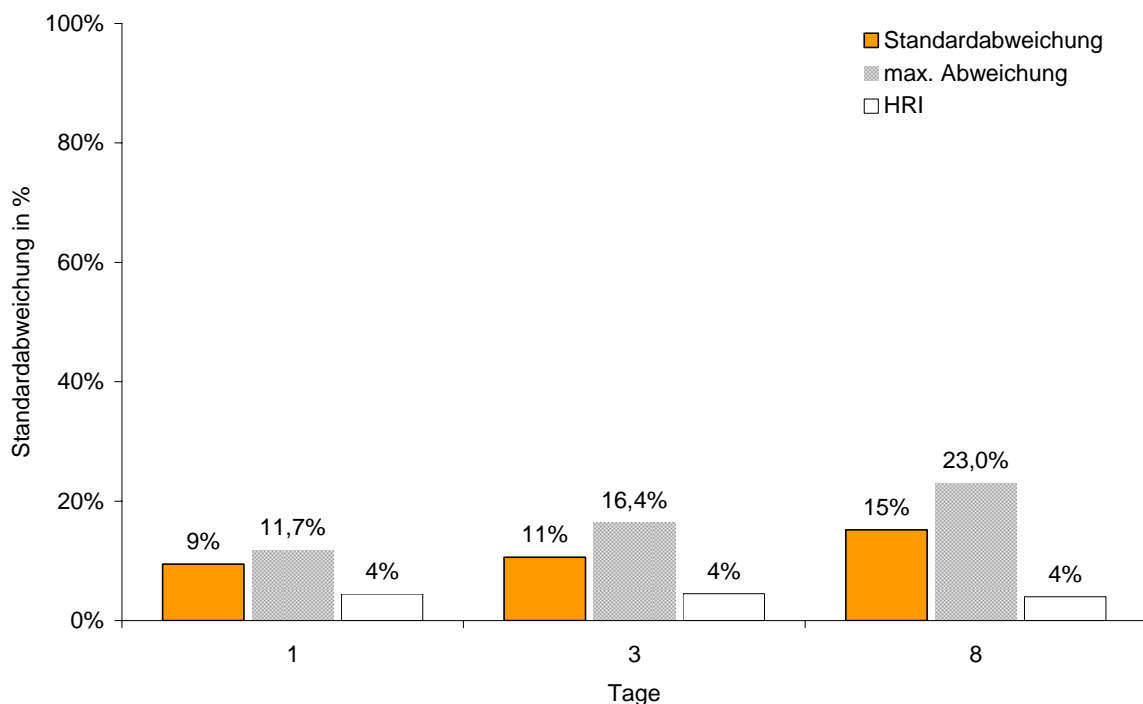


Abbildung 4-57: Mittlere Standardabweichung und maximale Abweichung der Labore vom Mittelwert aller Laborergebnisse, Abweichung des HRI

Die mittlere Standardabweichung liegt zwischen 9% am ersten und 15% am letzten Versuchstag der Versuchsdurchführung. Die maximale Abweichung liegt zwischen 11,7% und 23%. Diese ohnehin guten Werte eines ersten Ringversuchs

ließen sich mit einer gezielten Probandenauswahl weiter verbessern. In Abbildung 4-58 ist die mittlere Standardabweichung der Einzelantworten eines Labors zusammen mit der maximalen Abweichung über die Versuchstage aufgetragen. Sie gibt Aufschluss darüber, wie groß die Streuung der Einzelantworten der Probanden eines Labors an einem Versuchstag ist. Gerade die maximale Standardabweichung zeigt hier das Verbesserungspotential der Ergebnisse bei einer gezielten Auswahl der Probanden.

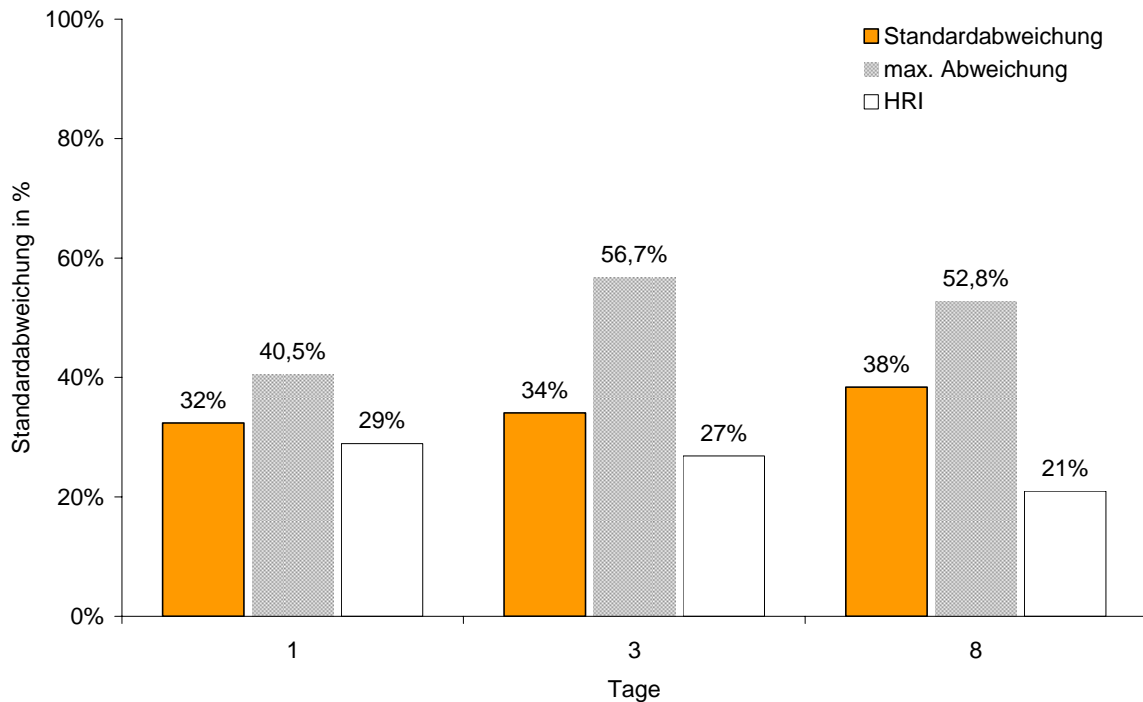


Abbildung 4-58: Mittlere Standardabweichung und maximale Abweichung der Einzelantworten der einzelnen Labore, Standardabweichung des HRI

Die Standardabweichungen des HRI, das mit einer gezielten Auswahl trainierter Probanden unter optimierten Umgebungsbedingungen arbeitet, und dessen Mitarbeiter seit Jahren mit der Methode vertraut sind, liegen dementsprechend auch unterhalb der mittleren Standardabweichung.

Da die beteiligten Labore ausschließlich 1m³-Kammern für die Versuchsdurchführung eingesetzt haben, sind noch ergänzende Versuche mit 1m³- und 23-l-Kammern am HRI durchgeführt worden.

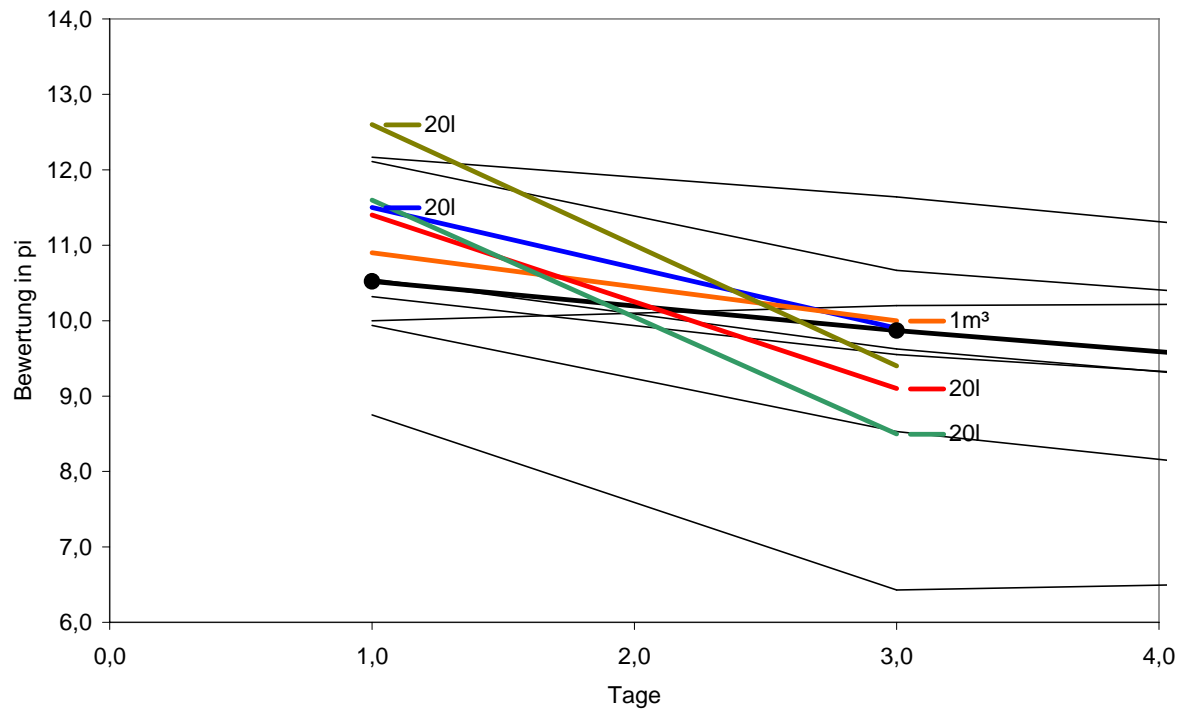


Abbildung 4-59: Intensitätsbewertungen der Proben aus 23-l- und 1m³-Kammern

Die Untersuchungen beschränken sich auf den ersten und dritten Versuchstag. Abbildung 4-59 zeigt den vergrößerten Ausschnitt der beiden Versuchstage. Die Kurvenverläufe lassen erkennen, dass die Kammergröße offenbar keinen Einfluss auf die sensorische Bewertung hat.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der Begriff Bauprodukt ist in der Bauproduktenrichtlinie der Europäischen Union folgendermaßen definiert: „Ein Bauprodukt ist ein Handelsprodukt, das mit dem Zweck hergestellt wird, dauerhaft im Bauwerk zu verbleiben.“ Die Normentwickler und Zulassungsstellen haben die Aufgabe in den technischen Spezifikationen für Bauprodukte neben anderen Zielen der Bauproduktenrichtlinie, ein hohes Niveau des Gesundheits- und Umweltschutzes, das auf den Grundsätzen der Vorsorge und Vorbeugung beruht, anzustreben. Das Bewertungsschema des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB-Schema) ist ein wichtiger Baustein bei der Bewertung von Umwelt- und Gesundheitseigenschaften während der Gebrauchsphase von Bauprodukten und beschreibt das in Deutschland bei der Umsetzung der Bauproduktenrichtlinie angestrebte Schutzniveau.

Ziel des Vorhabens war, die national und international angewendeten Prüfmethoden zu testen und zu erweitern sowie Bauprodukte nach diesem Schema zu beurteilen. Bislang fehlten bei vielen Bauprodukten die Kenntnisse über das Emissionsverhalten vollständig oder es gab zu wenige Messungen, um die Bandbreite der Emissionen ausreichend zu beschreiben und eine umfassende Bewertung nach dem AgBB-Schema vornehmen zu können.

Mit den dem AgBB-Schema zugrunde liegenden Messverfahren (Emissionsprüfkammer in Verbindung mit der Tenax-Probenahme und Gaschromatographie/Massenspektrometrie analog der DIN ISO 16000-6 sowie Ketone und Aldehyde analog der ISO DIN 16000-3) können auch niedrige Konzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der Kammerluft im Routinebetrieb gut nachgewiesen werden. Bei sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) und Hochsiedern (SVOC) stößt das Verfahren jedoch an Grenzen. Durch Veränderungen bei der Probenahme wurde versucht, die bisher nicht oder nicht ausreichend messbaren Verbindungen analytisch besser nachzuweisen.

Da VOC-Emissionen häufig mit Emissionen geruchsaktiver Substanzen einhergehen, die auch zu Gesundheitsbelastungen führen können, ist die sensorische Prüfung als ein wichtiger Aspekt in das AgBB-Schema aufgenommen worden. Sie wird mit dem Hinweis auf die bestehenden messtechnischen Unsicherheiten bisher aber nicht für die Bewertung gefordert. Trotz der immer besseren Analysemöglichkeiten und der Entwicklung „künstlicher Nasen“ gelingt es bis heute nicht, die menschliche Nase bei der Bestimmung der empfundenen Luftqualität zu ersetzen.

Gerüche entstehen aus einer Vielzahl chemischer Substanzen und längst sind nicht alle Stoffe nachweisbar, die beim Menschen eine Geruchsempfindung auslösen.



Abbildung 5-1: Bauprodukte und deren Emissionsuntersuchungen in 23-l-Kammern

Die zur Erfassung von Geruchsemissionen anwendbaren Verfahren führen entweder zu kaum reproduzierbaren Ergebnissen („Einweckglasmethode“) oder sind für den Routinebetrieb in Verbindung mit den VOC-Bestimmungen in Emissionsprüfkammern bisher nicht anwendbar. Hier bestand dringender Handlungsbedarf, durch sinnvolle Kombination der bestehenden Einzelansätze ein geeignetes Prüfverfahren zur Bewertung von Geruchsemissionen von Bauprodukten zu entwickeln.

Ziel bei der Entwicklung eines Verfahrens zur sensorischen Prüfung von Baustoffen war, auf die dem AgBB-Schema zugrunde liegenden Verfahren für die Emissionsmessungen aus Bauprodukten aufzubauen. Die verfügbaren Volumenströme variieren je nach Emissionskammergröße stark und reichen bei den heute am meisten verbreiteten Emissionskammern mit einem Volumen von 20 l bis 1m³ zudem für eine direkte sensorische Bewertung durch Probanden nicht aus. So ist ein Verfahren weiterentwickelt worden, bei dem die belastete Luft aus den Emissionskammern in 300 Liter fassende Tedlarbeutel gefüllt wird. Thermisch behandeltes Tedlar weist nur geringe Eigenemissionen auf und hat in Bezug auf Permeabilität und Adsorption ideale Eigenschaften. Die befüllten Beutel sind zur Bewertung in das Luftqualitätslabor des Hermann-Rietschel-Instituts (HRI) gebracht

worden. Mit dem neu entwickelten AirProbe 2 kann die Luft aus dem Tedlarbeutel mit einem konstanten Volumenstrom wieder herausbefördert werden. Der für eine sensorische Bewertung durch Probanden benötigte Mindestvolumenstrom von 0,7 l/s steht so für etwa sechs Minuten zur Verfügung. Mindestens acht Probanden bewerten damit die empfundene Intensität Π der Probenluft. Der Vergleichsmaßstab auf Basis unterschiedlicher Acetonkonzentrationen ermöglicht den Probanden die Einstufung der Ihnen unbekannten Emissionen. Neben der Intensität wurde bei der sensorischen Bewertung auch die Hedonik erfasst, und im Rahmen der vorliegenden Untersuchung ausgewertet.

Ergebnisse der Untersuchungen von 50 Bauprodukten

In diesem Vorhaben wurden 50 Bauprodukte (s. Tabelle 5-1) in Emissionskammermessungen gemäß den Vorgaben des AgBB-Schemas untersucht, wobei auch solche Produkte, die die Anforderung nach drei Tagen nicht erfüllten, bis zum 28. Tag in der Kammer verblieben. Jeweils am ersten, dritten, zehnten und 28. Tag wurden VOC-Emissionsmessungen und bei ausgewählten Produkten auch Geruchsemissionsmessungen durchgeführt. Zu Beginn der Untersuchungen wurden zunächst an 90 Bauprodukten Screening-Tests mit Hilfe der Thermoextraktion (direkte Untersuchung potentieller Emissionen der Bauprodukte im Thermo-desorptionssystem gekoppelt mit einem Gaschromatographen (TDS/GC-System)) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden verwendet, um eine Produktauswahl zu treffen.

Tabelle 5-1: Übersicht über die im Screeningtest untersuchten Bauprodukte, die daraus hervorgegangene Zahl der Emissionskammeruntersuchungen und das Ergebnis der AgBB-Auswertung.

Bauprodukte	Screening test	Kammerversuche	AgBB-Ausw. bestanden	AgBB-Ausw. nicht bestanden
Silikondichtmassen	21	6	-	6
Acryldichtmassen	15	7 +	4	3
Lacke und Wandfarben	17	11 +	10	1
Holz (OSB, Kiefer, Kork, Parkett)	14	13	12	1
Kunstharzfertigputze, Ausgleichmassen, Gipskartonplatten	14	7	3	4
Klebstoffe, Wandbelag, Tiefengrund	10	6	6	-
Summe	90	50	36	14

Das + Zeichen hinter einigen Kammerversuchen bedeutet, dass einige Produkte mehr als einmal untersucht wurden.

Ergebnisse der Emissionsmessungen

In der Tabelle 5-1 sind die Ergebnisse der AgBB-Auswertung aller untersuchten Produkte zusammengefasst. Die Messungen wurden in jeder Produktgruppe mit einer charakteristischen flächenspezifischen Luftdurchflussrate q in Anlehnung an die DIN ISO 16000-9 [21] bzw. Nordtest NT [15] durchgeführt. Eine detailliertere vergleichende Auswertung der einzelnen Produktgruppen ist in Tabelle 5-3 dargestellt.

Tabelle 5-2: Flächenspezifische Luftdurchflussrate q bei der Messung der verschiedenen Bauprodukte

Bauprodukt	Flächenspezifische Luftdurchflussrate q [m ³ /m ² h]	
	23-l-Kammer	CLIMPAQ
Dichtmassen	44	83
Farben, Lacke, Tiefengrund	1	3 (2)
Holz, OSB, Gipskarton	1	3
Kunstharzfertigputze	0,5	n. u.
Klebstoffe, Fußboden-materialien	1,25	3

Tabelle 5-3: Einordnung aller im Vorhaben untersuchten Produkte gemäß den Anforderungen des AgBB-Schemas

Kriterium / Material Anforderung	TVOC ₃ mg m ⁻³ ≤ 10	TVOC ₂₈ mg m ⁻³ ≤ 1,0	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³ ≤ 0,1	R ≤ 1	VOC _{ohneNIK} mg m ⁻³ ≤ 0,1	Bewertung AgBB
Acryl 3332	0,85	0,15	0,051	0,11	0,033	bestanden
Acryl 3351	4,7	1,15	0	1,26	0,047	nicht bestanden
Acryl 3356	8,3	2,8	0	5,11	0,006	nicht bestanden
Acryl 3460	7,2	0,53	0	2,02	0,06	nicht bestanden
Acryl 3485	0,47	0,05	0	0,00	0,05	bestanden
Acryl 3647	0,58	0,09	0	0,09	0,032	bestanden
Acryl 3653	0,60	0,09	0	0,09	0,032	bestanden
Silikon 3333	5,6	1,4	1,8	0,09	1,4	nicht bestanden
Silikon 3338	10,3	1,7	0,18	0,04	1,0	nicht bestanden
Silikon 3353	12,1	3,7	1,85	0,15	3,6	nicht bestanden
Silikon 3477 [#]	7,6	0,41	0	0,00	0,40	nicht bestanden
Silikon 3478	1,1	0,21	0	0,00	0,20	nicht bestanden
Silikon 3707	7,9	0,37	0	0,00	0,36	nicht bestanden

[#] Bei diesem Silikon wurden am 3. Tag 26 µg m⁻³ Benzol detektiert, wobei laut AgBB-Schema maximal 10 µg m⁻³ an kanzerogenen Stoffen enthalten sein dürfen.

Kriterium / Material Anforderung	TVOC ₃ mg m ⁻³ ≤ 10	TVOC ₂₈ mg m ⁻³ ≤ 1,0	ΣSVOC ₂₈ mg m ⁻³ ≤ 0,1	R ≤ 1	VOC _{ohneNIK} mg m ⁻³ ≤ 0,1	Bewertung AgBB
Klebst. 3400	0,58	0,09	0,09	0,17	0,02	bestanden
Klebst. 3405	0,19	0,01	0	0,00	0,01	bestanden
Klebst. 3445	0,10	0,05	0	0,00	0,005	bestanden
Klebst. 3461	0,03	0	0	0,00	0	bestanden
OSB 3382	1,4	0,45	0	0,41	0	bestanden
OSB 3383	0,4	0,17	0	0,16	0	bestanden
OSB 3488	1,5	0,40	0	0,98	0	bestanden
OSB 3543	1,9	0,55	0	1,04	0	bestanden
OSB 3559	0,9	0,39	0	0,73	0	bestanden
OSB 3628	2,9	0,57	0	1,30	0	bestanden
OSB 3689	1,3	0,68	0	1,26	0,013	bestanden
Kieferp. 3384	0,37	0,21	0	0,13	0,022	bestanden
Korkp. 3479	0,19	0,11	0	0,00	0,10	bestanden
Spanp. 3560	1,61	0,79	0	1,52	0,003	nicht bestanden
Korkp. 3561	0,28	0,07	0	0,03	0,04	bestanden
Laminat 3562	0,05	0,01	0,003	0,00	0,003	bestanden
Buchep. 3625	0,14	0,06	0	0,11	0	bestanden
Fb-Lack 3385 G [#]	6,72	1,18	0	0,00	1,18	nicht bestanden
Fb-Lack 3385 E [#]	4,11	0,76	0	1,84	0,22	nicht bestanden
Ho-Lasur 3388	4,75	0,14	0,14	0,00	0,14	bestanden
Bu-Lack 3392	0,37	0,21	0	0,13	0,022	bestanden
Fb-Lack 3587	0,48	0,16	0	0,43	0,01	bestanden
Pa-Lack 3589	2,11	0,29	0	0,22	0,13	bestanden
W-Farbe 3463	0,04	0	0	0	0	bestanden
W-Farbe 3463 ^{\$}	0,11	0	0	0	0	bestanden
W-Farbe 3558	0,21	0	0	0	0	bestanden
W-Farbe 3584"	0,06	0	0	0	0	bestanden
W-Farbe 3586	0,14	0,02	0	0	0,02	bestanden
W-Farbe 3626	0,19	0,004	0	0	0,004	bestanden
W-Farbe 3690	0,36	0,07	0	0	0,07	bestanden
KH-Putz 3342	0,88	0,11	0	0,01	0,09	bestanden
KH-Putz 3345	214	34,5	0,19	0,34	33,9	nicht bestanden
KH-Putz 3357	0,41	0,02	0	0,00	0,003	bestanden
KH-Putz 3487*	52,7	5,35	0	0,48	3,14	nicht bestanden
KH-Putz 3614	0,98	0,27	0	0,07	0,22	nicht bestanden
KH-Putz 3623	6,31	1,28	0	2,46	0,10	nicht bestanden
Flies + K. 3444	0,20	0,03	0	0,07	0,01	bestanden
Tiefgr. 3544	0,05	0	0	0,00	0	bestanden
Gipsk. 3546	0,06	0,01	0	0,02	0	bestanden

* Enthielt auch 11 µg m⁻³ Benzol (kanzerogen) nach 3 Tagen.

KH-Putz = Kunstharzfertigputz;

[#] G = Glasplatte, E = Estrich; ^{\$} auf Flies-Tapete; " Auf Gipskarton mit Tiefengrund

Kieferp. = Kieferplatte; Korkp. = Korkparkett; Spanp. = Spanplatte; Buchep. = Bucheplatte; Fb-Lack = Fußbodenlack; Ho-Lasur = Holzlasur; Bu-Lack = Buntlack; Pa-Lack = Parkettlack; W-Farbe = Dispersions-Wandfarbe; Flies + K. = Flies + Kleber; Tiefgr. = Tiefengrund; Gipsk. = Gipskartonplatte

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den einzelnen Produktgruppen zusammengefasst.

Dichtmassen: Die beiden wesentlichen Gruppen dieser Bauprodukte sind Silikon- und Acryldichtmassen. Silikone härten durch Vernetzung unter Abspaltung organischer Verbindungen wie z. B. Essigsäure oder Methanol aus, wohingegen Acrylmassen im Wesentlichen durch Verdampfung von Wasser trocknen. Die Hauptemittenten bei Acryl-Dichtmassen waren Glykole und n-Butanol. Da niedrigmolekulare glykologische Komponenten wie Ethandiol einen niedrigen NIK-Wert haben, führten die Emissionen dieser Komponenten bei zwei Produkten zur Überschreitung des R-Wertes. Von den Silikondichtmassen konnte keine die Anforderungen des AgBB-Schemas erfüllen, da bei allen Produkten in Konzentrationen deutlich oberhalb von $100 \mu\text{g m}^{-3}$, zyklische Siloxane nachgewiesen wurden. Diese haben, bis auf D4 (Oktamethylcyclotetrasiloxan), keinen NIK-Wert und führten folglich zur Nichteinhaltung der Anforderung an den Wert $\text{VOC}_{\text{ohne NIK}}$. Bei einigen neutral vernetzenden Silikondichtmassen konnten Emissionen des VVOCs Methanol mit mehr als 1 mg m^{-3} in der Anfangsphase bestimmt werden. Die Emissionen von Phthalat-Weichmachern aus Acryldichtmassen, deren Gehalte mit extraktiven Methoden qualitativ ermittelt wurden, konnten nicht nachgewiesen werden. Die Nachweismethode war mit der PU-Schaum-Probenahme zu unempfindlich, was sich möglicherweise mit einer veränderten TDS-Methode optimieren ließe. Die Emissionsanforderungen an Dichtstoffe mit Blauem Engel (Vergabegrundlage RAL-UZ 123) können sowohl von den Silikon- als auch von den Acryldichtmassen erfüllt werden, da in der ersten Laufzeit der Vergabegrundlage die Anforderungen an den Wert $\text{VOC}_{\text{ohne NIK}}$ nicht als Ausschlusskriterium gelten.

Kunstharz-Fertigputze: Bislang liegen nur wenige Erkenntnisse zu Emissionen aus Kunstharzfertigputzen in der Literatur vor. In diesem Projekt wurden die Emissionen aus sechs verschiedenen Mustern untersucht, von diesen hielten vier Produkte die Anforderungen des AgBB-Schemas nicht ein, die anderen zwei dagegen problemlos (Tabelle 5-3). Glykole führen dabei am ehesten zur Überschreitung der Anforderungen, aber auch die Emissionen des Topfkonservierers Methylisothiazolinon (MIT) waren hoch. Die im Vergleich zu anderen wässrigen Produkten (wie Wandfarben) relativ hohen Emissionen an Topfkonservierern waren auffällig. War MIT enthalten, so wies die Konzentration nach 10 Tagen ein Maximum auf, obwohl der genaue Scheitelpunkt unbestimmt ist, da nur vier Messpunkte über 28 Tage vorliegen.

Holz und Holzwerkstoffe: Die untersuchten Produkte dieser Gruppe haben bis auf ein Produkt die Anforderungen des AgBB-Schemas erfüllt. Einzig eine Spanplatte zeigte ungewöhnlich hohe Essigsäureemissionen, die zur Überschreitung des R-Wertes führten. Allerdings weisen OSB-Platten hohe Emissionen von n-Aldehyden und entsprechenden Carbonsäuren auf, wodurch die Anforderung an den R-Wert - mit Werten knapp über 1 - gerade noch erfüllt wird. Bei der Analytik von ungesättigten Aldehyden mit ihren niedrigen NIK-Werten, ist daher eine hohe Sorgfalt notwendig. Fünf von sieben OSB wiesen eine Formaldehydkonzentration von über $10 \mu\text{g m}^{-3}$ auf. In einem Fall war deutlich mehr als die Hälfte des zulässigen Grenzwertes von $0,1 \text{ ppm}$ ($124 \mu\text{g m}^{-3}$) nachweisbar. Damit emittieren die untersuchten OSB auch in Bezug auf Formaldehyd größere Mengen als die untersuchten anderen Holzwerkstoffe.

Für die Vergleichbarkeit der Emissionen aus den Holzwerkstoffprodukten ist der Fertigungszeitpunkt wichtig, der im Rahmen dieses Projektes nicht betrachtet wurde, da alle Produkte so untersucht werden sollten, wie sie der Verbraucher in der Praxis beispielsweise im Baumarkt erhält. Liegt der Fertigungszeitpunkt bereits mehrere Wochen zurück, so können beispielsweise Emissionen von Terpenen und Aldehyden bereits teilweise abgeklungen sein. Bei den pastösen oder flüssigen Produkten hingegen ist der Fertigungszeitpunkt weniger relevant, da diese sich bis zum Beginn der Messung in geschlossenen Gebinden befinden.

Lacke und Farben: Dispersionswandfarben, die einen Verbrauch von ca. 500.000 Tonnen in Deutschland aufweisen, emittieren nur in sehr geringem Umfang VOCs. Auch bei den weiteren untersuchten Lack-Systemen hielt lediglich ein Fußbodenlack die AgBB-Anforderungen nicht ein, bei den sonstigen Lacken lagen die Emissionen im TVOC-Bereich bei ca. $200 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 28 Tagen. Wie bei den Kunstharz-Fertigputzen wurde bei drei Dispersionsfarben der Topfkonservierer MIT gefunden. In einem Fall waren zu Beginn über $300 \mu\text{g m}^{-3}$ sehr gut nachweisbar, die Emissionen klangen jedoch bis zum 28. Tag auf eine Konzentration von $16 \mu\text{g m}^{-3}$. Bei den beiden anderen Dispersionsfarben klangen die Emissionen bis unterhalb der Nachweisgrenze ab.

Klebstoffe und weitere Produkte: Die Emissionen aus den im Vorhaben untersuchten Klebstoffen und weiteren Produkten waren gering. Die beiden untersuchten Fußbodenklebstoffe hielten problemlos die Anforderungen nach AgBB und einer von ihnen auch die des Blauen Engel (Vergabegrundlage RAL-UZ 113) ein. Die weiteren untersuchten Produkte – Gipskartonplatte, Glasfaserflies und Tiefengrund – wiesen ebenfalls sehr niedrige Konzentrationen auf.

Zusammenfassend sind in Tabelle 5-4 die in diesem Projekt nachgewiesenen VOCs genannt, die zu Beanstandungen nach AgBB-Schema geführt haben. Die betroffenen Produkte konnten wegen zu hoher Konzentrationen dieser Stoffe in der Prüfkammerluft die Anforderungen des AgBB-Schemas nicht einhalten. Dabei haben die erwähnten Stoffe zu den verschiedensten Überschreitungen des TVOC-, Σ SVOC- oder des R-Wertes oder der $VOC_{\text{ohne NIK}}$ geführt. Bis auf die Baustoffgruppe der Dichtmassen waren jedoch in allen untersuchten Produktklassen neben Produkten die die AgBB-Anforderungen nicht bestehen, auch solche zu finden, die die Anforderungen erfüllen. Die Einhaltung des AgBB-Schemas ist für die untersuchten Produktgruppen daher grundsätzlich als Stand der Technik anzusehen.

Tabelle 5-4 Flüchtige organische Verbindungen, die nach dem AgBB-Schema zu Beanstandungen führten und Maßnahmen zu ihrer Minderung

Flüchtige organische Verbindungen	Nachgewiesen in den Produkten	Mögliche Maßnahmen zur Minderung
Gemische von n- und iso-Alkanen $C_7 - C_{16}$ oder $C_{14} - C_{18}$	Kunsthartzertigputz Silikondichtmasse	Verwendung höherwertiger Rohstoffe
Benzol	Silikondichtmasse	Verwendung aromatenfreier Rohstoffe
Dipropylenglykol	Acryldichtmasse Kunsthartzertigputz	Einsatz von Glykolen mit NIK-Werten
Gemisch verschiedener Ester	Fußbodenlack Kunsthartzertigputz	Verwendung definierter Lösemittel
Essigsäure	Holzspanplatte	Anpassung der Herstellungsbedingungen oder Verwendung anderer Rohstoffe
Ethandiol	Acryldichtmasse Kunsthartzertigputz	Einsatz von Glykolen mit NIK-Werten
Methylisothiazolinon	Kunsthartzertigputz	Einsatzmengen reduzieren, und / oder anderes Biozide verwendet
Propandiol	Fußbodenlack	Einsatz anderer Glycole (aus der NIK-Liste)
Siloxane	Silikondichtmasse	Erstellung von NIK-Werten für weitere cyclische Siloxane durch den AgBB

Optimierung des Messverfahrens

Neben den Untersuchungen der Bauprodukte gemäß den Anforderungen des AgBB-Schemas wurden verschiedene weitergehende Fragestellungen zum Messverfahren behandelt. Verschiedene Kammertypen, z. B. die im nordeuropäischen Raum verbreitete CLIMPAQ, wurden auf ihre Eignung getestet, um die Emissionsergebnisse dieses Kammertyps mit denen der Kammern gemäß DIN ISO 16000-9 vergleichen zu können. Als problematisch hat sich hier die geringe Größe der CLIMPAQ bei dem gleichzeitig geforderten hohen Luftdurchsatz gezeigt, wodurch nur eine verminderte, nicht den realen Gegebenheiten im Innenraum entsprechende Beladung möglich ist. Weiterhin sind neun Wiederholungsmessungen in 23-Liter- und 1-m³-Kammern an einer Acryldichtmasse vorgenommen worden. Diese Messungen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Kammern, bei der Wiederholung in einem Kammertyp und auch bei der Probenhomogenität. Sie wurden begleitend zum Ringversuch durchgeführt. Aus dieser guten Vergleichbarkeit bei entsprechender reproduzierbarer Vorbereitung der Proben und Qualität des analytischen Nachweises kann von einer hohen Zuverlässigkeit für Bewertungen nach den Anforderungen des AgBB-Schemas ausgegangen werden.

An einigen Beispielen wurde mit Hilfe eines Geruchsdetektors (ODP), der parallel neben einem MS-System am Ausgang einer GC-Säule installiert war, versucht, Geruchseindrücke mit den VOC-Messungen zu korrelieren. Dies ist zur Aufklärung der geruchlichen Bewertung von Emissionen ein sehr wichtiges Instrument, dessen Anwendung jedoch noch vertieft werden sollte. So konnte mit dieser Methode die Emissionen des sehr geruchsaktiven Ethylacrylats aus einer Acryldichtmasse nachgewiesen werden, welches mit der GC/MS-Analytik in der vorliegenden Konzentration nicht zu detektieren war.

Die analytische Erfassung der NIK-Stoffe und kanzerogener Stoffe (K-Stoffe) wurde ebenso untersucht. Beim chromatographischen Nachweis der Komponenten wurde dabei mit der Methode der Internen Standards gearbeitet, um eine hohe Qualität der Ergebnisse zu erzielen. Bei der Analytik einiger NIK-Stoffe kann die Nachweisempfindlichkeit noch verbessert werden, möglicherweise durch Verwendung anderer GC-Säulen. Im Rahmen des projektbegleitenden Expertenkreises wurde ein Ringtausch von chemischen Standards unter den beteiligten Instituten angeregt, um alle in der NIK-Liste geführten Verbindungen durch Vergleichsmessungen sicher zuordnen zu können. Für den sicheren Nachweis von K-Stoffen empfiehlt sich die Verwendung selektiver Methoden im Massenspektrometer, wie dem Selected Ion Monitoring (SIM). Dazu muss ein zweites Tenax-Rohr parallel für die K-Stoffe mit dem TDS/GC/MS-System untersucht werden.

Für zahlreiche K-Stoffe kann mit dieser SIM-Methode eine Bestimmungsgrenze von deutlich unter $1 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht werden. In der Abbildung 5-2 sind die absoluten Werte in $\mu\text{g m}^{-3}$ für die Nachweisbarkeit der kanzerogenen Stoffe aufgeführt, wenn mit einem Probenahmevolumen von 5 Litern auf Tenax gearbeitet wird.

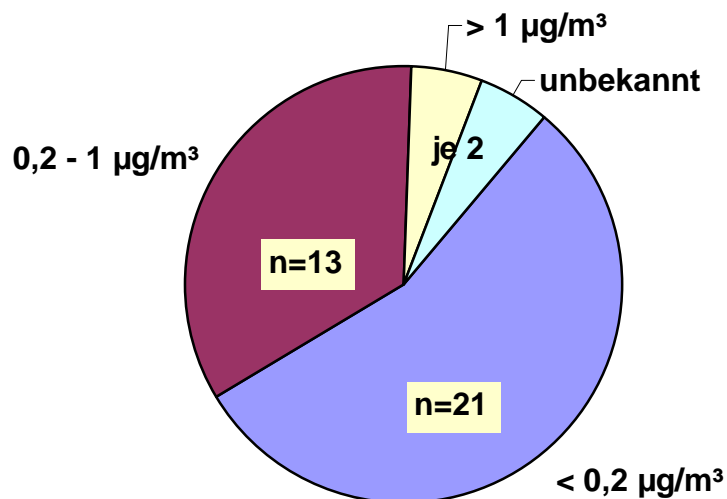


Abbildung 5-2: Bestimmungsgrenze von 38 verschiedenen flüchtigen kanzerogenen Stoffen.

Eine Erweiterung des analytischen Spektrums über den Bereich C_{22} hinaus, erweist sich nach den bisherigen Daten als nicht notwendig. Der Bereich unterhalb von C_6 sollte dagegen weiterhin betrachtet werden, auch wenn in diesem Projekt nur wenige Hinweise auf VVOCs gefunden wurden. Einige wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton werden ohnehin bereits mit der DNPH-Methode erfasst.

Die in diesem Projekt eingesetzte Screening-Methode mit der direkten Thermoextraktion der Produkte im TDS ermöglicht eine gute Vorabinformation über potentielle Emissionen. Direkte Vergleiche mit Kammerversuchen lässt sie nicht zu, hierfür könnten sich die Thermoextraktoren eignen, die z. Zt. neu am Markt eingeführt werden. Es sind erste Studien [62, 63] durchgeführt worden, die diese Eignung belegen.

Ergebnisse der sensorischen Prüfung

Im vorliegenden Projekt wurde ein Verfahren entwickelt und erprobt, mit dem sensorische Prüfungen einfach und sicher in den bestehenden Prüfablauf nach dem AgBB-Schema integriert werden können. Das am HRI entwickelte Verfahren erlaubt es den Probanden, unabhängig von der Emissionsprüfkammergröße, eine ausreichende Menge an Probenluft zur Bewertung zur Verfügung zu stellen.

Bei der sensorischen Bewertung der Baustoffe durch die Probanden wird die empfundene Intensität Π als arithmetisches Mittel der Einzelbewertungen ermittelt. Die Mittelwerte aller 164 Einzelantworten bezogen auf die empfundene Intensität reichen von 2,7 pi bis 32,9 pi, die Mittelwerte der Einzelantworten bezogen auf die Hedonik reichen von 0,4 bis -4,0 (siehe Tabelle 5-5) Die Geruchsintensität wird folglich durch die Probanden schon allein durch die verfügbare Skala wesentlich stärker differenziert als die Hedonik, zudem ist ein vorhandener Geruchseindruck in der Regel auch mit einer negativen Hedonik verbunden.

Tabelle 5-5: Nutzung der verfügbaren Skalenbereiche – Intensität und Hedonik aus 164 Bewertungen

	Empfundene Intensität	Hedonik
Verfügbare Skala	0 – 18 PI	-4 .. 0 .. 4
Mittelwerte der Bewertungen	2,7 bis 32,9 PI	-4 bis 0,4
Mittlere Standardabweichung	24 %	66 %

Die mittlere Standardabweichung beträgt bei der Intensitätsbefragung nur 24%, demgegenüber beträgt die mittlere Standardabweichung bei der Hedonikbewertung 66%. Der verwendete Vergleichsmaßstab auf Basis von ansteigenden Acetonkonzentrationen ermöglicht den Probanden die Orientierung bei der Bewertung der empfundenen Intensität, während eine intuitive Skala ohne absolute Orientierungspunkte zu einer erhöhten Streuung der Antworten führt.

Insgesamt sind die Ergebnisse der sensorischen Prüfungen auf Basis der empfundenen Intensität höher ausgefallen als erwartet. Hierfür können mehrere Faktoren verantwortlich sein:

1. Die Laborumgebung am HRI entkoppelt die Probanden von den zu bewertenden Baustoffen. Bestimmte Baustoffe lösen auch unmittelbar eine Erwartungshaltung aus: es überrascht den Laboranten oder Probanden

nicht, das beispielsweise Holzbaustoffe auch nach Holz riechen. Die vielleicht grundsätzlich positive Erwartungshaltung überlagert sich mit dem Geruchsempfinden und dämpft den Geruchseindruck. Folglich werden in der Laborsituation Baustoffe anders und eventuell auch strenger beurteilt.

2. Mit den Bewertungen der Probenbeutel am AirProbe verbinden die Probanden eventuell zusätzlich eine Erwartungshaltung. In der Regel wurden hier unbekannte, starke Gerüche zur Bewertung dargeboten. Die zufällige Gabe von unbelasteter Neutralluft aus den Tedlarbehältern könnte diese negative Erwartungshaltung verhindern.
3. Die Tedlarbeutel erfordern eine sehr sorgfältige thermische Behandlung. Der Ausheizvorgang ist noch im Erprobungsstadium.

Mit der Intensitätsbewertung von Emissionen aus Baustoffen wird eine eigene, unabhängige Größe eingeführt, die auch nicht aus chemischen Analysen abgeleitet werden kann.

Um die Methodik für die sensorische Bewertung zu validieren, ist ein deutschlandweiter Ringversuch mit sieben beteiligten Laboren durchgeführt worden. Neben den chemischen Analysen wurde ein Baustoff an drei Tagen sensorisch beurteilt. Der Vergleich der VOC-Daten des durchgeführten Kammerversuchs belegt eine gute Übereinstimmung zwischen den teilnehmenden Laboren, wenn die Rahmenbedingungen eng vorgegeben sind. Die Abbildung 5-3 zeigt beispielhaft die gute Vergleichbarkeit bei analytisch einfachen Komponenten zwischen sechs verschiedenen Instituten. Die mittleren Konzentrationen für die Komponenten waren $18 \mu\text{g m}^{-3}$ für n-Butylacetat, $39 \mu\text{g m}^{-3}$ für n-Butylether, $18 \mu\text{g m}^{-3}$ für Propionsäurebutylester und $13 \mu\text{g m}^{-3}$ für n-Dodecan. Bei analytisch schwierigeren Verbindungen ist die Abweichung größer, aber die gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse belegt die weitgehend gleichen Versuchsbedingungen in den Kammern der verschiedenen Teilnehmer.

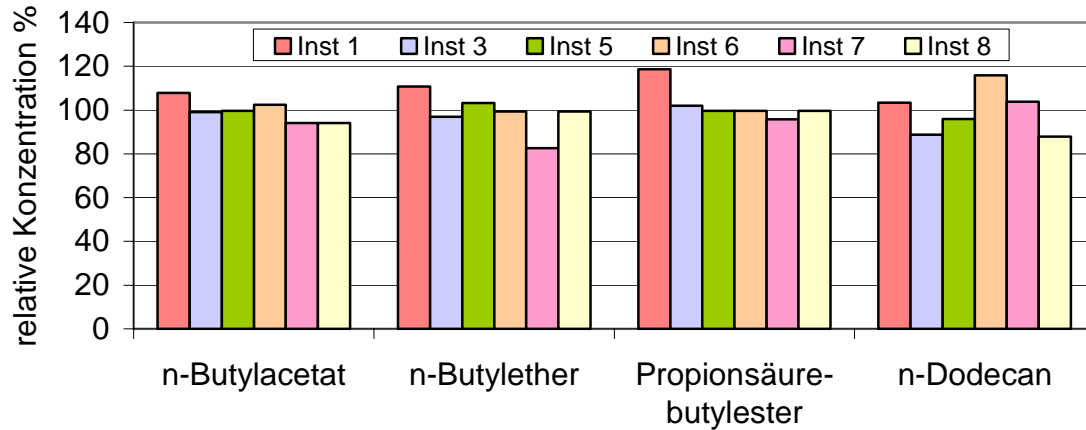


Abbildung 5-3: Vergleich ausgewählter VOC-Konzentrationen (normiert auf Mittelwerte) ermittelt am dritten Messtag in der Emissionskammer von sechs Instituten, zwei wurden nicht berücksichtigt (Ausreißer)

Die Ergebnisse der geruchlichen Bewertung zeigen, dass es unter Verwendung der neu angefertigten und entwickelten Geräte, Anleitungen und Versuchsbeschreibungen möglich ist, auch zwischen den Laboren vergleichbare Intensitätsbewertungen für den ausgewählten Baustoff zu erzielen, obwohl die beteiligten Labore nur wenig oder keine Erfahrung mit der sensorischen Bewertung von Baustoffen hatten. Abbildung 5-4 zeigt die Zusammenfassung der Intensitätsbewertungen der einzelnen Institute. Aufgrund technischer Probleme bei der Probenaufbereitung sind zwei Institute aus der Zusammenfassung herausgenommen worden.

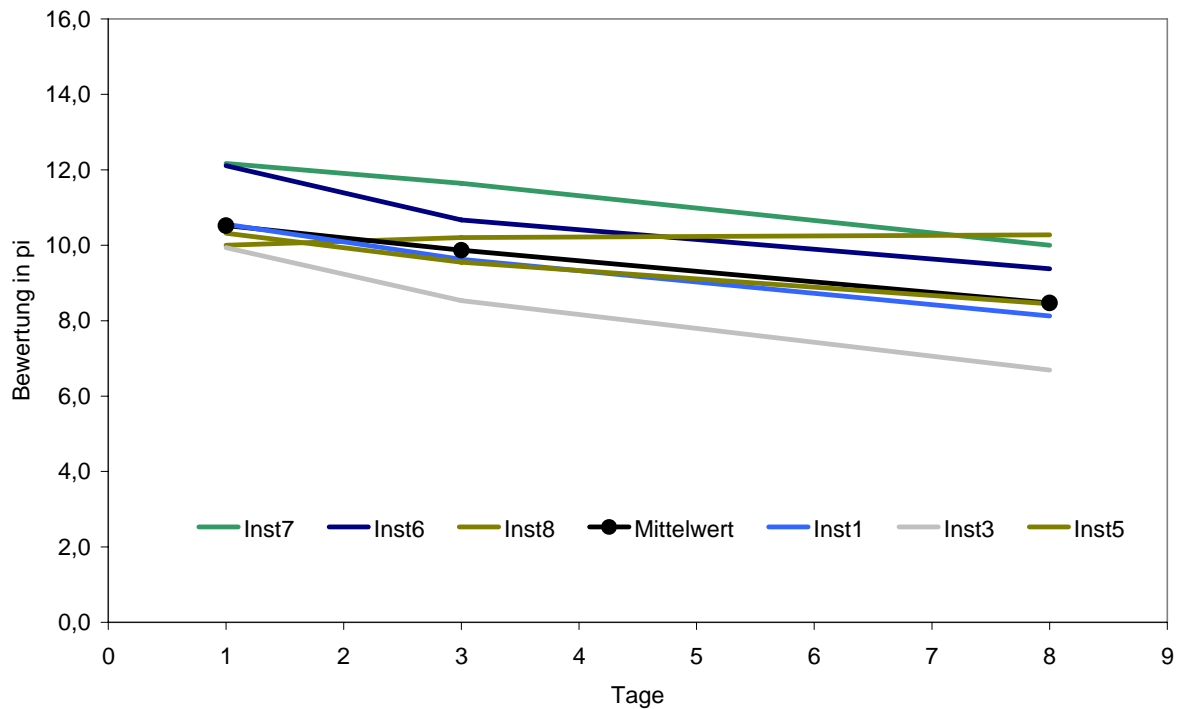


Abbildung 5-4: Ringversuch, Zusammenfassung der Intensitätsbewertungen

Das gute Gesamtergebnis des Ringversuchs ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Neben der Standardabweichung der Labore vom Gesamtmittelwert ist zu einer besseren Beurteilung auch die maximale Abweichung der einzelnen Labore über den gesamten Versuchszeitraum abgebildet. Mit einer Standardabweichung von 9% (erster Versuchstag) bis 15% (achter Versuchstag) werden unter den oben genannten Bedingungen sehr gute Ergebnisse erzielt (Abbildung 5-5).

Das Hermann-Rietschel-Institut erzielte mit trainierten Probanden unter optimierten Laborbedingungen über den gesamten Zeitraum eine sehr konstante Abweichung von lediglich 4 % vom Gesamtmittelwert.

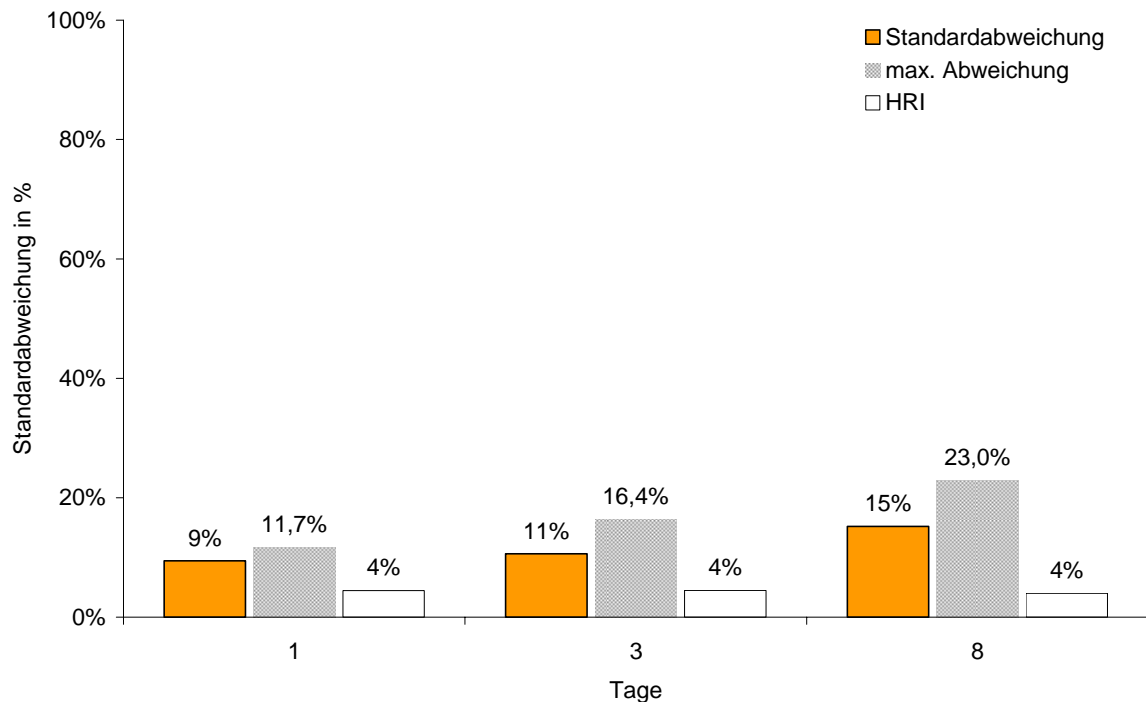


Abbildung 5-5: Standardabweichungen der Laborergebnisse

Schlussfolgerung und Ausblick

Der technische Fortschritt hat bereits bei verschiedenen Bauproduktgruppen, beispielsweise Bodenbelagsklebstoffen, Dispersionsfarben und Teppichbelägen, zu einer deutlichen Reduktion der Emissionen geführt. Die Ergebnisse dieses Projektes haben aber auch gezeigt, dass einzelne Bauprodukte die Anforderungen des AgBB-Schemas heute noch nicht einhalten können. Bei diesen Produkten sind Änderungen des Herstellungsverfahrens oder Anpassungen der Rezeptur erforderlich, die – wie die Erfahrungen aus den oben genannten Produktgruppen zeigen – technisch lösbar sein sollten.

Die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten lassen sich mit den bestehenden Verfahren valide bestimmen. Allerdings sind Prüfkammermessungen über 28 Tage vergleichsweise aufwendig. Für Bauprodukte, die nur geringe Emissionen verursachen, sieht das AgBB-Schema daher den vorzeitigen Abbruch der Messung vor. Die Thermoextraktion könnte bei einigen Bauprodukten ebenfalls dazu beitragen, die Messungen kostengünstiger zu gestalten und einen wichtigen Beitrag zur Produktionskontrolle leisten.

Auch die Abgabe von sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) sollte zukünftig weiter beachtet werden. Nicht nur Formaldehyd, auch andere VVOC können bei einigen Produkten verstärkt auftreten. So ist ein sicherer Nachweis von Methanol sehr wünschenswert, zumal erste Ergebnisse auch hier auf Anfangsemissionen in Bereichen von einigen Milligramm pro Kubikmeter hinweisen. Für einige Komponenten, wie den kanzerogenen Stoffen, ist es schon jetzt sinnvoll einen weiteren Analysenlauf durchzuführen.

Räume in denen starke, unangenehme Gerüche vorhanden sind, werden von den Nutzern heute kaum noch toleriert. Daher sind Bauherren gefordert, möglichst geruchsarme Gebäude zu errichten. Hierfür benötigen sie verlässliche Informationen über die Geruchsbelastungen durch Bauprodukte. Bisher sind solche Informationen nicht verfügbar. Mit den Ergebnissen dieses Projektes wurden die Grundlagen für die vom AgBB-Schema geforderte sensorische Bewertung geschaffen. Das AgBB-Schema kann – da es ein Bewertungskonzept für Bauprodukte im Rahmen des Baurechts ist – nur zwischen zumutbaren und unzumutbaren Gerüchen unterscheiden. Die Maßstäbe hierfür müssen in weiteren Projekten entwickelt werden. Dabei ist auch zu untersuchen, wie die Intensitätsbewertungen aus der Emissionskammer in den realen Raum übertragen werden können. Für die Positivkennzeichnung z. B. mit dem Blauen Engel sind andere, anspruchsvollere Maßstäbe erforderlich.

Auch technische Verbesserungen des Geruchsmessverfahrens sind im Detail möglich. Beim Vergleichsmaßstab ist die analytische Bestimmung der eingestellten Acetonkonzentrationen an jedem einzelnen Trichter sehr zeitaufwändig und damit kostenintensiv. Eine reproduzierbar konstante Acetonquelle in Verbindung mit kontrollierten Volumenströmen des angereicherten Acetons würde die Vorbereitungszeiten vor den Geruchsmessungen stark verkürzen und spart die Messtechnik für die Acetonbestimmung.

Für die Sammlung und Darbietung der Probenluft wurde ein Verfahren (AirProbe) erfolgreich entwickelt und erprobt. Daneben eignet sich für einige Bauprodukte auch das in der Literatur beschriebene CLIMPAQ als Prüfkammer. Zusätzlich wäre interessant, die sensorische Bewertung direkt an einer 1-m³-Emissionskammer durchzuführen. Hierfür müsste nachgewiesen werden, dass ein erhöhter Luftwechsel in der Kammer mit einem erhöhten Beladungsfaktor kompensiert werden kann oder dass unter bestimmten Bedingungen auch kleinere Probenluftvolumenströme für eine geruchliche Bewertung ausreichen. Zudem wäre sicherzustellen, dass die sen-

sensorische Bewertung ohne erhebliche Beeinträchtigung durch die Laborsituation durchgeführt werden kann.

Da der Ringversuch aus zeitlichen Gründen nur mit einer einzelnen Baustoffprobe durchgeführt werden konnte, wären zu einer möglichen weiteren Validierung des Verfahrens weitere Ringversuche notwendig, bei denen mehrere Baustoffe sensorisch getestet werden müssten.

Insgesamt konnte mit dem Projekt gezeigt werden, dass Bauprodukte mit Hilfe des AgBB-Schemas sicher gesundheitlich bewertet werden können. Für die im AgBB-Schema ebenfalls vorgesehene, bisher aber ausgesetzte, sensorische Bewertung konnte ein geeignetes Verfahren erarbeitet werden. Dieses Verfahren muss für die Einführung in die Praxis weiterentwickelt und validiert werden.

6 LITERATUR

- 1 Rat der Europäischen Gemeinschaften: Richtlinie des Rates vom 21. Dezember 1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten über Bauprodukte (89/106/EWG). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. L 40/12 vom 11.02.1989, geändert durch die Richtlinie des Rates 93/106/EWG vom 22.07.1993 (Abl. L220 v. 30.08.1993)
- 2 Kirk-Othmer. 1992. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 4 Building Materials, Wiley VCH
- 3 E. Schriever und R. Marutzky. 1991. Geruchs- und Schadstoffbelastung durch Baustoffe in Innenräumen – Eine Literaturstudie. WKI-Bericht Nr. 24
- 4 H. Gustafsson 1992. Building materials identified as major sources for indoor air pollutants – a critical review of case studies. Document 10 Swedish council for Building Research, Stockholm, Schweden
- 5 K. Saarela, T. Tirkkonen and M. Tähtinen 1994. "Preliminary data base for material emissions." NKB Committee and Work Reports 1994: 04E, ISBN 951-47-9858-9. Helsinki: Painatuskeskus Oy
- 6 P. Wolkoff 1995. Volatile Organic Compounds - Sources, Measurements, Emissions, and the Impact on Indoor Air Quality, Indoor Air, Supplement No 3/95
- 7 M. Maroni, B. Seifert and T. Lindvall (Edit.) 1995. „Indoor Air Quality - A Comprehensive Reference Book“ Air Quality Monographs - Vol. 3, Elsevier, Amsterdam
- 8 C. Zellweger, M. Hill, R. Gehrig und P. Hofer. 1997. Schadstoffemissionsverhalten von Baustoffen, Methodik und Resultate. EMPA Abt. Luftfremdstoffe /Umwelttechnik im Auftrag des Bundesamtes für Energie
- 9 Avelantis L. 2003. Building Material - Emissions Study. California Integrated Waste Management Board Publication Number 433-03-015. <http://www.ciwmb.ca.gov/Publications/default.asp?pubid=1027>
- 10 Entscheidung 96/13/EG der Kommission vom 15. Dezember 1995 zur Festlegung von Umweltkriterien für die Vergabe des EG-Umweltzeichens bei Innenfarben und -lacken (ABl. Nr. L 4 vom 06.01. 1996 S. 8)
https://www.umwelt-online.de/regelwerk/eu/95_99/96_13.htm
- 11 <http://de.wikipedia.org/wiki/Grobspanplatte>

- 12 Kirk-Othmer. 1992. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wood-based composites and Laminates. 4. Edition, Supplement, Wiley VCH
- 13 http://www.baustoffchemie.de/richtrezepturen/Rollputz_1999.html
- 14 http://www.baumarkt.de/b_markt/fr_info/putze.htm#13
- 15 Nordtest. 1998-06 NT BUILD 482 - Building Materials: Emissions testing using the CLIMPAQ. Espoo Finnland. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/build482.pdf>
- 16 Nordtest. 1990-06 NT BUILD 358 - Building Materials: Emission of volatile compounds, chamber method. Espoo Finnland. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/build358.pdf>
- 17 Nordtest. 1995-11 NT BUILD 438 Building materials: Emission of volatile compounds – Field and laboratory emission cell (FLEC) Espoo Finnland. <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/build438.pdf>
- 18 ASTM D 6670-01 Standard Practice for Full-Scale Chamber - Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products. ASTM International. For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org
- 19 ASTM D 5116-97 Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions From Indoor Materials/Products. ASTM International. For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org
- 20 California Department of Health Services 2004 SoP: For the testing of volatile organic emissions from various sources using small-scale environmental chambers. http://www.dhs.ca.gov/ps/deodc/ehlb/iaq/VOCS/Section01350_7_15_2004_FINAL_PLUS_ADDENDUM-2004-01.pdf
- 21 DIN ISO 16000-9, 2006-02. Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen - Emissionsprüfkammer-Verfahren. Berlin: Beuth-Verlag
- 22 DIN ISO 16000-10, 2006-02. Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen - Emissionsprüfzellen-Verfahren. Berlin: Beuth-Verlag
- 23 DIN ISO 16000-11, 2006-02. Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen - Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke. Berlin: Beuth-Verlag

- 24 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und Bundesministerium für Gesundheit. 1999. Aktionsprogramms Umwelt und Gesundheit. (APUG) http://www.apug.de/archiv/pdf/Aktionsprogramm_1999.pdf
- 25 Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) 2005. Empfehlungen zur Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten. Umweltbundesamt. <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/archiv/AgBB-Bewertungsschema2005.pdf>
- 26 ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"): 1997. Evaluation of VOC Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. Report No. 18, EUR 17334 EN, European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute
- 27 C. Däumling, K.-R. Brenske, O. Wilke, W. Horn and O. Jann. 2005. Health-related evaluation of VOC and SVOC emissions from building products – a contribution to the European construction products directive. *Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft* Vol 65, 90-92
- 28 J. Witten. 2004. Vorgehensweise zur gesundheitlichen Bewertung von VOC- und SVOC-Emissionen aus Bauprodukten - Bewertungskonzept des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) *Bauphysik* **26** S. 240-245
- 29 R. Ehrnsperger und W. Misch. 2005. Gesundheits- und Umweltkriterien bei der Umsetzung der EGBauprodukten-Richtlinie (BPR), UBA Texte 06-05 (Fb: 200 62 311)
- 30 DIN ISO 16000-6. 2004-12. Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf TENAX TA[®], thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID. Berlin: Beuth-Verlag
- 31 DIN ISO 16000-3. 2002-08. Innenraumluftverunreinigungen - Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen; Probenahme mit einer Pumpe. Berlin: Beuth-Verlag
- 32 J. Fischer, N. Englert, B. Seifert. 1998. Luftverunreinigungen und geruchliche Wahrnehmungen unter besonderer Berücksichtigung von Innenräumen. WaBoLu-Hefte 1/1998. Umweltbundesamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin. 110 S. ISSN 0175-4211

- 33 ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"). 1999. Sensory Evaluation of Indoor Air Quality. Report No. 20, EUR 18676 EN, European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute
- 34 DIN EN 13725. 2003. Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie; Deutsche Fassung EN 13725
- 35 VDA 270 "Bestimmung des Geruchsverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung"; Verband der deutschen Automobilindustrie
- 36 P. O. Fanger: 1988. „Introduction of the olf and decipol units to quantify air pollution perceived by humans indoors and outdoors“; Energy and Buildings, 12;; 1-6
- 37 P. Bluysen. 1990. „Air Quality evaluated by a trained Panel“; Ph D. Theses; Technical University of Denmark
- 38 B. Maxeiner. 2005. Round-Robin Test VDA 270 – 2004, 7th Workshop Odour and Emission from Plastic Materials, Kassel
- 39 L. Fang. 1997. Impact of Temperature and Humidity on Perceived Indoor Air Quality, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Copenhagen
- 40 O. Böttcher. 2003. Experimentelle Untersuchungen zur Berechnung der empfundenen Luftqualität. Dissertation TU Berlin
- 41 G.T. Fechner. 1860. Elemente der Psychophysik. Band 2. Breitkopf und Härtel, Leipzig
- 42 O. Jann, O. Wilke, D. Brödner. 1999. Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln. Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes mit Mitteln aus dem Umweltforschungsplan Förderkennzeichen 295 44 512/02. Berlin, UBA-Texte Nr. 74/99
- 43 DIN EN 717-1. 2005. Holzwerkstoffe - Bestimmung der Formaldehydabgabe - Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode. Berlin: Beuth-Verlag
- 44 B. Müller. 2002: Entwicklung eines Gerätes zur Entnahme und Darbietung von Luftproben zur Bestimmung der empfundenen Luftqualität. Dissertation TU Berlin
- 45 S. Silbernagel, A. Despopoulos. 1991. Taschenbuch der Physiologie, Thieme Verlag, 4. Auflage
- 46 H. N. Knudsen. 1994. Modelling af indeluftkvalitet, PhD Thesis, Technical University of Denmark

- 47 RAL-UZ-123. Jan. 2006. Emissionsarme Dichtstoffe für den Innenraum. RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., St. Augustin http://www.blauer-engel.de/deutsch/vergabe/download_uz_de/UZ-123.pdf
- 48 Verband der deutschen Lackindustrie. 2006. Daten für 2005 http://www.lackindustrie.de/W_ShowDowloads.asp?cmd=get_dwnld&filename=Ei nblicke.pdf&DokNr=115692
- 49 T. Salthammer, B. Boehme, B. Meyer, N. Siwinski. 2003. Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). In proceedings of Healthy Buildings 2003, Singapore. Chemical Pollutants 161-166.
- 50 M. Makowski, M. Ohlmeyer and D. Meier. 2005. Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. *Holzforschung* 59 519–523
- 51 M. Makowski, M. Ohlmeyer, M. Schöler, J. Hasch und C. Ulrich. 2006. Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses – Grundlagenuntersuchungen. Arbeitsbericht aus dem Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes Nr. 2006/01, BFH Hamburg
- 52 M. Risholm-Sundman, M. Lundgren, E. Vestin und P. Herder. 1998. Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. Vol 56, 125-129
- 53 W. Horn, D. Ullrich und B. Seifert. 1998. VOC emissions from cork products for indoor use. *Indoor Air*, Vol. 8, 39-46
- 54 E. Roffael. 2006. Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 64, 144-149
- 55 E. Roßkamp, W. Horn, D. Ullrich, B. Seifert. 2001. Biozidemissionen aus Dispersionsfarben - Teil 1: Emission von Isothiazolinonen. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, Vol 61, 41-47
- 56 O. Wilke, O. Jann und D. Brödner. 2003. Untersuchung und Ermittlung emissionsarmer Klebstoffe und Bodenbeläge. UBA-Texte 27/03. Umweltbundesamt.
- 57 RAL-UZ-113. Feb. 2005. Emissionsarme Bodenbelagsklebstoffe und andere Verlegewerkstoffe. RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., St. Augustin http://www.blauer-engel.de/deutsch/vergabe/download_uz_de/UZ-113.pdf

- 58 Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAUA). November 2005. Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe, Tätigkeiten und Verfahren nach Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG, TRGS 905 und TRGS 906.
http://www.baua.de/nn_18534/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Informationen-und-Hilfen-fuer-die-Praxis/Einstufung-und-Kennzeichnung/Liste__pdf.pdf
- 59 R. Gellert, W. Horn. 2005. Europäische Dämmstoffnormen der 2. Generation: Prüfmethode zur Ermittlung flüchtiger organischer Komponenten (VOC). Bauphysik 27, Heft 4, 202-207
- 60 DIN-EN-ISO 16017-1. Oktober 2001. Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie. VDI/DIN-Nandbuch Reinhaltung der Luft, Band 5
- 61 O. Wilke, O. Jann, D. Brödner. 2000. Investigation on the emission behavior of low-emitting adhesives for flooring materials. Proceedings of Healthy Buildings 2000, Vol. 4, 391-396
- 62 C. Scherer, A. Schmohl, K. Breuer, K. Sedlbauer, T. Salthammer, T. Schripp, E. Uhde, M. Wensing. 2006. Praktische Erfahrungen mit Thermoextraktion als Schnelltestmethode für die Emissionsuntersuchung von Bauprodukten und Kunststoffmaterialien. Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, Vol. 66, 87-93
- 63 P. Hughes, T. Schripp, M. Wensing, E. Woolfenden. 2006. Recent advances in materials emission testing chamber technology. Proceedings of Healthy Buildings 2006, Lisboa, 4.-8. June 2006. Vol. IV, 13-17

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 2 1 AgBB-Ablaufschema.....	8
Abbildung 2 2: Zweistufige Bewertung der Luftqualität durch einen Probanden.....	14
Abbildung 2 3: Aufbau des Vergleichsmaßstabs	16
Abbildung 3 1: Einbringen von einer Dichtmasse in ein Aluminium-U-Profil.....	20
Abbildung 3 2: Beidseitig auf eine Glasplatte aufgetragener Kunstharzfertigputz	21

Abbildung 3 3: Für die Kammermessung vorbereitete OSB	22
Abbildung 3 4: Für die Kammermessung vorbereitete Korkparkettplatten.....	23
Abbildung 3 5: Auftrag einer Wandfarbe mit Hilfe eines 200 µm Rakels auf eine Glasplatte	23
Abbildung 3 6: Pinselauftrag eines Lackes auf ein Holzträgermaterial	24
Abbildung 3 7: Auftrag eines Klebstoffes auf eine Glasplatte	24
Abbildung 3 8: Tenax-Röhrchen wie sie für die Analytik verwendet wurden	25
Abbildung 3 9: DNPH-Probenahme-Kartusche für Aldehyde und Ketone	27
Abbildung 3 10: Probenahme mit PU-Schäumen an einer 23-l-Kammer mit Probenkörpern	28
Abbildung 3 11: Von drei verschiedenen Laborantinnen angesetzte Standards mit einem Gehalt von ca. 100 ng ml ⁻¹ (100 ng m ⁻³ Konzentration in der Luft bei 1 l Probenahme), die ansonsten mit den gleichen Methoden untersucht wurden	34
Abbildung 3 12: Anschluss der Tedlar-Behälter an die 23-l-Kammer (A) und die Bestückung des Behälterendes mit einem kleinen Rohr (B)	35
Abbildung 3 13: Aufbau einer Testkammer.....	37
Abbildung 3 14: Versuchsaufbau bei der Bewertung der Baumaterialien in einem CLIMPAQ	38
Abbildung 3 15: Datenerfassungssoftware für die Bewertung der Geruchsprobe	41
Abbildung 3 16: Sensorsystem Kamina beim Messen über einem Bewertungstrichter	43
Abbildung 4 1: Struktur der Verbindung Decamethylcyclopentasiloxan.....	48
Abbildung 4 2: Intensitäts- und TVOC-Verlauf Acryl 3351	50
Abbildung 4 3: Intensitäts- und Konzentrationsverlauf Diethylenglykol Acryl 3356....	51
Abbildung 4 4: Verlauf der MIT-Konzentrationen für 3 Kunstharzfertigputze	53
Abbildung 4 5: Geruchsintensitäts- und TVOC-Verlauf von KH-Putz 3342 und 3345	53

Abbildung 4 6: Konzentrationsverlauf von Einzelverbindungen KH-Putz 3345.....	54
Abbildung 4 7: Konzentrationen einiger VOC aus der OSB 3543.....	56
Abbildung 4 8: Konzentrationen einiger VOC aus der OSB 3488 (über ca. 80 Tage beprob).....	57
Abbildung 4 9: Intensitäts- und TVOC-Verlauf OSB 3382 und Kiefernplatte 3384	60
Abbildung 4 10: Intensitäts- und TVOC-Verlauf OSB 3543, 3559	60
Abbildung 4 11: Emissionskurven dreier Verbindungen des Lackes 3385 auf Glas oder auf Estrich aufgetragen (logarithmische Skalierung).....	63
Abbildung 4 12: Intensitäts- und TVOC-Verlauf eines Fußbodenlackes auf Glasplatte 3385 und eines Parkettlackes auf Buchenholzplatte 3589	66
Abbildung 4 13: Intensitäts- und Konzentrationsverlauf von Fußbodenlack 3385: Pentandiol und Ethanol	67
Abbildung 4 14: Intensitäts- und Hedonikverlauf, Flieskleber 3445	70
Abbildung 4 15: Intensitäts- und TVOC-Verlauf Kleber 3445 (links) und Flies mit Kleber 3444 (rechts).....	71
Abbildung 4 16: Verlauf der hedonischen Bewertung Kleber 3445 (links) und Flies mit Kleber 3444 (rechts)	72
Abbildung 4 17: Intensitäts- und Hedonikverlauf Tiefengrund auf Gipskartonplatte 3544 und Gipskartonplatte 3546	72
Abbildung 4 18: Geruchsintensitätskennlinien von Bauprodukten an vier verschiedenen Messtagen	75
Abbildung 4 19: Geruchsintensitätskennlinien von weiteren Bauprodukten an vier verschiedenen Messtagen.....	76
Abbildung 4 20: Bewertung der Geruchsintensität bei den CLIMPAQ-Messungen der unverdünnten Probenluft über 28 Tage.....	77
Abbildung 4 21: Hauptkomponentenanalyse der durchgeführten Messungen für 7 Bauprodukte.....	79
Abbildung 4 22: Hauptkomponentenanalyse der Messungen von 4 Bauprodukten und der unverunreinigten geruchsneutralen Luft.....	80
Abbildung 4 23: Lineare Diskriminanzanalyse der Messungen von 4 Bau- materialien und von geruchsneutraler Luft	81

Abbildung 4 24: Darstellung der LDA mit 3 Komponenten	82
Abbildung 4 25: Hauptkomponentenregression der Messungen der Acryldicht- masse 3460.....	83
Abbildung 4 26: Hauptkomponentenregression der Messungen der Silikondichtmasse 04-3478	84
Abbildung 4 27: Hauptkomponentenregression der Messungen der 7 Bauprodukte.	85
Abbildung 4 28: Vergleich ausgewählter Verbindungen einer Acrylmasse 3460 untersucht in der 20l-Kammer (Ex) und in dem CLIMPAQ (CL) am dritten und 28. Tag (Angabe in relativen Konzentrationen, der Mittelwert ist jeweils 100 %) 86	86
Abbildung 4 29: Konzentrationsverläufe ausgewählter Verbindungen einer Holzlasur 3388 untersucht in der 20l-Kammer (Ex) und in dem climpaq (CL).....	87
Abbildung 4 30: Vergleich der Konzentration ausgewählter Verbindungen einer OSB 3628 untersucht in zwei verschiedenen 20l-Kammern (Probe1 (P1) und Probe 2(P2)).....	88
Abbildung 4 31: Normierte TVOC-Werte einer neun Mal untersuchten Acrylmasse 3653 in 20l-Kammern (Ex) und in einer 1-m ³ -Kammer (He).....	89
Abbildung 4 32: Vergleich des Konzentrationsverlaufes ausgewählter Verbin- dungen der Acryldichtmasse 3351 untersucht in der 20l-Kammer (Ex) und im Transportbehälter (Sa)	90
Abbildung 4 33: Vergleich des Konzentrationsverlaufes ausgewählter Verbin- dungen der OSB 3488 untersucht in der 20l-Kammer (Ex) und im Transportbehälter (Sa)	90
Abbildung 4 34: Vergleich des Konzentrationsverlaufes ausgewählter Verbin- dungen einer Holzlasur 3388 untersucht in der 20l-Kammer (Ex) und im Transportbehälter (Sa)	91
Abbildung 4 35: Intensität und Hedonik: Bewertung trainierter (grün, rechts) und untrainierter Probanden (orange, links)	92
Abbildung 4 36: Intensität und Hedonik: Bewertung trainierter Probanden	92
Abbildung 4 37: Zusammenfassung der Hedonik- und Intensitätsbewertung.....	93
Abbildung 4 38: Vergleich der Intensitätsbewertungen Acryl 3460 bei Climpaq und Kammer.....	95

Abbildung 4 39: Vergleich der Intensitätsbewertungen Silikon 3478 bei Climpaq und Kammer.....	95
Abbildung 4 40: Vergleich der Intensitätsbewertungen Farbe 3388 bei Climpaq und Kammer.....	96
Abbildung 4 41: Vergleich der Intensitätsbewertungen Kleber 3400 bei Climpaq und Kammer.....	96
Abbildung 4 42: Bewertung von unbelasteter Probenluft aus dem Vergleichsmaßstab	97
Abbildung 4 43: Bewertung niedriger Intensitäten aus Probenbeuteln	98
Abbildung 4 44: Ein Proband riecht am Eluat des Chromatographen (gut zu erkennen sind der Riechtrichter und das Potentiometer für die Antworten)	100
Abbildung 4 45: Zwei Chromatogramme der gleichen Probe (Acryl 3653) einmal MS- (schwarz) und einmal ODP-Auswertung (rot)	101
Abbildung 4 46: Acetonkonzentrationen gemessen mit drei verschiedenen Methoden für das Kalibriergas (1) und zwei Vergleichsstandards (2, 3).....	107
Abbildung 4 47: Direkte Thermodesorption - links: ausgeschnittene Probe (Silikon) mit Aluminiumfolie; rechts: in ein TDS-Rohr eingebrachte Probe.....	108
Abbildung 4 48: Chromatogramme der Direkt-TDS des Silikons 3347 (links) und des Silikons 3477 (rechts) beide Acetatvernetzend.....	109
Abbildung 4 49: Chromatogramme der Direkt-TDS des Parkettlackes 3589 (links) und die gleiche Probe im Kammerversuch (rechts) nach 24 Stunden	109
Abbildung 4 50: Chromatogramme der Direkt-TDS von Acryl 3647 (links) und die gleiche Probe im Kammerversuch (rechts) nach 24 Stunden.....	109
Abbildung 4 51: Funktionsprinzip der Probendarbietung bei AirProbe II	112
Abbildung 4 52: Summe der nachgewiesenen VOC in den Kammermessungen der Teilnehmer über den Messzeitraum (in Klammern angegeben die $\mu\text{g m}^{-3}$ die 100 % entsprechen (rote Linie))	114
Abbildung 4 53: Vergleich der Messungen am dritten Tag für die gut reproduzierbare Komponente n-Butylether (die $\mu\text{g m}^{-3}$ in Klammern entsprechen 100 % rel. Konzentration (rote Linie)).....	116
Abbildung 4 54: Vergleich der Messungen am dritten Tag für die stärker schwankende Komponente Propylenglykol.....	117

Abbildung 4 55: Intensitätsverlauf aller Labore.....	118
Abbildung 4 56: Bereinigter Intensitätsverlauf, Mittelwert aller Laborergebnisse.....	118
Abbildung 4 57: Mittlere Standardabweichung und maximale Abweichung der Labore vom Mittelwert aller Laborergebnisse, Abweichung des HRI	119
Abbildung 4 58: Mittlere Standardabweichung und maximale Abweichung der Einzelantworten der einzelnen Labore, Standardabweichung des HRI.....	120
Abbildung 4 59: Intensitätsbewertungen der Proben aus 20-l- und 1m ³ -Kammern .	121
Abbildung 5 1: Bauprodukte und deren Emissionsuntersuchungen in 23-l-Kammern	123
Abbildung 5 2: Nachweisbarkeit von 38 verschiedenen flüchtigen kanzerogenen Stoffen.....	131
Abbildung 5 3: Vergleich ausgewählter VOC-Konzentrationen (normiert auf Mittelwerte) ermittelt am dritten Messtag in der Emissionskammer von sechs Instituten, zwei wurden nicht berücksichtigt (Ausreißer)	133
Abbildung 5 4: Ringversuch, Zusammenfassung der Intensitätsbewertungen	134
Abbildung 5 5: Standardabweichungen der Laborergebnisse	135

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 2 1: Typische Formulierungen für einkomponentige Silikondichtstoffe	5
Tabelle 2 2: Richtrezeptur für einen organisch gebundenen Putz, verarbeitbar mit der Rolle	6
Tabelle 2 3: Definitionen der VOC im AgBB-Schema in Anlehnung an die DIN ISO 16000-6.....	9
Tabelle 2 4: Übersicht über etablierte Verfahren	11

Tabelle 3 1: Übersicht über die untersuchten Proben.....	17
Tabelle 3 2: Untersuchungsergebnisse von neun Kammermessungen des gleichen Produktes.....	33
Tabelle 4 1: Übersicht über die Auswertung der Acryldichtmassen gemäß den AgBB-Anforderungen.	46
Tabelle 4 2: Übersicht über die Auswertung der Silikondichtmassen gemäß den AgBB-Anforderungen	47
Tabelle 4 3: Anforderungen an Fugendichtstoffe nach RAL-UZ-123.....	49
Tabelle 4 4: Übersicht über die Auswertung der pastösen Kunstharzfertigputze gemäß den AgBB-Anforderungen	52
Tabelle 4 5: Übersicht über die Auswertung der OSB gemäß den AgBB-Anforderungen	55
Tabelle 4 6: Übersicht über die Auswertung weiterer Holz und Holzwerkstoff-Platten gemäß den AgBB-Anforderungen	58
Tabelle 4 7: Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffen in $\mu\text{g m}^{-3}$ (bestimmt mit DNPH)	59
Tabelle 4 8: Verteilung des Inlandsverbrauchs der Anstrichmittel und Lacke (Mengenangaben in 1000 t)	61
Tabelle 4 9: Binde- und Lösungsmittel in den untersuchten Produkten.....	62
Tabelle 4 10: Übersicht über die Auswertung der Farben und Lacke gemäß den AgBB-Anforderungen.	62
Tabelle 4 11: Terpenemissionen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Lasur 3392 aufgetragen auf das Kiefernholz 3384	64
Tabelle 4 12: Formaldehydemissionen aus Farben und Lacken in $\mu\text{g m}^{-3}$ (bestimmt mit DNPH)	65
Tabelle 4 13: Methylisothiazolinon (MIT)-Emissionen aus Farben	65
Tabelle 4 14: Übersicht über die Auswertung der Klebstoffe gemäß den AgBB-Anforderungen.	68
Tabelle 4 15: Anforderungen an die Emissionen von Bodenbelagsklebstoffen nach RAL-UZ-113.....	68
Tabelle 4 16: Formaldehydemissionen aus Klebstoffen, Systemaufbauten und weiteren Bauprodukten in $\mu\text{g m}^{-3}$ (bestimmt mit DNPH).....	69

Tabelle 4 17: Übersicht über die Auswertung der weiteren Bauprodukte gemäß den AgBB-Anforderungen	71
Tabelle 4 18: In CLIMPAQs untersuchte Baumaterialien	73
Tabelle 4 19: Mittlere und maximale Standardabweichung der empfundenen Intensität und Hedonik.....	94
Tabelle 4 20: ODP-Antworten in % für die Probe Acryl 3653 am ersten, 16. und 28. Tag des Kammerversuches	102
Tabelle 4 21: Wiederfindungsversuche für die Komponente Ethylacrylat bei verschiedenen absoluten Konzentrationen auf dem Tenax-Rohr (x = positive Antwort, - = nicht gerochen, leer = nicht teilgenommen)	103
Tabelle 4 22: Bestimmungsgrenzen in ng absolut für 38 krebserregende Komponenten der KMR-Stoffliste der BAuA für die Auswertung nach AgBB-Schema	104
Tabelle 4 23: Mittelwerte und relative Standardabweichungen für ausgewählte Komponenten im Laborvergleich aller Teilnehmer	114
Tabelle 4 24: Mittelwerte des dritten Tages - Zusammenfassung der Ergebnisse der Teilnehmer, der versendeten Rohre und der Einzelwerte	115
Tabelle 5 1: Übersicht über die im Screeningtest untersuchten Bauprodukte, die daraus hervorgegangene Zahl der Emissionskammeruntersuchungen und das Ergebnis der AgBB-Auswertung	124
Tabelle 5 2: Flächenspezifische Luftdurchflussraten in Abhängigkeit von jeweiligen Bauprodukt.....	125
Tabelle 5 3: Einordnung aller im Vorhaben untersuchten Produkte gemäß den Anforderungen des AgBB-Schemas	125
Tabelle 5 4: Flüchtige organische Verbindungen, die nach dem AgBB-Schema zu Beanstandungen führten	129
Tabelle 5 5: Nutzung der verfügbaren Skalenbereiche – Intensität und Hedonik aus 164 Bewertungen	132