

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Umweltchemikalien/Schadstoffwirkung -

Forschungsbericht 104 08 512/02 (alt) 295 44 512/02 (neu)
UBA-FB 99-123



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

von

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

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von DM 20,-- (10,26 Euro)
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet III 1.4
Dr. Wolfgang Plehn

Berlin, Oktober 1999

Berichts - Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA - FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Jann, Oliver; Dipl. Chem. Wilke, Olaf; Chem.-Ing. Brödner, Doris	8. Abschlußdatum 31.03.1998	9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Unter den Eichen 87 D-12205 Berlin	10. UFOPLAN - Nr. 104 08 512/02	11. Seitenzahl 169
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt (UBA) Bismarckplatz 1 D-14191 Berlin	12. Literaturangaben 51	13. Tabellen und Diagramme 28
15. Zusätzliche Angaben	14. Abbildungen 60	
16. Kurzfassung An verschiedenen beschichteten Holzwerkstoffen, Möbeln und Möbelbauteilen wurden mittels unterschiedlicher Emissionsmeßkammern in Kombination mit einem geeigneten Probenahme- und Analysenverfahren Untersuchungen zur Emission flüchtiger organischer Verbindungen durchgeführt. Hierbei kamen Emissionsmeßkammern mit Volumina von 20 l bis 20 m ³ , sowie eine Emissionsmeßzelle (FLEC) mit einem Volumen von 35 ml zum Einsatz. Die Luftprobenahme und Analytik erfolgte mittels Tenax und anschließender Thermodesorption in Verbindung mit der Analytik über GC/MS. Mit dem eingesetzten Verfahren konnten für ein breites Spektrum an Verbindungen über einen weiten Flüchtigkeitsbereich die zeitlichen Konzentrationsverläufe hinab bis zu einer Konzentration von 1 µg/m ³ bestimmt werden. Für die Darstellung der Konzentrationsverläufe der Einzelsubstanzen und der daraus durch Summenbildung ermittelten Gesamt-VOC-Konzentration kam eine nicht lineare Regressionsfunktion zur Anwendung, mit der in nahezu allen Fällen eine gute Anpassung an die ermittelten Konzentrationswerte möglich war. Für die eingesetzten Kammern unterschiedlicher Größe und Bauart, wie auch die Emissionsmeßzelle (FLEC) wurde nachgewiesen, daß bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen (homogenes Probenmaterial, Schmalflächenversiegelung) für einen eingeschränkten Flüchtigkeitsbereich vergleichbare Konzentrationswerte ermittelt werden können, wenn alle anderen Einflußparameter wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Luftwechsel und Raumbeladung, bzw. flächenspezifische Ventilationsrate, Luftströmungsgeschwindigkeit, wie auch die Reinstluftversorgung konstant gehalten werden. Da diese genannten Parameter teilweise einen wesentlichen Einfluß auf die Emission und damit auf die Alterung der zu untersuchenden Materialien haben, führen vereinfachende Methoden, wie die Vorkonditionierung der Proben zur Verkürzung der Kammermessung, bei nicht genau fixierten Randbedingungen zu abweichenden Versuchsergebnissen. Das entwickelte Prüfverfahren stellt die Grundlage für eine Überarbeitung des Umweltzeichens UZ 38 (Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen) dar.		
17. Schlagwörter Emissionen, Flüchtige organische Verbindungen (FOV), Volatile Organic Compounds (VOC), Semi Volatile Organic Compounds (SVOC), Möbel, beschichtete Holzwerkstoffe, Emissionsmeßkammer, Tenax, Thermodesorption, Emissionsmeßkammer, Emissionsmeßzelle, Abklingverhalten, Alterung	18. Preis	19. 20.

1. Report No. UBA - FB	2.	3.
4. Report Title Development of a test procedure for the determination of volatile organic compounds emitted from coated wood based products and furnitures		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Dr. Jann, Oliver; Dipl.-Chem. Wilke, Olaf; Chem.-Ing. Brödner, Doris	8. Report Date 1998-03-31	9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Adress) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) Unter den Eichen 87 D-12205 Berlin	10. UFOPLAN - Ref.No. 104 08 512/02	11. No. of Pages 169
7. Sponsoring Agency (Name, Adress) Federal Environmental Agency (UBA) Bismarckplatz 1 D-14191 Berlin	12. No. of References 51	13. No. of Tables, Diagrams 28
15. Supplementary Notes	14. No. of Figures 60	
16. Abstract Different coated wood based products and furnitures have been investigated on their emission behaviour of volatile organic compounds by means of different emission test chambers combined with an appropriate sampling and analysing procedure. The test chambers had volumes between 20 l and 20 m ³ , the volume of the emission cell (FLEC) that had been used additionally was only 35 ml. Sampling and analysis of the chamber air was done by Tenax/Thermal desorption followed by analysis with GC/MS. With the test procedure it was possible to determine the concentration lapse for a large spectrum of compounds over a wide range of volatility down to concentrations of 1 µg/m ³ . For the representation of the concentration curves of the single compounds and their sum a non linear regression function could be used successfully in nearly all cases. For the chambers with different size and design it could be shown that they give comparable results under certain boundary conditions. That means on the one hand that the influencing parameters like temperature, relative humidity, air exchange rate, loading rate (or respectively area specific air flow rate), air velocity and clean air supply are kept constant and on the other hand that the testing material is homogenous and the small edges of the testing material are sealed completely. The large influence of most of these parameters on the emission behaviour of the materials and thus on the materials aging has been shown. Due to that influence it can not be recommended to store the materials for the purpose of preconditioning under more or less undefined conditions followed by a short measurement in the emission test chambers instead of a chamber test over the whole time of 28 days. The developed test method shall be the basis for a revision of the german eco label UZ 38 (low emitting products, made of wood and wood based materials).		
17. Keywords Emissions, Volatile Organic Compounds (VOC), Semi Volatile Organic Compounds (SVOC), Furnitures, Wood based products, Coatings, Tenax, Thermal desorption, Emission test chamber, Emission test cell, Aging		
18. Price	19.	20.

Vorwort

In der Umweltpolitik wird zunehmend die strategische Bedeutung des produktbezogenen Umweltschutzes gesehen. Beim informellen EU-Umweltministertreffen in Weimar im Mai 1999 bestand Übereinstimmung darin, dass die Umweltpolitik der Gemeinschaft stärker als bisher den Umwelteffekten Beachtung schenken müsse, die mit der Herstellung, Verwendung und Entsorgung von Produkten verbunden sind. Dies erfordert die Betrachtung des gesamten Lebenszyklus von Produkten. Nur so kann es gelingen, trotz Wirtschaftswachstums und höheren Konsums den Ressourcenverbrauch zu reduzieren und die Verwendung von umwelt- und gesundheitsschädlichen Stoffen zu verringern.

Diesem Gedanken folgend, wurde vom Umweltbundesamt auf der Grundlage der Ergebnisse des vorliegenden Forschungsvorhabens ein neues Umweltzeichen für Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen entwickelt. Die Vergabebedingungen für das neue Umweltzeichen wurden von der Jury Umweltzeichen im Mai 1999 beschlossen. Demnach kann das Umweltzeichen an Produkte vergeben werden, die überwiegend aus der nachwachsenden Ressource Holz bestehen, bei der Herstellung wesentliche Elemente einer „Cleaner production“ berücksichtigen, emissionsarm in der Nutzungsphase sind und bei der Entsorgung keine Schadstoffe freisetzen. Die Anforderungen beziehen sich damit auf den gesamten Lebensweg der Produkte.

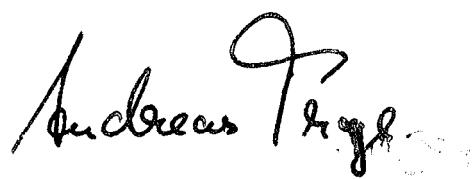
Der Schwerpunkt des produktbezogenen Umwelt- und Gesundheitsschutzes liegt bei den Produkten aus Holz und Holzwerkstoffen - genauso wie bei vielen anderen langlebigen Produkten - in der Nutzungsphase. Eine wesentliche Anforderung des neuen Umweltzeichens bezieht sich auf das Emissionsverhalten der Produkte in der Wohnumwelt. Bereits in der „Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen“ von 1992 hat die Bundesregierung Maßnahmen erwogen, die dem Verbraucher die Auswahl emissionsarmer Produkte ermöglichen sollen. Das Umweltzeichen wurde dabei ausdrücklich als geeignetes Instrument hervorgehoben. Die „Dokumentation zum Aktionsprogramm Umwelt und Gesundheit“, herausge-

geben vom Bundesgesundheitsministerium und vom Bundesumweltministerium, unterstreicht neuerlich den Handlungsbedarf.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung hat im Auftrag des Umweltbundesamtes mit der Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln einen wesentlichen Beitrag für die Entwicklung des neuen Umweltzeichens geleistet. Das Prüfverfahren orientiert sich an den neuesten internationalen Entwicklungen auf dem Gebiet der Emissionsprüfung von Produkten im pränormativen Bereich und in der Normung. Erstmals in Deutschland wird hiermit ein derartiges Verfahren zur Emissionsprüfung von Produkten als Grundlage für die Vergabe einer unabhängigen Kennzeichnung eingeführt.

Ein erster wichtiger Schritt auf dem Weg zu einer umfassenden Qualitätssicherung für Emissionsmessungen von Produkten konnte mit dem Prüfverfahren und den Anforderungen des Umweltzeichens ebenfalls realisiert werden. Die Prüfinstitute, die Emissionsmessungen durchführen wollen, müssen gegenüber der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ihre Befähigung durch die erfolgreiche Teilnahme an einem Ringversuch nachweisen und über ein Qualitätsmanagementsystem verfügen.

Dieses Konzept zur Kennzeichnung emissionsarmer Produkte ist auf andere Produktgruppen übertragbar. Die Umsetzung des integrativen Ansatzes, der Anforderungen an emissionsarme Produkte mit weiteren Anforderungen aus dem Lebensweg der Produkte verbindet, ist als zukunftsweisend anzusehen.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Andreas Troge".

(Prof. Dr. Andreas Troge)

Kurzfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

Das Auftreten und Emissionsverhalten einer dieser Verbindungen läßt sich am Beispiel der untersuchten UV-härtenden Lacksysteme näher betrachten. Die mit diesem grundsätzlich relativ emissionsarmen Lacksystem beschichteten Produkte zeichnen sich schon durch eine geringe Anfangskonzentration von knapp $300\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ am 1. Tag aus, die dann im vorliegenden Fall (Abb. K1) innerhalb von 28 Tagen auf einen Wert von $68\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ abfiel. Diese Werte wurden, wie auch bei den anderen Emissionsmessungen, aus den Meßwerten einer nicht linearen Regressionsfunktion (vollständige Potenzfunktion) berechnet, die sich sehr gut zur Anpassung an die Meßwerte und zur Darstellung der Konzentrationsverläufe eignet.

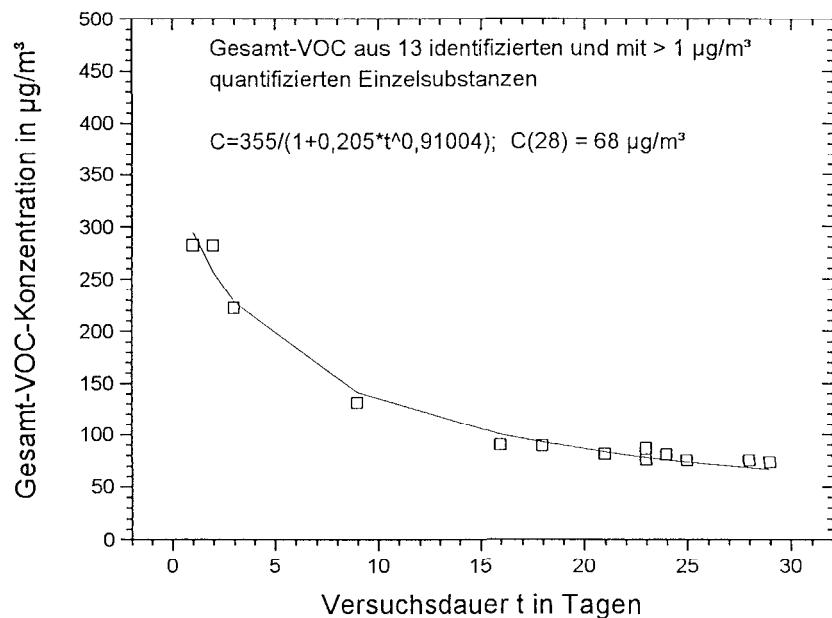


Abb. K1: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Buche-furnierten Spanplatte (1 m^3 -Kammer)

Hierbei zeigten die festgestellten Hauptkomponenten ein deutlich unterschiedliches Abklingverhalten. Benzophenon als für die untersuchten UV-härtenden Lacksysteme charakteristische Einzelverbindung wies einen vergleichsweise stabilen Konzentrationsverlauf auf, während n-Butylacetat als häufig in unterschiedlichen Lacksystemen eingesetztes Lösemittel einen starken zeitlichen Abfall zeigte (Abb. K2).

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

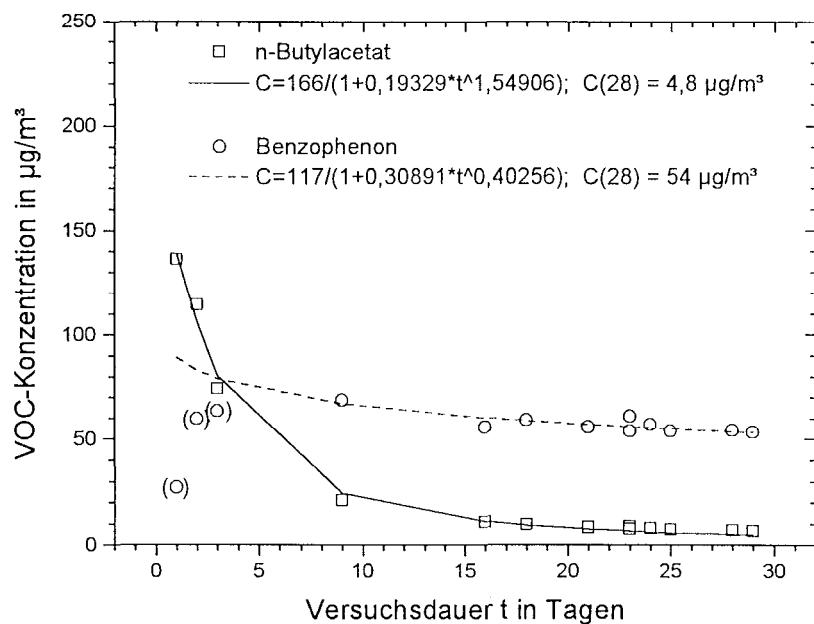


Abb. K2: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten einer mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Buche-furnierten Spanplatte (1 m^3 -Kammer)

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

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

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

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/m ²]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	355	0,20500	0,91004	294,6	228,0	161,0	108,8	83,1	67,6	62	30	23	
Benzophenon	117	0,30891	0,40256	89,4	79,0	69,8	61,8	57,0	53,6	87	68	60	
n-Butylacetat	166	0,19329	1,54906	139,1	80,6	33,6	13,3	7,3	4,8	36	6	3	
4-Methoxyphenol	31,5	0,02200	1,71481	30,8	27,5	19,5	10,4	6,2	4,1	40	15	13	
m-Xylen	20,1	0,12161	1,43288	17,9	12,7	6,8	3,2	1,9	1,3	41	10	7	
Cyclohexanon	21,3	0,13187	1,58621	18,8	12,1	5,5	2,2	1,2	0,8	36	6	4	
o-Xylen	8,59	0,18711	1,25739	7,2	4,9	2,7	1,4	0,9	0,6	46	13	9	
Benzaldehyd	35	0,83614	1,26792	19,1	8,0	3,2	1,4	0,9	0,6	43	8	3	
Methoxypropylacetat	20,5	0,16214	1,71210	17,6	9,9	3,7	1,3	0,7	0,4	32	4	2	
p-Xylen	28,4	2,90878	0,97998	7,3	3,0	1,4	0,7	0,5	0,4	51	12	5	
Ethylbenzen	5,53	0,06460	1,68239	5,2	3,9	2,0	0,9	0,5	0,3	35	8	6	
Toluol	156.000	28037	0,88467	5,6	2,1	1,0	0,5	0,4	0,3	54	14	5	

Im Vergleich dazu ergibt sich für einen anderen typischen Vertreter gängiger Beschichtungen (PU-Lacksystem) ein gänzlich anderes Emissions- und Abklingverhalten, das durch die schnell abklingenden relativ leicht flüchtigen Lösemittel, die alle dem VOC-Spektrum angehören, geprägt ist (Abb. K3 und Tab. K2).

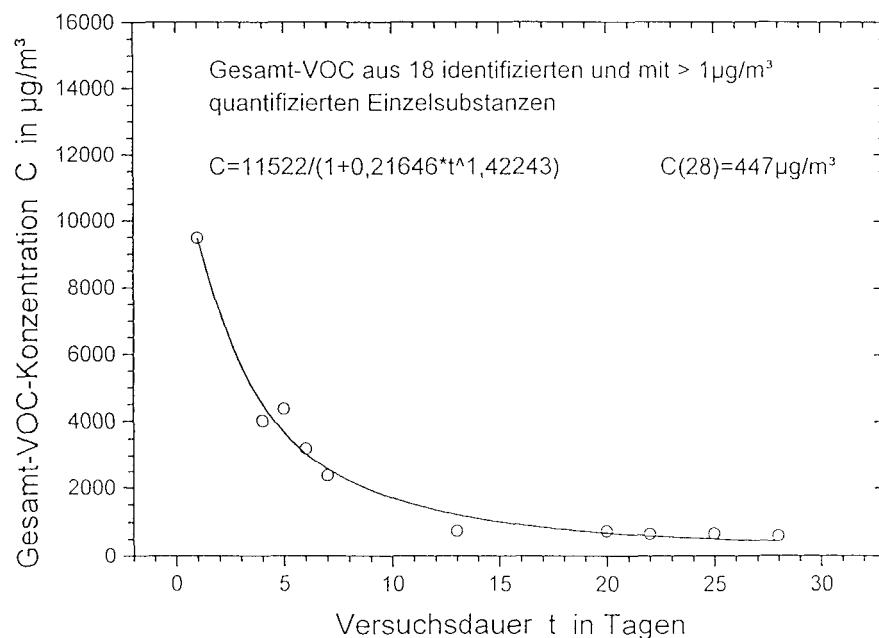


Abb. K3: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer mit einem PU-Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m³-Kammer)

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

Verbindung	C=P1/(1+P2*t+P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _s (t) in [µg/m ²]						C28/C14	C28/C3	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC	11522	0,21646	1,42243	9471,7	5667,8	2590,8	1125,2	660,3	447,2	40	8	5
n-Butylacetat	6674	0,25573	1,43663	5314,9	2980,2	1286,8	541,2	313,5	210,7	39	7	4
Methylisobutylketon (MIBK)	3215	0,39486	1,18351	2304,9	1312,7	649,5	322,4	207,4	150,4	47	11	7
Ethylacetat	366	0,28762	0,94327	284,2	202,1	130,6	81,9	60,2	47,7	58	24	17
m-Xylen	960	0,46214	1,24676	656,6	340,6	154,1	71,6	44,5	31,5	44	9	5
Methoxypropylacetat	4295	6,40226	0,92530	580,2	229,8	108,0	57,6	39,7	30,5	53	13	5
o-Xylen	294	0,16482	1,27966	252,4	175,8	98,4	50,5	32,3	23,1	46	13	9
Toluol	589	0,99792	1,20980	294,8	123,5	51,2	23,3	14,5	10,3	44	8	3
1,2,4-Trimethylbenzen	206	0,81724	0,96489	113,4	61,3	32,5	18,0	12,5	9,6	54	16	9
Ethylbenzen	127	0,16677	1,29292	108,8	75,1	41,4	21,0	13,3	9,5	45	13	9
p-Xylen	891	4,36145	0,96667	166,2	65,4	30,1	15,7	10,6	8,1	52	12	5
4-Heptanon, 2,6-dimethyl	192	1,09681	1,03443	91,6	43,5	20,8	10,8	7,2	5,4	50	12	6
Ethylmethylbenzen	143	0,86889	1,01695	76,5	39,1	19,6	10,4	7,1	5,3	51	14	7
1,3,5-Trimethylbenzen	45,6	0,84006	0,91857	24,8	13,8	7,6	4,3	3,1	2,4	55	17	10
1,2,3-Trimethylbenzen	42,9	0,97621	0,91306	21,7	11,7	6,3	3,6	2,6	2,0	55	17	9
Methylethylbenzen	55,3	0,57976	1,16241	35,0	18,0	8,4	4,1	2,6	1,9	47	11	5
Methylpropylbenzen	34,3	0,92559	0,99155	17,8	9,1	4,7	2,5	1,7	1,3	52	14	7
2-Heptanon, 2,6-dimethyl	68,3	2,41358	0,94385	20,0	8,7	4,2	2,3	1,6	1,2	53	14	6
Propylbenzen	34,3	0,77788	1,09109	19,3	9,6	4,6	2,3	1,5	1,1	49	12	6

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

Zum Vergleich ist der Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer Kiefer-Massivholzprobe dargestellt, einmal lackiert mit einem Naturlacksystem und einmal unlackiert (Abb. K4).

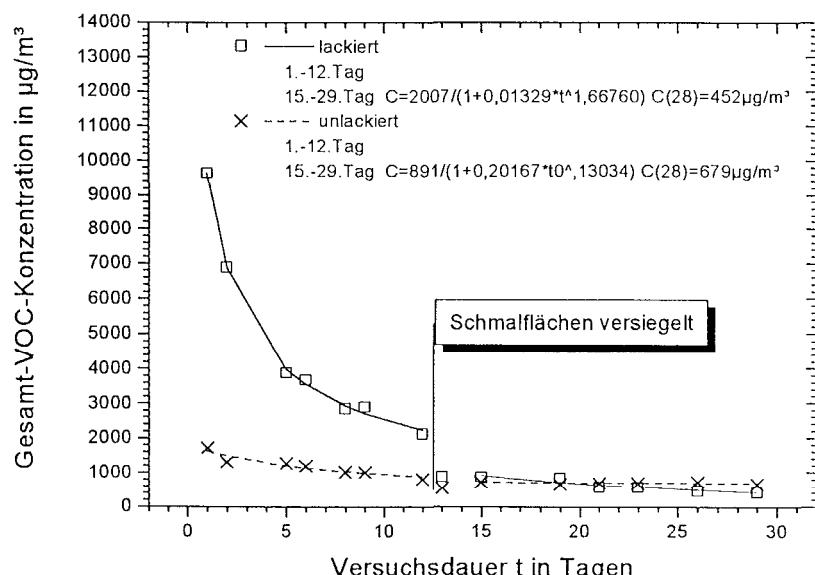


Abb. K4: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer lackierten und unlackierten Kiefer-Massivholzprobe (0,02 m³-Kammer) unter Einbeziehung von Essigsäure

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

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

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/m³]						C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC mit Essigsäure	891	0,20167	0,13034	-	-	-	693,7	685,4	679,4	98	-	-
Gesamt-VOC ohne Essigsäure	836	0,17541	0,17388	-	-	-	654,4	644,2	636,7	97	-	-
Alpha-Pinen	334	0,01300	0,56162	-	-	-	315,9	311,6	308,0	97	-	-
Delta-3-Caren	276	0,21376	-0,30796	-	-	-	252,1	254,7	256,4	102	-	-
Essigsäure	46,2	9,06882	-1,45418	-	-	-	38,6	41,7	43,1	112	-	-
Hexanal	68,4	0,43717	0,38933	-	-	-	30,8	28,1	26,3	85	-	-
Pentanol	15,7	0,24413	0,35079	-	-	-	9,7	9,2	8,8	91	-	-
Limonen	21,5	0,50243	0,36485	-	-	-	9,3	8,5	8,0	86	-	-
Pentanal	19,6	0,37609	0,44505	-	-	-	8,8	8,0	7,4	83	-	-
Delta-2-Caren	359	0,46142	1,47756	-	-	-	15,1	8,5	5,6	37	-	-
m-Cymol	5,81	2,14653	-0,93113	-	-	-	4,9	5,2	5,3	108	-	-
Beta-Myrcen	16,5	0,75833	0,39776	-	-	-	5,2	4,7	4,3	82	-	-
Terpinen	9,79	0,49941	0,36624	-	-	-	4,2	3,9	3,6	86	-	-
Beta-Pinen	3,47	79,17411	-2,39416	-	-	-	3,0	3,3	3,4	111	-	-

Ein Überblick über die Gesamt-VOC-Konzentration aller untersuchten Material-Verbundsysteme zu unterschiedlichen Zeitpunkten und die Abklingdynamik (C28/C14 bzw. C28/C1) ist Tab. K4 zu entnehmen

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

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

Nähere Informationen über Auftreten, Konzentration und Abklingverhalten der Einzelverbindungen sind dem detaillierten Abschlußbericht zu entnehmen.

Am Beispiel der in Tab. K4 aufgeführten Materialien wurde untersucht, welche Anforderungen an die Prüfmethode zu stellen sind. Hierbei ergab sich die grundsätzliche Eignung unterschiedlicher Kammern (1 m^3 -Kammer und $0,02\text{ m}^3$ -Kammer) über das untersuchte Flüchtigkeitsspektrum der Einzelverbindungen in Verbindung mit der Tenax-Probenahme bei anschließender Thermodesorption, gaschromatographischer Auftrennung und massenspektrometrischer Detektion. Für die ebenfalls einbezogene 20 m^3 -Kammer ergab sich nur eine eingeschränkte Eignung. Der maximale Siedepunkt der mit dieser Kammer zu erfassenden Verbindungen lässt sich auf rund 200°C abschätzen. Grund sind die durch interne Kammereinbauten (Wärmetauscher, Lochbleche in Boden und Decke, Matten zur Luftverteilung) großen spezifischen Oberflächen, die beim Auftreten schwerer flüchtiger Verbindungen durch Adsorption zu sogenannten Wandeffekten führen, mit der Folge anfangs stark verminderter Konzentrationen und ausgeprägten Memoryeffekten nach Entnahme des zu untersuchenden Probenmaterials.

Für die Vergleichbarkeit von Meßkammern ist darüberhinaus ein vergleichbarer Schmalflächenanteil der Emissionsproben notwendig, da, wie am Beispiel Massivholz gezeigt, das Trägermaterial erhebliche Eigenemissionen aufweisen kann. Dies führt, ohne die Herbeiführung gleicher Schmalflächenanteile, zu deutlich abweichenden Meßergebnissen.

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

So hat beispielsweise eine Probe, die für 27 Tage bei 18°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % (spezifische Luftdurchflußrate $3,2\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) gelagert wird, während dieser Zeit relativ geringe Emissionen. Wird diese aber am 28. Tag unter Stan-

dardbedingungen vermessen, weist sie aufgrund relativ geringer vorheriger Alterung hohe Emissionswerte auf.

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

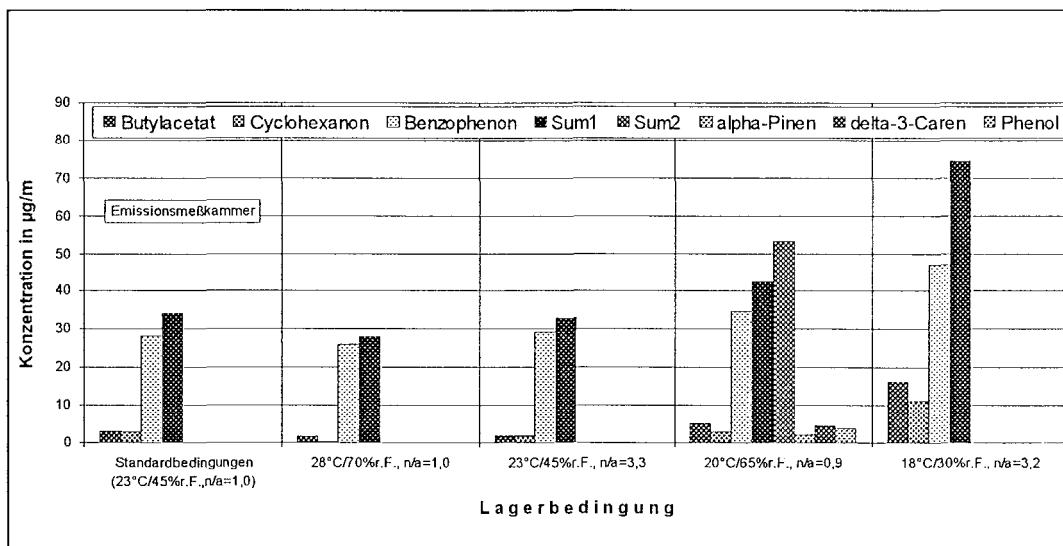


Abb. K5: Emission von mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Massivholzproben nach unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen im Vergleich zu Standardbedingungen in der Emissionsmeßkammer

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

ner Festlegung von zulässigen Emissionswerten bei einem überarbeiteten Umweltzeichen Rechnung getragen worden.

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

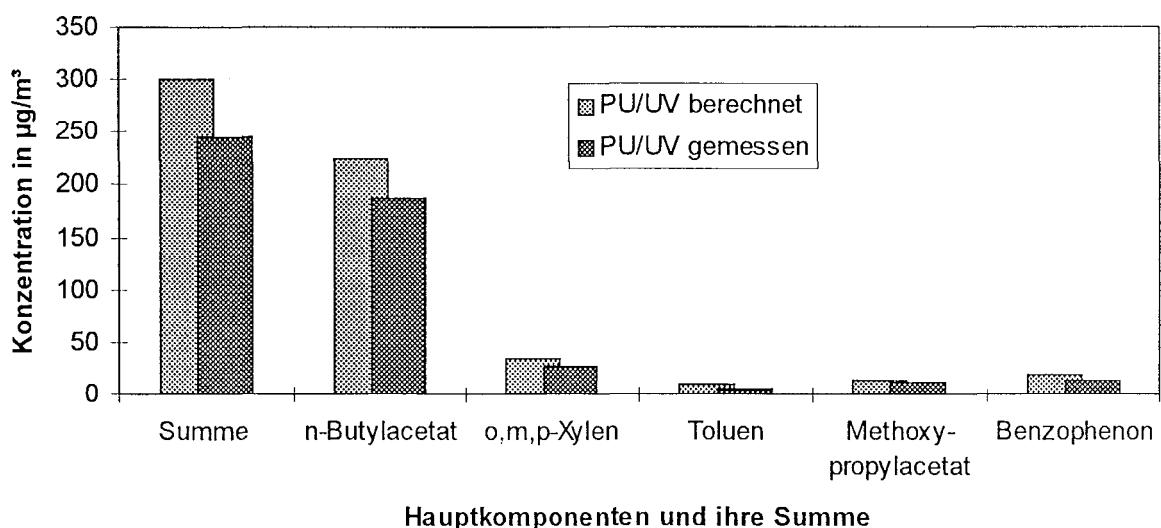


Abb. K6: Gemessene Konzentrationswerte für PU- und UV-Lack vom 28. Tag bei gemeinsamem Vermessen der Bauteile und aus Einzelbauteilmessungen berechnete Konzentration

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

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

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

1. Einleitung	1
1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung.....	2
1.2 Innenraumluftqualität.....	4
1.3 Material-Emissionen aus Möbeln und beschichteten Holzwerkstoffen ..	8
1.4 Materialauswahl	10
2. Eingesetzte Methoden/Methodenentwicklung	12
2.1 Charakterisierung der Materialemissionen.....	12
2.2 Emissionsmeßkammern	13
2.2.1 Große Prüfkammer (20 m ³).....	17
2.2.2 1 m ³ -Kammer	19
2.2.3 0,02 m ³ -Kammer	21
2.2.4 FLEC- Field and Laboratory Emission Cell	22
2.2.5 Abschätzung von Wand-(Senken-)Einflüssen.....	24
2.3 Probenahme- und Analysenverfahren	25
2.3.1 Vergleich Aktivkohle- und Tenax-Probenahme	26
2.3.2 Ausgewähltes Verfahren.....	30
2.4 Blindwertverhalten.....	32
2.5 Qualitätssicherung	34
2.5.1 Emissionsmeßkammern	34
2.5.2 Probenahme- und Analytik	35
2.5.3 Ringversuch (VOCEM)	38
3. Ergebnisse	42
3.1 Emissionsdaten der untersuchten Materialien	43
3.1.1 Regal aus dekorfolienbeschichteter Spanplatte	45
3.1.2 UV-härtendes Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte.....	47
3.1.3 UV-härtendes Lacksystem auf Erle-Massivholz	50
3.1.4 UV-härtendes Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte (2)	51
3.1.5 PU-Lacksystem auf Erle-Massivholz	53
3.1.6 Kommode aus PU/UV-beschichteten Bauteilen	55
3.1.7 Dekorfolienbeschichteter Schrank und Einzelwerkstoffe.....	57
3.1.8 Rohspanplatte	61
3.1.9 Massivholz mit und ohne Naturlacksystem.....	64
3.1.10 Elektronenstrahl-härtendes Lacksystem auf MDF	66
3.1.11 Hartwachs auf Erle-Massivholz	67
3.1.12 NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte.....	69

3.2 Untersuchungen für die Entwicklung des Prüfverfahrens	73
3.2.1 Kammervergleich	74
3.2.2 Parametereinfluß (Klima, flächenspezifische Luftdurchflußrate) ..	79
3.2.3 Vergleich Probenkonditionierung vs. Emissionsmeßkammer	84
3.2.4 Lagerkammer	85
3.2.5 Lagerung verpackter Proben	87
3.2.6 Vergleich untersch. analytischer Auswertemethoden	91
3.2.7 Vergleich Praxistest vs. Berechnungsformel bei Mischproben	92
4. Auswertung der Versuchsergebnisse.....	96
4.1 Materialemissionen	96
4.2 Prüfverfahren.....	102
5. Zusammenfassung	107
6. Literaturverzeichnis.....	111
7. Anhänge	
7.1 Tabelle mit Regressionsdaten aller untersuchten Materialien	115
7.2 Verzeichnis der Abbildungen	119
7.3 Verzeichnis der Tabellen.....	123
7.4 Verzeichnis der Abkürzungen	125
7.5 Projektbegleitender Arbeitskreis und Workshops, Mitarbeiter	127
7.6 Entwurf der Vergabegrundlage UZ 38 (neu), Prüfverfahren	129

1. Einleitung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Forschungsvorhaben wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes mit Mitteln des Umweltforschungsplans als Teilprojekt im Rahmen des Themas „Emissionen von organischen Verbindungen und Fasern aus Baustoffen und Ausstattungsmaterialien in Innenräumen von Neubauten und renovierten Altbauten“ gefördert.

Vorwiegend analytische Fragestellungen und erste Zwischenergebnisse des Vorhabens wurden zunächst in zwei Sitzungen eines projektbegleitenden Arbeitskreises, der sich vorwiegend aus Vertretern von verschiedenen Forschungs- und Prüfeinrichtungen zusammensetzte, vorgestellt und diskutiert (siehe Anhang 7.5).

Eine weitergehende Darstellung und Diskussion der Ergebnisse erfolgte bei drei Workshops an denen neben den Mitgliedern des projektbegleitenden Arbeitskreises auch Vertreter der Möbelbranche und eines Prüfinstitutes einer Handelsfirma beteiligt waren (siehe Anhang 7.5). Teilergebnisse wurden auch bei einem Fachgespräch des Umweltbundesamtes zu den Perspektiven eines europäischen Umweltzeichens für Möbel vorgetragen.

Darüberhinaus wurden die Ziele und Zwischenergebnisse des Vorhabens auf mehreren Fachveranstaltungen vorgestellt und diskutiert [41-45].

Den Mitarbeitern des projektbegleitenden Arbeitskreises und der Workshops soll an dieser Stelle für die konstruktive Begleitung des Projektes gedankt werden. Dieser Dank gilt auch den Firmen, die im Rahmen des Projektes Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt haben.

1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Da sich der Mensch zum überwiegenden Teil seines Lebens in Innenräumen aufhält, kommt der Qualität der Luft, die er dort atmet, besondere Bedeutung zu.

Die "Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen" [5] beschreibt eine Vielzahl ungelöster Problemfelder und mögliche Abhilfemaßnahmen. Der Beseitigung bzw. Minimierung von Emissionsquellen, die zu einer Verunreinigung der Innenraumluft beitragen, wird dabei aus Vorsorgegründen oberste Priorität eingeräumt. Auf europäischer Ebene sind eine Reihe von Berichten zur „Innenraumluftqualität und ihrem Einfluß auf Menschen“ (ECA-Reports: **European Collaborative Action, Indoor Air Quality & It's Impact on Man**) veröffentlicht worden [6-12], die insbesondere Analysen- und Bewertungsverfahren für Innenraumluftschadstoffe beschreiben.

Auch nationale und internationale Veranstaltungen, wie z.B. VDI/DIN-Tagungen unter Federführung der „Kommission Reinhaltung der Luft“, „WaBoLu-Innenraumtage“ „Indoor Air“, „Healthy Buildings/Indoor Air Quality“ beschäftigen sich mit den vielfältigen Innenraumluftproblemen. Phänomene wie beispielsweise das "Sick building syndrome (SBS)", "Multiple chemical sensitivity (MCS-) Syndrome" und ähnliches werden diskutiert und nach Ursachen geforscht.

Emissionen aus Materialien spielen hierbei eine wesentliche Rolle, da immer mehr Substanzen in Innenräumen und damit in unmittelbarer Nähe des Menschen zum Einsatz gelangen (siehe Abschnitt 1.3).

Moderne Gebäude, die unter dem Aspekt der Energieeinsparung immer besser gedämmt sind und häufig eine verringerte Frischluftzufuhr aufweisen, tragen ihren Teil zu erhöhten Schadstoffkonzentrationen in Innenräumen bei.

Zum Emissionsverhalten von Möbellacken und Möbelbeschichtungen sind bereits verschiedene Untersuchungen durchgeführt worden [1, 2], bei denen jedoch nur teilweise direkt aus der industriellen Fertigung stammende Standardbauteile oder Komplettprodukte im Hinblick auf ihr Emissions- (und Abkling-) verhalten untersucht wurden, nähere Informationen hierzu sind Abschnitt 1.3 zu entnehmen.

Ein wichtiges Instrument zur Förderung der Verbreitung von besonders umweltfreundlichen Produkten ist das Umweltzeichen, bei dem jedoch bisher der Aspekt der Emissionsbegrenzung von Produkten die in Innenräumen verwendet werden, nur

teilweise Berücksichtigung findet. Eine Begrenzung von Emissionen erfolgt beispielsweise beim Umweltzeichen "Emissionsarme Holzwerkstoffplatten" (RAL-UZ 76) für Formaldehyd, Phenole, monomeres MDI [3] und beim Umweltzeichen "Formaldehydarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen" (RAL-UZ 38) [4] für Formaldehyd. Neben Formaldehyd muß bei Produkten aus beschichtetem Holz und Holzwerkstoffen auch mit der Emission anderer gesundheitsrelevanter flüchtiger organischer Verbindungen gerechnet werden. Aus diesem Grund ergibt sich die Notwendigkeit, die vorhandene Vergabegrundlage um Begrenzungen dieser Verbindungen zu erweitern. Das hierzu notwendige Prüfverfahren war im Rahmen des durchgeführten Vorhabens in Abstimmung mit der zu überarbeitenden Vergabegrundlage zu entwickeln. Hierbei sollte neben der Anwendung eines leistungsfähigen Probenahme- und Analysenverfahrens für die Bestimmung der emittierten Substanzen auch ein geeignetes Prüfkammerprozedere entwickelt werden. Dies umfaßt auch Aussagen über die Art und Weise, wie repräsentative Probekörper auszuwählen, der Produktion zu entnehmen und anschließend zu behandeln sind. Des Weiteren sind Kenntnisse über die Art der emittierten Substanzen und deren Abklingdynamik notwendig, um auf dieser Basis für das Umweltzeichen zulässige Emissionswerte ableiten zu können. Voraussetzung hierzu sind auch Aussagen, in welchem Umfang unterschiedliche Ausgestaltungen von Emissionsmeßkammern Auswirkung auf die Meßergebnisse haben können.

Bei der Auswahl der Untersuchungsmaterialien sollten vorrangig industriell hergestellte Produkte mit häufig eingesetzten Beschichtungssystemen einbezogen werden. Eine umfassende Untersuchung von auf dem Markt befindlichen Produkten war nicht Gegenstand des Projektes. Mit dem entwickelten Prüfverfahren ist aber das Instrumentarium für entsprechende Untersuchungen im Rahmen der erweiterten Vergabegrundlage bereitgestellt worden (siehe Anhang 7.6).

1.2 Innenraumluftqualität

Das Thema der Luftqualität in Innenräumen wird seit vielen Jahren mit zunehmender Aufmerksamkeit verfolgt. Die Bundesregierung hat die Bedeutung der damit zusammenhängenden Fragen erkannt und 1992 in der „Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen“ [5] aufgegriffen.

Ein präventives Vorgehen zur Verhinderung oder Begrenzung von Emissionen hat hierbei Vorrang.

Dabei geht die Bundesregierung in den Handlungsansätzen davon aus, daß eine wirksame Politik zur Reinhaltung der Luft in Innenräumen an den Schadstoffquellen ansetzen muß, um diese zu beseitigen oder wenigstens deren Emissionen nachhaltig zu reduzieren.

Dem kurativen Vorgehen einer Reduzierung von Innenraumluftbelastungen durch Abhilfemaßnahmen wie vermehrte Lüftung, Luftreinigung oder Sanierung belasteter Räume kommt hierbei nicht die Rolle einer Alternative sondern lediglich einer Ergänzung zum präventiven Handeln zu [5].

Produktbezogene Anforderungen sind meist einer praktikablen rechtlichen Regelung zugänglich. Sie betreffen in der Regel das Recht der Wirtschaft. Hier existieren bewährte Regelungs- und Überwachungssysteme. Ein Beispiel dafür bietet das Gerätesicherheitsgesetz (GSG) mit seinen Anforderungen an technische Arbeitsmittel. [5] Für die Beurteilung der Raumluftkonzentration liegen jedoch tatsächlich nur in begrenztem Umfang Beurteilungswerte vor oder sind überhaupt nicht vorhanden.

In Tab. 1 sind die Innenraumluftschadstoffe aufgeführt, für die bisher analog des Richtwertschemas nach [46] Richtwerte erarbeitet wurden. Hierbei ist zwischen dem Richtwert I (Sanierungszielwert) und dem Richtwert II (Eingriffswert) zu unterscheiden. Bei Einhaltung des Richtwertes I ist auch bei lebenslanger Exposition keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten, sofern keine anderen Stoffe einwirken. Beim Richtwert II handelt es sich um einen wirkungsbezogenen, toxikologisch begründeten Wert, bei dessen Überschreitung unverzüglicher Handlungsbedarf besteht.

Tab. 1 Richtwerte für die Innenraumluft nach [47]

Stoff	Richtwert I (Sanierungszielwert)	Richtwert II (Eingriffswert)
Dichlormethan	0,2 mg/m ³	2 mg/m ³
Toluol	0,3 mg/m ³	3 mg/m ³
Pentachlorphenol	0,1 µg/m ³	1 µg/m ³
Kohlenmonoxid	1,5 mg/m ³ *) 6 mg/m ³ **)	15 mg/m ³ *) 60 mg/m ³ **)
Stickstoffdioxid	- -	60 µg/m ³ ***) 350 µg/m ³ **)

*) 8 h – Mittelwert, **) Halbstundenwert, ***) Wochenwert

Ergänzend hierzu sind in Tab. 2 Empfehlungs- und Richtwerte aus unterschiedlichen Veröffentlichungsquellen dargestellt [47]

Tab. 2 Empfehlungs- und Richtwerte für die Innenraumluft, nach [47]

Stoff	Empfehlungs-/Richtwert	Veröffentlichung
Formaldehyd	0,1 ppm (0,12 mg/m ³)	Bundesgesundheitsamt 1977
Tetrachlorethen (Per)	0,1 mg/m ³ (7-Tage-Mittelwert)	2. Bundesimmissions- schutzverordnung
Radon	250 Bq/m ³	Strahlenschutzkommission
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	3000 ng/m ³ (Eingriffswert) 300 ng/m ³ (Sanierungszielwert)	Bundesgesundheitsamt
Kohlendioxid	0,15 Vol.-%	DIN 1946

Für die überwiegende Anzahl von Verbindungen, die in Innenräumen vorkommen bzw. aus Produkten emittiert werden können, ist jedoch eine Angabe von Beurteilungswerten, wenn überhaupt, dann nur mit erheblichen Unsicherheiten möglich, weil für den interessierenden Konzentrationsbereich ausreichende, toxikologisch belegte Daten fehlen. [5]

Um überhaupt den interessierenden Konzentrationsbereich ermitteln zu können, sind Aussagen über die in Innenräumen bzw. als Emission aus Materialien zu erwartenden Stoffkonzentrationen erforderlich. Hierzu wiederum sind geeignete Probenahme- und Meßverfahren notwendig [5], die häufig für ausgewählte Verbindungen erst noch zu erarbeiten sind.

Zur Bewertung der Innenraumluftqualität sind zwei weitere Ansätze, nach Mølhav [48] und Seifert [49], zu erwähnen, die auf dem TVOC-Konzept (TVOC – Total Volatile Organic Compounds, vgl. Abschnitt 2.1) beruhen. In Tab. 3 sind die nach [48] ermittelten TVOC-Konzentrationsbereiche und die damit zusammenhängenden Reizungen und Beschwerden und Expositionsbereiche dargestellt.

Tab. 3 Vorläufige Dosis-Wirkungsbeziehung für Beschwerden infolge der Exposition gegenüber lösemittelartigen flüchtigen organischen Verbindungen als Luftverunreinigungen in nicht industriellen Innenräumen, nach [48]

TVOC-Konzentration [mg/m ³]	Reizungen und Beschwerden	Expositionsbereich
< 0,20	Keine Reizungen oder Beschwerden	Komfortbereich
0,20 - 3,0	Reizungen und Beschwerden möglich, bei Einwirkung weiterer Expositionen	Bereich vielfältiger Expositionen
3,0 – 25	Auswirkung der Exposition und mögliche Kopfschmerzen bei Einwirkung weiterer Expositionen	Beschwerdebereich
> 25*)	Kopfschmerzen, darüber hinaus können zusätzliche neurotoxische Wirkungen auftreten	Bereich toxisch wirkender Expositionen

*) in der Studie nur ansatzweise diskutiert

Tab. 4 zeigt die nach [49] vorgeschlagenen Richtwerte für die TVOC-Konzentration und VOC-Verbindungsklassen, wobei hervorzuheben ist, daß diese Werte auf eine Langzeitbelastung der Innenraumluft ausgelegt sind. Sie sind nach [49] nicht toxikologisch begründet und können bei „frisch eingebrachten“ Emissionsquellen um den Faktor 50 (Alter bis zu einer Woche) bis Faktor 10 (Alter 6 Wochen) überschritten werden.

Tab. 4 Vorschlag von Richtwerten für die TVOC-Konzentration und VOC-Verbindungsklassen, nach [49]

VOC-Verbindungsklasse	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Alkane	100
Aromatische Kohlenwasserstoffe	50
Terpene	30
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	30
Ester	20
Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone), ohne Formaldehyd	20
Sonstige	50
Summe (TVOC)	300

Anmerkung: Die Konzentration einer Einzelverbindung sollte hierbei maximal 50 % des für seine VOC-Klasse angegebenen Wertes und max. 10 % der TVOC-Konzentration betragen

Das TVOC-Konzept wird bei der Innenraumkommission des Umweltbundesamtes diskutiert. Insbesondere für den Fall, daß ein bedenklicher Stoff die TVOC-Konzentration dominiert, ist das Konzept kritisch zu hinterfragen.

Der ECA-Report No. 18 [11] vereinigt den Aspekt der Einzelstoffbewertung mit dem TVOC-Konzept, wobei für Einzelstoffe LCI-Werte (LCI: Lowest Concentration of Interest) vorgeschlagen werden, die teilweise deutlich oberhalb der Werte liegen, die sich aus den obigen Empfehlungen [48 und 49] ableiten lassen würden.

Im vorliegenden Bericht werden als Ergebnis der Emissionsmessungen sowohl die zu unterschiedlichen Zeitpunkten ermittelten Einzelstoffkonzentrationen, wie auch deren Summe angegeben. Zusammen mit den ermittelten Regressionsdaten lassen sich auch Aussagen über das Abklingverhalten und damit die Langzeitemission ableiten.

Eine toxikologische Bewertung der ermittelten Konzentrationswerte war nicht Gegenstand des Vorhabens.

1.3 Materialemissionen aus Möbeln und beschichteten Holzwerkstoffen

Eine Vielzahl der in Innenräumen eingesetzten Materialien können ein breites Spektrum an organischen Verbindungen in die Innenraumluft abgeben. Dies gilt beispielsweise für viele großflächige Quellen, wie Fußbodenmaterialien, Tapeten, Lacke, Farben und Einrichtungsgegenstände.

Hierzu gehören auch beschichtete Holzwerkstoffe und daraus hergestellte Produkte, wie Möbel, aber auch Fußböden, Paneele etc.

Zur Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus Möbellacken und Möbelbeschichtungen sind Untersuchungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse in [1] und [2] veröffentlicht sind.

Nach [1] wurden unterschiedliche Möbellacke auf ihr Emissionsverhalten untersucht, die auf MDF (mitteldichte Faserplatte) als Trägermaterial, überwiegend in Spritzapplikation aufgebracht waren. Die Messungen erfolgten größtenteils in 20 l-Emissionsmeßkammern, wobei die Raumbeladung in den Kammern auf 5,4 m²/m³ festgelegt war. Die sich daraus durch den Luftwechsel von 1/h ergebende flächen-spezifische Luftdurchflußrate betrug 5,4 m³/m²h. Grundlage dieser relativ hohen Raumbeladung waren zuvor angestellte Betrachtungen über die in Innenräumen durch Möbel zu erwartenden Emissionsflächen und Raumbeladungen (siehe Tab. 5).

Tab. 5: Beladung eines Wohnraums mit einer Grundfläche von 24 m² bei unterschiedlicher Möblierung, nach [1]

Möblierungsart	Oberflächen [m ²]	Beladung [m ² /m ³]
Einzelteil-Möblierung	100 - 120	1,7 - 2,0
2-seitig Anbaumöbel *)	170 - 200	2,8 - 3,3
3-seitig Anbaumöbel *)	280 - 350	4,7 - 5,8
4-seitig Anbaumöbel *)	350 - 400	5,8 - 6,7

*) ohne Beachtung von Kleinmobilien

Die in dem Projekt [1] nach 20 Tagen in der Emissionsmeßkammer ermittelten Konzentrationswerte lagen für die untersuchten Lacksysteme (Bindemittelbasis: Cellulosenitrat (NC), Polyurethan (PUR), UV-härtender ungesättigter Polyester (UV-UP), UV-härtendes Acrylat (UV-AC); sowie Wasserlacke (WA) und Naturlacke) zwischen 1,2 mg/m³ und 19 mg/m³, wobei für jedes Lacksystem ein Vertreter eher dem höheren

ren Konzentrationsbereich zugeordnet werden konnte und ein Vertreter eher geringe Konzentrationen aufwies. Dies wird nach [1] durch unterschiedlichen Lackschichtaufbau, Applikations- und Trocknungsbedingungen erklärt.

Zur Bewertung der Emissionen wurde ein Emissionsindex gebildet, der auf den MAK-Werten der festgestellten Verbindungen basiert.

In [2] wurde im ersten Teil des Projektes ebenfalls verschiedene Lacksysteme, sowie zusätzlich unterschiedliche Foliensysteme auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Als Trägermaterial wurden überwiegend Spanplatten gewählt. Die Messungen wurden in 1 m³-Kammern über einen Zeitraum von 20 – 35 Tagen untersucht, die gewählte Raumbeladung betrug im Unterschied zu [1] 1 m²/m³, die sich daraus ergebende flächenspezifische Luftdurchflußrate lag bei 1 m³/m²h. Die Schmalflächen der Emissionsproben wurden abgedichtet. Im Teil 2 des Projektes wurden serienproduzierte beschichtete Möbelteile unterschiedlicher Hersteller untersucht, wobei jedoch keine durchgängige Messung in der Emissionsmeßkammer erfolgte, sondern nur eine Kurzzeitmessung nach vorheriger 19-tägiger Konditionierung. Der Minimalwert über alle untersuchten Materialien betrug hierbei (20. Tag) 4 µg/m³, der Maximalwert 1288 µg/m³.

Diese Werte liegen deutlich unter den in [1] ermittelten, wobei neben den unterschiedlichen Applikationsbedingungen auch die bei den Emissionsmessungen gewählte unterschiedliche Raumbeladung eine wesentliche Rolle spielen dürfte. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, daß in [1] relativ kleine Proben ohne eine Schmalflächenversiegelung zur Untersuchung kamen, während in [2] die Schmalflächen der Proben komplett abgedichtet waren.

Charakteristisch für Material-Emissionen ist, daß diese im Allgemeinen über einen längeren Zeitraum auftreten, wobei je nach Flüchtigkeit der emittierten Substanzen die Konzentration und deren zeitliche Abhängigkeit sehr unterschiedlich sein kann. In der Regel zeigen die Emissionen eine mehr oder weniger starke zeitliche Abnahme.

Für die Bestimmung von Materialemissionen setzt sich immer mehr der Einsatz von speziellen Emissionsmeßkammern durch (siehe Abschnitt 2.2), da, im Gegensatz zu Realraummessungen, nur mit deren Hilfe eine einwandfreie Zuordnung der emittierten Substanzen zum Material unter standardisierten Bedingungen vorgenommen werden kann.

1.4 Materialauswahl

Produkte aus beschichtetem Holz und Holzwerkstoffen, wie Möbel, aber auch Paneele, Türen, Fertigparkett etc., bestehen aus einer Vielzahl von Materialien und Materialkombinationen.

Dies beginnt mit den Trägerwerkstoffen, wie Holzwerkstoffen (insbesondere Span- und Faserplatten, aber auch Furnier- und Tischlerplatten) und Massivholz (meist stabverleimtes Leimholz). In der Regel werden alle diese Trägermaterialien aus optischen Gründen und zur Erhöhung der Gebrauchstauglichkeit mit Beschichtungen versehen. Hier kann grundsätzlich für den Anwendungszustand zwischen flüssigen und festen Beschichtungen unterschieden werden [1], wobei häufig Mischformen anzutreffen sind. Beispielsweise zählt ein Furnier zu den festen Beschichtungsstoffen, die mittels Klebetechniken auf das Trägermaterial aufgebracht werden, die furnierte Holzwerkstoffplatte wird jedoch anschließend lackiert.

Massivhölzer hingegen werden meist direkt lackiert.

Im Bereich der Möbellacke kommt eine Vielzahl von unterschiedlichen Lacksystemen und Applikationstechniken zur Anwendung, häufig auch wiederum in Kombination. Insbesondere bei einem Möbel, das aus einer Vielzahl unterschiedlicher Bauteile besteht, sind entsprechend viele unterschiedliche Werkstoffkombinationen anzutreffen.

Hinsichtlich der eingesetzten Lacksysteme hat sich im Bereich der Möbellackierung in den letzten Jahren der Trend hin zu Polyurethan- (PU-) Lacken und UV-härtenden Lacken verstärkt, wobei der Einsatz von Nitrocellulose-Lacken und säurehärtenden Lacken zurückging. Nach [28] stellt sich der Anteil der in der Möbellackierung eingesetzten Lacktypen wie folgt dar.

Tab. 6: Marktanteile der bei der Möbellackierung eingesetzten Lacktypen [28]

Lacktyp	Marktanteil 1987	Marktanteil 1995
Nitrocellulose-Lack	53 %	30 – 35 %
Polyurethanlack	20 %	30 – 35 %
Polyesterlack	8 %	5 – 10 %
UV-härtender Acryllack	6 %	10 – 15 %
Säurehärtender Lack	5 %	< 1 %

Wasserbasierte Lacksysteme sind in obiger Darstellung nicht gesondert aufgeführt, da sie Varianten der in der Tabelle genannten Lacktypen sind.

Ein Vergleich der Marktsegmente Wohn-, Büro- und Küchenmöbel nach [28] zeigt, daß die Wohnmöbel hierbei mit knapp 50 % einen wesentlicher Anteil haben, wobei der Werkstoff Holz mit über 90 %, gerechnet über alle Marktsegmente, alle anderen Werkstoffe dominiert. Hierbei wiederum beläuft sich der Anteil der Kastenmöbel an der Summe aus Kastenmöbeln, Tischen, Sitzmöbeln und nicht näher differenzierten Möbeln auf rund 2/3.

Für die im Rahmen des Projektes durchzuführenden Untersuchungen ergab sich die Aufgabe, aus der Vielfalt der auf dem Markt befindlichen Beschichtungen und Materialkombinationen solche auszuwählen, die nach Möglichkeit einen größeren Marktanteil repräsentieren. Hierbei wurde auch auf die in den bisher durchgeföhrten Untersuchungen [1], [2] vorliegenden Erfahrungen zurückgegriffen und im Verlauf des Projektes auch neue Materialfragestellungen aufgegriffen.

Eine genaue Beschreibung der untersuchten Lacksysteme und Materialkombinationen ist bei der Ergebnisdarstellung im Abschnitt 3.1 bei den einzelnen Versuchen erfolgt.

Ziel war bei dem Projekt vorrangig die Erarbeitung eines geeigneten Prüfverfahrens zur Ermittlung von Emissionen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln als Basis einer neuen Vergabegrundlage für das Umweltzeichen UZ 38.

2. Eingesetzte Methoden/Methodenentwicklung

2.1 Charakterisierung der Materialemissionen

Im ECA-Report No. 19 (Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations) [12] wird neben einer Definition des Begriffes TVOC (Total Volatile Organic Compounds) folgende Unterteilung in Flüchtigkeitsklassen vorgenommen:

Tab. 7: Klasseneinteilung von flüchtigen organischen Innenraumluftschadstoffen

Kategorie	Beschreibung	Abkürzung	Siedebereich [°C]	Typisches Sammelmedium
1	Very volatile (gaseous) organic compounds	VVOC	< 0 bis 50 - 100	Adsorption auf Aktivkohle
2	Volatile organic compounds	VOC	50 - 100 bis 240 - 260	Adsorption auf Tenax, graphitisiertem Kohlenstoff oder Aktivkohle
3	Semivolatile organic compounds	SVOC	240 - 260 bis 380 - 400	Adsorption auf Polyurethan-Schaum oder XAD-2
4	Organic compounds associated with particulate matter or particulate organic matter	POM	> 380	Sammlung auf Filtern

- 1: Sehr flüchtige organische Verbindungen
- 2: Flüchtige organische Verbindungen
- 3: Schwerflüchtige organische Verbindungen
- 4: Schwerflüchtige organische Verbindungen, die überwiegend staubgebunden/staubförmig auftreten

Die Summenbewertung unter dem Begriff TVOC (Total Volatile Organic Compounds) basiert auf einer Vielzahl unterschiedlicher Erfassungsmethoden. Ziel des ECA-Reports 19 [12] ist es, hier eine Vereinheitlichung durchzuführen, mit dem Ziel der Vergleichbarkeit von TVOC-Angaben.

Zu diesem Zweck wird empfohlen, die Tenax-Probenahme bei anschließender Thermodesorption einzusetzen. Die weitere Empfehlung des Einsatzes einer unpolari-

ren Säule dient zwar der Vereinheitlichung, dürfte aber bei der Auftrennung und beim Nachweis polarer Verbindungen zu Schwierigkeiten führen.

Eine weitere Einschränkung findet sich bei der Definition des "analytischen Fensters", da hierbei nur der Bereich von n-Hexan bis n-Hexadekan (auf der unpolaren Säule) zu berücksichtigen ist. Verbindungen außerhalb dieses Bereichs fallen nicht unter den Begriff TVOC, sie sind gegebenenfalls gesondert aufzuführen.

Die TVOC-Konzentration ist durch Summenbildung aus den individuell quantifizierten Verbindungen zu berechnen. Der Anteil nicht identifizierter Verbindungen, die über den Responsefaktor von Toluol quantifiziert werden, darf bei einer TVOC-Konzentration $\geq 1 \text{ mg/m}^3$ maximal 1/3 der TVOC-Konzentration betragen, bei einer TVOC-Konzentration $< 1 \text{ mg/m}^3$ hingegen sogar maximal 50 %.

In [12] wird bei den oben aufgeführten Empfehlungen auch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß in der so eingegrenzten TVOC-Definition nicht alle für die Innenraumluftqualität relevanten organischen Verbindungen erfaßbar sind.

Aus den oben angeführten Gründen wird im vorliegenden Bericht daher auch der Begriff der Gesamt-VOC-Konzentration anstelle TVOC (Total Volatile Organic Compounds) gewählt, da die Verwendung des Begriffes TVOC an eine Reihe von Voraussetzungen gebunden ist, die bei der Zielsetzung des Projektes, ein möglichst breites Spektrum an emittierten Verbindungen zu erfassen, nicht gegeben waren. Unter dem Begriff Gesamt-VOC ist hierbei im vorliegenden Bericht die Summe aller ermittelten flüchtigen organischen Verbindungen zu verstehen, das heißt, auch derjenigen, die vom Flüchtigkeitsbereich eigentlich den SVOC (nach [12]) mit einem Siedepunkt von $> 240\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$ zuzurechnen sind.

2.2 Emissionsmeßkammern

Emissionsmeßkammern dienen dazu, unter standardisierbaren, weitgehend konstanten Versuchsbedingungen die durch ein Material in die Luft abgegebenen Substanzen bestimmen zu können.

Maßgebliche Grundlagen für die Durchführung von Emissionsmessungen und die Ausgestaltung von Emissionsmeßkammern sind in mehreren europäischen Berichten [6, 8, 10, 11] beschrieben. Diese finden bei den zur Zeit in Erarbeitung befindlichen

Normen weitgehend Berücksichtigung. Zu nennen sind hier insbesondere die Aktivitäten von CEN TC 264, WG 7 (Luftbeschaffenheit, Emissionen aus Baumaterialien) und CEN TC 112, WG 5 (Holzwerkstoffe, Formaldehyd).

Der bei CEN TC 264, WG 7 erarbeitete Schluß-Entwurf prENV 13419, Teil 1 – 3, [22 – 24] beinhaltet die Bestimmung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC – Volatile Organic Compounds, vgl. Abschn. 2.1) mittels Emissionsmeßkammern bzw. Emissionsmeßzellen und die Gewinnung, Behandlung und Vorbereitung der Emissionsproben. In dem bei CEN TC 112, WG 5, ausgearbeiteten Schlußentwurf (prENV 717-1) [26] wird hingegen nur die Ermittlung der Formaldehydemission aus Holzwerkstoffen mittels Emissionsmeßkammern beschrieben.

Zur Bestimmung der Formaldehydemission von Holzwerkstoffen und daraus hergestellten Produkten sind in Deutschland gemäß der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV) § 1, Anhang, Abschnitt 3 [13] in Verbindung mit dem Prüfverfahren für Holzwerkstoffe [14] die entsprechenden Methoden verbindlich beschrieben. In DIN 55666 ist für andere Werkstoffe als Holzwerkstoffe eine 20 l - Emissionsmeßkammer zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration standardisiert [15].

Mit einer an DIN 55666 angelehnten 20 l - Kammer sind in der BAM bei verschiedenen Untersuchungen schon vergleichende Emissionsmessungen sowohl für Formaldehyd [16] als auch für schwerflüchtige organische Verbindungen [17] durchgeführt worden. Hierbei konnte die modifizierte 20 l - Kammer ihre Eignung im Vergleich zu anderen Kammern nachweisen.

Für Untersuchungen von Materialemissionen kommen in Deutschland 1 m³-Kammern vielfach zum Einsatz. Seit mehreren Jahren ist auch eine kommerzielle VOC-Emissionsmeßkammer mit einem Volumen von 1 m³ auf dem Markt erhältlich [18].

Unter Einbeziehung der Emissionsmeßzellen (z.B. FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) [19] gehen die Volumina von Meßzellen bzw. -kammern von 35 ml (FLEC) bis mehr als 12 m³ (große Formaldehyd-Meßkammern [14]), das heißt über einen Volumenbereich von rund 6 Größenordnungen.

Allen oben genannten Standards gemeinsam ist die Temperatur von 23 °C, bei der die Emissionsmessungen erfolgen. Bei der relativen Luftfeuchtigkeit bestehen unterschiedliche Festlegungen auf 45 % [14, 26] und 50 % [15, 22, 23].

Weitere wesentliche Kriterien, wie Luftwechsel (n) und Raumbeladung (a), bzw. der nach [22, 23] als flächenspezifische Luftdurchflußrate bezeichnete Quotient aus Luftwechsel und Raumbeladung sind unterschiedlich festgelegt. Für Formaldehyd-Emissionsmessungen ergibt sich für die flächenspezifische Luftdurchflußrate (q) ein Wert von $q = n/a = 1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ [14, 15, 26].

Hinsichtlich der Luftströmungsgeschwindigkeit ist in der Mehrzahl der Fälle eine Bereich von $0,1 - 0,3 \text{ m/s}$ [22, 26] bzw. $0,3 \pm 0,1 \text{ m/s}$ [14] festgelegt. Der Abstand von der Probenoberfläche für die Messung der Luftströmungsgeschwindigkeit wird hierbei in [22] auf 10 mm, in [26] auf $\leq 20 \text{ mm}$ festgelegt.

Wenn es um die Bestimmung des Emissionsverhaltens von flüchtigen organischen Verbindungen in geringen Konzentrationen bis in den unteren $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich geht, sind nicht nur die üblichen Parameter wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Luftwechsel und Luftströmungsgeschwindigkeit auf einem bestimmten Level konstant zu halten, sondern es sind darüber hinaus auch besondere, weitergehende Anforderungen an die Prüfkammern zu stellen, insbesondere:

- Inerte Kammerwände [Glas oder Edelstahl (poliert)] zur Minimierung von Wandeffekten
- Manteltemperierung zur Minimierung von zeitlichen und räumlichen Temperatur-Gradienten
- Minimierung von Dichtungsmaterialien, die Eigenemissionen sowie Adsorptions- und Desorptionseffekte verursachen können
- Reinigungsfähigkeit der Kammer, z.B. durch Ausheizen
- Reinstluftversorgung (VOC- und staubfrei)
- Reinstwasserversorgung (VOC- und partikelfrei)

Die Wahl weitgehend inerter Kammerwandmaterialien ist dadurch begründet, daß Adsorptionseffekte an den Kammerwänden möglichst gering gehalten werden, damit die Stoffkonzentration in der Luft nicht durch sogenannte Wandeffekte beeinflußt wird. Neben der Beeinflussung der Stoffkonzentration in der Luft während der Emissionsmessung können sich diese Wandeffekte auch bei nachfolgenden Untersuchungen in Form von Memory-Effekten aus der vorhergehenden Messung störend bemerkbar machen. Aus diesen Gründen ist auch grundsätzlich eine Blindwertbe-

stimmung zwischen zwei Kammerversuchen erforderlich, und für eine geeignete Desorption von möglicherweise an den Kammerwänden adsorbierten organischen Verbindungen zu sorgen. Im Fall von extrem schwerflüchtigen Verbindungen aus dem Bereich der SVOC/POM (vgl. 2.1) können Wandeffekte gravierende Auswirkungen haben [17].

Zur Vermeidung von Memory-Effekten empfiehlt sich bei größeren Kammern die Reinigung durch Ausheizen bei hohen Temperaturen (thermische Desorption). Kleine Prüfkammern können auch einer Reinigung mit Lösemitteln unterzogen werden.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Vorhabens wurden Emissionsmeßkammern mit Volumina von 0,02 m³, 1 m³ und 20 m³ eingesetzt, sowie eine Emissionsmeßzelle mit einem Volumen von 35 ml (FLEC), die alle die gleichen Standard-Klimabedingungen von T = 23 °C und r.F. = 45 % aufwiesen. Bis auf die 20 m³-Kammer wurde bei allen Kammern auf Wärmetauscher zur Temperierung verzichtet, um die zur Adsorption befähigten Flächen zu verringern, stattdessen wurde konsequent das Prinzip der Manteltemperierung eingesetzt.

Alle Kammern und die FLEC wurden darüberhinaus im Regelfall mit dem gleichen Verhältnis von Luftwechsel (n) zu Raumbeladung (a) bzw. einer flächenspezifischen Luftdurchflußrate von n/a = 1 m/h betrieben, sowie im Fall der Kammern mit der gleichen Luftströmungsgeschwindigkeit von 0,1 - 0,3 m/s, ermittelt an der Emissionsfläche (Abstand zum Mittelpunkt des verwendeten Hitzdraht-Anemometers ca. 10 mm). Bei der FLEC beträgt die Luftströmungsgeschwindigkeit nach [23] am Lufteinlasschlitz 0,01 m/s.

Des Weiteren waren alle Kammern und die FLEC mit dem gleichen 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 Oil-freepac) besteht aus Vorfilter (Staub- und Aerosolabscheidung), Lufttrocknung (Heatless Dryer - Kieselgel mit automatischer Regeneration), Aktivkohle-Patrone zur VOC-Absorption sowie Feinfilter und Nachfilter (Submikrofilter < 0,01 µm, Abscheidgrad 99,99999 %), um sowohl aus der Umgebungsluft zugeführten Feinstaub als auch Aktivkohleabrieb zurückzuhalten.

Die anschließende Befeuchtung der Luft auf die erforderliche relative Luftfeuchtigkeit erfolgte nach unterschiedlichen Prinzipien, entweder durch eine Mischbefeuchtung aus trockenem und feuchtem Teilstrom, über einen Taupunktbefeuchter oder einen Dampfbefeuchter.

Für die Befeuchtung wird hochreines Wasser verwendet. Es wird aus entsalztem Wasser gewonnen, das im Fall der Kammern mit einem Volumen von $\leq 1\text{m}^3$ zusätzlich über eine Nachreinigung (EASYPure UV D7402) zur weiteren Entsalzung und Entfernung von eventuell vorhandenen organischen Verbindungen geführt wird.

Ein Überblick über die in den einzelnen Emissionsmeßkammern eingestellten Parameter gibt Tab. 8.

Tab. 8: Darstellung der Parameter in den eingesetzten Emissionsmeßkammern

	Einheit	20 m ³ -Kammer	1 m ³ -Kammer	0,02 m ³ -Kammer	FLEC
Volumen	m ³	20	1	0,02	0,000035
Wandmaterial		Edelstahl	Edelstahl	Glas	Edelstahl
Temperatur (T)	°C		23		
Relative Luftfeuchtigkeit (r.F.)	%		45		
Emissionsfläche (A)	m ²	20	1	0,125	0,0177
Luftvolumenstrom (V°)	m ³ /h	20	1	0,125	0,0177
Raumbeladung (a)	1/m	1	1	6,25	506
Luftwechsel (n)	1/h	1	1	6,25	506
Flächenpezifische Luftdurch- flußrate (q=n/a=V°/A)	m ³ /m ² h		1		
Luftversorgung			Reinstluft		
Probenahme			Tenax TA, 1 l (6 l/h)		

2.2.1 Große Prüfkammer (20 m³)

Die Prüfkammermethode ist die Referenzmethode nach der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) § 1, Anhang, Abschnitt 3 (vormals Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) bzw. dem zur Umsetzung der GefStoffV von BGA (Bundesgesundheitsamt) und BAM veröffentlichten "Prüfverfahren für Holzwerkstoffe" zur Ermittlung der Formaldehyd-Ausgleichskonzentration. Auch in dem EG-Report "Guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers" (COST Project 613, Report No. 2: Formaldehyde emission from wood based materials) [6] ist die Prüfkammermethode für Meßkammern mit einem Volumen von $\geq 12\text{ m}^3$ für die Bestimmung der Formaldehyd-Ausgleichskonzentration beschrieben.

Der europäische Schlußentwurf zu prENV 717-1 [26] für eine Formaldehyd-Prüfkammer berücksichtigt weitgehend die in dem genannten EG-Report und dem Prüfverfahren für Holzwerkstoffe getroffenen Festlegungen.

In den für VOC-Emissionsmessungen zur Zeit erarbeiteten Vorschriften (vgl. Abschn. 2.2) sind Kamervolumina nicht festgelegt.

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der für die Untersuchungen eingesetzten 20 m³-Kammer.

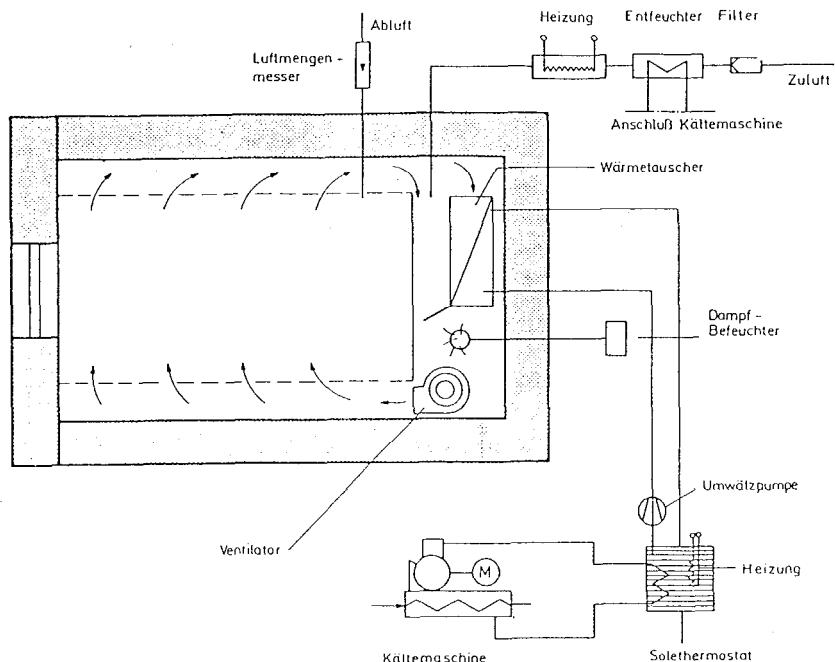


Abb. 1: Prinzipschema einer Formaldehyd-Prüfkammer, SYSTEM WEISS, mit 20 m³ Kamervolumen [25]

Für die im Rahmen des Vorhabens durchzuführenden Untersuchungen wurde die Kammer an das gleiche Reinstluftversorgungssystem angeschlossen, wie es bei den anderen Kammern auch zum Einsatz gelangt. Ohne Reinstluftversorgungssystem durchgeführte Messungen des Kammer-Blanks führten zu unakzeptabel hohen, nicht stabilen Blindwerten (vgl. Abschnitt 2.4).

Da diese Kammer ursprünglich nur für Formaldehydmessungen konzipiert war, entspricht sie in einigen wesentlichen Punkten (vgl. Abschn. 2.2) nicht den Anforderungen, wie sie an VOC-Emissionsmeßkammern gestellt werden. Dies betrifft insbesondere die Temperierung und die Vorrichtungen zur Luftverteilung. Anstelle der empfohlenen Manteltemperierung erfolgt die Temperatureinstellung in der 20 m³-Kammer über einen großflächigen Wärmetauscher, über den die Luft im Kreislauf geführt wird

(siehe Abb. 1). Zur besseren Verteilung der im Kreislauf vom Boden zur Decke geführten Luft, ist im Boden unter den Lochblechen eine Luftverteilmatte installiert. Im Hinblick auf mögliche unerwünschte Adsorptionseffekte an Innenflächen der Kammer können die durch Wämetauscher und Luftverteilmatte eingebrachten Flächen störend wirken. Inwieweit die VOC-Messung hierdurch beeinflußt wird, ist im vorliegenden Bericht im Rahmen von Vergleichsmessungen mit anderen Kammern untersucht worden (vgl. Abschn. 3.2.1).

Der Vorteil einer großen Kammer ist, daß hier auch komplexe Materialkombinationen in Form eines Schrankes oder einer Schrankwand mit einer einzigen Kammermessung gemeinsam in Form einer Ganzkörperprüfung untersucht werden können.

Die 20 m³-Kammer wird mit einem Luftvolumenstrom (${}^{\circ}V$) von 20 m³/h betrieben, wenn die emittierende Oberfläche (A) 20 m² beträgt. Damit ergibt sich ein Luftwechsel von $n = 1/h$ und eine Raumbeladung von $a = 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Bei abweichender Emissionsfläche, wie sie bei Ganzkörperprüfungen meist vorliegt, wird der Luftwechsel so eingestellt, daß die flächenspezifische Luftdurchflußrate q (Quotient aus Luftwechsel und Raumbeladung, bzw. Luftvolumenstrom und emittierender Oberfläche, $q = n/a = {}^{\circ}V/A$) 1 m³/m²h beträgt.

2.2.2 1 m³-Kammer

Als 1 m³ - Emissionsmeßkammern wurden im Rahmen dieses Vorhabens zwei Standard-VOC-Emissionsmeßkammern der Firma Vötsch Industrietechnik GmbH eingesetzt, die seit einiger Zeit auf dem Markt sind und in der Literatur bereits ausführlich beschrieben wurden /18/ (Abb. 2).

Diese Kammern weisen einen Innenprüfraum aus Edelstahl mit geringer Rautiefe auf, der gegen die Umgebung hermetisch abgeschlossen ist, was unter anderem durch den über eine Magnetkupplung von außen angetriebenen Prüfraumventilator erreicht wird. Die Klimatisierung der Kammer erfolgt über Manteltemperierung und Taupunkt-Befeuchtung. Zur Reinigung der Kammer existiert ein Ausheizsystem, mit dem durch thermische Desorption bei bis zu 260 °C Memoryeffekte vermieden werden können.

Die Oberfläche der prinzipiell zur Adsorption schwerflüchtiger Verbindungen befähigten Wände und Einbauten beträgt rund 7 m².

Für die Luftprobenahme sind an den Probenahmestutzen nutzerseitig die Voraussetzungen geschaffen, Probenahmerohre mit Außendurchmessern von 6 - 14 mm anzuschließen, zusätzlich sind 1/4"-Gewindestutzen vorhanden, zum Anschluß einer speziellen Probenahmehülse für hohe Probenahmeflußraten (in Abb. 2 nicht mit dargestellt).

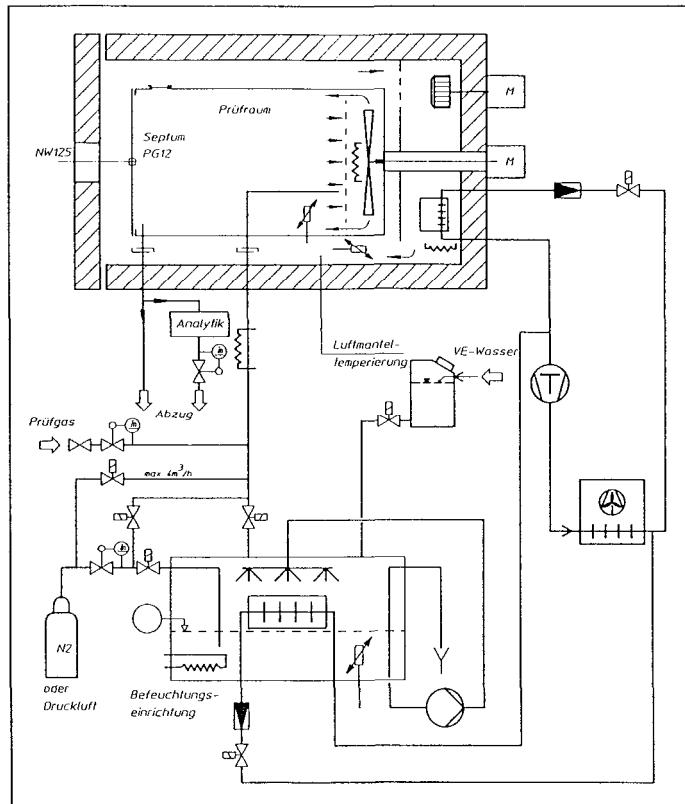


Abb. 2: Prinzipdarstellung der Standard-VOC- 1 m³-Emissionsmeßkammer
(Werkszeichnung Vötsch Industrietechnik GmbH)

Für die Untersuchungen wurden die Kammern mit einem Standard-Luftwechsel von $n = 1/h$ betrieben, die Standard-Probenfläche beträgt 1 m^2 , entsprechend einer Raumbeladung von $1 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Aus der für die Untersuchungen festgelegten Raumbeladung von $a = 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und dem Luftwechsel von $n = 1/h$ ergibt sich ein Luftwechsel/Raumbeladungs-Verhältnis bzw. eine flächenspezifische Luftdurchflußrate von $q = n/a = 1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

2.2.3 0,02 m³-Kammer

Die 0,02 m³-Kleinprüfkammern sind Teil einer Prüfkammerapparatur, die in Abb. 3 dargestellt ist. Sie basieren auf 20 l-Exsikkatoren in Anlehnung an DIN 55666 und sind weiter optimiert worden. Sie sind ebenfalls mit Zu- und Abluftführung, sowie 1 - 3 Probenahmestutzen versehen.

Die Luftströmungsgeschwindigkeit wird eingestellt über einen Propeller, der über eine Magnetkupplung mit dem außenliegenden drehzahlge Regelten Motor verbunden ist.

Nach umfangreichen Vorversuchen kommen für die Lagerung der Propellerwelle in der Magnetkupplung kammerseitig spezielle gedichtete Kugellager zum Einsatz, die nach sorgfältiger Reinigung der Oberflächen keine nachweisbaren Emissionen aufweisen.

Zuvor, unter Verzicht auf die Magnetkupplung, eingesetzte Teflon-Gleitlager haben sich wegen Verschleiß- und Abriebproblemen nicht bewährt. Auch trocken laufende Standard-Kugellager in der Magnetkupplung konnten wegen Reibungs- und Abriebproblemen nicht dauerhaft verwendet werden.

Die Einstellung des Luftwechsels wird über Nadelventil und Durchflußmesser vorgenommen. Die Abdichtung des Flansches zwischen Exsikkator und Tubusdeckel erfolgt mit einer 0,1 mm dicken Polyethylendichtung und variablen Spannzangen.

Für die Luftprobenahme sind an den Probenahmestutzen die Voraussetzungen geschaffen, Probenahmerohre mit Außendurchmessern von 6 - 14 mm anzuschließen.

Es werden in der Regel zwei Probekörper mit den Abmessungen 0,25 m x 0,125 m eingesetzt. Bei überlappender Schmalflächenversiegelung (vgl. Abschnitt 3.2.1) wird die Probe entsprechend der Überlappung (in der Regel 1 cm am Rand, umlaufend) größer zugeschnitten, das heißt für den Regelfall betragen die Abmessungen dann 0,27 m x 0,145 m.

Die zur Emission befähigte Gesamt-Probenoberfläche (A) beträgt damit 0,125 m².

Um die gleiche flächenspezifische Luftdurchflußrate (q) zu erhalten wie in der 1 m³-Kammer (vgl. Abschnitt 2.2.2), beträgt der Luftvolumenstrom (°V) in den 0,02 m³-Kammern 0,125 m³/h. Bei dem Kammervolumen (V) von 0,02 m³ ist der Luftwechsel damit $n = °V/V = 6,25/h$ und die Raumbeladung $a = A/V = 6,25 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Die flächenspezifische Luftdurchflußrate ($q=n/a=°V/A$) ist $q = 1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Die Innen-Wandfläche der 0,02 m³-Kammer beträgt rund 0,37 m².

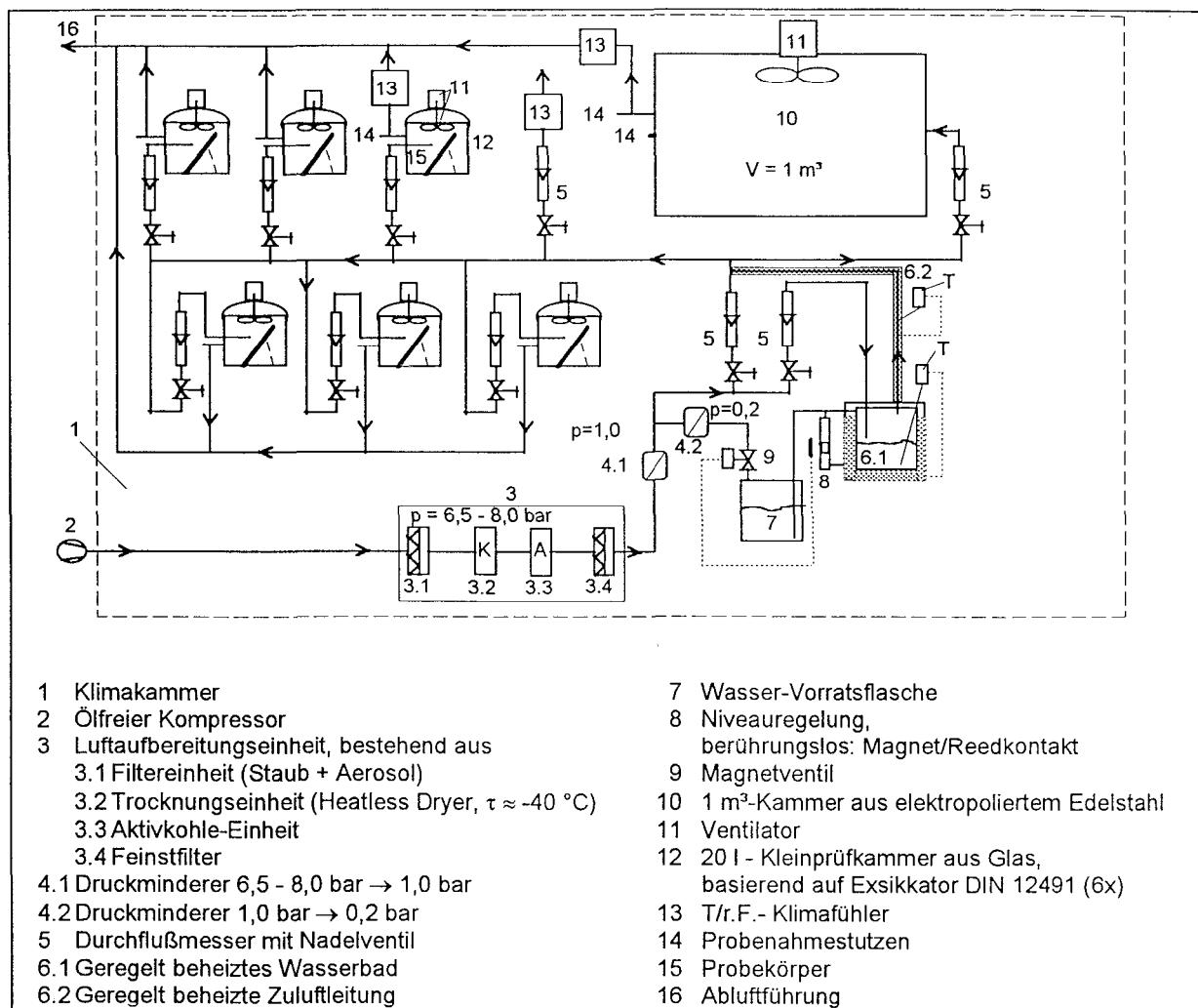


Abb. 3: Prinzipdarstellung Kleinprüfammer-Apparatur (0,02 m³-Kammern) in Verbindung mit 1 m³-Kammer in Klimakammer

2.2.4 FLEC – Field and Laboratory Emission Cell

Die in [19] beschriebene Emissionsmeßzelle wird direkt auf die Emissionsfläche aufgelegt, die hierzu eben sein muß. Mit Hilfe einer Zusatzausstattung (Sub-Unit) die bei den durchgeführten Untersuchungen aber nicht zum Einsatz kam, läßt sich die FLEC auch zu einer Art Kammer erweitern, auf deren Boden das zu untersuchende Material ausgebracht wird.

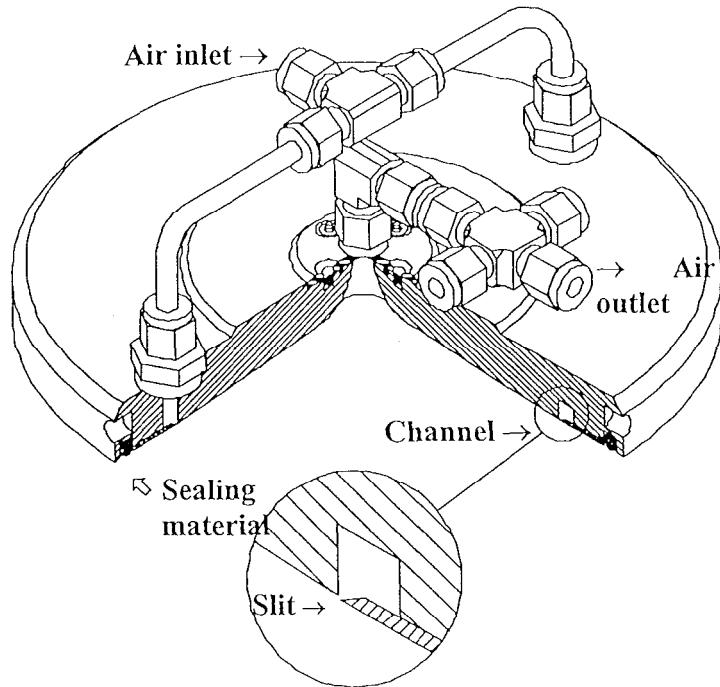


Abb. 4: Explosionszeichnung der FLEC [23]

Der Innen-Durchmesser der aus Edelstahl gefertigten FLEC beträgt 0,15 m. Die sich damit ergebende Emissionsfläche (A) ist $0,0177 \text{ m}^2$. Aus dieser Fläche (A) und dem Zellenvolumen (V) von 35 ml errechnet sich eine Raumbeladung von $a = A/V = 506 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Aus Gründen der Vergleichbarkeit zu den anderen eingesetzten Kammern erfolgte die Einstellung des Luftvolumenstromes \dot{V} auf $0,0177 \text{ m}^3/\text{h}$, woraus sich ein Luftwechsel von $n = \dot{V}/V = 506 / \text{h}$ ergibt, so daß die flächenspezifische Luftdurchflußrate ($q = n/a = \dot{V}/A$) $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ beträgt.

Für die Luftprobenahme sind an den Probenahmestutzen die Voraussetzungen geschaffen, Probenahmerohre mit einem Außendurchmesser von 6 mm anzuschließen. Zur Versorgung mit klimatisierter Reinstluft wurde die FLEC an das gleiche Versorgungssystem angeschlossen wie die $0,02 \text{ m}^3$ -Kammern, die Einstellung des Luftwechsels erfolgt über Nadelventil und Durchflußmesser.

2.2.5 Abschätzung von Wand-(Senken-)Einflüssen

Generell erfordert das Auftreten von Adsorptionseffekten bei Emissionsmeßkammern, z.B. an Kammerwänden oder Einbauten, besondere Beachtung. Selbst bei leichter flüchtigen Verbindungen dürfen bei Kurzzeitbetrachtungen (z.B. Konzentrationsverlauf (-anstieg)) während der ersten Minuten bzw. Stunden der Kammermessung diese Einflüsse nicht unterschätzt werden. Dies gilt besonders beim Vergleich unterschiedlicher Kammern, wie auch beim Berechnen der flächenspezifischen Emissionsrate ($SER_a(t)$, vgl. Abschn. 3.1) aus der Konzentration, wenn sich keine stationären Verhältnisse eingestellt haben.

Die beste Maßnahme zur Reduzierung von Adsorptionseffekten besteht in einer Minimierung von Adsorptionsflächen. Die auf den ersten Blick sinnvolle Lösung durch den Einsatz großer Kammern, bei denen naturgemäß das Wandflächen- zu Volumenverhältnis geringer ist als bei kleinen Kammern, wird in der Praxis durch einige Besonderheiten konterkariert. So hätte zwar für das theoretische Beispiel einer Würfelform eine 35 ml-Kammer (FLEC) ein Wandflächen/Volumen-Verhältnis von rund $183 \text{ m}^2/\text{m}^3$, eine 20 l-Kammer von $22 \text{ m}^2/\text{m}^3$, eine 1 m^3 -Kammer von $6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und eine 20 m^3 -Kammer von $2,2 \text{ m}^2/\text{m}^3$. In der Praxis sehen diese Verhältnisse jedoch bedingt durch die Kammerbauart und insbesondere durch die bei kleinen Kammern häufig anzutreffenden hohen flächenspezifischen Luftdurchflußraten ganz anders aus. Wird hier nämlich als relevante Größe das Verhältnis von emittierender Fläche (Quelle) zu Wandfläche (Senke) gebildet, so ergibt sich bei der FLEC ein Wert von näherungsweise 1, bei der 0,02 m^3 -Kammer von 0,34 und für die 1 m^3 -Kammer von 0,14. Für die eingesetzte 20 m^3 -Kammer kann dieser Wert nicht angegeben werden, da die spezifische Oberfläche der vielfältigen Einbauten wie Wärmetauscher, Luftverteilbleche, Luftverteilmatte etc. unbekannt ist.

2.3 Probenahme- und Analysenverfahren

Voraussetzung für den Nachweis flüchtiger organischer Verbindungen in der Luft ist das Vorhandensein einer leistungsfähigen, an die Problemstellung angepaßten Probenahme und Analytik. Insbesondere bei Prüfkammern mit kleinen Volumina und relativ geringen Volumenströmen für den Luftwechsel stehen nur geringe Probenahmenvolumina zur Verfügung.

Eine geeignete Probenahme- und Analysenmethode sollte ein möglichst breites Spektrum an Substanzen erfassen.

Grundsätzlich ist für die Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen ein nahezu unüberschaubares Feld an einsetzbaren Probenahme- und Analysenverfahren verfügbar. Je nach den gewählten Probenahme- und Analysenbedingungen ergibt sich ein unterschiedliches Spektrum an nachweisbaren Substanzen (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Neben einer Vielzahl von verschiedenen Adsorbentien zur Luftprobenahme bei anschließender Lösemitteldesorption wird in der letzten Zeit verstärkt die Probenahme mit Tenax (oder auch anderen thermisch stabilen Adsorbentien) bei anschließender Thermodesorption und GC-Kopplung eingesetzt. Bei zusätzlichem Einsatz eines selektiven massenspektrometrischen Detektors ergeben sich weitere Vorteile in Bezug auf die Substanzidentifizierung.

Durch moderne Thermodesorptionsapparaturen ist heute auch der verlustfreie Transfer von schwerer flüchtigen Verbindungen (z.B. SVOC, vgl. Abschn. 2.1) in den GC möglich. Für die TVOC-Bestimmung gemäß ECA-Report No. 19 [12] ist die Tenax/Thermodesorptions-Methode das empfohlene Verfahren.

Auch in der Arbeit von CEN TC 264, WG 7 zur Schaffung einer Norm für Emissionsmeßkammern (vgl. Abschn. 2.2) wird das Tenax/Thermodesorptionsverfahren verankert. Die ersten Entwürfe zu diesem Verfahren sind bei ISO TC 146/SC 6/WG 3 erarbeitet worden [21, 21a]. Hier ist auch die grundsätzliche Eignung für die SVOC-Bestimmung erwähnt.

Das Tenax/Thermodesorptionsverfahren wurde auch im Rahmen eines europäischen Rundversuches zur Vergleichbarkeit von Kammer-Emissionsmessungen eingesetzt (VOCEM [50]), bei dem die BAM ebenfalls beteiligt war (vgl. Abschn. 2.5).

Bereits seit längerer Zeit ist das Tenax/Thermodesorptionsverfahren in einer VDI-Richtlinie als Alternative zur Probenahme mit Aktivkohle/Flüssigdesorption beschrieben [20, 20a].

2.3.1 Vergleich Aktivkohle- und Tenax-Probenahme

Um für dieses Projekt die am besten geeignete Probenahme- und Analysenmethode einzusetzen, wurde ergänzend zu den oben aufgeführten Empfehlungen in Vorversuchen ein Vergleich zwischen Aktivkohle-Probenahme mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln und der Tenax-Probenahme bei anschließender Thermodesorption durchgeführt.

Unter die Bezeichnung VOC fällt eine große Anzahl unterschiedlicher Substanzen, die vom Emissionsverhalten ähnlich (flüchtig) sind, die sich aber chemisch stark unterscheiden. Diese chemischen Unterschiede haben Auswirkungen auf die Analytik. Mit verschiedenen Probenahmeverfahren und Aufarbeitungsmethoden können bei Untersuchungen am selben Objekt andere Substanzen erfaßt werden, obwohl die nicht erfaßten Substanzen gleichzeitig emittiert werden. Eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist dann nicht gegeben. Besonders für die Ermittlung der Gesamt-VOC-Konzentration ist dies zu beachten, da hierfür eigentlich alle emittierten Stoffe quantitativ erfaßt werden müssen.

In den Abb. 5 bis 8 sind die Unterschiede zwischen zwei unterschiedlichen Probenahmemethoden sowie zwischen zwei verschiedenen Extraktionsmethoden bei Einsatz einer Probenahmehmethode dargestellt. Die Probenahme mittels Aktivkohle erfolgte mit NIOSH-Röhrchen der Firma Supelco. Das Probenahmenvolumen betrug hierbei zwischen 1000 und 1500 l bei einem Volumenstrom von 1 l/min. Es wurden 2 Probenahmen durchgeführt, eine für die Extraktion mit Kohlendisulfid (CS_2) und eine für die Extraktion mit Dichlormethan/Methanol ($CH_2Cl_2/MeOH$, 95:5). Letzteres wird für die Extraktion von polaren Substanzen eingesetzt, da CS_2 nur unpolare Substanzen ausreichend extrahiert. Die Extraktion erfolgte nach Einfüllen der Aktivkohle in ein 2 ml GC-Autosampler-Vial durch Zusatz von 1 ml Extraktionsmittel und 30 min Schütteln. Aus dem Überstand wurde dann 1 μ l für die GC-Analyse entnommen.

ein 2 ml GC-Autosampler-Vial durch Zusatz von 1 ml Extraktionsmittel und 30 min Schütteln. Aus dem Überstand wurde dann 1 μ l für die GC-Analyse entnommen. Die Bedingungen der Tenax-Probenahme sind in 2.3.2 näher beschrieben, die bei den Vergleichsmessungen etwas abweichend gewählten analytischen Bedingungen sind nachstehend nach den Abbildungen 7 und 8 beschrieben.

Abb. 5 zeigt das Chromatogramm eines CS_2 -Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle (NIOSH-Röhrchen). Hierbei wurden hauptsächlich n-Alkane (C15 bis C21) gefunden.

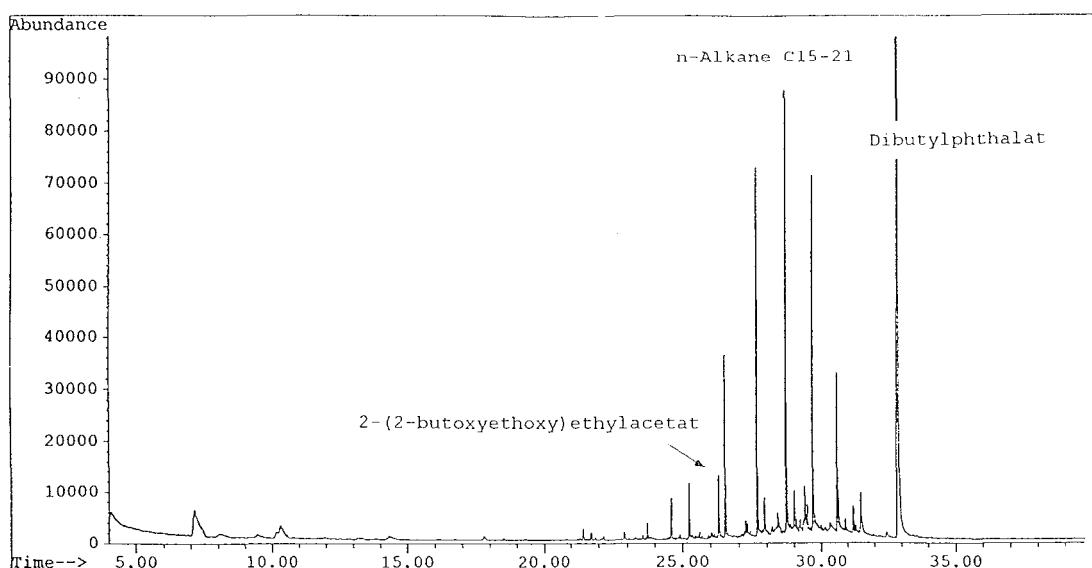


Abb. 5: Chromatogramm eines CS_2 -Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle

Eine parallele Luftprobenahme mit Aktivkohle und Aufarbeitung mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol (95:5) zeigt das Vorhandensein einer weiteren Substanz (Butoxyethoxyethylacetat) an (siehe Abb. 6), die mit CS_2 kaum extrahiert wurde. Die Wiederfindungsrate für die Kohlenwasserstoffe ist dafür bei der Extraktion mit Dichlormethan/Methanol schlechter.

Polare Substanzen werden mit CS_2 nur sehr unvollständig von Aktivkohle extrahiert, unpolare Substanzen dagegen werden besser extrahiert als mit Dichlormethan/Methanol.

Je unvollständiger eine Extraktion erfolgt, je schlechter also die Wiederfindungsrate ist, desto größer wird der Fehler bei der Quantifizierung.

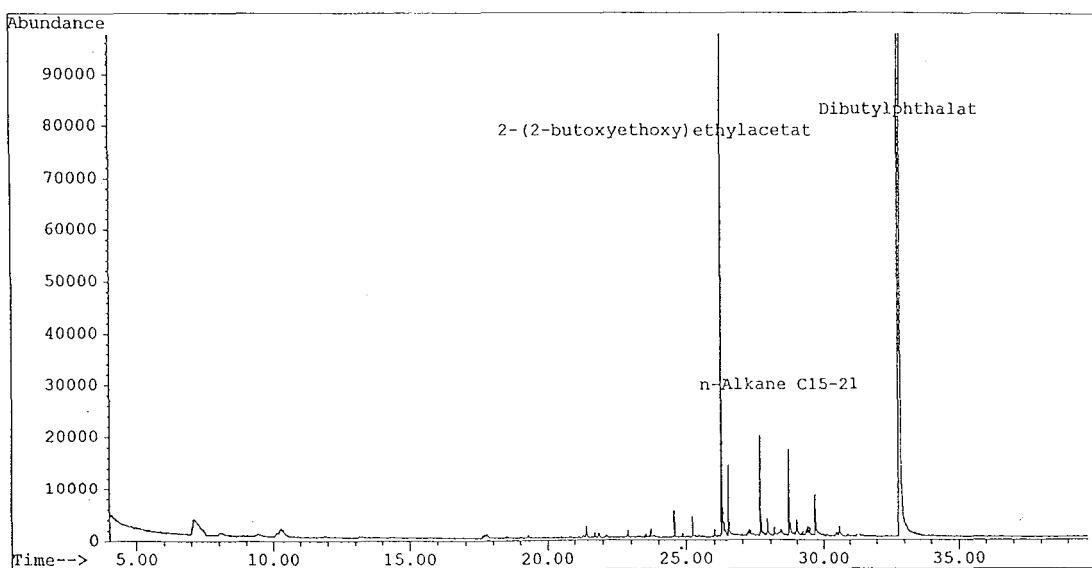


Abb. 6: Chromatogramm eines Dichlormethan/Methanol-Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle

Abb. 7 zeigt für eine andere Luftprobenahme das Chromatogramm einer thermischen Desorption des eingesetzten Tenaxadsorbents. Beim Vergleich mit Abb. 8 (Dichlormethan/Methanol-Extrakt von Aktivkohle, die zur Probenahme bei der gleichen Luftprobe eingesetzt wurde) ist ersichtlich, daß die Wiederfindungsrate einer ganzen Reihe von Substanzen, z.B. Benzaldehyd und Benzophenon, durch das Verfahren der Thermodesorption gesteigert werden kann.

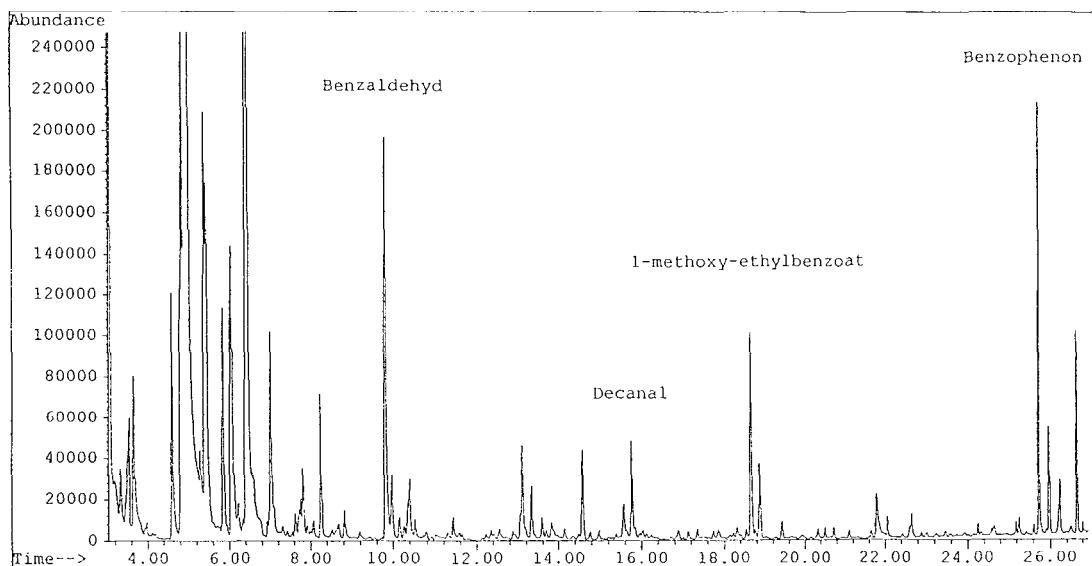


Abb. 7: Chromatogramm einer thermischen Desorption von zur Luftprobenahme eingesetztem Tenax

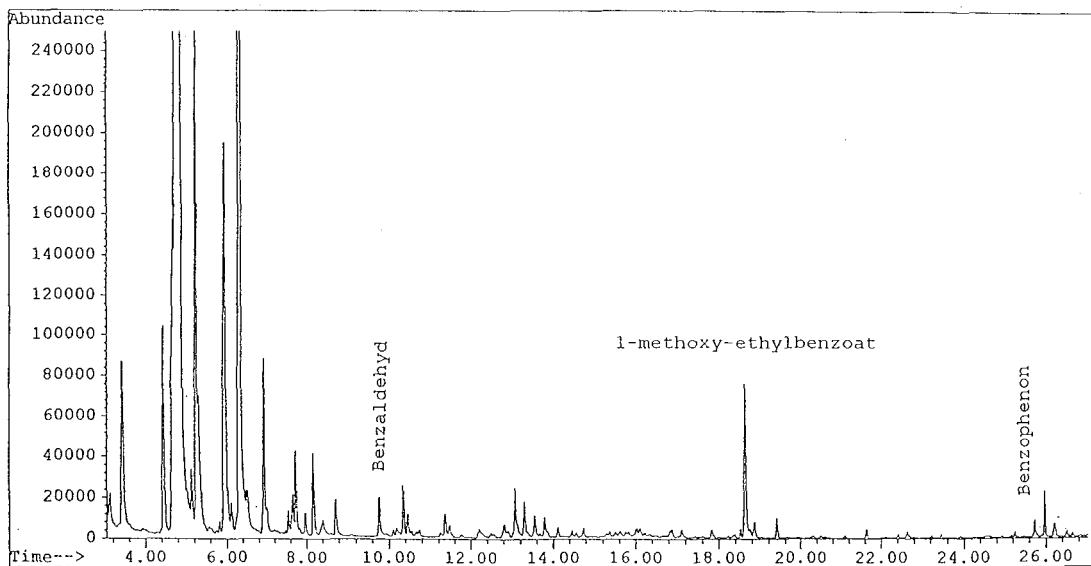


Abb. 8: Chromatogramm eines Dichlormethan/Methanol-Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle

Die Chromatogramme (Abb. 5 und 6) wurden bei folgenden GC-MS-Bedingungen aufgenommen:

Splitlose Injektion (1 min) bei 200°C von 1 μ l des 1-ml-Extraktes

Ofenprogramm: von 35°C (1 min halten) mit 1.5 °C/min auf 50°C, mit 4°C/min auf 85°C, mit 10°C/min auf 200°C (8.5 min halten)

Detektor: MSD, 300°C, scan range (m/z) von 40 bis 300 mit 2,6 scans/sec

Die Chromatogramme (Abb. 7 und 8) wurden mit folgenden GC-MS-Bedingungen aufgenommen:

Thermodesorption mittels TDS2 gekoppelt mit einem Kaltaufgabesystem KAS3 der Firma Gerstel (Abb. 7) bzw. splitlose Injektion mittels Kaltaufgabesystem (Abb. 8)

TDS-Parameter: von 35°C mit 40°C/min auf 270°C (5 min halten)

KAS-Parameter: von -150°C mit 12°C/s auf 280°C, 1,5 min splitlos (Abb. 7), von 40°C mit 12°C/s auf 280°C, 1,5 min splitlos (Abb. 8)

GC-Ofenprogramm: von 40°C (1 min halten) mit 5°C/min auf 140°C, mit 10°C/min auf 255°C, mit 25°C/min auf 280°C (5 min halten)

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigt, daß die Thermodesorption im Vergleich zu den Extraktionsverfahren die Möglichkeit bietet, eine größere Substanzpalette zu er-

fassen. Die Nachweisgrenze ist hierbei ebenfalls besser, da der Verdünnungsschritt der Extraktion wegfällt. Bei Einengung des Extraktes auf 1 ml und Injektion von 1 μ l in den Gaschromatographen beträgt die Verdünnung 1:1000. Um vergleichbare Signale zu erhalten, muß das Luftprobenahmeverolumen bei der Probenahme mit Aktivkohle eintausendfach größer sein als bei der Thermodesorption. Dies wirkt sich dann auf die Probenahmezeit aus.

Gerade für schwerer flüchtige Substanzen, für die nur geringe Luftkonzentrationen zu erwarten sind, ist eine niedrige Nachweisgrenze notwendig. Dadurch wird das analytische Fenster nochmals erweitert, d.h. die Erfassung auch von Substanzen, die schwerer flüchtig als VOCs sind, wird möglich. Die Thermodesorptionseinheiten sind in der letzten Zeit weiter verbessert worden, so daß damit die Analyse auch von schwerer flüchtigen Substanzen durchführbar ist.

2.3.2 Ausgewähltes Verfahren

Aus den in 2.3 genannten Gründen und als Schlußfolgerung aus den Ergebnissen in 2.3.1 wurde in diesem Vorhaben als Standardverfahren die Probenahme mittels Tenax bei anschließender Thermodesorption und Analyse mittels GC/MS eingesetzt. Nachstehend erfolgt eine genaue Beschreibung der gegenüber 2.3.1 noch weiter optimierten Verfahrensweise, welche die Grundlage der nachfolgend beschriebenen Emissionsmessungen darstellt.

Tenax/Thermodesorptionsverfahren:

Die Probenahme erfolgt mit einem Tenax TA gefüllten Glasrohr (Rohrlänge 178 mm, AD 6 mm, ID 4 mm, 200 mg Tenax TA (60 - 80 mesh) fixiert mit Glaswollstopfen). Das Probenahmeverolumen beträgt 1 l (100 ml/min). Vor der Probenahme sind die Tenax-Rohre mit Cyclodekan als internem Standard, gelöst in Methanol, zu spiken (1 μ l).

Die Thermodesorption erfolgt mit einem Thermodesorptionssystem (Gerstel TDS-2) in Verbindung mit einem Kaltaufgabesystem (Gerstel KAS-3) zur Kryofokussierung des thermodesorbierten Analyten. Das Temperaturprogramm der Thermodesorptionseinheit beginnt bei 40 °C mit einer Aufheizrate von 40°C/Minute bis auf 280°C.

Die Endtemperatur von 280 °C wird für 5 Minuten gehalten. Die Kryofokussierung erfolgt bei -150 °C, das anschließende Aufheizen wird mit einer Heizrate von 12°C/s auf 280°C vorgenommen. Die Auftrennung des aus dem Kaltaufgabesystem überführten Analyten erfolgt gaschromatographisch (HP GC 5890 II +) mittels einer 30 m - Säule (Restek RTX 200, Durchmesser 0,25 mm, Schichtdicke 1 µm). Verschiedene GC-Temperaturprogramme können zur Anwendung kommen, Abb. 9 zeigt als Beispiel ein eingesetztes Temperaturprogramm. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer als Detektor (HP-MSD 5972). Der Scan-Bereich liegt bei 25 – 400 amu, mit 1,9 scans/sec, bei einer Interfacetemperatur von 300°C. Für die Substanzidentifizierung steht eine Massenspektrumbibliothek (NBS-75K) zur Verfügung.

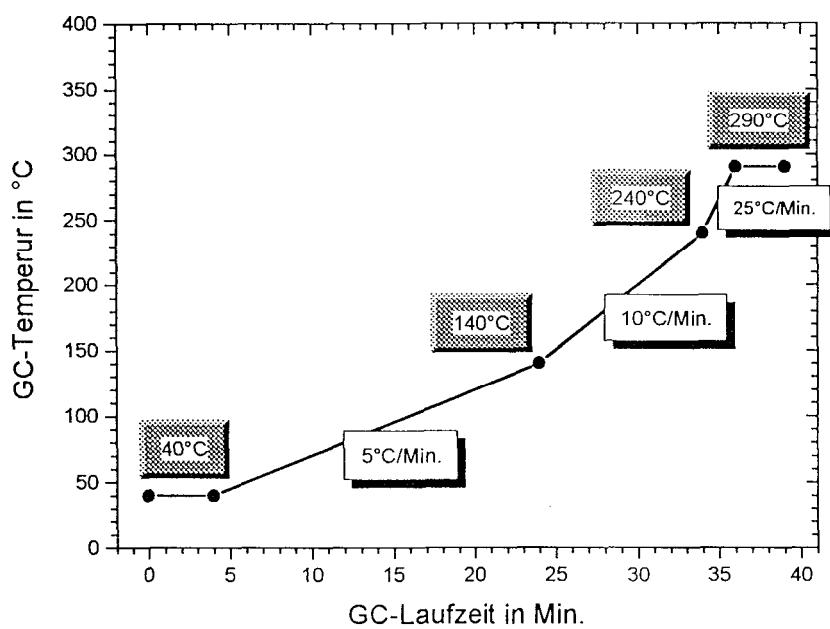


Abb. 9: Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich auch schwerer flüchtige Verbindungen, wie beispielsweise Benzophenon, das häufig als Photoinitiator Verwendung findet, Weichmacher wie Diisobutylphthalat oder Glykolester, wie z.B. Butyldiglycolacetat nachweisen.

2.4 Blindwertverhalten

In der Kombination des geeigneten Probenahme- und Analysenverfahren mit der Emissionsmeßkammer ist ein zufriedenstellendes Blindwertverhalten für das Gesamtsystem zu gewährleisten, so daß sichergestellt ist, daß die Substanzen, deren Emissionen aus Materialien nachzuweisen sind, nicht in störenden Konzentrationen als Blindwert auftreten.

Eine zuverlässige Quantifizierung ist nicht mehr möglich, wenn aus dem Material emittierte Substanzen in einer vergleichbaren Größenordnung im Kammerblindwert enthalten sind.

Vor der Inbetriebnahme der einzusetzenden Kammern wurden daher umfangreiche Blindwertmessungen durchgeführt, um sicherzustellen, daß mit der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Tenax/Thermodesorptions-Methode keine flüchtigen organischen Verbindungen in störenden Konzentrationen nachgewiesen werden können. Ziel war hierbei die Gewährleistung eines Kammerblindwertes von $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für jede Substanz. Es zeigte sich, daß kurz nach Inbetriebnahme alle Kammern erhöhte Blindwerte aufwiesen.

Folgende Maßnahmen zur Absenkung der Blindwerte wurden ergriffen:

20 m³-Kammer:

Ursache der überhöhten Blindwerte war die Zuluft, die zunächst ohne eine spezielle Aufbereitung aus der Umgebungsluft zugeführt wurde. Der Kammerblindwert war daher von der Qualität der Umgebungsluft abhängig. Durch Umrüstung der Kammer auf Reinstluftversorgung (vgl. Abschnitt 2.2) konnten die Kammerblindwerte drastisch reduziert werden.

1 m³-Kammer:

Trotz Anschluß an die Reinstluftversorgung zeigten die 1 m³-Kammern kurz nach Inbetriebnahme unbefriedigende Blindwerte. Erst ein gründliches Auswischen der Kammern und mehrstündigiges Ausheizen bei bis zu 260 °C führten zu einem zufriedenstellenden Blindwertverhalten.

0,02 m³-Kammern:

Auch bei den 0,02 m³-Kammern zeigten sich zu Beginn trotz Anschlusses an die Reinstluftversorgung überhöhte Blindwerte. Eine komplette Demontage und Reinigung aller Teile inklusive Luftzuführungsrohre, Durchflußmesser etc. brachte hier eine deutliche Verbesserung.

Nach den genannten Maßnahmen war bei allen Kammern die Anforderung eines Kammerblindwertes von < 1 µg/m³ für jede Einzelsubstanz erfüllt.

Bereits in den orientierenden Vorversuchen an unterschiedlichen Materialien zeigte sich jedoch, daß der Kammerblindwert auch von den untersuchten Materialien stark beeinflußt wird. Insbesondere beim Auftreten schwerflüchtiger organischer Verbindungen sind diese unter Umständen noch längere Zeit nach Entladen der Kammer in der Kammerluft nachweisbar. Diese Memoryeffekte sind durch Adsorptionsvorgänge an den Kammerwänden oder anderen Kammermaterialien begründet. Zu beseitigen sind sie entweder durch Lüften der Kammer (hoher Luftwechsel über längere Zeit) oder durch Reinigen. Dies kann in Form einer thermischen Desorption der Kammer (Ausheizen, 1 m³-Kammer) oder Auswischen der Kammer mit einem geeigneten Reinigungsmittel erfolgen. Bei den 0,02 m³-Kammern erwies sich im Allgemeinen ein mehrtagiges Betreiben bei hohem Luftwechsel als ausreichend zur Gewährleitung akzeptabler Blindwerte. Bei der 20 m³-Kammer wurden jedoch teilweise ausgeprägte Memoryeffekte festgestellt (vgl. Abschnitt 3.2.1).

In jedem Fall ist es notwendig, den Kammerblindwert vor jedem Versuch zu bestimmen. Diese Messung war Bestandteil der qualitätssichernden Maßnahmen (vgl. Abschnitt 2.5).

2.5 Qualitätssicherung

2.5.1 Emissionsmeßkammern

Die für die Untersuchungen eingesetzten Emissionsmeßkammern wurden regelmäßig auf Einhaltung aller relevanten Betriebsparameter überprüft. Dies umfaßte eine Kontrolle der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit mittels externer kalibrierter Instrumente (Klimasonden unterschiedlicher Hersteller, kalibriert gegen Aspirations-Psychrometer nach Aßmann (geeichte Thermometer)), sowie des Luftvolumenstromes bzw. des Luftwechsels.

Die Überprüfung des Luftwechsels erfolgte über die internen Durchflußmesser (Rotameter) an den Geräten, die im Fall der 20 m³-Kammer und der 1 m³-Kammer gegen die Tracergasmethode mit Lachgas (nach prENV 717-1 [26]) kalibriert waren.

Abb. 10 und 11 sind die Kalibrierfunktionen für die 20 m³-Kammer und eine 1 m³-Kammer zu entnehmen. Die Kalibrierfunktionen wurden regelmäßig mittels Tracer-gasmethode überprüft.

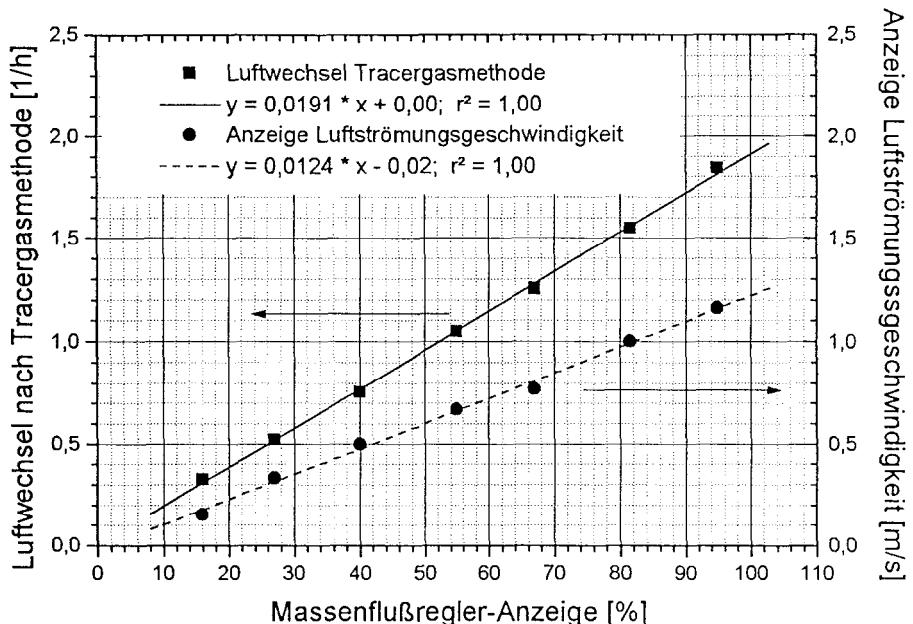


Abb. 10: Luftwechsel-Kalibrierfunktion für die 20 m³-Kammer

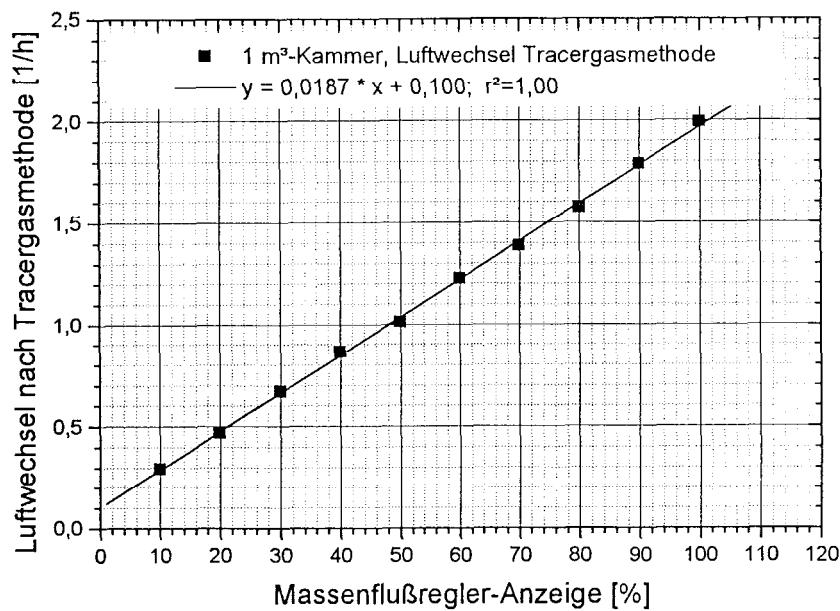


Abb. 11: Luftwechsel-Kalibrierfunktion für die 1 m³-Kammer

Für die 20 l-Kammern und die FLEC erfolgte die Erstkalibrierung und die regelmäßige Überprüfung der festen Rotametereinstellungen (Ein-Punkt-Kalibrierung) mittels kalibrierter Gaszähler bzw. Blasenzähler. Da bei diesen Kammern der Luftvolumenstrom nicht variiert wurde, erfolgte keine Erstellung von Kalibrierfunktionen für die Durchflußmesser.

2.5.2 Probenahme und Analytik

Die Qualitätssicherung der Probenahme bestand aus der regelmäßigen Prüfung des Volumenstromes der zur Probenahme eingesetzten Pumpen. Dieser wurde nach Aufladung der Pumpen mit Hilfe eines kalibrierten elektronischen Flußmeßgerätes (HP) gemessen und bei Abweichungen auf $100 \pm 1 \text{ ml/min}$ justiert.

Die Qualitätssicherung des analytischen Gerätes (GC-MS) erfolgte neben der regelmäßigen Erstellung von Mehrpunkt-Kalibrierfunktionen der zu analysierenden Verbindungen (Beispiel Abb. 12) durch das tägliche Vermessen einer Standardlösung sowie durch die Zugabe einer immer gleichen Menge des internen Standards Cyclo-

dekan auf das Tenax vor Probenahmen. Abweichungen in der Quantifizierung der Standardlösung oder des Cyclodekan-Peaks von der Norm waren Hinweise auf Störungen oder Veränderungen der Gerätefunktion.

Eine weitere Kontrolle stellte das Überprüfen des Tunefiles für das Massenspektrometer dar. Bei gleichen Einstellungen wurde jeden Tag ein Tunefile-Report erstellt. Änderungen der Abundance waren Anzeichen für Veränderungen am Massenspektrometer.

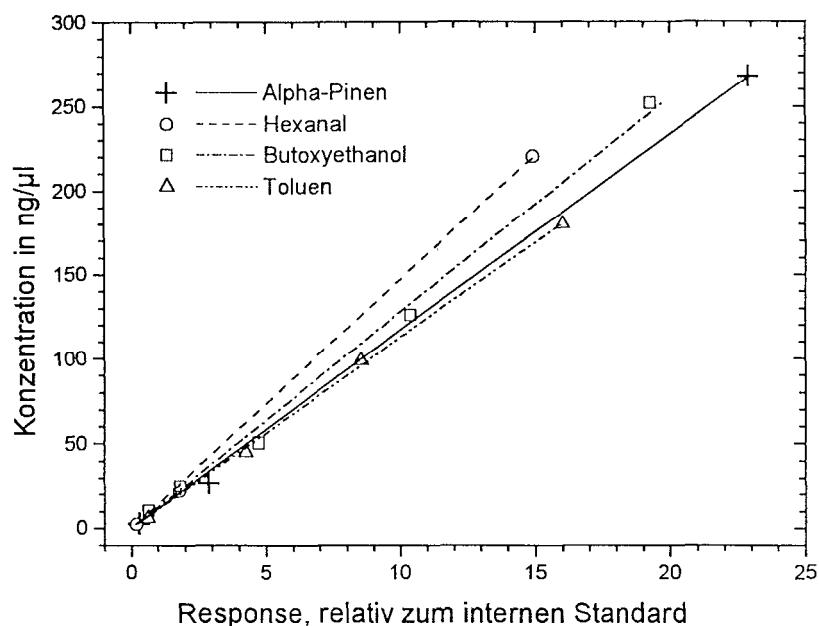
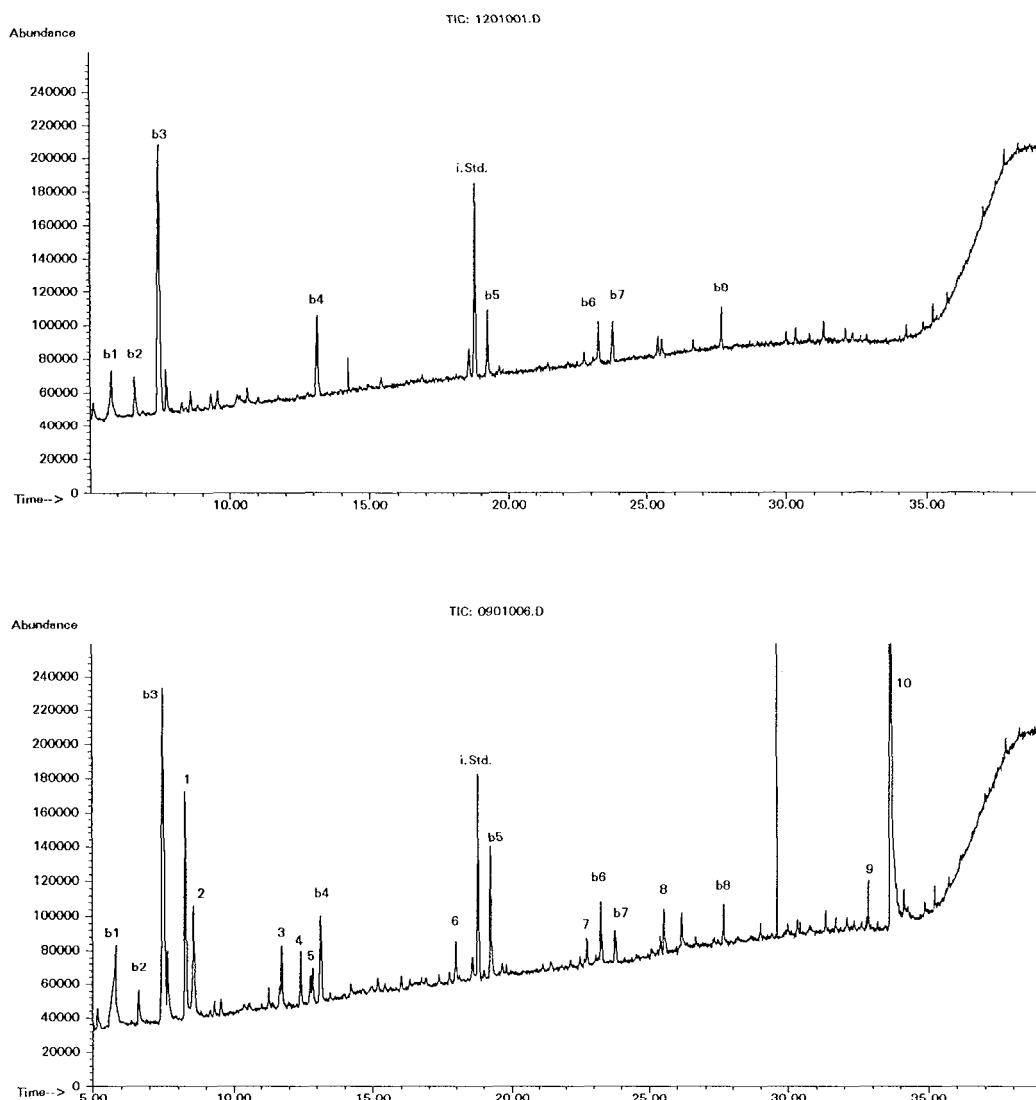


Abb. 12: GC/MS-Analysenfunktionen gegenüber internem Standard Cyclodekan

Um eine genaue Quantifizierung betreiben zu können und sicherzustellen, daß die gefundenen Substanzen wirklich aus dem untersuchten Material emittieren, wurde vor der Kammerbeladung eine Blindwertbestimmung an der leeren Kammer vorgenommen. Dieser Blindwert beinhaltet aber nicht nur eventuelle Verunreinigungen der Prüfkammer, sondern auch Verunreinigungen des Tenaxrohres und des GC-MS-Gerätes. Die Tenaxrohre wurden deshalb vor der Probenahme nicht länger als 72 h gelagert, ansonsten erfolgte zur Reinigung ein Ausheizen bei 280°C im Heliumstrom. Ein Prüfkammerblindwert ist in Abbildung 13 (oberes Chromatogramm) dargestellt. Man erkennt einige Peaks, die vor allem aus dem Tenax (Benzaldehyd, Acetophenon) oder der Glaswolle (Fixierung der Tenaxfüllung) stammen (Silane und Siloxane). Auch der Essigsäure-Peak stammt aus dem Probenahmerohr. Seine Größe ist

abhängig von der Lagerungsdauer. Es empfiehlt sich, bei Bestimmung der Essigsäurekonzentration in der Luft nur frisch ausgeheizte Rohre zu verwenden.

Als Vergleich zum Kammerblindwert ist in Abbildung 13 (unten) ein Chromatogramm einer Probenahme dargestellt. Die Konzentration der aufgelisteten Substanzen 3 bis 9 sind hierbei schon sehr gering, sie liegen zwischen 1 und 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Probenahmenvolumen 1 l, entsprechend 1 bis 2 ng).



b1: Essigsäure
 b2: 2-Butanon
 b3: Hexamethylcyclotrisilan
 b4: Oktamethylcyclotetrasilan
 b5: Benzaldehyd
 b6: Acetophenon
 b7+b8: „Siloxan“

1: Toluol
 2: 1,3,5-Trioxan
 3: p,m-Xylool
 4: n-Butylacetat
 5: Hexanal, o-Xylen
 6: Cyclohexanon
 7: Nonanal
 8: Dekanal
 9: TXIB (Texanol)
 10: Benzophenon

Abb. 13: Chromatogramm eines Prüfkammer-Blindwertes (oben) und einer Probenahme (unten)

Zur Qualitätssicherung des Gesamtverfahrens wurde an einem europäischen Ringversuch (VOCEM) teilgenommen, in dessen Rahmen Standardlösungen vermessen und Kammermessungen an Materialien durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 2.5.3).

2.5.3 Ringversuch (VOCEM)

Als zusätzliche qualitätssichernde Maßnahme erfolgte die Teilnahme an einem europäischen Forschungsvorhaben [50] unter Koordination des CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) in dessen Rahmen mehrere Ringversuche stattfanden. Außer der BAM nahmen 17 weitere deutsche und europäische Institute an dem Ringversuchsprogramm teil.

Das Programm gliederte sich in drei Stufen. Stufe 1 war das Vermessen von zwei Lösungen verschiedener Konzentration von 2-Butoxyethanol, n-Dodekan, 2-Ethylhexanol, Hexansäure, Limonen, n-Oktan und TXIB (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat). Dazu wurde 1 µl der Lösungen auf Tenaxrohre gegeben, ein Liter saubere Prüfkammerluft über die Rohre gesaugt (Simulation der Probenahme) und danach die Thermodesorption der Tenaxrohre durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 14 (hohe Konzentration) und 15 (niedrige Konzentration) dargestellt.

Größere Abweichungen (22 % bzw. 43 % vom Sollwert) gab es hierbei nur für Hexansäure, die allen Teilnehmern Schwierigkeiten verursachte (siehe Standardabweichung).

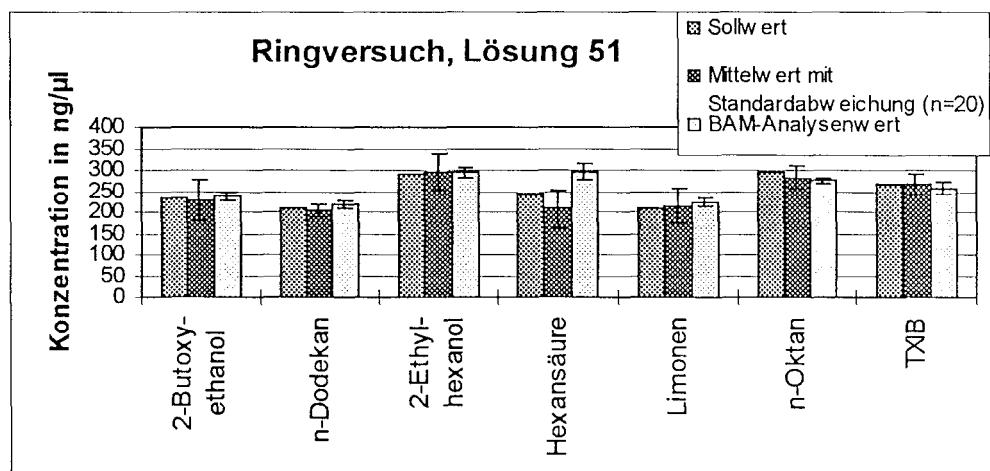


Abb. 14: Ringversuch an Lösungen mit hoher Konzentration

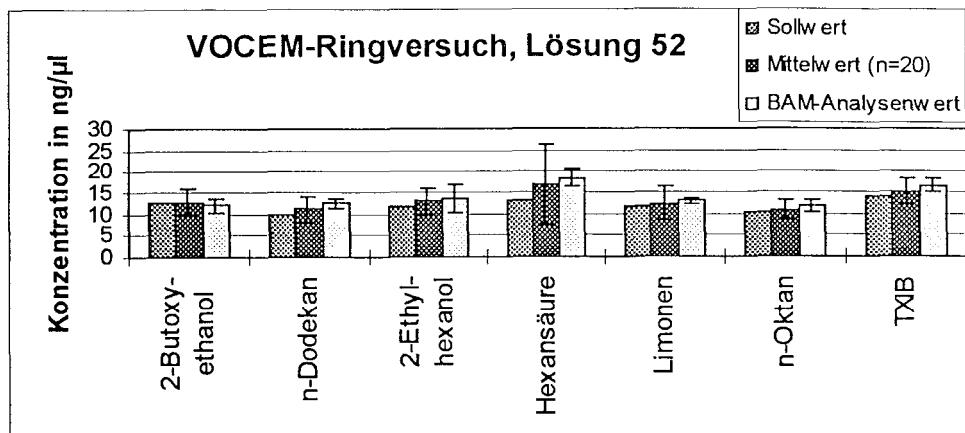


Abb. 15: Ringversuch an Lösungen mit niedriger Konzentration

Stufe 2 bestand aus der Probenahme an einer Referenzkammer (Indoortron, Ispra, Italien), in der bestimmte (den Teilnehmern unbekannte) Luftkonzentrationen der in Stufe 1 untersuchten Substanzen eingestellt waren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt.

Auch hierbei gab es die größten Abweichungen mit 45% wieder für die Hexansäure. Für Ethylhexanol und Limonen wurde ein Minderbefund von 28% bzw. 24% festgestellt.

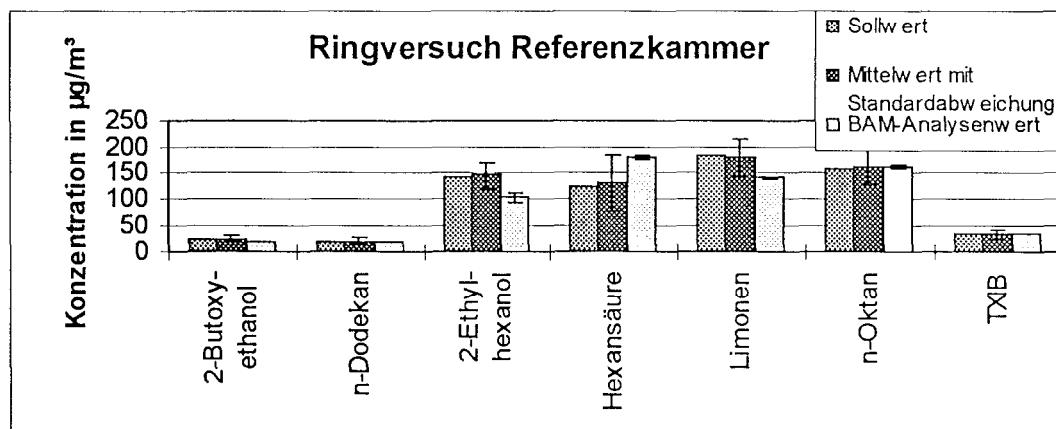


Abb. 16: Ringversuch an der Referenzkammer

Stufe 3 bestand aus der Untersuchung von zwei Materialien (Teppich und PVC-Belag) in den Emissionsmeßkammern der Teilnehmer. Hierzu erhielten alle Teilnehmer Materialien aus einer Produktionscharge. Die Materialien sollten auf bestimmte Substanzen untersucht werden. Für den Teppich waren dies n-Dekan, n-Undekan, n-Dodekan, n-Tridekan und 2-Phenoxyethanol. Für den PVC-Belag waren Phenol, 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, n-Tetradekan, TXIB und verschiedene Alkylbenzene die Zielsubstanzen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt, wobei die Alkylbenzene nicht aufgeführt sind, da keine entsprechenden Standards vorhanden waren und die Quantifizierung daher nur mit dem Responsefaktor von Toluol durchgeführt wurde. Da es bei den Materialmessungen keine Sollwerte geben konnte, erfolgte ein Vergleich der BAM-Analysenwerte mit dem Mittelwert der teilnehmenden Labore. Für jedes Material wurden 2 Meßwerte 24, 48 und 72 Stunden nach Einbringung in die Kammer ermittelt.

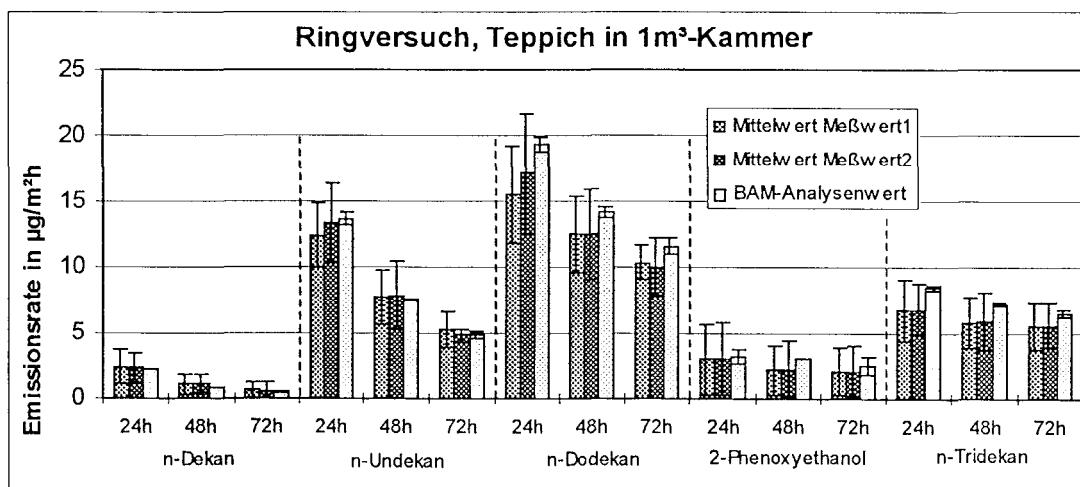


Abb. 17: Ringversuch für einen Teppichboden, BAM 1 m^3 -Kammer

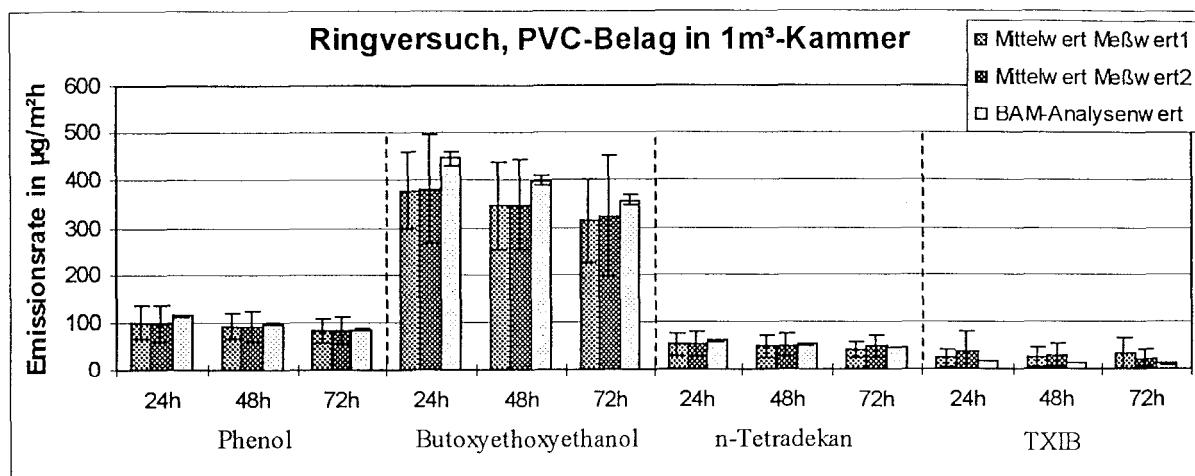


Abb. 18: Ringversuch für einen PVC-Belag, BAM 1 m³-Kammer

Es zeigt sich, daß die von der BAM aus den Konzentrationswerten ermittelten Emissionsraten für die aufgeführten Substanzen alle im Bereich der einfachen Standardabweichung der Mittelwerte liegen.

3. Ergebnisse

Die Auswahl des für die Hauptversuche benötigten Probenmaterials erfolgte unter dem Kriterium, daß die beschichteten Holzwerkstoffe bzw. Möbel und Möbelbauteile möglichst praxisnah unter industriellen Bedingungen gefertigt sind und bestimmte Materialgruppen (insbesondere Oberflächenbeschichtungssysteme, vgl. Abschnitt 1.3 und 1.4) hierbei berücksichtigt sind. Zur Ermittlung der Emissionsdaten (vgl. 3.1) wurden daher folgende Beschichtungssysteme einbezogen:

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

Ergänzend hierzu wurden in mehreren Fällen unterschiedliche Trägermaterialien (Spanplatte, Massivholz) oder Hilfsmaterialien (PVAc-Kleber) mit untersucht, um dem Ursprung von Emissionen, die nicht aus dem Beschichtungssystem stammen konnten, auf den Grund zu gehen. Teilweise wurden von den Herstellern der untersuchten Materialkombinationen auch die Einzelmaterialien zur Verfügung gestellt.

Eine genaue Materialbeschreibung erfolgt in 3.1.

Bei der Auswahl war auch die Fragestellung der Methodenentwicklung (vgl. 3.2) als wesentlicher Bestandteil des Projektes zu berücksichtigen, insbesondere im Hinblick auf die Kammer-Vergleichsmessungen. Die Versuche zur Methodenentwicklung wurden parallel oder ergänzend an den für 3.1 herangezogenen Materialien durchgeführt.

3.1 Emissionsdaten der untersuchten Materialien

Die ausgewählten Materialien wurden im Regelfall für einen Zeitraum von rund 28 Tagen in der Emissionsmeßkammer auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Während dieses Zeitraums wurden nach Möglichkeit mehrere Probenahmen, gleichmäßig verteilt über den Versuchszeitraum, durchgeführt und analysiert. In die Berechnung der Gesamt-VOC-Konzentration wurden alle am jeweiligen Tag mit einer Konzentration von $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ quantifizierten Substanzen einbezogen. Substanzen mit Konzentrationswerten $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurden dann mit in die Auswertung einbezogen, wenn die Anfangskonzentration während der ersten 1 – 3 Tage $\geq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ war. Nach Möglichkeit wurde zur Darstellung des Verlaufes der Gesamtkonzentration und für die Einzelsubstanzen eine Kurvenanpassung mit einer nicht linearen Regressionsfunktion durchgeführt. Hierfür zeigte sich in den meisten Fällen eine vollständige Potenzfunktion der Form

$$C = P1 / (1 + P2 \cdot t^P3)$$

als besonders geeignet. Diese Funktion ist auch die Grundlage zur Berechnung der Formaldehyd-Ausgleichskonzentration im Normentwurf prENV 717-1 [26]. Ihre Anwendung wurde bereits mehrfach beschrieben [40, 16, 17].

Die Berechnung der Regressionsfunktion wurde mit einer kommerziell erhältlichen Software [27] durchgeführt. Analog zu [26] wurden als Startparameter folgende Werte gewählt:

- P 1: 10 – 20 % größer als höchster Konzentrations-Anfangswert
- P 2: 0,1
- P 3: 0,5

Es wurden 10 Iterationsschritte durchgeführt.

Gemäß prENV 717-1 [26] wurden bei ansteigenden Konzentrationswerten während der ersten Meßtage die Anfangswerte, die zeitlich vor der Maximalkonzentration lagen und geringer als diese waren, nicht in die Berechnung der Regressionsfunktion einbezogen, da es andernfalls zu fehlerhaften Anpassungen kommen kann.

Die Angabe der ermittelten Koeffizienten bzw. der kompletten Regressionsfunktion erfolgt bei den Emissionsdaten der untersuchten Materialien. Zusätzlich ist bei der tabellarischen Darstellung in 3.1.1 bis 3.1.12 auch für bestimmte Zeitpunkte (1., 3., 7., 14., 21. und 28. Tag) die aus der Regressionsfunktion berechnete Konzentration, wie auch der Quotient aus dem 28. Tag und 14., 3. und 1. Tag angegeben (C28/C14,

C28/C3, C28/C1). Ein Wert von $\geq 100\%$ bedeutet hierbei konstante oder sogar ansteigende Konzentrationen, Werte $< 100\%$ einen Konzentrationsabfall.

Ein Überblick über die Regressionsdaten aller untersuchten Materialien ist Anhang 7.1 zu entnehmen.

Für VOC-Messungen ist die Ermittlung von Konzentrationsverläufen bisher nur im ECA-Report 8 [8] vorgesehen. Mit Hilfe der dort vorgeschlagenen Einfach- oder Doppel-Exponentialfunktionen sind zwar die Konzentrationsverläufe einschließlich des Konzentrationsanstiegs nach der Kammerbeladung darstellbar, dies macht aber die Ermittlung von ausreichend vielen Meßwerten in der Anfangsphase nach Kammerbeladung zwingend notwendig. Im ECA-Report No. 18 [11] ist hingegen eine Konzentrationsbestimmung für folgende Zeitpunkte (t_s) nach Kammerbeladung vorgegeben:

$$t_{s1} = 24 \text{ h} \pm 1\text{h}; / t_{s2} = 72 \text{ h (3d)} \pm 3\text{h}; / t_{s3} = 28 \text{ d} \pm 1\text{d}$$

d: Tage
h: Stunden

Hierbei ist für jeden Zeitpunkt eine Doppelbestimmung vorzunehmen, so daß sich die Zahl der Messungen auf mindestens 6 addiert. Die Berechnung einer Abklingkurve aus diesen Daten dürfte jedoch Schwierigkeiten bereiten.

Der Vorteil der Berechnung einer Regressionsfunktion ist, daß so Informationen über das Abklingverhalten der emittierten Substanzen gewonnen werden und aus der Regressionsfunktion zu jedem beliebigen Zeitpunkt innerhalb der Versuchsdauer die Konzentration berechnet werden kann. Eine Extrapolation hingegen darf streng genommen nicht vorgenommen werden, da sie je nach Güte der Regression mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist. Für eine grobe Abschätzung von über die Versuchsdauer hinausgehenden Konzentrationsverläufen kann sie aber Verwendung finden.

Die Angabe der Konzentrationswerte in allen Grafiken und Tabellen (z.B. am 28. Tag des Kammerversuches) erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Berechnung aus der Regressionsfunktion. Aus den Konzentrationswerten erfolgte die Berechnung der flächenspezifischen Emissionsrate gemäß folgender Gleichung (nach [22, 23]):

$$C = SER_a(t) \cdot (a/n) = SER_a(t) / q$$

Wurden vergleichende Emissionsmessungen in unterschiedlichen Kammern durchgeführt, so sind bei der Darstellung in Abschnitt 3.1 die Emissionsdaten der 1 m³-Kammer herangezogen. Diese Kammer wurde als Referenzkammer betrachtet, da sie speziell für VOC-Emissionsmessungen entwickelt wurde und seit längerer Zeit kommerziell gefertigt erhältlich ist. Die Daten der Vergleichskammern werden dann gesondert im Abschnitt 3.2.1 beim Kammervergleich gegenübergestellt.

Wurde bei dem untersuchten Material kein Kammervergleich durchgeführt, sind die Emissionsdaten für die eingesetzte Kammer dargestellt.

3.1.1 Regal aus dekorfolienbeschichteter Spanplatte

Bei dem zu untersuchenden Material handelte es sich um baugleiche Wandregale mit schwarzer Dekorfolien-/Finishfolienbeschichtung, die alle aus der gleichen Produktionscharge stammten. Nach Herstellerangaben war die Polyesterlackbeschichtete Dekorfolie mit Weißleim im Kaltkaschierverfahren auf die Spanplatte aufgebracht.

Von der Produktion bis zur Beladung der Kammern vergingen mehrere Wochen. Direkt nach der Herstellung bis zur Montage der Wandregale waren die Wandregalbauteile aufeinander gestapelt, in Folie eingeschweißt, gelagert. Die Beladung der Kammern (20 m³- und 1 m³-Kammer) erfolgte kurz nach dem Auspacken und der Montage der Wandregale. Eine Schmalflächenversiegelung wurde nicht durchgeführt, da es sich um eine Ganzkörperprüfung handelte und die Probekörperdimensionen in den Kammern exakt die gleichen waren. Lediglich die Anzahl der Bauteile war unterschiedlich. In der 20 m³-Kammer kamen 15 Regale mit einer Gesamtoberfläche von 20,0 m² zur Untersuchung, in der 1 m³-Kammer 1 Wandregal mit einer Gesamtoberfläche von 1,33 m². Der Luftwechsel in beiden Kammern wurde so eingestellt, daß die flächenspezifische Luftdurchflußrate ($q = \text{V}/\text{A} = \text{n}/\text{a}$) (vgl. Abschnitt 2.2) jeweils $q = 1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ betrug. Nachstehend sind die Ergebnisse für die 1 m³-Kammer dargestellt, die Ergebnisse der Kammer-Vergleichsmessung finden sich in Abschnitt 3.2.1.

Abb. 19 zeigt den Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration in der 1 m³-Kammer, ermittelt durch Summenbildung aus den 9 nachgewiesenen Substanzen, die eine Konzentration von $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aufwiesen.

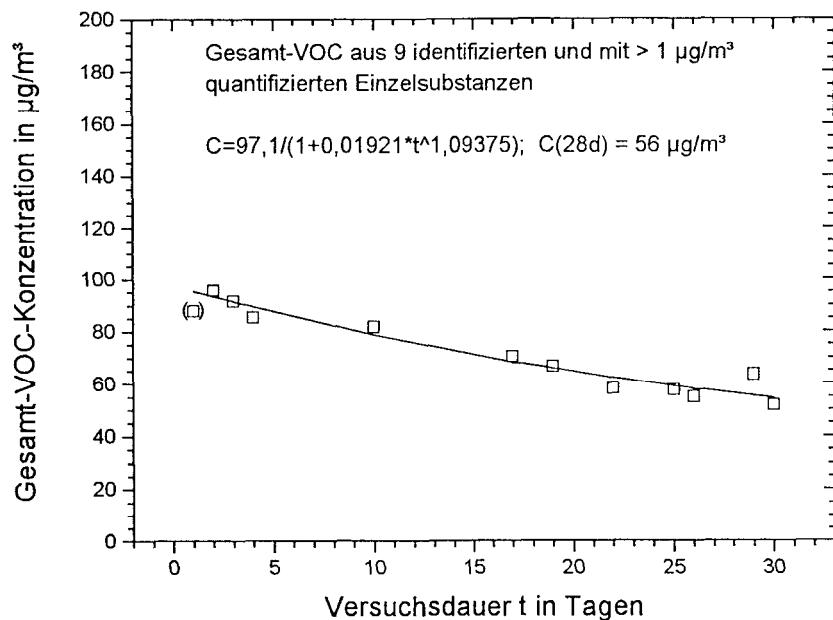


Abb. 19: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 1 m^3 -Kammer

Bei Betrachtung des Konzentrationsverlaufes der 2 Hauptkomponenten Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat (Butyldiglykolacetat) und Diisobutylphthalat fällt auf, daß diese nur eine relativ schwache zeitliche Konzentrationsabnahme aufweisen (Abb. 20).

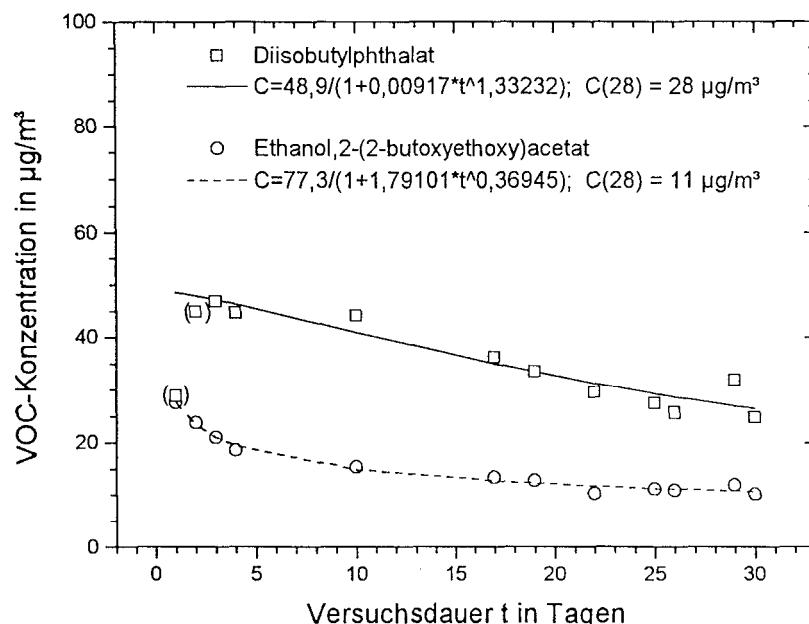


Abb. 20: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 1 m^3 -Kammer

Für Diisobutylphthalat kommt es während der ersten Tage sogar zu einem weiteren Konzentrationsanstieg, was sich durch Wandeffekte für diese relativ schwerflüchtige Substanz (Siedepunkt 327 °C) erklären lässt (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Die anderen emittierten und mit einer Konzentration von > 1 µg/m³ quantifizierten Substanzen sind Tab. 9 zu entnehmen.

Tab. 9: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.1, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/m ²]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	97,10	0,01921	1,09375	95,3	91,3	83,6	72,2	63,2	56,0	77	61	59	
Diisobutylphthalat	48,9	0,00917	1,33232	48,5	47,0	43,6	37,4	32,0	27,5	74	59	57	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat	77,3	1,79101	0,36945	27,7	21,0	16,5	13,4	11,9	10,8	81	52	39	
Hexanal	12,3	1,10102	-0,08050	5,9	6,1	6,3	6,5	6,6	6,7	103	109	114	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	7,57	0,24484	0,43996	6,1	5,4	4,8	4,2	3,9	3,7	86	68	60	
Alpha-Pinen	15,1	2,27544	0,31325	4,6	3,6	2,9	2,4	2,2	2,0	83	56	44	
Heptadecan	16,8	2,38086	0,42314	5,0	3,5	2,6	2,0	1,7	1,6	77	45	31	
Octadecan	3,55	0,18981	0,67884	3,0	2,5	2,1	1,7	1,4	1,3	76	50	42	
Hexadecan	55,2	11,62093	0,43671	4,4	2,8	2,0	1,5	1,2	1,1	74	39	25	

3.1.2 UV-härtendes Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte (28 mm Dicke)

Bei dem Untersuchungsmaterial handelte es sich um Buche-furnierte Spanplatten (Rohspanplatte 28 mm Dicke), die mit einer zweifachen UV-Grundierung (je 20 g/m²), jeweils gefolgt von UV-Härtung und Zwischenschliff und einer einfachen UV-Decklackierung (20 g/m²) mit anschließender UV-Härtung unter Serien-Produktionsbedingungen im Walzverfahren beschichtet wurden. Direkt nach der Lackierung und Aushärtung wurden die Teile in Folie eingeschweißt und verschickt. Die Beladung der Emissionsmeßkammern (1 m³-, 20 l - Kammer und FLEC) erfolgte 7 Tage nach Herstellung der Platten, direkt nach dem Auspacken aus der Folie und der Schmalflächenversiegelung mit selbstklebender Aluminiumfolie. Die Versiegelung mit Aluminiumfolie wurde vorgenommen, um vergleichbare Emissionsbedingungen (Verhinderung von Schmalflächenemissionen) bei den unterschiedlich dimensionierten Proben in verschiedenen Kammern zu schaffen. Nachstehend sind die Meßergebnisse der 1 m³-Kammer dargestellt, die Vergleichsmessungen zu den anderen Kammern finden sich in Abschnitt 3.2.1.

Der Verlauf der Gesamtkonzentration, berechnet aus 13 mit einer Konzentration von $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ quantifizierten Einzelsubstanzen ist Abb. 21 zu entnehmen. Hierbei ergibt sich eine Konzentrationsabnahme von anfangs rund $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf knapp $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach 28 Tagen.

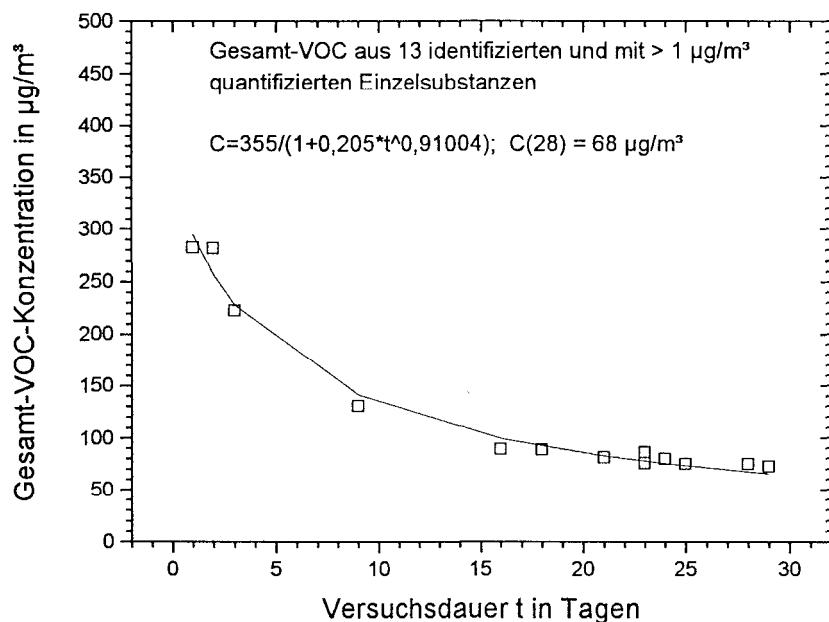


Abb. 21: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Buche-furnierten Spanplatte (UV-Lack 1, 1 m^3 -Kammer)

Die beiden festgestellten Hauptkomponenten (Essigsäurebutylester (n-Butylacetat) und Benzophenon) weisen hierbei ein stark unterschiedliches Abklingverhalten auf (Abb. 22). Während n-Butylacetat zu Beginn des Versuches die höchsten Konzentrationen zeigt, klingt es im Verlauf von 28 Tagen deutlich unter die Benzophenon-Konzentration ab, so daß zum Versuchsende das Emissionsverhalten des Materials vom Benzophenon dominiert wird. Darüberhinaus zeigt das bei dem untersuchten UV-härtenden Lacksystem als Photoinitiator Verwendung findende Benzophenon zu Versuchsbeginn das schon im Versuch 3.1.1 für Diisobutylphthalat festgestellte Verhalten eines anfänglichen Konzentrationsanstieges. Dies kann wiederum durch das Auftreten von Wandeffekten erklärt werden, da es sich beim Benzophenon mit einem Siedepunkt von 305°C ebenfalls um eine relativ schwerflüchtige Substanz handelt.

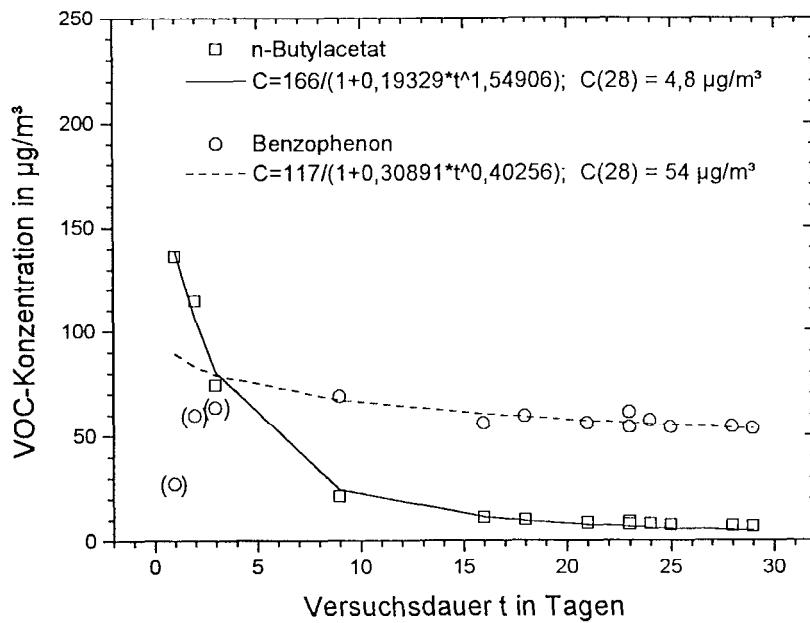


Abb. 22: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten einer mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Buche-furnierten Spanplatte (UV-Lack 1, 1 m³-Kammer)

Die anderen mit einer Endkonzentration von $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bzw. Anfangskonzentration $\geq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ermittelten Substanzen mit ihren Regressionsdaten sind Tab. 10 zu entnehmen.

Tab. 10: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.2, UV-Lack 1, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/m²]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	355	0,20500	0,91004	294,6	228,0	161,0	108,8	83,1	67,6	62	30	23	
Benzophenon	117	0,30891	0,40256	89,4	79,0	69,8	61,8	57,0	53,6	87	68	60	
n-Butylacetat	166	0,19329	1,54906	139,1	80,6	33,6	13,3	7,3	4,8	36	6	3	
4-Methoxyphenol	31,5	0,02200	1,71481	30,8	27,5	19,5	10,4	6,2	4,1	40	15	13	
m-Xylen	20,1	0,12161	1,43288	17,9	12,7	6,8	3,2	1,9	1,3	41	10	7	
Cyclohexanon	21,3	0,13187	1,58621	18,8	12,1	5,5	2,2	1,2	0,8	36	6	4	
o-Xylen	8,59	0,18711	1,25739	7,2	4,9	2,7	1,4	0,9	0,6	46	13	9	
Benzaldehyd	35	0,83614	1,26792	19,1	8,0	3,2	1,4	0,9	0,6	43	8	3	
Methoxypropylacetat	20,5	0,16214	1,71210	17,6	9,9	3,7	1,3	0,7	0,4	32	4	2	
p-Xylen	28,4	2,90878	0,97998	7,3	3,0	1,4	0,7	0,5	0,4	51	12	5	
Ethylbenzen	5,53	0,06460	1,68239	5,2	3,9	2,0	0,9	0,5	0,3	35	8	6	
Toluol	156.000	28037	0,88467	5,6	2,1	1,0	0,5	0,4	0,3	54	14	5	

3.1.3 UV-härtendes Lacksystem auf Erle-Massivholz

Bei dem untersuchten Material handelte es sich ebenfalls um ein UV-Lacksystem, das jedoch von einem anderen Lackzulieferer stammte und auf Erle-Leimholz ebenfalls im Walzverfahren aufgebracht wurde. Auch hier wurde eine zweifache Grundierung vorgenommen (je 20 g/m²) mit Zwischenschliff und anschließender UV-Härtung, die Decklackierung erfolgte jedoch zweifach mit UV-Acryl-Decklack. Hierbei erfolgte nach der ersten UV-Decklackierung (10 g/m²) eine Trocknung mittels Düsentröckner, die anschließende zweite Decklackierung (20 g/m²) wurde UV-gehärtet. Am Tag nach der Herstellung wurden die Proben in Folie eingepackt und zur Untersuchung verschickt. Die Beladung der Kammern (1 m³-, 20 l-Kammer und FLEC) erfolgte 8 Tage nach der Herstellung der Bauteile, direkt nach dem Auspacken aus der Folie und der Schmalflächenversiegelung mit selbstklebender Aluminiumfolie. Die Versiegelung mit Aluminiumfolie wurde wiederum vorgenommen, um vergleichbare Emissionsbedingungen (Verhinderung von Schmalflächenemissionen) bei den unterschiedlich dimensionierten Proben in verschiedenen Kammern zu schaffen. Nachstehend sind die Meßergebnisse der 1 m³-Kammer dargestellt, die Vergleichsmessungen zu den anderen Kammern finden sich in Abschnitt 3.2.1.

Diese untersuchten Bauteile weisen, abgesehen von den ersten Tagen, hinsichtlich des Verlaufes der Gesamt-VOC-Konzentration nur geringe Unterschiede zu dem in 3.1.2 untersuchten System auf, wie Abb. 23 in der vergleichenden Gegenüberstellung zu entnehmen ist. Auch hinsichtlich der emittierten Haupt- und Nebenstoffen besteht eine weitgehende Übereinstimmung (siehe Tab. 10 und 11). Dies führt zu dem Schluß, daß offensichtlich diese unterschiedlichen Trägermaterialien wenig Einfluß auf das Emissionsverhalten haben, wie auch das Emissionsverhalten des eingesetzten Lacksystems (UV-härtender Lack) von zwei unterschiedlichen Herstellern bei etwas unterschiedlichen Applikationsbedingungen weitgehend vergleichbar ist.

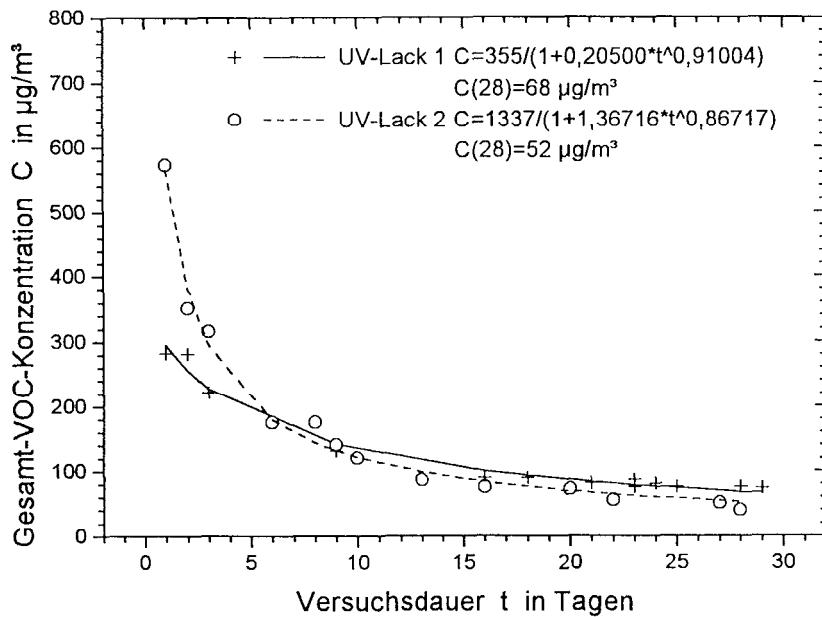


Abb. 23: Vergleichende Gegenüberstellung des Konzentrationsverlaufes zweier UV-härtender Lacksysteme auf unterschiedlichen Trägermaterialien

Tab. 11: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.3, UV-Lack 2, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/m²]						C _{28/C14}	C _{28/C3}	C _{28/C1}
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC	1337	1,36716	0,86717	564,8	294,2	159,4	92,3	66,3	52,2	57	18	9
Benzophenon	105	0,02542	1,35049	102,4	94,4	77,7	55,3	41,1	31,9	58	34	31
n-Butylacetat	539	0,74354	1,34473	309,1	126,6	48,2	20,1	11,8	8,1	40	6	3
Benzaldehyd	444	11,70814	0,68733	34,9	17,1	9,7	6,1	4,6	3,8	62	22	11
Cyclohexanon	137	1,13187	1,02774	64,3	30,4	14,6	7,6	5,1	3,8	50	13	6
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	92	1,95206	1,01623	31,2	13,2	6,1	3,1	2,1	1,6	50	12	5
m-Xylen	119	9,58725	0,75770	11,2	5,2	2,8	1,7	1,2	1,0	59	19	9
o-Xylen	27,1	4,25194	0,77814	5,2	2,5	1,3	0,8	0,6	0,5	59	19	9
p-Xylen	14,1	1,89839	0,95529	4,9	2,2	1,1	0,6	0,4	0,3	53	14	6

3.1.4 UV-härtendes Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte (16 mm Dicke)

Das gleiche Lacksystem wie in 3.1.2, wiederum auf Buche-furnierter Spanplatte als Trägermaterial (jedoch Trägerplatte nur 16 mm statt 28 mm Dicke), wurde 10 Tage nach der Herstellung in die Emissionsmeßkammer eingebracht. Ansonsten waren die Herstellbedingungen und Vorbereitungsarbeiten vor der Beladung exakt die gleichen wie in Abschnitt 3.1.2.

Der Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration weist wiederum nur geringe Unterschiede zu dem in 3.1.2 (UV-Lack 1) untersuchten System auf, wie Abb. 24 in der vergleichenden Gegenüberstellung zu entnehmen ist. Die Anfangskonzentration ist hierbei ebenfalls deutlich geringer als bei UV-Lack 2 in Versuch 3.1.3.

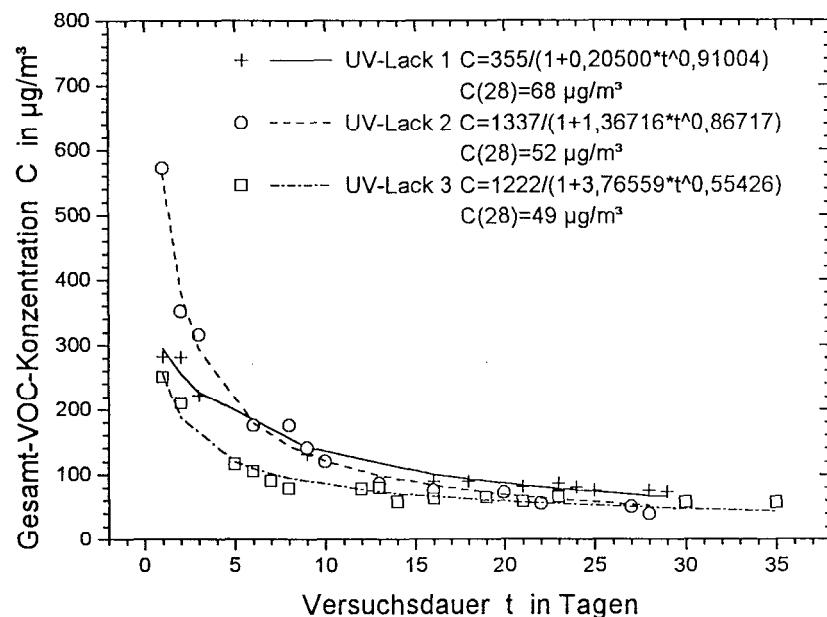


Abb. 24: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration von drei UV-härtenden Lacksystemen auf unterschiedlichen Trägermaterialien im Vergleich

Dies ist im wesentlichen auf die geringere Anfangskonzentration von n-Butylacetat zurückzuführen, wie sich im Vergleich nachstehender Tab. 12 mit Tab. 11 (Abschnitt 3.1.3) und Tab. 10 (Abschnitt 3.1.2) erkennen lässt.

Tab. 12: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.4, UV-Lack 3, 1 m^3 -Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. SER _a (t) in $\mu\text{g}/\text{hm}^2$							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1 [%]
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	1222	3,76559	0,55426	256,4	154,2	101,2	70,8	57,2	49,1	69	32	19	
Benzophenon	110	0,66731	0,21232	66,0	59,7	54,8	50,7	48,4	46,7	92	78	71	
Cyclohexanon	28,7	0,12120	1,33733	25,6	18,8	10,9	5,6	3,5	2,5	45	13	10	
Benzaldehyd	59,8	1,70611	0,86947	22,1	11,0	5,8	3,3	2,4	1,9	56	17	8	
n-Butylacetat	115	0,10921	2,07993	103,7	55,5	15,9	4,2	1,8	1,0	24	2	1	
m-Xylen	11,7	0,22283	1,18127	9,6	6,4	3,6	1,9	1,3	0,9	49	15	10	
o-Xylen	5,95	0,18032	1,11214	5,0	3,7	2,3	1,4	0,9	0,7	53	19	14	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	10,6	0,09530	1,61439	9,7	6,8	3,3	1,4	0,8	0,5	36	7	5	
p-Xylen	8,27	0,55739	1,08684	5,3	2,9	1,5	0,8	0,5	0,4	50	13	7	

3.1.5 PU-Lacksystem auf Erle-Massivholz

Bei den untersuchten Bauteilen handelte es sich um Erle-Leimholzplatten, die mit einer 2-Komponenten-Polyurethan (2-K-PUR)-Grundierung (150 g/m^2) und einem 2-K-PUR-Decklack (150 g/m^2) nach Zwischenschliff im Handspritzverfahren (Airless) unter Serien-Produktionsbedingungen lackiert wurden. Die Decklackierung erfolgte hierbei einen Tag nach der Grundierung, die Verpackung der Proben in Folie am folgenden Tag.

Die Beladung der Emissionsmeßkammern (1 m^3 -, 20 m^3 -Kammer und FLEC) erfolgte 8 Tage nach der Herstellung der Platten, direkt nach dem Auspacken aus der Folie. Auf eine Schmalflächenversiegelung der Proben wurde verzichtet, da in der 20 m^3 - und 1 m^3 -Kammer genau die gleichen Probenformate nur in unterschiedlicher Anzahl eingesetzt wurden. Bei der Untersuchung mittels FLEC ist die Schmalfläche ohne Bedeutung, da die FLEC direkt auf die lackierte Oberfläche gesetzt wird.

Nachstehend sind die Meßergebnisse der 1 m^3 -Kammer dargestellt, die Vergleichsmessungen zu den anderen Kammern finden sich in Abschnitt 3.2.1.

Für die Gesamt-VOC-Konzentration in der 1 m^3 -Kammer ergeben sich Anfangswerte von rund 10 mg/m^3 , die im Verlauf der 28-tägigen Versuchsdauer auf Werte von rund $450 \mu\text{g/m}^3$ abklingen (Abb. 25).

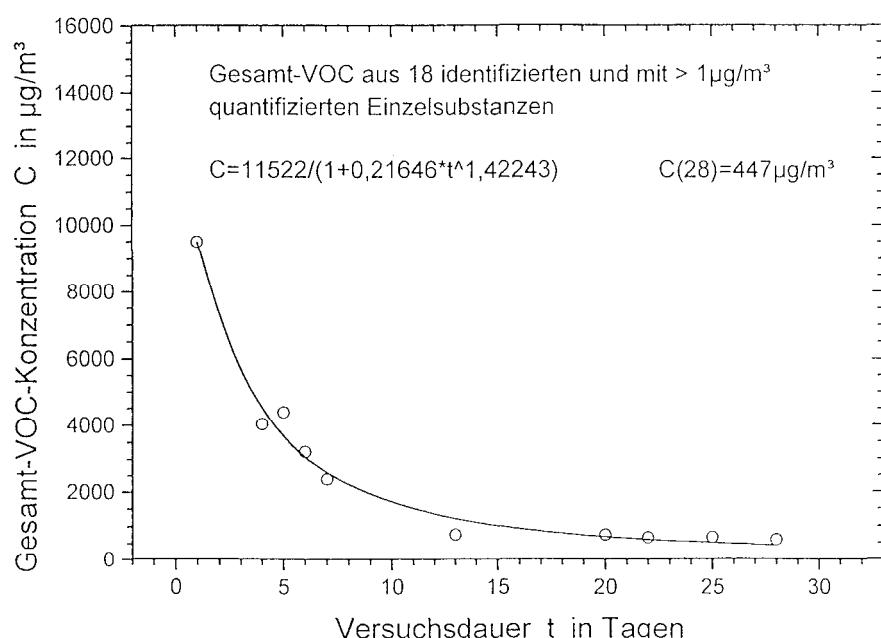


Abb. 25: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer mit einem PU-Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m^3 -Kammer)

Die Hauptkomponenten hierbei sind Essigsäurebutylester (n-Butylacetat) und Methylisobutylketon (MIBK). Beide Substanzen zeigen analog der Gesamt-VOC-Konzentration eine rapide Konzentrationsabnahme (Abb. 26).

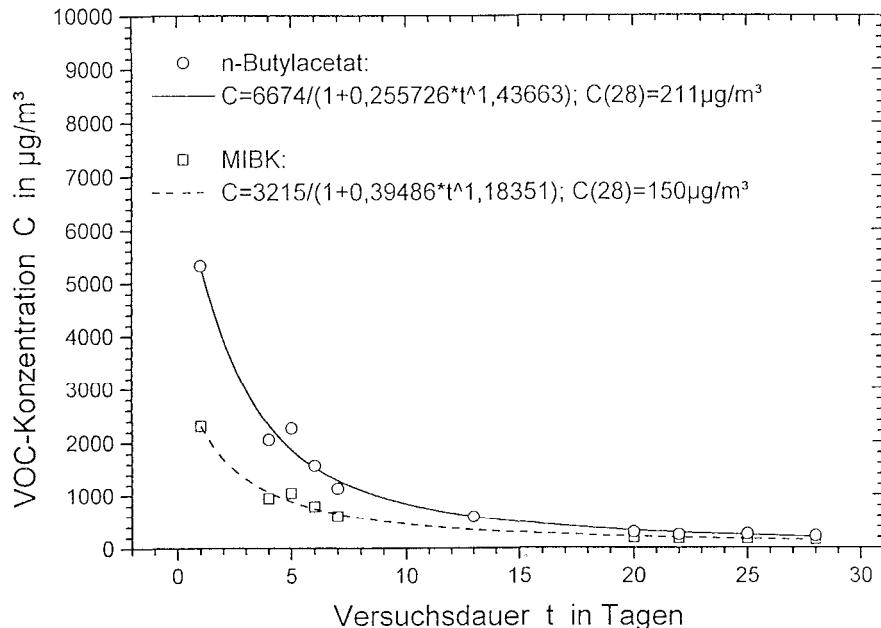


Abb. 26: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten einer mit einem PU Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m³-Kammer)

Auch die mit einer Konzentration > 10 µg/m³ quantifizierten Nebensubstanzen, deren Konzentrationsverlauf in Abb. 27 dargestellt ist, zeigen ein vergleichbares Abklingverhalten.

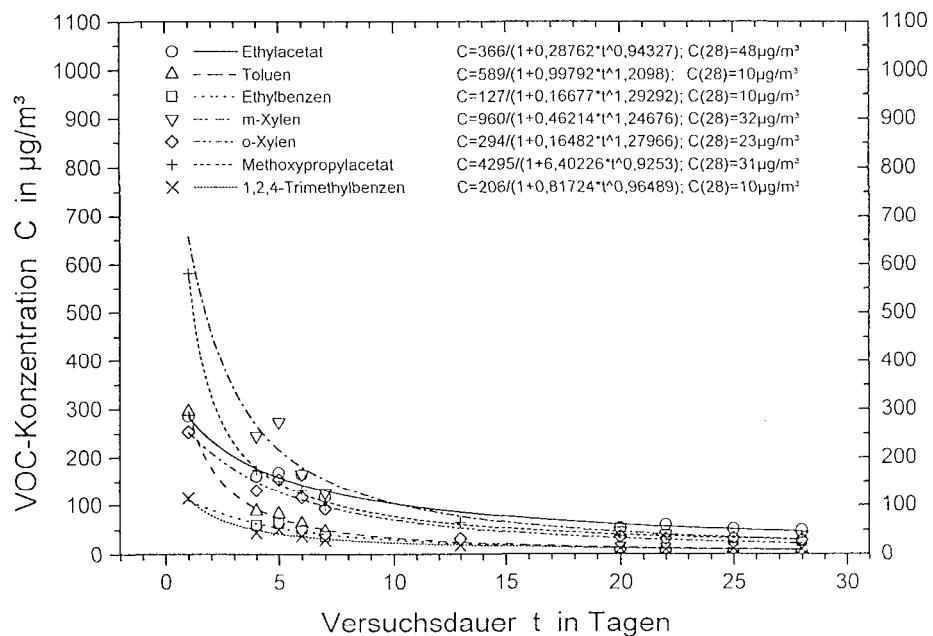


Abb. 27: Konzentrationsverlauf der Nebenkomponenten (>10 µg/m³) einer mit einem PU-Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m³-Kammer)

In Tab. 13 sind im Überblick alle festgestellten Verbindungen mit ihren Regressionsdaten aufgeführt.

Tab. 13: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.5, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/m ³]						C28/C14	C28/C3	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC	11522	0,21646	1,42243	9471,7	5667,8	2590,8	1125,2	660,3	447,2	40	8	5
n-Butylacetat	6674	0,25573	1,43663	5314,9	2980,2	1286,8	541,2	313,5	210,7	39	7	4
Methylisobutylketon (MIBK)	3215	0,39486	1,18351	2304,9	1312,7	649,5	322,4	207,4	150,4	47	11	7
Ethylacetat	366	0,28762	0,94327	284,2	202,1	130,6	81,9	60,2	47,7	58	24	17
m-Xylen	960	0,46214	1,24676	656,6	340,6	154,1	71,6	44,5	31,5	44	9	5
Methoxypropylacetat	4295	6,40226	0,92530	580,2	229,8	108,0	57,6	39,7	30,5	53	13	5
o-Xylen	294	0,16482	1,27966	252,4	175,8	98,4	50,5	32,3	23,1	46	13	9
Toluol	589	0,99792	1,20980	294,8	123,5	51,2	23,3	14,5	10,3	44	8	3
1,2,4-Trimethylbenzen	206	0,81724	0,96489	113,4	61,3	32,5	18,0	12,5	9,6	54	16	9
Ethylbenzen	127	0,16677	1,29292	108,8	75,1	41,4	21,0	13,3	9,5	45	13	9
p-Xylen	891	4,36145	0,96667	166,2	65,4	30,1	15,7	10,6	8,1	52	12	5
4-Heptanon, 2,6-dimethyl	192	1,09681	1,03443	91,6	43,5	20,8	10,8	7,2	5,4	50	12	6
Ethylmethylbenzen	143	0,86889	1,01695	76,5	39,1	19,6	10,4	7,1	5,3	51	14	7
1,3,5-Trimethylbenzen	45,6	0,84006	0,91857	24,8	13,8	7,6	4,3	3,1	2,4	55	17	10
1,2,3-Trimethylbenzen	42,9	0,97621	0,91306	21,7	11,7	6,3	3,6	2,6	2,0	55	17	9
Methylethylbenzen	55,3	0,57976	1,16241	35,0	18,0	8,4	4,1	2,6	1,9	47	11	5
Methylpropylbenzen	34,3	0,92559	0,99155	17,8	9,1	4,7	2,5	1,7	1,3	52	14	7
2-Heptanon, 2,6-dimethyl	68,3	2,41358	0,94385	20,0	8,7	4,2	2,3	1,6	1,2	53	14	6
Propylbenzen	34,3	0,77788	1,09109	19,3	9,6	4,6	2,3	1,5	1,1	49	12	6

3.1.6 Kommode aus PU-/UV-beschichteten Bauteilen

Die untersuchte Kommode bestand aus einem Korpus und einer Schublade. Der Korpus und die Schubladenfront war aus PU-lackiertem Erle-Leimholz gefertigt, das bereits in 3.1.5 auf sein Emissionsverhalten untersucht wurde. Die Schubladenseitenteile waren aus Furniersperrholz gefertigt, lackiert mit einem UV-härtenden Lacksystem. Für den Schubladenboden und die Kommoden-Rückwand kam ebenfalls Sperrholz zum Einsatz, das aber nicht lackiert war. Die Kommode wurde aus wenige Tage zuvor hergestellten, im Stapel gelagerten Bauteilen gefertigt. Nach der Fertigstellung wurde sie in Folie verpackt und abgeschickt. Wenige Tage nach dem Eintreffen wurde die Kommode ausgepackt und die Emissionsmeßkammer (1 m³-Kammer) beladen.

Von der Herstellung der Kommode bis zur Kammerbeladung vergingen insgesamt 17 Tage.

Der Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration ist Abb. 28 zu entnehmen. Hierbei ist die Gesamt-VOC-Konzentration einmal unter Einbeziehung von Essigsäure und einmal ohne Essigsäure dargestellt. Essigsäure wurde bei diesem Versuch erstmals in signifikanten Konzentrationen nachgewiesen werden. Sie war bei zuvor durchgeführten Versuchen (3.1.2 – 3.1.5) für die UV-härtend und PU-lackierten Bauteile nicht feststellbar. Als Quelle der Essigsäure-Emission konnten die unbeschichteten Furniersperrholzflächen der Kommoden-Rückwand und des Schubladenbodens mittels FLEC-Messung identifiziert werden.

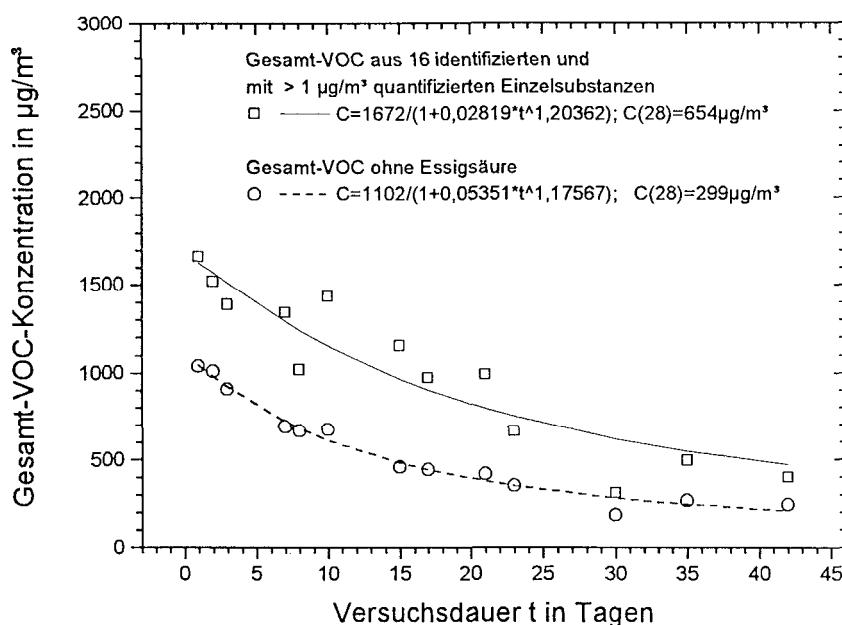


Abb. 28: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer Kommode mit überwiegend PU- und UV-lackierten Flächen

Bis auf Essigsäure sind die von der Kommode emittierten Substanzen (Tab. 14) die gleichen, wie sie bei der PU-lackierten Leimholzplatte und den UV-lackierten Trägerplatten (Versuch 3.1.2 – 3.1.5) festgestellt wurden.

Dies läßt sich beim Vergleich der Tabellen mit den Regressionsdaten der einzelnen Versuche gut erkennen. Hierbei fällt auf, daß die Konzentrationen der Einzelsubstanzen bei der Kommode fast durchweg geringer sind als bei den untersuchten Bauteilen. Die Konzentrationsrangfolge (28-Tageswerte) ist aber fast die gleiche wie beim PU-Lack. Lediglich o-, m- und p-Xylen zeigen bei der Kommode fast die gleichen Konzentrationen, was darauf zurückzuführen ist, daß diese Verbindungen aus beiden Lacksystemen emittiert werden. Die Konzentration von Benzophenon ist bei der

Kommode wesentlich geringer als bei den Bauteilen. Grund ist der geringe Flächenanteil an der Gesamtfläche und die Tatsache, daß Benzophenon, wie auch in gewissem Umfang die anderen Verbindungen an anderen Oberflächen adsorbiert wird (vgl. Abschnitt 3.2.7). Ansonsten sind die geringeren Konzentrationen einiger Substanzen neben dem geringeren Anteil der entsprechenden Emissionsflächen an der Gesamtfläche auch auf Verluste während der Lagerung der Kommode zurückzuführen, da diese nach etwas längerer Lagerzeit als die PU- und UV-lackierten Proben zur Untersuchung kam.

Tab. 13 a: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.6, 1 m³-Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/m ³]						C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC mit Essigsäure	1672	0,02819	1,20362	1626,2	1512,1	1292,8	997,9	796,0	654,2	66	43	40
Gesamt-VOC ohne Essigsäure	1102	0,05351	1,17567	1046,0	922,4	721,6	503,0	377,6	298,6	59	32	29
Essigsäure	622	0,00401	1,58774	619,5	608,0	571,6	491,8	413,5	346,3	70	57	56
n-Butylacetat	553	0,06054	1,20887	521,4	450,2	338,0	223,8	162,6	125,7	56	28	24
MBK	142	0,03948	1,19940	136,6	123,8	100,9	73,4	56,3	45,1	61	36	33
m-Xylen	88,7	0,08183	0,99382	82,0	71,3	56,6	41,7	33,0	27,3	66	38	33
Ethylacetat	85,7	0,01520	1,58805	84,4	78,8	64,2	42,8	29,4	21,3	50	27	25
o-Xylen	62,6	0,06170	1,06054	59,0	52,3	42,1	31,1	24,5	20,1	65	38	34
Methoxypropylacetat	38,2	0,08199	0,98515	35,3	30,8	24,5	18,2	14,4	12,0	66	39	34
p-Xylen	37,1	0,06770	1,06155	34,7	30,5	24,2	17,5	13,7	11,2	64	37	32
Ethylbenzen	25,2	0,06559	1,07022	23,6	20,8	16,5	12,0	9,3	7,6	63	37	32
Toluuen	23,5	0,03954	1,22059	22,6	20,4	16,5	11,8	9,0	7,1	60	35	31
1,2,4-Trimethylbenzen	17,2	0,13024	0,78760	15,2	13,1	10,7	8,4	7,1	6,1	73	47	40
Hexanal	15,3	0,30364	0,48130	11,7	10,1	8,6	7,4	6,6	6,1	83	60	52
Cyclohexanon	7,65	0,07354	0,97634	7,1	6,3	5,1	3,9	3,1	2,6	68	42	37
Ethylmethylbenzen	8,3	0,05919	1,08194	7,8	6,9	5,6	4,1	3,2	2,6	64	38	33
Benzophenon	3,11	0,00013	2,29493	3,1	3,1	3,1	2,9	2,7	2,4	83	79	79
Methylethylbenzen	4,4	0,15174	0,72729	3,8	3,3	2,7	2,2	1,8	1,6	75	49	42

3.1.7 Dekorfolienbeschichteter Schrank und Einzelwerkstoffe

Der für die Untersuchungen eingesetzte dekorfolienbeschichtete Schrank und die mit der gleichen Folie beschichteten Platten wurden frisch produziert und im Stapel verpackt angeliefert. Die Montage des Schrankes und Beladung der 20 m³-Kammer erfolgte am Tag der Anlieferung. Aus den beschichteten Platten wurden durch Zuschneid die Proben für die Vergleichsmessungen in den kleineren Kammern gewonnen. Hierbei wurden die Proben so zugeschnitten, daß der Anteil der Schmalflächen an der Gesamtfläche einmal 10 % betrug (1 m³-Kammer, 0,02 m³-Kammer). Im anderen Fall wurden die Proben mittels selbstklebender Aluminiumfolie auf einen Schmalflächenanteil von 0 % versiegelt (0,02 m³-Kammer, FLEC). Dieser Versuch sollte Aufschluß darüber geben, inwieweit die Emission durch die Schmalflächen beeinflußt

mit der Gesamtemission des Schrankes, der überwiegend aus beschichteter Platte besteht, vergleichbar sind.

Die mit unterschiedlichen Schmalflächenanteilen ermittelten Verläufe der Gesamt-VOC-Konzentration sind in Abb. 29 zum Vergleich gemeinsam dargestellt.

Hierbei ergibt sich für den in der 20 m³-Kammer untersuchten Schrank mit einem überschlägig berechneten Schmalflächenanteil von 1,7 % eine fast konstante, tendenziell sogar leicht ansteigende Konzentration. Dies ist wiederum auf das Vorliegen von Wandeffekten in der 20 m³-Kammer zurückzuführen (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Bei Betrachtung der Gesamt-VOC-Konzentration der folienbeschichteten Spanplatte mit 10 % Schmalflächenanteil ergibt sich eine gute Vergleichbarkeit des Konzentrationsverlaufes zwischen 1 m³- und 0,02 m³-Kammer, wie auch bei einem Schmalflächenanteil von 0 % zwischen 0,02 m³-Kammer und FLEC. Bei dem geringeren Schmalflächenanteil (0 % gegenüber 10 %) ist die Gesamt-VOC-Konzentration verringert, was darauf schließen lässt, daß über die Schmalflächen ohne Versiegelung ebenfalls emittiert wird.

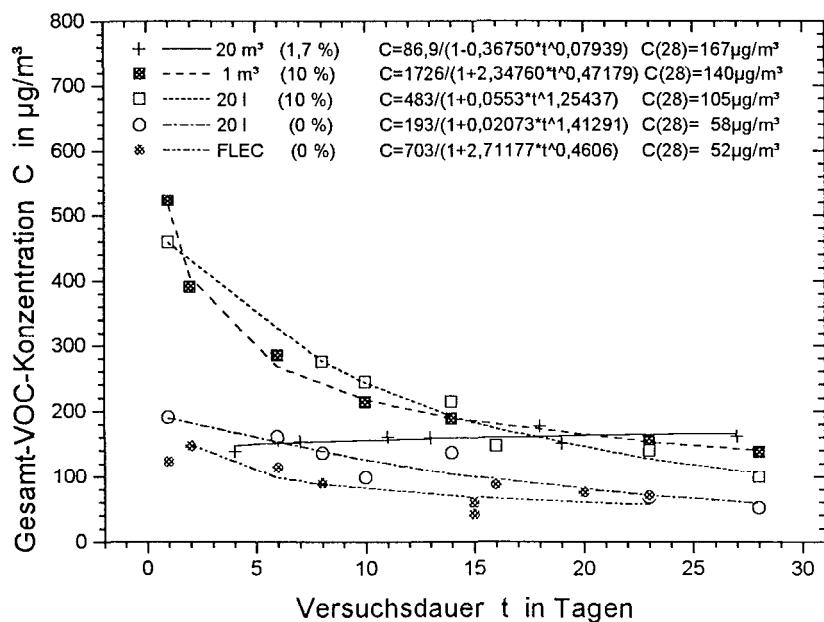


Abb. 29: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer dekorfolienbeschichteten Spanplatte und einem daraus hergestellten Komplettmöbel bei verschiedenen Randbedingungen

Auffallend hierbei ist, daß bei allen Versuchen fast die gleichen Substanzen emittieren, deren Konzentration und Konzentrations-Rangfolge jedoch unterschiedlich ist. So hat beispielsweise das überwiegend aus der verwendeten Spanplatte stammende

Hexanal mit zunehmendem Schmalflächenanteil auch einen erhöhten Anteil an der Gesamt-VOC-Konzentration. Besonders markant ist jedoch, daß die in allen Fällen mit einem relativ hohen Anteil auftretenden Verbindungen Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat (Butyldiglycolacetat) und Ethanol,2-(2-butoxyethoxy) (Butyldiglycol), wie auch der in geringeren Konzentrationen auftretende Weichmacher Di-isobutylphthalat weder aus der verwendeten Spanplatte noch der Dekorfolie stammt. Dies ergibt sich aus der durchgeführten Emissionsmessung der Einzelkomponenten, wobei aus der Dekorfolie nur in geringem Ausmaß Emissionen nachgewiesen werden konnten, die genannten Substanzen aber aus dem verwendeten PVAc-Kaschierleim ermittelbar waren (Abb. 30).

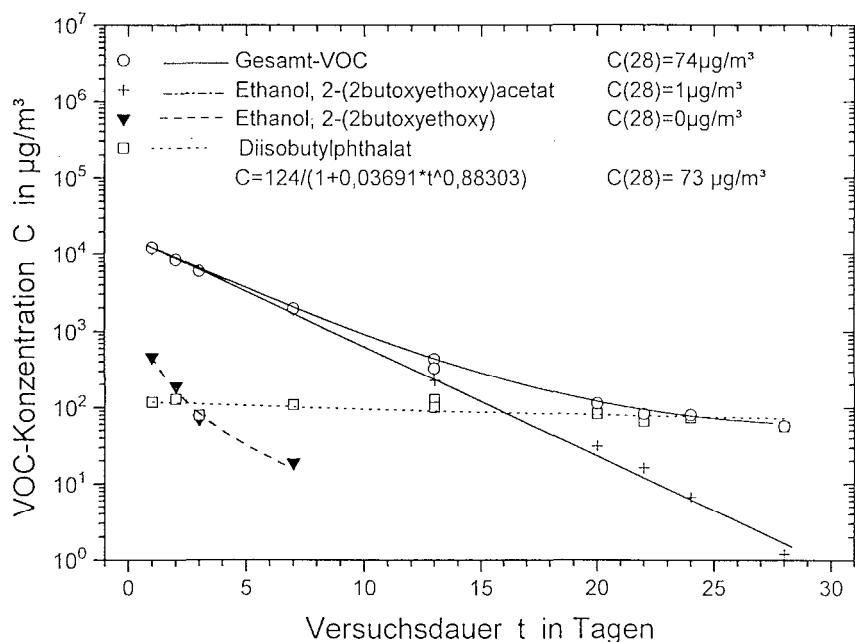


Abb. 30: Konzentrationsverlauf für Gesamt-VOC und Einzelkomponenten bei PVAc-Folienleim auf Edelstahlplatte

Konzentration und Konzentrationsverlauf der Einzelkomponenten ist hierbei jedoch völlig unterschiedlich vom Verbundwerkstoff, da von dem freiliegenden Kleber wesentliche größere Mengen in die Luft abgegeben werden können, was bei den leichter flüchtigen Verbindungen schnell zu einem vollständigen Abdunsten führt, so daß diese nach wenigen Tagen gar nicht mehr (Ethanol,2-(2-butoxyethoxy) (Butyldiglykol)) oder nach 28 Tagen kaum noch nachweisbar sind (Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat (Butyldiglykolacetat)). Anders sieht es für den Weichmacher Di-isobutylphthalat aus, der auf hohem Niveau eine nahezu konstante Konzentration

aufweist, und nach 28 Tagen die Substanz ist, welche die Gesamt-VOC-Konzentration dominiert, während dies zu Versuchsbeginn für Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat (Butyldiglycolacetat) der Fall ist.

Tab. 14: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 7.1.7)

a) Kompletter Schrank in der 20 m³-Kammer, Anteil offener Schmalfäche 1,7 %

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/hm ²]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	86,9	-0,36750	0,07939	137,4	145,1	152,2	158,9	163,3	166,7	105	115	121	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat	107	4,45424	-0,58176	19,6	31,9	43,9	54,6	60,9	65,2	119	204	332	
Essigsäure	19,1	-0,34491	0,20786	29,2	33,7	39,5	47,4	54,5	61,5	130	182	211	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	21,6	2,61076	-0,64959	6,0	9,5	12,4	14,7	15,9	16,6	113	175	278	
Hexanal	24,7	0,02084	1,39207	24,2	22,5	18,8	13,6	10,1	7,8	58	35	32	
Ethanol,2-butoxy	43,8	0,00426	2,10899	43,6	42,0	34,8	20,7	12,1	7,5	36	18	17	
Alpha-Pinen	2,85	-0,27201	0,19892	3,9	4,3	4,8	5,3	5,7	6,0	114	140	154	
Diisobutylphthalat	2,85	18,21096	-0,96500	0,1	0,4	0,8	1,2	1,5	1,6	140	422	1110	

b) Dekorfolienbeschichtete Spanplatte in der 1 m³-Kammer, Anteil offener Schmalfäche 10 %

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/hm ²]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	1726	2,34760	0,47179	515,6	349,2	250,9	188,6	158,7	140,2	74	40	27	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat	666	1,92514	0,49959	227,7	153,7	109,4	81,3	67,9	59,6	73	39	26	
Essigsäure	5158375	16407	0,82226	314,4	127,4	63,5	35,9	25,7	20,3	57	16	6	
Hexanal	110	0,23520	0,90712	89,1	67,2	46,3	30,8	23,3	18,9	61	28	21	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	36,8	0,03945	1,08315	35,4	32,6	27,8	21,8	17,8	15,0	69	46	42	
Diisobutylphthalat	14,9	0,41406	0,52539	10,5	8,6	6,9	5,6	4,9	4,4	78	51	42	
Alpha-Pinen	243	9,18738	0,68670	23,9	11,8	6,8	4,2	3,2	2,7	63	22	11	

c) Dekorfolienbeschichtete Spanplatte in der 0,02 m³-Kammer, Anteil offener Schmalfäche 0 %

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/hm ²]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC	193	0,02073	1,41291	189,1	175,8	145,8	103,6	76,3	58,5	56	33	31	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat	124	0,24457	0,72329	99,6	80,4	62,0	46,8	38,6	33,3	71	41	33	
Essigsäure	83,2	0,01032	1,81271	82,4	77,4	61,6	37,2	23,3	15,6	42	20	19	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	19,7	0,04252	1,26859	18,9	16,8	13,1	8,9	6,5	5,0	56	30	27	
Hexanal	39,4	3,62882	0,32715	8,5	6,4	5,0	4,1	3,6	3,3	81	53	39	
Diisobutylphthalat	11,1	1,72120	0,29217	4,1	3,3	2,7	2,4	2,1	2,0	85	61	49	
Alpha-Pinen	154	24,31980	0,41065	6,1	3,9	2,8	2,1	1,8	1,6	75	41	26	

3.1.8 Rohspanplatte

Nachdem sich im vorangegangenen Versuch gezeigt hatte, daß bei emissionsarmen diffusionsoffenen Beschichtungen die vom Trägermaterial ausgehenden Emissionen die Gesamtemission des Verbundwerkstoffes stark beeinflussen können, wurde das Emissionsverhalten einer Spanplatte untersucht. Bei der ausgewählten Platte handelte es sich um eine frisch produzierte 16 mm-Rohspanplatte in E1-Qualität, die im Rahmen der routinemäßigen Fremdüberwachung aus der Produktion gezogen wurde. Die Platte wurde in Folie verpackt und gelagert. 6 Tage nach der Herstellung wurde die 0,02 m³-Kammer beladen, wobei der Schmalflächenanteil wie bei der Standard-Formaldehydprüfung nach dem Prüfverfahren für Holzwerkstoffe [14] analog zu prENV 717-1 [26] durch Teilversiegelung der Schmalflächen auf ein Verhältnis von Umfang (U in m) zu Oberfläche (A in m²) von U/A = 1,5m/m² gebracht wurde.

Die Untersuchung ergab den in Abb. 31 dargestellten Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration, mit Hexanal als Hauptkomponente, wobei jedoch auch wieder eine Emission von Essigsäure ermittelt wurde.

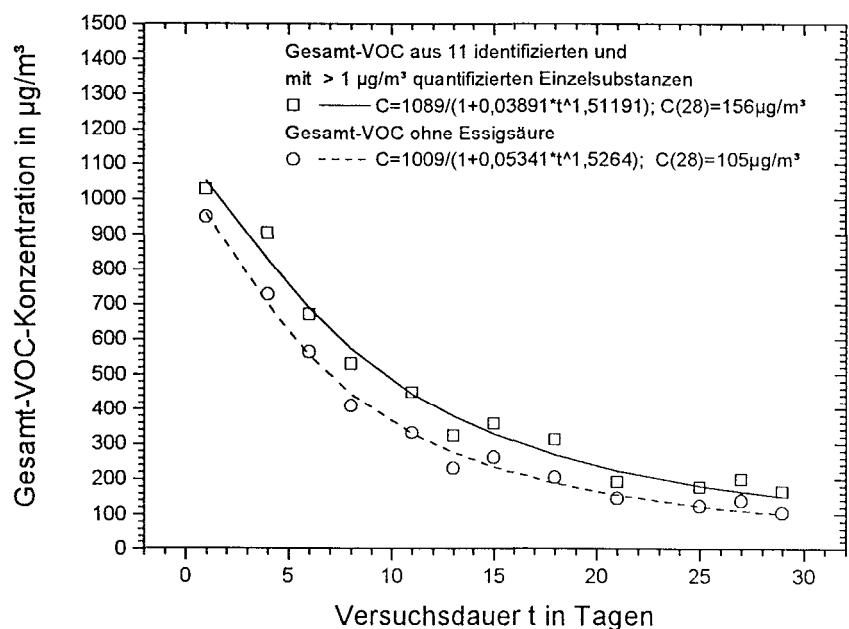


Abb. 31: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration bei einer 16 mm-Rohspanplatte (0,02 m³-Kammer)

Als Nebenkomponenten waren neben Hexanal, Essigsäure und Aceton (Abb. 32), verschiedene Terpene (Abb. 33), sowie Aldehyde (Abb. 34) feststellbar.

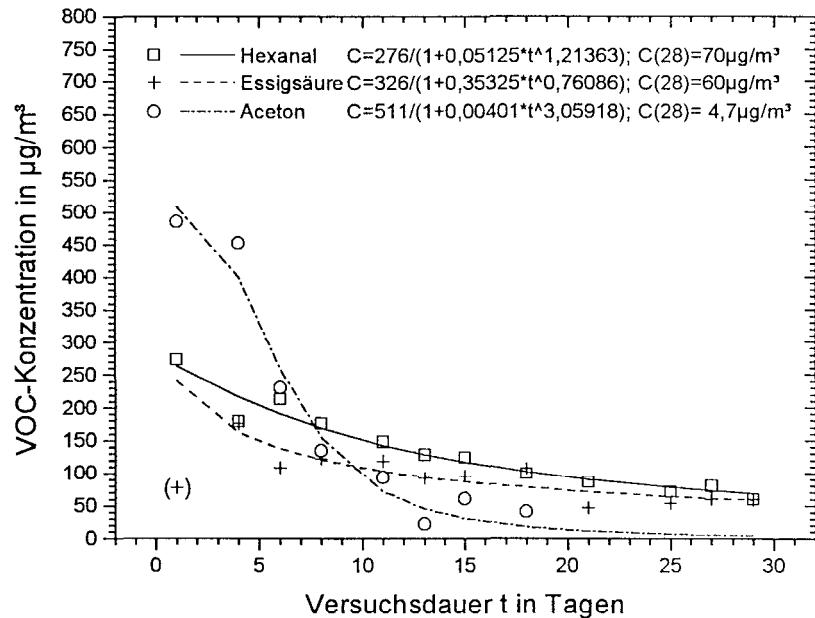


Abb. 32: Konzentrationsverlauf der Hauptkomponenten bei einer 16 mm-Rohspanplatte (20 l - Kammer)

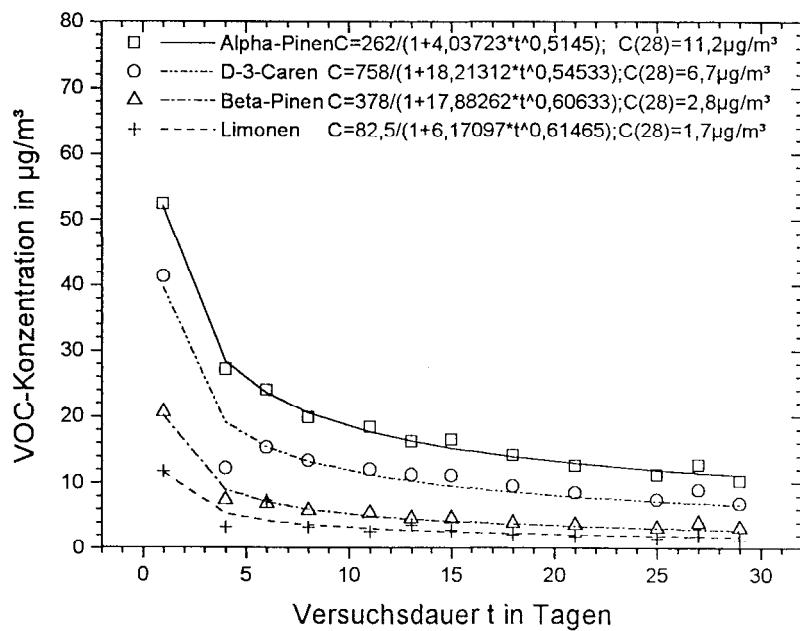


Abb. 33: Konzentrationsverlauf der Terpene bei einer 16 mm-Rohspanplatte (20 l - Kammer)

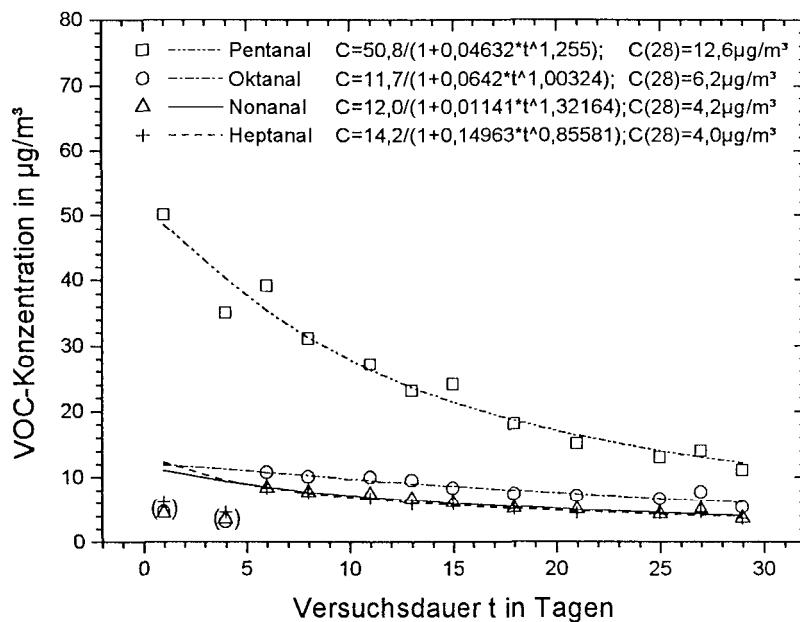


Abb. 34: Konzentrationsverlauf der Aldehyde (ohne Hexanal, siehe Abb. 32) bei einer 16 mm-Rohspanplatte (20 l - Kammer)

Einen Überblick über alle mit einer Konzentration von $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ quantifizierten Substanzen gibt Tab. 15 einschließlich der ermittelten Regressionsdaten.

Tab. 15: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.8, 20 l - Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] bzw. SER _a (t) in [$\mu\text{g}/\text{hm}^2$]							C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28				
Gesamt-VOC mit Essigsäure	1090	0,03891	1,51191	1049,2	904,7	627,3	351,2	223,2	155,8	44	17	15	
Gesamt-VOC ohne Essigsäure	1009	0,05341	1,52640	957,8	784,8	494,3	252,3	153,6	104,7	41	13	11	
Hexanal	276	0,05125	1,21363	262,5	231,1	178,8	122,1	90,1	70,3	58	30	27	
Essigsäure	327	0,35325	0,76086	241,6	180,2	128,1	90,1	71,4	59,9	67	33	25	
Pentanal	50,8	0,04632	1,25500	48,6	42,9	33,1	22,4	16,3	12,6	56	29	26	
Alpha-Pinen	262	4,03723	0,51450	52,0	32,3	21,9	15,7	12,9	11,2	71	35	22	
Delta-3-Caren	758	18,21312	0,54533	39,5	22,2	14,1	9,7	7,8	6,7	69	30	17	
Nonanal	12	0,01141	1,32164	11,9	11,4	10,4	8,7	7,3	6,2	71	54	52	
Aceton	511	0,00401	3,05918	509,0	458,1	200,9	36,9	11,2	4,7	13	1	1	
Oktanal	11,7	0,06420	1,00324	11,0	9,8	8,1	6,1	5,0	4,2	68	42	38	
Heptanal	14,2	0,14963	0,85581	12,4	10,3	7,9	5,8	4,7	4,0	68	39	32	
Beta-Pinen	378	17,88262	0,60633	20,0	10,6	6,4	4,2	3,3	2,8	66	26	14	
Limonen	82,5	6,17097	0,61465	11,5	6,3	3,9	2,6	2,0	1,7	66	27	15	

3.1.9 Massivholz mit und ohne Naturlacksystem

Bei dem untersuchten Naturlacksystem handelte es sich um eine Kombination aus einem Naturharz-Imprägniergrund und einer Natur-Hartöl-Imprägnierlasur, die auf Kiefer-Splintholz (50 % Kernholz, 50 % Splintholz) aufgebracht wurden. Das zu lackierende Holz wurde aus mehrere Jahre abgelagerten Kiefernholzplatten geschnitten und gehobelt. Die Probekörper wurden bis zur Lackierung im Normalklima 20 °C/65 % r.F. gelagert. Zu Vergleichszwecken wurden auch unlackierte Probekörper auf ihr Emissionsverhalten untersucht.

Die Lackierung erfolgte genau nach Angaben des Herstellers. Hierzu wurden auf jede Probekörperseite zunächst der Naturharz-Imprägniergrund in einer Menge von 50 g/m² aufgetragen und anschließend die Natur-Hartöl-Imprägnierlasur in einer Menge von 10 g/m².

Je 2 Probekörper der unlackierten und der lackierten Probe mit den Abmessungen 0,25 m x 0,125 m x 0,011 m (Dicke) wurden am Tag nach der Lackierung in die 0,02 m³-Kammern eingebracht. Auf eine Versiegelung der unbehandelten Schmalflächen wurde hierbei zunächst verzichtet. Erst nach 12 Tagen erfolgte eine nachträgliche Schmalflächenversiegelung, da durch die erheblichen Emissionen aus den Schmalflächen die Emissionen aus der Lasur für einige Substanzen, insbesondere Terpene, aber auch Aldehyde und Essigsäure, überlagert wurden. Daher wurde die Regression auch getrennt für die Meßwerte vor und nach der Schmalflächenversiegelung durchgeführt. In Tab. 16 sind nur die Regressionsdaten nach der Versiegelung aufgeführt.

Für die lackierte Kiefer-Massivholzprobe ergab sich eine anfängliche Gesamt-VOC-Konzentration von rund 10 mg/m³, die im Verlauf von 28 Tagen auf rund 440 µg/m³ abfiel, wobei die zwischenzeitlich durchgeführte Versiegelung zu berücksichtigen ist. Im Vergleich dazu zeigte die unlackierte Vergleichsprobe relativ geringe Anfangskonzentrationen. Im Vergleich der Konzentration nach 28 Tagen zeigte sich jedoch, daß die unlackierte Massivholzprobe eine höhere Gesamt-VOC-Konzentration aufwies als die lackierte (Abb. 35).

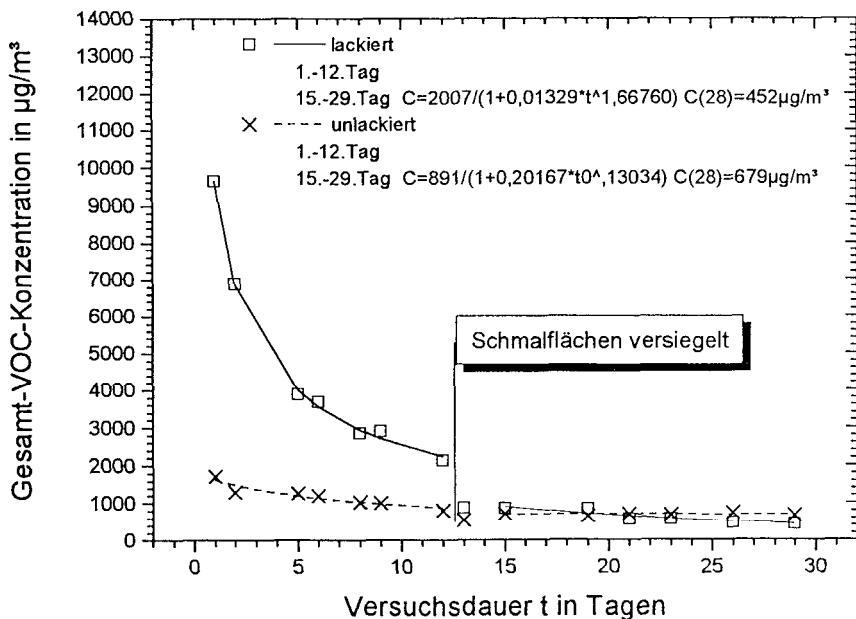


Abb. 35: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer lackierten und unlackierten Kiefer-Massivholzprobe ($0,02\text{ m}^3$ -Kammer) unter Einbeziehung von Essigsäure

Hinsichtlich der von den Vergleichsproben emittierten Einzelsubstanzen ergibt sich als gravierender Unterschied die hohe Limonenkonzentration der lackierten Probe, die während der gesamten Versuchsdauer die Hauptkomponente darstellt und bei der unlackierten Probe nur relativ gering emittiert wird (vgl. Tab. 16). Ansonsten lässt sich festhalten, daß alle von der unlackierten Massivholzprobe abgegebenen anderen Terpene (Alpha-, Beta-Pinen, Delta-3-Caren) wie auch Hexanal auch bei der lackierten Probe feststellbar sind, jedoch in wesentlich geringeren Konzentrationen (Tab. 16).

Auffallend ist bei der unlackierten Massivholzprobe der weitgehend stabile Konzentrationsverlauf der Einzelsubstanzen (Tab. 16 b, C28/C14), so daß davon ausgegangen werden kann, daß deren Emission über einen relativ langen Zeitraum auf vergleichsweise hohem Niveau erfolgen wird.

Tab. 16: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.9, 20 I - Kammer)

a) Massivholz mit Naturlasur

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/m²]						C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC mit Essigsäure	2007	0,01329	1,66760	-	-	-	963,3	641,1	451,8	47	-	-
Gesamt-VOC ohne Essigsäure	1943	0,03928	1,37133	-	-	-	788,2	546,6	405,6	51	-	-
Limonen	1621	0,03266	1,44244	-	-	-	656,3	445,6	324,6	49	-	-
Essigsäure	1320	0,06404	1,80209	-	-	-	156,3	80,2	49,0	31	-	-
Alpha-Pinen	65,5	0,01647	1,10396	-	-	-	50,3	44,4	39,6	79	-	-
Delta-3-Caren	51,6	0,02167	1,05643	-	-	-	38,2	33,5	29,8	78	-	-
Carvon	156	0,05989	1,34387	-	-	-	50,7	34,0	24,9	49	-	-
Hexanal	57,6	0,04457	1,40174	-	-	-	20,6	13,8	10,0	49	-	-

b) Massivholz ohne Naturlasur

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/m²]						C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC mit Essigsäure	891	0,20167	0,13034	-	-	-	693,7	685,4	679,4	98	-	-
Gesamt-VOC ohne Essigsäure	836	0,17541	0,17388	-	-	-	654,4	644,2	636,7	97	-	-
Alpha-Pinen	334	0,01300	0,56162	-	-	-	315,9	311,6	308,0	97	-	-
Delta-3-Caren	276	0,21376	-0,30796	-	-	-	252,1	254,7	256,4	102	-	-
Essigsäure	46,2	9,06882	-1,45418	-	-	-	38,6	41,7	43,1	112	-	-
Hexanal	68,4	0,43717	0,38933	-	-	-	30,8	28,1	26,3	85	-	-
Pentanol	15,7	0,24413	0,35079	-	-	-	9,7	9,2	8,8	91	-	-
Limonen	21,5	0,50243	0,36485	-	-	-	9,3	8,5	8,0	86	-	-
Pentanal	19,6	0,37609	0,44505	-	-	-	8,8	8,0	7,4	83	-	-
Delta-2-Caren	359	0,46142	1,47756	-	-	-	15,1	8,5	5,6	37	-	-
m-Cymol	5,81	2,14653	-0,93113	-	-	-	4,9	5,2	5,3	108	-	-
Beta-Myrcen	16,5	0,75833	0,39776	-	-	-	5,2	4,7	4,3	82	-	-
Terpinen	9,79	0,49041	0,36624	-	-	-	4,2	3,9	3,6	86	-	-
Beta-Pinen	3,47	79,17411	-2,39416	-	-	-	3,0	3,3	3,4	111	-	-

3.1.10 Elektronenstrahl-härtendes Lacksystem auf MDF

Bei dem untersuchten Material handelte sich um eine MDF-Platte (Mitteldichte Faserplatte), die mit einem elektronenstrahlhärtenden (ESH-) Lacksystem beschichtet war. Hierzu wurde zunächst eine Grundierung mit einer Auftragsmenge von 30 g/m² im Walzverfahren aufgebracht. Nach Zwischenschliff und einer zweiten Grundierung (15 g/m², Walzverfahren) erfolgte die Decklackierung im Spritzverfahren mit einer Aufbringmenge von 60 g/m². Direkt nach der Beschichtung und Aushärtung (ESH-Bedingungen: 200 kV, 50 kGy) wurde die Probe in Folie verpackt. Die Untersuchung in der 0,02 m³-Kammer erfolgte 4 Tage nach der Herstellung. Vor der Beladung der Kammer wurden die Schmalflächen der Emissionsprobe komplett versiegelt, um Emissionen aus der Trägerplatte über die Schmalflächen zu unterbinden. Für die mit einem ESH-Lacksystem beschichtete MDF-Probe ließen sich mit dem eingesetzten Verfahren keine mit einer Konzentration von > 1 µg/m³ zu quantifizie-

renden flüchtigen organischen Verbindungen nachweisen. Damit ergab sich nicht nur für das Lacksystem selbst eine Emission von nahezu Null, sondern auch eine fast vollständige Absperrung gegenüber Emissionen aus der verwendeten MDF-Trägerplatte. Dies läßt sich auch am Beispiel der durchgeföhrten Formaldehydmessung nachweisen, nach der die Formaldehydkonzentration von rund 100 µg/m³ bei der unbeschichteten Trägerplatte auf unterhalb der Nachweisgrenze, die im vorliegenden Fall bei rund 3 µg/m³ lag, für die beschichtete Platte reduziert wurde. Zu beachten ist hierbei, daß die Probe mit einer vollständigen Schmalflächenversiegelung zur Untersuchung kam.

3.1.11 Hartwachs auf Erle-Massivholz

Bei dem untersuchten Material handelte es sich um Erle-Massivholz, das mit einem nach Angaben des Herstellers lösemittelfreien Hartwachs (mit Erdpigmenten leicht eingefärbt) beschichtet war. Nach der Herstellung wurden die Proben in Folie verpackt. Von der Herstellung bis zum Probeneingang vergingen 7 Tage. 21 Tage nach Probenherstellung erfolgte die Kammerbeladung, wobei keine Schmalflächenversiegelung erfolgte.

Die Gesamt-VOC-Konzentration des untersuchten Hartwachses auf Erle-Massivholz (Leimholz) ergab einen Anfangswert von knapp 400 µg/m³ bei Einbeziehung der festgestellten Hauptkomponente Essigsäure und knapp 200 µg/m³ ohne Essigsäure. Die Endkonzentration nach 28 Tagen lag bei 180 µg/m³ (mit Essigsäure) bzw. 78 µg/m³ (ohne Essigsäure). (Abb. 36)

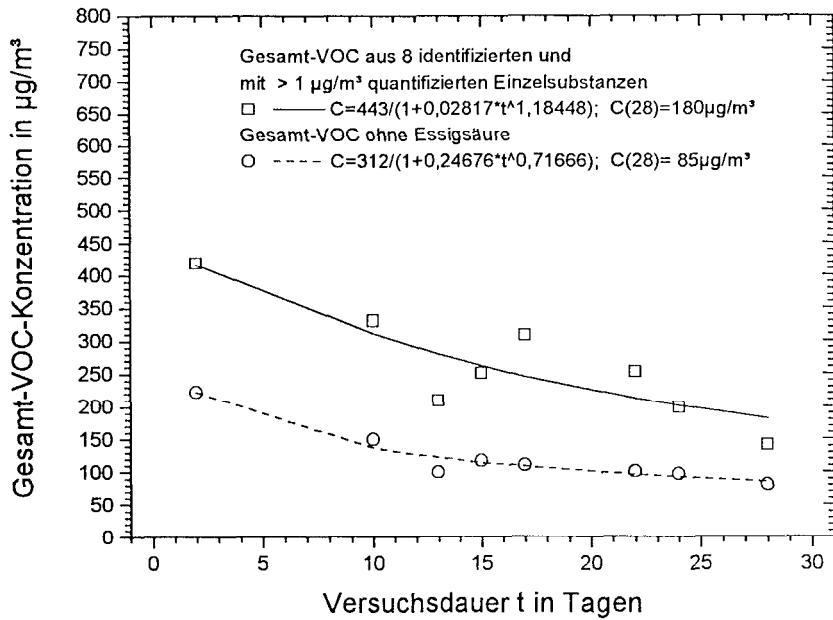


Abb. 36: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration des Hartwachses auf Erle-Leimholz (0,02 m³-Kammer)

Neben Essigsäure ist als zweite Hauptkomponente Hexanal feststellbar (Abb. 37), sowie als Nebenkomponenten mit einer Konzentration von $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Propanal, Pentanal und weitere Aldehyde, sowie Aceton (Tab. 17).

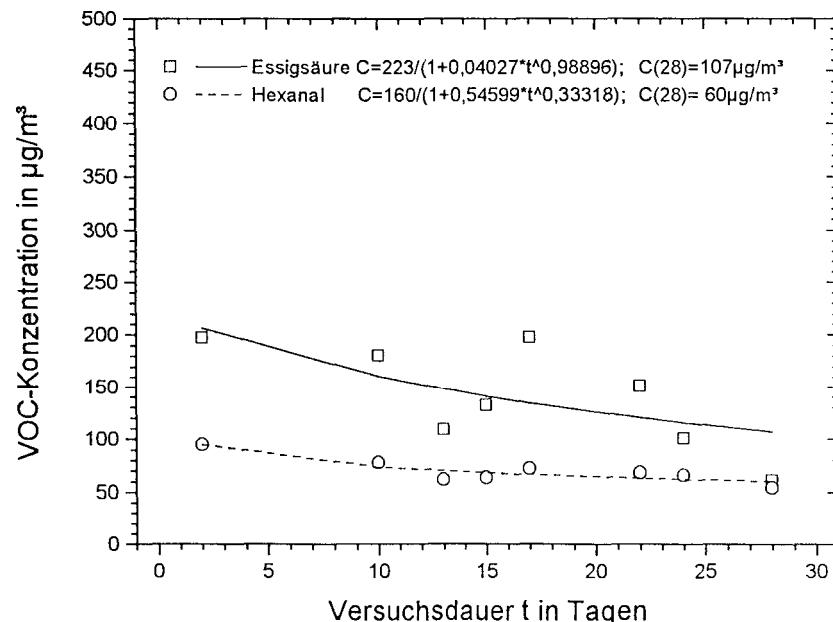


Abb. 37: Konzentrationsverlauf der Hauptkomponenten (Hartwachs auf Erle-Massivholz) (0,02 m³-Kammer)

Tab. 17: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.11, 0,02 m³ -Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _n (t) in [µg/m ³]								C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28					
Gesamt-VOC <u>mit</u> Essigsäure	443	0,02817	1,18448	430,9	401,5	345,5	269,8	217,4	180,2	67	45	42		
Gesamt-VOC <u>ohne</u> Essigsäure	312	0,24676	0,71666	250,2	202,3	156,4	118,4	97,9	84,6	71	42	34		
Essigsäure	223	0,04027	0,98896	214,4	199,2	174,8	144,1	122,7	106,9	74	54	50		
Hexanal	160	0,54599	0,33318	103,5	89,5	78,3	69,1	63,9	60,2	87	67	58		
Propanal	66,6	0,03981	1,51722	64,1	55,0	37,8	20,9	13,2	9,2	44	17	14		
Pentanal	16	0,14949	0,60219	13,9	12,4	10,8	9,2	8,3	7,6	82	61	54		
Nonanal	28,9	0,27590	0,97398	22,7	16,0	10,2	6,3	4,5	3,6	57	22	16		
Aceton	13,6	0,02071	1,53613	13,3	12,2	9,6	6,2	4,2	3,0	49	25	23		
Oktanal	8,28	0,12049	1,04443	7,4	6,0	4,3	2,9	2,1	1,7	59	28	23		
Dekanal	19,8	0,06032	1,62237	18,7	14,6	8,2	3,7	2,1	1,4	37	9	7		

3.1.12 NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte

Bei den untersuchten Platten handelte es sich um Eiche-furnierte Spanplatten, die mit einem NC-Lack beschichtet waren. Hierzu wurde zunächst eine Grundierung mit 100 g/m² auf der Gießmaschine aufgetragen. Nach 2-stündigem Zwischentrocknen und Zwischenschliff erfolgt die Decklackierung und anschließende Trocknung. Die Trocknung wurde bei 23°C/53 % r.F. vorgenommen. Nach Abschluß der Trocknung (über Nacht) wurden die Platten in Folie verpackt und verschickt. Die Beladung der 0,02 m³-Kammer erfolgte rund 4 Wochen nach Herstellung, die Schmalflächen wurden vorher versiegelt.

Die Emissionsmessung ergab eine Anfangskonzentration von knapp 800 µg/m³ bei Einbeziehung der festgestellten Hauptkomponente Essigsäure und rund 450 µg/m³ ohne Essigsäure. Die Endkonzentration nach 28 Tagen lag bei 247 µg/m³ (mit Essigsäure) bzw. 126 µg/m³ (ohne Essigsäure). (Abb. 38)

Als Hauptsubstanzen neben der Essigsäure sind Aceton und n-Butylacetat festzustellen (Abb. 39), sowie eine Reihe von verschiedenen Nebensubstanzen (Abb. 40). Die ebenfalls als Nebensubstanzen auftretenden Aldehyde (Abb. 41) zeigen einen von den anderen festgestellten Substanzen abweichenden Konzentrationsverlauf. Hier sind die Konzentrationen für Pentanal und Hexanal nahezu konstant, während für Octanal und Nonanal nach anfänglicher leichter Konzentrationsabnahme sogar wieder ein Konzentrationsanstieg feststellbar ist. Eine abschließende Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten liegt nicht vor.

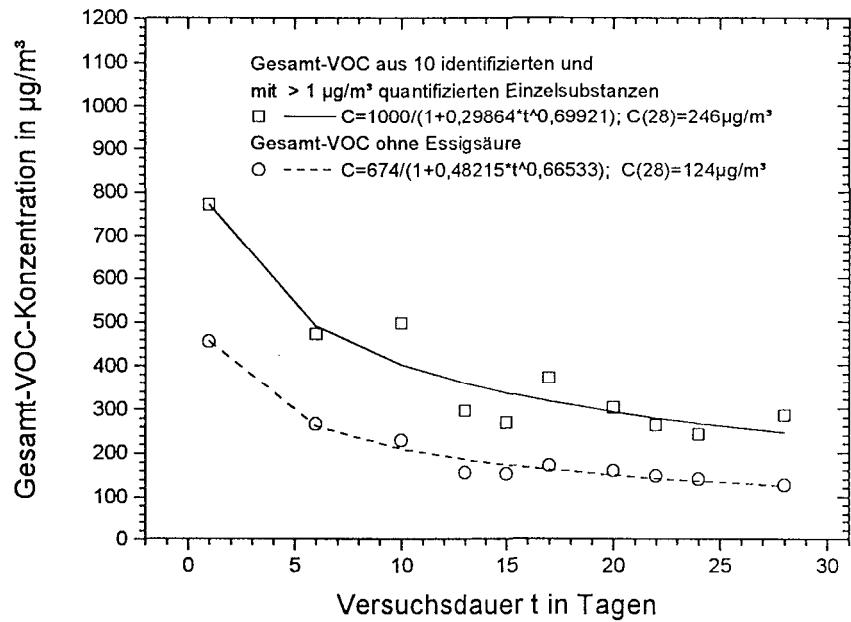


Abb. 38: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) ($0,02 \text{ m}^3$ -Kammer)

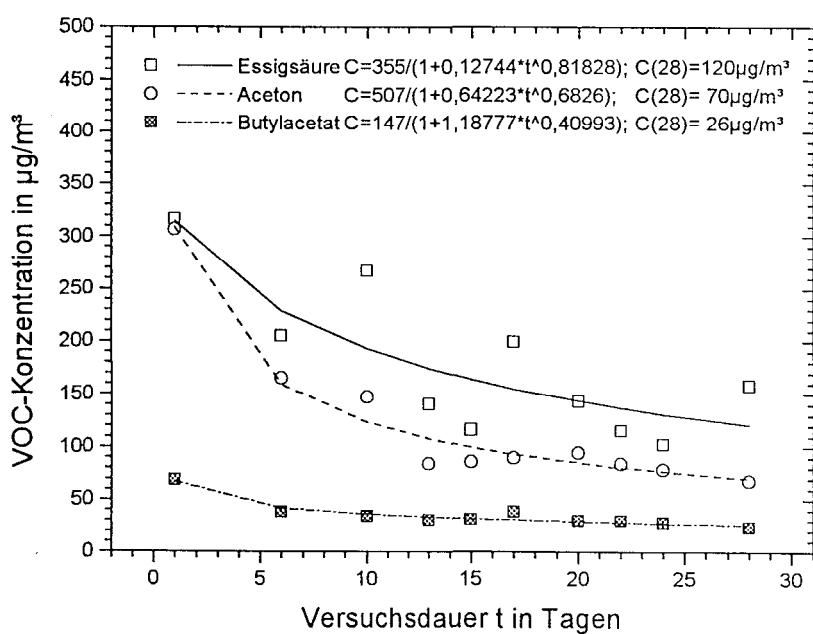


Abb. 39: Konzentrationsverlauf der Hauptkomponenten (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) ($0,02 \text{ m}^3$ -Kammer)

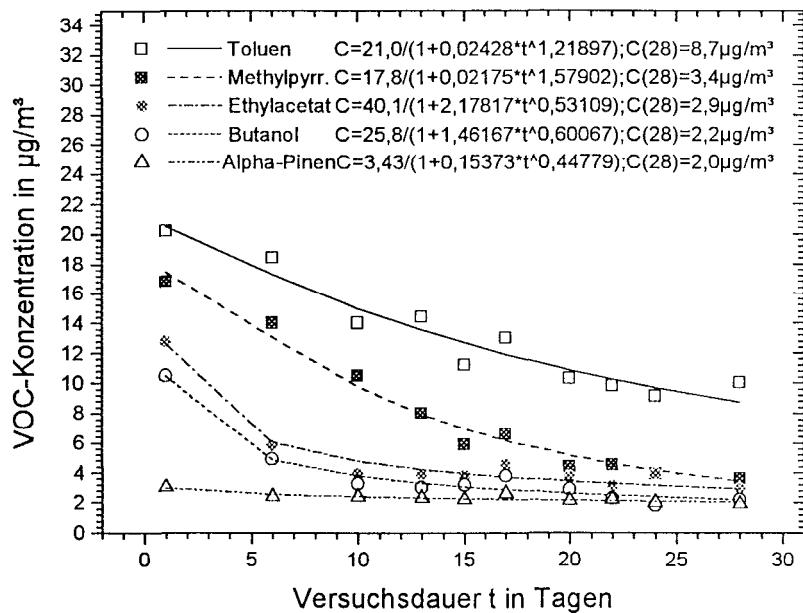


Abb. 40: Konzentrationsverlauf verschiedener Nebenkomponenten (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) (0,02 m³-Kammer)

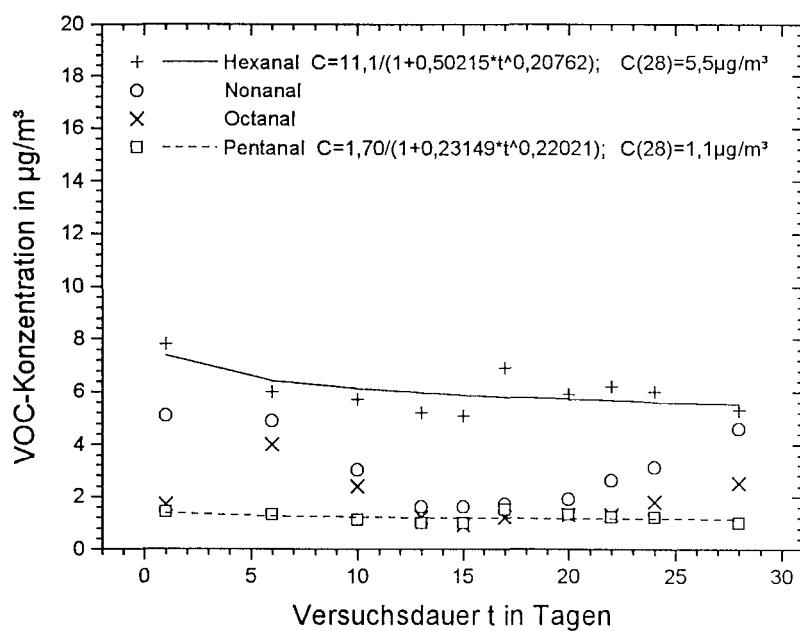


Abb. 40 a: Konzentrationsverlauf der Aldehyde als Nebenkomponenten (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) (0,02 m³-Kammer)

Tab. 18: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.12, 0,02 m³ -Kammer)

Verbindung	C=P1/(1+P2*t^P3)			C(t) in [µg/m ³] bzw. SER _a (t) in [µg/m ²]						C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1
	P1	P2	P3	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28			
Gesamt-VOC <u>mit</u> Essigsäure	1000	0,29864	0,69921	770,0	608,3	462,1	346,0	284,9	245,8	71	40	32
Gesamt-VOC <u>ohne</u> Essigsäure	674	0,48215	0,66533	454,7	336,8	244,2	177,8	144,8	124,2	70	37	27
Essigsäure	355	0,12744	0,81828	314,9	270,3	218,3	168,7	139,8	120,4	71	45	38
Aceton	507	0,64223	0,68260	308,7	214,9	148,1	103,7	82,7	70,0	68	33	23
n-Butylacetat	147	1,18777	0,40993	67,2	51,3	40,4	32,6	28,6	26,0	80	51	39
Toluen	21	0,02428	1,21897	20,5	19,2	16,7	13,1	10,5	8,7	67	45	42
Hexanal	11,1	0,50215	0,20762	7,4	6,8	6,3	5,9	5,7	5,5	93	81	75
Nonanal	keine Regression			5,1	-	-	1,6	2,2	4,6	288	-	90
1-Methyl,2-pyrrolidinon	17,8	0,02175	1,57902	17,4	15,8	12,1	7,4	4,9	3,4	46	22	20
Ethylacetat	40,1	2,17817	0,53109	12,6	8,2	5,6	4,1	3,3	2,9	71	36	23
Octanal	keine Regression			1,7	-	1,1	1,3	2,5	227	-	147	
Butanol	25,8	1,46167	0,60067	10,5	6,7	4,5	3,2	2,6	2,2	69	32	21
Alpha-Pinen	3,43	0,15373	0,44779	3,0	2,7	2,5	2,3	2,1	2,0	89	74	69
Pentanal	1,68	0,23149	0,22021	1,4	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	95	87	83

Eine versuchsübergreifende Auswertung der in Abschnitt 3.1 untersuchten Materialien erfolgt in Abschnitt 4.1.

3.2 Untersuchungen für die Entwicklung des Prüfverfahrens

Ein wesentliches Ziel dieses Vorhabens ist die Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichtetem Holz und Holzwerkstoffen und daraus hergestellten Produkten.

Neben einer leistungsfähigen und validen Untersuchungsmethode gehören hierzu auch definierte Randbedingungen für die Prüfung die eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse von unterschiedlichen Instituten sicherstellt.

Unter den Prüfbedingungen, die das Ergebnis beeinflussen können, ist auch das Prüfkammer-Volumen, wie auch Art und Aufbau der einzusetzenden Kammer ein wesentlicher Punkt. Zwar ist grundsätzlich davon auszugehen, daß unterschiedliche Kamervolumina, wenn alle anderen Bedingungen (vgl. Abschnitt 2.2) gleich sind, nicht zu unterschiedlichen Ergebnissen führen [16], besondere Faktoren können dies aber ändern. Hier ist das unterschiedliche Probenformat und daraus resultierend der unterschiedliche Schmalflächenanteil an der Probengesamtfläche zu erwähnen, sowie das Auftreten von Adsorptionseffekten an den Kammerwänden oder an Einbauten in der Kammer (z.B. Wärmetauscher). Für schwerflüchtige Verbindungen der Klasse SVOC/POM (vgl. Abschnitt 2.1) ist dieses Phänomen von großer Bedeutung [17].

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Probenalterung, die bei der Lagerung der Proben von der Herstellung bis zur Untersuchung eine Rolle spielt. Hierbei ist auch der Einfluß der Umweltparameter, wie Klima und flächenspezifischer Luftdurchflußrate zu berücksichtigen, auch wenn es um die Frage der Übertragbarkeit von Kammer-Meßergebnissen auf Realräume geht.

Die repräsentative Auswahl des Probenmaterials ist ein anderer wesentlicher Punkt. Insbesondere geht es hier um die Frage, ob anstelle von Ganzkörperprüfungen auch einzelne Bauteile untersucht werden können und ob hierdurch ein Schluß auf die Emission des Komplettproduktes möglich ist.

Auf diese Aspekte, wie auch auf die Frage der unterschiedlichen analytischen Quantifizierungsmöglichkeiten wird in den nachstehenden Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.7 eingegangen.

3.2.1 Kammervergleich

Die Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Emissionsmeßkammern wurden mit den Versuchsmaterialien aus 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 und 3.1.5 durchgeführt.

Für das Material aus Versuch 3.1.1 (Regal aus dekorfolienbeschichteter Spanplatte) erfolgte ein Kammervergleich zwischen 20 m³-Kammer und 1 m³-Kammer. In die 1 m³-Kammer wurde ein Regal mit einer Oberfläche von 1,33 m² eingebracht, in die 20 m³-Kammer 15 Regale mit einer Gesamtoberfläche von 20 m². Durch entsprechende Einstellung des Luftwechsels betrug die flächenspezifische Luftdurchflußrate in beiden Kammern $q = n/a = 1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Beim Vergleich der Gesamt-VOC-Konzentration in beiden Kammern zeigt sich, daß in der 20 m³-Kammer geringere Konzentrationen vorliegen als in der 1 m³-Kammer und daß die Kurve für die Gesamt-VOC-Konzentration in der 20 m³-Kammer flacher verläuft (Abb. 41).

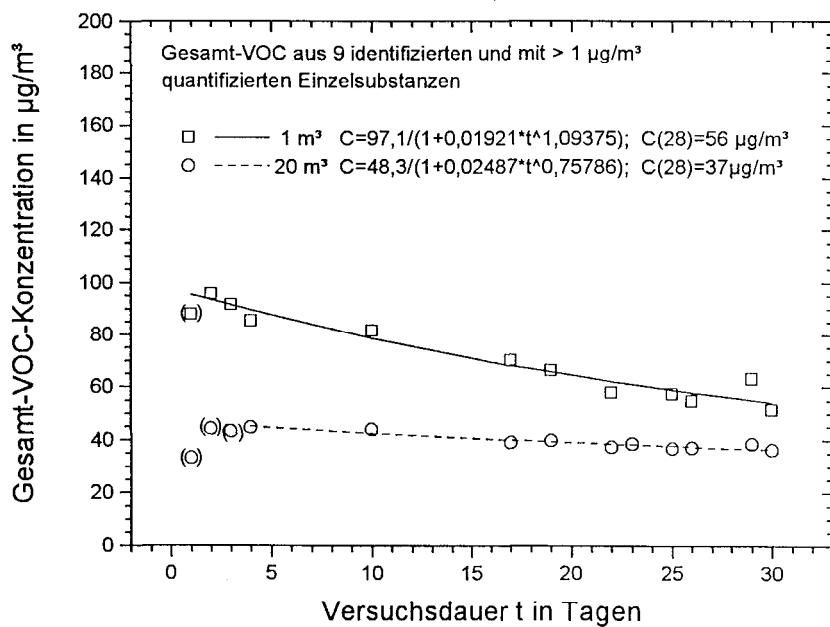


Abb. 41: Vergleich der Gesamt-VOC-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 20 m³- und 1 m³-Kammer

Der Grund hierfür ist vor allem im Konzentrationsverlauf des Weichmachers Diisobutylphthalat zu sehen. Aufgrund von Wand- bzw. Senkeneffekten zeigt die Konzentration von Diisobutylphthalat (Siedepunkt 327 °C) in der 20 m³-Kammer einen ganz allmählichen Anstieg, wobei die Maximalkonzentration erst nach rund 10 Tagen erreicht ist. Diese liegt mit einem Wert von knapp 12 µg/m³ deutlich unter der Maximalkonzentration der 1 m³-Kammer von fast 50 µg/m³, die bereits nach 3 Tagen vorliegt (Abb. 42).

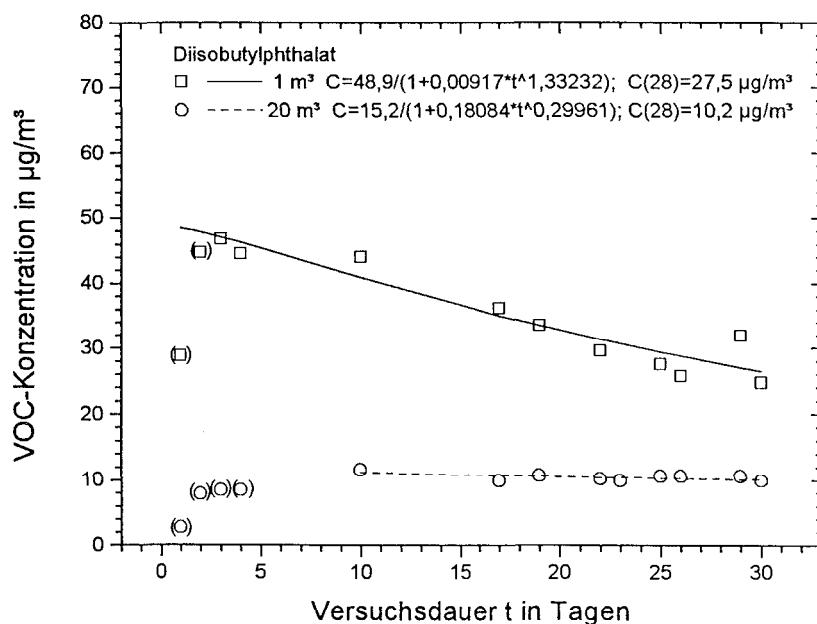


Abb. 42: Verlauf der Diisobutylphthalat-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 20 m³- und 1 m³-Kammer

Ein ähnliches Bild wie für Diisobutylphthalat ergibt sich auch bei Betrachtung der Konzentrationsverläufe von Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat (Butyldiglycolacetat) (Siedepunkt 246 °C) in beiden Kammern (keine Abbildung). In der 20 m³-Kammer ist hierbei eine fast konstante Konzentration festzustellen, während in der 1 m³-Kammer die Anfangskonzentration um den Faktor 4 höher liegt und einen deutlichen Konzentrationsabfall zeigt.

Für die anderen ermittelten Substanzen stimmen die Konzentrationsverläufe, wie auch die Konzentration nach 28 Tagen bei beiden Kammern hingegen besser überein, wie sich am Beispiel von Hexanal (Abb. 43) zeigt.

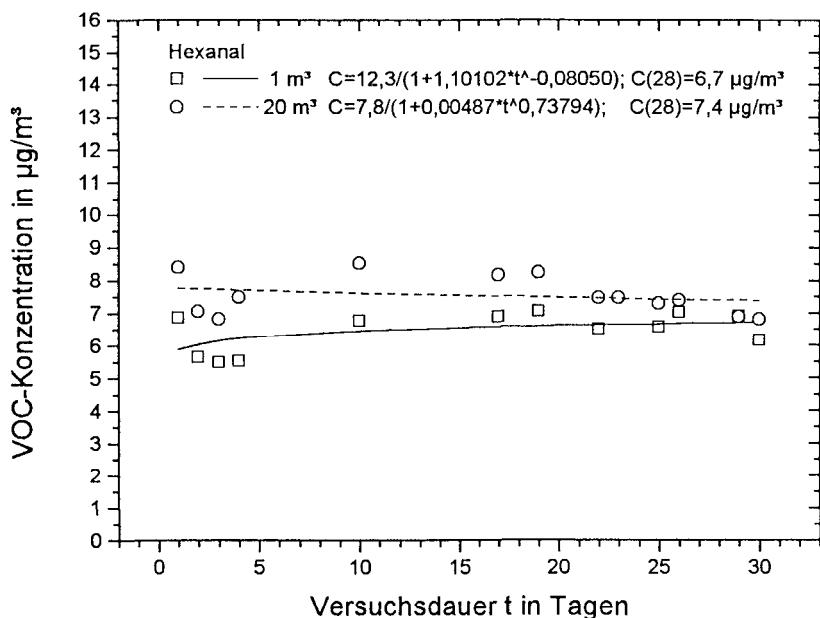


Abb. 43: Verlauf der Hexanal-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 20 m³- und 1 m³-Kammer

Hieraus ergibt sich der Schluß, daß beim Auftreten schwerer flüchtiger Substanzen, wie z.B. Diisobutylphthalat, das mit einem Siedepunkt von 327 °C schon zu den SVOC zählt, aber auch Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat (Butyldiglycolacetat) mit einem Siedepunkt von 246 °C die 20 m³-Kammer nur eingeschränkt geeignet ist. Zwar werden die im realen Innenraum auftretenden Verhältnisse mit einer Vielzahl von möglichen Senken besser wiedergegeben, die Vergleichbarkeit zu den weitgehend senkenfreien anderen Kammern ist jedoch unbefriedigend. Auch die Angabe von Emissionsraten aus den für die 20 m³-Kammer ermittelten Konzentrationswerten ist damit nicht möglich, da die ermittelte Emissionsrate durch Wand- bzw. Senkenefekte überlagert ist und nicht der tatsächlichen Emissionsrate des Materials entspricht.

Der am Beispiel des Versuches 3.1.2 (UV-härtendes Lacksystem auf Buchefurnierter Spanplatte) durchgeführte Vergleich zwischen 1 m³-Kammer, 0,02 m³-Kammer und FLEC ergab zwischen allen Kammern eine relativ gute Vergleichbarkeit (Abb. 44).

Anfängliche Probleme ergaben sich mit der Schmalflächenversiegelung der Proben, die sich teilweise abzulösen begann und zum Konzentrations-Anstieg einzelner Substanzen führte, insbesondere von Terpenen, wie Alpha-Pinen, die hierdurch über die Schmalflächen verstärkt aus der Trägerplatte emittieren konnten. Dies zeigte sich insbesondere beim Vergleich mit der FLEC, wo bedingt durch die Meßanordnung keine Schmalflächen-Emissionen erfaßt werden können (ohne Abbildung).

Das Problem der nicht vollständigen bzw. dauerhaften Schmalflächenversiegelung läßt sich beseitigen, wenn die selbstklebende Aluminiumfolie nicht nur auf der Schmalfläche selbst, sondern ca. 1 cm überlappend auf die Oberfläche geklebt wird. In diesem Fall kommt es nicht zu einem allmählichen Ablösen und die Absperrwirkung ist ausreichend.

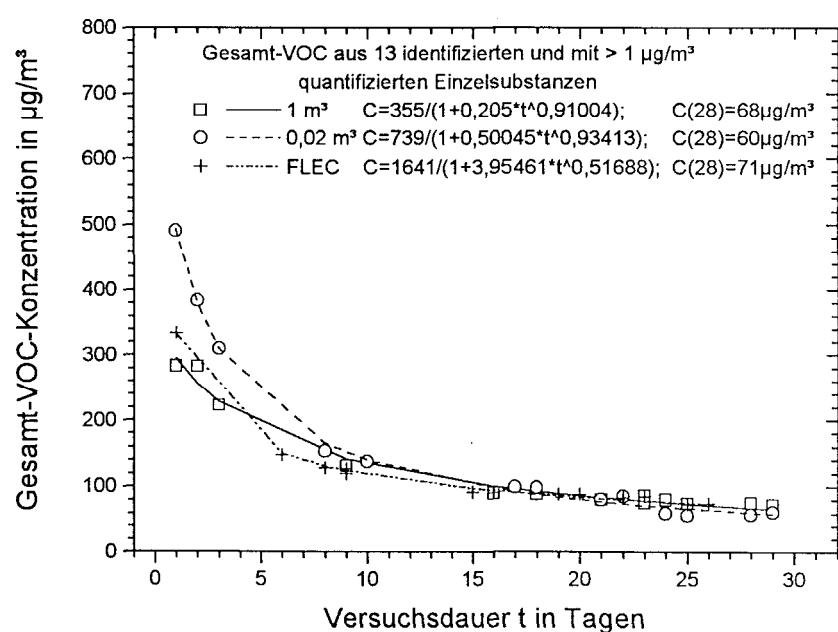


Abb. 44: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration im Vergleich von zwei unterschiedlichen Kammern (1 m^3 -, $0,02 \text{ m}^3$ -Kammer) und der Emissionsmeßzelle (FLEC) (UV härtender Lack auf Buche furnierter Spanplatte)

Am Beispiel des UV-Lacksystems aus Versuch 3.1.3 (UV-härtendes Lacksystem auf Erle-Massivholz) wurde der Kammervergleich noch um die 20 m^3 -Kammer erweitert. Hierbei zeigte sich, daß zwar 1 m^3 -Kammer, $0,02 \text{ m}^3$ -Kammer und FLEC wiederum relativ gut vergleichbare Ergebnisse aufwiesen, in der 20 m^3 -Kammer aber nach 28 Tagen eine geringere Gesamt-VOC-Konzentration festzustellen war (Abb. 45).

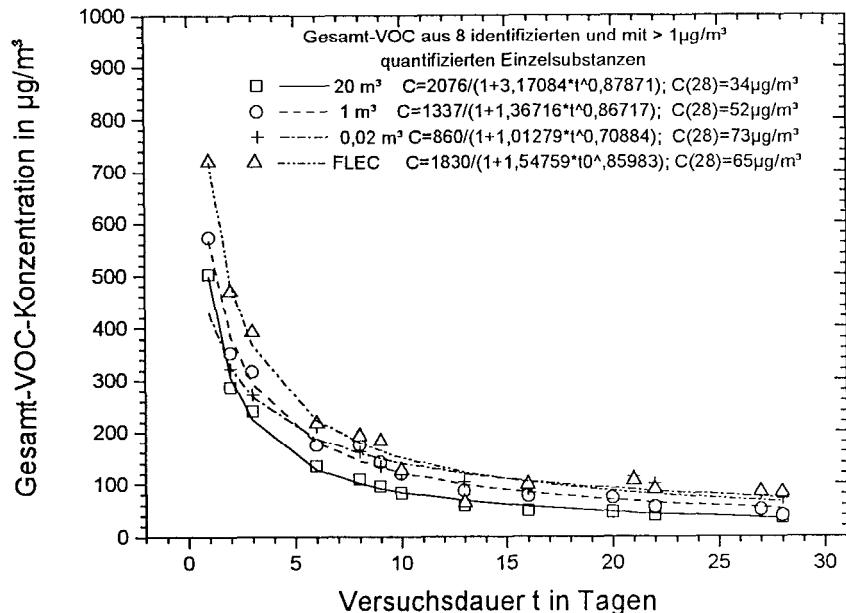


Abb. 45: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration (UV härtender Lack auf Erle-Massivholz) im Vergleich unterschiedlicher Kammern und Emissionsmeßzelle

Dies ist durch die schon oben erwähnten Wand- bzw. Senkeneffekte in der 20 m^3 -Kammer zu erklären, die zu Minderbefunden an Benzophenon führen. Das zeigt sich auch am Auftreten von Memory-Effekten, durch die auch mehrere Wochen nach Entladen der Kammer noch Benzophenon fast mit den ursprünglichen Konzentrationen nachweisbar war. Auch durch „Ausheizen“ der Kammer bei Temperaturen von bis zu 50 °C bei erhöhter Luftfeuchtigkeit und maximalem Luftwechsel von $n = 2 - 3 \text{ h}^{-1}$ ließ sich die Benzophenonkonzentration nicht deutlich verringern.

Gut vergleichbare Ergebnisse zwischen 20 m^3 -Kammer und den kleineren Kammern ergeben sich, wenn Materialverbundsysteme untersucht werden, deren Gesamt-emission sich überwiegend aus leichter flüchtigen Verbindungen zusammensetzt, wie am Beispiel eines PU-Lacksystems auf Erle-Massivholz (Versuch 3.1.5) ersichtlich ist (Abb. 46).

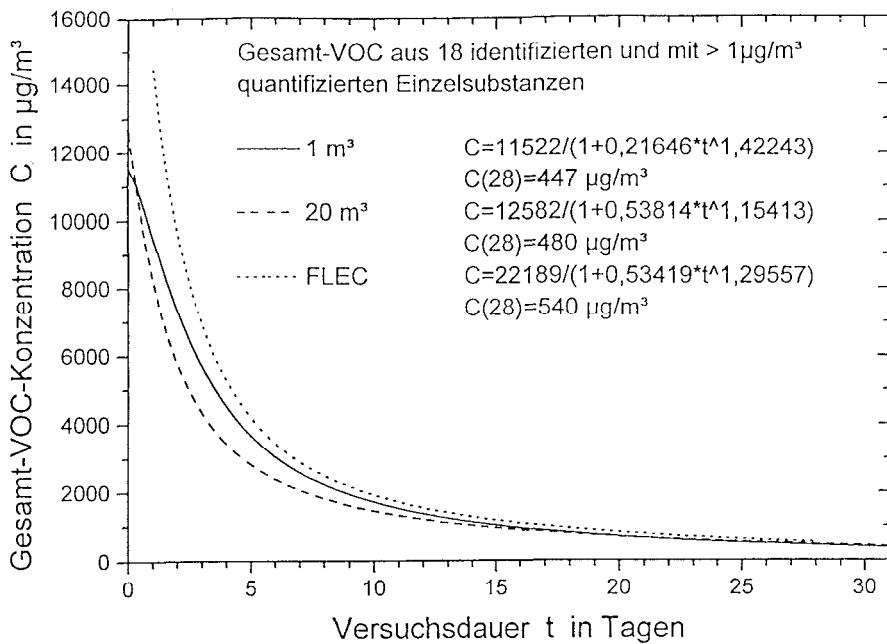


Abb. 46: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration eines PU-Lacksystems auf Massivholz in zwei unterschiedlichen Kammern und FLEC

Die Siedepunkte der von diesem PU-Lacksystem abgegebenen Substanzen gehen von 76 °C für Ethylacetat bis 182 °C für 1-Methyl-3-propylbenzen.

3.2.2 Parametereinfluß (Klima, flächenspezifische Luftdurchflußrate)

Die an Probenmaterial aus Versuch 3.1.2 durchgeführten Untersuchungen zum Einfluß von Umgebungsbedingungen auf die VOC-Konzentration ergaben für die einzelnen Substanzen eine starke Abhängigkeit vom Luftwechsel, wie auch von der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit (Abb. 47 - 49). Die Betrachtung des Parametereinflusses erfolgte "ceteris paribus" (ein Parameter wird verändert, alle anderen bleiben gleich).

Die Konzentrationsabhängigkeit vom Luftwechsel zeigte sich auch am Beispiel des PU-Lacksystems auf Massivholz aus Versuch 3.1.5., dargestellt in Abb. 47.

Hierbei ist ersichtlich, daß bei einer Verringerung des Luftwechsels eine Konzentrationserhöhung stattfindet. Für die meisten Substanzen ergibt sich hierbei eine umgekehrte Direkt-Proportionalität, daß heißt, daß sich bei einer Verringerung des Luftwechsels auf ein Fünftel eine Konzentrationserhöhung um rund den Faktor 5 - 6 ergibt. Ein abweichendes Verhalten hiervon zeigt Benzophenon, bei dem es unter den genannten Bedingungen nur zu einer Verdoppelung der Konzentration kommt.

Für Ethylacetat ist ersichtlich, daß bei einer Abnahme des Luftwechsels auf Werte von nahe 0 h^{-1} eine weitere starke Konzentrationserhöhung stattfindet. Es ist zu beachten, daß aus Gründen der Darstellbarkeit die x-Achse bei den Werten 5 bis 15 eine Unterbrechung zeigt. Zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit vom Luftwechsel erwies sich wiederum die aus 3.1 bekannte vollständige Potenzfunktion, für Methoxypropylacetat in ihrer vereinfachten Form, als geeignet.

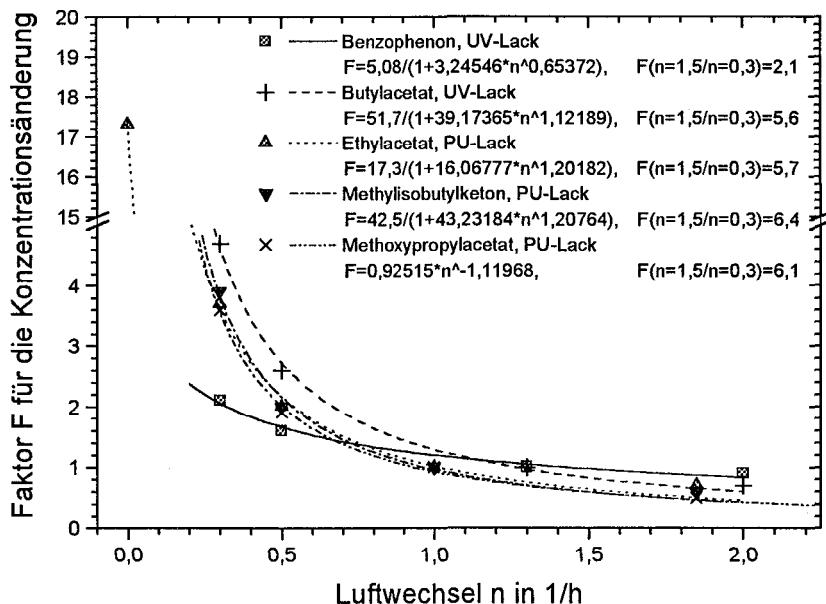


Abb. 47: Einfluß des Luftwechsel auf die Emission von Benzophenon und n-Butylacetat aus einem UV-härtenden Lacksystem und Ethylacetat, MIBK und Methoxypropylacetat aus einem PU-Lacksystem

Die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit für Benzophenon und n-Butylacetat, als Hauptbestandteile des UV-Lackes, erfolgte mittels einer exponentiellen Wachstumsfunktion der Form $Y=P1+P2 \cdot e^{((X-P3)/P4)}$ bzw. einer linearen Regressionsfunktion (Abb. 48 und 49). Hierbei ergab sich bezüglich der Temperatur für Benzophenon eine wesentlich stärkere Abhängigkeit als für Butylacetat, was aber nach den vorliegenden Erkenntnissen möglicherweise auf das Vorliegen von Wandeffekten für Benzophenon zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die Annahme liegt nahe, daß es bei der Temperaturerhöhung von 23 °C auf 28 °C durch thermische Desorption zu einer Freisetzung von adsorbiertem Benzophenon von der Kammerwand kommt.

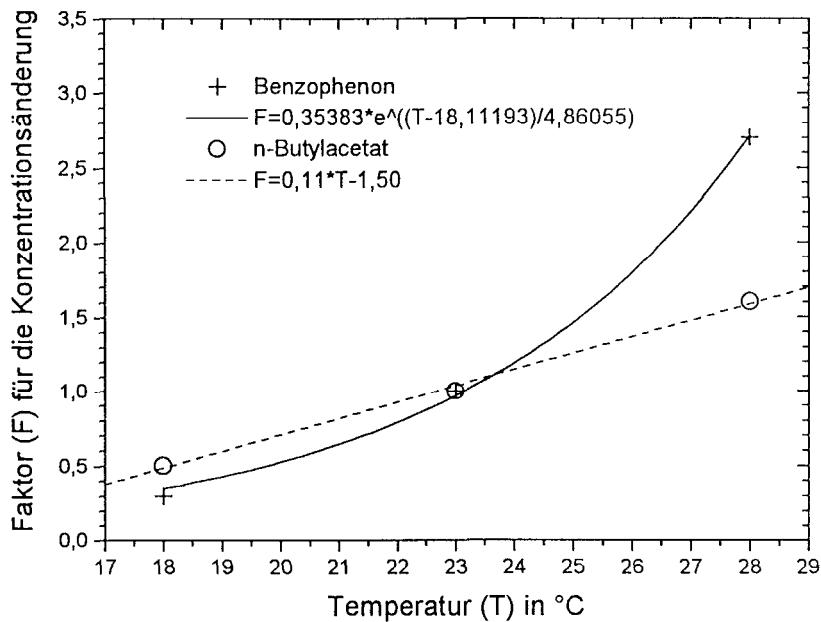


Abb. 48: Temperatureinfluß auf die Emission von Benzophenon und n-Butylacetat aus einem UV-härtenden Lacksystem

Für die relative Luftfeuchtigkeit ergibt sich hingegen für beide Substanzen ein vergleichbarer Einfluß im untersuchten Bereich von 33 % bis 65 % (Abb. 49).

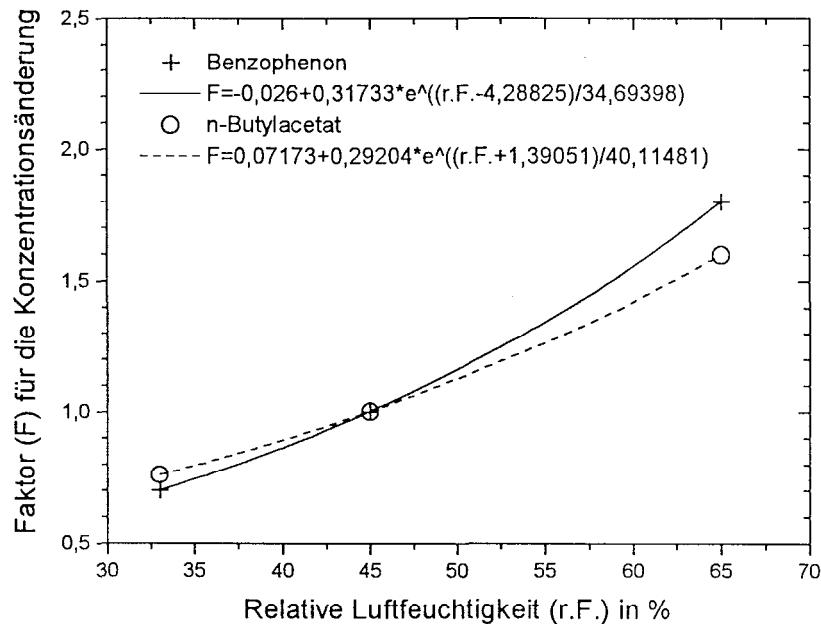


Abb. 49: Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Emission von Benzophenon und n-Butylacetat aus einem UV-härtenden Lacksystem

Für einen ausgewählten worst-case-Fall ($T = 28$ °C, $r.F. = 50$ %, Luftwechsel (n) = 0 h^{-1}), der allerdings unter realen Bedingungen nahezu ausgeschlossen sein dürfte,

ergab sich für n-Butylacetat eine Konzentrationserhöhung um einen Faktor von fast 50 gegenüber Standardbedingungen ($T = 23^\circ\text{C}$, r.F. = 45 %, $n = 1 \text{ h}^{-1}$).

In realen Räumen sind Luftwechsel allerdings heute häufig tatsächlich geringer als 1 h^{-1} oder Raumbeladungen größer als $1 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Daher wurde in einem Parallelexperiment untersucht, wie Konzentration und Konzentrationsverlauf bei einer geänderten flächenspezifischen Luftdurchflußrate (q) über einen Zeitraum von mehreren Wochen beeinflußt werden. Hierzu wurde q um den Faktor 5 verändert.

Der Vergleich wurde am Beispiel des Probenmaterials aus Versuch 3.1.4 durchgeführt, die sich aus den unterschiedlichen flächenspezifischen Luftaustauschraten ergebenden Gesamt-VOC-Konzentrationsverläufe sind Abb. 50 zu entnehmen.

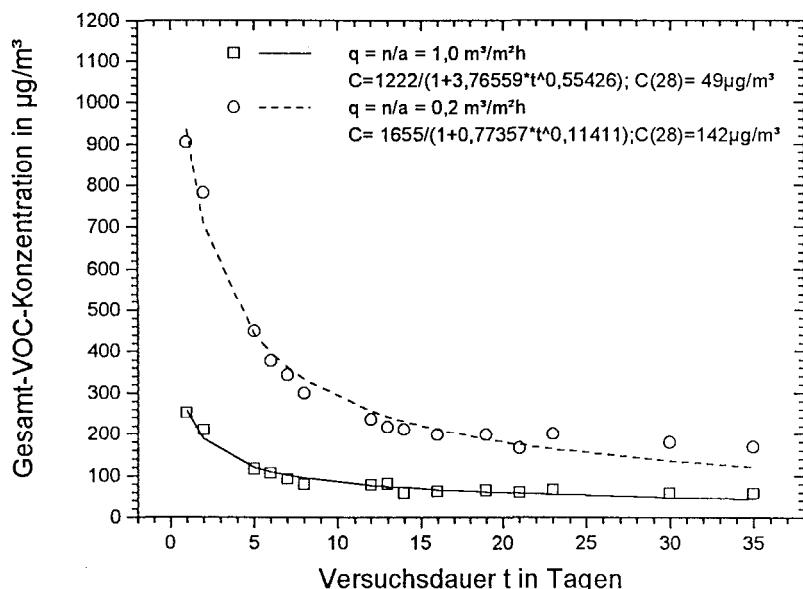


Abb. 50: Einfluß der flächenspezifischen Luftaustauschrate ($q=n/a$) auf den Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration bei einem UV-härtenden Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte

Nach 28 Tagen ist die Gesamt-VOC-Konzentration bei einer um den Faktor 5 geringeren flächenspezifischen Luftdurchflußrate (q) um rund den Faktor 3 erhöht. Hierbei zeigen die einzelnen Substanzen ein unterschiedliches Verhalten. Während n-Butylacetat und Cyclohexanon (als Hauptkomponenten neben Benzophenon) umgekehrt direkt proportional zu q um den Faktor 5 (Mittelwert) zunehmen, erhöht sich die Benzophenonkonzentration nur um den Faktor 2,5 (Mittelwert), wie Tab. 19 zu entnehmen ist.

Tab. 19: Vergleich der Emissionen von 3 Einzelsubstanzen und deren Summe aus einem UV-härtenden Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte bei unterschiedlichen flächenspezifischen Luftdurchflußraten (q)

Versuchsdauer t in [d]	Substanz	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Summe	Butylacetat	Faktor Cyclohexanon	Benzophenon
		q=1 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$	q=0,2 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$				
1	Summe	250	903	3,6	4,7	4,4	1,6
	Butylacetat	104	489				
	Cyclohexanon	25	109				
	Benzophenon	71	113				
2	Summe	209	780	3,7	5,1	4,2	1,7
	Butylacetat	79	402				
	Cyclohexanon	23	97				
	Benzophenon	66	115				
5	Summe	115	448	3,9	5,9	5,0	2,3
	Butylacetat	27	158				
	Cyclohexanon	13	65				
	Benzophenon	53	123				
6	Summe	104	377	3,6	5,7	4,8	2,4
	Butylacetat	21	119				
	Cyclohexanon	12	57				
	Benzophenon	53	126				
7	Summe	90	342	3,8	5,5	4,7	2,6
	Butylacetat	17	94				
	Cyclohexanon	11	52				
	Benzophenon	48	127				
8	Summe	78	300	3,8	5,0	4,4	3,0
	Butylacetat	13	65				
	Cyclohexanon	10	44				
	Benzophenon	42	125				
12	Summe	77	236	3,1	5,6	5,1	2,1
	Butylacetat	5,5	31				
	Cyclohexanon	7	36				
	Benzophenon	55	116				
13	Summe	79	217	2,7	5,4	4,6	2,0
	Butylacetat	5	27				
	Cyclohexanon	7	32				
	Benzophenon	59	118				
14	Summe	58	211	3,6	5,8	4,7	2,9
	Butylacetat	4	23				
	Cyclohexanon	6	28				
	Benzophenon	43	125				
16	Summe	62	198	3,2	6,0	5,0	2,4
	Butylacetat	3	18				
	Cyclohexanon	5	25				
	Benzophenon	51	124				
19	Summe	64	198	3,1	4,3	5,5	2,6
	Butylacetat	3	13				
	Cyclohexanon	4	22				
	Benzophenon	52	137				
21	Summe	58	165	2,8	4,5	5,7	2,5
	Butylacetat	2	9				
	Cyclohexanon	3	17				
	Benzophenon	48	119				
23	Summe	65	199	3,1	3,0	5,3	3,0
	Butylacetat	3	9				
	Cyclohexanon	3	16				
	Benzophenon	50	151				
30	Summe	57	180	3,2	2,3	5,5	3,1
	Butylacetat	3	7				
	Cyclohexanon	2	11				
	Benzophenon	47	145				
35	Summe	57	169	3,0	5,0	4,0	3,0
	Butylacetat	1	5				
	Cyclohexanon	2	8				
	Benzophenon	48	142				
	Mittelwert			3,4	4,9	4,9	2,5

Festzuhalten hierbei ist, daß trotz gewisser Schwankungen bei dem Konzentrationsänderungs-Faktor für die einzelnen Substanzen dieser sich tendenziell zeitlich nicht ändert. Der Faktor für die Gesamt-VOC-Konzentration hingegen wird sich mit der Zeit an den Faktor für Benzophenon annähern, da der Anteil des Benzophenons (aufgrund von dessen Schwerflüchtigkeit und demzufolge langsamer Konzentrationsabnahme) an der Gesamt-VOC-Konzentration immer weiter zunimmt.

3.2.3 Vergleich Probenkonditionierung versus 28 Tage Emissionsmeßkammer

Am Beispiel des Untersuchungsmaterials aus Versuch 3.1.3 durchgeführte Vergleichsuntersuchungen ergaben, daß eine alternativ zur durchgängigen Messung in der Emissionsmeßkammer durchgeführte Probenkonditionierung mit anschließender 1-tägiger Emissionsmessung zu deutlich abweichenden Ergebnissen führt (Abb. 51). Hierbei zeigt sich insbesondere, wie schon in Abschnitt 3.2.2 dargestellt, daß die Bedingungen der Probenlagerung bzw. die Emissionsbedingungen nicht nur deutlichen Einfluß auf die resultierenden Konzentrationen und Emissionsraten haben, sondern dadurch natürlich auch auf die Alterung der Proben.

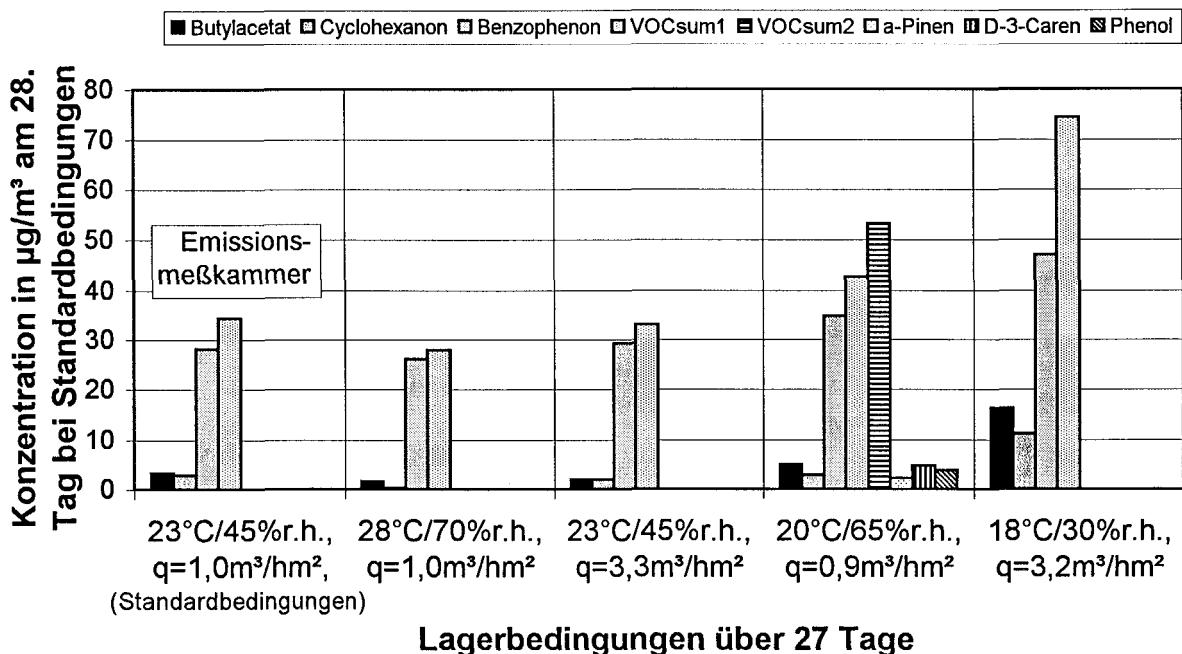


Abb. 51: Emission von mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Massivholzproben nach unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen im Vergleich zu Standardbedingungen in der Emissionsmeßkammer

Besonders deutlich zeigt sich dies bei Betrachtung der Lagerungsbedingung 28 °C, 70 % r.F., $q = n/a = 1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, die einen starken Alterungseinfluß hat, im Vergleich zu 18 °C, 30 % r.F., $q = n/a = 3,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ mit einem offensichtlich trotz der höheren flächenspezifischen Luftdurchflußrate relativ schwachen Alterungseinfluß.

Wenn dabei in der Lagerungsatmosphäre auch noch andere Substanzen vorhanden sind, können diese von der dort konditionierten Probe aufgenommen werden und sind dann bei der anschließenden Emissionsmessung mit nachweisbar, wie am Beispiel in Abb. 51 (20 °C, 65 % r.F., $q = n/a = 0,9 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) anhand der Substanzen Alpha-Pinen, Delta-3-Caren und Phenol erkennbar ist.

Ansonsten fällt auf, daß die Lagerungseinflüsse auf die leichter flüchtigen Komponenten wie Butylacetat und Cyclohexanon stärker ausgeprägt sind als dies beim Benzophenon der Fall ist. Bei Lacksystemen, deren Emission sich überwiegend aus solchen leichter flüchtigen Verbindungen zusammensetzt, ist demzufolge mit noch größeren Unterschieden zu rechnen.

Hieraus ergibt sich die Forderung, daß, wenn (aus Kostengründen) überhaupt eine Konditionierung mit anschließender Kurzzeit-Emissionsmessung anstelle der durchgehenden Emissionsmessung durchgeführt werden soll, diese unter den gleichen Klima- und flächenspezifischen Luftaustausch-Bedingungen wie bei der Emissionsmessung erfolgen muß.

3.2.4 Lagerkammer

Als Folgerung aus den unter 3.2.3 gemachten Schlüssen wurden in speziell konstruierten Lagerkammern die Bedingungen der Emissionsmeßkammer weitestgehend ebenfalls realisiert. Damit herrschte in den Lagerkammern mit einem Volumen von jeweils 0,125 m³ eine Temperatur von 23 °C (Manteltemperierung), die relative Luftfeuchtigkeit betrug 45 ± 3 %, die flächenspezifische Luftdurchflußrate war auf $q = n/a = 1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ eingestellt (Standard-Probenoberfläche = 0,125 m², Luftvolumenstrom 0,125 m³/h). Die gereinigte, klimatisierte Zuluft war die gleiche, wie sie an den Emissionsmeßkammern zum Einsatz kam.

Einige Unterschiede zu den Emissionsmeßkammern waren

- fehlende interne Luftzirkulation, so daß die an der Probenoberfläche vorliegende Luftströmungsgeschwindigkeit deutlich unter 0,1 m/h gelegen hat
- eingeschränkte Kammerdichtigkeit
- anderes Kammermaterial (Aluminium)

Durch Probenahmeöffnungen bestand auch an den Lagerkammern die Möglichkeit der Luftprobenahme, um so den Kammerblindwert und die Konzentration luftfremder Substanzen nach Beladung der Lagerkammer bestimmen zu können. Nach 27-tägiger Lagerdauer wurden die Proben aus der Lagerkammer genommen und für den 28. Tag in die Emissionsmeßkammer eingebracht. Der Vergleich der Konzentration in der Lagerkammer am 27. Tag mit dem Wert der Emissionsmeßkammer (28. Tag) zeigte für alle Proben geringfügig höhere Konzentrationen am 27. Tag in der Lagerkammer gegenüber dem 28. Tag in der Emissionsmeßkammer (Abb. 52). Eine abschließende Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden, mögliche Ursache ist die fehlende Luftzirkulation.

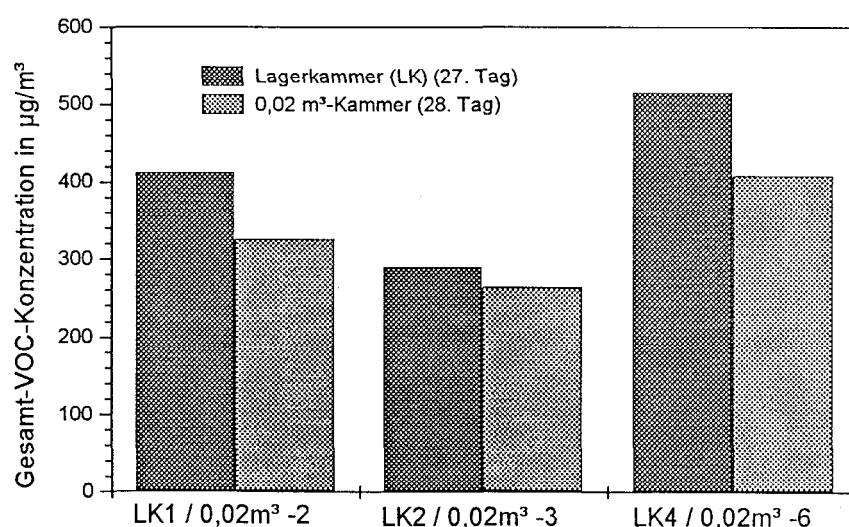


Abb. 52: Gegenüberstellung Gesamt-VOC-Konzentration Lagerkammern (27. Tag) und Emissionsmeßkammer (28. Tag) am Beispiel eines NC-Lacksystems auf Eiche-furnierter Spanplatte

Auffallend sind die Unterschiede der Gesamt-VOC-Konzentration zwischen den einzelnen Kammern, diese sind auf Inhomogenitäten der untersuchten Proben zurückzuführen. Diese Inhomogenitäten sind auch der Grund, warum die Ergebnisse der Lagerkammer nicht mit der parallel erfolgten 28-tägigen durchgehenden Emissionsmessung verglichen werden können.

Festzuhalten ist, daß bei weitgehender Anpassung der Bedingungen in den Lagerkammern an die der Emissionsmeßkammern, diese zwar vergleichbare Ergebnisse erbringen dürften, der Aufwand dann jedoch so groß ist, daß es sich bei den Lagerkammern bereits selbst schon fast um vollständige Emissionsmeßkammern handelt. Hinzu kommt, daß beim Auftreten schwerer flüchtiger Verbindungen, mit teilweise aufgrund von Wand- bzw. Senkeneffekten über mehrere Tage ansteigenden Konzentrationswerten (vgl. Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2), es nicht möglich ist, nach vorangegangener Probenkonditionierung die Proben nur für einen Tag in der Emissionsmeßkammer zu untersuchen.

3.2.5 Lagerung verpackter Proben

Zur Erfassung des Emissionsverhalten frisch produzierter Möbelbauteile ist es notwendig, diese direkt nach der Produktion über den Zeitraum von 28 Tagen zu untersuchen. Da dies in der Praxis nicht möglich sein wird, sollte das Probenmaterial bis zur Untersuchung so gelagert werden, daß vorher möglichst keine Emissionsverluste auftreten können. Wie sich in 3.2.3 zeigte, kommt es sonst, je nach den gewählten Lagerbedingungen zu einer undifferenzierten Alterung der Proben. Damit werden auch Prüfergebnisse unterschiedlich ausfallen. Die Auswahl von geeigneten Verpackungsmaterialien und Lagerungsbedingungen ist dadurch unter Prüfasppekten von entscheidender Bedeutung.

Da auch zwischen der Produktion von Möbelbauteilen und anderen beschichteten Holzwerkstoffen und der Auslieferung an den Kunden ein gewisser Zeitraum vergeht, ist die Kenntnis des Alterungsverhaltens der Materialien in Bezug auf ihre Emissionen auch hier ein wichtiger Aspekt. Im Unterschied zur Emissionsprüfung, wo reproduzierbare Untersuchungsbedingungen im Vordergrund stehen, ist hier aber die alterungsbedingte Abnahme von Emissionen erwünscht. Dies wird häufig durch entsprechende Maßnahmen (durchlässige Folien) unterstützt.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit einer Folien-Verpackung zur Konservierung einer Probe bis zur eigentlichen Emissionsmessung wurden verschiedene Folien herangezogen, in welche das Probenmaterial eingepackt wurde.

Hierbei handelte es sich um eine handelsübliche Polyethylenfolie (PE-Folie) mit einer Dicke von 0,1 mm, sowie verschiedene spezielle Verpackungsfolien.

Zunächst wurde für das Beispiel der PE-Folie eine Vergleichsmessung durchgeführt, bei der eine Probe aus Versuch 3.1.2 sofort vermessen wurde, während die andere Probe für 44 Tage in der Folie verpackt lagerte und dann zur 28-tägigen Emissionsmessung gelangte. Die Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe für die beiden Hauptsubstanzen Benzophenon und n-Butylacetat zeigt, daß es für das relativ schwerflüchtige Benzophenon nur zu vernachlässigbar geringen Konzentrationsunterschieden kommt, das leichtflüchtige n-Butylacetat hingegen einen völlig anderen Konzentrationsverlauf aufweist (Abb. 53). Die Anfangskonzentration für n-Butylacetat nach 44 Tagen verpackter Lagerung liegt mit rund $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei dem gleichen Wert, welchen die sofort vermessene Probe nach 28 Tagen Emissionsprüfung hatte ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Diese Konzentration verändert sich auch nur noch geringfügig während der Emissionsprüfung. Dieses Ergebnis führt zu dem Schluß, daß für die leichter flüchtigen Verbindungen wie n-Butylacetat die untersuchte PE-Folie keine die Emissionen konservierende Wirkung hat. Für das schwerer flüchtige Benzophenon scheint eine diffusionshemmende Wirkung vorhanden sein. Naheliegender ist aber die Erklärung, daß Benzophenon unabhängig von den Randbedingungen eine weitgehend stabile Konzentration aufweist (vgl. Abschnitt 3.2.3).

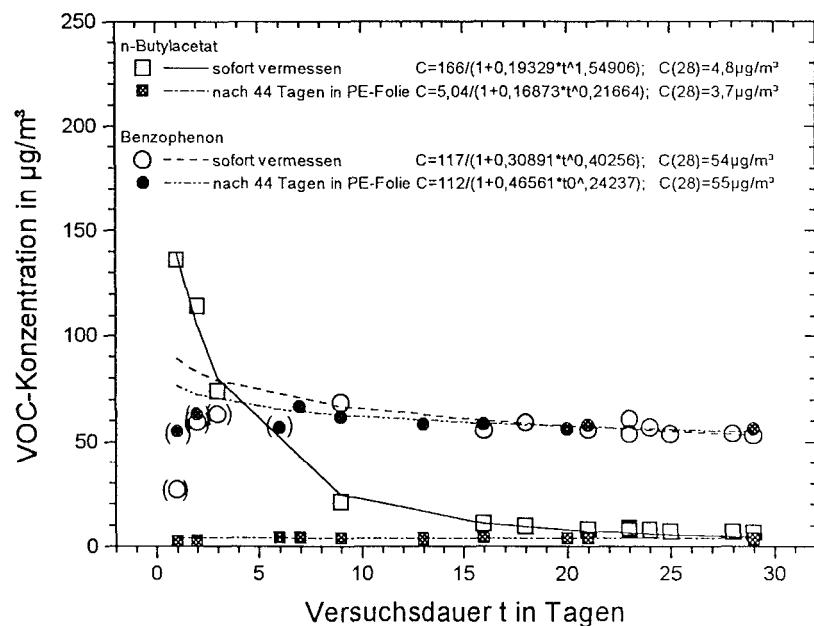


Abb. 53: Vergleichende Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe (Hauptsubstanzen UV-Lacksystem) bei Sofortmessung und nach 44 Tagen Lagerung in PE-Folie

Dies ergab sich auch bei im Rahmen von Versuch 3.1.3 durchgeführten Vergleichsmessungen. Hierbei wurde jedoch in einem Parallelversuch zeitgleich die in PE-Folie verpackte Probe und die unverpackte Probe untersucht wobei sich für n-Butylacetat von Beginn der Emissionsmessung nahezu der gleiche Konzentrationsverlauf für die verpackte und die unverpackte Probe zeigte (Abb. 54). Das heißt, die PE-Folie führt zu keiner Verringerung der Emission der Probe, sie ist wirkungslos. Für Benzophenon ergibt sich zwar anfänglich eine verringerte Konzentration bei der verpackten Probe, nach rund 12 Tagen ist aber ebenfalls kein Unterschied mehr zwischen verpackter und unverpackter Probe zu erkennen. Auch für die Gesamt-VOC-Konzentration, deren Zusammensetzung anfänglich von der n-Butylacetat-Konzentration dominiert wird, ergibt sich ein fast identischer Konzentrationsverlauf (Abb. 54).

Zum Beginn der vergleichenden Parallelmessung wurde eine dritte Probe in einer speziellen Verpackungsfolie (Climapac) gelagert und im Anschluß an den Parallelversuch in verpacktem Zustand in der Kammer vermessen. Hierbei zeigte sich, daß durch diese Folie hindurch kaum Benzophenon emittiert wird, sich aber für n-Butylacetat und damit auch die Gesamt-VOC-Konzentration Werte ergeben, die eine Durchlässigkeit nachweisen (Abb. 54). Dies wird auch durch die nach dem Auspacken aus der Folie durchgeführte Emissionsmessung belegt. Die Anfangskonzentrationen sind gegenüber den Anfangskonzentrationen der „frisch“ vermessenen Platte für n-Butylacetat und damit auch für die Gesamt-VOC-Konzentration verringert, während sich für Benzophenon erwartungsgemäß kein Unterschied ergibt (Abb. 54).

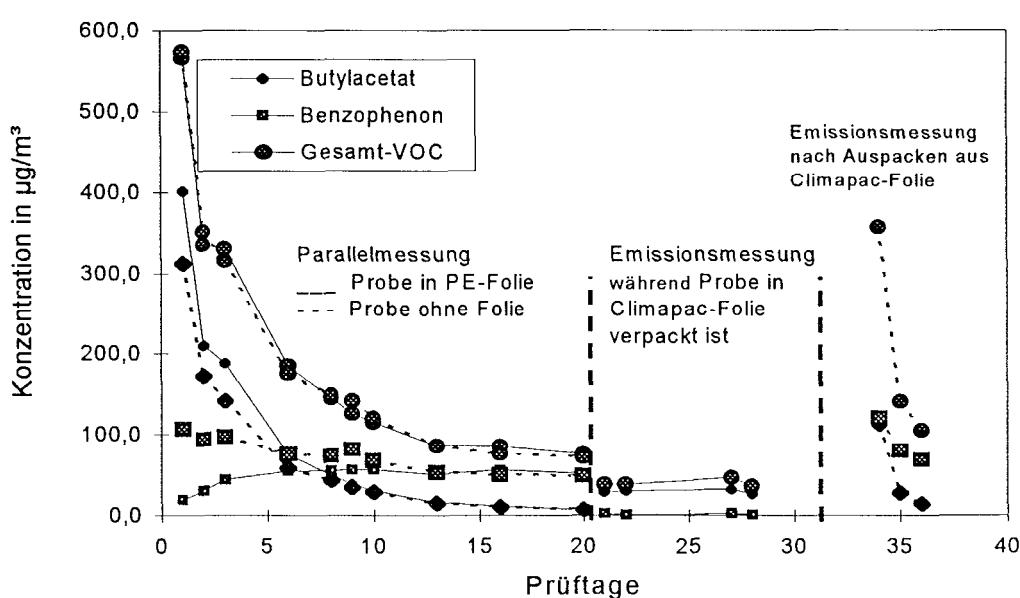


Abb. 54: Wirksamkeit unterschiedlicher Foliensysteme auf die Emission

In einem zusätzlichen Versuch wurden weitere als geeignet erscheinende Folien am Beispiel eines NC-Lacksystems auf Eiche-furnierter Spanplatte (Versuch 3.1.12) untersucht. Hierzu wurden Prüfkörper für einen Zeitraum von 27 Tagen in unterschiedlichen Folien verpackt gelagert (Alu/PE-Folie, Climapac-Folie, Exportfolie) und anschließend in der Emissionsmeßkammer ($0,02\text{ m}^3$ -Kammer) die Gesamt-VOC-Konzentration nach 24 Stunden ermittelt. Ergänzend hierzu wurden zwei Prüfkörper aufeinander gestapelt, unverpackt gelagert und nach dem Zeitraum von 27 Tagen mittels Emissionsmeßzelle (FLEC) vermessen. Aus Abb. 55 ergibt sich, daß auch die in diesem Versuch verwendeten speziellen Folien bzw. die Kombination Aluminium-Folie und weitere Verpackung in PE-Folie nur bedingt geeignet sind, die Anfangsemission der Materialien zu erhalten. Die beste Konservierung der Anfangsemision besteht darin, zwei der zu untersuchenden Flächen bis zur Emissionsmessung aufeinander zu legen (Abb. 55, „Stapel“).

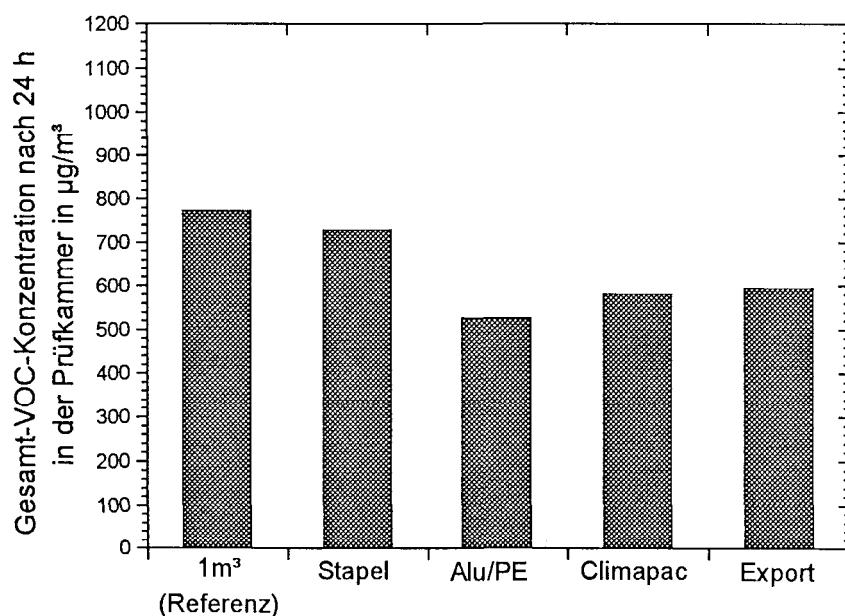


Abb. 55: Wirksamkeit unterschiedlicher Lagerungsbedingungen bzw. Verpackungen zur Probenkonservierung

Die Wirksamkeit einer Aufeinanderstapelung der Emissionsproben zeigt sich auch in Abb. 56, wo die FLEC-Meßwerte der unabgedeckten Außenseite nach 30 Minuten und der Innenseite nach 30 Minuten und 24 Stunden gegenübergestellt sind.

Die abgedeckt gelagerte Seite (Innenseite) wies hierbei nach 30 Minuten eine mehr als 10-fach höhere Emission auf, als die unabgedeckte (Außenseite).

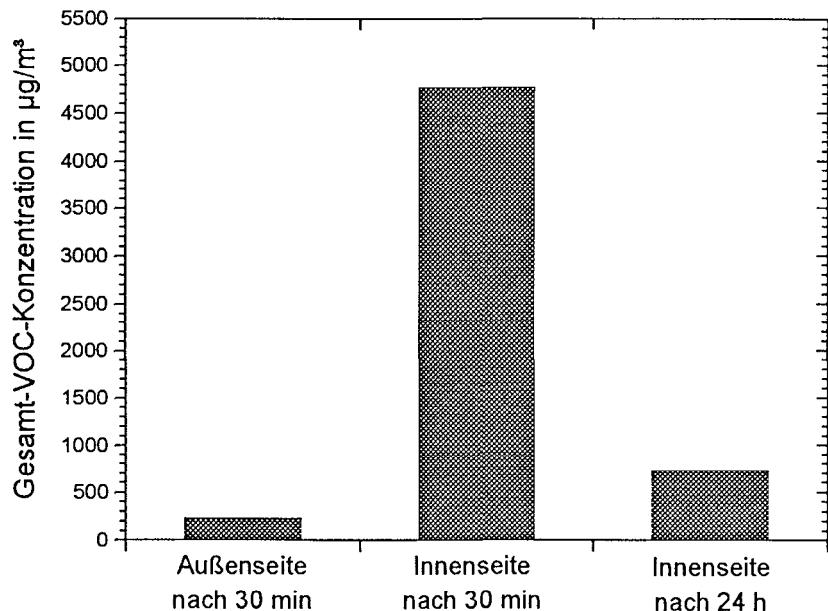


Abb. 56: Gesamt-VOC-Konzentration von Proben-Innen- und -Außenseite

Vom 30 Minuten - Wert zum 24 Stunden - Wert der Innenseite ergibt sich eine starke Konzentrationsabnahme. Nochmals hinzuweisen ist auf die gute Vergleichbarkeit des 24 Stunden - Wertes dieser Messung mit dem der Referenzmessung in Abb. 55.

3.2.6 Vergleich unterschiedlicher analytischer Auswertemethoden

Die aussagefähigste, aber auch aufwendigste Methode zur Bestimmung der Gesamt-VOC-Konzentration ist die Aufsummierung der zuvor über ihre relativen Responsefaktoren individuell quantifizierten Einzelsubstanzen. Die einfachere Alternativmöglichkeit besteht in der Aufsummierung der Substanzen unter Zugrundelegung eines einheitlichen Responsefaktors, im vorliegenden Fall Cyclodekan. Dies führt jedoch, je nach untersuchtem Lacksystem, in Abhängigkeit von den emittierten Substanzen, teilweise zu drastischen Unterschieden (Abb. 57). Grund sind die unterschiedlichen Responsefaktoren der Substanzen, die sowohl wesentlich kleiner als auch größer als

für Cyclodekan sein können. Dies gilt auch bei Zugrundelegung des Responsefaktors von Toluol, wie dies beispielsweise für nicht identifizierte Verbindungen bei der TVOC-Bestimmung im ECA-Report No. 19 [12] festgelegt ist (vgl. Abschnitt 2.1).

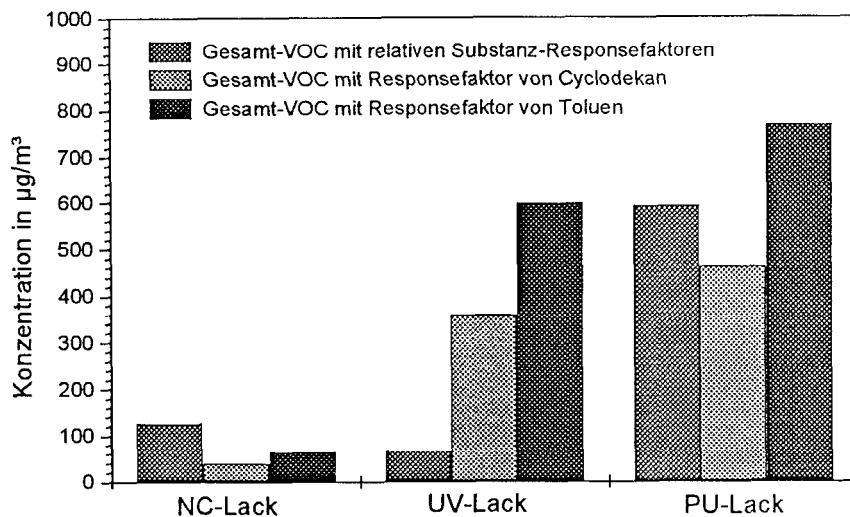


Abb. 57: Gesamt-VOC bei unterschiedlichen Berechnungsweisen

Die Quantifizierung über den individuellen Responsefaktor sollte daher bei der Bestimmung mittels GC/MS die Regel für die Einzelsubstanz-Quantifizierung und Berechnung der Gesamt-VOC-Konzentration darstellen.

3.2.7 Vergleich Praxistest versus Berechnungsformel bei Mischproben

Die Entscheidung Ganzkörperprüfung oder Bauteilprüfung im Bereich von Möbeln hängt wesentlich davon ab, ob nur einzelne Möbel, die weitgehend einheitlich in den Verkehr gebracht werden, untersucht werden sollen oder ob ein Hersteller eine Aussage für sein gesamtes Möbelprogramm erhalten will. Für einzelne, weitgehend einheitliche Möbel wird sich die Ganzkörperprüfung empfehlen.

Bei einer Aussage für ein komplettes Möbelprogramm wird hingegen die Bauteilprüfung die Regel darstellen. Hierbei stellt sich die Frage, ob von den Emissionsdaten einzelner Bauteile, bei Kenntnis von deren Flächenanteil am Möbel auf die Emission des kompletten Möbels geschlossen werden kann.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, bei bekanntem Emissionsverhalten eines Bauteils (hier Gesamt-VOC-Konzentration am 28. Tag) und bekanntem Flächenanteil

am Komplettmöbel mit Hilfe einer Berechnungsformel wie nachstehend aufgeführt, auf die Gesamtemission des Möbels hochzurechnen:

$$C_{\text{Kalk.}} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i(\%) \cdot C_i}{\sum_{i=1}^N A_i(%)}$$

$C_{\text{Kalk.}}$ Kalkulierte Gesamt-Konzentration für Komplettprodukt in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 N Anzahl der untersuchten Bauteile
 i Bauteil-Index
 $A_i(\%)$ Flächenanteil des i -ten Bauteils in %
 C_i Konzentration des i -ten Bauteils in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Zur Überprüfung dieser Vorgehensweise wurde folgender Versuch unternommen:

An einem PU-Lacksystem und einem UV-härtenden Lacksystem erfolgte eine Emissionsmessung in getrennten parallelen Experimenten (Abb. 58) und ebenfalls parallel in einem gemeinsamen Experiment. Bei dem gemeinsamen Experiment wurde der Luftwechsel in der Kammer konstant gelassen, die Beladung mit dem einzelnen Lacksystem aber halbiert, so daß beide in der Summe wieder die normale Raumbeladung bzw. flächenspezifische Luftaustauschrate ergaben. Den Meßwerten des gemeinsamen Experiments (PU/UV gemessen) wurden die nach obiger Formel aus den Einzelmaterialien berechneten Werte für die Hauptkomponenten und deren Summe gegenübergestellt (Abb. 59).

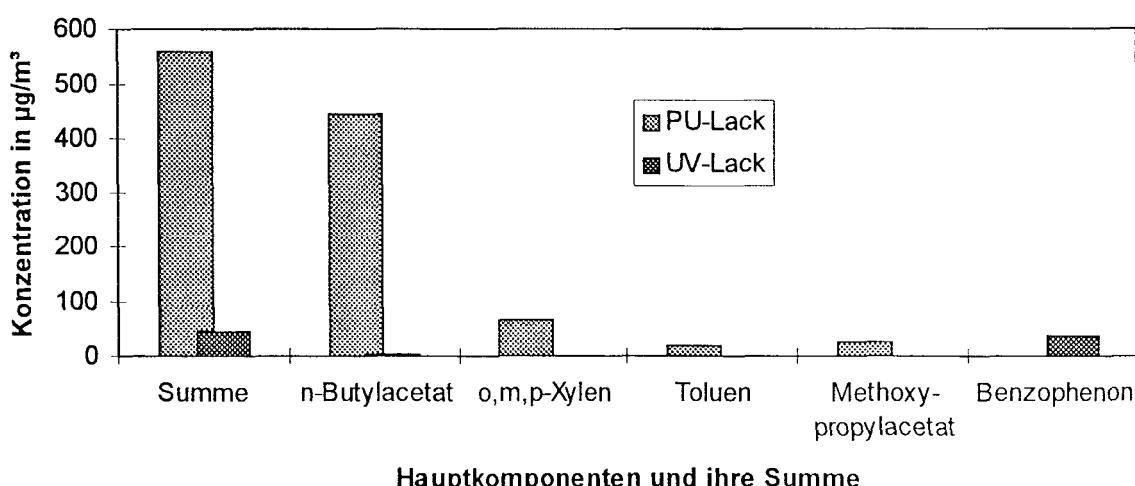


Abb. 58: Konzentrationswerte für PU- und UV-Lack vom 28. Tag bei getrenntem Vermessen der Bauteile

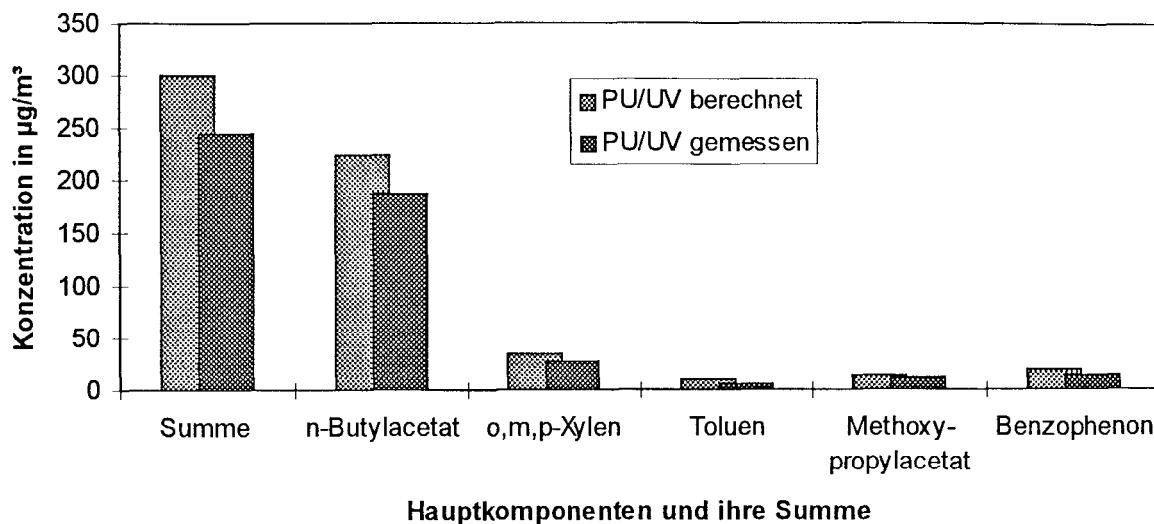


Abb. 59: Gemessene Konzentrationswerte für PU- und UV-Lack vom 28. Tag bei gemeinsamem Vermessen der Bauteile und aus Einzelbauteilmessungen berechnete Konzentration

Hierbei war feststellbar, daß beim gemeinsamen Experiment für alle Substanzen knapp die Hälfte der aus den Einzelmessungen durch Anwendung obiger Formel berechneten Konzentration gemessen wurde. Das heißt, wurde eine Substanz nur aus einer Platte emittiert, halbierte sich tendenziell die Konzentration wegen der halben Raumbeladung mit dieser Platte; wäre sie aus beiden Platten mit dem gleichen Wert emittiert, wäre sie auch mit diesem Wert beim gemeinsamen Experiment nachzuweisen gewesen.

Daß die Meßwerte beim gemeinsamen Experiment etwas geringer ausfallen (ca. 20 %) wird dadurch erklärt, daß es offensichtlich beim gemeinsamen Experiment zu Absorptionseffekten an der Emissionsfläche kommt, die diese Substanzen nicht oder nur in einer geringen Konzentration abgibt.

Am Beispiel von Benzophenon wurde diese Vermutung, daß die PU-lackierte Platte wegen der bereits festgestellten Schwerflüchtigkeit von Benzophenon möglicherweise als Senke fungiert, bestätigt, als nach Entnahme der PU-lackierten Platte bei gleichbleibendem Luftwechsel die Benzophenonkonzentration einen leichten Anstieg auf den berechneten Wert zeigte.

Für die anderen Substanzen wäre ohne das Auftreten dieser Absorptionseffekte eine annähernd direkt proportionale Konzentrationsänderung bei Änderung der flächen-

spezifischen Luftdurchflußrate (durch Änderung von Luftwechsel oder Raumbeladung) zu erwarten gewesen, wie es sich bei den in Abschnitt 3.2.2 durchgeföhrten Versuchen nachweisen ließ.

Aus den Ergebnissen läßt sich die grundsätzliche Anwendbarkeit obiger Berechnungsformel ableiten. Im Zweifelsfall führt sie zu etwas höheren Konzentrationen um rund 20 % als diese in der Realität beim Komplettmöbel auftreten werden.

4. Auswertung der Versuchsergebnisse

4.1 Materialemissionen

Die nachstehende Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt versuchsübergreifend über den Abschnitt 3.1. Ein Überblick über alle untersuchten Materialien, bei denen die emittierten Verbindungen mit einer Endkonzentration von $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bzw. einer Endkonzentration von $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wenn die Anfangskonzentration $\geq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ war) quantifiziert wurden, ist mit den zugehörigen Regressionsdaten dem Anhang 7.1 zu entnehmen.

Bei Auswertung der in Anhang 7.1 für die einzelnen Versuche aufgeführten Verbindungen hinsichtlich der Häufigkeit ihres Auftretens (n) ergibt sich die in Tab. 20 dargestellte Rangfolge. Darüberhinaus ist die festgestellte Minimal- (Min.) und Maximal- (Max.) -Konzentration sowie der arithmetische Mittelwert und der Medianwert über alle für die Verbindung ermittelten Konzentrationswerte angegeben. Ergänzend hierzu sind diejenigen Verbindungen durch ein Kreuz markiert, die in einem VOC-Testgemisch aus 22 VOC's mit unterschiedlichen Anteilen von Molhave et al. (1986), Otto, et al. (1990) und Kjærgard et al. (1991) (vgl. ECA-Report No. 19 [12]) in ihrer Kombinationswirkung auf das menschliche Wohlbefinden untersucht wurden.

Bei der Betrachtung von Tab. 20 ist festzuhalten, daß die drei am häufigsten auftretenden Verbindungen überwiegend aus dem bei den untersuchten Materialkombinationen eingesetztem Holz bzw. den Holzwerkstoffen stammen. Dies ist bei den Festlegungen von zulässigen Emissionswerten für Möbel und andere Produkte aus beschichteten Holzwerkstoffen im Rahmen einer Umweltzeichen (UZ)-Vergabegrundlage zu berücksichtigen.

Erst bei den in Tab. 20 nachfolgend genannten Verbindungen handelt es sich in erster Linie um Lösemittel aus den Beschichtungsaufbauten bzw. mit Benzophenon um den bei den UV-härtenden Lacksystemen eingesetzten Photoinitiator.

Tab. 20: Nachgewiesene und mit $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bzw. Anfangskonzentration $\geq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) quantifizierte Verbindungen geordnet nach der Häufigkeit ihres Auftretens in Versuchsreihe 3.1 (vgl. Anhang 7.1)

Substanz	CAS-Nr.	n	Min.	Max.	Arithm. Mittel [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Median	Mølhave
Hexanal	66-25-1	10	3,3	70,3	21,5	8,9	X
Essigsäure	64-19-7	9	15,6	346,3	91,4	59,9	
Alpha-Pinen	80-56-8	8	1,6	308,0	46,6	4,3	X
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)	112-34-5	6	0,5	16,6	7,1	4,4	
n-Butylacetat	123-86-4	6	1,0	210,7	62,7	17,0	X
m-Xylen	108-38-3	5	0,9	31,5	12,4	1,3	X
o-Xylen	95-47-6	5	0,5	23,1	9,0	0,7	
p-Xylen	106-42-3	5	0,3	11,2	4,1	0,4	
Benzophenon	119-61-9	4	2,4	53,6	33,7	39,3	
Cyclohexanon	108-94-1	4	0,8	3,8	2,4	2,6	
Diisobutylphthalat		4	1,6	27,5	8,9	3,2	
Ethanol,2-(2-butoxyethoxy)acetat	124-17-4	4	10,8	65,2	42,2	46,5	
Methylethylbenzen (Isomere)		4	4,2	7,2	5,7	5,7	
Pentanal	110-62-3	4	1,1	12,6	7,2	7,5	X
Toluен	108-88-3	4	0,3	10,3	6,6	7,9	
Aceton	67-64-1	3	3,0	70,0	25,9	4,7	
Benzaldehyd	100-52-7	3	0,6	3,8	2,1	1,9	
Delta-3-Caren	13466-78-9	3	6,7	256,4	97,6	29,8	
Ethylacetat	141-78-6	3	2,9	47,7	24,0	21,3	
Ethylbenzen	100-41-4	3	0,3	9,5	5,8	7,6	X
Limonen	138-86-3	3	1,7	324,6	111,4	8,0	
Methoxypropylacetat	108-65-6	3	0,4	30,5	14,3	12,0	
Nonanal	124-19-6	3	3,6	6,2	4,8	4,6	
Oktanal	124-13-0	3	1,7	4,2	2,8	2,5	
1,2,4-Trimethylbenzen	95-63-6	2	6,1	9,6	7,9	7,9	X
Beta-Pinen	127-91-3	2	2,8	3,4	3,1	3,1	
Methylisobutylketon (MIBK)	108-10-1	2	45,1	150,4	97,7	97,7	
1,2,3-Trimethylbenzen	526-73-8	1	2,0	2,0	2,0	2,0	
1,3,5-Trimethylbenzen	108-67-8	1	2,4	2,4	2,4	2,4	
1-Methyl,2-pyrrolidinon	872-50-4	1	3,4	3,4	3,4	3,4	
2-Heptanon, 4,6-dimethyl	19549-80-5	1	1,2	1,2	1,2	1,2	
4-Heptanon, 2,6-dimethyl	108-83-8	1	5,4	5,4	5,4	5,4	
4-Methoxyphenol	150-76-5	1	4,1	4,1	4,1	4,1	
Beta-Myrcen	123-35-3	1	4,3	4,3	4,3	4,3	
1-Butanol	71-36-3	1	2,2	2,2	2,2	2,2	X
Carvon		1	24,9	24,9	24,9	24,9	
Dekanal	112-31-2	1	1,4	1,4	1,4	1,4	
Delta-2-Caren		1	5,6	5,6	5,6	5,6	
Ethanol, 2-butoxy	111-76-2	1	7,5	7,5	7,5	7,5	
n-Heptadekan	629-78-7	1	1,6	1,6	1,6	1,6	
Heptanal	111-71-7	1	4,0	4,0	4,0	4,0	
n-Hexadekan	544-76-3	1	1,1	1,1	1,1	1,1	
m-Cymol		1	5,3	5,3	5,3	5,3	
Methylpropylbenzen		1	1,3	1,3	1,3	1,3	
n-Oktadekan	593-45-3	1	1,3	1,3	1,3	1,3	
1-Pentanol	71-41-0	1	8,8	8,8	8,8	8,8	
Propanal	123-38-6	1	9,2	9,2	9,2	9,2	
Propylbenzen	103-65-1	1	1,1	1,1	1,1	1,1	
Terpinen		1	3,6	3,6	3,6	3,6	

Ein Großteil der festgestellten Verbindungen wurde auch in anderen Untersuchungen [1,2] aus Möbelbeschichtungen nachgewiesen. Nach [2] wurde auch Essigsäure in einer Vielzahl von Fällen nachgewiesen, aber meist in relativ geringen Konzentrationen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Analytik von Essigsäure eine Reihe von Besonderheiten aufweist. Nach [12] gehört Essigsäure neben anderen Verbindungen zu den flüchtigen organischen Verbindungen, die zwar eine hohe Relevanz für die Innenraumluftqualität haben, deren Nachweis und Quantifizierung mit den herkömmlichen Analysenmethoden aber schwierig ist.

Mit der im vorliegenden Bericht eingesetzten Methode ist jedoch grundsätzlich auch der Nachweis von organischen Säuren möglich. Dies ist unter anderem durch die eingesetzte etwas polarere Säule (vgl. Abschnitt 2.3.2), die nach Angaben des Herstellers auch für diese Verbindungen gut geeignet ist, begründet. Trotzdem zeigt sich, daß Essigsäure neben einer nicht optimalen Peakform beim Nachweis mittels GC/MS eine relativ schwache Response (kleiner Responsefaktor) aufweist. Das heißt, daß das Detektorsignal für eine bestimmte Konzentration schwach ausfällt im Vergleich zu den anderen festgestellten Substanzen. Dies kann dazu führen, daß aufgrund des kleinen Signals die Konzentration unterschätzt wird und möglicherweise dieses Signal gar nicht in die Quantifizierung einbezogen wird.

Bei den in Tab. 21 als Überblick über alle Versuche dargestellten Gesamt-VOC-Konzentrationen zu ausgewählten Zeitpunkten sind die festgestellten Essigsäure-Konzentrationen berücksichtigt. Außer Angabe der Gesamt-VOC-Konzentration am 1., 14. und 28. Tag (C1, C14, C28) sind auch die prozentualen Verhältnisse aus den Konzentrationen vom 28. zum 14. und 1. Tag dargestellt, die auf einen Blick einen Hinweis darauf geben, ob die Emissionskonzentrationen eine schnelle oder langsame Abnahme zeigen.

Es ist ersichtlich, daß das Material mit der höchsten Gesamt-VOC-Konzentration nach 28 Tagen (C 28) das unbehandelte Massivholz (Kiefer, 50 % Kern- / 50 % Splintholzanteil) ist, dicht gefolgt von der Kommode mit hauptsächlich PU- und UV-lackierten Flächen. Beim Kiefer-Massivholz sind für die hohe Gesamt-VOC-Konzentration insbesondere die Terpene Alpha-Pinen und Delta-3-Caren ursächlich, die gemeinsam über 80 % der Gesamt-VOC-Konzentration am 28. Tag ausmachen. Der Vergleich der nach 14 und 28 Tage ermittelten Werte ($C_{28}/C_{14} = 98\%$) weist darauf hin, daß die Gesamt-VOC-Konzentration innerhalb dieser 2 Wochen kaum abnimmt.

Bei der Kommode ist die hohe Gesamt-VOC-Konzentration überwiegend auf die hohe Essigsäurekonzentration zurückzuführen, deren Ursache nachweislich die Essigsäureabgabe aus den unlackierten Holzteilen (Furniersperrholz an Rückwand und Schubladenboden) war.

Bei der Betrachtung der Rangfolge der Gesamt-VOC-Konzentration folgt nach diesen beiden Materialien erst dann die PU-lackierte Massivholzplatte in Spritzapplikation, bei der die festgestellten Verbindungen (überwiegend Lösemittelbestandteile) fast ausschließlich aus der PU-Beschichtung stammen. Innerhalb von 2 Wochen (C28/C14) kommt es hier immer noch zu einer deutlichen Konzentrationsabnahme, die auch nach Ablauf von 28 Tagen anhalten wird.

Fast die gleiche Endkonzentration wie für die PU-lackierte Platte ergibt sich für die Naturlasur auf Massivholz, bei der auch die Anfangskonzentration (in Tab. 21 nicht dargestellt, vgl. Abschn. 3.1.9), bedingt durch die Limonen-Emission in der gleichen Größenordnung lag.

Alle anderen untersuchten Materialkombinationen wiesen eine deutlich geringere Gesamt-VOC-Konzentration auf. Für die ESH-Lackierung auf MDF konnten keine Emissionen > 1 µg/m³ nachgewiesen werden.

Tab. 21: Gesamt-VOC-Konzentration der untersuchten Materialien nach ausgewählten Zeiten

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

Für die Ableitung von zulässigen Konzentrationswerten ist es notwendig, die für die einzelnen untersuchten Materialien festgestellten Gesamt-VOC-Konzentrationen (vgl.

Tab. 21) einer statistischen Auswertung zu unterziehen. Hierzu sind in Tab. 22 für ausgewählte Zeiten die statistischen Größen Mittelwert, Standardabweichung, relative Standardabweichung und ausgewählte Perzentile dargestellt.

Tab. 22: Statistische Auswertung zu Tabelle 21

Material	C1	C14 µg/m ³	C28	C28/C14 %	C28/C1
Mittelwert	1.185	370	227	61	19
Standardabweichung	2.530	382	224		
Relative Standardabweichung [%]	214	103	99		
10 Perzentil der Verteilung	104	71	50		
33.3 Perzentil	256	107	65		
50 Perzentil (Median)	431	189	156		
66,7 Perzentil	566	348	202		
75 Perzentil	770	522	347		
90 Perzentil	1.511	984	573		
95 Perzentil	4.764	1.036	662		
98 Perzentil	7.589	1.090	672		

Der arithmetische Mittelwert der Gesamt-VOC-Konzentration nach 28 Tagen über alle Proben beträgt rund 227 µg/m³, der Median-Wert 156 µg/m³.

Bei dieser Betrachtung waren jedoch, bedingt durch die Probenauswahl, die folienbeschichteten und UV-lackierten Proben überrepräsentiert. Daher ist in Tab. 23 und 24 die Gegenüberstellung und statistische Auswertung dahingehend verändert, daß diese Proben in Gruppen zusammengefaßt sind und nur mit ihrem Mittelwert (MW) in die Auswertung eingehen. Es zeigt sich, daß der Mittelwert in diesem Fall bei etwas über 300 µg/m³ und der Median-Wert bei 213 µg/m³ (Tab. 24) liegt.

Tab. 23: Gesamt-VOC-Konzentration der untersuchten Materialgruppen nach ausgewählten Zeiten

Material	C1	C14 [µg/m ³]	C28	C28/C14 [%]	C28/C1
MW Folienbeschichtete Bauteile/Schrank	234	131	106	81	45
MW UV-Lacke auf versch. Trägermat.	372	91	56	62	15
PU-Lack auf Massivholz (Erle)	9.472	1.125	447	40	5
Kommode, PU-, UV-Lack	1.626	998	654	66	40
Rohspanplatte	1.049	351	156	44	15
Massivholz + Natur-Lasur	-	963	452	47	-
Massivholz (Kiefer (je 50% Kern/Splint))	-	694	679	98	-
ESH-Lack auf MDF	1	1	1	100	100
Hartwachs auf Massivholz (Erle)	431	270	180	67	42
NC-Lack auf Spanplatte furniert (Eiche)	770	346	246	71	32

Tab. 24: Statistische Auswertung zu Tabelle 23

Parameter	C1	C14	C28	C28/C14	C28/C1
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		[%]		
Mittelwert	1.744	497	298	60	17
Standardabweichung	3.164	414	245		
Relative Standardabweichung [%]	181	83	82		
10 Perzentil der Verteilung	164	82	51		
33.3 Perzentil	392	270	156		
50 Perzentil (Median)	601	349	213		
66,7 Perzentil	957	695	447		
75 Perzentil	1.193	896	451		
90 Perzentil	3.980	1.011	657		
95 Perzentil	6.726	1.068	668		
98 Perzentil	8.374	1.102	675		

In Tab. 25 erfolgt eine Gegenüberstellung obiger Ergebnisse zu denen, die in [2] ermittelt wurden. Hierbei wurden aus [2] nur die Werte einbezogen, die ebenfalls mittels einer durchgängigen Kammerprüfung (20 – 28 Tage Dauer) ermittelt wurden und nicht auf einer Vorkonditionierung bei anschließender Kammermessung basierten.

Hierbei zeigt sich, daß der Mittelwert für die Summe der Emissionen an flüchtigen organischen Verbindungen fast gleich ist. Die größere Standardabweichung und der deutlich höhere 90-Perzentilwert bei den Ergebnissen nach [2] lassen aber auch erkennen, daß dort einige untersuchte Materialien deutlich höhere End-Konzentrationen aufwiesen, als diese im Rahmen der hier durchgeföhrten Untersuchungen ermittelt wurden.

Tab. 25: Gegenüberstellung der im vorliegenden Bericht und der in [2] ermittelten Daten

Parameter	BAM, 14 Materialien			[2] 17 Materialien
	C1	C14	C28	C20-28
	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
Mittelwert	1.196	371	232	234
Standardabweichung	2.642	396	231	413
Relative Standardabweichung [%]	221	107	100	176
50 Perzentil (Median)	363	174	153	79
75 Perzentil	616	607	397	149
90 Perzentil	1.541	988	593	1.124

Eine Gegenüberstellung zu den in [1] ermittelten Werten wird hier wegen der unterschiedlichen Versuchsbedingungen nicht vorgenommen (vgl. Abschnitt 1.3).

4.2 Prüfverfahren

Das entwickelte Prüfverfahren zur Bestimmung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen basiert auf der Emissionsprüfкамmer. Die Versuche aus Abschnitt 3.2, speziell 3.2.1, belegen, daß in Prüfkammern bzw. Prüfzellen unterschiedlicher Größe, Art und Aufbau selbst bei Einhaltung gleicher Prüfbedingungen wie Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit, flächenspezifischer Luftdurchflußrate und Luftströmungsgeschwindigkeit teilweise unterschiedliche Konzentrationen und Konzentrationsverläufe für die Einzelkomponenten und deren Summe festgestellt werden können.

Dies hängt wesentlich vom Format der Prüfkörper bzw. deren notwendiger Vorbehandlung zum Erreichen vergleichbarer Prüfergebnisse ab. Da sich in Prüfkammern unterschiedlicher Größe auch unterschiedliche Prüfkörperperformate ergeben, haben diese Prüfkörper auch einen unterschiedlichen Anteil von Schmalfläche zu Oberfläche. Je kleiner der Prüfkörper desto größer wird sein relativer Schmalflächenanteil und demzufolge auch der Anteil von Emissionen, die aus tieferen Schichten des Prüfkörpers herrühren und normalerweise durch die Oberflächenschichten mehr oder weniger stark am Austritt gehindert werden. Durch eine überlappende Schmalflächenversiegelung mit selbstklebender Aluminiumfolie kann die Emission aus den Schmalflächen, die durch Probenzuschnitt zusätzlich freigelegt werden, wirkungsvoll verhindert werden. Ein Aufbringen der selbstklebenden Aluminiumfolie nur auf die Schmalfläche ist nicht ausreichend, da keine dauerhafte, vollständige Absperrung erreicht wird.

Mit abnehmender Flüchtigkeit der emittierten Verbindungen sind Prüfkammern, die nicht vollständig den in Abschnitt 2.2 formulierten Bedingungen entsprechen, nicht mehr ohne weiteres einsetzbar. Dies gilt insbesondere für den Flüchtigkeitsbereich der SVOC (siehe Abschnitt 2.1), wo die eingesetzte große Prüfkammer (20 m³-Kammer) zu deutlichen Minderbefunden gegenüber den für schwerflüchtige Verbindungen besser geeigneten kleinen Kammern (1 m³, 0,02 m³-Kammer) bzw. Zellen (FLEC, 35 ml) führte. Da auch bei niedrigeren Siedepunkten (246 °C) ähnliche Effekte feststellbar waren, läßt sich der Arbeitsbereich für die eingesetzte 20 m³-Kammer auf Verbindungen mit einem Siedepunkt von maximal 200 °C abschätzen. Auch zwischen den kleineren Kammern/Zellen traten während der ersten Tage der Messung teilweise größere Konzentrationsunterschiede auf, die zu unterschiedlichen

Konzentrationsverläufen in der Anfangsphase führten. Zum Ende Messung waren diese Unterschiede vernachlässigbar, so daß am 28. Tag die Vergleichbarkeit zwischen 1 m³-Kammer, 0,02 m³-Kammer und FLEC gegeben war. Für die Anwendung der FLEC ist aber eine plane Fläche, auf welche die Zelle aufgelegt werden kann, unabdingbare Voraussetzung. Eine Schmalflächenversiegelung des Prüfkörpers ist bei Anwendung der FLEC ebenfalls nicht notwendig. Emissionen aus Schmalflächen realer dreidimensionaler Bauteile, die in der praktischen Anwendung das Emissionsverhalten mit beeinflussen können, sind aber damit auch nicht erfaßbar.

Eine Prüfdauer von 28 Tagen ist als notwendig anzusehen, da zu diesem Zeitpunkt der zeitliche Konzentrationsgradient nicht mehr so groß ist, wie beispielsweise nach 14 Tagen. Damit wird auch die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse zwischen unterschiedlichen Emissionsmeßkammern verbessert wie auch insgesamt die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse. Durch die längere Untersuchungsdauer lässt sich auch das Langzeitemissionsverhalten besser abschätzen und die in der realen Innenaumanwendung zu erwartende Langzeitemission besser wiedergeben.

Der Einfluß der oben genannten mikroklimatischen Parameter wie Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und flächenspezifischer Luftdurchflußrate (bzw. Luftwechsel und Raumbeladung) ist teilweise erheblich (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Dies zeigt sich auch bei dem Alterungsverhalten der Emissionsproben. Unterschiedliche Lagerbedingungen führen zu einem stark unterschiedlichen Alterungsverhalten der Materialien (vgl. Abschnitt 3.2.3). Ein Prüfverfahren, welches auf einer Probenkonditionierung bei nicht genau fixierten Randbedingungen mit anschließender Kurzzeit-Kamermessung basiert, führt damit zu teilweise stark abweichenden Ergebnissen. Nur wenn alle Randbedingungen wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, flächenspezifische Luftdurchflußrate und Hintergrundkonzentration anderer flüchtiger organischer Verbindungen analog zu den Bedingungen in den Emissionsmeßkammern ausgelegt sind, wäre eine Probenkonditionierung bei anschließender Kamermessung denkbar. Auch dann müßte die anschließende Kamermessung aber über eine ausreichend lange Zeit erfolgen, das heißt mehrere Tage, um auch bei schwerflüchtigen Verbindungen den Einfluß von Wandeffekten zu minimieren. Der Aufwand ist dann aber so groß wie bei der regulären Kamermessung, so daß die Probenkonditionierung kaum noch Vorteile aufweist.

Die Alterung der Proben beeinflußt auch die Behandlung der Proben (Verpackung, Transport, Lagerung) von der Herstellung bis zur Emissionsmessung. Häufig ver-

wendete Verpackungsfolien, wie z.B. Polyethylen- (PE-) Folie weisen für leichter flüchtige organische Verbindungen, wie z.B. n-Butylacetat, das als wesentlicher Lösungsmittelbestandteil häufig Verwendung findet, keine ausreichende Dichtheit auf. Auch andere Spezialfolien oder Kombinationen von Aluminium- und PE-Folie lassen keine 100 %ig gasdichte Probenverpackung zu. Lediglich ein Aufeinanderstapeln flächiger Probenmaterialien bei gleichzeitiger Verpackung in luftdichte Folie und Vermessen der innenliegenden Proben gewährleistet eine weitgehend verringerte Probenalterung in Bezug auf das Emissionsverhalten. Eine weitere Forderung ist eine möglichst kurze Zeit von der Herstellung mit anschließender Probenverpackung bis zum Vermessen der Proben in der Emissionsmeßkammer. Die Erfahrungen innerhalb des Projektes zeigen, daß bei einer guten Versuchsplanung und genauer Abstimmung zwischen Hersteller und Prüfinstitut eine Zeit von 1 Woche von der Herstellung des Probenmaterials bis zur Kammerbeladung eingehalten werden kann. Bezuglich der Analytik der in der Emissionsmeßkammer vorliegenden flüchtigen organischen Verbindungen erwies sich die Tenax-Probenahme in Verbindung mit der Thermodesorption, bei anschließender gaschromatographischer Auftrennung und massenspektrometrischer Detektion als eine geeignete Methode, nicht nur Verbindungen, die dem Siedebereich der VOC zuzuordnen sind, zu erfassen, sondern auch schwerer flüchtige Verbindungen. Hierbei handelte es sich insbesondere um Butyldiglykolacetat (Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)acetat), Benzophenon und Weichmacher wie Diisobutylphthalat (vgl. Abschnitt 2.3 und 3.1), wobei Benzophenon und Diisobutylphthalat eindeutig zu dem Bereich der SVOC mit einem Siedepunkt von 240-260°C bis 380-400°C (vgl. Abschnitt 2.1) gehören, während Butyldiglykolacetat mit einem Siedepunkt von 246 °C im Grenzbereich VOC/SVOC liegt. Keine dieser relativ schwerflüchtigen Verbindungen, die im vorliegenden Projektbericht eine wesentliche Rolle spielen, ist im ECA-Report 19 [12] im Anhang der „wenigstens bei der TVOC-Ermittlung einzubeziehenden Verbindungen genannt“ (Appendix 1). Dies gilt auch für Essigsäure, die zwar dem VOC-Bereich zuzuordnen ist, aber nach dem ECA-Report 19 (Kapitel 2.5) neben anderen „besonderen“ organischen Verbindungen im TVOC-Konzept nach ECA-Report 19 nur eingeschränkt erfaßbar sind [12]. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Bericht für die Summe der nachgewiesenen flüchtigen organischen Verbindungen nicht der Begriff TVOC gewählt, sondern die Summe als Gesamt-VOC bezeichnet. Des Weiteren erfolgte die Auswahl des internen Standards

(Cyclodekan) unter dem Gesichtspunkt, daß eine Emission dieser Verbindung aus Materialien, im Gegensatz zu Toluol, nicht zu erwarten ist.

Die Berechnung der Gesamt-VOC-Konzentration erfolgt im Idealfall aus den mit ihrem individuellen Responsefaktor quantifizierten Einzelsubstanzen. Hierzu müssen diese Substanzen jedoch zunächst anhand ihrer charakteristischen Massenspektren und üblicherweise dem Abgleich mit einer Massenspektrenbibliothek identifiziert werden und in Form von Reinst-Standards vorliegen. Nur in Ausnahmefällen, wenn eine Identifizierung und/oder individuelle Quantifizierung nicht erfolgen kann, sollte eine Quantifizierung unter Zugrundelegung des Responsefaktors des internen Standards (oder des Responsefaktors von Toluol) erfolgen. Da nach Abschnitt 3.2.6 jedoch die Konzentration sehr unterschiedlich ausfallen kann, je nachdem, ob die Quantifizierung mit dem individuellen Responsefaktor oder dem einer anderen Verbindung erfolgt, sollte der Anteil der nicht individuell quantifizierten Verbindungen an der Gesamt-VOC-Konzentration möglichst gering ausfallen. Nach ECA-Report 19 darf für die Kalkulation des TVOC bei Konzentrationen kleiner 1 mg/m³ maximal 50 % des TVOC unidentifiziert bleiben und mit dem Responsefaktor von Toluol quantifiziert werden.

Es ist anzunehmen, daß hierdurch Prüflaboratorien deutlich unterschiedliche TVOC-Werte ermitteln, je nachdem, ob Substanzen, deren Responsefaktor deutlich von Toluol abweicht, mit ihrem individuellen Responsefaktor oder dem von Toluol quantifiziert werden.

Die Entscheidung Ganzkörperprüfung oder Bauteilprüfung im Bereich von Möbeln hängt wesentlich davon ab, ob nur einzelne Möbel, die weitgehend einheitlich in den Verkehr gebracht werden, untersucht werden sollen oder ob ein Hersteller eine Aussage für sein gesamtes Möbelprogramm erhalten will. Für einzelne, weitgehend einheitliche Möbel wird sich die Ganzkörperprüfung empfehlen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß, wenn diese in üblichen großen Prüfkammern durchgeführt wird, für schwerer flüchtige Verbindungen unter Umständen prüftechnische Probleme auftreten können (Wandeffekte, siehe 4.2, oben).

Soll eine Aussage für ein komplettes Möbelprogramm erfolgen, wird sich eine Emissionsmessung der eingesetzten Bauteile empfehlen. Hierbei stellt sich die Frage, ob von den Emissionsdaten einzelner Bauteile, bei Kenntnis von deren Flächenanteil am Möbel auf die Emission des kompletten Möbels geschlossen werden kann. In Abschnitt 3.2.7 ist anhand eines einfachen Beispiels gezeigt, daß es mittels der dort

genannten Berechnungsformel grundsätzlich möglich ist, aus den Daten des einzelnen Bauteils auf die Gesamtemission des kompletten Möbels hochzurechnen. Die errechneten Emissionsdaten werden aber tendenziell etwas höher liegen (im untersuchten Beispiel rund 20 % für die Gesamt-VOC-Konzentration) als die für das Komplettmöbel ermittelten. Grund ist nach den vorliegenden Erkenntnissen die Tatsache, daß die aus einer Fläche spezifisch emittierten Verbindungen bei der gemeinsamen Untersuchung mit anderen Flächen (wie beim Komplettmöbel der Fall) teilweise an den anderen Flächen absorbiert werden können und dadurch geringere Konzentrationen „vorgetäuscht“ werden. Die Bauteilprüfung stellt damit gewissermaßen einen „worst-case“-Fall dar, der aber den Vorteil hat, daß der Hersteller genaue Informationen hat, welche Bauteile in welchem Ausmaß zur Gesamtemission beitragen. Verbesserungsmaßnahmen in Bezug auf deren Emissionsverhalten sind hieraus ohne weiteres abzuleiten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, einzelne stärker emittierende Bauteile, wenn deren Flächenanteile entsprechend gering sind, unverändert zu lassen, da sie das Emissionsverhalten des Komplettmöbels (berechnet oder tatsächlich gemessen) nur gering beeinflussen werden.

5. Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht wurden verschiedene Materialkombinationen, die für Produkte aus beschichtetem Holz und Holzwerkstoffen relevant sind, auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen wurde die eingesetzte Methode, die auf Kammermessungen mit einer geeigneten Analytik basiert, auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht und optimiert.

Zum Einsatz kamen verschiedene Emissionsmeßkammern bzw. Emissionsmeßzellen, deren Volumina über einen Bereich von sechs Größenordnungen gehen (20 m^3 -, 1 m^3 -, $0,02\text{ m}^3$ -Kammer, 35 ml-Emissionsmeßzelle).

In Vorversuchen hatte sich für die Luftprobenahme die Tenax/Thermodesorptions-Methode gegenüber der Verwendung von Aktivkohle mit Flüssigdesorption als besonders geeignet erwiesen. Die Analytik erfolgte mittels GC/MS-Kopplung.

Vorteil hiervon war auch die Möglichkeit der Luftprobenahme an der kleinen Emissionsmeßzelle, wo nur geringe Luftmengen zur Probenahme zur Verfügung stehen.

Die Kammermessungen wurden im Regelfall bei einer Temperatur von $23\text{ }^\circ\text{C}$, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45 % und einer spezifischen Luftdurchflußrate von $1\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, sowie einer Luftströmungsgeschwindigkeit von $0,1 - 0,3\text{ m/s}$ durchgeführt.

Nur bei einigen Versuchen zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Umwelt- bzw. Kammerparameter wurden diese Werte gezielt verändert. Bei der während der Vorhabenslaufzeit erfolgten Erarbeitung eines Normvorschlages für die VOC-Bestimmung mittels Emissionsmeßkammern bzw. -zellen [22-24] ist für die relative Luftfeuchtigkeit ein Wert von 50 % r.F. $\pm 5\text{ \% r.F.}$ festgelegt worden. Dadurch finden VOC-Messungen [22-24] und Formaldehydmessungen, die nach [14,26] bei 45 % r.F. $\pm 5\text{ \% r.F.}$ bzw. $\pm 3\text{ \% r.F.}$ durchzuführen sind, nach diesen Normen zukünftig bei unterschiedlichen Bedingungen statt, die sich hinsichtlich der relativen Luftfeuchtigkeit zwar überschneiden, aber nicht deckungsgleich sind.

Bei den im Projekt durchgeführten Kammer-Vergleichsmessungen zeigte sich, daß Prüfkammern bzw. Emissionsmeßzellen mit einem über sechs Größenordnungen gehenden Volumenbereich zu übereinstimmenden Ergebnissen führen können, wenn die Versuchsbedingungen optimal gewählt sind. Dies bedeutet bei exakt gleichen oben aufgeführten Kammerparametern insbesondere homogenes Probenmaterial für die Emissionsmessungen, für Vergleichszwecke eine vollständige, dichte Schmalflächenversiegelung oder alternativ exakt gleiche Schmalflächenanteile und

einen Flüchtigkeitsbereich der emittierten Substanzen, der in keiner der Kammern zu störenden Wandeffekten führt.

Für die eingesetzte 20 m³-Kammer lässt sich abschätzen, daß für Verbindungen oberhalb eines Siedepunktes von rund 200°C die Kammer nur noch eingeschränkt geeignet ist.

Bei den Untersuchungen zum Einfluß unterschiedlicher Kammerparameter auf die Emission flüchtiger organischer Verbindungen zeigte sich, daß hier eine deutliche Abhängigkeit besteht. Auch die Alterung der Materialien hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens wird hierdurch stark beeinflußt. Daher kann eine Probenkonditionierung unter nicht genau definierten Bedingungen und eine anschließende Kurzzeit-Kammerprüfung unter Umständen zu völlig anderen Ergebnissen führen als eine durchgängig über 28 Tage durchgeführte Kammerprüfung.

Der Alterungseinfluß macht sich auch bei der Probenlagerung bis zur Kammerbeladung sehr stark bemerkbar. Es zeigte sich, daß das Einpacken in Folien für die leichter flüchtigen Verbindungen keine wirksame Methode ist, um das Untersuchungsmaterial bis zur Messung hinsichtlich seines Emissionsverhalten zu konservieren. Hierbei treten jedoch zwischen den einzelnen Folientypen wiederum deutliche Unterschiede auf. Eine Möglichkeit, diesen Alterungsprozeß zu verzögern, ist die Stapelung mehrerer Platten aufeinander und Einpacken des Stapels in dichte Folie, um das Abdunsten aus der Oberfläche zu behindern. Während die Probenkonservierung aus prüftechnischen Gründen notwendig ist, um trotz unterschiedlicher Prüfzeitpunkte und –orte zu vergleichbaren Ergebnissen zu kommen, ist in der Praxis der Möbelherstellung bis zur Auslieferung an den Kunden das Gegenteil gewünscht. Eine gestapelte Bauteil-Lagerung beim Hersteller, im Lager oder Versand führt zu einer Verlagerung der Emissionen zum Kunden.

Für die Vereinfachung der Prüfmethode ist es grundsätzlich wünschenswert, den analytischen Aufwand so gering wie möglich zu halten. Eine Aufwandsverringerung wäre möglich, wenn die emittierten organischen Verbindungen nicht mit Standards über ihren individuellen Responsefaktor, sondern mit dem Responsefaktor eines internen Standards wie Toluol oder Cyclodekan quantifiziert werden könnten. Da einige Verbindungen jedoch sehr unterschiedliche Responsefaktoren haben, führt diese Vorgehensweise teilweise zu deutlichen Unterschieden in den Analysenergebnissen gegenüber der Quantifizierung über individuelle Responsefaktoren. Während sich diese Unterschiede bei Vielkomponenten-Gemischen aufheben können (z.B. PU-

Lack), sind bei Materialien, deren Emission durch wenige oder eine Verbindung (z.B. Benzophenon als Photoinitiator bei UV-Lacken) dominiert wird, größere Abweichungen möglich. Auch im ECA-Report 19 [12] ist bei der TVOC-Berechnung die Summenbildung aus den individuell quantifizierten Verbindungen durchzuführen. Der Anteil nicht identifizierter Verbindungen, die über den Responsefaktor von Toluol quantifiziert werden, darf hierbei, wenn die TVOC-Konzentration kleiner als 1 mg/m^3 ist, maximal 50 % der TVOC-Wertes betragen. Bei einer TVOC-Konzentration $\geq 1 \text{ mg/m}^3$ darf der Anteil nicht individuell quantifizierter Verbindungen bei maximal 1/3 des TVOC-Wertes liegen. Als Folge dieser Festlegung werden jedoch, je nachdem, ob Verbindungen mit dem Responsefaktor von Toluol oder dem möglicherweise stark abweichenden individuellen Responsefaktor quantifiziert werden, deutlich unterschiedliche TVOC-Werte resultieren.

Bei Emissionsmessungen an Möbeln besteht grundsätzlich die Möglichkeit, ein komplettes Möbel in Form einer Ganzkörperprüfung in einer von der Größe geeigneten Kammer zu untersuchen oder die verwendeten Bauteile in kleinen Kammern. Insbesondere bei Möbelprogrammen ist es unmöglich, mit einem vertretbaren Aufwand alle in Frage kommenden Variationen mit ihren unterschiedlichen Materialkombinationen als komplettes Möbel mit der Ganzkörperprüfung zu untersuchen. Es besteht aber die Möglichkeit, die verwendeten unterschiedlichen Bauteile jeweils einzeln zu vermessen und von deren Flächenanteil am fertigen Komplettmöbel in seiner jeweiligen Ausführung auf die Gesamtemission des entsprechenden Komplettmöbels hochzurechnen. Voraussetzung hierbei ist aber, daß für alle im Komplettmöbel mit relevanten Flächenanteilen verwendeten Bauteile (auch unbeschichtete) Emissionsdaten vorliegen. Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß bei geringfügigen Änderungen im Produktionsprozeß (beispielsweise neues Lacksystem für einzelne Bauteile) nur die geänderten Bauteile auf ihre Emission zu untersuchen sind. Ein weiterer Vorteil ist, daß stark emittierende Bauteile mit relevanten Flächenanteilen gezielt im Hinblick auf ihr Emissionsverhalten optimiert werden können.

Bei der Ermittlung der Emissionsdaten der untersuchten Materialien zeigte sich, daß hier ein breites Spektrum von Gesamt-VOC-Konzentrationen festzustellen war, vom nahezu emissionsfreien elektronenstrahlhärtenden Lacksystem bis zu einer Gesamt-VOC-Konzentration von knapp $700 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ nach 28 Tagen für eine unlackierte Kiefer-Massivholzprobe.

Der Begriff der Gesamt-VOC-Konzentration anstelle TVOC (Total Volatile Organic Compounds) wurde gewählt, da die Verwendung des Begriffes TVOC an eine Reihe von Voraussetzungen gebunden ist, die bei der Zielsetzung des Projektes, ein möglichst breites Spektrum an emittierten Verbindungen zu erfassen, nicht gegeben wären. Unter dem Begriff Gesamt-VOC ist die Summe aller ermittelten flüchtigen organischen Verbindungen zu verstehen, das heißt, auch derjenigen, die vom Flüchtigkeitsbereich eigentlich den SVOC (nach [12]) mit einem Siedepunkt von > 240-260 °C zuzurechnen sind.

Für alle untersuchten Materialien und deren Gesamt-VOC-Konzentration wie auch der Konzentration der Einzelsubstanzen wurden die zeitlichen Konzentrationsverläufe ermittelt. Hierzu wurde für die innerhalb der 28-tägigen Versuchsdauer an mehreren Tagen ermittelten Konzentrationswerte eine nicht lineare Regression durchgeführt. Die angewendete Regressionsfunktion $C=P1/(1+P2*t^P3)$, die nach [26,40] für die Bestimmung der Formaldehyd-Ausgleichskonzentration entwickelt wurde, zeigt hierbei in nahezu allen Fällen eine hervorragende Anpassung an die Konzentrationswerte. Damit lässt sich innerhalb des Versuchszeitraums für jeden Zeitpunkt die Konzentration berechnen.

Ein auffallendes Ergebnis bei der Ermittlung von Emissionsdaten der untersuchten Materialien war, daß das Trägermaterial, auf dem die Beschichtung aufgebracht war, teilweise auch der Kleber zwischen Beschichtungsmaterial und Trägerplatte, deutlich das Emissionsverhalten des gesamten Verbundwerkstoffes beeinflußte, obwohl bei nahezu allen Versuchen eine komplette Schmalflächenversiegelung der Proben vorgenommen wurde. So hatten die bei allen Versuchen am häufigsten festgestellten Verbindungen (Essigsäure, Hexanal, Alpha-Pinen) ihren Ursprung im wesentlichen im eingesetzten Trägermaterial (Holz, Holzwerkstoff). Diese Tatsache sollte bei der Diskussion von zulässigen Emissionswerten bei der Überarbeitung des RAL-Umweltzeichens UZ 38 Berücksichtigung finden.

6. Literaturverzeichnis

1. Fischer, M., Böhm, E.: Erkennung und Bewertung von Schadstoffemissionen aus Möbellacken. E. Schmidt Verlag, Berlin, 1994.
2. Salthammer, T.: Untersuchungen zur Entwicklung und Anwendung einer praxisnahen Materialprüfmethode für flüchtige organische Stoffe aus Möbelbeschichtungen. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben. WKI, Braunschweig, November 1995.
3. RAL-UZ 76: Emissionsarme Holzwerkstoffplatten, Juni 1995.
4. RAL-UZ 38: Formaldehydarme Produkte aus Holz- und Holzwerkstoffen, Juli 1989.
5. Konzeption der Bundesregierung zur Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen. Bundesumweltministerium, September 1992, Bonn.
6. ECA-Report No. 2, Formaldehyde Emission from Wood Based Materials: Guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers. EUR 12196 EN, April 1989.
7. ECA-Report No. 6, Strategy for Sampling Chemical Substances in Indoor Air. EUR 12617 EN, December 1989.
8. ECA-Report No. 8, Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers. EUR 13593 EN, 1991.
9. ECA-Report No. 10, Effects of Indoor Air Pollution on Human Health. EUR 14086 EN, 1991.
10. ECA-Report No. 13, Determination of VOCs emitted from indoor materials and products – Interlaboratory comparison of small chamber measurements. EUR 15054 EN, 1993.
11. ECA-Report No. 18, Evaluation of VOC Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. EUR 17334 EN, 1997.
12. ECA-Report No. 19, Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations. EUR 17675 EN, 1997.
13. Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbots V). BGBl. I, 39 (1996), 1152-1166.

14. Prüfverfahren für Holzwerkstoffe.
Bundesgesundheitsblatt 34, 10 (1991), 488 - 489.
Materialprüfung 33, 11 - 12 (1991), 324 - 325.
15. DIN 55 666, Prüfung von Formaldehyd emittierenden Beschichtungen, Melamin-schaumstoffen und Textilien, Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in einem kleinen Prüfraum, April 1995.
16. Jann, O.: Vergleichende Untersuchungen über die Formaldehydemission von Holzwerkstoffen in Prüfkammern. Teil 1 und 2.
Forschungsbericht 106 04 122, UBA-FB 96-034.
UBA-Texte 23/96, Umweltbundesamt, Berlin, 1996.
17. Jann, O., Wilke, O., Walther, W., Ullrich, D.: Entwicklung eines standardisierbaren Prüfverfahrens zur Bestimmung des Eintrages von Holzschutzmittel-Wirkstoffen aus behandeltem Holz, Altholz und daraus hergestellten Holzwerkstoffen in die Luft. UBA-Projekt-Nr. 126 06 003, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Abschlußbericht, Berlin, 1997.
18. Meyer, U., Möhle, K., Eyerer, P. et al.: Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1 m³-Bauteilmeßkammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten. Staub - Reinhaltung der Luft 54, 1994: 137 - 142.
19. Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A. et al.: Field and Laboratory Emission Cell: FLEC. Healthy Buildings/IAQ '91. Washington, DC, USA.
20. VDI 3482, Bl. 6: Messen gasförmiger Immissionen, Gas-chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme durch Anreicherung, Thermische Desorption, Juli 1988.
- 20a. VDI 3482, Bl. 4: Messen gasförmiger Immissionen, Gas-chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen mit Kapillarsäulen, Probenahme durch Anreicherung an Aktivkohle, Desorption mit Lösemittel, November 1984.
21. Internationale Vornorm ISO/CD 16000-6: Indoor air and emission test chamber air- determination of VOCs; active sampling on TENAX TA, Thermal desorption and gas chromatography, revised draft September 1998.
- 21a. Entwurf prEN ISO 16017-1: Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz – Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhren/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie – Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe
22. Europäische Vornorm prENV 13419-1 (Schluss-Entwurf): Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfammer-Verfahren, Dezember 1998.
23. Europäische Vornorm prENV 13419-2 (Schluss-Entwurf): Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 2: Emissionsprüfzellen-Verfahren, Dezember 1998.

24. Europäische Vornorm prENV 13419-3 (Schluss-Entwurf): Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 3: Verfahren zur Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke, Dezember 1998.
25. Schniewind, B.-J.: Systeme für Formaldehydprüfungen. Sonderdruck aus HK 718-88.
26. prENV 717-1: Holzwerkstoffe, Bestimmung der Formaldehydabgabe, Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode, Juli 1998 (Schluß-Entwurf).
27. Microcal Software, Inc. MicrocalTM OriginTM, USA (1991-1997).
28. Intemann, K., Jäger, W.R., Schindler, J.: Perspektiven eines europäischen Umweltzeichens für Möbel. UBA-Forschungsbericht 101-02-172, Juni 1996.
29. Albin, R., Dusil, F., Feigl, R., Froelich, H.H., Funke, H.J.: Grundlagen des Möbel- und Innenausbau. DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen, 1991.
30. Bagda, E.: Sind lösemittel- oder wasserverdünnbare Beschichtungsstoffe vorzuziehen? Luftverunreinigung in Innenräumen - Herkunft, Messung, Wirkung, Abhilfe. Tagung Mannheim 19. - 21. April 1994. VDI-Berichte Nr. 1122, 1994: 485 - 499.
31. Bauch, H.: Möglichkeiten und Grenzen der Pulverlackierung. Holz- und Kunststoffverarbeitung (HK) 30 (1995) 6: 848 – 855.
32. Benini, A.: Die Pulverlackierung von MDF hat begonnen. Holz- und Kunststoffverarbeitung (HK) 30 (1995) 6: 858 – 859.
33. Böhme, P.: Industrielle Oberflächenbehandlung von Formteilen aus Holz. DRW-Verlag, Stuttgart, 1984.
34. Dittrich, H., Wehmeyer, H.: Oberflächenbehandlung in der Holzverarbeitung. DRW-Verlag, Stuttgart, 1989.
35. Hansemann, W.: Türenlackierung unter umweltgerechten Produktionsbedingungen. Holz- und Kunststoffverarbeitung (HK) 30 (1995) 6: 844 – 847.
36. Pecina, H., Paprzycki, O.: Lack auf Holz. Curt R. Vincenz Verlag 1995.
37. Schaebs, W.: Emissionsarmes Beschichten von Holzoberflächen. Holz- und Kunststoffverarbeitung (HK) 24 (1989) 4: 438 – 441.
38. Soiné, H.: Holzwerkstoffe - Herstellung und Verarbeitung. DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen. 1995.

39. Vesper, H.: Technologiesprung bei der Pulver-Lack-Beschichtung. Holz- und Kunststoffverarbeitung (HK) 30 (1995) 6: 856 – 857.
40. Colombo, A., Jann, O., Marutzky, R.: The estimate of the steady state formaldehyde concentration in large chamber tests. Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994): 143 - 146.
41. Jann, O., Plehn, W., Wilke, O.: Anforderungen an emissionsarme Möbel. WKI-Bericht Nr. 31, Wilhelm Klauditz-Institut (WKI) für Holzforschung, Braunschweig: 83 - 102.
Holz-Zentralblatt 122 (1996) 6: 65 – 67.
42. Plehn, W., Jann, O., Wilke, O.: Emissionen aus Möbeloberflächen - speziell auch aus UV-gehärteten Lacken. Radcure-Symposium, 12./13.09.1996, Bamberg.
43. Jann, O., Wilke, O., Brödner, D.: Procedure for the determination and limitation of VOC-emissions from furnitures and coated wood based products. Proceedings of Healthy Buildings/ Indoor Air Quality (IAQ) '97, Volume 3: 593 - 598.
44. Jann, O.: Emissionsarme Holzwerkstoffe in der Innenraumverwendung. Tagungsband Mobil Oil Symposium, 19.09.97, Bonn.
45. Plehn, W.: Gedanken zu einem Umweltzeichen "Emissionsarme Möbel". Holz-Zentralblatt 123 (1997) 5: 57 - 58.
46. N.N.: Richtwerte für die Innenraumluft: Basisschema. Bundesgesundheitsblatt 39, 11 (1996): 422 - 427.
47. Plehn, W., Marutzky, R., Salthammer, T.: Einflüsse auf das Wohnklima. In: Informationsdienst Holz – Wohngesundheit im Holzbau. Herausgeber: Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, München und Forstabsatzfond, Bonn, März 1998.
48. Mølhave, L.: Volatile Organic Compounds, Indoor Air Quality and Health. Indoor Air, 4 (1991): 357-376.
49. Seifert, B.: Regulating Indoor Air. Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate - Indoor Air '90: 35 - 49.
50. VOCEM: Further development and validation of a small test chamber method for measuring VOC emissions from building materials and products. European Commission: Standards, Measurements and Testing – Programme. Contract N° SMT4-VT95-2039. Final Report October 1998.
51. BAM: Verfahren zur Prüfung der Emission von Formaldehyd und anderen flüchtigen organischen Verbindungen für die Umweltzeichenvergabe nach RAL-UZ 38 (neu) (Umweltzeichen für emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen). Amtliche Bekanntmachungen, Band 29, 1/99: 234 – 250.

Anhang 7.1, Tabelle mit Regressionsdaten aller untersuchten Materialien

Nr.	Material	Verbindung	C _t =P _t (1+P _t *P ₃)			C _t (t) in [µg/m ³]			bzw. SER _a (t) in [µg/m ³]			C28/C33 [%]		C28/C14 [%]	
			P ₁	P ₂	P ₃	t=1	t=3	t=7	t=14	t=21	t=28	t=21	t=28	t=21	t=28
3.1.1	(1 m ² -Kammer)	Gesamt-VOC	97,10	0,01921	1,03975	95,3	91,3	83,6	72,2	63,2	56,0	77	61	59	57
		Diisobutylphthalat	48,9	0,00917	1,33232	48,5	47,0	43,6	37,4	32,0	27,5	74	59	52	39
		Ethano-2-(2-butoxyethoxy)acetat	77,3	1,79101	0,36945	27,7	21,0	16,5	13,4	11,9	10,8	81	52	39	114
		Hexanal	12,3	1,10102	-0,08050	5,9	6,1	6,3	6,5	6,6	6,7	103	109	68	60
		Ethano-2-(2-butoxyethoxy)	7,57	0,24484	0,43996	6,1	5,4	4,8	4,2	3,9	3,7	86	88	56	44
		Alph-Phen	15,1	2,27544	0,31325	4,6	3,6	2,9	2,4	2,2	2,0	83	56	44	31
		Heptadekan	16,8	2,38086	0,42314	5,0	3,5	2,6	2,0	1,7	1,6	77	45	31	42
		Oktadekan	3,55	0,18981	0,67884	3,0	2,5	2,1	2,0	1,5	1,4	76	50	39	25
		Hexadekan	55,2	11,62093	0,43671	4,4	2,8	2,0	1,5	1,2	1,1	76	50	42	25
		UV-Lack auf Spanplatte furniert (Buche) (28 mm Dicke)	335	0,20500	0,91004	294,6	228,0	161,0	108,8	83,1	67,6	62	30	23	23
3.1.2	(1 m ² -Kammer)	Gesamt-VOC	117	0,30891	0,40256	89,4	79,0	69,8	61,8	57,0	53,6	87	68	60	60
		Benzophenon	166	0,19329	1,54906	139,1	80,6	33,6	13,3	7,3	4,8	36	6	3	13
		n-Butylacetat	31,5	0,02200	1,71481	30,8	27,5	19,5	10,4	6,2	4,1	40	15	10	7
		4-Methoxyphenol	20,1	0,12161	1,43288	17,9	12,7	6,8	3,2	1,9	1,3	41	10	7	4
		m-Xylen	21,3	0,13187	1,58621	18,8	12,1	5,5	2,2	1,2	0,8	36	6	13	9
		Cyclohexanon	8,59	0,18711	1,25739	7,2	4,9	2,7	1,4	0,9	0,6	46	13	9	8
		o-Xylen	35	0,83614	1,26792	19,1	8,0	3,2	1,4	0,9	0,6	43	8	3	3
		Benzaldehyd	20,5	0,16214	1,71210	17,6	9,9	3,7	1,3	0,7	0,4	32	4	2	2
		Methoxypropylacetat	28,4	2,90578	0,97986	7,3	3,0	1,4	0,7	0,5	0,4	51	12	5	5
		p-Xylen	5,53	0,06460	1,68239	5,2	3,9	2,0	0,9	0,5	0,3	35	8	6	6
3.1.3	(1 m ² -Kammer)	Ethylbenzen	156,000	28037	0,88467	5,6	2,1	1,0	0,5	0,4	0,3	54	14	5	5
		Toluuen	1337	1,36716	0,86717	564,8	294,2	159,4	92,3	65,3	52,2	57	18	9	9
		Gesamt-VOC	105	0,02542	1,35049	102,4	94,4	77,7	55,3	41,1	31,9	58	34	31	31
		Benzophenon	539	0,74354	1,34473	309,1	126,6	48,2	20,1	11,8	8,1	40	6	3	3
		n-Butylacetat	444	11,70814	0,68733	34,9	17,1	9,7	6,1	4,6	3,8	62	22	11	11
		Benzaldehyd	137	1,13187	1,02774	64,3	30,4	14,6	7,6	5,1	3,8	50	13	6	6
		Cyclohexanon	92	1,95206	1,01823	31,2	13,2	6,1	3,1	2,1	1,6	50	12	5	5
		Ethano-2-(2-butoxyethoxy)	119	9,58725	0,75770	11,2	5,2	2,8	1,7	1,2	1,0	59	19	9	9
		m-Xylen	27,1	4,25194	0,77814	5,2	2,5	1,3	0,8	0,6	0,5	59	19	9	9
		o-Xylen	14,1	1,89839	0,95529	4,9	2,2	1,1	0,6	0,4	0,3	53	14	6	6
3.1.4	(1 m ² -Kammer)	Gesamt-VOC	1222	3,76559	0,55426	256,4	154,2	101,2	70,8	57,2	49,1	69	32	19	19
		Benzophenon	110	0,66731	0,21232	66,0	59,7	54,8	50,7	48,4	46,7	92	78	71	71
		Cyclohexanon	28,7	0,12120	1,33233	25,6	18,8	10,9	5,6	3,5	2,5	45	13	10	10
		Benzaldehyd	59,8	1,70611	0,86947	22,1	11,0	5,8	3,3	2,4	1,9	56	17	8	8
		n-Butylacetat	115	0,10821	2,07993	103,7	55,5	15,9	4,2	1,8	1,0	24	2	1	1
		m-Xylen	11,7	0,22283	1,18127	9,6	6,4	3,6	1,9	1,3	0,9	49	15	10	10
		o-Xylen	5,95	0,18032	1,12124	5,0	3,7	2,3	1,4	0,9	0,7	53	19	14	14
		Ethano-2-(2-butoxyethoxy)	10,6	0,09630	1,61439	9,7	6,8	3,3	1,4	0,8	0,5	36	7	5	5
		p-Xylen	8,27	0,055739	1,08684	5,3	2,9	1,5	0,8	0,5	0,4	50	13	7	7

Anhang 7.1. Tabelle mit Regressionsdaten aller untersuchten Materialien
Substanzen geordnet nach ihrer Konzentration am 28. Tag

Nr.	Material	Verbindung	C=P1/(1+P2*t/P3)			t=1	C(t) ln [µg/m³] bzw. SER _a (t) ln [µg/m³]	t=7	t=14	t=21	t=28	C28/C14	C28/C3 [%]	C28/C1 [%]
			P1	P2	P3									
3.1.5	PU-Lack auf Massivholz (Erie)	Gesamt-VOC	11522	0,21646	1,42243	9471,7	5667,8	2590,8	1125,2	660,3	447,2	40	8	5
		n-Butylacetat	6874	0,25573	1,43663	5314,9	2980,2	1286,8	541,2	313,5	210,7	39	7	4
		Methylisobutylketon (MIBK)	3215	0,39486	1,18351	2304,9	1312,7	649,5	322,4	207,4	150,4	47	11	7
		Ethylacetat	366	0,28762	0,94327	284,2	202,1	130,6	81,9	60,2	47,7	58	24	17
		n-Xylen	960	0,46214	1,24676	656,6	340,6	154,1	71,6	44,5	31,5	44	9	5
		Methoxypropylacetat	4295	6,40226	0,92530	580,2	229,8	108,0	57,6	39,7	30,5	53	13	5
		o-Xylen	294	0,16482	1,27996	252,4	175,8	98,4	50,5	32,3	23,1	46	13	9
		Toluol	589	0,99792	1,20980	294,8	123,5	51,2	23,3	14,5	10,3	44	8	3
		1,2,4-Trimethylbenzen	206	0,81724	0,96489	113,4	61,3	32,5	18,0	12,5	9,6	54	16	9
		Ethylbenzen	127	0,16677	1,29222	108,8	75,1	41,4	21,0	13,3	9,5	45	13	9
		p-Xylen	891	4,36145	0,96667	166,2	65,4	30,1	15,7	10,6	8,1	52	12	5
		4-Hexanon, 2,6-dimethyl	192	1,09681	1,03443	91,6	43,5	20,8	10,8	7,2	5,4	50	12	6
		Ethylmethylbenzen	143	0,86889	0,01695	76,5	39,1	19,6	10,4	7,1	5,3	51	14	7
		1,3,5-Trimethylbenzen	45,6	0,84006	0,91857	24,8	13,8	7,6	4,3	3,1	2,4	55	17	10
		1,2,3-Trimethylbenzen	42,9	0,97621	0,91306	21,7	11,7	6,3	3,6	2,6	2,0	55	17	9
		Methylethylbenzen	55,3	0,57976	1,16241	35,0	18,0	8,4	4,1	2,6	1,9	47	11	5
		Methylpropylbenzen	34,3	0,92559	0,99155	17,8	9,1	4,7	2,5	1,7	1,3	52	14	7
		2-Hexanon, 2,6-dimethyl	68,3	2,41358	0,94385	20,0	8,7	4,2	2,3	1,6	1,2	53	14	6
		Propylbenzen	34,3	0,77788	1,09109	19,3	9,6	4,6	2,3	1,5	1,1	49	12	6
		Gesamt-VOC mit Essigsäure	1672	0,02189	1,20382	1628,2	1512,1	1292,8	997,9	796,0	654,2	66	43	40
		Gesamt-VOC ohne Essigsäure	1102	0,05351	1,17567	1046,0	922,4	721,6	503,0	377,6	298,6	59	32	29
		Essigsäure	622	0,00401	1,58774	619,5	608,0	571,6	491,8	413,5	346,3	70	57	56
		n-Butylacetat	553	0,06054	1,20887	521,4	450,2	338,0	223,8	162,6	125,7	56	28	24
		MIBK	142	0,03948	1,19940	136,6	123,8	100,9	73,4	56,3	45,1	61	36	33
		n-Xylen	88,7	0,08183	0,99382	82,0	71,3	56,6	41,7	33,0	27,3	66	38	33
		Ethylacetat	85,7	0,01520	1,58805	84,4	78,8	64,2	42,8	29,4	21,3	50	27	25
		o-Xylen	62,6	0,06170	1,06054	59,0	52,3	42,1	31,1	20,1	16,5	38	34	34
		Methoxypropylacetat	38,2	0,08199	0,98615	35,3	30,8	24,5	18,2	14,4	12,0	66	39	34
		p-Xylen	37,1	0,06770	1,06155	34,7	30,5	24,2	17,5	13,7	11,2	64	37	32
		Ethylbenzen	25,2	0,06559	1,07022	23,6	20,8	16,5	12,0	9,3	7,6	63	37	32
		Toluol	23,5	0,03954	1,22059	22,6	20,4	16,5	11,8	9,0	7,1	60	35	31
		1,2,4-Trimethylbenzen	17,2	0,13024	0,78780	15,2	13,1	10,7	8,4	7,1	6,1	73	47	40
		Hexanal	15,3	0,30364	0,48130	11,7	10,1	8,6	7,4	6,6	6,1	83	60	52
		Cyclohexanon	7,65	0,07354	0,97634	7,1	6,3	5,1	3,9	3,1	2,6	68	42	37
		Ethylmethylbenzen	8,3	0,05919	1,08194	7,8	6,9	5,6	4,1	3,2	2,6	64	38	33
		Benzophenon	3,11	0,00013	2,29493	3,1	3,1	2,9	2,7	2,4	2,4	83	79	79
		Methylethylbenzen	4,4	0,15174	0,72729	3,8	3,3	2,7	2,2	1,8	1,6	75	49	42

Anhang 7.1, Tabelle mit Regressionsdaten aller untersuchten Materialien
Substanzen geordnet nach ihrer Konzentration am 28. Tag

Nr.	Material	Verbindung	C=Pi/(1+Pi*P3)			t=1	C(t) in [µg/m³] bzw. SER _a (t) in [µg/m²]			t=28	C28/C3	C28/C1
			P1	P2	P3		t=7	t=14	t=21			
3.1.7.1	(20 m³-Kammer)	Gesamt-VOC	86,9	-0,36750	0,07939	137,4	145,1	152,2	158,9	163,3	166,7	105
		Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)acetat	107	4,45424	-0,58176	19,6	31,9	43,9	54,6	60,8	65,2	119
		Essigsäure	19,1	-0,34491	0,20786	29,2	33,7	39,5	47,4	54,5	61,5	130
		Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)	21,6	2,61076	-0,64959	6,0	9,5	12,4	14,7	15,9	16,6	113
		Hexanal	24,7	0,02084	1,39207	24,2	22,5	18,8	13,6	10,1	7,8	58
		Ethanol, 2-butoxy	43,8	0,00426	2,10899	43,6	42,0	34,8	20,7	12,1	7,5	36
		Alpha-Pinen	2,85	-0,27201	0,19892	3,9	4,3	4,8	5,3	5,7	6,0	18
		Diisobutylphthalat	2,85	18,21096	-0,36500	0,1	0,4	0,8	1,2	1,5	1,6	114
		Gesamt-VOC	1726	2,34760	0,47179	515,6	349,2	250,9	188,6	158,7	140,2	140
		Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)acetat	666	1,92514	0,49959	227,7	155,7	109,4	81,3	67,9	59,6	73
3.1.7.2	(1 m³-Kammer)	Essigsäure	5158375	16407	0,82226	314,4	127,4	63,5	35,9	26,7	20,3	57
		Hexanal	110	0,23520	0,90712	89,1	67,2	46,3	30,8	23,3	18,9	61
		Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)	36,8	0,03945	1,08315	35,4	32,6	27,8	21,8	17,8	15,0	69
		Diisobutylphthalat	14,9	0,41406	0,52539	10,5	8,6	6,9	5,6	4,9	4,4	78
		Alpha-Pinen	243	9,18738	0,68670	23,9	11,8	6,8	4,2	3,2	2,7	63
		Gesamt-VOC	193	0,02973	1,41291	189,1	175,8	145,8	103,6	76,3	56,5	56
		Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)acetat	124	0,24457	0,72329	99,6	80,4	62,0	46,8	38,6	33,3	71
		Essigsäure	83,2	0,01032	1,81271	82,4	77,4	61,6	37,2	23,3	15,6	42
		Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)	19,7	0,04252	1,26859	18,9	16,8	13,1	8,3	6,5	5,0	30
		Hexanal	39,4	3,62882	0,32715	8,5	6,4	5,0	4,1	3,6	3,3	81
3.1.7.3	(0,02 m³-Kammer)	Diisobutylphthalat	11,1	1,72120	0,29217	4,1	3,3	2,7	2,4	2,1	2,0	85
		Alpha-Pinen	154	24,31980	0,41085	6,1	3,9	2,8	2,1	1,8	1,6	75
		Gesamt-VOC mit Essigsäure	1089	0,03991	1,51191	1048,2	903,9	626,8	350,9	223,0	155,6	44
		Gesamt-VOC ohne Essigsäure	1009	0,05341	1,52640	957,8	784,8	494,3	252,3	153,6	104,7	41
		Hexanal	276	0,05125	1,21363	262,5	231,1	178,8	122,1	90,1	70,3	58
		Essigsäure	327	0,35325	0,76086	241,6	180,2	128,1	90,1	71,4	59,9	67
		Pentanal	50,8	0,04832	1,25500	48,6	42,9	33,1	22,4	16,3	12,6	56
		Alpha-Pinen	262	4,03723	0,51450	52,0	32,3	21,9	15,7	12,9	11,2	71
		Delta-3-Caren	758	18,21312	0,54533	39,5	22,2	14,1	9,7	7,8	6,7	69
		Nonanal	12	0,01141	1,32184	11,9	11,4	10,4	8,7	7,3	6,2	71
3.1.8	(0,02 m³-Kammer)	Aceton	511	0,00401	3,05918	509,0	458,1	200,9	36,9	11,2	4,7	13
		Oktanal	11,7	0,06420	1,00324	11,0	9,8	8,1	6,1	5,0	4,2	68
		Heptanal	14,2	0,14863	0,85581	12,4	10,3	7,9	5,8	4,7	4,0	68
		Beta-Pinen	378	17,88262	0,60633	20,0	10,6	6,4	4,2	3,3	2,8	66
		Limonen	82,5	6,17097	0,61465	11,5	6,3	3,9	2,6	2,0	1,7	66
												27
												15

Anhang 7.1, Tabelle mit Regressionsdaten aller untersuchten Materialien
Substanzen geordnet nach ihrer Konzentration am 28. Tag

Nr.	Material	Verbindung	C=Pi/(1+B2*t^aP3)			t=1	C(t) in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] bzw. SER _{kt} (t) in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	t=7	t=14	t=21	t=28	C28/C3 [%]	C28/C1 [%]	
			P1	P2	P3									
3.1.9-1	(0,02 m ² -Kammer)	Gesamt-VOC mit Essigsäure	2007	0,01329	1,66760	-	-	963,3	64,1	451,8	47	-	-	
		Gesamt-VOC ohne Essigsäure	1943	0,03928	1,37133	-	-	786,2	546,6	405,6	51	-	-	
		Limonen	1621	0,03266	1,44244	-	-	656,3	445,6	324,6	49	-	-	
		Essigsäure	1320	0,06404	1,80209	-	-	156,3	80,2	49,0	31	-	-	
		Alpha-Pinen	65,5	0,01647	1,10396	-	-	50,3	44,4	39,6	79	-	-	
		Delta-3-Caren	51,6	0,02167	1,05643	-	-	38,2	33,5	29,8	78	-	-	
		Canovan	156	1,34387	-	-	-	50,7	34,0	24,9	49	-	-	
		Hexanal	57,6	0,04457	1,40174	-	-	20,6	13,8	10,0	49	-	-	
		Gesamt-VOC mit Essigsäure	891	0,20157	0,13034	-	-	693,7	685,4	679,4	98	-	-	
		Gesamt-VOC ohne Essigsäure	836	0,17541	0,17388	-	-	654,4	644,2	636,7	97	-	-	
3.1.9-2	(0,02 m ² -Kammer)	Alpha-Pinen	334	0,01300	0,56162	-	-	315,9	311,6	308,0	97	-	-	
		Delta-3-Caren	276	0,21376	-0,30796	-	-	252,1	254,7	256,4	102	-	-	
		Essigsäure	46,2	9,06852	-1,45418	-	-	38,6	41,7	43,1	112	-	-	
		Hexanal	68,4	0,43717	0,38933	-	-	30,8	28,1	26,3	85	-	-	
		Pentanol	15,7	0,24413	0,35079	-	-	9,7	9,2	8,8	91	-	-	
		Limonen	21,5	0,50243	0,36495	-	-	9,3	8,5	8,0	86	-	-	
		Pentanal	19,8	0,37609	0,44505	-	-	8,8	8,0	7,4	83	-	-	
		Delta-2-Caren	359	0,46142	1,47758	-	-	15,1	8,5	5,6	37	-	-	
		5-m-Cymol	5,81	2,14653	-0,93113	-	-	4,9	5,2	5,3	108	-	-	
		Beta-Myrcen	16,5	0,78533	0,39776	-	-	5,2	4,7	4,3	82	-	-	
3.1.11	(0,02 m ² -Kammer)	Terpinen	9,79	0,49941	0,36624	-	-	4,2	3,9	3,6	86	-	-	
		Beta-Pinen	3,47	79,17411	-2,33416	-	-	3,0	3,3	3,4	111	-	-	
		Gesamt-VOC mit Essigsäure	443	0,02817	1,18448	430,9	401,5	345,5	269,8	217,4	180,2	67	45	
		Gesamt-VOC ohne Essigsäure	312	0,24676	0,71686	250,2	202,3	156,4	118,4	97,9	84,6	71	42	
		Essigsäure	223	0,04027	0,36896	214,4	199,2	174,8	144,4	122,7	106,9	74	54	
		Hexanal	160	0,54589	0,33318	103,5	89,5	78,3	69,1	63,9	60,2	87	58	
		Propanal	66,6	0,03981	1,51722	64,1	55,0	37,8	20,9	13,2	9,2	44	17	
		Pentanal	16	0,14949	0,60219	13,9	12,4	10,8	9,2	8,3	7,6	82	61	
		Nonanal	28,9	0,27580	0,97398	22,7	16,0	10,2	6,3	4,5	3,6	57	22	
		Aceton	13,6	1,53613	13,3	12,2	9,6	6,2	4,2	3,0	2,7	25	23	
3.1.12	(0,02 m ² -Kammer)	Oktanal	8,28	0,12049	1,04443	7,4	6,0	4,3	2,9	2,1	1,7	59	23	
		Dekanal	19,8	0,06032	1,62237	18,7	14,6	8,2	3,7	2,1	1,4	37	9	
		Gesamt-VOC mit Essigsäure	1000	0,29864	0,89921	770,0	608,3	462,1	346,0	284,9	245,8	71	40	
		Gesamt-VOC ohne Essigsäure	674	0,48215	0,66533	454,7	336,8	244,2	177,8	144,8	124,2	70	37	
		Essigsäure	355	0,12744	0,81828	314,9	270,3	218,3	168,7	139,8	120,4	71	45	
		Aceton	507	0,64223	0,88280	308,7	214,9	148,1	103,7	82,7	70,0	68	33	
		n-Butylacetat	147	1,18777	0,40993	67,2	51,3	40,4	32,6	28,6	26,0	80	51	
		Toluol	21	0,02428	1,21897	20,5	19,2	16,7	13,1	10,5	8,7	67	42	
		Hexanal	11,1	0,50215	0,20762	7,4	6,8	6,3	5,9	5,7	5,5	93	81	
		Nonanal	17,8	0,02175	1,57902	5,1	-	-	1,6	2,2	4,6	288	-	
3.1.13	(0,02 m ² -Kammer)	1-Methyl-2-pyrrolidinon	40,1	2,77817	0,53108	-	-	12,1	7,4	3,4	46	22	20	
		Ethylacetat	25,8	1,46167	0,60067	1,7	-	-	4,1	3,3	2,9	71	36	23
		Oktanal	343	0,15373	0,44778	3,0	2,7	2,5	2,1	1,3	2,5	227	-	147
		Alpha-Pinen	1,68	0,23149	0,22021	1,4	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	95	32	21
		Pentanal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74	69	87

Anhang 7.2, Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: Prinzipschema einer Formaldehyd-Prüfkammer, SYSTEM WEISS, mit 20 m³ Kamervolumen

Abb. 2: Prinzipdarstellung der Standard-VOC- 1 m³-Emissionsmeßkammer (Werkszeichnung Vötsch Industrietechnik GmbH)

Abb. 3: Prinzipdarstellung Kleinprüfammer-Apparatur (0,02 m³-Kammern) in Verbindung mit 1 m³-Kammer in Klimakammer

Abb. 4: Explosionszeichnung der FLEC

Abb. 5: Chromatogramm eines CS₂-Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle

Abb. 6: Chromatogramm eines Dichlormethan/Methanol-Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle

Abb. 7: Chromatogramm einer thermischen Desorption von zur Luftprobenahme eingesetztem Tenax

Abb. 8: Chromatogramm eines Dichlormethan/Methanol-Extraktes von zur Luftprobenahme eingesetzter Aktivkohle

Abb. 9: Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung

Abb. 10: Luftwechsel-Kalibrierfunktion für die 20 m³-Kammer

Abb. 11: Luftwechsel-Kalibrierfunktion für die 1 m³-Kammer

Abb. 12: GC/MS-Kalibrierfunktionen gegenüber internem Standard Cyclodekan

Abb. 13: Chromatogramm eines Prüfkammer-Blindwertes (oben) und einer Probenahme (unten)

Abb. 14: Ringversuch an Lösungen mit hoher Konzentration

Abb. 15: Ringversuch an Lösungen mit niedriger Konzentration

Abb. 16: Ringversuch an der Referenzkammer

Abb. 17: Ringversuch für einen Teppichboden, BAM 1 m³-Kammer

Abb. 18: Ringversuch für einen PVC-Belag, BAM 1 m³-Kammer

Anhang 7.2, Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 19: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 1 m³-Kammer

Abb. 20: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 1 m³-Kammer

Abb. 21: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Buche-furnierten Spanplatte (1 m³-Kammer)

Abb. 22: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten einer mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Buche-furnierten Spanplatte (1 m³-Kammer)

Abb. 23: Vergleichende Gegenüberstellung des Konzentrationsverlaufes zweier UV-härtender Lacksysteme auf unterschiedlichen Trägermaterialien

Abb. 24: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration von drei UV-härtenden Lacksystemen auf unterschiedlichen Trägermaterialien im Vergleich

Abb. 25: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer mit einem PU-Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m³-Kammer)

Abb. 26: Konzentrationsverlauf zweier Hauptkomponenten einer mit einem PU Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m³-Kammer)

Abb. 27: Konzentrationsverlauf der Nebenkomponenten (>10 µg/m³) einer mit einem PU-Lacksystem beschichteten Erle-Massivholzplatte (1 m³-Kammer)

Abb. 28: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer Kommode mit überwiegend PU- und UV-lackierten Flächen

Abb. 29: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer dekorfolienbeschichteten Spanplatte und einem daraus hergestellten Komplettmöbel bei verschiedenen Randbedingungen

Abb. 30: Konzentrationsverlauf für Gesamt-VOC und Einzelkomponenten bei PVAc-Folienleim auf Edelstahlplatte

Abb. 31: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration bei einer 16 mm-Rohspanplatte (1 m³-Kammer)

Abb. 32: Konzentrationsverlauf der Hauptkomponenten bei einer 16 mm-Rohspanplatte (20 l-Kammer)

Abb. 33: Konzentrationsverlauf der Terpene bei einer 16 mm-Rohspanplatte (20 l-Kammer)

Abb. 34: Konzentrationsverlauf der Aldehyde (ohne Hexanal, siehe Abb. 32) bei einer 16 mm-Rohspanplatte (20 l-Kammer)

Anhang 7.2, Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 35: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration einer lackierten und unlackierten Kiefer-Massivholzprobe (0,02 m³-Kammer) unter Einbeziehung von Essigsäure

Abb. 36: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration des Hartwachses auf Erle-Leimholz (0,02 m³-Kammer)

Abb. 37: Konzentrationsverlauf der Hauptkomponenten (Hartwachs auf Erle-Massivholz) (0,02 m³-Kammer)

Abb. 38: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) (0,02 m³-Kammer)

Abb. 39: Konzentrationsverlauf der Hauptkomponenten (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) (0,02 m³-Kammer)

Abb. 40: Konzentrationsverlauf verschiedener Nebenkomponenten (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) (0,02 m³-Kammer)

Abb. 40 a: Konzentrationsverlauf der Aldehyde als Nebenkomponenten (NC-Lack auf Eiche-furnierter Spanplatte) (0,02 m³-Kammer)

Abb. 41: Vergleich der Gesamt-VOC-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 20 m³- und 1 m³-Kammer

Abb. 42: Verlauf der Diisobutylphthalat-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 20 m³- und 1 m³-Kammer

Abb. 43: Verlauf der Hexanal-Konzentration eines Regals aus folienbeschichteter Spanplatte in der 20 m³- und 1 m³-Kammer

Abb. 44: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration im Vergleich von zwei unterschiedlichen Kammern (1 m³-, 0,02 m³-Kammer) und der Emissionsmeßzelle (FLEC) (UV härtender Lack auf Buche furnierter Spanplatte)

Abb. 45: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration (UV härtender Lack auf Erle-Massivholz) im Vergleich unterschiedlicher Kammern und FLEC

Abb. 46: Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration eines PU-Lacksystems auf Massivholz in zwei unterschiedlichen Kammern und FLEC

Abb. 47: Einfluß des Luftwechsel auf die Emission von Benzophenon und n-Butylacetat aus einem UV-härtenden Lacksystem und Ethylacetat, MIBK und Methoxypropylacetat aus einem PU-Lacksystem

Abb. 48: Temperatureinfluß auf die Emission von Benzophenon und n-Butylacetat aus einem UV-härtenden Lacksystem

Anhang 7.2, Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 49: Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Emission von Benzophenon und n-Butylacetat aus einem UV-härtenden Lacksystem
- Abb. 50: Einfluß der flächenspezifischen Luftaustauschrate ($q=n/a$) auf den Verlauf der Gesamt-VOC-Konzentration bei einem UV-härtenden Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte
- Abb. 51: Emission von mit einem UV-härtenden Lacksystem beschichteten Massivholzproben nach unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen im Vergleich zu Standardbedingungen in der Emissionsmeßkammer
- Abb. 52: Gegenüberstellung Gesamt-VOC-Konzentration Lagerkammern (27. Tag) und Emissionsmeßkammer (28. Tag) am Beispiel eines NC-Lacksystems auf Eiche-furnierter Spanplatte
- Abb. 53: Vergleichende Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe (Hauptsubstanzen UV-Lacksystem) bei Sofortmessung und nach 44 Tagen Lagerung in PE-Folie
- Abb. 54: Wirksamkeit unterschiedlicher Foliensysteme auf die Emission
- Abb. 55: Wirksamkeit unterschiedlicher Lagerungsbedingungen bzw. Verpackungen zur Probenkonservierung
- Abb. 56: Gesamt-VOC-Konzentration von Proben-Innen- und -Außenseite
- Abb. 57: Gesamt-VOC bei unterschiedlichen Berechnungsweisen
- Abb. 58: Konzentrationswerte für PU- und UV-Lack vom 28. Tag bei getrenntem Vermessen der Bauteile
- Abb. 59: Gemessene Konzentrationswerte für PU- und UV-Lack vom 28. Tag bei gemeinsamem Vermessen der Bauteile und aus Einzelbauteilmessungen berechnete Konzentration

Anhang 7.3, Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1 Richtwerte für die Innenraumluft
- Tab. 2 Empfehlungs- und Richtwerte für die Innenraumluft
- Tab. 3 Vorläufige Dosis-Wirkungsbeziehung für Beschwerden infolge der Exposition gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen (z.B. Lösemittel) als Luftverunreinigungen in nicht industriellen Innenräumen
- Tab. 4 Vorschlag von Richtwerten für die TVOC-Konzentration und VOC-Verbindungsklassen
- Tab. 5: Beladung eines Wohnraums mit einer Grundfläche von 24 m² bei unterschiedlicher Möblierung
- Tab. 6: Marktanteile der bei der Möbellackierung eingesetzten Lacktypen
- Tab. 7: Klasseneinteilung von flüchtigen organischen Innenraumluftschadstoffen
- Tab. 8: Darstellung der Parameter in den eingesetzten Emissionsmeßkammern
- Tab. 9: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.1, 1 m³-Kammer)
- Tab. 10: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.2, 1 m³-Kammer)
- Tab. 11: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.3, 1 m³-Kammer)
- Tab. 12: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.4, 1 m³-Kammer)
- Tab. 13: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.5, 1 m³-Kammer)
- Tab. 13 a: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.6, 1 m³-Kammer)
- Tab. 14: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.7)
 - Kompletter Schrank in der **20 m³-Kammer**, Anteil offener Schmalflächen **1,7 %**
 - Dekorfolienbeschichtete Spanplatte in der **1 m³-Kammer**, Anteil offener Schmalflächen **10 %**
 - Dekorfolienbeschichtete Spanplatte in der **0,02 m³-Kammer**, Anteil offener Schmalflächen **0 %**
- Tab. 15: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.8, 20 l - Kammer)

Anhang 7.3, Verzeichnis der Tabellen

Tab. 16: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.9, 20 l - Kammer)

- a) Massivholz mit Naturlasur
- b) Massivholz ohne Naturlasur

Tab. 17: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.11, 0,02 m³ -Kammer)

Tab. 18: Ermittelte Substanzen und ihre Regressionsdaten (Versuch 3.1.12, 0,02 m³ -Kammer)

Tab. 19: Vergleich der Emissionen von 3 Einzelsubstanzen und deren Summe aus einem UV-härtenden Lacksystem auf Buche-furnierter Spanplatte bei unterschiedlichen flächenspezifischen Luftdurchflußraten

Tab. 20: Nachgewiesene und mit $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (bzw. Anfangskonzentration $> 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) quantifizierte Verbindungen geordnet nach der Häufigkeit ihres Auftretens in Versuchsreihe 3.1 (vgl. Anhang 1)

Tab. 21: Gesamt-VOC-Konzentration der untersuchten Materialien nach ausgewählten Zeiten

Tab. 22: Statistische Auswertung zu Tabelle 21

Tab. 23: Gesamt-VOC-Konzentration der untersuchten Materialgruppen nach ausgewählten Zeiten

Tab. 24: Statistische Auswertung zu Tabelle 23

Tab. 25: Gegenüberstellung der im vorliegenden Bericht und der in [2] ermittelten Daten

Anhang 7.4, Verzeichnis der Abkürzungen

A	Emissionsfläche	[m ²]
a	Raumbeladung (Emissionsfläche A / Kammer- (Raum-)volumen V) (A/V), (nach prENV 13419-1 [22]: L = Produktbeladungsfaktor)	[m ² /m ³]
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung	
C	Konzentration einer Substanz in der Luft	[µg/m ³]
d	Tag	
ECA	European Collaborative Action	
ESH	Elektronenstrahlhärtung	
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell	
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer als Detektor	
Gesamt-VOC Summe der flüchtigen organischen Verbindungen		
h	Stunde	
MDF	Medium density fiberboard, mitteldichte Faserplatte	
n	Luftaustauschrate bzw. Luftwechsel	[1/h]
NC	Nitrocellulose bzw. Cellulosenitrat	
P1,...	Regressionskoeffizienten	
POM	Organic compounds associated with particulate matter or particulate organic matter, überwiegend staubgebunden oder staubförmig auftretende schwerflüchtige organische Verbindung	
PU	Polyurethan	
PVAc	Polyvinylacetat	
q	flächenspezifische Luftdurchflußrate (bzw. Luftaustauschrate) (Luftvolumenstrom $^{\circ}V$ / Emissionsfläche A ($^{\circ}V/A$) bzw. Luftaustauschrate n / Raumbeladung a (n/a))	[m ³ /m ² h]
RAL	Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. (vormals <u>Reichsausschuß Lieferbedingungen</u>)	
r.F.	Relative Luftfeuchtigkeit	[%]

Anhang 7.4, Verzeichnis der Abkürzungen

SER_a(t)	flächenspezifische Emissionsrate	[$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]
SVOC	Semi volatile organic compound, mittel (schwer) flüchtige organische Verbindung	
t	Zeit	[Tage, d] ([h])
T	Temperatur	[$^{\circ}\text{C}$]
TVOC	Total volatile organic compounds, Summe der VOC nach ECA-Report 19 [12]	
UBA	Umweltbundesamt	
UV	Ultraviolett(e Strahlung)	
UZ	Umweltzeichen	
v	Luftströmungsgeschwindigkeit	[m/s]
V	(Kammer-, Raum-)Volumen	[m^3]
$\cdot V$	Luftvolumenstrom	[m^3/h]
VOC	Volatile organic compound, flüchtige organische Verbindung	
VVOC	Very volatile organic compound, sehr (leicht) flüchtige organische Verbindung	

Anhang 7.5, Projektbegleitender Arbeitskreis und Workshops, Mitarbeiter

Zur fachlichen Begleitung des Projektes wurde ein projektbegleitender Arbeitskreis eingesetzt, der nach 2 Sitzungen im weiteren Verlauf des Projekts zum Workshop erweitert wurde. Es fanden 3 Workshops statt.

In dem projektbegleitenden Arbeitskreis bzw. den Workshops wurden Zwischenergebnisse vorgestellt und diskutiert und Anregungen für den weiteren Projektverlauf gegeben.

Die Mitarbeiter des projektbegleitenden Arbeitskreises wurden unter dem Gesichtspunkt der vorliegenden prüftechnischen Erfahrung im Bereich der Innenraumluftschadstoffe und Emissionsmessungen ausgewählt. Bei den Workshops wurden Fachleute aus dem Bereich der Möbelherstellung hinzugezogen, bei denen bereits Erfahrungen mit der Thematik von Emissionen aus Möbeln und Möbeloberflächen vorlagen.

Neben der Vorstellung und Diskussion von Zwischenergebnissen aus dem Projekt wurden insbesondere Fragen der Meßmethodik, technische Fragen des Produktaufbaus, der Lackierungsverfahren, der Produktauswahl, Probenahme und Probenvorbereitung erörtert. Mit fortschreitenden Projektergebnissen wurde die Vergabegrundlage für ein überarbeitetes Umweltzeichen UZ 38 mit dem dazugehörigen Prüfverfahren entwickelt und bei den Workshops fachlich diskutiert und optimiert.

Die Projektbegleitung in Form von Arbeitskreis und Workshops hatte das Ziel, frühzeitig die Expertenmeinung und den Sachverstand in die Vergabegrundlage und das zugehörige Prüfverfahren einfließen zu lassen, da sinnvolle Ergebnisse und praktikable Anforderungen nur im Konsens mit den beteiligten Kreisen erreicht werden können.

Die genannten Aktivitäten bilden eine Basis für das offizielle RAL-Anhörungsverfahren für ein überarbeitetes Umweltzeichen UZ 38, nehmen das RAL-Verfahren aber nicht vorweg.

Allen Beteiligten wird auch an dieser Stelle nochmals der Dank für die konstruktive und hilfreiche Mitarbeit ausgesprochen.

Anhang 7.5, Projektbegleitender Arbeitskreis und Workshops, MitarbeiterMitarbeiter

Dipl.-Ing. Bittner
MASA-Decor GmbH und Co., Berlin

Dr.-Ing. Böcker
Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin
Fachgruppe IV.2

Dipl.-Ing. Bräuer
Hülssta-Werke, Hüls GmbH und Co. KG
Ahaus-Ottenstein

Dipl.-Chem. Brenske
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
FG V 4.2

Chem.-Ing. Brödner
Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin
Laboratorium IV.22

Dipl.-Ing. Hemsing
Hülssta-Werke, Hüls GmbH und Co. KG
Ahaus-Ottenstein

Dr. rer.nat. Horn
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
FG V 4.2

Dr.-Ing. Jann
Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin
Laboratorium IV.22

Dr. rer. nat Jungnickel
Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA)
Nürnberg

Dr. rer.nat. Plehn
(Leitung)
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
FG III 1.4

Dr. rer. nat. Plieninger
B.A.U.CH. – Beratung und Analyse
Verein für Umweltchemie, Berlin

Dr. rer. nat. Salthammer
(in Vertretung Dipl.-Chem. Uhde)
Fraunhofer-Institut für Holzforschung
Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI),
Braunschweig

Dr. rer. nat. Scheithauer
(in Vertretung Dipl.-Chem. Aehlig)
Institut für Holztechnologie (ihd), Dresden

Dipl.-Chem. Schüller
Quelle Schickedanz AG & Co.
Institut für Warenprüfung, Nürnberg

Dr. rer. nat. Thurner
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
FG III 1.3

Dr. rer. nat. Ullrich
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
FG V 4.2

Dr. rer. nat. Wensing
Gesellschaft für Umweltschutz
TÜV Nord mbH, Hamburg

Dipl.-Chem. Wilke
Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin
Laboratorium IV.22

Nachrichtlich:

Dr. Türck
Bundesministerium für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU),
Bonn
Referat IG II 2

Dr. Seifert
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
Abteilung V 4

Dr. Lohrer
Umweltbundesamt (UBA), Berlin
Abteilung III 1

H. Golding
Koordinierungsbüro Normung/
Kennzeichnung der Umweltschutz-
verbände, Tübingen

GRUNDLAGE FÜR UMWELTZEICHENVERGABE

Emissionsarme Produkte aus Holz und
Holzwerkstoffen

RAL-UZ 38



1 Vorbemerkung

1.1 Die Jury Umweltzeichen hat in Zusammenarbeit mit dem Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dem Umweltbundesamt und unter Einbeziehung der Ergebnisse der vom RAL einberufenen Anhörungsbesprechungen diese Grundlage für die Vergabe des Umweltzeichens beschlossen. Mit der Vergabe des Umweltzeichens wurde der RAL e.V. beauftragt.

Für alle Erzeugnisse, soweit diese die nachstehenden Bedingungen erfüllen, kann nach Antragstellung beim RAL auf der Grundlage eines mit dem RAL abzuschließenden Zeichenbenutzungsvertrages die Erlaubnis zur Verwendung des Umweltzeichens erteilt werden.

Ausgabe: Juli 1999

Preisgruppe: 1a

© 1999 RAL, Sankt Augustin

1.2 Produkte aus Holz oder Holzwerkstoffen (z.B. Möbel, Paneele und Fertigparkett) können bei Herstellung, Nutzung und Entsorgung Umweltbelastungen verursachen. Die Anforderungen für das Umweltzeichen beziehen sich daher auf den gesamten Lebensweg von Produkten aus Holz und Holzwerkstoffen. Sie betreffen die Herstellung der Produkte und ihrer Werkstoffe, die Nutzungsphase sowie die Entsorgung von gebrauchten Produkten aus Holz und Holzwerkstoffen sowie von Altmöbeln und von Verpackungsmaterial für den Transport von neuen Holzprodukten und Möbeln. Mit dem Umweltzeichen für Produkte aus Holz oder Holzwerkstoffen sollen Möbel und andere Holzprodukte gekennzeichnet werden können, die

- überwiegend aus dem nachwachsenden Rohstoff Holz bestehen,
- umweltfreundlich hergestellt werden - dies betrifft insbesondere die Beschichtung,
- die in der Wohnumwelt aus gesundheitlicher Sicht unbedenklich sind und
- keine Schadstoffe enthalten, die bei der Verwertung erheblich stören.

Der Einsatz von Holz aus nachhaltiger Fortwirtschaft und von emissionsarmen Holzwerkstoffen wird gefördert.

2 Geltungsbereich

Diese Vergabegrundlage gilt für im Innenraum einzusetzende verwendungsfertige Endprodukte (z.B. Möbel, Innentüren, Paneele, Böden mit lackierter Oberfläche, Laminatböden, Fertigparkett), die überwiegend, d.h. zu mehr als 50 Vol-%, aus Holz und/oder Holzwerkstoffen (Spanplatten, Tischlerplatten, Faserplatten, Furnierplatten, jeweils unbeschichtet oder beschichtet) hergestellt werden. Fensterrahmen und Halbzeuge fallen nicht in den Geltungsbereich.

3 Anforderungen

Mit dem auf der ersten Seite abgebildeten Umweltzeichen können die unter Abschnitt 2 genannten Produkte gekennzeichnet werden, sofern die nachstehenden Anforderungen erfüllt werden:

3.1 Herstellung

3.1.1 Holzherkunft

Massivholzteile, Leimhölzer, Furniere und die zur Sperrholzherstellung verwendeten Hölzer sollten nicht aus Urwäldern (borealen und tropischen Primärwäldern) stammen. Der Antragsteller verpflichtet sich bei der Holzbeschaffung nachhaltig bewirtschaftete Forstwirtschaften zu berücksichtigen.

Nachweis:

Der Antragsteller nennt die Holzart und macht Angaben zur geografischen Herkunft der eingesetzten Hölzer oder legt Zertifikate nach den FSC-Kriterien (Forest Stewardship Council) oder gleichartiger Zertifizierungssysteme vor.

3.1.2 Formaldehyd in Holzwerkstoffen

Für die Herstellung der Produkte gemäß Abschnitt 2 können Holzwerkstoffe mit dem Umweltzeichen RAL-UZ 76 eingesetzt werden. Sofern die eingesetzten Holzwerkstoffe nicht mit dem Umweltzeichen nach RAL-UZ 76 ausgezeichnet sind, dürfen sie im Rohzustand, d.h. vor einer Bearbeitung oder Beschichtung, eine Ausgleichskonzentration für Formaldehyd von 0,1 ppm im Prüfraum nicht überschreiten.

Nachweis:

Der Antragsteller nennt bei mit dem Umweltzeichen nach RAL-UZ 76 gekennzeichneten Holzwerkstoffen Hersteller und Produktbezeichnung. Bei Holzwerkstoffen, die bisher nicht mit dem Umweltzeichen nach RAL-UZ 76 gekennzeichnet sind, legt der Antragsteller ein Prüfgutachten gemäß dem Prüfverfahren für Holzwerkstoffe vor¹⁾.

3.1.3 Beschichtungssysteme

Zum Schutz und zur Gestaltung der Oberflächen werden die Produkte gemäß Abschnitt 2 in der Regel mit Beschichtungssystemen versehen. Zu den Beschichtungssystemen gehören Beizen, Grundierungen, Klarlacke, Decklacke, Folien, Dekorpapiere, Klebstoffe usw..

3.1.3.1 Allgemeine stoffliche Anforderungen

Die verwendeten Beschichtungssysteme dürfen keine Stoffe²⁾ als konstitutionelle Bestandteile enthalten, die:

- in Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG³⁾ bzw. in der Bekanntmachung der Liste der gefährlichen Stoffe und Zubereitungen⁴⁾ nach § 4a der GefStoffV⁵⁾ als sehr giftig (T+), giftig (T), krebserzeugend, erbgutverändernd bzw. fortpflanzungsfährdend eingestuft sind und

1) Prüfverfahren für Holzwerkstoffe, Bundesgesundheitsblatt 10/91 S.487-483

Bei der Anwendung der abgeleiteten Prüfmethode/Perforatorverfahren ist, abweichend von den vorläufigen Materialkennwerten des Prüfverfahrens für Holzwerkstoffe, für Span- und Faserplatten ein Wert von $\leq 4,5$ mg Formaldehyd/100 g atro Platte einzuhalten.

2) Stoffbegriff im Sinne von § 3 Nr.1 der Bekanntmachung der Neufassung des ChemG vom 25.07.1994.

3) Abl EG, veröffentlicht durch Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung im Bundesanzeiger (fortlaufend).

4) Bekanntmachung der Liste der Gefährlichen Stoffe und Zubereitungen nach § 4a GefStoffV (vom 16.09.1993) sowie Bekanntmachung einer Änderung (im Bundesanzeiger fortlaufend).

5) Verordnung zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung zur Aufhebung der Gefährlichkeitsmerkmaleverordnung und zur Änderung der Ersten Verordnung zum Sprengstoffgesetz (vom 26.10.1993).

in der TRGS 905⁶⁾ oder in der MAK-Liste⁷⁾ der jeweils gültigen Fassung als

- a) krebserzeugend nach EG-Kategorie Carc.Cat.1 oder Carc.Cat.2 bzw. K1 oder K2 oder nach MAK-Einstufung III1 oder III2,
- b) erbgutverändernd nach EG-Kategorie Mut.Cat.1 oder Mut.Cat.2 bzw. M1 oder M2,
- c) fortpflanzungsgefährdend nach EG-Kategorie Repr.Cat.1 oder Repr.Cat.2 bzw. R_{E/F}1 oder R_{E/F}2

eingestuft sind.

3.1.3.2 Flüssige Beschichtungssysteme

In flüssigen Beschichtungssystemen dürfen:

- a) bei ebenen, flächigen Materialien (z.B. Innentüren, Paneelen, Böden mit lackierten Oberflächen, Fertigparkett) die eingesetzten Beschichtungsstoffe ein Gehalt von max. 250 g/l VOC
und
- b) bei Möbeln und sonstigen Materialien mit dreidimensionaler Oberfläche die eingesetzten Beschichtungsstoffe ein Gehalt von max. 420 g/l VOC nicht überschreiten.

Diese Anforderung gilt unabhängig vom VOC-Gehalt des einzelnen Beschichtungsstoffs als erfüllt, wenn nachgewiesen wird, daß unter Berücksichtigung der Auftragsmenge der eingesetzten Beschichtungsstoffe der VOC-Gehalt für das gesamte Beschichtungssystem des Produktes gemäß Abschnitt 2 in der Summe

im Fall a) max. 250 g/l VOC

und

im Fall b) max. 420 g/l VOC

beträgt.

Ausgenommen hiervon sind Lackieranlagen, die über eine Abgasreinigung verfügen, die den Anforderungen der TA Luft⁸⁾ oder der EU-Lösemittelrichtlinie⁹⁾ entspricht.

3.1.3.3 Spezielle stoffliche Anforderungen an flüssige Beschichtungssysteme

Die flüssigen Beschichtungssysteme entsprechen den Anforderungen nach Abschnitt 3 der VdL-Richtlinie Holzlacksysteme.¹⁰⁾

-
- 6) Neufassung der TRGS 905, Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe (Auszgabe Juni 1997).
 - 7) MAK- und BAT-Werte-Liste, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, z.Zt. Mitteilung 34 (1998).
 - 8) Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft vom 27.02.1998.
 - 9) EU-Lösemittelrichtlinie (Abl EG 98 C 248, S.1).
 - 10) Richtlinie zur Deklaration von Holzlacksystemen, VdL-RL 02, Verband der Lackindustrie e.V., April 1997 (Anhang 1 zur Vergabegrundlage RAL-UZ 38).

Nachweis:

Der Antragsteller weist die Einhaltung der Anforderungen 3.1.3.1 bis 3.1.3.3 durch Vorlage einer Erklärung des Beschichtungsstoffherstellers (Anlage 2 zum Vertrag nach RAL-UZ 38) nach und legt die Technischen Merkblätter und die Sicherheitsdatenblätter nach EG-Richtlinie 91/155/EWG¹¹⁾ in deutscher oder englischer Sprache vor.

3.2 Nutzung**3.2.1 Innenraumluftqualität**

Die Produkte gemäß Abschnitt 2 dürfen die nachfolgend genannten Emissionswerte nicht überschreiten:

a) bei ebenen, flächigen Produkten (z.B. Innentüren, Paneelen, Laminatböden, Fertigparkett)

Substanz	Anfangswert (24 ± 2 h)	Endwert (28. Tag)
Formaldehyd	-	0,05 ppm
Organische Verbindungen Siedepunkt 50 - 250°C	-	300 µg/m³
Organische Verbindungen Siedepunkt > 250°C	-	100 µg/m³
CMT-Stoffe ¹²⁾	< 1 µg/m³	< 1 µg/m³

b) bei Möbeln und sonstigen Produkten mit dreidimensionaler Oberfläche

Substanz	Anfangswert (24 ± 2 h)	Endwert (28. Tag)
Formaldehyd	-	0,05 ppm
Organische Verbindungen Siedepunkt 50 - 250°C	-	600 µg/m³
Organische Verbindungen Siedepunkt > 250°C	-	100 µg/m³
CMT-Stoffe ¹²⁾	< 1 µg/m³	< 1 µg/m³

Nachweis:

Der Antragsteller legt ein Prüfgutachten gemäß Verfahren zur Prüfung der Emissionen von Formaldehyd und anderen flüchtigen Verbindungen¹³⁾ von einer von der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung für diese Prüfung anerkannten Prüfstelle vor, in dem die Einhaltung dieser Anforderung bestätigt wird.

11) Richtlinie 91/155/EWG der Kommission vom 05.03.1991 zur Festlegung der Einzelheiten eines besonderen Informationssystems für gefährliche Zubereitungen gemäß Artikel 10 der Richtlinie 88/379/EWG des Rates.

12) CMT-Stoffe = krebserzeugende, mutagene (erbgenverändernde) und teratogene (fortpflanzungsgefährdende) Stoffe, vgl. Ziffer 3.1.3.1, zweiter Anstrich.

13) Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Heft 29, 1999 S.234-250..

3.2.2 Verpackungen

Die Produkte gemäß Abschnitt 2 sind nach Möglichkeit so zu verpacken, daß ein Ausgasen flüchtiger Bestandteile nach der Herstellung ermöglicht wird.

Nachweis:

Der Antragsteller legt eine Beschreibung des Verpackungssystems vor und erklärt, daß das Verpackungssystem so gestaltet ist, daß flüchtige Bestandteile ausgasen können oder begründet ggf. weshalb eine solche Verpackung nicht möglich ist.

3.2.3 Verschleißteile

Für die in dem Produkt gemäß Abschnitt 2 enthaltenen Verschleißteile, z.B. Scharniere, Schlosser, Auszüge ist ein funktionsähnlicher kompatibler Ersatz für mindestens 5 Jahren sicherzustellen. Beleuchtungen und Beleuchtungskörper sind hiervon ausgenommen.

Nachweis:

Der Antragsteller erklärt die Einhaltung der Anforderung.

3.3 Verwertung und Entsorgung

Im Hinblick auf die Verwertung und Entsorgung dürfen den Produkten gemäß Abschnitt 2 - einschließlich der für die Herstellung eingesetzten Materialien (Holzwerkstoffe, Klebstoffe, Beschichtungen usw.) - keine Materialschutzmittel (Fungizide, Insektizide, Flammschutzmittel) und keine halogenorganischen Verbindungen zugesetzt werden. Hiervon ausgenommen sind Fungizide, die allein zur Topfkonservierung in wässrigen Beschichtungsstoffen und Leimen eingesetzt werden oder Flammschutzmittel, bei denen anorganische Ammoniumphosphate (Diammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat etc.), Borverbindungen (Borsäure, Borate) oder andere wasserabspaltende Minerale (Aluminiumtrihydrat o.ö.) zur Flammhemmung verwendet werden.

Nachweis:

Der Antragsteller erklärt die Einhaltung der Anforderung und legt entsprechende Erklärungen seiner Vorlieferanten vor.

3.4 Verbraucherinformation

Dem Produkt gemäß Abschnitt 2 ist eine Verbraucherinformation beizufügen, die - ggf. im Zusammenhang mit anderen Informationen - mindestens folgende Basisinformationen enthält:

- Hinweise auf Verschleißteile und deren Reparatur oder Austausch, ggf. Reparaturservice, für Verschleißteile wird ein funktionsfähiger kompatibler Ersatz von mindestens 5 Jahren sichergestellt;
- Angaben zur Art und zur Herkunft des überwiegend verwendeten Holzes entsprechend Ziffer 3.1.1;
- Angabe der sonstigen Werkstoffe (Anteil > 3 Gew.-%);
- Hinweise zum Aufbau oder Verlegung der Produkte;
- Hinweise zur Demontage für den Umzug und die spätere Materialverwertung;
- Angaben zur Strapazierfähigkeit (Einsatzbereiche und ggf. Ergebnisse von Materialprüfungen).

Nachweis:

Der Antragsteller legt die Verbraucherinformation vor.

3.5 Werbeaussagen

- 3.5.1 Werbeaussagen dürfen keine Angaben aufweisen, wie „wohnbiologisch geprüft“ oder solche, die im Sinne von § 9 Absatz 8 der Gefahrstoffverordnung Gefahren verharmlosen (z.B. „nicht giftig“, „nicht gesundheitsschädlich“, frei von ...).
- 3.5.2 Produktbezeichnungen, die Namensteile enthalten wie „Bio“-, „Öko“- und ähnliche sind nicht zulässig.

Nachweis:

Der Antragsteller erklärt die Einhaltung der Anforderung.

4 Zeichennehmer und Beteiligte

- 4.1 Zeichennehmer sind Hersteller von Produkten gemäß Abschnitt 2.
- 4.2 Am Vergabeverfahren sind folgende Stellen beteiligt:
RAL, Umweltbundesamt und Bundesland, in dem die Produktionsstätte liegt, in der die zu kennzeichnenden Produkte hergestellt werden.
- 4.3 Die vom Antragsteller vorgelegten Nachweise werden vertraulich behandelt.

5 Zeichenbenutzung

- 5.1 Die Benutzung des Umweltzeichens durch den Zeichennehmer erfolgt aufgrund eines mit dem RAL abzuschließenden Zeichenbenutzungsvertrages.

- 5.2 Im Rahmen dieses Vertrages übernimmt der Zeichennehmer die Verpflichtung, die Anforderungen gemäß Abschnitt 3 für die Dauer der Benutzung des Umweltzeichens einzuhalten. Wesentliche Änderungen der Einsatzstoffe (z.B. Klebstoffe der Trägerwerkstoffe, sonstige Klebstoffe, Beschichtungssysteme) sind dem RAL mitzuteilen. In diesen Fällen kann die erneute Vorlage der Nachweise nach Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3 verlangt werden.
- 5.3 Für die Kennzeichnung von Produkten gemäß Abschnitt 2 werden Zeichenbenutzungsverträge abgeschlossen. Die Geltungsdauer dieser Verträge läuft bis zum 31.12.2004. Sie verlängert sich jeweils um ein weiteres Jahr, falls der Vertrag nicht bis zum 31.03.2004 bzw. 31.03. des jeweiligen Verlängerungsjahres schriftlich gekündigt wird. Eine Weiterverwendung des Umweltzeichens ist nach Vertragsende weder zur Kennzeichnung noch in der Werbung zulässig. Noch im Handel befindliche Produkte bleiben von dieser Regelung unberührt.
- 5.4 Der Zeichennehmer (Hersteller) kann die Erweiterung des Benutzungsrechtes für das kennzeichnungsberechtigte Produkt beim RAL beantragen, wenn es unter einem anderen Marken-/Handelsnamen und/oder anderen Vertriebsorganisationen in den Verkehr gebracht werden soll.
- 5.5 In dem Zeichenbenutzungsvertrag ist festzulegen:
- 5.5.1 Zeichennehmer (Hersteller)
 - 5.5.2 Marken-/Handelsname, Produktbezeichnung
 - 5.5.3 Inverkehrbringer (Zeichenanwender), d.h. die Vertriebsorganisation gemäß Abschnitt 5.4.

Verband der Lackindustrie e. V.



VdL-RL 02
(1. Revision)

**Richtlinie
zur Deklaration von
Holzlacksystemen**

„VdL-Richtlinie Holzlacksysteme“
gemäß den VdL-Leitlinien „Umwelt,
Gesundheitsschutz und Sicherheit“
zur Umsetzung des Verantwortlichen Handelns
(Responsible Care) in der Lackindustrie

Revidierte Ausgabe April 1999

Präambel

Die im Verband der Lackindustrie e. V. zusammengeschlossenen Hersteller von Holzlacksystemen bekennen sich zum Verantwortlichen Handeln (Responsible Care) in allen Fragen des Umwelt- und Gesundheitsschutzes und hierbei zu den von der Gesellschaft anerkannten Zielen. Zur Umsetzung dieser Leitlinien unterwerfen die Hersteller deshalb ihre Produkte einer Richtlinie zur Deklaration von Holzlacksystemen, wenn diese bestimmte Kriterien erfüllen. Sinn und Zweck des Vorhabens ist, solche Beschichtungsstoffe auszuzeichnen, die von der Zusammensetzung her und bei entsprechend richtiger Verarbeitung nach heutigem Kenntnisstand keine gesundheitsbeeinträchtigenden Emissionen oder Geruchsbelästigungen in Innenräumen verursachen. Durch den bewußten Verzicht auf bestimmte Inhaltsstoffe soll gleichzeitig auch dem Schutze des Verarbeiters Rechnung getragen werden.

1. Anwendungsbereich

Diese Richtlinie gilt für Holz- und Möbellacke für die Beschichtung von Holz und Holzwerkstoffen im Innenbereich.

2. Verweisungen auf Technische Regelwerke

- VDI-Richtlinie 3462, Blatt 3, Oktober 1996 „Emissionsminderung Holzbearbeitung und -verarbeitung - Bearbeitung und Veredelung des Holzes und der Holzwerkstoffe“
- DIN 68 861 „Möbeloberflächen“ mit den verschiedenen Beständigkeitstypen und verschiedenen Prüfungen
- EN 71 „Sicherheit von Spielzeug“
- DIN 55 683 (Dezember 1992) Bestimmung der Lösemittel in ausschließlich organische Lösemittel enthaltenden Beschichtungsstoffen
- DIN 55 943 (November 1993) Farbmittel; Begriffe
- DIN 55 958 (Dezember 1988) Harze; Begriffe
- DIN 55 945 (Dezember 1988) Beschichtungsstoffe; (Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Stoffe); Begriffe
- prEN 971-1 (März 1993) Lacke und Anstrichstoffe; Fachausdrücke und Definitionen für Beschichtungsstoffe - Teil 1: Allgemeine Begriffe
- prEN 927-1 (April 1996) Lacke und Anstrichstoffe, Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme für Holz im Außenbereich - Teil 1: Einteilung und Auswahl
- TRGS 404 (September 1992) Bewertung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft am Arbeitsplatz
- Interne Regelung DGM „Deutsche Gütegemeinschaft Möbel“, Nürnberg
- Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900 – TRGS 906 und nachfolgende Regelungen in der jeweils gültigen Fassung
- MAK-Werte-Liste Maximale Arbeitsplatzkonzentration in der jeweils gültigen Fassung

3. Selbstverpflichtung

Die Holzlackhersteller, die die Richtlinie zur Deklaration von Holzlacksystemen verwenden, verpflichten sich, bei den entsprechend ausgelobten Produkten

- a) auf die Verwendung folgender Inhaltsstoffe zu verzichten:
 - Asbest
 - Blei-, Cadmium- und Quecksilberverbindungen
 - Phenole und Kresole
 - Pentachlorphenol (PCP)
 - polychlorierte Bi- und Terphenyle (PCB, PCT)
 - Lindan (HCH)
 - fungizide, bakterizide und insektizide Wirkstoffe mit Ausnahme der bei wasserhaltigen Produkten notwendigen Konservierungsmittel
 - sonstige nach gesichertem Wissensstand als krebserzeugend, erbgutverändernd und fortpflanzungsgefährdend eingestufte Komponenten
- b) keine der nachfolgend genannten und als schädlich eingestuften Lösemittel einzusetzen:
 - Benzol
 - Methylglykol
 - Ethylglykol
 - Methylglykolacetat
 - Ethylglykolacetat
- c) keine flüchtigen Fluorchlor- oder Chlorkohlenwasserstoffe zu verwenden
- d) keine unkontrollierten Redestillate einzusetzen
- e) nur Lösemittel in zertifizierter und/oder kontrollierter Reinheit zu verwenden
- f) auf formaldehydhaltige Ausgangsstoffe völlig zu verzichten oder - wenn dies aus technischen Gründen unumgänglich ist - nur in solchen Mengenanteilen zu verwenden, daß die lackierten Möbeloberflächen den Grenzwert der E1-Norm mit Sicherheit unterschreiten
- g) nur solche Farbmittel, Farbstoffe und Pigmente zu verwenden, daß die Grenzwerte der DIN EN 71 Teil 3 (Sicherheit von Spielzeug, Migration bestimmter Elemente) in der Beschichtung nicht überschritten werden
- h) keine Azofarbstoffe einzusetzen, die nach der 2. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung in Bedarfsgegenständen verboten sind
- j) keine Zubereitungen in Verkehr zu bringen, die nach Gefahrstoffverordnung bzw. EG-Richtlinie als giftig, gesundheitsschädlich oder reizend gekennzeichnet werden müssen, mit Ausnahme von UV-härtenden Lacken,

die aufgrund der enthaltenen reaktiven Komponenten als gesundheitsschädlich oder reizend gekennzeichnet werden müssen sowie für Polyurethanhärter auf Basis von Polyisocyanaten, die aufgrund neuer Erkenntnisse anders klassifiziert worden sind

- k) sicherzustellen, daß bei der Verarbeitung der Lackmaterialien unter Berücksichtigung korrekter Prozeß- und Abluftbedingungen die Einhaltung eines Höchstwertes der Total Volatile Organic Compounds (TVOC = Gesamtemission flüchtiger organischer Verbindungen) von 600 µg/m³ möglich ist.

4. Eigenüberwachung

Die der Richtlinie unterliegenden Produkte werden vom Hersteller besonders sorgfältig überwacht. Dies schließt eine Kontrolle der Rezepturen, der verwendeten Rohstoffe und Halbfabrikate und der Fertigprodukte ein.

Die Bewertung der Inhaltsstoffe erfolgt nach dem gegenwärtigen Stand der Technik und der wissenschaftlichen und medizinischen Erkenntnisse. Neue Erkenntnisse über potentielle Gefahren von Lackinhaltsstoffen werden von den Herstellern berücksichtigt und führen ggf. zu einer Änderung der Produktzusammensetzung.

5. Fremdüberwachung

Die Benutzer der Richtlinie verpflichten sich, im Falle von berechtigten Beanstandungen ihre Produkte überprüfen zu lassen. Dabei werden die mit der Richtlinie gekennzeichneten Lack- und Beizmaterialien auf die Einhaltung der unter Punkt 3. genannten Bedingungen geprüft. Sollten die Voraussetzungen für die Richtlinie nicht erfüllt sein, ist der VdL berechtigt, die Bezugnahme auf die VdL-Richtlinie zu untersagen und irreführende Deklarationen rechtlich zu verfolgen.

6. Kundenberatung

Die Holzlackhersteller verpflichten sich, die Abnehmer ihrer Produkte bestmöglich über den Umgang und die sachgerechte Verarbeitung der Materialien zu unterrichten und auf mögliche Fehler und Probleme hinzuweisen.

7. Forschungsvorhaben

Im Interesse der Möbelkäufer, der Möbelhersteller und anderer holzverarbeitender Betriebe sowie der Lackproduzenten sind Untersuchungen bei wissenschaftlichen Instituten eingeleitet worden mit dem Ziel, detaillierte Erkenntnisse über Lösemittelemissionen und mögliche andere Ursachen von Geruchsbelästigungen aus Möbeln zu erhalten. Die Ergebnisse sollen einen wissenschaftlichen und praxisnahen Beitrag zum Thema „Luftqualität in Innenräumen“ leisten und sind Behörden und Holzlackverarbeitern zur Verfügung gestellt worden.

Ferner sind gemeinsame Projekte mit Rohstoffherstellern ins Leben gerufen worden mit der Zielsetzung, Schadstoffe zu reduzieren, den Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe zu verbessern und nach technisch möglichen Alternativen zu suchen.

8. Die Mitglieder der Fachgruppe Holzlacke im VdL:

ARTI Holzlacke & Beizen GmbH, Wuppertal
BASF Coatings AG, Münster
Bergolin GmbH & Co., Ritterhude
Alfred Clouth Lackfabrik GmbH & Co., Offenbach
CROMA Lacke GmbH, Herrenberg
Herberts Möbellacke Coswig GmbH, Coswig
ICI Lacke Farben GmbH, Hilden
Friedrich Klumpp GmbH Beizen und Lackfabrik, Stuttgart
Landshuter Lackfabrik Eduard Leiss KG, Landshut
LOBA GmbH & Co. KG, Ditzingen
H. Müller & Co. Kristall-Lackfabrik, Wuppertal
Peter-Lacke GmbH, Hiddenhausen/Herford
Teknos Deutschland GmbH, Fulda
Treffert GmbH, Alzenau
Votteler Lackfabrik GmbH & Co. KG, Kornatal-Münchingen
Weilburger Lackfabrik J. Grebe GmbH, Weilburg
Zimmermann & Fechter GmbH Lackfabrik, Frankfurt
Eckard Zülch GmbH + Co. Lackfarbenfabrik, Osterode

Verfahren zur Prüfung der Emission von Formaldehyd und anderen flüchtigen organischen Verbindungen für die Umweltzeichenvergabe nach RAL-UZ 38 (neu)¹

(Umweltzeichen für emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen)

Übersicht

1. Definitionen
2. Untersuchungsmaterial
 - 2.1 Ganzkörperprüfung
 - 2.2 Bauteilprüfung
 - 2.3 Transport
3. Probenvorbereitung
4. Prüfkammermessung
5. Luft-Probenahme und Analysenverfahren
 - 5.1 Einschränkungen
6. Auswertung und Prüfbericht
7. Prüfinstitute
8. Literatur

Anhang 1 Liste der flüchtigen organischen Verbindungen

Anhang 2 Beispiel für ein erprobtes Meßverfahren

1. Definitionen

Bauteilprüfung

Untersuchung eines Bestandteils eines kompletten Möbels (z.B. Tür, Einlegeboden, Seitenteil, Rückwand, Schublade) oder anderen Produktes aus Holz und Holzwerkstoffen im auslieferungsfertigen Zustand, das keine weiteren Veränderungen (Lackierung, Verleimung, Bohrung, Fräseung etc.) erfährt.

¹ Amts- und Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 29 (1999) 234-250

Emissionsfläche

Zur Emission befähigte, mit der Umgebungsluft in der Emissionsmeßkammer oder Emissionsmeßzelle in Kontakt befindliche Fläche eines Prüfkörpers. Hierbei sind für die Untersuchung in der Emissionsmeßkammer neben den eigentlichen Oberflächen auch die Schmalflächen in die Emissionsflächenberechnung einzubeziehen.

Emissionsmeßkammer

Apparatur zur Bestimmung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus Produkten bei kontrollierten Umweltbedingungen, in die der zu untersuchende Prüfkörper eingebracht wird.

Emissionsmeßzelle

Apparatur zur Bestimmung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus Prüfkörpern bei kontrollierten Umweltbedingungen, die direkt auf die Oberfläche eines Prüfkörpers aufgebracht wird.

Flüchtige organische Verbindung

Organische Verbindung die aufgrund ihres Dampfdruckes von einer Emissionsquelle in die Luft abgegeben werden kann.

Ganzkörperprüfung

Untersuchung eines kompletten Produktes (z.B. Möbel).

Luftvolumenstrom

Durch die Emissionsmeßkammer oder Emissionsmeßzelle pro Zeiteinheit geleitete Luftmenge

Luftwechsel

Quotient aus dem durch eine Emissionsmeßkammer oder Emissionsmeßzelle gehenden Luftvolumenstrom und dem Kammer-/Zellenvolumen.

Probenmaterial

Aus der Produktion zu Prüfzwecken entnommenes Möbel oder Bauteil.

Prüfkörper

Für die Emissionsmessung ausgewählte Proben (Möbel, Bauteile oder auf das notwendige Format gebrachte Teile davon).

Raumbeladung

Quotient aus der Emissionsfläche und dem Kammer-/Zellenvolumen.

Schmalflächen

Seitenflächen eines dreidimensionalen Prüfkörpers, die nicht den eigentlichen Oberflächen zuzurechnen sind.

Flächenspezifische Luftdurchflußrate

Quotient aus Luftwechsel und Raumbeladung bzw. Luftvolumenstrom und Emissionsfläche.

2. Untersuchungsmaterial

Bei den in den Geltungsbereich fallenden Endprodukten (z.B. Möbel, Türen, Paneele, Laminatböden, Fertigparkett) unterscheiden sich Gestalt, Werkstoffe und die Zahl der eingesetzten Materialien. Daher ist in jedem Einzelfall das Prüfprozedere und die Auswahl der Prüfkörper vom Prüfinstitut in Absprache mit dem Hersteller festzulegen.

Bei Möbeln und anderen Produkten aus Holz und Holzwerkstoffen mit dreidimensionaler Oberfläche sind zwei Möglichkeiten der Prüfung vorgesehen:

- a) *Ganzkörperprüfung*,
insbesondere bei Kleinmöbeln, Stühlen usw.

- b) *Bauteilprüfung*, insbesondere bei Anbaumöbeln und Möbelprogrammen mit gleichartigen Bauteilen.

Im wesentlichen eben, flächige Produkte (z.B. Türen, Paneele, Laminatböden, Fertigparkett) sind wie Bauteile zu untersuchen.

2.1 Ganzkörperprüfung

Das zu untersuchende Produkt ist direkt aus der laufenden Produktion zu entnehmen. Im Falle von Zulieferteilen dürfen diese maximal ein Alter von 10 Tagen haben. Von dieser Festlegung kann abgewichen werden, wenn der Hersteller nachweist, daß im normalen Fertigungsprozeß einzelne der Zulieferteile regelmäßig älter sind.

Sofort nach Entnahme aus der Produktion ist das Produkt luftdicht zu verpacken. Im Falle eines *Kastenmöbels* ist dieses im geschlossenen Zustand zu verpacken.

2.2 Bauteilprüfung

Im Falle der Bauteilprüfung, z.B. bei Möbelprogrammen, erfolgt die Auswahl der zu untersuchenden Bauteile durch das Prüfinstitut in Absprache mit dem Hersteller. Dabei sind die unterschiedlichen, eingesetzten Materialien, insbesondere unterschiedliche Beschichtungssysteme, zu berücksichtigen. Die Auswahl hat so zu erfolgen, daß die Einhaltung der Anforderungen der Vergabegrundlage für das zu untersuchende Produkt sichergestellt ist (siehe auch 6.). Bei Bauteilen mit einem Flächenanteil von in der Summe nicht mehr als 5 % des Produkts kann auf eine Probenziehung und Emissionsmessung verzichtet werden.

Die zu untersuchenden Bauteile sind direkt aus der laufenden Produktion in ausreichender Menge zu entnehmen. Im Falle von Zulieferteilen dürfen diese maximal ein Alter von 10 Tagen haben. Von diesen Festlegungen kann abgewichen werden, wenn der Hersteller nachweist, daß im normalen Fertigungsprozeß einzelne verwendete Bauteile regelmäßig älter sind. Bei flächigen Bauteilen sind mindestens 3 Teile zu entnehmen.

Die genaue Probenmenge unter Berücksichtigung der Größe des Bauteils und der einzusetzenden Emissionsmeßkammer ist mit dem Prüfinstitut abzustimmen. Die entnommenen Proben gleicher Bauteile sind sofort gemeinsam luftdicht zu verpacken. Hierbei sollten die einzelnen Proben möglichst dicht aufeinanderliegen, um die unvermeidlichen Emissionen während des Transportes zum Prüfinstitut so gering wie möglich zu halten.

2.3 Transport

Das verpackte Probenmaterial ist so schnell wie möglich zum Prüfinstitut zu transportieren. Zwischen Verpackung und Eintreffen beim Prüfinstitut dürfen nicht mehr als 4 Tage vergehen.

3. Probenvorbereitung

Bis zur Gewinnung der Prüfkörper ist das Probenmaterial beim Prüfinstitut verpackt zu lagern.

Bei der Vorbereitung der Prüfkörper für die Emissionsmessung sind bei flächigen Bauteilen nur die im Stapel innenliegenden und nicht die außenliegenden Bauteile zu verwenden.

Die Prüfung von Bauteilen und kompletten Produkten kann im Originalzustand in einer großen Prüfkammer erfolgen. Dabei sind mögliche Minderbefunde bei schwerflüchtigen Verbindungen zu beachten (vgl. 5.1). Im Regelfall sind aus dem Probenmaterial Prüfkörper zu entnehmen, die in einer für flüchtige organische Verbindungen geeigneten Prüfkammer untersucht werden können. Die Prüfkörper sollen die eingesetzten Materialien und die anliegenden Oberflächen des Bauteils repräsentieren. Hierbei durch Zuschnitt freigelegte Schmalflächen sind durch eine geeignete Versiegelung abzudichten.

Selbstklebende Aluminiumfolie (z.B. TESA 4500) hat sich hierfür als geeignet erwiesen. Eine eventuelle Eigenemission der Alufolie ist in Vorversuchen zu ermitteln.

Bei der Berechnung der Emissionsfläche sind die beidseitigen Oberflächen und die Schmalflächen (ohne nachträglich in Folge von Prüfkörperzuschnitten versiegelte Flächen) einzubeziehen.

Nach der Fertigstellung der Prüfkörper sind diese unverzüglich in die Prüfkammern einzubringen oder bis zur Beladung der Prüfkammer verpackt zu lagern.

Die Zeit zwischen Verpackung der Proben beim Hersteller und Beladung der Kammern soll so kurz wie möglich (max. 7 Tage) sein.

4. Prüfkammermessung

Die Prüfkammern sollen den in /2/, /3/ und /5/ beschriebenen Anforderungen entsprechen. Dies bedeutet insbesondere:

- Reinstluftversorgung
-(VOC- und staubfrei)
- Reinstwasser-Versorgung
- Kammerwände aus Glas oder Edelstahl
- weitestgehender Verzicht auf Dichtungsmaterialien
- Manteltemperierung empfohlen

Folgende Prüfbedingungen sind einzuhalten:

Temperatur (T)	23 °C	±	1 K
Relative Luftfeuchtigkeit (r.F.)	45	±	5 % *1)
Luftwechsel (n)	1	±	0,05 h ⁻¹
Raumbeladung (a)	1	±	0,05 m ² /m ³
bzw. flächenspezifische Luftdurchflußrate n/a	1	±	0,1 m/h
Luftströmungsgeschwindigkeit (v) allseitig gleichmäßig raumlumtumspült (vgl. /6/)	0,1 - 0,3 m/s		

*1) Hinweis: Die relative Luftfeuchtigkeit von 45 % ist im Hinblick auf die für Formaldehyd geltenden Anforderungen (/1/ und /6/) festgelegt. Da die relative Luftfeuchtigkeit für die VOC-Emission im Allgemeinen von untergeordneter Bedeutung ist, wird der Wert von 45 % auch für die Durchführung von VOC-Emissionsmessungen zugrundegelegt.

Vor der Beladung ist eine Blindwertbestimmung in der Kammer durchzuführen. Der Blindwert für die Einzelsubstanzen darf 2 µg/m³, für karzinogene Substanzen 0,5 µg/m³ nicht überschreiten. Die Summe der Blindwerte der Einzelsubstanzen darf 10 µg/m³ nicht überschreiten. Für die Blindwertbestimmung der Prüfkammer ist der Adsorber-Blindwert zu ermitteln und abzuziehen.

Die gemeinsame Prüfung verschiedener einzelner Bauteile ist unzulässig.

Falls möglich, ist die Untersuchung des kompletten Produktes (z.B. Kastenmöbel) in offenem Zustand durchzuführen.

Bei einer Abweichung von der Standard-Raumbeladung (1 m²/m³) hat die Luftwechseleinstellung so zu erfolgen, daß die flächenspezifische Luftdurchflußrate (n/a) 1 m/h beträgt.

5. Luftprobenahme- und Analysenverfahren

Die Probenahme und Analyse an den Emissionsmeßkammern für Formaldehyd hat gemäß /1/ zu erfolgen. Ergänzend hierzu sind Messungen in kleinen Prüfkammern zugelassen.

Für andere flüchtige organische Verbindungen ist die Probenahme mittels Tenax bei anschließender Thermodesorption in Anlehnung an /4/ und Auswertung mittels GC/MSD durchzuführen. Andere Verfahren dürfen beim Nachweis vergleichbarer Ergebnisse angewendet werden. Der Nachweis ist gegenüber der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe Emissionen aus Materialien, zu erbringen.

Die Probenahme auf flüchtige organische Verbindungen ist mindestens zu folgenden Zeitpunkten nach der Kammerbeladung vorzunehmen:

24 h \pm 2 h nach Beladung

28. Tag nach Beladung (mindestens als Doppelbestimmung).

Es wird empfohlen, dazwischen an mindestens 3 weiteren Tagen Probenahmen durchzuführen, da hieraus ergänzende Informationen über die Emissionsdynamik bzw. das Alterungsverhalten gewonnen werden können, die dem Hersteller im Rahmen der Weiterentwicklung von Produkten wichtige Hinweise geben können. Die durch zusätzliche Probenahmen gewonnenen Analysenergebnisse können darüber hinaus zur Verminderung der Meßunsicherheit beitragen, da sie ergänzende Daten für die weitergehende Substanz-Identifizierung und -Quantifizierung liefern. Des weiteren ergibt sich hierdurch die Möglichkeit, die Prüfung vorzeitig abzubrechen, wenn die in Abschnitt 6., Auswertung, beschriebenen Kriterien eingehalten werden.

Das einzusetzende Probenahme- und Analysenverfahren muß für ein breites Spektrum emittierbarer Verbindungen geeignet sein. Eine Auflistung der bei Emissionsmessungen beschichteter Holzwerkstoffe und Möbel zu berücksichtigenden Substanzen ist Anhang 1 zu entnehmen. Das eingesetzte Probenahme- und Analyseverfahren muß die im Anhang 1 genannten Substanzen in jedem Fall nachweisen können. Die nach /5/ und /12/ in Anhang 2 genannten Bedingungen haben sich für den Nachweis dieser Substanzen als geeignet erwiesen.

Es sind alle Substanzen zu identifizieren und über die aus der Kalibrierung ermittelten relativen Responsefaktoren zum internen Standard (Cyclodekan) zu quantifizieren. Für jeden Meßtag ist die Summe (Gesamt-VOC) aus allen identifizierten und mit $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ quantifizierten Werten zu bilden.

Wenn Substanzen nicht identifizierbar sind oder der relative Responsefaktor nicht ermittelt werden kann, ist die Quantifizierung unter Annahme des Responsefaktors (RF) des internen Standards durchzuführen (RF = 1). Falls der Anteil nicht identifizierbarer und/oder exakt quantifizierbarer Substanzen zum Ende der Prüfung mehr als 10 % der Gesamt-VOC-Konzentration oder mehr als 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ beträgt (berechnet mit dem Responsefaktor des internen Standards Cyclodekan), kann kein UZ vergeben werden.

Hier von ausgenommen werden können $\geq \text{C}_3$ -Benzole und Iso-Aliphatengemische, wenn diese zu mehr als 10 % zur Gesamtkonzentration flüchtiger organischer Verbindungen beitragen. In diesem Fall sind $\geq \text{C}_3$ -Benzole unter Zugrundelegung des Responsefaktors von Mesithylen (1,3,5-Trimethylbenzol) und Iso-Aliphaten unter Zugrundelegung des Responsefaktors von Cyclodekan zu quantifizieren.

5.1 Einschränkungen

Für schwerflüchtige Verbindungen, z.B. UV-Initiatoren wie Benzophenon oder Weichmacher, ist die große Prüfkammer ($> 12 \text{ m}^3$ nach /1/) je nach Ausführung und Bauform unter Umständen nur eingeschränkt geeignet, da hier Senkeneffekte an Kammermaterialien (z.B. Luftverteilmatte, Wärmetauscher bei Verzicht auf Manteltemperierung) eine wesentliche Rolle spielen können.

Ein Hinweis auf das Vorliegen von Senkeneffekten ergibt sich, wenn bei der Untersuchung in der Emissionsmeßkammer über mehrere Tage statt abnehmender Konzentrationen der Einzelsubstanzen ein Konzentrationsanstieg vorliegt.

Werden bei Messungen in der großen Prüfkammer solche unerwünschten Senkeneffekte festgestellt, so sind zu deren Quantifizierung die relevanten Möbel-Bauteile in kleinen Prüfkammern zu untersuchen, da hier bei entsprechender Auslegung der Kammern mit geringeren Wandeffekten zu rechnen ist. Zur Identifizierung der relevanten Bauteile kann, wenn vom Hersteller keine diesbezüglichen Informationen erhältlich sind, eine Bestimmung der Oberflächenemission mittels sogenannter Emissionsmeßzellen (z.B. nach /9/) vorgenommen werden.

6. Auswertung und Prüfbericht

Die Berechnung der Formaldehyd-Ausgleichskonzentration hat gemäß /1/ zu erfolgen.

Zur Angabe der Gesamtkonzentration der flüchtigen organischen Verbindungen ist die Summe aus allen identifizierten und mit $\geq 1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ quantifizierten Einzelsubstanzen zu bilden. Weiterhin sind die Einzelsubstanzen ($\geq 1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$) mit ihren Konzentrationswerten anzugeben. Werden die emittierten Substanzen auch im Kammerblank nachgewiesen (max. $2 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$), so ist aus Gründen der Verfahrens

vereinfachung die Blankkonzentration vom ermittelten Konzentrationswert des Prüfkörpers abzuziehen. Für die Gesamtkonzentration und die Konzentration der Einzelsubstanzen sind mindestens die am 1. und 28. Tag ermittelten Konzentrationswerte anzugeben.

Die Prüfung kann sowohl für Formaldehyd als auch andere flüchtige organische Verbindungen vorzeitig abgebrochen werden (frühestens am 7. Tag nach Beladung), wenn an vier aufeinanderfolgenden Meßtagen die zulässigen Emissionswerte jeweils nicht überschritten werden und während dieses Zeitraumes für keine der nachzuweisenden Substanzen ein Konzentrationsanstieg feststellbar ist.

Es ist zulässig, bei Bauteilprüfungen aus den für die einzelnen Bauteile ermittelten Gesamtkonzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen mit nachfolgender Berechnungsformel auf die Gesamtkonzentration kompletter Produkte hochzurechnen, die aus bekannten Flächenanteilen der untersuchten Bauteile bestehen. Hierbei sind für jedes Bauteil die anteiligen Flächen am Gesamtprodukt zu kalkulieren und mit den ermittelten Emissionswerten in die Formel einzusetzen:

$$C_{\text{Kalk.}} = \frac{\sum_{i=1}^N A_{i(\%)} * C_i}{\sum_{i=1}^N A_{i(\%)}}$$

$C_{\text{Kalk.}}$ Kalkulierte Gesamt-Konzentration für Komplettprodukt in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 N Anzahl der untersuchten Bauteile
 i Bauteil-Index
 $A_{i(\%)}$ Flächenanteil des i -ten Bauteils in %
 C_i Konzentration des i -ten Bauteils in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Auf dieses Verfahren kann verzichtet werden, wenn durch keines der untersuchten Bauteile die zulässigen Emissionswerte überschritten werden sowie bei Prüfung von Komplettprodukten.

Im Prüfbericht ist die vollständige Prüfung einschließlich Gewinnung des Probenmaterials (insbesondere die Bauteilauswahl) und der Prüfkörper sowie die vollständige Auswertung für das Produkt zu dokumentieren.

Hierbei sind insbesondere folgende Angaben aufzunehmen:

- Hersteller,
- Genaue Produktbezeichnung,
- Herstelldatum,
- Probenahmedatum,
- Verpackungsdatum der Proben,
- Art der Verpackung,
- Untersuchungsdatum/-zeitraum,
- Prüfkörperherstellung,
- Untersuchungsbedingungen,
- Gesamt-VOC-Konzentration mind. vom 1. und 28. Tag,
- Identifizierte und quantifizierte Substanzen mit Konzentrationsangaben und
- Nicht identifizierte bzw. nicht individuell quantifizierte Substanzen unter Zugrundelegung des Responsefaktors der entsprechenden Bezugssubstanz.

7. Prüfinstitute

Die Emissionsprüfung darf nur von geeigneten Instituten durchgeführt werden.

Prüfinstitute sind als geeignet anzusehen, wenn sie über die notwendigen apparativen Einrichtungen und ein Qualitätsmanagementsystem verfügen, bzw. für den Bereich dieser Prüfungen akkreditiert sind und über die erfolgreiche Teilnahme an einschlägigen Rundversuchen ihre Befähigung zur Durchführung dieser Prüfungen nachgewiesen haben. Der Nachweis über die Einhaltung dieser Anforderungen ist gegenüber der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe Emissionen aus Materialien, zu erbringen.

8. Literatur

1. Prüfverfahren für Holzwerkstoffe.
Bundesgesundheitsblatt 34, 10 (1991), 488-489.
Materialprüfung 33, 11 - 12 (1991), 324-325.
2. Guideline for the Determination of Steady State Concentrations in Test Chambers. COST Project 613 Indoor Air Quality and its Impact on Man, Report No 2, EUR 12196 EN (1989).
3. Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers. COST Project 613 Indoor Air Quality and its Impact on Man, Report No 8, EUR 13593 EN (1991).
4. VDI 3482/Blatt 6
Messen gasförmiger Immissionen - Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen - Probenahme durch Anreicherung, Thermische Desorption, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 5.
5. Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln. UBA-Projekt-Nr. 204 08 512/02, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Abschlußbericht, Berlin, 1999.
6. prENV 717-1
Holzwerkstoffe, Bestimmung der Formaldehydabgabe, Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode (Entwurf März 1997).
7. Evaluation of VOC Emissions from Building Products. Solid Flooring Materials. European Collaborative Action: Indoor Air Quality and its Impact on Man (ECA-IAQ), Report No 18, EUR 17334 EN (1997)
8. Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations. European Collaborative Action: Indoor Air Quality and its Impact on Man (ECA-IAQ), Report No 19, EUR 17675 EN (1997)
9. Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A. et al.:
Field and Laboratory Emission Cell: FLEC.
Healthy Buildings/IAQ '91. Washington, DC, USA.
10. Fischer, M., Böhm, E. und Brenske, K.:
Erkennung und Bewertung von Schadstoffemissionen aus Möbellacken. Schadstoffe und Umwelt, Band 12. E. Schmidt Verlag, Berlin, 1994.
11. Salthammer, T.:
Untersuchungen zur Entwicklung und Anwendung einer praxisnahen Materialprüfmethode für flüchtige organische Stoffe aus Möbelbeschichtungen. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben. WKI, Braunschweig, November 1995

12. Jann, O.; Wilke, O.; Brödner, D.:
Procedure for the determination and limitation of VOC-emissions from furnitures
and coated wood based products. Proceedings of Healthy Buildings/ Indoor Air
Quality (IAQ) '97, Volume 3: 593 - 598.

Anhang 1

Liste der flüchtigen organischen Verbindungen, die bei der Emissionsmessung von Produkten aus Holz und Holzwerkstoffen mindestens zu berücksichtigen sind

Aldehyde		Aliphatische Kohlenwasserstoffe	
Name	CAS-Nr.	Name	CAS-Nr.
Benzaldehyd	100-52-7	Cyclohexan	110-54-3
Butanal	123-72-8	n-Dekan	124-18-5
Butanal, 3-methyl	590-86-3	n-Dodekan	112-40-3
Dekanal	112-31-2	n-Dokosan	629-97-0
2-Furancarboxaldehyd	98-01-1	n-Eikosan	112-95-8
2-Heptenal	18829-55-5	n-Heneikosan	629-94-7
Heptanal	111-71-7	n-Heptan	142-82-5
Hexanal	66-25-1	n-Heptadekan	629-78-7
Nonanal	124-19-6	Heptadekan, 2,6,10,15-tetramethyl	54833-48-6
2-Oktenal	2548-87-0	Heptan, 2,2,4,6,6-pentamethyl	13475-82-6
Oktanal	124-13-0	1-Hepten	592-76-7
Pentanal	110-62-3	n-Hexan	110-54-3
Propanal	123-38-6	n-Hexadekan	544-76-3
2,4,6-Trimethyl-benzaldehyd	487-68-3	3-Hexen	13269-52-8
Ester		Indan	496-11-7
Name	CAS-Nr.	n-Nonan	111-84-2
1-Butanol-3-methoxy-acetat	4435-53-4	n-Nonadekan	629-92-5
2-Butoxyethylacetat	112-07-2	n-Oktan	111-65-9
n-Butylacetat	123-86-4	n-Oktadekan	593-45-3
Dibutylphthalat	84-74-2	n-Pentadekan	629-62-9
Diethylphthalat	84-66-2	n-Pentakosan	629-99-2
Diisobutylphthalat	84-69-5	n-Tetradekan	629-59-4
Diethoxyethylacetat	6065-82-3	n-Tetrakosan	646-31-1
Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)acetat	124-17-4	n-Tridekan	629-50-5
2-Ethoxyethylacetat	111-15-9	n-Tridekan	629-50-5
1-Ethoxy-2-propylacetat	54839-24-6	n-Trikosan	638-67-5
Ethylacetat	141-78-6	n-Undekan	1120-21-4
2-Ethylhexylacetat	103-09-3	Aromatische Kohlenwasserstoffe	
Isobutylacetat	110-19-0	Name	CAS-Nr.
Isopropylacetat	108-21-4	Benzen	71-43-2
Isopropylmyristat	110-27-0	Diethylbenzen	25340-17-4
Linalylpropanoat	144-39-8	1,2-Diethylbenzen	135-01-3
1-Methoxy-2-propylacetat	108-65-6	Ethylbenzen	100-41-4
n-Propylacetat	109-60-4	1-Ethyl-2-methylbenzen	611-14-3
2-Propensäure, 2-ethylhexylester	103-11-7	1-Ethyl-3-methylbenzen	620-14-4
TXIB	6846-50-0	1-Ethyl-4-methylbenzen	622-96-8
Texanol	25265-77-4	Isopropylbenzen	98-82-8
Ketone		1-Methyl-2-(1-methylethyl)benzen	527-84-4
Name	CAS-Nr.	1-Methyl-3-(1-methylethyl)benzen	535-77-3
Aceton	67-64-1	1-Methyl-3-propylbenzen	1074-43-7
Acetophenon	98-86-2	1-Methyl-4-(1-methylethyl)benzen	99-87-6
Benzophenon	119-61-9	Naphthalen	91-20-3
2-Butanon	78-93-3	Naphthalen, 1-methyl	90-12-0
2-Cyclohexen-1-on, 3,5,5-trimethyl	78-59-1	Propylbenzen	103-65-1
Cyclohexanon	108-94-1	1,2,3-Trimethylbenzen	526-73-8
2-Heptanon	110-43-0	1,2,4-Trimethylbenzen	95-63-6
2-Heptanon, 4,6-dimethyl	19549-80-5	1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	108-67-8
2-Pentanon	107-87-9	Toluen	108-88-3
4-Heptanon, 2,6-dimethyl	108-83-8	Styren	100-42-5
4-Methyl-2-pentanon	108-10-1	m-Xylen	108-38-3
3-Methyl-2-butanon	563-80-4	o-Xylen	95-47-6
2-Pyrrolidinon, 1-methyl	872-50-4	p-Xylen	106-42-3
		Σ C3 - C6 - Benzene	

Alkohole		Terpene	
Name	CAS-Nr.	Name	CAS-Nr.
1-Butanol	71-36-3	(+)-2-Caren	554-61-0
2-Butanol	78-92-2	3-Thujen-2-ol,	3310-03-0
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	α -Pinen	80-56-8
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	123-42-2	β -Phellandren	555-10-2
1-Nonanol	143-08-8	β -Pinen	127-91-3
1,6-Oktadien-3-ol,3,7-dimethyl	78-70-6	β -Myrcen	123-35-3
1-Oktanol	111-87-5	Borneol	507-70-0
1-Pentanol	71-41-0	Camphen	79-92-5
2-Propanol	67-63-0	D-Verbenon	18309-32-5
1-Propanol	71-23-8	Δ -3-Caren	13466-78-9
2,4,7,9 - Tetramethyl-5-decin-4,7-dio	126-86-3	Limonen	138-86-3
Phenol	108-95-2	Glykole	
Verschiedene		Name	CAS-Nr.
Name	CAS-Nr.	2-Butoxyethanol	111-76-2
1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalen	36231-13-7	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	112-34-5
4-Methoxyphenol	150-76-5	Butoxypropanol	5131-66-8
Essigsäure	64-19-7	Dipropylenglykol	110-98-5
BHT	128-37-0	Dipropylenglykolmonomethylether	34590-94-8
Hexansäure	142-62-1	Dipropylenglykoldimethylether	111109-77-4
2-Ethylhexansäure	149-57-5	Ethoxyethanol	110-80-5
Hexamethylentetramin	100-97-0	Ethylenglykol	107-21-1
		3-Methoxy-1-butanol	2517-43-3
		1-Methoxy-2-propanol	107-98-2
		2-Methoxy-1-propanol	1598-47-5
		Methyldiglykol	111-77-3
		2-Phenoxyethanol	122-99-6

Anhang 2**Beispiel für ein erprobtes Meßverfahren zur Bestimmung der in Anhang 1 aufgeführten Substanzen aus der Luft von Emissionsmeßkammern**

Probenahmerohre: Tenax TA (Rohrlänge 178 mm, AD 6 mm, ID 4 mm, 200 mg Tenax TA (60 - 80 mesh) mit Glaswollstopfen); Probenahmenvolumen 1 l (100 ml/min). Vor der Probenahme sind die Tenax-Rohre mit Cyclodekan als internem Standard, gelöst in Methanol zu spiken.

Analysensystem: Thermodesorption/Kaltaufgabesystem Gerstel TDS-2 / KAS-3 (Programm 40-280°C mit 40°C/min, halten 5 min bei 280°C / Kryofokussierung bei - 50 °C, Aufheizen mit 12°C/s auf 280°C / He-Fluß 35 ml/min)

HP GC 5890 II + / HP-MSD 5972 (Säule RTX 200; 30 m; 0,25 mm; 1 µm; Temperaturprogramm 40°C für 4 min, 5°C/min auf 140°C, 10°C/min auf 240°C, 25°C/min auf 290°C, halten für 3 min / MSD: scan 25 - 400; 1,9 scans/sec; 300°C; NBS-75K - Datenbank)

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich auch schwererflüchtige Verbindungen, wie beispielsweise Benzophenon, das häufig als Photoinitiator Verwendung findet, Weichmacher wie Diisobutylphthalat oder Glykolester, wie z.B. Butyldiglycolacetat nachweisen.