

**Untersuchungen über die Emissionen flüchtiger
organischer Verbindungen von OSB aus
Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.)**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
im Department Biologie der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Universität Hamburg

vorgelegt von
MATHIAS MAKOWSKI
aus Mainz

Hamburg 2007

Genehmigt vom Department Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. A. FRÜHWALD
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Herr Professor Dr. R. MARUTZKI
Tag der Disputation: 24. November 2006

Hamburg, den 06. November 2006



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'R. Lieberei', written in a cursive style.

Professor Dr. Reinhard Lieberei
Leiter des Departments Biologie

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg in Verbindung mit dem Institut für Holzphysik und physikalische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, in der Zeit vom August 2003 bis September 2006 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. Arno Frühwald für die interessante und vielfältige Themenstellung sowie die gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung dieser Arbeit. Für seine großartige Förderung, die wertvolle Diskussionsbereitschaft und eine nicht nur kollegiale, sondern freundschaftliche Zusammenarbeit möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Martin Ohlmeyer bedanken.

Für die Begutachtung meiner Dissertation danke ich Professor Dr. Rainer Marutzky.

Professor Dr. Oskar Faix und Dr. Dietrich Meier, vom Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, bin ich für die ständige Hilfsbereitschaft dankbar. Ohne ihren Beitrag wäre eine Bewältigung der verschiedensten holzchemischen und analytischen Herausforderungen unvorstellbar gewesen.

Bei Carmen Schröter möchte ich mich für ihre alltägliche und immer freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Probenahmen und Versuche bedanken, insbesondere für ihre große Geduld bei der Kalibrierung.

Auch den Kollegen der Arbeitsgruppe Lignin, allen voran Fabian Sümnick und Tina Schirmacher, sei für ihre ständige Unterstützung in allen chemischen Fragen des täglichen Laborlebens gedankt.

Allergrößter Dank gilt meiner Familie Sandra, Elisabeth und Gerhard sowie meiner Großmutter Elisabeth. Ihr alle habt das Entstehen der Arbeit mit allergrößtem Verständnis und liebevollen Aufmunterungen ermöglicht, unterstützt und begleitet.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	KENNTNISSTAND	3
2.1	Innenraumlufthqualität.....	3
2.1.1	Hintergrund.....	3
2.1.2	Zusammensetzung chemischer Luftverunreinigungen in Innenräumen	6
2.1.3	Wirkung luftgetragener Verbindungen auf den menschlichen Organismus	7
2.1.3.1	Gesundheit	7
2.1.3.2	Sensorik	8
2.2	Analytik	12
2.2.1	Bestimmung luftgetragener Verbindungen	12
2.2.2	Bestimmung von Emissionen aus Bauprodukten	12
2.3	Gesundheitliche Bewertung luftgetragener Verbindungen	15
2.3.1	Summenwerte	15
2.3.2	Einzelstoffbewertung	17
2.4	Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen.....	18
2.4.1	Produktmissionen	18
2.4.2	Produktmissionen in Abhängigkeit von Prozessparametern	22
3	METHODEN	25
3.1	Prüfkammeruntersuchung	25
3.2	Bestimmung der Emissionen (Publikationen I und II)	27
3.3	Bestimmung der Emissionen (Publikationen III bis VI)	28
3.4	Messunsicherheit und Fehlerquellen	29

4	ERGEBNISSE	30
4.1	Vergleich einer kleinen und großen Emissionsprüfkammer zur Bestimmung der VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (Publikation VII)	31
4.2	Untersuchungen über das langfristige Abklingverhalten der VOC-Emissionen von OSB nach dem Heißpressen (Publikation II)	35
4.3	Einflüsse auf die VOC-Emissionen von Holzwerkstoffen (Publikation III)	42
4.4	Einfluss von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor auf die VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (Publikation V)	47
4.5	Wirkung von Heißpresstemperatur und Deckschichtstruktur auf die VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (Publikation VI)	54
5	FAZIT UND AUSBLICK.....	60
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	64
7	LITERATUR.....	66
	Lebenslauf	75
	Publikation II	76
	Publikation V	81
	Publikation VI.....	87
	Publikation VII	93

Liste der Publikationen

Publikation I:

Ohlmeyer M., Makowski M. (2004): Emissionen von flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) aus Holz und Holzwerkstoffen – Kenntnisstand, Methoden und Bewertung. Arbeitsbericht Nr. 2004/1 der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH). Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes. 57 S.

Publikation II:

Makowski M., Ohlmeyer M., Meier D. (2005): Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. *Holzforschung* 59(4): 519-523

Publikation III:

Makowski M., Ohlmeyer M. (2005): Influences on VOC Emissions from Wood-Based Panels. Ninth Panel Products Symposium, Llandudno, Wales. The BioComposites Centre. pp. 106-115

Publikation IV:

Ohlmeyer M., Makowski M., Schöler M., Hasch J., Ulrich C. (2006): Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses – Grundlagenuntersuchungen – Arbeitsbericht aus dem Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes Nr. 2006/01

Publikation V:

Makowski M., Ohlmeyer M. (2006): Impact of drying temperature and pressing time factor on VOC emissions from OSB made of Scots pine. *Holzforschung* 60(4): 417-422

Publikation VI:

Makowski M., Ohlmeyer M. (2006): Influences of hot pressing temperature and surface structure on VOC emissions from OSB made of Scots pine. *Holzforschung* 60(5): 533-538

Publikation VII:

Makowski M., Ohlmeyer M. (2006): Comparison of a small and large environmental test chamber for measuring VOC emissions from OSB made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Holz als Roh- und Werkstoff* DOI: 10.1007/s00107-006-0123-y

Publikation VIII:

Makowski M., Ohlmeyer M. (2006): Herausforderungen für Holzprodukte im Hinblick auf die Bewertung ihrer Emissionen. 3. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Göttingen. pp. 131-138

Abkürzungen

a	Steigung der Kalibriergeraden	NOAEL	No observed adverse effect level
AgBB	Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten	OCIA	Organic Compounds in Indoor Air
ALARA	As low as reasonably achievable	OSB	Oriented Strandboard
AOLG	Arbeitsgemeinschaft der obersten Landesgesundheitsbehörden	PAS	Photoakustische Spektroskopie
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit	pMDI	Polymeres Methylenphenyldisocyanat
BRI	Building Related Illness	POM	Particulate Organic Matter
C	(Raumluft-) Konzentration	ppb	parts per billion
CMT	Cancerogene, Mutagene und Teratogene Substanzen	ppm	parts per million
DIN	Deutsches Institut für Normung	q	spezifische Luftdurchflussrate
ECA	European Collaborative Action	R	Risikofaktor
EN	Europäische Norm	R·	Radikal
EPA	Environmental Protection Agency	RO ₂ ·	Hydroperoxid-Radikal
F	Signalfläche MS in Flächeneinheiten (FE)	rF	Relative Luftfeuchte
FE	Flächeneinheiten	RW	Richtwert
FID	Flammenionisationsdetektor	SBS	Sick Building Syndrome
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell	SER	Spezifische Emissionsrate
GC	Gaschromatographie	SVOC	Semi Volatile Organic Compound
HS	Headspace-Analyse	UBA	Umweltbundesamt
IC	Ionenaustauschchromatographie	T	Temperatur
IRK	Innenraumlufthygiene-Kommission des UBA	TÄ	Toluol Äquivalent
ISO	International Standardization Organisation	TVOC	Total Volatile Organic Compounds
ISO/FDIS	ISO/Final Draft International Standard	UF	Urea-Formaldehyd
LCI	Lowest Concentration of Interest	v	Volumstrom durch Prüfkammer
LOAEL	Lowest observed adverse effect level	V	(Prüfkammer-) Volumen
M	Volumenstrom bei der Probenahme	VDI	Verein Deutscher Ingenieure
MDF	Mitteldichte Faserplatte	VOC	Volatile Organic Compound
MS	Massenspektrometer	VVOC	Very Volatile Organic Compound
n	Luftwechselrate	WHO	World Health Organization
n.n.	nicht nachweisbar	z	Probenahmedauer
NIK	Niedrig interessierende Konzentration		

1 EINLEITUNG

Durch eine Vielzahl biogener und anthropogener Prozesse werden flüchtige organische Verbindungen, so genannte VOCs (Volatile Organic Compounds), in die Umwelt emittiert. Pflanzen, Tiere, Böden und Meere sind natürliche Quellen jener Verbindungen. Unvollständige Verbrennungen sowie Verluste beim Transport und der Verarbeitung von Erdöl und Erdölprodukten sind hierfür die wichtigsten menschengemachten Ursachen. Die Summe aller anthropogenen VOC-Emissionen in die Atmosphäre wird übereinstimmend auf unter 100Mta^{-1} geschätzt, über den Umfang biogener Emissionen herrscht noch Unklarheit. Schätzungen schwanken zwischen 175 und 1.150Mta^{-1} (Wedel 1997). Die freiwerdenden Kohlenwasserstoffe sind nach Hoffmann und Klockow (1998) wesentliche Spurenbestandteile der unteren Erdatmosphäre, da sie durch luftchemische Umsetzung zur Bildung von Ozon und anderen Photooxidantien beitragen. So beeinflusst Methan durch Absorption der terrestrischen Wärmestrahlung die Strahlungsbilanz der Atmosphäre und ist direkt am natürlichen Treibhauseffekt beteiligt. Dagegen wirken die meisten biogenen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW) indirekt auf das globale Klimasystem ein und tragen durch ihr chemisches Verhalten zur Entstehung weiterer klimarelevanter Komponenten bei (Hoffmann und Klockow 1998).

Flüchtige organische Bestandteile finden sich aber außerdem in der Innenraumluft, hervorgerufen durch zahlreiche Emissionsquellen. Nach Bloemen und Burn (1993) sind unter anderem der Konsum von Tabakprodukten sowie die Verwendung diverser Haushaltsartikel (wie Reinigungsmittel oder Raumluftsprays) wichtige Ursachen für erhöhte VOC-Konzentrationen im Innenraum. Als für die Innenraumluft relevante Emissionsquellen sind überdies einige Naturprodukte, wie zum Beispiel Kork oder Holz, in Betracht zu ziehen. Insbesondere Nadelhölzer können beträchtliche VOC-Emissionen aufweisen, die vor allem aus Monoterpenen sowie einigen Aldehyden bestehen. In diesem Zusammenhang ist vor allem auf flächige, plattenförmige Bauprodukte hinzuweisen, wie zum Beispiel Holzwerkstoffe. Infolge ihrer meist großen Flächenanteile sind diese besonders bedeutsam für die Innenraumluftqualität (ECA 1997).

In den Industrienationen ist der Innenraum¹ der wichtigste Aufenthaltsort, dort verbringt der Mensch circa 80% bis 90% des Tages – je nach Lebensalter und Art der Berufstätigkeit (Krause und Schulz 1998). Aufgrund von Energieeinsparmaßnahmen und einer verbesserten Wärmedämmung hat sich die durchschnittliche Luftwechselrate in Gebäuden in den letzten Jahren deutlich reduziert. Verschiedene Studien sind zu dem Ergebnis gekommen, dass die für eine hygienisch unbedenkliche

1. Innenräume sind Wohnungen mit Wohn- Schlaf-, Bastel-, Sport- und Kellerräumen, Küchen und Badezimmern; Arbeitsräume in Gebäuden, die nicht im Hinblick auf Luftschadstoffe arbeitsrechtlichen Kontrollen unterliegen (z. B. Büro- und Verkaufsräume); öffentliche Gebäude (Krankenhäuser, Schulen, Kindergärten, Sporthallen, Bibliotheken, Gaststätten, Theater, Kinos und andere Veranstaltungsräume) sowie die Aufenthaltsräume in Kraftfahrzeugen und allen öffentlichen Verkehrsmitteln (VDI 1995).

1 EINLEITUNG

Raumluftqualität nötigen Belüftungsraten von 50% bis 60% der Fälle von den untersuchten Gebäude nicht mehr erreicht werden (Bornehag et al. 2005, ECA 1997, Münzenberg 2004). Verbindungen können sich so anreichern und zu hohen VOC Konzentrationen in Innenräumen führen (Bloemen und Burn 1993, Saarela et al. 2000).

Dass unter anderem Terpene und Aldehyde zu den wichtigsten Raumluftverunreinigungen gezählt werden macht deutlich, wie sehr Holzprodukte von den Anstrengungen zur Verbesserung der Raumluftqualität betroffen sind. Besonderes Augenmerk gilt hierbei den plattenförmigen Holzwerkstoffen, wie zum Beispiel Spanplatten. Diese sind ausgesprochen vielseitig im Innenraum einsetzbar, unter anderem als Boden-, Wand- oder Deckenaufbauten. Hinzu kommt, dass in Europa überwiegend extraktstoffreiches Fichten- oder Kiefernholz als Rohstoff für ihre Herstellung eingesetzt wird.

Demnach ist das Emissionsverhalten von Holzprodukten für den Wohnraum als wichtige Materialeigenschaft anzusehen, die es zu verstehen und gegebenenfalls zu beeinflussen gilt. Daraus resultiert die Forderung nach einer systematischen Beschreibung der VOC Emissionen von Holzwerkstoffen. Die hierfür wesentlichen Grundlagen und Zusammenhänge sollen mit Hilfe dieser Arbeit dargestellt werden. So wird am Beispiel OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) gezeigt, welche Emissionen auftreten können und welchen zeitlichen Verlauf sie aufweisen. Darüber hinaus wird anhand unterschiedlicher Versuche gezeigt, welche verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Einflussnahme es gibt. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf den mit erhöhten Temperaturen verbundenen Prozessschritten, wie der Holz Trocknung oder dem Heißpressvorgang.

2 KENNTNISSTAND

Im folgenden werden verschiedene Aspekte der Innenraumlufthqualität dargestellt, unter anderem die Zusammensetzung organischer Luftverunreinigungen sowie deren Wirkung auf den menschlichen Organismus. Dabei wird auch auf Methoden zur Emissionsbestimmung eingegangen. Darüber hinaus werden Erkenntnisse über die VOC-Emissionen von Holzprodukten zusammengefasst und in den Kontext der Innenraumlufthproblematik gestellt.

2.1 Innenraumlufthqualität

2.1.1 Hintergrund

Nach Moriske (2000) hängt die Raumlufthqualität ab von Außeneinflüssen, menschlichen Aktivitäten und Materialeigenschaften. Neben Emissionen von Baumaterialien und Einrichtungsgegenständen können auch menschliche Aktivitäten (zum Beispiel Kochen, Rauchen sowie die Verwendung von Reinigungsmitteln) oder Haustiere potenzielle Schadstoffquellen darstellen. Auf das Wohlbefinden der Bewohner wirken jedoch nicht allein luftgetragene Fremd- und Schadstoffe, es ist vielmehr das Resultat multifaktorieller Wirkungen. Hierzu zählt eine Reihe physikalischer, chemischer, biologischer und psychologischer Faktoren (BMU 2005).

Einen wesentlichen Einfluss auf die Raumlufthqualität hat die Lüftungsrate. Wird eine geringer belastete Außenluft angenommen, führt eine höhere Luftwechselrate zu einer stärkeren Verdünnung der Innenraumlufth (Brown 1999). Bei einer Analyse von insgesamt 20 Feldstudien haben Seppänen *et al.* (1999) einen signifikanten Einfluss der Lüftungsrate auf das Wohlbefinden feststellen können. Demnach führen Lüftungsraten unter 10 Ls^{-1} pro Person zu einer signifikanten Verschlechterung der empfundenen Luftqualität (perceived air quality). Höhere Lüftungsraten von bis zu 20 Ls^{-1} pro Person haben eine als deutlich angenehmer wahrgenommene Innenraumlufthqualität zur Folge (Seppänen *et al.* 1999). Zu einem ähnlichen Resultat sind auch Wargocki *et al.* (2002) bei einem Vergleich von insgesamt 105 wissenschaftlichen Publikationen gekommen. Daraus geht ein eindeutiger Zusammenhang von Belüftung, Komfort (wahrgenommene Luftqualität) und Gesundheit (unter anderem SBS, Reizungen, Infektionen, Asthma sowie kürzere Krankmeldungen) hervor. Einen signifikanten Zusammenhang zwischen zu niedrigen Luftwechselraten ($< 0,5 \text{ h}^{-1}$) und allergischen Symptomen bei schwedischen Kindern konnten auch Bornehag *et al.* (2005) nachweisen.

2.1 Innenraumluftqualität

Da die Innenraumluft auch von der Außenluftqualität abhängt, führt allein die Erhöhung der Lüftungsrate nicht automatisch einer Verbesserung der Luftqualität. Vor allem in Metropolen und Ballungszentren kann nicht grundsätzlich von „sauberen“ Außenluft ausgegangen werden. Dabei ist die Außenluftverschmutzung hauptsächlich Resultat der Energiekonversion für Transportvorgänge und industrieller Prozesse. Aber auch für eine ausreichende Klimatisierung von Gebäuden muss Energie aufgewendet werden. Die fortschreitende Industrialisierung und Verstädterung führt so auch zu einer steigenden Verschmutzung der Städte (ECA 2003). Unter anderem beeinträchtigen Schwefeldioxid, Staub und Stickoxide die Gesundheit der Menschen und die Bausubstanz in Großstädten. Schwefeldioxid (SO₂) verursacht nach Kucera *et al.* (1992, zitiert in ECA 2003) zufolge jährlich Schäden in Höhe von 10 Milliarden Euro. Eine Verdreifachung der Luftverunreinigung bzw. der SO₂-Konzentration führt zudem zu einer Verdopplung der Patientenzugänge in Krankenhäusern – wegen Erkrankungen der Atemwege und des Herz-Kreislaufsystems (Plessas 1980).

Die Beispiele verdeutlichen, dass Innen- und Außenluftqualität nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können. Vor allem in Großstädten ist teilweise ein hoher Aufwand (zum Beispiel für die Klimatisierung und Reinigung der Außenluft) notwendig, um eine erträgliche Luftqualität in den Gebäuden sicherzustellen. Solche Anlagen verbrauchen aber wiederum erhebliche Mengen an Energie, sodass dieser Aufwand sich auch auf die Außenluftqualität auswirkt. Innenraumluftqualität ist somit stets ein Kompromiss zwischen Bauphysik, Energieverbrauch und den Bedingungen der Außenluft (ECA 2003).

Produktemissionen zählen grundsätzlich zu den chemischen Luftverunreinigungen, welche sich unter anderem in anorganische Gase und luftgetragene organische Verbindungen unterteilen lassen. Gemäß der WHO (1989) werden letztere nach ihren Siedepunkten bzw. der davon abhängigen Flüchtigkeit gegliedert (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Klassifizierung flüchtiger organischer Innenraumluftschadstoffe (WHO 1989)

Beschreibung		Siedebereich ^a	Sammelmedium
Very Volatile Organic Compounds (leichtflüchtige organische Verbindungen)	VVOC	< 0 bis 50–100	Aktivkohle
Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)	VOC	50–100 bis 240–260	Tenax, graphisierter Kohlenstoff oder Aktivkohle
Semi Volatile Organic Compounds (schwerflüchtige organische Verbindungen)	SVOC	240–260 bis 380–400	Polyurethanschaum oder XAD-2
Organic compounds associated with particulate matter or particulate organic matter (staubgebundene organische Verbindungen)	POM	> 380	Sammlung auf Filtern

^a Polare Verbindungen mit höheren Siedepunkten

2 KENNTNISSTAND

Die Innenraumluftbelastung durch organische Substanzen lässt sich außerdem mit dem so genannten OCIA-Konzept (**O**rganic **C**ompounds in **I**ndoor **A**ir) beschreiben (Wolkoff 2003). Das Modell umfasst unter anderem alle biologisch relevanten organischen Verbindungen sowie organische Verbindungen mit Molekulargewichten kleiner als 500–1.000 Dalton und oberflächenaktive Stoffe, die partikelgebunden auftreten. Da es auch intermediäre Verbindungen berücksichtigt, wie zum Beispiel Radikale und ionische Verbindungen, reicht es deutlich weiter als die Definition der WHO. Die Verbindungen können aus der Außenluft stammen oder durch menschliche Aktivität im Innenraum erzeugt worden sein (unter anderem durch Fotokopierer und Laserdrucker). Einige der Substanzen können mit sich selbst oder anderen Verbindungen reagieren und dabei neue Produkte bilden, welche unter Umständen reaktiver als ihre Vorläufersubstanzen sein können (Weschler und Schields 1997, zit. in Wensing und Salthammer 2003). Ein Beispiel hierfür ist die Gasphasenreaktion von Terpenen mit Ozon. Über Ozonide und Biradikale führt diese zu Carbonylverbindungen unter Bildung von OH-Radikalen. Aus Terpenen können zum Beispiel eine Reihe verschiedener gas- und aerosolförmiger Oxidationsprodukte entstehen, zum Beispiel Carboxylsäuren, Aldehyde, Ketone sowie diverse Kombinationen daraus (Docherty *et al.* 2005, Glasius *et al.* 2000). Solche so genannten Sekundäremissionen sind ein Beispiel für das synergistische Verhalten von Emittenten aus verschiedenen Quellen. Produktemissionen alleine lassen aus diesem Grunde häufig keine Aussage über zu erwartende Kombinationswirkungen zu. Für die Bewertung der Raumluftqualität ist diese „indoor chemistry“ nach Wensing und Salthammer (2003) von großer Bedeutung. Abbildung 1 zeigt eine vorläufige Darstellung des OCIA-Konzepts nach Wolkoff (2003).

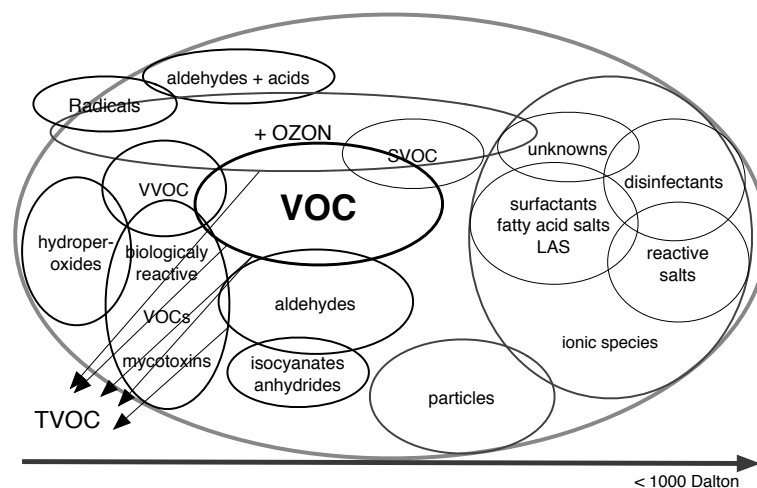


Abbildung 1: Darstellung des OCIA Konzepts nach Wolkoff (2003)

2.1.2 Zusammensetzung chemischer Luftverunreinigungen in Innenräumen

Nach Brown (2002) stammen die bei einer Untersuchung australischer Neubauten nachgewiesenen VOCs überwiegend aus Quellen im Innenraum. Alkane, Aromaten, Terpene und Aldehyde führten dabei zu höheren VOC-Konzentration im Innenraum als in der Außenluft. Außerdem wiesen Neubauten ein- bis zweimal höhere Konzentrationen auf als ältere Gebäude. Der Median lag bei $170 \mu\text{g m}^{-3}$.

Lux *et al.* (2001) haben bei der Untersuchung von Gebäuden in Schleswig-Holstein festgestellt, dass überwiegend Aromaten, Terpene, Alkohole und Glykolderivate in der Innenraumluft vorkommen. Der Median betrug $302 \mu\text{g m}^{-3}$, wobei der Terpenanteil daran etwa 50% betrug. Holzfußböden und -vertäfelungen hatten oft erhöhte VOC-Konzentrationen zur Folge, insbesondere durch Terpene und Alkane (Lux *et al.* 2001).

Die statistische Auswertung von insgesamt 940 Innenraumluftmessungen in vorwiegend privat genutzten Gebäuden zwischen 1989 und 2003 hat ergeben, dass es bei aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu einem Rückgang leichtflüchtiger Verbindungen (zum Beispiel Dekan und Toluol) gekommen ist. Die Konzentration schwererflüchtiger Verbindungen (unter anderem Pentadekan) ist gleichzeitig angestiegen, was von Hott *et al.* (2004) auf eine Substitution von Leichtflüchtern durch Schwerflüchter zurückgeführt wird. Darüber hinaus wurde ein kontinuierlicher Anstieg der Terpenkonzentrationen festgestellt (Hott *et al.* 2004).

Beim Vergleich der VOC-Konzentration in der Raumluft verschiedener Neubauten im feuchten Osten und zum Teil heißen Südosten der USA wurden α -Pinen, Formaldehyd, Hexanal und Essigsäure als dominierende Verbindungen identifiziert. Emissionsquellen waren vor allem Fußböden aus Sperrholz und Vinyl sowie Latexfarbe. Im Verlauf der fast achtmonatigen Untersuchung klangen nicht alle Konzentrationen ab. Die Essigsäurekonzentration stieg im Verlauf der Untersuchung an und die Formaldehyd- sowie Hexanal-Emissionsraten blieben am Ende der zwei- bis zehnmonatigen Untersuchung kaum verändert (Hodgson *et al.* 2000). In einer anschließenden Untersuchung konnten die Autoren nachweisen, dass Terpene überwiegend aus eingesetztem Sperrholzfußboden stammen. Als Quelle für Aldehydemissionen konnten verschiedene Materialien von Schränken identifiziert werden (Hodgson *et al.* 2002).

Inwieweit sich die Innenraumluftqualität von Gebäuden beeinflussen lässt, zeigen die Ergebnisse von Tuomainen *et al.* (2001). Die Autoren haben die Luftqualität in konventionell gebauten Gebäuden mit der in Häusern verglichen, die den Anforderungen der „Finnish Classification of Indoor Climate, Construction and Finishing Materials“ genügen. Der Median des TVOC-Wertes im Innenraum des konventionellen Gebäudes betrug fünf bis zwölf Monate nach Einzug $580 \mu\text{g m}^{-3}$ und der

Mittelwert $734 \mu\text{g m}^{-3}$. Der Median des Vergleichsgebäudes dagegen betrug $124 \mu\text{g m}^{-3}$, bei einem Mittelwert von $153 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Emissionen bestanden dabei aus Terpenen, Aldehyden und Alkanen. Bestätigt wurden diese Resultate in einer Folgeuntersuchung: Die Mittelwerte im konventionellen Gebäude sind von 931 (nach einem Jahr) auf $340 \mu\text{g m}^{-3}$ (nach drei Jahren) abgeklungen. In der Innenraumlufte des Vergleichsgebäudes sanken die TVOC-Werte in den gleichen Zeiträumen im Mittel von 70 auf $28 \mu\text{g m}^{-3}$. Im Fall beider Gebäude hatten Terpene (zum Beispiel Limonen, 3-Caren und α -Pinen) einen wesentlichen Anteil an den detektierten VOCs (Tuomainen *et al.* 2003).

2.1.3 Wirkung luftgetragener Verbindungen auf den menschlichen Organismus

2.1.3.1 Gesundheit

Im Allgemeinen hängt der gesundheitsschädliche Einfluss von Schadstoffen auf den Menschen von einer Vielzahl komplexer und zusammenhängender Faktoren ab. Hierzu zählen unter anderem physikalische und chemische Eigenschaften der verschiedenen Stoffe sowie Dauer und Konzentration der Exposition. Zu beachten ist hierbei überdies, auf welchem Weg Substanzen vom Körper aufgenommen – zum Beispiel über die Atemwege oder durch die Nahrungsaufnahme – und durch den Stoffwechsel umgewandelt werden. Die biologische Reaktion ist auch eine Funktion klimatischer und psychologischer Faktoren, die von sozialen Einwirkungen (zum Beispiel der Anpassungsfähigkeit, Toleranz oder sozialen Stellung) beeinflusst werden können (Plessas 1980).

Mit schlechter Innenraumluftequalität werden vor allem zwei Beschwerden in Verbindung gebracht: das so genannte Sick Building Syndrome (SBS) sowie die Building Related Illness (BRI). Gemäß EPA (2005) wird SBS gekennzeichnet durch Beschwerden über akutes Unwohlsein, wie zum Beispiel Kopfschmerzen, Reizungen der Augen, der Nase und des Rachens. Zudem häufen sich Klagen über Konzentrationsschwäche, Müdigkeit und Geruchsbeeinträchtigungen. Die Ursache der Symptome bleibt dabei meist unklar, sie verschwinden allerdings nach Verlassen des Gebäudes. Husten, Fieber und Muskelschmerzen sind für BRI typische Symptome. Im Gegensatz zum SBS gibt es hierfür allerdings klinisch nachvollziehbare Ursachen. Überdies dauern die Symptome auch nach Verlassen des Gebäudes an.

Wie bereits dargestellt, führt eine schlechte Innenraumluftequalität außerdem zu einer verminderten Leistungsfähigkeit der Bewohner. Die Leistungseinbußen können dabei 5% bis 10% betragen (Wargocki 2004, Wyon 2004). Aufgrund gesteigerter Effizienz rechnen sich einer Kalkulationen von Wargocki (2004) zufolge die Aufwändungen für Maßnahmen zur Verbesserung des Innenraumklimas bereits nach verhältnismäßig kurzer Zeit – in Abhängigkeit von Firmengröße und Tätigkeiten.

Mendell und Heath (2005) haben verschiedene Arbeiten verglichen, die den Einfluss der Innenraumluftequalität (Luftqualität und thermische Bedingungen) von Schulen auf die Leistungsfähigkeit

2.1 Innenraumluftqualität

der Schüler behandeln. Demnach besteht sowohl ein direkter als auch ein indirekter Zusammenhang zwischen beiden Faktoren. Ein verbessertes Innenraumklima ist demnach nicht nur im Sinne der Gesundheit empfehlenswert, sondern vor dem Hintergrund einer besseren Leistungsfähigkeit.

2.1.3.2 Sensorik

Neben den oben beschriebenen Wirkungen werden luftgetragene Verbindungen oft auch sensorisch bzw. olfaktorisch wahrgenommen. Hierfür können zwei sensorische Regionen der oberen Atemwege stimuliert werden. Neben den für Geruchswahrnehmungen verantwortlichen olfaktorischen Nerven ist gleichzeitig eine trigeminale Reizung möglich. Dies hat Irritationen der Augen und Atemwegen zur Folge, die als brennend, beißend und warm, kalt oder schmerzhaft wahrgenommen werden (ECA 1999). Eine einzige Substanz kann dabei auch beide Regionen gleichzeitig anregen und beeinflussen; aus dieser Kombination resultiert dann der Gesamteindruck (Dalton 2002).

Die Rezeptoren des olfaktorischen Systems befinden sich auf der Riechschleimhaut (Regio olfactoria) oberhalb der oberen Nasenmuschel im Naseninneren. Ein Netzwerk aus Nervenfasern auf der Gesichts- und Stirnhaut sowie den Nasen-, Mund- und Augenschleimhäuten kennzeichnen den so genannten Trigeminus-Nerv. Im Gegensatz zu den Riechzellen des olfaktorischen Systems sind dem Nerv keine spezifischen sensorischen Zellen zuzuordnen (vgl. Abbildung 2).

Geruchs- und Geschmackssinn werden im Allgemeinen als chemische Sinne bezeichnet, da der Reiz auf der Interaktion chemischer Verbindungen mit den Rezeptormolekülen beruht. Dabei werden reversible und schwache Bindungen mit den Rezeptorproteinen ausgebildet, unter anderem auf Basis von Van-der-Waals-Kräften sowie Wasserstoffbrückenbindungen (ECA 1999). Die Wahrnehmung und Differenzierung chemisch unterschiedlicher Gerüche basiert dabei nach Buck und Axel (1991) auf der Verknüpfung riechender Liganden mit spezifischen sensorischen Neuronen. Über Rezeptorproteine in den Zilien wird ein Rezeptorpotenzial aufgebaut und über die Riechnerven an das Gehirn geleitet. Dort wird die Duftinformation weiterverarbeitet, zusammen mit allen anderen sensorischen Eindrücken (ECA 1999). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Reizschwellenwerte im Allgemeinen um einige Größenordnungen höher liegen als Geruchswirksamkeiten der entsprechenden Verbindungen (vgl. Tabelle 2) (Cometto-Muniz *et al.* 2004).

2 KENNTNISSTAND

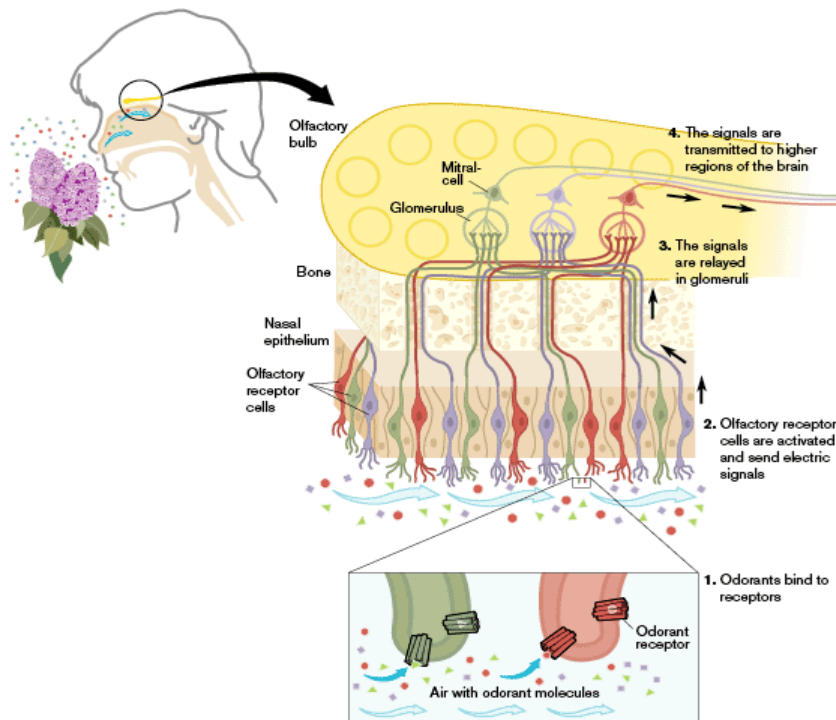
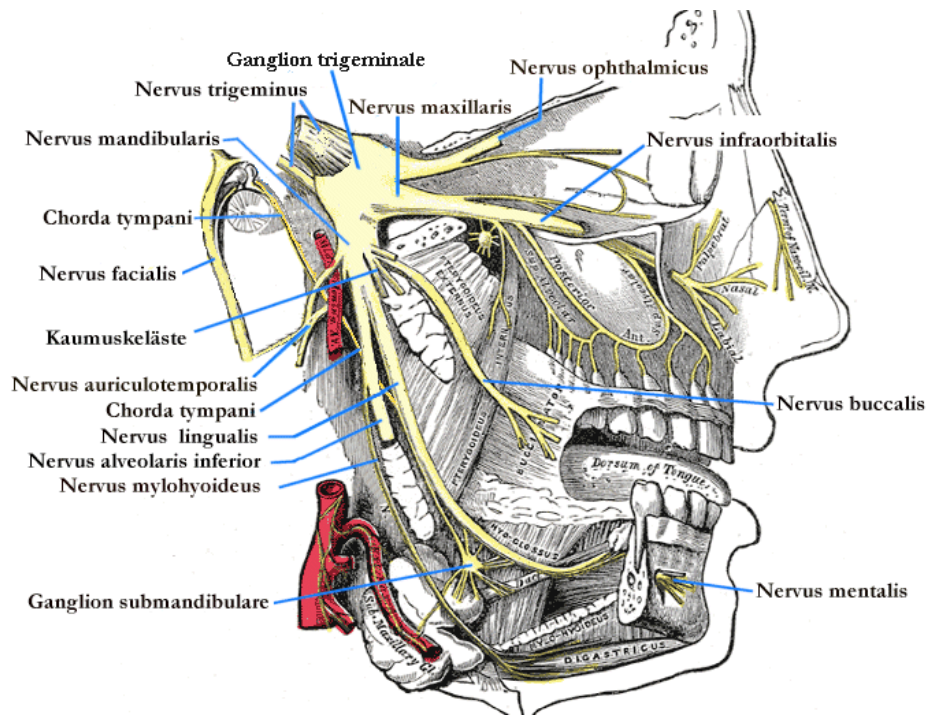


Abbildung 2: Trigemini-Nerv (oben) und olfaktorisches System (unten) nach Gray (1918) und Anonymous (2004)

2.1 Innenraumluftqualität

Tabelle 2: Geruchs- und Reizschwellenwerte ausgewählter Verbindungen

Verbindung	Schwellenwert in $\mu\text{g m}^{-3}$	
	Geruch	Reizung
α -Pinen	3.900 ^a ; 100 ^b	20.000 ^b
β -Myrcen	140 ^a	-
Limonen	2.500 ^a ; 211 ^b	440.000 ^b
Formaldehyd	1.100 ^a ; 1.000 ^b	0,38 ^a ; 100 ^b
Butanal	28 ^a	2.800 ^a
Pentanal	22 ^a	3.100 ^a
Hexanal	58 ^{a, b}	3.400 ^a ; 3.000 ^b
Heptanal	23 ^a	-
Furfural	250 ^a	780.000 ^a
2-Octenal	3,8 ^a	-
2-Decenal	1 ^a ; 4 ^b	-
1-Octen-3-ol	16 ^a	-

a: nach VOCBASE (Larsen *et al.* 2000)

b: verschiedene Quellen, dokumentiert in Wolkoff *et al.* (2006)

Die Mehrzahl der Innenraumluftschadstoffe sind geruchsaktiv. Dennoch erlauben chemische Analysen allein im Allgemeinen keine Aussage darüber, wie die Luftqualität vom Menschen wahrgenommen wird. Chemisch messbare Emissionen korrelieren nicht oder nur in Ausnahmefällen mit Ergebnissen sensorischer Methoden (Salthammer *et al.* 2004, Schulz 2003, ECA 1999). Ursächlich hierfür sind unter anderem unterschiedliche Geruchsschwellen und ein möglicherweise synergistisches Verhalten verschiedener luftgetragener Verbindungen (vgl. Kapitel 2.1.1) (ECA 1999). Überdies ist davon auszugehen, dass durch von Sekundäremissionen neue geruchsaktive Substanzen mit niedrigeren Geruchsschwellen entstehen. So konnten Knudsen *et al.* (1999) trotz kontinuierlich sinkender VOC-Emissionen ansteigende bzw. konstante sensorische Wirkungen bei Bauprodukten feststellen, unter anderem bei Nylon-Teppichboden oder Acryl-Lack auf Buchenparkett.

Der Geruchsschwellenwert einer Verbindung hängt nach Wolkoff *et al.* (2006) stark von ihrer chemischen Struktur ab. So hat beispielsweise das Vorhandensein von C-C-Doppelbindungen und Epoxygruppen maßgeblichen Einfluss auf die Geruchswirkung ungesättigter, epoxidierter C10-Aldehyde (Wolkoff *et al.* 2005). Beobachtet wurde überdies eine sterische Diskriminierung von Geruchsstoffen. So besitzen nach Roempp (2005) Enantiomere (zum Beispiel (-)-(S)- und (+)-(R)-Limonen) häufig verschiedene Geruchseigenschaften und Schwellenwerte. In Tabelle 2 sind Geruchs- und Reizschwellenwerte verschiedener Substanzen zusammengefasst.

Hierbei ist auffällig, dass die aktuellen – von Wolkoff *et al.* (2006) dokumentierten – Geruchs-

2 KENNTNISSTAND

schwollenwerte für Terpene deutlich niedriger sind als die etwas älteren, von Larsen *et al.* (2000) angeführten Werte. Dieser von Wolkoff *et al.* (2006) beschriebene Trend zu geringeren Geruchsschwellenwerten ist vermutlich auf frühere Fehler in der Olfaktometrie bzw. auf unterschiedliche Methoden zurückzuführen. Normativ geregelt wird die Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration durch die DIN EN 13725 (2003).

Wirkungen und Folgen von Geruchswahrnehmungen können nach ECA (1999) Verstimmungen („Annoyance“) oder somatische Beschwerden sein. Zu ersteren zählen unter anderem Missmut, Ärger und Übelkeit. Schlafstörungen, Müdigkeit und Kopfschmerzen gehören zu den somatischen Beschwerden. Hierzu werden außerdem eine Reihe unerklärter medizinischer Phänomene mit unspezifischen Symptomen (zum Beispiel SBS) gezählt. Nach ECA (1999) beziehen sich derzeit die meisten Erkenntnisse in diesem Zusammenhang auf die Geruchsbelastung der Außenluft und können nicht ohne weiteres auf den Innenraum übertragen werden. Dennoch ist grundsätzlich davon auszugehen, dass negativ empfundene Gerüche Reizwirkungen verstärken bzw. verursachen können (ECA 1997, Oppl 1999).

2.2 Analytik

Die Konzentrationen organischer Verbindungen in der Innenraumluft oder der Produktemissionen sind normalerweise so gering (ppb oder $\mu\text{g m}^{-3}$), dass direktanzeigende Messgeräte oft zu nicht empfindlich genug sind. Mit Flammenionisationsdetektoren (FID) oder der photoakustischen Spektroskopie (PAS) werden Verbindungen oft nur bis zu einigen hundert Gramm pro Kubikmeter nachgewiesen. Wegen unterschiedlicher Responsefaktoren einzelner Substanzen gestaltet sich zudem die Beurteilung der erhaltenen Summenwerte als kompliziert (Uhde 1998).

2.2.1 Bestimmung luftgetragener Verbindungen

Die nachzuweisenden Substanzen in der Innenraum- oder Prüfkammerluft werden mit einer diskontinuierlichen Probenahme auf einem festen Adsorbens oder in einer Lösung angereichert. So gelingt der Nachweis geringer Konzentrationen im Bereich von 1 ppb bzw. $\mu\text{g m}^{-3}$. Die Substanzen werden anschließend meist gaschromatographisch getrennt; Identifizierung und Quantifizierungen erfolgen durch Massenspektrometer (MS) oder Flammenionisationsdetektor (FID).

Der in diesem Zusammenhang relevante Ausdruck „total volatile organic compounds“ (TVOC) wird in der ISO/DIS 16000 Teil 6 (2003) als Summe aller detektierbaren Verbindungen zwischen der Retentionszeit von n-Hexan und n-Hexadekan definiert. Wenn möglich, sollten alle Verbindungen individuell quantifiziert werden. Solche, die nicht identifiziert werden können oder für die es keine Referenzsubstanzen gibt, sind mittels Responsefaktor von Toluol zu quantifizieren. Der ECA-Report Nr. 19 (1997) weist überdies darauf hin, dass das TVOC-Fenster nicht alle relevanten Verbindungen erfasst und deshalb um SVOCs erweitert werden sollte.

2.2.2 Bestimmung von Emissionen aus Bauprodukten

Um das Emissionsverhalten eines Stoffes zu bewerten, müssen die Konzentrationen freigesetzter Verbindungen unter definierten Bedingungen ermittelt werden. Hierzu wird ein dem Einsatzort des Produktes (zum Beispiel der Innenraum) entsprechendes Klima eingestellt. Neben Raumbeladung und Luftwechselrate sind die klimatischen Randbedingungen (unter anderem Temperatur oder relative Luftfeuchte) die wichtigsten Parameter (Wensing 1999). Obwohl in einer Emissionsprüfkammer bestimmte Innenraumluftbedingungen eingestellt werden, ist eine vollständige Simulation der realen Innenraumluftverhältnisse nicht uneingeschränkt möglich (Uhde 1998). So bleibt das sich gegenseitig beeinflussende Verhalten verschiedener Stoffe im Wohnraum häufig unberücksichtigt.

Normativ geregelt ist die Messung organischer Emissionen aus Bauprodukten in der EN 13419 (2003) Teil 1 bis 3 sowie der ISO/FDIS 16000 (2005) Teil 9 bis 11 (2005). Danach können Prüfkammern mit Volumina von einigen Kubikzentimetern bis zu mehreren Kubikmetern eingesetzt werden.

2 KENNTNISSTAND

Möglich sind auch Messzellen, mit welchen die Emissionen direkt auf der Probenoberfläche bestimmt werden. Alle Prüfkammermaterialien sollten inert sein und ein möglichst geringes Emissions- und Adsorptionsverhalten aufweisen. Besonders geeignet sind deshalb Glas oder Edelstahl. Außerdem müssen unter anderem eine Reinstluftversorgung (Staub- und VOC-frei), ein Befeuchtungssystem sowie Luftdurchflussregler vorhanden sein.

In der Praxis wird zur Emissionsmessung in einer Prüfkammer die Konzentration $C(t)$ einer oder mehrerer Verbindungen in der Abluft zum Zeitpunkt t ermittelt. $C(t)$ ist dabei abhängig von der Luftwechselrate, der Raumbeladung und wird unter Umständen auch durch Temperatur und Luftfeuchte beeinflusst (Salthammer und Wensing 1999). Die zeitabhängige Bestimmung des Emissionspotenzials erfolgt entsprechend folgender Formel:

$$\frac{dc}{dt} = L \text{ SER}(t) - n C(t) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} C(t) &= \text{Kammerkonzentration in } \mu\text{g m}^{-3} \\ \text{SER} &= \text{Emissionsrate in } \mu\text{g pro Einheit und Stunde} \\ n &= \text{Luftwechsel in } 1 \text{ h}^{-1} \\ L &= \text{Raumbeladung in } \text{m}^2 \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Das Abklingverhalten resultiert aus SER und Übergang zum Differenzquotienten:

$$\text{SER}(t) = \frac{[\frac{\Delta C}{\Delta t} + nC(t)]}{L} \quad (2)$$

Wird ein stationärer Zustand ($dC/dT=0$) angenommen, gilt:

$$\text{SER} = \frac{nC}{L} \quad (3)$$

Um die Emissionsraten eines nicht-konstanten bzw. dynamischen Emissionsverlaufs zu bestimmen, können verschiedene mathematische Modelle verwendet werden. Neben so genannten „mass-transfer“-Modellen können die Emissionsraten auch empirisch und mit Hilfe einer nicht-linearen Regressionsanalyse abgeschätzt werden (Guo und Murray 2000). Nach Guo *et al.* (1996) gibt es eine Vielzahl dieser Ansätze, die meist auf einem Modell erster Ordnung basieren, dem so genannten „First-Order-Model“:

$$\text{SER} = \text{SER}_0 \times e^{-kt} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{SER} &= \text{Emissionsrate zu jeder Zeit } t \text{ in } \mu\text{g pro Einheit und Stunde} \\ \text{SER}_0 &= \text{Emissionsrate in } \mu\text{g pro Einheit und Stunde} \end{aligned}$$

2.2 Analytik

t = Zeit in h
k = Konstante erster Ordnung in h⁻¹

Im Laufe der Prüfzeit stellt sich eine stationäre VOC-Konzentration ein, die Raumlufkonzentration C ($\mu\text{g m}^{-3}$). Sie ist abhängig von der gemessenen flächenspezifischen Emissionsrate $SE R$ in $\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$, der Materialoberfläche F in m^2 , dem Raumvolumen V in m^3 und der Luftwechselrate n in h^{-1} .

$$C = \frac{SE R \times F}{n \times V} \quad (5)$$

Der Quotient $\frac{n \times V}{F}$ entspricht dabei der flächenspezifischen Luftdurchflussrate q in $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Sobald die Konzentrationsänderungen pro Zeiteinheit vernachlässigbar sind und Bedingung (6) zutrifft, lässt sich die Raumlufkonzentration gemäß (7) berechnen (ECA 1998):

$$\left| \frac{dc}{dt} \right| \ll n \times C \quad (6)$$

$$C_{TVOC} = \frac{SE R_{TVOC}}{q} \quad (7)$$

Es wird deutlich, dass Luftwechselrate und Raumbeladung wesentlichen Einfluss auf die gemessene Raumlufkonzentration haben. Bei konstanten Umgebungsbedingungen und einer gegebenen Emissionsrate verhält sich die Kammerkonzentration proportional zur emittierenden Oberfläche bzw. dem Beladungsfaktor sowie umgekehrt proportional zur Luftwechselrate. Bei gleichzeitiger Veränderung beider Größen bleibt die gemessene Konzentration konstant, solange die flächenspezifische Lüftungsrate unverändert bleibt.

Um den unterschiedlichen Flächenanteilen von Bauprodukten im Innenraum gerecht zu werden, definiert die ISO/FDIS 16000 (2005) einen Modellraum mit einem Volumen von $17,4 \text{ m}^3$ sowie $0,5$ Luftwechseln pro Stunde und verschiedenen Flächenanteilen, je nach Bauprodukt. Ein Vergleich verschiedener gemessener Kammerkonzentrationen bei unterschiedlichen n und L und identischem q ist allerdings nur im stationären Zustand möglich (Salthammer und Wensing 1999).

Hierbei sind die unterschiedlichen Lüftungsgewohnheiten, je nach klimatischen Umgebungsbedingungen, zu berücksichtigen. So weisen Gebäude in nördlich gelegenen Regionen meist vergleichsweise niedrige Luftwechsel- bzw. Durchlüftungsraten auf. Zur Produktbewertung empfiehlt der ECA Report Nr. 18 daher drei verschiedene Belastungsszenarien mit $0,25$, $0,5$ und $1,0$ Luftwechseln pro Stunde.

2.3 Gesundheitliche Bewertung luftgetragener Verbindungen

2.3.1 Summenwerte

Im Gegensatz zur Luft industrieller Arbeitsplätze besteht die nicht-industrielle Innenraumluft oftmals aus einem komplexen Gemisch flüchtiger organischer Verbindungen in relativ geringen Konzentrationen. Diese Kombinationen verschiedener Substanzen führen zu einer Mehrfachbelastung. Toxikologische Wechsel- und Kombinationswirkungen sind für unterschiedliche Stoffkombinationen nur selten bekannt. Basierend auf heutigem toxikologischen Wissen, können die Effekte der Stoffgemische additiv ($\text{Effekt}_{\text{Mix}} = \text{Effekt}_A + \text{Effekt}_B + \dots$), synergistisch ($\text{Effekt}_{\text{Mix}} > \text{Effekt}_A + \text{Effekt}_B + \dots$), antagonistisch ($\text{Effekt}_{\text{Mix}} < \text{Effekt}_A + \text{Effekt}_B + \dots$) oder unabhängig voneinander wirken (ECA 1997). Als eine Indikatorgröße zur Bewertung luftgetragener Stoffgemische hat sich deren Summenwert (TVOC) etabliert. Aufgrund der Komplexität kann allerdings kein verbindlicher TVOC-Richtwert angegeben werden. In diesem Zusammenhang verweisen Andersson *et al.* (1997) nach einer Literaturstudie auf den wissenschaftlich nur schwer belegbaren Zusammenhang zwischen erhöhter TVOC-Konzentration und gesundheitlichen Beeinträchtigungen. Die beschriebenen und untersuchten VOC-Gemische unterscheiden sich dabei teilweise erheblich in ihrer Konzentration und Zusammensetzung.

Da das toxikologische Wissen über die Wirkungen von Stoffgemischen begrenzt ist, können lediglich langfristig erreichbare Zielgrößen angegeben werden. Für die Raumluftbelastung werden TVOC-Werte zwischen 200 und 500 $\mu\text{g m}^{-3}$ vorgeschlagen. Eine differenzierte Analyse des Stoffgemisches und mögliche Maßnahmen zur Senkung der Belastung sind jedoch erst ab einer Raumluftkonzentration von 1.000 bis 3.000 $\mu\text{g m}^{-3}$ erforderlich (Oppl 1999, Seifert 1999).

Auch für produktspezifische VOC-Emissionen gibt es daher noch keine gesetzlichen Grenzwerte. Aus gesundheitlichen, energetischen Gründen der volkswirtschaftlichen Nachhaltigkeit empfiehlt der ECA-Report No. 18 (1998), die Innenraumluftbelastung so gering wie möglich zu halten (= **As Low As Reasonable Achievable** – ALARA) und die Emissionen einzelner Materialien zu begrenzen bzw. zu reduzieren. Die TVOC-Emissionen eines Produktes sollten nach drei Tagen 500 $\mu\text{g m}^{-3}$ und nach 28 Tagen 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ nicht überschreiten (ECA 1997).

Zulassungspflichtige und innenraumrelevante Bauprodukte sollen in Deutschland künftig den Anforderungen des Ausschuss' zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) genügen (AgBB 2005). Hierfür hat der AgBB ein umfassendes Schema veröffentlicht, in welchem die Emissionen an VOCs und SVOCs berücksichtigt werden und eine Bewertung der Einzelstoffe (vgl. Kapitel 2.2.2) erfolgt. Darüber hinaus ist eine sensorische Prüfung der Bauprodukte vorgesehen; diese kommt hinzu, sobald eine geeignete Methode hierfür verfügbar ist (AgBB 2005).

2.3 Gesundheitliche Bewertung luftgetragener Verbindungen

Neben diesen quasi-offiziellen Anforderungen setzen verschiedene nationale und internationale freiwillige Produktdeklarationen die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten für zu kennzeichnende Produkte voraus. Hierbei ist zum Beispiel der Blaue Engel RAL UZ-38 und natureplus zu nennen, sowie das „Finnish labelling scheme“ (Wolkoff 2003). Die hierfür relevante TVOC-Grenzwerte schwanken zwischen $300 \mu\text{g m}^{-3}$ (Natureplus 2003a–e, RAL UZ 1999) und $1.000 \mu\text{g m}^{-3}$ (AgBB 2005) nach 28 Tagen.

2.3.2 Einzelstoffbewertung

Üblicherweise werden die gesundheitlichen Wirkungen von Einzelstoffen auf Basis toxikologischer bzw. epidemiologischer Untersuchungen abgeschätzt. Hierzu werden verfügbare Informationen über Dosis-Wirkungs-Beziehungen herangezogen und daraus so genannte NO(A)EL (**No Observed (Adverse) Effect Level**) bzw. LO(A)EL (**Lowest Observed (Adverse) Effect Level**) bestimmt (Dekant und Vamvakas 2005). Für nicht-karzinogene Substanzen kann so üblicherweise ein Grenzwert festgelegt werden, unterhalb dem keine Beschwerden auftreten. Die Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK) des Umweltbundesamtes sowie die Arbeitsgemeinschaft der Obersten Landesgesundheitsbehörden erarbeiten so Richtwerte für Verbindungen in der Innenraumluft. Derzeit liegen Werte für elf verschiedene Substanzen vor (UBA 2003). Für bicyclische Terpene gilt ein Richtwert II (RW II) von 2 mgm^{-3} Raumluft bzw. ein RW I von $0,2 \text{ mgm}^{-2}$. RW II ist ein begründeter und wirkungsbezogener Wert. Wird er erreicht oder überschritten, besteht Handlungsbedarf. Bei lebenslanger Exposition einer RW I-Konzentration sind nach aktuellem Kenntnisstand keine Beeinträchtigungen zu erwarten (Sagunski und Heinzow 2003).

Für die meisten VOCs gibt es bisher keine Richt- und Grenzwerte. Toxikologische bzw. epidemiologische Bewertungen sind außerordentlich aufwändig, zudem handelt es sich bei Innenraumluftverunreinigungen oft um komplexe Gemische verschiedener Verbindungen. Deren Wirkung ist schwer abzuschätzen (vgl. Kapitel 2.3.1) und ohne bekannte und allgemein anerkannte Dosis-Wirkungs-Beziehungen lassen sich wiederum keine NOEL bzw. LOEL festlegen. Alle Empfehlungen basieren daher häufig auf dem Prinzip, Belastungen so niedrig wie möglich zu halten (As Low As Reasonably Achievable – ALARA) (ECA 1998). Um die auftretenden Einzelstoffe bei einer Produktbewertung dennoch zu berücksichtigen, empfiehlt der ECA Report Nr. 18 den Einsatz so genannter LCIs (Lowest Concentration of Interest). Diese Konzentrationen sind aus toxikologischer Sicht gerade noch relevant und können als Hilfsgrößen begriffen werden; es sind allerdings keine Richtwerte für die Innenraumluft. Zur Gesamtbewertung werden Stoffe mit Individualkonzentrationen (C_i) $>5 \mu\text{g m}^{-3}$ durch den entsprechenden NIK-Wert (NIK_i) dividiert, daraus ergibt sich ein so genannter R-Wert (R_i). Die Summe aller R_i darf den Wert 1 nicht überschreiten. Auch der AgBB bezieht sich auf dieses Vorgehen und veröffentlicht jährlich aktualisierte Versionen des Schemas und der NIK-Werte (= niedrigste interessierende Konzentration) (AgBB 2005).

$$R = \sum R_i = \frac{C_i}{NIK_i} \leq 1 \quad (8)$$

R_i = individueller Gefahrenindex
 C_i = individuelle Stoffkonzentration
 NIK_i = individueller NIK-Wert

2.4 Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen

VOC-Emissionen aus Holzprodukten treten nicht nur in der Nutzungsphase auf, sondern auch während der Be- und Verarbeitung, vor allem infolge erhöhter Temperaturen bei der Holz Trocknung oder dem Heißpressvorgang. Infolgedessen ist zwischen Produkt- und Prozessemissionen zu unterscheiden. Letztere bestehen häufig aus Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und organischen Säuren. Zusammensetzung und Höhe der Emissionen sind von verschiedenen Faktoren abhängig, zum Beispiel der Holzart oder dem Trocknungsregime (Englund und Nussbaum 2000, McDonald *et al.* 1999a, 1999b, 2002, 2004, Shmulsky 2000a–c, Shmulsky und Ingram 2000). VOCs werden naturgemäß auch bei anderen thermischen Bearbeitungsschritten freigesetzt, zum Beispiel bei der Heißpressung von Holzwerkstoffen. Die genauen Eigenschaften der Emissionen hängen unter anderem ab von der Holzart, der Mattengröße oder den eingesetzten Bindemitteltypen (Jiang *et al.* 2002, Wang *et al.* 1999, 2002, 2003, Wang und Gardner 1999). Die Literaturstudie (Publikation I) von Ohlmeyer und Makowski (2004) stellt diese Zusammenhänge umfassender dar. Der folgende Literaturüberblick geht vor allem auf die Produktemissionen ein sowie auf mögliche Zusammenhänge mit den Be- und Verarbeitungsbedingungen.

2.4.1 Produktemissionen

Neben den Hauptbestandteilen des Holzes Lignin, Cellulose und Hemicellulosen, die ein miteinander vernetztes Polymersystem bilden, gibt es eine Vielzahl frei vorliegender Stoffe. Zu diesen so genannten akzessorischen Bestandteilen zählen zum Beispiel Monoterpene ($C_{10}H_{16}$ -Strukturen, bestehend aus zwei Isopren-Einheiten) des Nadelholzes, aus denen sich das flüchtige Terpentinöl zusammensetzt (Fengel und Wegener 1989). Es handelt sich dabei um mono-, bi-, tri- und acyclische Verbindungen mit einer, zwei oder drei Doppelbindungen. Bezogen auf das Trockengewicht des Holzes schwankt der Terpengehalt von *Pinus sylvestris* L. zwischen 0,4% und 0,5% im Splint bzw. 0,8% und 1,1% im Kern. Fichtenholz (*Picea abies* Karst.) dagegen enthält lediglich 0,02% bis 0,08% (Englund und Nussbaum 2000). Mengenmäßig am bedeutsamsten unter den Monoterpenen des Holzes sind α - und β -Pinen, Limonen, 3-Caren, Myrcen sowie β -Phellandren. Ihr Anteil an den Extrakten beträgt nach Englund und Nussbaum (2000): 37% bis 64% α -Pinen), 27% bis 47% (3-Caren) sowie 0% bis 16% (β -Pinen). Aufgrund ihres hohen Dampfdruckes sind die Substanzen verhältnismäßig leichtflüchtig und werden oft in der Raum- und Außenluft nachgewiesen (vgl. Kapitel 2.1.2). Flüchtige Verbindungen können sich zudem durch hydrolytische oder oxidative Reaktionen nicht-flüchtiger Inhaltsstoffe, wie Polyosen oder Fettsäuren, bilden.

Risholm-Sundman *et al.* (1998) haben bei einer Analyse mittels Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) und Headspaceanalyse (HS) die Emissionscharakteristika verschiedener Holzarten mit-

2 KENNTNISSTAND

einander verglichen. Der Baum wurde ungefähr ein halbes bis ein Jahr vor den Untersuchungen gefällt und das Holz hatte einen Feuchtegehalt von etwa 5%. Kennzeichnend für die Nadelhölzer waren hohe Emissionsraten, überwiegend aus Terpenen bestehend. Bei Fichtenholz (*Picea abies*) wurde eine TVOC-Konzentration von $1.400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ermittelt, die Emissionsrate von Kiefernholz betrug $3.700 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die Emissionen der Laubhölzer schwankten zwischen 30 (*Fraxinus excelsior* und *Fagus sylvatica*) und $210 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (*Quercus robur*). Dabei handelte es sich vor allem um Carbonylverbindungen, Alkohole sowie einige Aldehyde. Durch Hydrolyse von Acetylgruppen der Hemicellulosen entsteht zudem Essigsäure. Mittels Kieselgeladsorption und Ionenaustauschchromatographie (IC) wurden vor allem bei Kirsche und Eiche Emissionsraten in Höhe von $2.000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (*Prunus serotina*) und $2.800 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (*Quercus robur*) nachgewiesen (Risholm-Sundman *et al.* 1998).

Mehrere Jahre altes und frisch gehobeltes Kiefernholz (50% Kern- und 50% Splintholz) emittierte nach 28 Tagen $679 \mu\text{g m}^{-3}$ VOC. Dabei handelte es sich überwiegend um α -Pinen ($308 \mu\text{g m}^{-3}$), 3-Caren ($256 \mu\text{g m}^{-3}$), Essigsäure sowie Hexanal (Jann *et al.* 1999).

Dix *et al.* (2004a, 2004b) haben die Emissionen von Splint- und Kernholzstrands von *Pinus sylvestris* L. miteinander verglichen. Kernholzstrands setzten zu jedem Zeitpunkt mehr VOC frei als Splintholzstrands, vor allem α -Pinen und 3-Caren. Nach 48 Stunden in der Prüfkammer emittiert Kernholz $2.345 \mu\text{g m}^{-3}$ α -Pinen und $1.418 \mu\text{g m}^{-3}$ 3-Caren, bei Splintholzstrands dagegen betragen die Emissionen lediglich 596 bzw. $265 \mu\text{g m}^{-3}$. Nach zweiwöchiger Lagerung betrug die α -Pinen- und 3-Caren-Konzentration noch 600 bzw. $333 \mu\text{g m}^{-3}$ (nach 48 Stunden in der Prüfkammer). Hexanal wurde nur bei den gelagerten Splintholzstrands nachgewiesen. Nach 14 Tagen Lagerung wurden $56 \mu\text{g m}^{-3}$ Hexanal (nach 48 Stunden) freigesetzt. Diese Konzentration sank auf $22 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 14 Tagen in der Prüfkammer ab (Dix *et al.* 2004a, b).

Larsen *et al.* (2000) haben die VOC-Emissionen verschiedener skandinavischer Holzarten und Holzwerkstoffe untersucht und gemäß dem ECA-Schema bewertet. Die höchsten Emissionen aller untersuchten Proben wiesen Nadelhölzer auf – vor allem wegen der hohen Terpen- und Aldehydkonzentrationen. Kiefernkerneholz aus Nordfinland wurde durch sehr hohe Terpenkonzentrationen gekennzeichnet; Kiefernspint aus Südschweden dagegen setzte die meisten Aldehyde frei.

Bei einem Vergleich der VOC-Emissionen verschiedener Holzwerkstoffe und Baumaterialien wies eine zwei Wochen alte Spanplatte die höchsten Emissionswerte in Höhe von $430 \mu\text{g m}^{-3}$ auf. Die Emissionen anderer Baumaterialien schwankten zwischen 80 (ölbehandelte Hartfaserhartplatte) und $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (Melamin-UF-beschichtete Spanplatte) (Sundin *et al.* 1992).

Nach Risholm-Sundman (2002) emittierte Sperrholz am meisten VOCs ($700 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$), gefolgt von einer Spanplatte ($210 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) und einer OSB ($180 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Charakteristisch hierbei ist, dass Holzwerkstoffe deutlich mehr Aldehyde freisetzen als Vollholz. Die Autorin führen dies auf die Oxi-

2.4 Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen

dation im Holz enthaltener Fettsäuren während der Trocknung zurück. Eine Trocknung in Stickstoff reduzierte die Hexanalemissionen um den Faktor vier bis acht (Risholm-Sundman 2002).

Auch Baumann *et al.* (1999) unterstreichen in ihrer Veröffentlichung, dass die VOC-Emissionen von Holzwerkstoffen sowohl von der eingesetzten Holzart als auch vom Holzwerkstofftyp abhängen. Wurde beispielsweise Kiefernholz als Rohstoff eingesetzt, traten die höchsten TVOC-Emissionen auf. Überdies waren die Emissionen von Spanplatten im Allgemeinen höher als die aus MDF-Platten. Nach Baumann *et al.* (1999) liegt dies in den verschiedenen Herstellungsverfahren begründet. Im Refiner treten bei der MDF-Herstellung hohe Drücke (6 bar bis 12 bar) und Temperaturen (160 °C bis 185 °C) auf. Wasserdampfvlüchtige Terpene mit relativ niedrigen Siedepunkten – zum Beispiel α - und β -Pinen (155 °C bzw. 165 °C) – können dabei entweichen. Verbindungen mit höheren Siedepunkten wie Limonen und Borneol (176 °C bzw. 212 °C) verbleiben im Werkstoff und konnten in den Emissionen verschiedenen MDF-Proben nachgewiesen werden (Baumann *et al.* 1999). Unterschiedliche Emissionen sind aber auch auf die Extraktstoffzusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe zurückzuführen. So war 3-Caren weder in den Emissionen der Spanplatten aus Südkiefer vor noch in ihren Extrakten nachweisbar (Baumann *et al.* 1999). Aldehyde kamen dabei in den Emissionen aller Holzwerkstoffe vor. Unabhängig von den eingesetzten Rohstoffen schwankte der Aldehydanteil zwischen 16% und 90%. Mengenmäßig am bedeutsamsten sind dabei Hexanal, Pentanal, Benzaldehyd sowie Heptanal. Ihre Konzentrationen übertrafen teilweise die der Terpene, obwohl die Aldehyde nicht in den Extraktstoffen der Holzart vorkommen (Baumann *et al.* 2000).

Ein ähnlicher Zusammenhang lässt sich auch aus den von Marutzky (1998) dargestellten Resultaten ableiten. Die Ergebnisse weisen auf mit der Partikelgröße sinkende TVOC-Emissionen hin. Nach sechs Monaten emittierte Leimholz mehr ($930 \mu\text{g m}^{-3}$) als die OSB-Proben (450 und $870 \mu\text{g m}^{-3}$). Deren TVOC-Konzentration überstieg die von Spanplatten (280 bis $460 \mu\text{g m}^{-3}$) oder MDF (150 bis $200 \mu\text{g m}^{-3}$). Aus Laubholz hergestelltes Leimholz wies dagegen relativ niedrige Emissionen auf ($150 \mu\text{g m}^{-3}$) (Marutzky 1998).

In einer Ausgabe der Zeitschrift Ökotest vom November 2001 wurden die Testergebnisse der VOC-, Formaldehyd- und Isocyanat-Emissionen von sieben OSB verschiedener Anbieter veröffentlicht. Die in einer Prüfkammer gemessenen TVOC-Konzentrationen schwankten nach 28 Tagen zwischen 136 und $551 \mu\text{g m}^{-3}$. Bei der Prüfung sind zwei Platten mit „problematischen“ Ausgasungen aufgefallen: In einem Fall wurden $230 \mu\text{g m}^{-3}$ 3-Caren freigesetzt, eine andere OSB emittierte insgesamt $208 \mu\text{g m}^{-3}$ Aromaten (Anonymous 2001).

Eine frisch hergestellte und 100% pMDI-gebundene OSB wies bei einer Untersuchung von Salthammer *et al.* (2003) kontinuierlich abklingende Terpen- und Hexanalemissionen auf. Dabei sank die α -Pinen Konzentration von $1.990 \mu\text{g m}^{-3}$ (24 Stunden) auf $143 \mu\text{g m}^{-3}$ nach elf Tagen. Nach ein-

2 KENNTNISSTAND

em Absinken von $511 \mu\text{g m}^{-3}$ (1 h) auf 180 bis $190 \mu\text{g m}^{-3}$ (72 Stunden) blieb die Hexanalkonzentration den gesamten Untersuchungszeitraum über relativ konstant (Salthammer *et al.* 2003).

Kuebart (2004) hat die Emissionen von neun OSB nach drei und 28 Tagen gemessen. Dabei betrug die mittlere Terpenkonzentration $233 \mu\text{g m}^{-3}$ (drei Tage) bzw. $90 \mu\text{g m}^{-3}$ (28 Tage). Gleichzeitig wurden $283 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $162 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde emittiert (Kuebart 2004).

Horn *et al.* (2006) haben die Emissionen von sieben zufällig ausgewählten OSB gemäß dem AgBB-Schema gemessen und bewertet. Die Kriterien wurden zwar von allen Proben erfüllt; dennoch ist auf die große Schwankungsbreite der Emissionen hinzuweisen. Nach 28 Tagen differieren die nachgewiesenen Konzentrationen zwischen $0,17$ und $0,68 \text{ mg m}^{-3}$ (Horn *et al.* 2006).

Neben dem eingesetzten Holz stellen naturgemäß auch Beschichtungsmaterialien potenzielle Emissionsquellen dar. Insbesondere ölbasierte Grundierungsmittel führten in einer Untersuchung von Bartekova *et al.* (2006) zu erhöhten n-Decan- und n-Undecan-Emissionen. Hierbei ist allerdings darauf hinzuweisen, dass die Holzwerkstoffe bis zu sechs Monate alt waren, bevor sie beschichtet und emissionsgeprüft wurden. In diesem Zeitraum haben sich vermutlich bereits große Mengen holzspezifischer Emissionen verflüchtigt. Außerdem fehlen Angaben über die verwendete Holzart. Da jedoch nordamerikanische Holzwerkstoffe untersucht wurden, handelte es sich dabei sehr wahrscheinlich um Laubholz.

Die Resultate zeigen deutlich, dass die VOC-Emissionen aus Holzprodukten von verschiedenen Faktoren abhängen. Ein entscheidender Einfluss auf Höhe und Zusammensetzung geht von der Holzart bzw. dem Extraktstoffgehalt aus. So weisen insbesondere Nadelhölzer oft recht hohe Emissionen auf, die vor allem aus Terpenen bestehen. Daneben verändert sich das Emissionsbild der Holzwerkstoffe: die Terpenemissionen sinken, gleichzeitig steigt die Anzahl und Konzentration reaktiv gebildeter Verbindungen an. Aus den dargestellten Quellen geht allerdings nicht hervor, unter welchen Bedingungen es zur Entstehung solcher Sekundäremissionen kommt.

An dieser Stelle sei auf die große Schwankungsbreite der oben zusammengefassten Ergebnisse hingewiesen. Alleine die VOC-Emissionen von OSB aus Nadelholz schwanken zwischen $180 \mu\text{g m}^{-3}$ (Risholm-Sundmann 2002), 450 und $870 \mu\text{g m}^{-3}$ (Marutzky 1998), 136 und $551 \mu\text{g m}^{-3}$ (Anonymous 2001) sowie $252 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kuebart 2004) und 170 bis $680 \mu\text{g m}^{-3}$ (Horn *et al.* 2006). Für diese Schwankungen gibt es eine Reihe möglicher Erklärungen, wobei die unzureichend spezifizierten Rahmenbedingungen den größten Einfluss haben. So bleibt bei den meisten dargestellten Publikationen offen, wie alt die Probe war und unter welchen Bedingungen sie gelagert wurde. Außerdem fehlen häufig Angaben über die Holzart, vor allem bei Untersuchungen von Holzwerkstoffen. Beispielsweise handelte es sich bei den von Horn *et al.* (2006) untersuchten OSB um zufällig aus dem Baumarkt ausgewählte Holzwerkstoffe. Diese sind womöglich unterschiedlich alt. Zudem kann

2.4 Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen

nicht ausgeschlossen werden, dass die Platten von verschiedenen Herstellern aus Europa stammen, das heißt aus verschiedenen Holzarten bzw. Hölzern unterschiedlicher Provenienz. Eine weitere Ursache für Schwankungen ist die Anwendung verschiedener Methoden zur Emissionsbestimmung. So haben Risholm-Sundmann *et al.* (1998) zur Bestimmung der Essigsäureabgabe Kieselgeladsorption sowie Ionenaustauschchromatographie eingesetzt. Mit Hilfe des gewöhnlich verwendeten Tenax TA und GC-MS/FID lässt sich Essigsäure zwar qualitativ nachweisen. Zur Quantifizierung ist diese Methode allerdings nur eingeschränkt geeignet (Risholm-Sundmann *et al.* 1998).

2.4.2 Produktemissionen in Abhängigkeit von Prozessparametern

Bei der Be- und Verarbeitung von Holz kommt es im Rahmen verschiedener Prozessstufen zur Einwirkung hoher Temperaturen – zum Beispiel bei der Trocknung von Holz oder dem Heißpressen von Holzwerkstoffen. Je nach Höhe und Dauer der Temperatureinwirkung resultieren daraus unterschiedliche Wirkungen auf die Prozess- sowie Produktemissionen. So kann dadurch das Entweichen leicht flüchtiger Verbindungen begünstigt werden; andererseits ist aber auch eine partiellen Zersetzung von Holzbestandteilen und somit die Entstehung neuer Emissionen möglich.

Den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die VOC-Emissionen fertig gestellter OSB haben Barry und Corneau (1999) dargestellt. Untersucht wurden dabei die Einflüsse der Trocknungsbedingungen, der Pressbedingungen sowie des Leimgehaltes. Bei gleichem Anfangsfeuchtegehalt emittieren luftgetrocknete Strands mehr VOC als solche, die bei hohen Temperaturen getrocknet werden. Mit steigender Presszeit und steigendem Leimgehalt haben die Autoren sinkende TVOC-Emissionen beobachtet. Dieser Zusammenhang spiegelt sich in der Beobachtung wider, dass die Produktemissionen mit steigender Querszugfestigkeit der OSB sinken (Barry und Corneau 1999). Welcher Zusammenhang zwischen den beiden untersuchten Größen existiert, bleibt jedoch offen.

Nach Salthammer *et al.* (2003) sinken die Terpenemissionen von Kiefernstrands nach der Trocknung in einem Labor-Trockenschrank mit steigenden Temperaturen. Die Hexanalemissionen steigen dabei an: Bei einer Trocknungstemperatur von 220°C für 2 Stunden wurde 28 µg m⁻³ Hexanal gemessen. In den Emissionen industriell getrockneter Strands wurde dagegen erheblich mehr (179 µg m⁻³) nachgewiesen. Daraus schlussfolgern die Autoren, dass Heißpressvorgang und industrielle Trocknung wesentlichen Einfluss auf die Produktemissionen der OSB ausüben, vor allem aufgrund der hohen Temperaturen (Salthammer *et al.* 2003). Damit korrespondieren auch die Erkenntnisse von Gruber *et al.* (2002). Danach sinken Terpen- bzw. Gesamtemissionen im Verlauf verschiedene Bearbeitungsschritte und steigen durch ein anschließendes Abschleifen der OSB wieder an. Die Konzentration reaktiv gebildeter Verbindungen dagegen nimmt im Verlauf der Herstellung und nach dem Abschleifen zu (Gruber *et al.* 2002).

Broege (2001) und Tobisch *et al.* (2005) haben untersucht, inwieweit die Produktemissionen von

2 KENNTNISSTAND

OSB aus Kiefernholz durch die Trocknungs- bzw. Pressbedingungen beeinflusst werden. Demnach reduziert die technische Trocknung die Terpenemissionen der OSB deutlich – je nach Temperatur und Dauer der Trocknung. Die OSB aus luftgetrockneten Strands setzt – mit einer Ausnahme – die höchsten Terpenkonzentrationen frei. Die technische Strandtrocknung führt außerdem zu höheren Aldehydemissionen, im Vergleich zur OSB aus luftgetrockneten Material. Allerdings wurden die 17,5 mm dicken Platten von Broege (2004) mit einem Presszeitfaktor von $27,4 \text{ s mm}^{-1}$ und bei 180 °C nicht unter praxisnahen Bedingungen gepresst. Hinzu kommt, dass die Emissionen lediglich an einem (Broege) oder zwei Zeitpunkten (Tobisch) bestimmt wurden. Relevante Aussagen über den Emissionsverlauf sind so nicht möglich.

Nach Tobisch *et al.* (2005) führt eine verlängerte Presszeit zu höheren Terpenemissionen während des Heißpressvorgangs. Aus unbekanntem Gründen wiesen die hergestellten OSB jedoch mit der Presszeit und Temperatur steigende Terpenemissionen auf. Grundsätzlich ist jedoch davon auszugehen, dass ähnlich wie bei der Trocknung bereits freigewordene Terpene nicht mehr vom Produkt emittiert werden. Möglicherweise ist das Resultat auf die verwendeten Presszeitfaktoren von 12 bis 20 s mm^{-1} zurückzuführen. Derart lange Presszeiten haben eventuell zur Folge, dass Terpene aus den Mittelschichten der OSB an die Oberfläche gelangen und anschließend emittiert werden. Außerdem haben Tobisch *et al.* (2005) beim Vergleich verschiedener Trocknungstemperaturen und Verweilzeiten nachgewiesen, dass bei Verwendung von Laborstrands die Dauer der Trocknung (180 Sekunden und 90 Sekunden) einen größeren Einfluss auf die Terpenemissionen hat als die Temperatur (340 °C und 430 °C).

Die oben dargestellten Ergebnisse weisen auf einen deutlichen Einfluss der Herstellbedingungen auf die Emissionen von Holzprodukten hin. Vor allem Terpenemissionen scheinen mit steigenden Prozesstemperaturen zu sinken (Tobisch *et al.* 2005, Salthammer *et al.* 2003, Broege 2001, Schulz und Lukowsky 2001). Und auch ein Zusammenhang zwischen Prozessbedingungen und reaktiv gebildeten Emissionen ist vorstellbar, auf Basis der zitierten Literatur allerdings nicht erkennbar. Hierzu fehlen Informationen über den Emissionsverlauf und die genauen Bedingungen der Emissionsentstehung. Ein oftmals zu ungenau spezifiziertes Probenalter und nicht definierte Lagerungs- oder Transportbedingungen stehen solchen Aussagen entgegen.

Neben den oben dargestellten Be- und Verarbeitungsschritten ist in diesem Zusammenhang außerdem die Thermobehandlung von Holzprodukten zur Verbesserung der Eigenschaften zu nennen. Verschiedene Autoren, unter anderem Boonstra *et al.* (2006) und Paul *et al.* (2006), haben dargestellt, dass durch Hitzebehandlung die Dimensionsstabilität und Dauerhaftigkeit von Holzprodukten verbessert werden kann. Allerdings werden aufgrund der vergleichsweise extremen Bedingungen

2.4 Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen

durch die Prozesse auch die Emissionseigenschaften der behandelten Produkte stark verändert². Im Fall von Kiefernholz nimmt die Höhe der Emissionen mit steigender Temperatur ab. Der Terpenanteil sinkt dabei von 70% der Emissionen bei unbehandeltem Holz auf bis 10% bei thermobehandeltem Holz. Der Anteil freigesetzter Aldehyde, Alkohole und Ketone hingegen steigt jedoch an. Beachtlich ist dabei der Anstieg von Furfuralemissionen nach der Hitzebehandlung (Anonymous 2003).

Schulz und Lukowsky (2001) haben festgestellt, dass die Terpenkonzentration der Emissionen nach einer Hitzebehandlung sinkt, während gleichzeitig die Essigsäure- und Furfural-Emissionen ansteigen. Während unbehandeltes Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) kein Furfural emittiert, schwanken die Emissionen je nach Behandlungstemperatur zwischen 140 und 2.285 $\mu\text{g m}^{-3}$ (nach 72 Stunden). Furfural gilt als krebserdächtiger Stoff der Kategorie 3. Der AgBB hat für den Stoff einen NIK-Wert von 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ festgesetzt. Gemäß der Formel 8 übersteigt der Gefahrenindex R den Wert 1, sodass das Produkt nicht für die Verwendung im Innenraum geeignet ist (Schulz und Lukowsky 2001)

2. Paul et al. (2006) haben Strands aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) 30 Minuten lang bei 200°C bzw. 240°C erhitzt.

3 METHODEN

3.1 Prüfkammeruntersuchung

Die Bestimmung der Emissionen erfolgte in Prüfkammern aus Glasexsikkatoren mit einem Volumen von 23 L – gemäß FDIS/ISO 16000-9 (2006). Die grundsätzliche Eignung eines solchen Prüfkammervolumens für Messungen von VOC- und SVOC-Emissionen von Bauprodukten haben Jann *et al.* (1999) bestätigt. Dass die darin bestimmten Emissionen aus Holzprodukten auf Messungen mit einer 1 m³ großen Kammer übertragbar sind, geht aus Publikation III hervor.

Für eine ausreichend reine Prüfkammeratmosphäre wurde die Druckluft mit Hilfe eines Adsorptionstrockners und Aktivkohlefilters (oilfreepac 2000, Donaldson AG, Haan, Deutschland) von Kondensaten, Partikeln sowie organischen Verbindungen befreit. Laut Angaben des Herstellers beträgt der Restgehalt an Öldämpfen, Kohlenwasserstoffen sowie Geruchsstoffen nach dieser Aufbereitung weniger als 0,003 mgm⁻³.

Durch Manteltemperierung sowie Mischung unterschiedlich stark gesättigter Luftströme wurde die Prüfkammerluft auf $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ und $50 \pm 3\%$ r.F. eingestellt. Gemessen wurde das Klima am Lufteingang der Kammer. Durch jeden Exsikkator wurde ein Luftstrom von 1.200 mLmin^{-1} ($\hat{=}$ 3,1 Luftwechsel pro Stunde) geleitet, eingestellt durch ein Schwebekörper-Strömungsmesser. Ein im Exsikkatordeckel angebrachtes Rührwerk durchmischte die Prüfkammerluft und beschleunigte sie an der Probenoberfläche auf $0,3 \text{ ms}^{-1}$. Schematisch dargestellt ist der Aufbau der Prüfkammer in Abbildung 3.

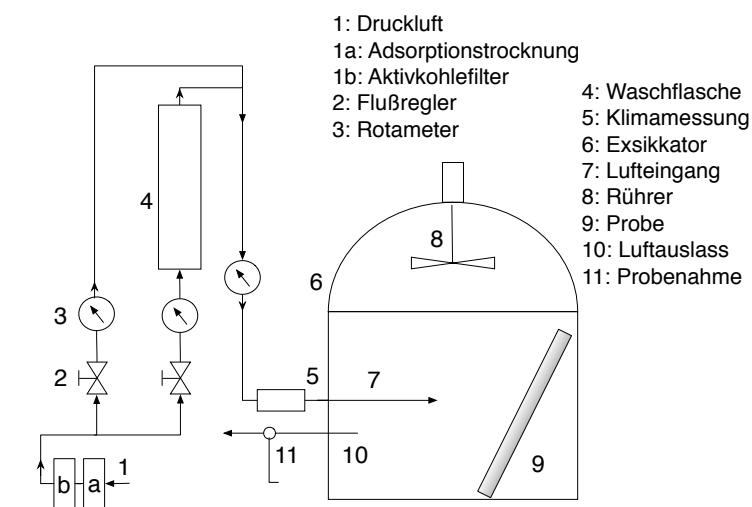


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Prüfkammeraufbaus

3.1 Prüfkammeruntersuchung

Die Kantenflächen der $21 \times 21 \text{ cm}^2$ großen Probe wurden mit selbstklebender und nicht-emittierender Aluminiumfolie so abgeklebt, dass eine Oberfläche von 722 cm^2 frei blieb. Daraus resultierte eine Raumbeladung von $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und eine flächenspezifische Lüftungsrate von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (vgl. Kapitel 2.2.2).

Die in Publikation III verwendete große Prüfkammer (Swedish National Testing and Research Institute, Borås, Schweden) bestand aus Edelstahl. Die Regelung des Luftstroms erfolgte hierbei durch einen elektronischen Flussregler. Eine elektronisch geregelte Verdampfung destillierten Wassers diente zum Einstellen der erforderlichen Luftfeuchte. Die Kammer hatte ein Volumen von 1 m^3 und wurde mit einem Luftwechsel pro Stunde betrieben. Aus der Probenoberfläche von 1 m^2 resultiert ein q von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Zur Luftprobennahme kam eine Pumpe mit elektronischer Flusskontrolle zum Einsatz. Damit wurden Luftproben mit einem Luftstrom von 100 ml min^{-1} über ein Probenahmeröhrchen gesaugt, das mit einem Adsorbens (Tenax TA (60/80 mesh)) gefüllt war. Je nach Probenalter bzw. zu erwartender Konzentration wurden $0,5 \text{ L}$ bis 4 L Luft aus der Prüfkammer über das Adsorbens gezogen. Vor jeder Probenahme wurden 200 ng Toluol bzw. Toluol_{dB} in Methanol gelöst als interner Standard auf das Adsorbens gespritzt. Im Gegensatz zum Toluol wird das leichtflüchtige Methanol zurückgehalten und verflüchtigt sich bei der Probenahme.

Anschließend wurden die verwendeten Röhrchen in einem GC-MS mit Thermodesorption und Kühlfalle analysiert, gemäß der ISO/FDIS 16.000-6 (2005). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse mit verschiedenen GC-MS-Systemen (GC-MS1 oder GC-MS2) bestimmt wurden.

3.2 Bestimmung der Emissionen (Publikationen I und II)

Für die ersten beiden Versuche wurde die Probenahmeröhrchen mit einem PAL-TDS (Chromtech, Deutschland) thermodesorbiert. Die Substanzen wurden in einer mit Adsorbens gefüllten Kühlfalle (JAS, Moers, Deutschland) kryofokussiert und anschließend auf die Trennsäule übergeben. Die folgende Tabelle 3 fasst die verwendeten GC-MS-Parameter zusammen. Abbildung 4 zeigt den Temperaturverlauf des GC-Ofens.

Tabelle 3: Konfiguration GC-MS1

Thermodesorptionseinheit	PAL-TDAS 2000 (Chromtech, Idstein, Deutschland)
Gaschromatograph	HP 6995
Trägergas	Helium 5.0
Trennsäule	Zebtron ZB1701 60 m, 0,25 mm, 0,25 µm 14% Cyanopropylphenyl-methylpolysiloxan
Kühlfalle	JAS (Moers, Deutschland)
	HP 5972A
Detektor	25-400 amu 2,2 scans s ⁻¹
Thermodesorption	290 °C, 10 min gehalten
Kühlfalle	T1: -30 °C, T2: 290 °C
	Split 1:30

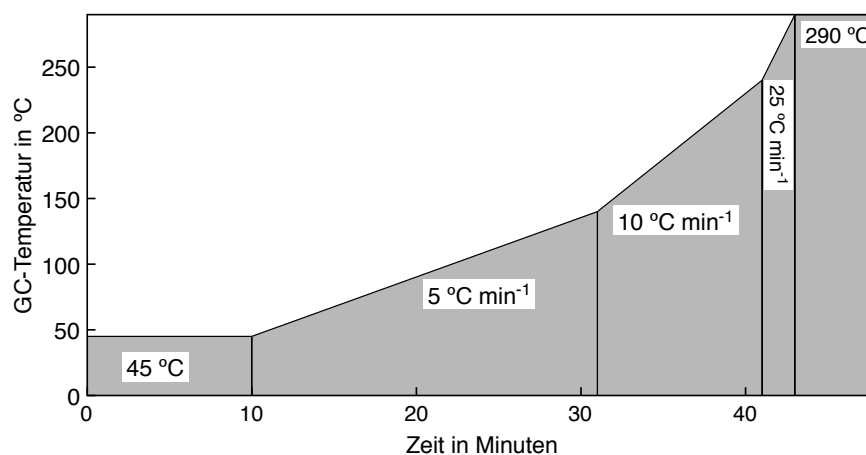


Abbildung 4: Temperaturprogramm GC1

Zur Quantifizierung wurden die ermittelten Peakflächen mit dem Responsefaktor des internen Standards (Toluol) multipliziert. Die so bestimmten Resultate werden in Toluoläquivalenten (TÄ) angegeben. Anhand einer solchen Halbquantifizierung wird zwar der Emissionsverlauf wiedergespie-

3.3 Bestimmung der Emissionen (Publikationen III bis VI)

gelt. Die Ergebnisse entsprechen jedoch nicht individuell quantifizierten Emissionsraten und sind nur begrenzt mit vollständig quantifizierten Meßwerten vergleichbar. Identifiziert wurden die Verbindungen durch Vergleich der Massenspektren mit denen einer Bibliothek (NIST 2002).

3.3 Bestimmung der Emissionen (Publikationen III bis VI)

Für alle weiteren Untersuchungen kam ein GC-MS-System von Gerstel (GC-MS2) zum Einsatz. Dabei wurden die Probenahmeröhrchen thermodesorbiert und die dabei freiwerdenden Analyten nach einer Kryofokussierung auf die Trennsäule übergeben (vgl. Tabelle 4 und Abbildung 5).

Tabelle 4: Konfiguration GC-MS2

Thermodesorptionseinheit	TDS 3 (Gerstel, Mülheim a.d. Ruhr, Deutschland)
Gaschromatograph	Agilent 6895
Trärgas	Helium 5.0
	Zebtron ZB1701
Trennsäule	30 m, 0,25 mm, 0,25 µm 14% Cyanopropylphenyl-methylpolysiloxan
Kühlfalle	KAS4, mit Tenax gefüllter Glas-Liner
	Agilent 5973N inert
Detektor	29-400 amu 3,8 scans s ⁻¹
Thermodesorption	T1: 20 °C, T2: 280 °C, 60 °C min ⁻¹ , 4 min halten
Kühlfalle	T1: -30 °C, T2: 290 °C, 720 °C min ⁻¹ , 3 min halten
	Split 1:20

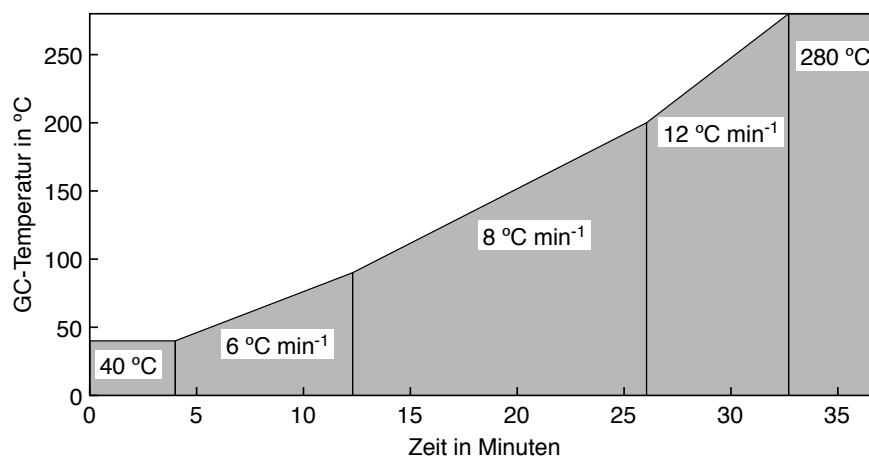


Abbildung 5: Temperaturprogramm GC-MS2

3 METHODEN

Die Quantifizierung erfolgte durch Mehrpunktkalibrierung entsprechender Reinsubstanzen sowie dem relativen Responsefaktor des internen Standards (Toluol_{dB}). Verbindungen, für die kein entsprechender Standard verfügbar war, wurden auf Basis von Responsefaktoren ähnlicher Substanzen quantifiziert (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Standards zur Quantifizierung von Nebenkomponenten

Substanzgruppe	Reinsubstanz
Terpene	α -Pinen
Gesättigte Aldehyde	Pentanal, Hexanal
Ungesättigte Aldehyde	1-Heptenal
Alkohole	1-Pentanol
Sonstige und unbekannte Verbindungen	Toluol _{dB}

3.4 Messunsicherheit und Fehlerquellen

Für die Messungen von Bauproduktemissionen sind verschiedene Schritte erforderlich. Die Proben werden vorbereitet (zum Beispiel durch Zurechtschneiden auf die entsprechende Größe und Versiegelung der Kanten) und in die Prüfkammer eingebracht. Anschließend sind in regelmäßigen Zeitabständen Luftproben zu nehmen, die wiederum per GC-MS zu analysieren sind. Bei all diesen Vorgängen müssen allerdings systematische und zufällige Fehler berücksichtigt werden. In Anlehnung an das Vorgehen von Zellweger *et al.* (1997) werden im Folgenden die wichtigsten Fehlerquellen beschrieben und es wird abgeschätzt, in welchem Maße sie die Ergebnisse beeinflussen können.

Probenvorbereitung

Grundsätzlich ist mit Inhomogenitäten der zu prüfenden Produkte zu rechnen, gerade bei Naturprodukten. Das kann bedeuten, dass ein Material nicht über die gesamte Fläche gleichmäßig hohe oder zusammengesetzte Emissionen aufweist. Insbesondere beim Einsatz kleiner Prüfkammern oder Messzellen kann dies eine wesentliche Fehler- und Schwankungsursache sein (Wensing 1999). Entgegengewirkt werden kann dem unter anderem durch den Einsatz größerer Prüfkammern oder mittels größerer Probandimensionen bzw. angepassten Prüfbedingungen (zum Beispiel der Raumbeladung und Luftwechselrate). Aber auch durch eine gezielte Auswahl geeigneter Proben, lassen sich Unregelmäßigkeiten bereits im Vorfeld der Untersuchungen vermeiden. Inwieweit die in dieser Arbeit verwendeten und verhältnismäßig kleinen (23 L) Prüfkammern geeignet sind, um das Emissionsverhalten von Holzwerkstoffen aus Kiefernholz zu beschreiben, wird in Kapitel 4.5 bzw. Publikation 7 dargestellt. Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass auch ein nicht definiertes Probenalter bzw. un-

3.4 Messunsicherheit und Fehlerquellen

bekannte Lagerungsbedingungen einen erheblichen Einfluss auf das Emissionsverhalten ausüben können und eventuell auch als Fehlerquelle zu betrachten sind (vgl. Kapitel 4.2).

Prüfkammeruntersuchung

Die sich einstellende Raumlufkonzentration hängt direkt vom Luftwechsel sowie den klimatischen Bedingungen innerhalb der Prüfkammer ab. Mit Hilfe der Nadelventile und Rotameter (vgl. Abbildung 3) kann der Luftdurchfluss mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ des Messbereiches eingestellt werden. Außerdem haben Jann *et al.* 1999 gezeigt, dass Temperatur und relative Luftfeuchte in der Prüfkammer Einfluss auf die Emissionen ausüben.

Probenahme

Zur Probenahme wird ein Teil der Prüfkammerluft auf einem Adsorbens angereichert. Die hierfür genutzte Pumpe mit elektronischer Flusskontrolle arbeitet mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Daneben kann es noch zu einer Reihe weiterer Unregelmäßigkeiten kommen, zum Beispiel Undichtigkeiten oder das Ansaugen von Fremdluft. All diese Fehler schlagen sich in Schwankungen des GC-MS-Signals bzw. den detektierten Flächeneinheiten nieder und sind dort zu berücksichtigen. Eine allgemeine Abschätzung der Auswirkungen dieses Fehlers fällt schwer, da dieser von verschiedenen zusammenhängenden Faktoren abhängt, unter anderem den Adsorbens- und VOC-Eigenschaften oder den Probenahmebedingungen (Luftvolumen und Volumenstrom). Hinzu kommen außerdem Schwankungen in der Analytik, welche ebenfalls die Anzahl der detektierten Flächeneinheiten verändern. Minimiert werden können diese Unregelmäßigkeiten durch die Verwendung eines internen Standards, der zum Beispiel vor jeder Probenahme auf das Adsorbens aufgebracht wird.

Analytik

Neben systematischen Fehlern, zum Beispiel bei der Kalibrierung, sind auch einige zufällige analytische Fehlerquellen miteinzubeziehen. So können die detektierten Flächeneinheiten aufgrund ungenauer Integration, niedrigen Konzentrationen oder möglichen Undichtigkeiten des Thermodesorption-Kältefalle-GC-MS-Systems schwanken. Darüber hinaus kann es bei sehr niedrigen Konzentrationen und Verwendung linearer Kalibriergeraden zu systematischen Fehlern bei der Quantifizierung kommen.

Im Folgenden soll mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung abgeschätzt werden, wie groß die durchschnittliche Unsicherheit der Resultate ist. Hierfür wird eine sich nur langsam ändernde Konzentration angenommen, sodass für die Emissionsrate zur Zeit t näherungsweise gilt (vgl. Kapitel 2.2.2):

3 METHODEN

$$SER(t) = \frac{n \cdot C(t)}{L} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} SER(t) &= \text{Emissionsrate in } \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1} \\ n &= \text{Luftwechsel in h}^{-1} \\ C(t) &= \text{Raumluftkonzentration in } \mu\text{g m}^{-3} \\ L &= \text{Raumbeladung in m}^2\text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Raumluftkonzentration und Emissionsrate lassen sich somit wie folgt berechnen:

$$C(t) = \frac{F \cdot a}{M \cdot z} \quad (10)$$

$$SER(t) = \frac{v \cdot F \cdot a}{V \cdot L \cdot M \cdot z} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} F &= \text{Signalfläche MS in FE} \\ a &= \text{Steigung der Kalibriergerade in } \mu\text{g FE}^{-1} \\ M &= \text{Volumenstrom der Probenahme m}^3\text{ h}^{-1} \\ z &= \text{Probenahmedauer in h} \\ v &= \text{Volumenstrom durch die Prüfkammer in m}^3\text{ h}^{-1} \\ V &= \text{Prüfkammervolumen in m}^3 \end{aligned}$$

Der Einfluss einer fehlerbehafteten Messgröße x auf das Endergebnis y kann abgeschätzt werden, indem es als Funktion der fehlerbehafteten Größe betrachtet wird. Hierzu wird der Differentialquotient gebildet und mit dem absoluten Fehler der fehlerbehafteten Größe multipliziert:

$$y = y(x) \Rightarrow \Delta y \approx \frac{dy}{dx} \cdot \Delta x \quad (12)$$

Handelt es sich um voneinander unabhängige zufällige Fehler, werden diese direkt aufsummiert:

$$y = y(x_1, x_2, \dots, x_n) \Rightarrow \Delta y^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta y}{\delta x_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta y &= \text{Gesamtfehler } F_y \text{ nach Fehlerfortpflanzung} \\ x_i &= \text{Messgröße} \\ \Delta x_i &= \text{Fehler } F_i \text{ der Messgröße } x_i \\ \Delta x_i/x_i &= \text{relativer Fehler } f_i \text{ der Messgröße } x_i \\ y &= \text{Formel zur Berechnung der Größe } y \text{ aus den Messgrößen } x_i \end{aligned}$$

3.4 Messunsicherheit und Fehlerquellen

Aus den oben dargestellten Zusammenhängen für die Fehlerfortpflanzung resultieren die folgenden Zusammenhänge. Dabei bedeuten s^2 Standardabweichung und s die Varianz.

$$s_{EF}^2 = \left(\frac{\delta EF}{\delta v}\right)^2 \cdot s_v^2 + \left(\frac{\delta EF}{\delta F}\right)^2 \cdot s_F^2 + \left(\frac{\delta EF}{\delta a}\right)^2 \cdot s_a^2 + \left(\frac{\delta EF}{\delta V}\right)^2 \cdot s_V^2 + \left(\frac{\delta EF}{\delta L}\right)^2 \cdot s_L^2 + \left(\frac{\delta EF}{\delta M}\right)^2 \cdot s_M^2 + \left(\frac{\delta EF}{\delta z}\right)^2 \cdot s_z^2 \quad (14)$$

$$s_{EF}^2 = \left(\frac{F \cdot a}{V \cdot L \cdot M \cdot z}\right)^2 \cdot s_v^2 + \left(\frac{v \cdot a}{V \cdot L \cdot M \cdot z}\right)^2 \cdot s_F^2 + \left(\frac{v \cdot F}{V \cdot L \cdot M \cdot z}\right)^2 \cdot s_a^2 + \left(\frac{v \cdot F \cdot a}{V^2 \cdot L \cdot M \cdot z}\right)^2 \cdot s_V^2 + \left(-\frac{v \cdot F \cdot a}{V \cdot L^2 \cdot M \cdot z}\right)^2 \cdot s_L^2 + \left(-\frac{v \cdot F \cdot a}{V \cdot L \cdot M^2 \cdot z}\right)^2 \cdot s_M^2 + \left(-\frac{v \cdot F \cdot a}{V \cdot L \cdot M \cdot z^2}\right)^2 \cdot s_z^2 \quad (15)$$

Mit Hilfe des folgenden Beispiels sollen die Auswirkungen angenommener und zufälliger Fehler in Höhe von 5% bis 15% auf die Messung abgeschätzt bzw. verdeutlicht werden:

Luftwechsel	$N = 3,1 \text{ h}^{-1}$	$S_N = 0,31 \text{ h}^{-1}$
Signalfläche	$F = 1,62 \times 10^5 \text{ FE}$	$S_F = 3,24 \times 10^4 \text{ FE}$
Steigung der Kalibrierfunktion	$a = 3 \times 10^{-3} \mu\text{g FE}^{-1}$	$S_a = 1,2 \times 10^{-7} \mu\text{g FE}^{-1}$
Prüfkammerbeladung	$L = 3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	$S_L = 0,465 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$
Probenahmestrom	$M = 0,006 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	$S_M = 0,00006 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Dauer der Probenahme	$z = 0,2 \text{ h}$	$S_z = 0,002 \text{ h}$
Kammervolumen	$V = 0,023 \text{ m}^3$	$S_V = 0,00023 \text{ m}^3$
Volumenstrom	$v = 0,0720 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	$S_v = 0,0072 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

Aus diesen Angaben resultiert eine Raumluftkonzentration in Höhe von $405 \mu\text{g m}^{-3}$ und eine kalkulierte Standardabweichung von $93,4 \mu\text{g m}^{-3}$, dies entspricht einer relativen Standardabweichung bzw. eines Variationskoeffiziente von 24%. Dabei wurden lediglich die zufälligen Fehler berücksichtigt. Weiter ist anzunehmen, dass das Ergebnis zusätzlich durch systematische Fehler unrichtig wird, zum Beispiel durch die teilweise durchgeführte substanzähnliche Quantifizierung (vgl. Tabelle 5). Auch kann die Quantifizierung davon abhängen, wie die Referenzsubstanzen auf das Adsorbens aufgebracht werden – gasförmig oder flüssig (Massold *et al.* 2005). Überdies ist in diesem Zusammenhang ein Durchbruch von Zielsubstanzen wegen Überschreitens des sicheren Probenahmestroms bzw. aufgrund einer zu hohen Luftkonzentration als systematischer Fehler zu betrachten. Dadurch kommt es zu einem Minderbefund, da nicht alle in der Luft enthaltenen Moleküle adsorbiert und detektiert werden. Nach Uhde (2003) führen bereits Terpenkonzentrationen in der Raumluft von 800 bis $1.000 \mu\text{g m}^{-3}$ und ein Probenahmestrom von 3 L zu einem signifikanten Durch-

3 METHODEN

bruch bei der Verwendung von Tenax.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der hohe Aufwand und die teilweise lange Dauer von Prüfkammeruntersuchungen eine statistische Absicherung der Untersuchungen erschweren. Mit Hilfe von Mehrfachbestimmungen werden zwar möglicherweise einige Unsicherheiten bei der Probenahme und Analyse kompensiert. Systematische Fehler und Unterschiede zwischen verschiedenen Prüfkammeruntersuchungen bleiben dabei allerdings unentdeckt. In diesem Zusammenhang haben Windhövel und Oppl (2005) auf die großen Schwankungen von Messergebnissen hingewiesen. In einem Ringversuch mit 20 Laboratorien wiesen sowohl die bestimmten TVOC-Werte als auch die VOC-Einzelstoffe teils erhebliche Streuungen in Höhe von Faktor 10 bis 15 zwischen dem kleinsten und größten Resultat auf. Die Standardabweichung betrug dabei bis zu 40%. Gemäß den Autoren ist demnach fragwürdig, ob Anforderungen für Summenparameter oder Einzelstoffe kleiner als $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ausreichend und reproduzierbar genau bestimmbar sind. Insbesondere vor dem Hintergrund einer gesundheitlichen Produktbewertung bzw. einer bauaufsichtlichen Zulassungsprüfung ist diese Methode daher kritisch zu betrachten (Windhövel und Oppl 2005).

4 ERGEBNISSE

Im Rahmen einer allgemeinen Risikominimierung ist die Qualität der Innenraumluft stark ins öffentliche Interesse gerückt. Obwohl eine Vielzahl verschiedenster Einflussfaktoren bekannt sind, soll vor allem mit Hilfe von Grenz- und Richtwerten eine Kontrolle und Reduzierung innenraumrelevanter Emissionsquellen erreicht werden. Als potenzielle VOC-Quellen sind davon naturgemäß auch Bauprodukte aus Holz betroffen. Höhe und Zusammensetzung der Emissionen hängen dabei von mehreren Faktoren, zum Beispiel von der Holzart oder dem Produkttyp, ab. Die bisherigen Erkenntnisse über Prozessemissionen weisen zudem auf einen Einfluss der Be- und Verarbeitungsbedingungen hin.

Für eine umfangreiche Bewertung der VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen sind die bisher publizierten Ergebnisse allerdings zu lückenhaft: Meist wurden unterschiedlich alte Proben untersucht, hierzu wurden zum Teil auch verschiedene Methoden eingesetzt. Häufig wurden die Emissionen auch nur an einem oder zwei Zeitpunkten bestimmt, sodass nur relativ wenig über den Emissionsverlauf bekannt ist. Gerade bei Verbindungen reaktiven Ursprungs ist solches Wissen notwendig für ein besseres Verständnis der Entstehungsvorgänge.

Teil dieser Arbeit ist es, mit Hilfe systematischer und längerfristiger (> 28 Tage) Prüfkammeruntersuchungen den Emissionsverlauf darzustellen. Dabei soll vor allem auf technologische Möglichkeiten zur Beeinflussung der Emissionen eingegangen werden. Alle Untersuchungen wurden an frisch produzierten OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) durchgeführt. Wie in Kapitel 2.4 dargestellt, weist diese Holzart vergleichsweise hohe natürliche (Terpene) und reaktiv gebildete Emissionen (Aldehyde) auf – die zudem häufig in der Raumluft verschiedener Innenräume nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 2.1.2). Außerdem wird der Holzwerkstoff meist großflächig eingesetzt, zum Beispiel als Bodenbelag oder als Wandfläche im Holzrahmenbau, was seine Bedeutung im Innenraum noch weiter verstärkt.

Die im Anschluss zusammengefassten Veröffentlichungen gehen dabei im Einzelnen auf folgende Fragestellungen ein:

- Unter welchen Bedingungen entstehen reaktiv gebildete VOCs?
- Welchen Einfluss haben ausgewählte Prozessbedingungen (Trocknung und Heißpressung) auf die Produktemissionen?
- Können die Emissionen durch Anpassung der betrachteten Parameter langfristig verändert werden?
- Wie geeignet sind kleine Prüfkammern zur Bestimmung von VOC-Emissionen inhomogener Naturprodukte, wie zum Beispiel Holzwerkstoffen?

4.1 Vergleich einer kleinen und großen Emissionsprüfkammer zur Bestimmung der VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (Publikation VII)

Zur Bestimmung aller bisher dargestellten Emissionen kamen Prüfkammern aus Glas zum Einsatz, die mit einem Volumen von 23 L vergleichsweise klein sind. Solche Kammern sind günstiger und einfacher zu handhaben als größere Systeme; allerdings sind bei ihrer Verwendung die Probenabmessungen begrenzt. Grundsätzlich entsprechen solche Prüfkammern den normativen Anforderungen, da das Kammervolumen alleine keinen Einfluss auf das Emissionsverhalten bzw. die daraus resultierenden Raumluftkonzentrationen ausübt. Letztere sind gemäß dem Kapitel 2.2.2 dargestellten Zusammenhang der Quotient aus Emissionsrate (SER) und flächenspezifischer Luftdurchflussrate (q) (Formel 4 und 5). SER ist als Materialeigenschaft zu betrachten und q hängt von den Prüfkammerbedingungen ab. Daraus folgt, dass sich bei gleichem q und gleichem SER auch gleiche Raumluftkonzentration einstellen sollten. Bestätigt wurde dieser Zusammenhang unter anderem von Jann *et al.* (1999) am Beispiel verschiedener beschichteter Holzwerkstoffe. Aufgrund der Beschichtung sind sie allerdings als relativ homogenes Material anzusehen. Für sehr inhomogene Materialien sind nach Wensing (1989) kleine Prüfkammern unter Umständen weniger gut geeignet.

Am Beispiel einer industriell hergestellten und 16 mm dicken OSB aus *Pinus sylvestris* L. soll überprüft werden, ob die in einem Glasexsikkator ermittelten Emissionen mit jenen übereinstimmen, die in einer 1 m³ großen Prüfkammer bestimmt wurden. Im Vordergrund steht dabei die Frage, ob das Material einer Grobspanplatte bzw. einer OSB homogen genug verteilt ist, sodass auch auf Basis kleiner Probenabmessungen allgemeine Aussagen über das Emissionsverhalten größerer Oberflächen möglich sind.

Die Emissionsmessung begann ungefähr 24 Stunden nach der Herstellung des Holzwerkstoffs. Aus der Platte wurden hierfür zwei unterschiedlich große Proben geschnitten und in die beiden Prüfkammern eingebracht. In Tabelle 6 werden die Konditionen beider Prüfkammern miteinander verglichen. Hervorzuheben ist dabei, dass die flächenspezifische Luftdurchflussrate q in beiden Kammern 1 m³ h⁻¹ m⁻² beträgt.

Tabelle 6: Prüfkonditionen der beiden Emissionsprüfkammern

Parameter	Exsikkator	Prüfkammer
Volumen in m ³	0,023	1,0
Probenoberfläche in m ²	0,072	1,0
Beladungsgrad in m ² m ⁻³	3,1	1,0
Luftdurchfluss in m ³ h ⁻¹	0,072	1,0
Luftwechselrate in h ⁻¹	3,1	1,0
Flächenspezifische Luftdurchflussrate in m ³ h ⁻¹ m ⁻²	1,0	1,0

4 ERGEBNISSE

Die Terpenemissionen der OSB weisen das für die Substanzgruppe typische Abklingverhalten auf und sind von 6.424 bzw. 7.076 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1 m^3 bzw. 23 L) nach 3 Tagen auf 400 bzw. 399 $\mu\text{g m}^{-3}$ nach 45 Tagen abgeklungen (vgl. Abbildung 6). Auch die Zusammensetzung entspricht dabei allen bisherigen Beobachtungen. Die höchsten Emissionen stammen von α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse sowie relativen Abweichungen der beiden Prüfkammeruntersuchungen detailliert aufgeführt. Die Unterschiede zwischen den parallel bestimmten Terpenkonzentrationen reichen dabei zwischen 10% am dritten und 0% am letzten Tag der Untersuchung (vgl. Tabelle 7). Größer dagegen fallen die Unterschiede in den nachgewiesenen Einzelsubstanzen aus, diese schwanken zwischen 0% und 27%.

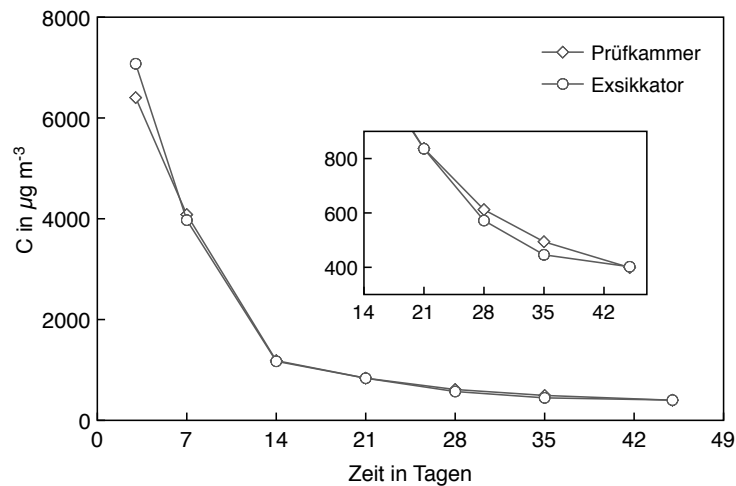


Abbildung 6: In unterschiedlichen Emissionsprüfkammern bestimmte Terpenemissionen der OSB

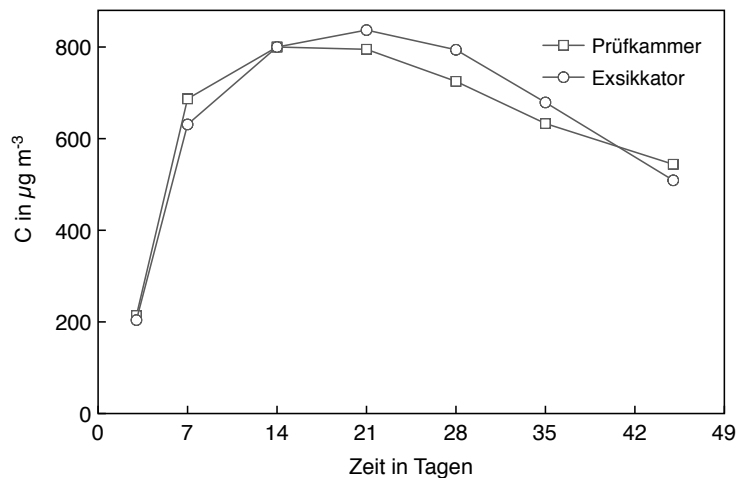


Abbildung 7: In unterschiedlichen Emissionsprüfkammern bestimmte Aldehydemissionen der OSB

Auch der in Abbildung 7 gezeigte Verlauf der Aldehydemissionen entsprach grundsätzlich den Erwartungen: Die Verbindungen entstehen im Laufe der Prüfung und beginnen daraufhin langsam abzuklingen. Hexanal und Pentanal dominieren dabei die Zusammensetzung. Ebenso wie bei den Terpenen waren zwischen den beiden Prüfkammern nur verhältnismäßig geringe Unterschiede feststellbar. Am dritten Tag wurden Konzentrationen in Höhe von 212 bzw. 220 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1 m^3 bzw. 23 L) bestimmt. Diese stiegen an und erreichten nach zwei Wochen Prüfzeit ihr Maximum von 792 bzw. 793 $\mu\text{g m}^{-3}$. Im Zuge des sich anschließenden Abklingens reduzierten sich die Aldehydkonzentrationen auf 501 bzw. 559 $\mu\text{g m}^{-3}$ (1 m^3 bzw. 23 L) nach 45 Tagen. Die Abweichungen in den Aldehyd-Summenwerten schwanken zwischen 6% und 12%, die der Einzelsubstanzen ist etwas höher und reicht von 0% bis 24% (vgl. Tabelle 7).

Größere Unterschiede zwischen den beiden Prüfkammern waren lediglich nach 28 Tagen bei der Hexansäure feststellbar. Zurückzuführen sind diese möglicherweise auf einen Fehler bei der Probenahme oder der Thermodesorption bzw. der Kryofokussierung. Darüber hinaus gab es nach drei Tagen eine Abweichung von 67% zwischen den sonstigen Verbindungen. Es handelt sich allerdings um einen Summenwert mit Konzentrationen in Höhe von 3 bzw. 5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Die in dieser Arbeit eingesetzten Probenahme- und Quantifizierungsmethoden sind in solchen Konzentrationsbereichen nicht exakt genug. Die von diesen beiden Fällen abgesehenen Schwankungen sind alle auf zufällige Fehler bei der Emissionsmessung, Probenahme oder Analytik zurückzuführen und entsprechen dabei den in Kapitel 3.4 dargestellten Unsicherheiten. Darüber hinaus ist mit weiteren systematischen Fehlern zu rechnen. Diese können in einem solchen Versuch jedoch nicht dargestellt werden, da die Resultate alle auf der gleichen Kalibrierung basieren – hierzu wäre die Teilnahme an einem Ringversuch erforderlich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die eingesetzten kleinen Prüfkammern (23 L) geeignet sind, um die Emissionen von OSB bzw. Holzwerkstoffen aus Kiefernholz zu bestimmen. Alle natürlichen Inhomgenitäten des Holzes wurden vermutlich durch die industrielle Streuung kompensiert und überlagern nicht den Zusammenhang zwischen Raumbeladung und Luftwechselrate in der Prüfkammer.

Bei der Emissionsprüfung von Holzprodukten ist es dennoch zwingend erforderlich, die Eigenschaften der jeweiligen Holzart zu berücksichtigen. So sind Emissionsmessungen an Vollholz ohne Angabe des Kern- und Splint- bzw. Astanteils oder des Probenalters sehr wahrscheinlich kaum miteinander vergleichbar – die Resultate hängen zu stark von jenen Faktoren ab, als dass sie als Einflussgrößen vernachlässigbar wären.

4 ERGEBNISSE

Tabelle 7: In einer großen und kleinen Prüfkammer bestimmte Emissionen einer OSB

Verbindungen	Prüfkammerluftkonzentration in µg m ⁻³ nach											
	3 Tagen			14 Tagen			28 Tagen			45 Tagen		
	1 m ³	23 L	δ	1 m ³	23 L	δ	1 m ³	23 L	δ	1 m ³	23 L	δ
<i>Terpene</i>												
α-Pinen	3.206	3.627	13%	587	577	2%	302	280	7%	196	192	2%
β-Pinen	653	625	4%	99	96	3%	41	38	7%	26	26	0%
Myrcen	98	97	1%	11	10	9%	5	4	20%	3	3	0%
3-Caren	2.199	2.470	12%	400	400	0%	221	208	6%	148	150	1%
Limonen	68	63	7%	18	17	6%	7	7	0%	4	4	0%
Cymole (p-, m- und o-)	65	74	14%	54	59	9%	25	26	4%	11	14	27%
Andere Terpene	135	120	11%	16	13	19%	11	12	9%	12	10	17%
Summe	6.424	7.076	10%	1.185	1.172	1%	612	575	6%	400	399	0%
<i>Aldehyde</i>												
Pentanal	21	19	10%	105	111	6%	83	99	19%	58	72	24%
Hexanal	188	178	5%	624	619	1%	564	615	9%	378	417	10%
Benzaldehyd	3	3	0%	8	8	0%	8	8	0%	6	7	17%
Octanal	n.n.	n.n.	-	3	3	0%	8	7	13%	12	12	0%
Nonanal	n.n.	n.n.	-	2	2	0%	4	4	0%	8	8	0%
2-Octenal	n.n.	n.n.	-	25	26	4%	24	25	4%	18	21	17%
2-Heptenal	n.n.	n.n.	-	15	15	0%	13	13	0%	8	9	13%
Andere Aldehyde	n.n.	n.n.	-	10	9	10%	12	13	8%	13	13	0%
Summe	212	200	6%	792	793	0%	716	784	9%	501	559	12%
<i>Andere Verbindungen</i>												
2-Heptanon	n.n.	n.n.	-	5	5	0%	7	7	0%	6	6	0%
1-Pentanol	2	2	0%	32	30	6%	27	33	22%	22	26	18%
1-Octen-3-ol	n.n.	n.n.	-	17	17	0%	12	13	8%	9	11	22%
Essigsäure	8	7	13%	n.n.	n.n.	-	1	1	0%	3	3	0%
Hexansäure	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	-	17	33	94%	44	49	11%
Sonstige Verbindungen	3	5	67%	15	16	7%	13	12	8%	9	10	11%
Summe	13	14	8%	69	68	1%	77	99	29%	93	105	13%
Total	6.649	7.290	10%	2.046	2.033	1%	1.405	1.458	4%	994	1.063	7%

n.n.: nicht nachweisbar

4.2 Untersuchungen über das langfristige Abklingverhalten der VOC-Emissionen von OSB nach dem Heißpressen (Publikation II)

Um den Emissionsverlauf einer gerade produzierten OSB darzustellen, wurde eine 25mm starke Platte (100% pMDI³) unmittelbar dem industriellen Heißpressvorgang entnommen. Nach einer anschließenden Abkühlphase wurde die Probe in Aluminiumfolie eingeschlagen und ins Labor transportiert. Dort begann 24 Stunden später die Emissionsprüfung über 59 Tage, wobei die Probe über den gesamten Zeitraum in der Prüfkammer verblieb.

Die VOC-Emissionen klingen kontinuierlich ab, was auf die anfänglich hohen Terpenemissionen zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 8). Vier Stunden nach Beginn der Prüfung beträgt die Terpenkonzentration $11.038 \mu\text{g m}^{-3}$ TÄ und sinkt auf $1.068 \mu\text{g m}^{-3}$ TÄ nach 28 Tagen bzw. $246 \mu\text{g m}^{-3}$ TÄ am 56. Tag. Parallel zu der abklingenden Terpenkonzentration steigen die Aldehydemissionen zunächst an: Die Anfangskonzentration von $66 \mu\text{g m}^{-3}$ TÄ (nach 4 Stunden) erreicht am 21. Tag ein Maximum von $891 \mu\text{g m}^{-3}$ TÄ. Erst von diesem Zeitpunkt an kommt es zu einem langsamen Abklingen auf $430 \mu\text{g m}^{-3}$ TÄ nach 59 Tagen (vgl. Abbildung 8). Infolgedessen sinkt der Terpenanteil an den Gesamtemissionen von circa 99% nach einem Tag auf etwa 36% am Ende der Untersuchung.

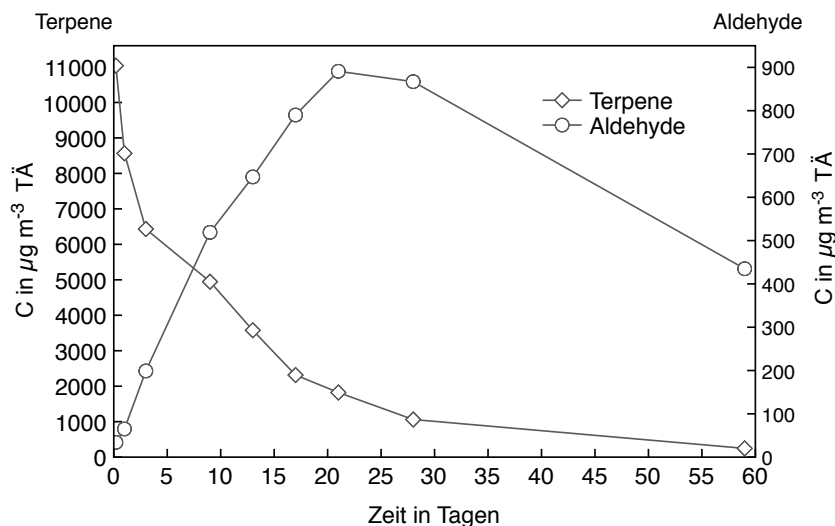


Abbildung 8: Terpen- und Aldehydemissionen einer industriell gefertigten OSB über einen Zeitraum von 59 Tagen

Terpene kommen in den Harzkanälen des Kiefernholzes vor und sind wegen ihres hohen Dampfdrucks verhältnismäßig leicht flüchtig. Es sind wichtige Verbindungen zum Schutz des Baumes ge-

3. polymeres 4,4'-Methylen di(phenylisocyanat)

4 ERGEBNISSE

gen Insekten und Pilze, die überdies den charakteristischen Geruch von Nadelholz beeinflussen. Je nach Zeitpunkt der Probenahme bestehen die Emissionen aus 88% bis 92% α -Pinen und 3-Caren – eine für die Holzart *Pinus sylvestris* L. typische Zusammensetzung (Sundin *et al.* 1992, Risholm-Sundmann *et al.* 1998, Baumann *et al.* 1999, Salthammer *et al.* 2003). Neben Monoterpenen wurden *p*-, *m*- und *o*-Cymol von der OSB freigesetzt. Wegen sehr ähnlicher Massenspektren konnten die Isomere nicht identifiziert werden sondern wurden lediglich durch unterschiedliche Retentionszeiten voneinander unterschieden. In Tabelle 8 wird aus diesem Grund der Summenwert angegeben. Ihre Konzentration steigt im Verlauf der Emissionsprüfung – im Gegenteil zu allen anderen Terpenen. Nach McGraw *et al.* (1999) können Cymole auch durch Temperatureinwirkung aus Camphen, Limonen und 3-Caren gebildet werden. Womöglich schreitet die Reaktion auch noch nach der Temperatureinwirkung fort und erklärt so den leichten Konzentrationsanstieg.

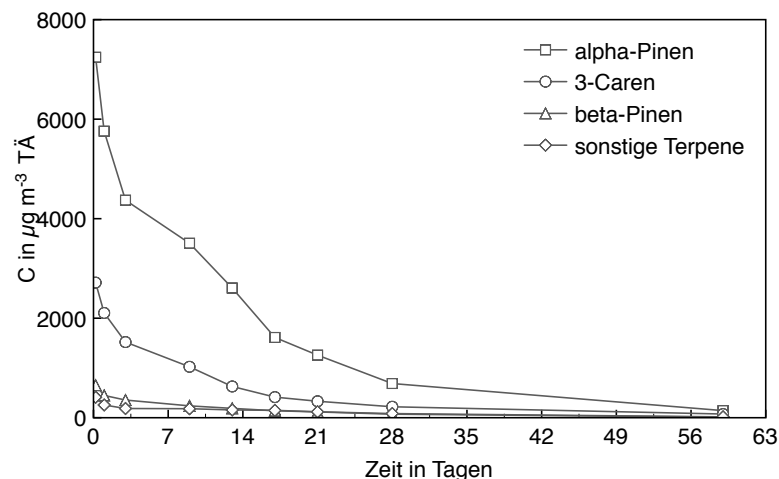


Abbildung 9: Zusammensetzung der Terpenemissionen einer industriell gefertigten OSB über 59 Tage

Aldehyde sind keine primären Extraktstoffe des Kiefernholzes, sondern entstehen erst im Anschluss an die OSB-Herstellung. Wegen ihrer niedrigen Geruchsschwellen führen sie zu einem veränderten Geruch der OSB im Vergleich zu reinem Kiefernholz. Die Schwellenwerte reichen dabei von $1 \mu\text{g m}^{-3}$ (1-Decenal) bis zu $59 \mu\text{g m}^{-3}$ (Hexanal) (Jensen und Wolkoff 1996, Larsen *et al.* 2000).

Die Aldehydemissionen der OSB bestehen überwiegend aus Hexanal (81% bis 86%); bei den restlichen Verbindungen handelt es sich um gesättigte und ungesättigte Verbindungen, wie zum Beispiel Pentanal, Octanal oder 2-Octenal, die in deutlich geringeren Konzentrationen vorkommen. Der zunächst verhältnismäßig schnell ansteigende und anschließend langsam abklingende Emissionsverlauf ist dabei kennzeichnend für alle Aldehyde. Dennoch steigen und sinken die Konzentrationen der Verbindungen unterschiedlich schnell (vgl. Abbildung 10).

In den wenigsten früheren Veröffentlichungen wurden ansteigende Aldehydemissionen von Holzwerkstoffen beschrieben. So haben Baumann *et al.* (2000) die Prüfkammerluftkonzentration lediglich zu einem Zeitpunkt bestimmt, eine Aussage über den Verlauf der Emissionen ist somit unmöglich.

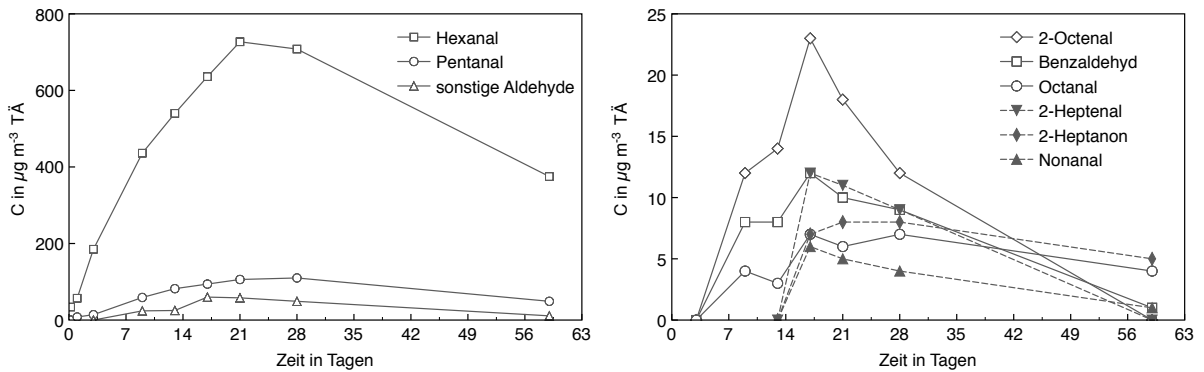


Abbildung 10: Zusammensetzung der Aldehydemissionen einer industriell gefertigten OSB über 59 Tage

Leicht sinkende bzw. konstante Konzentrationen haben Salthammer *et al.* (2003) beobachtet. Die Autoren sprechen zwar von einem gerade produzierten Holzwerkstoff – Angaben über dessen genaues Alter und die Lagerungsbedingungen fehlen jedoch. Postuliert wurde ein solcher Emissionsverlauf allerdings bereits von Back *et al.* (2000) auf Basis der unterschiedlichen Autoxidationsraten von ungesättigten Fettsäuren (vgl. Abbildung 11).

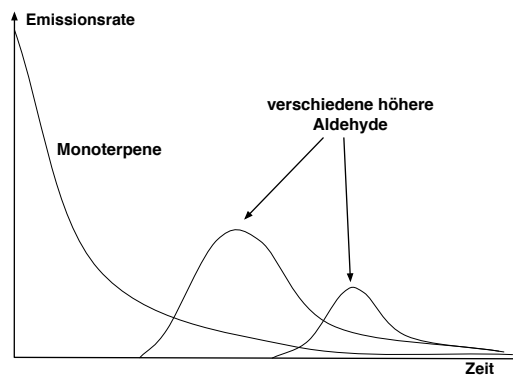


Abbildung 11: Zu erwartender Verlauf der Aldehydemissionen von Holzwerkstoffen nach Back et. al (2000)

Bezogen auf ihr Trockengewicht enthalten Kiefern- und Fichtenholz 3% bis 5% Triglyceride (überwiegend im Splintholz) und freie Fettsäuren (vor allem im Kernholz) (Ekman und Holmborn 2000). Nach Holmborn und Eckman (1978) sind 95% davon ungesättigt und bestehen zu 35,5% aus der einfach ungesättigten Ölsäure und zu 40,5% aus der zweifach ungesättigten Linolsäure. Ins-

4 ERGEBNISSE

besondere die ungesättigten Fettsäuren sind relativ instabil und werden leicht zu flüchtigen Verbindungen abgebaut (Piispanen und Saranpää 2002, Svedberg *et al.* 2004). Dies kann entweder autoxidativ oder enzymkatalysiert geschehen (Chan 1987, Noordermeer *et al.* 2001). Aufgrund der verhältnismäßig hohen Temperaturen bei der Holzwerkstoffherstellung ist letzteres allerdings auszuschließen: Alle Enzyme werden dadurch vermutlich denaturiert.

Nach Chan (1987) werden „spontane“ Reaktionen zwischen Luftsauerstoff und organischen Verbindungen, die ohne äußere oder enzymatische Einwirkung stattfinden, als Autoxidation bezeichnet. Gerade ungesättigte Verbindungen (zum Beispiel Lipide) werden autoxydiert und dabei radikalisch degradiert (vgl. Abbildung 12). So ist zum Beispiel das Verderben von Nahrungsmitteln, etwa das Ranzigwerden von Butter, auf Autoxidationen zurückzuführen.

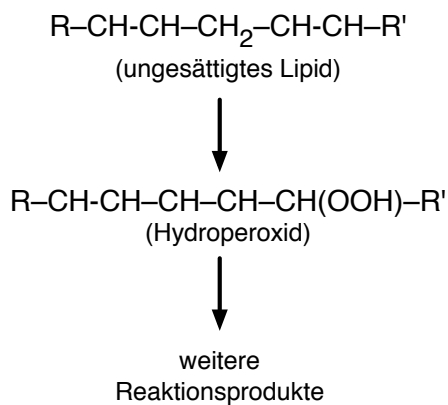


Abbildung 12: Schema der autoxidativen Spaltung ungesättigter Fettsäuren

Bei der Autoxidation kommt es grundsätzlich zu einer Primärreaktion zwischen dem Sauerstoff und den ungesättigten Lipiden. Dadurch entsteht ein Hydroperoxid bzw. ein Hydroperoxid-Radikal, das wiederum weitere Fettsäuren spaltet. Diese Kettenreaktion kann durch Metallionen oder Lichtenergie verstärkt und durch Antioxidantien inhibiert werden. Da die Hydroperoxidradikale immer weitere Fettsäuren spalten, steigt die anfänglich recht niedrige Autoxidationsrate im Laufe der Zeit immer weiter – ein für Radikal-Ketten-Reaktionen typisches Verhalten. Den allgemeinen Ablauf einer Autoxidation beschreibt Chan (1987) wie folgt bzw. wie in Abbildung 13 dargestellt.

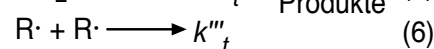
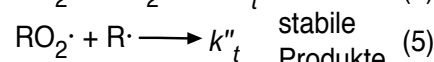
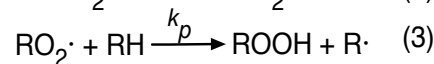
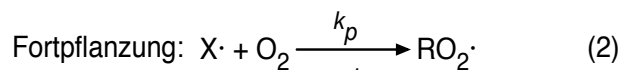
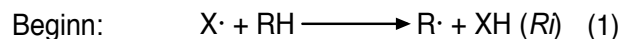


Abbildung 13: Reaktionsschema der Autoxidation: Beginn, Fortpflanzung und Abschluss

Zu **Beginn** reicht bereits die Wirkung eines oder mehrerer Radikale aus, um den Wasserstoff abzuspalten. Es kann sich hierbei um ein Ion der Übergangsmetalle⁴ handeln; Hydroperoxide können aber auch durch Photolyse oder hohe Energieeinstrahlung zu Radikalen (RO·) gespalten werden.

Die beiden sich anschließenden **Fortpflanzungs**-Reaktionen sind die Basis der nun ablaufenden Kettenreaktion. Es ist anzunehmen, dass die Reaktion (2), die so genannte Oxygenierung, schnell verläuft und fast keine Aktivierungsenergie hierfür mehr erforderlich ist.

Die Bindungs-Dissoziationsenergie D(R-H) korreliert mit der Aktivierungsenergie für Reaktion (3) (Bolland 1949, 1950, zitiert in Chan 1987), wodurch sich die höhere Oxidationsgeschwindigkeit mehrfach ungesättigter Fettsäuren im Vergleich zu einfach ungesättigten erklärt. Da die Dissoziationsenergie von R=Alkyl-Bindungen um etwa 20 kcal höher liegt als bei entsprechenden Alkenylgruppen, erfordert eine Oxidation gesättigter Fettsäuren extremere Bedingungen als die von ungesättigten. Sowohl freie organische Radikale als auch Metallionen können die Kettenreaktion zum **Ab-schluss** bringen. Nach Kamiya *et al.* (1963) erreicht die Oxidationsrate eine Grenze, nach deren Überschreitung ein Ansteigen des Katalysators nicht mehr zu einem Anstieg der Reaktionsrate führt. Tobolsky (1948) führt dies darauf zurück, dass wegen eines beschleunigten Abbaus von Hydroperoxid durch den Katalysator, Abbau und Neubildung der Reaktion in ein Gleichgewicht kommen.

Bei diesem Vorgang werden verschiedenste mehr oder weniger flüchtiger Verbindungen gebildet, vor allem Aldehyde. Katalysiert wird dieser Vorgang durch die im Kiefernholz enthaltenen Übergangsmetalle – wie Eisen (Fe), Mangan (Mn) oder Kupfer (Cu). Je nach Metall enthält *Pinus sylvestris* L. 0,1 bis 100 mg kg⁻¹ (Ivaska und Harju 1998). In Abhängigkeit von der Fettsäure entstehen bei der Autoxidation unterschiedliche Substanzen in verschiedenen Konzentrationen. Die Spaltung der Linolsäure führt unter anderem zur Bildung von Hexanal, Pentanal oder 2-Octenal. Octanal und Nonanal dagegen sind typische Spaltprodukte der Ölsäure. Da die Autoxidationsgeschwindigkeit vor allem von der Anzahl ungesättigter Bindungen der Fettsäure abhängt, bilden sich die Verbindungen unterschiedlich schnell. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren reagieren schneller als einfach ungesättigte oder gesättigte Fettsäuren (Grosch 1987). Als Spaltprodukte der Linolsäure sind Hexanal und Pentanal schon von Beginn an in den Emissionen nachweisbar und erreichen auch ihre maximale Konzentration am frühesten. Octanal und Nonanal – Reaktionsprodukte der Linolsäure – treten erst später auf und weisen einen abweichenden Emissionsverlauf auf (vgl. Abbildung 12). Im Verlauf der Autoxidation werden nicht nur Fettsäuren gespalten, auch die Aldehyde können zu organischen Säuren oxidiert werden. Bei den hohen Hexanalemissionen der OSB wäre demnach das Auftreten von Hexansäure zu erwarten. Allerdings waren unter den Untersuchungs- und Analysebedingungen

4. Elemente (ausschließlich Metalle), deren Atome eine nur teilweise gefüllte d-Schale haben oder die ein oder mehrere Kationen mit unvollständig gefüllter d-Schale bilden können und daher eine Neigung zum Wertigkeitswechsel aufweisen. Insbesondere bei Redoxvorgängen kann dies von großer Bedeutung sein (Roempp 2006).

4 ERGEBNISSE

dieses Versuches keine organische Säuren nachweisbar.

Gestartet wird die Kettenreaktion unter anderem durch Einwirkung hoher Energie, zum Beispiel Strahlung (Chan 1987). Aber auch die Temperaturen bei der Holz Trocknung oder Heißpressung reichen hierfür möglicherweise aus. Daraus ist zu schließen, dass neben der Holzart eventuell auch die Prozessbedingungen Einfluss auf die Bildung der Aldehydemissionen ausüben. Gestützt wird diese These durch die Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Prozessemissionen von den Prozessbedingungen (vgl. Kapitel 2.4.2). Dabei erscheint es zunächst am einfachsten, den harz- und fettreichen Rohstoff Kiefernholz durch eine extraktstoffärmere Holzart zu substituieren, um so Holzwerkstoffe mit niedrigeren Emissionen herzustellen. Dies ist jedoch aus logistischen Gründen und angesichts der nur regionalen Verfügbarkeit verschiedener Holzarten ohne weiteres möglich. Zudem fehlen derzeit Erkenntnisse über das Emissionsverhalten anderer Holzarten. In weiteren Untersuchungen ist deshalb zu klären, ob und inwieweit die Produktemissionen durch Anpassungen des Herstellungsvorgangs verändert werden können. Außerdem ist die Frage zu beantworten, welchen Einfluss Lagerungsbedingungen und -dauer auf die VOC-Emissionen ausüben. Aus den Abbildungen 8 und 10 geht deutlich hervor, dass die Konzentrationsänderung in den ersten drei bis vier Wochen nach der Herstellung am größten ist. Bei der Bewertung ist überdies zu beachten, dass industriell gefertigte Holzwerkstoffe über diesen Zeitraum üblicherweise stapelgelagert werden.

Es konnte nachgewiesen werden, dass gemäß der Hypothese von Back *et al.* (2000), Aldehyde erst im Anschluss an die Holzwerkstoffherstellung entstehen. Daraus folgt, dass verschiedene Emissionsmessungen nur dann reproduzierbar und vergleichbar sind, wenn Proben ungefähr gleichen Alters untersucht werden. Bei der Beurteilung des Verlaufs der Aldehydemissionen ist außerdem darauf hinzuweisen, dass ein oder zwei Messpunkte nicht ausreichen, um sichere Aussagen über den Emissionsverlauf zu treffen.

Tabelle 8: VOC-Emissionen einer industriell gefertigten OSB

Verbindung	Prüfkammerluftkonzentration C in $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ nach									
	1 Tag	3 Tagen	9 Tagen	13 Tagen	17 Tagen	21 Tagen	28 Tagen	59 Tagen		
<i>Terpene</i>										
α -Pinen	5758	4371	3506	2606	1613	1257	687	143		
Camphen	44	36	25	27	17	14	9	n.n.		
β -Pinen	448	355	238	188	140	114	71	13		
Myrcen	46	37	17	9	7	n.n.	n.n.	n.n.		
3-Caren	2105	1520	1023	628	414	331	220	74		
Limonen	59	45	42	33	33	28	18	3		
Terpinolen	29	12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
Cymole (p-, m- und o-)	32	29	71	78	87	74	56	14		
Andere Terpene	46	25	26	8	5	3	n.n.	n.n.		
Terpenoide	n.n.	n.n.	8	9	8	8	7	n.n.		
Summe	8567	6430	4956	3586	2323	1831	1068	246		
<i>Aldehyde & Ketone</i>										
Pentanal	8	14	59	82	94	106	110	49		
Hexanal	57	185	436	540	636	727	708	375		
Benzaldehyd	n.n.	n.n.	8	8	12	10	9	1		
Octanal	n.n.	n.n.	4	3	7	6	7	4		
Nonanal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	5	4	1		
2-Heptenal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	12	11	9	n.n.		
2-Octenal	n.n.	n.n.	12	14	23	18	12	n.n.		
2-Heptanon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	7	8	8	5		
Summe	66	199	519	647	798	891	867	435		
<i>Total</i>	8632	6630	5476	4234	3121	2723	1935	681		

n.n.: nicht nachweisbar

4.3 Einflüsse auf die VOC-Emissionen von Holzwerkstoffen (Publikation III)

Üblicherweise werden Holzwerkstoffe nach ihrer Herstellung im Stapel gelagert. Eine solche Heißstapelung hat nach Ohlmeyer und Kruse (2001) die Formaldehydemissionen verschiedener Holzwerkstoffe signifikant reduziert. Im Folgenden soll untersucht werden, ob es einen vergleichbaren Einfluss auf die VOC-Emissionen von OSB gibt. Aus industriell produzierten Platten wurde hierzu ein Holzwerkstoffstapel gebildet. Dabei handelte es sich um Proben aus der gleichen Produktionscharge wie in Publikation II (vgl. Kapitel 4.1). Die Platten waren 25 mm stark, aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) und zu 100% isocyanatgebunden. Nach dem Heißpressen und der anschließenden Abkühlphase im Sternwender wurden die $2,5 \times 3$ m² großen Platten etwa 1,6 m hoch gestapelt; die Oberflächentemperatur betrug dabei etwa 50°C. Jeweils nach drei Tagen und nach sechs Monaten wurden aus der Stapelmitte Proben entnommen und im Labor auf ihre Emissionen untersucht. Die nach drei Tagen entnommene OSB hatte eine Oberflächentemperatur von circa 35°C.

Wie zu erwarten, waren die VOC-Emissionen der gestapelten Proben ähnlich zusammengesetzt wie die der ungestapelten OSB, sie bestanden fast ausschließlich aus Terpenen und Aldehyden (vgl. Tabelle 9). Abbildung 14 zeigt die abklingenden Terpenemissionen der unterschiedlich lange gestapelten Platten. Darin sind deutliche Unterschiede in Höhe und dem Verlauf der Emissionen zu erkennen. Die für drei Tage gestapelte Probe wies die höchsten Terpenemissionen auf, die vier Stunden nach Prüfbeginn $18.482 \mu\text{g m}^{-3} \text{TÄ}$ betragen und auf $504 \mu\text{g m}^{-3} \text{TÄ}$ am 28. Tag abgeklungen sind. Damit unterschritten sie die anfänglich niedrigeren Terpenemissionen der ungestapelten Platte (11.038 bzw. $1.068 \mu\text{g m}^{-3} \text{TÄ}$). Die wenigsten Terpene setzte die für ein halbes Jahr eingestapelte OSB frei: $804 \mu\text{g m}^{-3} \text{TÄ}$ (nach 72 Stunden) bzw. $199 \mu\text{g m}^{-3} \text{TÄ}$ (nach 28 Tagen).

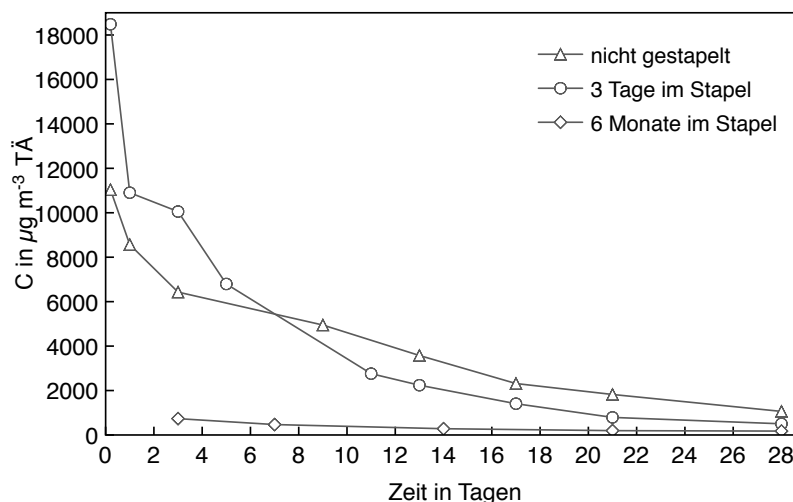


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Terpenemissionen unterschiedlich lange gestapelter OSB

Auffällig waren auch die relativ hohen Terpenoidemissionen der gestapelten Holzwerkstoffe. Während die ungestapelte Platte nur vernachlässigbare Terpenoidmengen freisetzt (7 bis 9 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ), schwankten die Emissionen der gestapelten Proben zwischen 23 und 68 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ (drei Tage gestapelt) bzw. 14 und 148 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ (sechs Monate gestapelt). Als Terpene werden alle Oxidationsprodukte der Terpene verstanden – unter anderem Terpenalkohole, -aldehyde oder -ketone.

Die Lagerung in einem Plattenstapel hat ebenfalls Einfluss auf die Aldehydemissionen. Dabei sind nicht nur unterschiedlich hohe Konzentrationen zu beobachten, sondern auch ein veränderter Emissionsverlauf (vgl. Abbildung 15). Am auffälligsten dabei sind die kontinuierlich abklingenden Emissionen der sechs Monate lang gestapelten OSB, die kontinuierlich von 1.383 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ (72 Stunden) auf 555 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ (28 Tage) sinken. Aufgrund ihres Verlaufes übersteigen die Emissionen der sechs Monate lang gestapelten Probe anfänglich die der nicht bzw. kurz gestapelten Platte. Erst im weiteren Verlauf der Prüfung unterschreiten sie das Niveau dieser Proben. Auffällig bei den Aldehydemissionen der kurz gestapelten Platte ist die frühe Aldehydkonzentration von 767 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ nach 4 Stunden. Dieser Wert sinkt anfänglich (582 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ), steigt dann an und nähert sich im Verlauf der Prüfung dem Konzentrationsniveau der ungestapelten OSB. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass neben Terpenen und Aldehyden von der lange gestapelten Platte auch Alkohole und Hexansäure freigesetzt werden. Nach 72 Stunden werden 99 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ Hexansäure und 275 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ 1-Pentanol nachgewiesen. Am Ende der Untersuchung sind diese Konzentrationen auf 12 (Hexansäure) und 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ (1-Pentanol) gefallen. Neben einigen anderen Substanzen werden diese in Tabelle 9 als „Andere Verbindungen“ zusammengefasst.

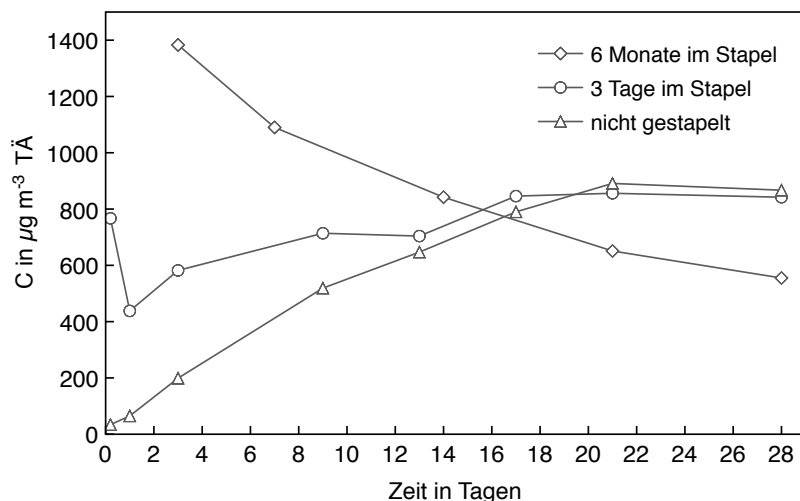


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der Aldehydemissionen unterschiedlich lange gestapelter OSB

4 ERGEBNISSE

Die zu beobachtenden Phänomene sind vermutlich auf eine Vielzahl unterschiedlicher miteinander zusammenhängender Faktoren zurückzuführen. Die bedeutsamste Rolle spielt dabei möglicherweise die erhöhte Temperatur bzw. das verzögerte Abkühlen im Stapel. Bis es darin zu einem Temperatenausgleich mit der Umgebung kommt, können – je nach Anfangstemperatur – mehrere Wochen verstreichen (Ohlmeyer 2002). Erhöhte Temperaturen fördern aber auch die Verflüchtigung von VOCs, sodass von einer warmen Holzwerkstoffoberfläche mehr Terpene emittieren als von einer kühleren. Vor allem die sehr hohen Terpenemissionen der kurzgestapelten Probe sind deshalb auf eine verlängerte Temperaturexposition im Stapel zurückzuführen. Im gestapelten Zustand können die Substanzen nur schwer von der Oberfläche entweichen und reichern sich dort an. Neben den Terpenen in den Deckschichten kommen dabei wahrscheinlich auch Verbindungen hinzu, die aus der Mittelschicht an die Oberflächen diffundieren. Nach Entfernen der Probe aus dem Stapel können die angereicherten VOCs entweichen. Die daraus resultierenden erhöhten Anfangsemissionen haben schließlich geringere Emissionen am Ende der Untersuchung zur Folge – vor allem im Vergleich zur ungestapelten Probe. Dass die niedrigsten Terpenemissionen von dem am längsten gestapelten Holzwerkstoff ausgehen, ist eventuell auf das tatsächliche Probenalter zurückzuführen. Dies weist darauf hin, dass es auch im gestapelten Zustand der OSB zu einer Verflüchtigung von VOCs kommt. Eine im Vergleich dazu unter idealen Bedingungen gelagerte Probe – das heißt vereinzelt und bei konstantem Luftwechsel – würde nach einem halben Jahr allerdings niedrigere Emissionen aufweisen.

Da Aldehyde erst im Anschluss an die Fertigung entstehen (vgl. Kapitel 4.1), wirkt sich die Stapel Lagerung naturgemäß auch auf diese Verbindungen aus. Eine kurze Lagerung bei erhöhten Temperaturen beschleunigt die Aldehydbildung, so dass zu Beginn der Prüfkammeruntersuchung weniger neue Aldehyde gebildet werden. Am Ende der Untersuchung unterscheiden sich die Emissionen beider Holzwerkstoffe allerdings kaum mehr. Der begrenzte Betrachtungszeitraum lässt jedoch keine Aussagen zu über eventuelle Unterschiede im weiteren Verlauf bzw. über das Abklingverhalten beider Proben. Am deutlichsten verändert verlaufen die Aldehydemissionen des lange gestapelten Holzwerkstoffs. Während der sechsmonatigen Lagerung fand anscheinend eine vollständige Aldehydbildung statt. Da, wie bereits dargestellt, im gestapelten Zustand von einer behinderten Verflüchtigung auszugehen ist, werden auch die gebildeten Aldehyde nur relativ langsam freigesetzt und können sich an den Deckschichten im Stapel anreichern. Erst nach Entnahme der Probe aus dem Stapel können alle gebildeten Verbindungen unbehindert und kontinuierlich entweichen.

Die Ergebnisse unterstreichen den Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die VOC-Emissionen von Holzwerkstoffen. Entscheidend ist dabei vor allem die Lagerungsdauer: Auf einen längeren Zeitraum bezogen werden Terpenemissionen vor allem durch eine kurzzeitige Lagerung reduziert. Offensichtlich ist zudem die beschleunigte Aldehyd-Bildungsrate der im Stapel gelagerten Proben. Inwieweit die absolute Menge gebildeter Aldehyde durch die Lagerung beeinflusst wird, kann auf Basis der vorliegenden Resultate nicht abgeschätzt werden. Eine deutliche Reduzierung der Aldehydemissionen, wie sie Ohlmeyer und Kruse (2001) für Formaldehyd nachweisen konnten, ist allerdings nicht erkennbar. Dies ist überwiegend darauf zurückzuführen, dass der Formaldehyd vor allem aus den verwendeten Klebstoffen stammt und nicht aus Extraktstoffen gebildet wird.

Diese Zusammenhänge sind zudem eine plausible Erklärung dafür, dass sowohl abklingende (Kuebart 2004, Salthammer *et al.* 2003) als auch ansteigende Aldehydemissionen von OSB aus Kiefernholz (Tobisch *et al.* 2005) beobachtet wurden.

Tabelle 9: VOC-Emissionen unterschiedlich lange gestapelter OSB

Verbindung	Prüfkammerluftkonzentration C in $\mu\text{g m}^{-3}$ TÄ nach												
	3 Tagen			5 bzw. 7 Tagen			13 bzw. 14 Tagen			28 Tagen			
	3 Tage	6 Monate	3 Tage	3 Tage	6 Monate	3 Tage	3 Tage	6 Monate	3 Tage	3 Tage	6 Monate	3 Tage	6 Monate
	Zeit im Stapel												
<i>Terpene</i>													
α -Pinen	7.876	501	5.218	297	1.617	158	298	90					
Camphen	76	25	54	16	26	8	n.n.	2					
β -Pinen	489	37	362	26	162	16	40	9					
3-Caren	1.257	62	861	59	251	54	78	49					
Limonen	62	7	52	5	28	4	12	3					
Cymole (p-, m- und o-)	252	95	224	62	149	42	68	23					
Andere Terpene	42	9	25	3	6	1	8	n.n.					
Terpenoide	56	68	47	50	14	26	n.n.	23					
Summe	10.110	804	6.843	518	2.253	309	504	199					
<i>Aldehyde & Ketone</i>													
Pentanal	88	193	99	146	114	109	117	75					
Hexanal	431	983	530	797	651	607	659	383					
Benzaldehyd	13	19	13	14	16	11	13	9					
Octanal	7	32	8	26	11	22	12	22					
Nonanal	10	25	8	18	8	22	8	14					
2-Heptenal	n.n.	8	18	7	13	6	11	4					
2-Octenal	25	28	30	19	22	13	12	9					
2-Heptanon	8	57	8	30	11	29	14	17					
Andere Aldehyde	n.n.	38	n.n.	33	n.n.	24	n.n.	22					
Summe	582	1.383	714	1.090	846	843	846	555					
Andere Verbindungen	n.n.	408	n.n.	249	n.n.	99	n.n.	65					
Total	10.692	2.595	7.557	1.857	3.099	1.251	1.350	819					

n.n.: nicht nachweisbar

4.4 Einfluss von Trocknungstemperatur und Presszeitfaktor auf die VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (Publikation V)

Bei der industriellen Herstellung von Holzwerkstoffen wird das Holz sowohl bei der Trocknung als auch beim anschließenden Pressvorgang Temperaturen zwischen 200°C und 250°C ausgesetzt. Dass solche Temperaturen Einfluss auf die im Prozess freiwerdenden VOCs ausüben, wurde bereits in früheren Untersuchungen festgestellt (vgl. Kapitel 2.4). In welchem Umfang davon Verlauf und Höhe der Produktemissionen betroffen sind, ist bisher allerdings weitestgehend ungeklärt – insbesondere bei Verbindungen reaktiven Ursprungs. Dabei ist durchaus vorstellbar, dass bei niedrigeren Temperaturen weniger Fettsäuren gespalten würden und daraus niedrigere Aldehydemissionen resultieren. Die folgenden Versuche sollen daher klären, welchen Einfluss Prozessparameter auf die Produktemissionen ausüben.

Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) wurde industriell zu Deckschichtstrands zerspant und etwa 24 Stunden später in einer Laboranlage zu Holzwerkstoffen verarbeitet. Zunächst wurde das Material in einem direkt beheizten Trommeltrockner bei 120°C bzw. 170°C auf eine Holzfeuchte von 2,5% bis 3% getrocknet. Die zu 4% mit pMDI beleimten Strands wurden daraufhin zufällig gestreut und auf einer Ein-Etagen-Laborpresse bei einer Heizplattentemperatur von 200°C zu 50 × 50 cm² großen Platten verpresst. Hierfür wurden Presszeitfaktoren von 8 und 12 s mm⁻¹ verwendet. Bei 16 mm dicken OSB entspricht dies einer gesamten Presszeit von 128 und 192 Sekunden. Nach der Herstellung wurden die Proben in Aluminiumfolie eingeschlagen und in das Labor transportiert, wo sie in ihr endgültiges Format (722 cm²) geschnitten wurden, bevor die Emissionsprüfungen begannen. Verglichen wurden die Ergebnisse mit den Emissionen einer aus industriell getrockneten Strands produzierten OSB. Diese ebenfalls 16 mm starke Probe wurde bei 220°C und mit 8 s mm⁻¹ gepresst und wies einen Leimanteil von 4% pMDI auf. Je nach Produktionsbedingungen werden die Proben wie folgt bezeichnet: 120/8, 120/12, 170/8, 170/12 sowie industriell. Tabelle 10 vergleicht die Eigenschaften miteinander.

Tabelle 10: Eigenschaften und Produktionsbedingungen der hergestellten OSB

Produktionsbedingungen	Probenbezeichnung				
	120/8	120/12	170/8	170/12	Industriell
Trocknungstemperatur in °C	120	120	170	170	>220
Presstemperatur in °C	200	200	200	200	220
Presszeitfaktor in s mm ⁻¹	8	12	8	12	8
Dichte in kg m ⁻³	628	622	627	627	638

4 ERGEBNISSE

Die VOC-Emissionen aller Proben klingen im Verlauf der Untersuchung ab. In Tabelle 11 und 12 sind die Ergebnisse der Emissionsmessung zusammengefasst. Wie für OSB aus Kiefernholz zu erwarten, bestehen die Emissionen vor allem aus Terpenen und Aldehyden. Drei Tage nach Beladung der Prüfkammer schwankten die VOC-Konzentrationen zwischen 7.420 und 11.172 $\mu\text{g m}^{-3}$ (120/12 und 120/8). Nach 94 Tagen wurden noch 364 bis 465 $\mu\text{g m}^{-3}$ VOCs nachgewiesen, etwa 4–5% der Anfangskonzentration. Alle untersuchten Proben weisen das für OSB typische Emissionsbild auf: Anfänglich hohe, kontinuierlich abklingende Terpenemissionen, und Aldehyde, die erst während der Prüfkammeruntersuchung gebildet werden (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2).

Dass die Terpenemissionen von Holzprodukten durch höhere Temperaturen bei ihrer Be- und Verarbeitung sinken, war bereits auf Basis der Veröffentlichungen von Broege (2001) oder Salthammer *et al.* (2003) anzunehmen. Bei den OSB aus unterschiedlich getrockneten Strands ist ein solcher Effekt jedoch nicht direkt erkennbar: Am wenigsten Terpene emittiert die 120/12-Probe, das heißt die deren Strands bei niedriger Temperatur getrocknet wurden (vgl. Abbildung 16). Eine Erklärung hierfür liegt vermutlich in der Dynamik der Terpenefreisetzung während des Trocknungsvorgangs. Nach Banerjee (2001) werden die größten Terpenanteile zu Beginn frei, vor allem mit Wasser in den äußeren Schichten des Holzes. Erst dann werden Verbindungen aus inneren Bereichen zusammen mit dem Wasser an die Oberflächen transportiert. Hierzu ist aber eine ausreichend lange Trocknung notwendig. Der Unterschied in der Summe freigewordener bzw. im Holz verbleibender Terpene war zwischen Temperaturen von 105°C und 200°C und nach 120 Minuten Trocknung am größten (Banerjee 2001).

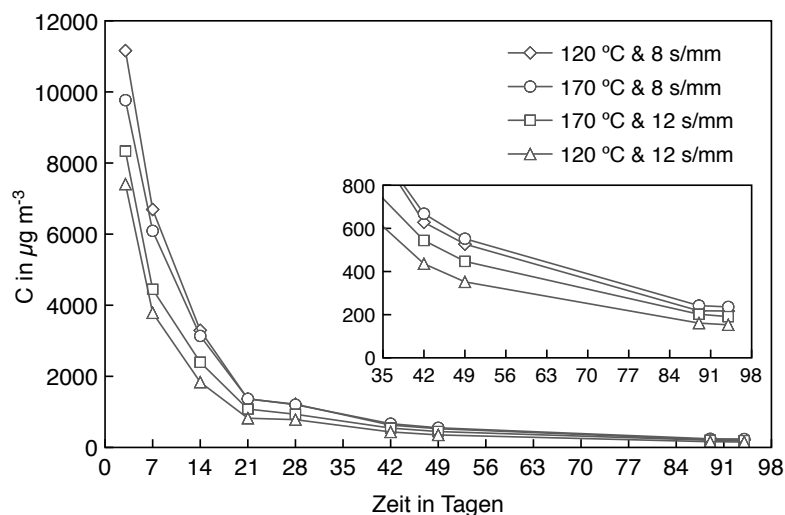


Abbildung 16: Terpenemissionen der OSB in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeit

Der in dieser Arbeit verwendete Temperaturunterschied von 50°C hat möglicherweise nicht für eine deutlichere Reduzierung der Terpenemissionen ausgereicht. Auch waren die verwendeten Trocknungszeiten von 5 bis 10 Minuten eventuell zu kurz, um größere Terpenmengen freizusetzen. Gestützt wird diese Vermutung durch die recht niedrigen Terpenemissionen der OSB aus industriell getrockneten Strands. Bei einer industriellen Strandtrocknung kommen häufig Temperaturen über 200°C zum Einsatz (vgl. Abbildung 17 und Tabelle 11).

In diesem Zusammenhang ist zudem davon auszugehen, dass der Einfluss der Trocknungstemperatur durch die Wirkung unterschiedlicher Presszeiten überlagert wurde. Größere Presszeitfaktoren bzw. längere Presszeiten führen dabei zu niedrigeren Terpenemissionen. Bei kürzerer Presszeit wurden am dritten Tag 11.163 (120/8) und 9.769 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/8) bzw. am 49. Tag 529 (120/8) und 553 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/8) Terpene nachgewiesen. Ein Presszeitfaktor von 12 s/mm¹ hat Terpenkonzentrationen von 7.408 (120/12) und 8.334 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/12) nach drei Tagen bzw. 354 (120/12) und 448 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/12) zur Folge. Dieser Unterschied ist den gesamten Betrachtungszeitraum über erkennbar (vgl. Abbildung 16). Bei einer kürzeren Presszeit wurden am dritten Tag 11.163 (120/8) und 9.769 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/8) bzw. am 49. Tag 529 (120/8) und 553 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/8) Terpene nachgewiesen. Ein Presszeitfaktor von 12 s/mm¹ hat Terpenkonzentrationen von 7.408 (120/12) und 8.334 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/12) nach drei Tagen bzw. 354 (120/12) und 448 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/12) am 49. Tag zur Folge. In längeren Presszeiten wird mehr Wärme auf das Holz übertragen, und es verflüchtigt sich mehr Terpene. Tobisch *et al.* (2005) zufolge führen längere Presszeiten zu höheren Emissionen während des Heißpressvorgangs. Es ist grundsätzlich anzunehmen, dass diese Verbindungen nicht mehr von dem Produkt emittiert werden können.

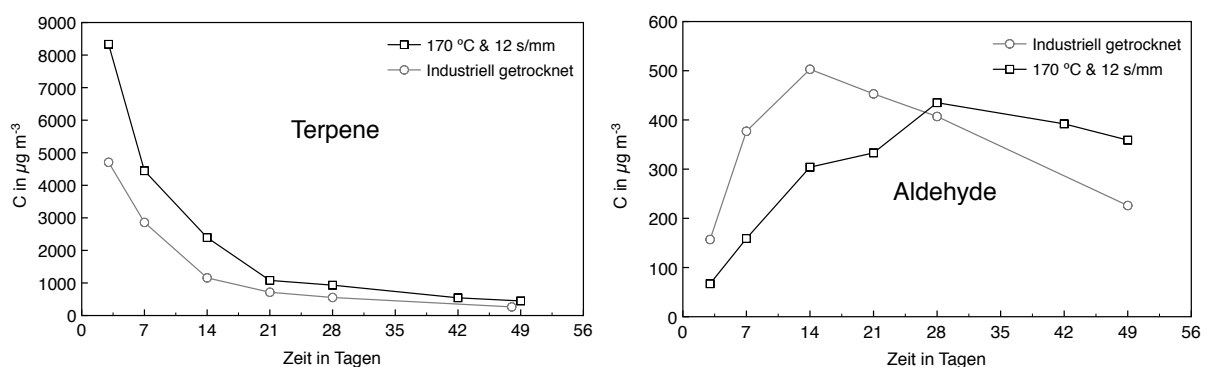


Abbildung 17: Vergleich von Terpen- und Aldehydemissionen von OSB nach einer Labor- bzw. Industrietrocknung

Neben den Terpenen beeinträchtigen die betrachteten technologischen Parameter auch die Aldehyde, wobei höhere Holz-trocknungstemperaturen zu einem deutlich veränderten Emissionsverlauf

4 ERGEBNISSE

führen. In den ersten vier Wochen wiesen die 170°C-Proben stärker ansteigende und höhere Aldehydemissionen auf als die 120°C-Proben (vgl. Abbildung 18). So waren nach 28 Tagen 394 bzw. 436 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/8 und 170/12) sowie 111 und 152 $\mu\text{g m}^{-3}$ (120/8 und 120/12) nachweisbar. Allerdings klangen die hohen Aldehydemissionen der 170°C-Proben im Verlauf der Untersuchung auch wieder stärker ab, sodass es zu einer Annäherung der Prüfkammerluftkonzentrationen kam. Am 94. Tag traten noch Aldehydkonzentrationen in Höhe von 180 und 212 $\mu\text{g m}^{-3}$ (120/8 und 120/12) bzw. 220 und 232 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170/8 und 170/12) auf. Der am 91. Tag gemessene Konzentrationsunterschied von 52 $\mu\text{g m}^{-3}$ zwischen höchster und niedrigster Aldehydkonzentration ist dabei als gering einzustufen – insbesondere vor dem Hintergrund aller methodischen Unsicherheiten (vgl. Kapitel 3.4).

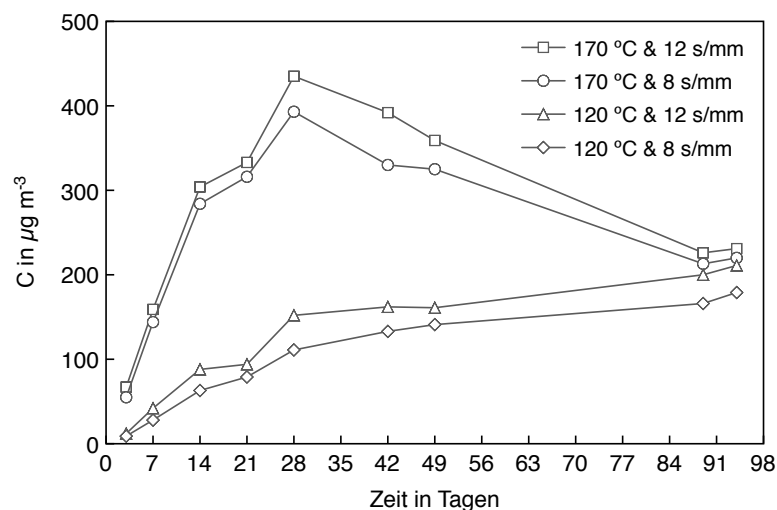


Abbildung 18: Aldehydemissionen der OSB in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Presszeit

Die aus industriell getrocknetem Holz produzierte OSB bestätigt diesen Emissionsverlauf (vgl. Abbildung 17). Ihre Aldehydemissionen wiesen nach zwei Wochen das früheste und höchste Konzentrationsmaximum (503 $\mu\text{g m}^{-3}$) auf und begannen dann am ehesten und stärksten von allen Proben abzuklingen. Im Laufe der Zeit überschritten die Aldehydemissionen der laborgetrockneten Probe die der industriell getrockneten. Am 48. Tag wurde eine Raumluftkonzentration in Höhe von 226 $\mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Bereits Broege (2001) hat nachgewiesen, dass mit der Trocknungstemperatur die Aldehydemissionen der OSB steigen. Gemessen wurden die Emissionen jedoch nur zu einem Zeitpunkt, weshalb keine Aussage über die Konzentration nach 28 Tagen möglich ist. Auch bei der von Tobisch *et al.* (2005) untersuchten OSB aus unterschiedlich getrockneten Strands bleiben Emissionsverläufe unberücksichtigt, da nur Werte nach 24 Stunden und 28 Tagen angegeben werden.

Der Einfluss unterschiedlicher Strandtrocknungstemperaturen auf die Aldehydemissionen der OSB ist offensichtlich. Dabei führen höhere Trocknungstemperaturen zu einem schnelleren und weiteren

Anstieg der Aldehydkonzentration. Dies deutet darauf hin, dass der gesamte Autoxidationsvorgang durch höhere Prozesstemperaturen beschleunigt wird. Nach Chan (1998) wird die Reaktion unter anderem durch Einwirkung hoher Energie gestartet, indem die im Holz enthaltenen Fettsäuren gespalten werden und sich daraus Hydroperoxide bzw. flüchtige Bestandteile bilden (vgl. Kapitel 4.1). Letztere spalten weitere Fettsäuren und katalysieren dadurch wiederum die Kettenreaktion. Es kann somit angenommen werden, dass aufgrund der höheren Energiemenge auch mehr Fettsäuren gespalten bzw. mehr Radikale gebildet werden. Durch höhere Temperaturen werden so eventuell auch schneller mehr Aldehyde gebildet und die gesamte Kettenreaktion kommt früher zu einem Ende. Für die 120°C-Proben bedeutet dies zwar niedrigere, aber kontinuierlich ansteigende Aldehydemissionen. Da erst verhältnismäßig wenig Aldehyde gebildet wurden, ist anzunehmen, dass diese Proben auch am Ende der Untersuchung noch ein erhöhtes Aldehydbildungspotenzial aufweisen. Ein Hinweis darauf sind auch die Konzentrationen weiterer Aldehyde, die bei den 120°C-Proben erst in den letzten Luftprobenahmen nachgewiesen werden konnte und dabei leicht angestiegen sind (vgl. Tabelle 11 und 12).

Nach einer Verlängerung der Presszeit steigen die Aldehydemissionen leicht an. Je nach Zeitpunkt und Trocknungstemperatur schwankt dieser Anstieg zwischen 14% und 38% (120°C) bzw. 5% bis 22% (170°C) (vgl. Abbildung 18). Die Presszeit übt somit geringeren Einfluss auf die Aldehyde aus als die Trocknungstemperatur. Wahrscheinlich können bei der verlängerten Temperatureinwirkung mehr Hydroperoxid-Radikale entstehen. Da der Heisspressvorgang vor allem die Deckschichten der OSB betrifft ist im Laufe der Zeit vermutlich auch mit Emissionen aus der Mittelschicht zu rechnen. Dies hätte eine Annäherung der Aldehydemissionen zur Folge.

Eine Beeinflussung der VOC-Emissionen von OSB aus Nadelholz durch Anpassung der Holz-trocknung sowie der Presszeit beschränkt sich auf die Terpene. Durch höhere Temperaturen bzw. eine Verlängerung der Temperatureinwirkung sinken die Terpenemissionen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Terpene von Natur aus im Nadelholz vorliegen und sich verhältnismäßig leicht verflüchtigen. Aldehyde dagegen sind Sekundäremittenten und bilden sich erst im Anschluss an die Herstellung aus Holzinhaltstoffen. Die vorliegenden Resultate weisen darauf hin, dass veränderte Prozesstemperaturen vor allem den zeitlichen Verlauf der Entstehung bzw. die Autoxidationsrate betreffen. Ob und inwieweit die möglicherweise entstehende Gesamtmenge verändert wird, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden. Plausibler allerdings erscheint die These, dass die Gesamtmenge stärker von anderen Faktoren abhängt, zum Beispiel von den Mengen enthaltener und für eine Autoxidation zugänglicher ungesättigter Fettsäuren.

4 ERGEBNISSE

Tabelle 11: VOC-Emissionen der OSB nach einer Strandtrocknung bei 120 °C

Verbindung	Prüfkammerluftkonzentration C in µg m ⁻³ nach											
	3 Tagen		14 Tagen		28 Tagen		49 Tagen		94 Tagen		Presszeitfaktor in s mm ⁻¹	
	8	12	8	12	8	12	8	12	8	12		
<i>Terpene</i>												
α-Pinen	5.571	3.394	1.394	753	577	366	267	174	110	74		
Camphen	67	33	8	5	3	2	2	1	1	n.n.		
β-Pinen	918	467	194	84	67	33	28	16	13	7		
Myrcen	154	107	52	34	15	10	6	3	1	1		
3-Caren	3.924	3.034	1.432	844	492	330	204	147	82	64		
Limonen	165	98	74	34	24	14	8	4	2	2		
Terpinolen	179	146	72	44	16	12	6	5	1	1		
Cymole (p-, m- und o-)	40	32	31	19	15	9	6	3	3	2		
Anderer Terpene	145	97	36	19	8	5	2	1	1	1		
Summe	11.163	7.408	3.293	1.836	1.217	781	529	354	214	152		
<i>Aldehyde & Ketone</i>												
Pentanal	n.n.	n.n.	4	6	9	10	11	12	17	20		
Hexanal	9	12	59	80	102	142	125	143	145	165		
Benzaldehyd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	3		
Octanal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	2	3	5		
Nonanal	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	2	2	3	4		
2-Heptenal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3	4		
2-Octenal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	2	6	9		
2-Heptanon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	2		
Summe	9	12	63	87	111	152	141	161	180	212		
Total	11.172	7.420	3.356	1.923	1.328	933	670	515	394	364		

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle 12: VOC-Emissionen der OSB nach einer Strandtrocknung bei 120 °C

Verbindung	Prüfkammerluftkonzentration C in µg m ⁻³ nach												
	3 Tagen		14 Tagen		28 Tagen		49 Tagen		94 Tagen				
	8	12	8	12	8	12	8	12	8	12	8	12	
	Presszeitfaktor in s mm ⁻¹												
<i>Terpene</i>													
α-Pinen	5.219	4.162	1.486	1.027	606	416	284	212	121	90			
Camphen	67	48	11	9	4	3	2	2	1	1			
β-Pinen	863	804	208	199	73	71	32	33	15	14			
Myrcen	124	101	42	38	12	16	n.n.	5	n.n.	1			
3-Caren	3.132	2.900	1.246	989	453	379	211	181	93	80			
Limonen	100	84	51	41	18	14	7	6	2	2			
Terpinolen	116	104	22	19	5	3	3	3	1	1			
Cymole (p-, m- und o-)	46	42	56	54	27	24	9	6	6	3			
Andere Terpene	102	89	15	19	4	6	5	n.n.	n.n.	n.n.			
Summe	9.769	8.334	3.137	2.395	1.202	932	553	448	236	192			
<i>Aldehyde & Ketone</i>													
Pentanal	6	7	22	23	33	40	30	31	23	24			
Hexanal	48	60	255	269	351	379	275	308	163	169			
Benzaldehyd	n.n.	n.n.	3	4	1	3	3	3	5	6			
Octanal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	3	5	5	8	8			
Nonanal	2	n.n.	1	3	1	2	3	4	6	7			
2-Heptenal	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	2	2	2	4	5			
2-Octenal	n.n.	n.n.	4	6	2	5	5	5	9	10			
2-Heptanon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	2	2	2	2	2	3			
Summe	56	67	285	305	394	436	325	360	220	232			
Total	9.825	8.401	3.422	2.700	1.596	1.368	878	808	456	424			

n.n.: nicht nachweisbar

4.5 Wirkung von Heißpresstemperatur und Deckschichtstruktur auf die VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (Publikation VI)

Nachdem in Publikation III auf den Einfluss der Trocknungstemperatur und Presszeit eingegangen wurde, sollen im Folgenden Presstemperatur und Deckschichtstruktur betrachtet werden. Dass der Heißpressvorgang Einfluss auf die Produktemissionen von OSB ausüben kann, geht bereits aus den in Kapitel 4.3 zusammengefassten Resultaten hervor. Die Terpenemissionen werden dabei deutlicher von der Presszeit verändert als von der Trocknungstemperatur. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf den direkten Kontakt heißer Pressbleche mit dem getrockneten und beleimten Holz. Es erreicht dabei höhere Temperaturen als bei der Trocknung im frischen bzw. feuchten Zustand. Um die Wirkung der Heißpresstemperaturen genauer zu beschreiben, wurden aus industriell zerspanntem und getrocknetem Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) auf einer Ein-Etagen-Laborpresse drei OSB bei unterschiedlichen Temperaturen verpresst. Je nach verwendeter Temperatur werden diese im Folgenden als 180°C-, 220°C- bzw. 260°C-Probe bezeichnet. Für eine weitere Probe wurden die Deckschichtstrands in einer Mühle zerkleinert und anschließend gesiebt. Für besonders glatte Oberflächen kam die 1,52–2 mm große Partikelfraktion in den Deckschichten zum Einsatz. Diese Platte wurde bei 220°C gepresst und trägt die Bezeichnung „Fein“. Alle Holzwerkstoffe wurden mit pMDI verleimt; der Gehalt bezogen auf das Holz betrug dabei 4%. Mit Ausnahme der 180°C-Probe wurden alle OSB für einen Zeitraum von 127 Tagen untersucht. Wegen eingeschränkter Prüfkammerkapazitäten wurden die Emissionen dieser Probe lediglich 48 Tage lang betrachtet. Alle anderen Proben verblieben 68 Tage in den Prüfkammern und wurden vier Tage vor der letzten Probenahme wieder eingebracht – zwischenzeitlich wurden sie bei 23°C und 50% r.F. gelagert.

Tabelle 13: Eigenschaften und verfahrenstechnische Parameter der unterschiedlichen OSB

Eigenschaften und Parameter	Probenbezeichnung			
	180°C	220°C	260°C	Fein
Presstemperatur in °C	180	220	260	220
Presszeitfaktor in s mm ⁻¹	12	12	12	12
Dicke in mm	15.3	15.2	14.1	14.3
Dichte in kg m ⁻³	632	638	684	681

Aus Abbildung 18 geht hervor, dass höhere Presstemperaturen zu niedrigeren Emissionen führen. Je nach Verarbeitungstemperatur sanken die anfänglichen Konzentrationen von 2.875, 4.710 bzw. 6.683 µg m⁻³ auf 321, 558 bzw. 779 µg m⁻³ (260°C, 220°C bzw. 180°C) nach 28 Tagen. Am Ende der Untersuchung (127. Tag) emittierte die bei 260°C gepresste OSB weniger Terpene als die bei 180°C produzierte: Die Konzentrationen betragen 84 und 53 µg m⁻³ (vgl. Tabelle 14).

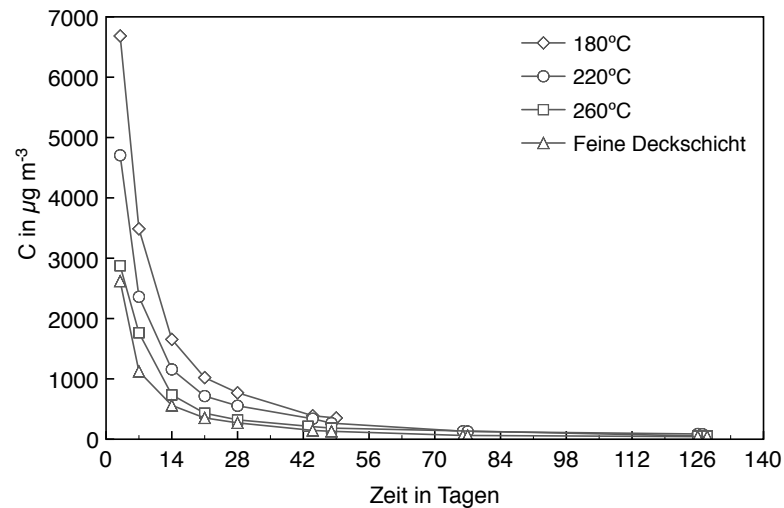


Abbildung 19: Terpenemissionen einer OSB in Abhängigkeit von Heißpresstemperatur und der Oberflächenbeschaffenheit

Neben der Presstemperatur wirkt sich offensichtlich auch die Oberflächenstruktur auf die Terpenemissionen der OSB aus. Die Probe mit feinen Deckschichten weist dabei zu jedem Zeitpunkt die geringsten Emissionen auf (vgl. Abbildung 19). Nach drei Tagen wurde eine Konzentration in Höhe von $2.635 \mu\text{g m}^{-3}$ gemessen. Dieser Wert klingt im Laufe der Zeit ab auf $272 \mu\text{g m}^{-3}$ (28 Tage) und $44 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 127 Tagen (vgl. Tabelle 15). Diese vergleichsweise niedrigen Terpenemissionen sind jedoch eher auf die hohe spezifische Oberfläche der feinen Partikel zurückzuführen als auf die glatten Deckschichten. Moleküle gelangen dadurch sehr viel einfacher und schneller an die Partikeloberfläche, von wo sie sich verflüchtigen können. Bereits beim Mahlen und Sieben des Holzes wurden daher wahrscheinlich bereits größere Mengen Terpene frei. Hierbei ist außerdem zu berücksichtigen, dass das im Holz enthaltene Wasser einfacher aus kleinen Partikeln entweichen kann als aus Strands. Auch dies begünstigt die Freisetzung wasserdampfflüchtiger Verbindungen, wie zum Beispiel Terpene. Deckschichten aus Spänen weisen nach von Haas (1998) außerdem eine höhere Permeabilität auf als solche aus Strands. Auch dies begünstigt zunächst das Freiwerden von Verbindungen aus den Deckschichten. Ausschließen lässt sich aber auch nicht, dass dies im Laufe der Zeit die Diffusion von VOCs aus den Mittelschichten erleichtert. Im Vergleich zu OSB mit konventionellen, diffusionsdichten Oberflächen käme es dann womöglich zu einer Annäherung der Emissionen. Bei dieser Untersuchung treten solche Effekte jedoch nicht auf. Hierfür ist der Betrachtungszeitraum möglicherweise noch zu kurz.

Auch der Emissionsverlauf der Aldehyde hängt ab von der verwendeten Presstemperatur sowie der Oberflächenstruktur. Höhere Temperaturen führen dabei zu geringeren Aldehydemissionen. Nach zwei Wochen erreichten alle unterschiedlich heiß verpressten Holzwerkstoffe maximale Alde-

4 ERGEBNISSE

HydKonzentrationen in Höhe von 274, 499 sowie 592 $\mu\text{g m}^{-3}$ (260°C, 220°C sowie 180°C). Danach setzte ein Abklingen ein, in dessen Verlauf sich die Emissionen aneinander annäherten. Am 28. Tag waren noch 265, 403 und 436 $\mu\text{g m}^{-3}$ (260°C, 220°C und 180°C) Aldehyde nachweisbar. Nach 127 Tagen betragen die Emissionen der bei 220 °C und 280 °C verpressten OSB noch 68 und 58 $\mu\text{g m}^{-3}$ (vgl. Tabelle 14). Die Emissionsmessungen nach 77 und 80 Tage deuten auf ein nicht lineares Abklingen der Aldehyde hin, sodass die Konzentration der 260 °C-Probe zu diesem Zeitpunkt tatsächlich niedriger ausfällt, als es die Abklingkurve vermuten lässt (vgl. Abbildung 19).

Die Ergebnisse aus Publikation III weisen darauf hin, dass erhöhte Prozesstemperaturen die autoxidative Spaltung von Fettsäuren fördern und es infolgedessen zunächst zu höheren Aldehydemissionen der Produkte kommt. Dieser Zusammenhang kann auf Basis der vorliegenden Resultate allerdings nicht bestätigt werden, da, im Gegenteil, die Aldehydemissionen mit steigender Presstemperatur sinken. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Polymerisation von Fettsäuren. Eine solche Reaktion tritt bei Temperaturen über 200°C auf und führt zur Neubildung von C-C-Bindungen zwischen den Fettsäuren. Dabei können zwei Fettsäuren innerhalb eines Moleküls miteinander reagieren (intramolekular) oder die Reaktion findet zwischen zwei Fettsäuren statt, die jeweils einem anderen Glyceridmolekül zuzuordnen sind (intermolekular) (Franzke 1996). Grundsätzlich scheint es plausibel, dass polymerisierte und somit größere Moleküle weniger leicht autoxidativ spaltbar sind. Die detektierten Spuren Furfural in den Emissionen der 260°C-Probe stützen diese These. Die Substanz entsteht durch Abbau der im Holz enthaltenen Hemicellulosen. Vor allem bei thermisch modifiziertem Holz kommt es so zu teils stark erhöhten Furfuralemmissionen (vgl. Kapitel 2.4.2).

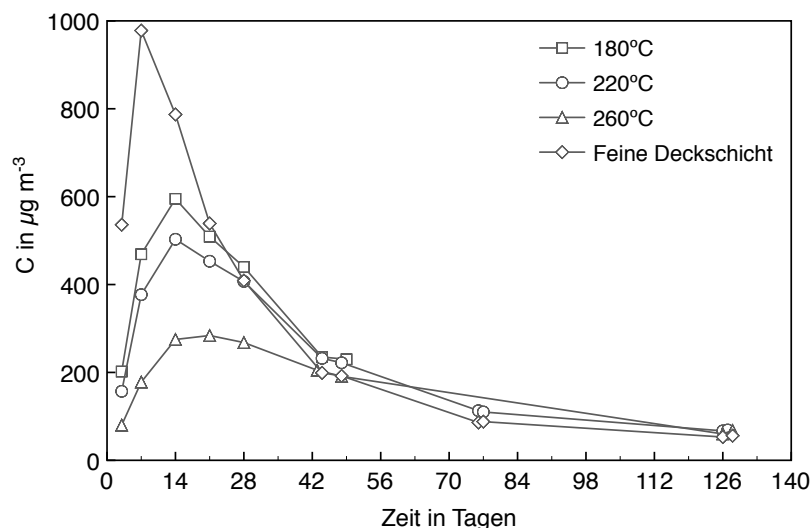


Abbildung 20: Aldehydemissionen einer OSB in Abhängigkeit von Heißpresstemperatur und der Oberflächenbeschaffenheit

Die auffälligste Veränderung im Verlauf der Aldehydemissionen tritt bei dem Holzwerkstoff mit feinen Deckschichten auf. Bereits nach sieben Tagen wurde eine maximale Konzentration in Höhe von $977 \mu\text{g m}^{-3}$ bestimmt. Anschließend sanken die Emissionen so stark, dass sie bereits nach etwa 30 Tagen langsam die der konventionellen OSB zu unterschreiten begannen. Am Ende der Untersuchung (127. Tag) wurden noch $55 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde von der Probe freigesetzt (vgl. Tabelle 15 und Abbildung 20).

Der veränderte Aldehyd-Emissionsverlauf ist vermutlich ebenfalls eher auf die Span-Geometrie zurückzuführen als auf die glattere Oberfläche. Durch das Zerkleinern und einem damit verbundenen Aufbrechen der Holzmatrix gelangen verstärkt Zellinhaltsstoffe an die Oberfläche. Verglichen mit Vollholz oder groben Spänen sind so wahrscheinlich mehr der – normalerweise im parenchymatischen Holzstrahlgewebe enthaltenen – Fettsäuren für eine Autoxidation verfügbar. Die Reaktion verläuft dadurch schneller, sodass eine maximale Konzentration schneller erreicht wird und früher abklingt. Dass die OSB mit glatter Oberfläche nach 48 Tagen zunächst weniger Aldehyde emittiert als die 180°C- und die 220°C-Probe und am Ende der Untersuchung wieder etwa gleich viele Aldehyde freisetzt, ist eventuell auf eine – durch feinere und somit permeablere – begünstigte Diffusion von Verbindungen aus den Mittelschichten zurückzuführen.

Beide Faktoren, Presstemperatur und Partikel-Geometrie, haben Einfluss auf die Produktemissionen der OSB. Terpene kommen organisch im Holz vor und werden bei erhöhten Temperaturen schneller freigesetzt (vgl. Kapitel 2.4.2). Für ein Produkt mit möglichst niedrigen Terpenemissionen ist daher die Anwendung hoher Prozesstemperaturen günstig. Bei zu hohen Temperaturen und zu langer Einwirkungsdauer ist allerdings mit der Bildung weiterer Sekundäremissionen zu rechnen, zum Beispiel Furfural. Darüber hinaus sinken die Terpenemissionen durch einen erhöhten Feinanteil in den Deckschichten. Die Aldehyde entstehen aus der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren im Kiefernholz. Presstemperatur und Partikelstruktur üben zwar einen erkennbaren Einfluss auf den Emissionsverlauf aus. Im Verlauf der Untersuchung nähern sich die Emissionen einander an, sodass gegen Ende noch ein verhältnismäßig geringer Unterschied in der Aldehydkonzentration aller Holzwerkstoffe messbar ist. Grundsätzlich weisen auch die in dieser Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse darauf hin, dass die Höhe der Aldehydemissionen langfristig stärker von anderen als den thermischen Prozessbedingungen abhängen. Sehr plausibel erscheint vor allem ein Einfluss der Menge im Holz enthaltener ungesättigter Fettsäuren sowie deren Zugänglichkeit. Letztere wird beispielsweise erheblich durch die Geometrie und Struktur der Holzpartikel beeinflusst und steigt mit zunehmendem Aufschlussgrad des Holzes. In diesem Zusammenhang lassen sich auch die von Matuszky (1998) dargestellten Resultate interpretieren (vgl. Kapitel 2.4.1).

4 ERGEBNISSE

Tabelle 14: VOC-Emissionen der bei unterschiedlichen Temperaturen gepressten OSB

Verbindung	Prüfkammerluftkonzentration in µg m ⁻³ nach														
	3 Tagen			14 Tagen			28 Tagen			48 Tagen			127 Tagen		
	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C
<i>Terpene</i>															
α-Phen	3.986	2.569	1.546	879	545	384	407	253	160	180	117	90	-	40	27
Camphen	49	32	23	10	6	5	4	2	2	1	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
β-Pinen	452	361	194	97	82	43	43	36	18	19	16	10	-	5	3
Myrcen	54	39	22	14	10	5	6	5	2	3	3	1	-	1	n.n.
3-Caren	1.886	1.541	979	559	442	251	266	225	117	128	118	75	-	37	22
Limonen	71	47	31	28	17	12	14	8	6	4	2	2	-	n.n.	n.n.
Terpinolen	25	20	14	6	4	2	4	3	1	1	1	n.n.	-	n.n.	n.n.
Cymole (p-, m- und o-)	70	55	32	53	43	32	23	19	14	3	6	6	-	1	1
Andere Terpene	90	46	34	24	8	4	12	7	1	8	1	n.n.	-	n.n.	n.n.
Summe	6.683	4.710	2.875	1.670	1.157	738	779	558	321	347	264	184	-	84	53
<i>Aldehyde</i>															
Butanal	n.n.	n.n.	n.n.	3	3	2	2	3	4	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	1
Pentanal	15	11	5	57	44	28	40	36	27	28	27	24	-	10	8
Hexanal	184	140	63	482	418	230	349	323	215	170	160	141	-	40	35
Heptanal	n.n.	n.n.	n.n.	3	2	n.n.	5	4	n.n.	3	4	3	-	2	2
Furfural	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Benzaldehyd	3	4	3	5	5	3	7	7	5	4	4	4	-	2	2
Octanal	n.n.	2	5	3	2	1	6	5	3	7	7	5	-	5	4
Nonanal	n.n.	n.n.	2	3	2	1	5	4	2	5	9	3	-	5	3
2-Octenal	n.n.	n.n.	n.n.	24	17	6	14	13	5	7	9	6	-	3	2
2-Heptenal	n.n.	n.n.	n.n.	12	6	3	8	8	4	4	4	3	-	1	1
Summe	202	157	80	592	499	274	436	403	265	228	224	189	-	68	58
<i>Andere Verbindungen</i>															
2-Heptanon	n.n.	n.n.	n.n.	4	3	2	4	4	3	3	3	3	-	2	1
1-Pentanol	n.n.	n.n.	n.n.	8	10	7	8	11	9	6	8	6	-	3	3
1-Octen-3-Ol	n.n.	n.n.	n.n.	5	4	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Octan	n.n.	n.n.	2	4	4	3	2	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Pentylloxiran	n.n.	n.n.	n.n.	6	5	4	4	3	3	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Pentyluran	3	3	2	3	3	2	3	3	2	2	2	n.n.	-	n.n.	n.n.
Summe	3	3	4	30	29	20	21	24	17	11	11	9	-	5	4
Total	6.888	4.870	2.959	2.292	1.685	1033	1236	985	603	586	499	382	-	157	115

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle 15: VOC-Emissionen der OSB mit feiner Deckschicht

Verbindung	Prüfkammerluftkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$ nach							
	3 Tagen	7 Tagen	14 Tagen	21 Tagen	28 Tagen	48 Tagen	77 Tagen	127 Tagen
<i>Terpene</i>								
α -Pinen	1.283	527	268	173	133	66	31	24
Camphen	15	6	4	2	1	n.n.	n.n.	n.n.
β -Pinen	165	65	31	19	16	8	3	3
Myrcen	28	12	6	3	3	1	n.n.	n.n.
3-Caren	1.002	444	219	139	107	54	25	17
Limonen	43	22	11	6	5	1	1	n.n.
Terpinolen	12	4	4	3	3	n.n.	n.n.	n.n.
Cymole (p-, m- und o-)	51	35	17	7	3	1	1	n.n.
Andere Terpene	36	24	16	4	1	n.n.	1	n.n.
Summe	2.635	1.139	576	356	272	131	62	44
<i>Aldehyde</i>								
Butanal	5	5	4	3	4	n.n.	1	1
Pentanal	38	83	68	46	41	20	10	7
Hexanal	439	797	617	415	291	120	51	29
Heptanal	n.n.	6	8	7	7	4	2	2
Benzaldehyd	9	17	19	16	15	9	5	4
Octanal	6	6	10	10	12	11	6	4
Nonanal	9	8	9	9	11	10	7	5
2-Octenal	19	36	31	18	16	8	3	2
2-Heptenal	11	19	15	9	7	4	2	1
Summe	536	977	781	533	404	186	87	55
<i>Andere Verbindungen</i>								
2-Heptanon	n.n.	n.n.	7	5	4	3	2	1
1-Pentanol	7	20	19	11	12	6	4	3
1-Octen-3-Ol	9	12	9	5	n.n.	3	n.n.	n.n.
Octan	5	6	4	3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pentyloxiran	2	5	4	3	2	n.n.	n.n.	n.n.
Pentylfuran	4	6	4	3	3	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	27	49	47	30	21	12	6	4
Total	3.198	2.165	1.404	919	697	329	155	103

n.n.: nicht nachweisbar

5 FAZIT UND AUSBLICK

Erwartungsgemäß haben die Lagerungsbedingungen und der Herstellungsprozess erkennbare Auswirkungen auf die Emissionen von OSB aus Kiefernholz. Die wichtigsten **Einflussfaktoren** sind dabei Höhe und Dauer der Temperatureinwirkungen bei der Holz Trocknung oder dem Heißpressvorgang. Terpene und Aldehyde sind davon jedoch auf unterschiedliche Weise betroffen: Mit ansteigender Temperatur und Einwirkungsdauer sinken die Terpenemissionen, da diese sich als Holzinhaltstoffe bereits im Prozess verflüchtigen. Bei Aldehyden treten andere Effekte auf, da sie erst im Anschluss an die Herstellung gebildet werden: die Emissionen steigen mit der Temperatur an, dafür setzt das Abklingen allerdings auch früher ein. Infolgedessen kommt es zu einer Annäherung der Emissionen (vgl. Abbildung 18 und 20). Selbst nach einer 100-tägigen Untersuchung ist deshalb nicht sicher, ob und inwieweit durch niedrigere Temperaturen insgesamt weniger Aldehyde gebildet werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Menge gebildeter Aldehyde bzw. das Aldehydbildungspotenzial von der Menge der im Holz enthaltenen Fettsäuren abhängt. Hierbei ist auf eine Untersuchung von Jensen *et al.* (1996) hinzuweisen. Nach einer Emissionsprüfung von Linoleum schlussfolgern die Autoren, dass zur Oxidation neigende Materialien extrem verlängerte Emissionen aufweisen können. Zwar weist vieles auf einen Zusammenhang zwischen Prozesstemperaturen und Autoxidationsraten bei den untersuchten OSB hin. Dabei muss jedoch die – in Relation zum Betrachtungszeitraum – vergleichsweise kurze Prozessdauer berücksichtigt werden. Nur in dieser Zeit wirken die Temperaturen auf das Holz bzw. die Fettsäuren. Wird die Einwirkungszeit erhöht, ist von einer grundsätzlich beschleunigten Autoxidation und Verflüchtigung auszugehen. Die Ergebnisse bei den kurzzeitig gestapelten Platten weisen auf ein solches Phänomen hin (vgl. Abbildung 15). In gestapelten Zustand entweichen die gebildeten Verbindungen nicht unbehindert. Mit Hilfe moderat erhöhter Temperaturen und bei vereinzelter Lagerung ließe sich daher womöglich eine Reduzierung der Aldehyd- und Terpenemissionen erreichen. Berücksichtigt werden müsste allerdings, dass die Temperaturen nicht zu hoch sind und es zur Bildung weiterer Sekundäremissionen kommt, wie zum Beispiel Furfural infolge einer Degradation von Hemicellulosen.

Ein weiterer Effekt erhöhter Prozesstemperaturen ist vermutlich die Polymerisation von Fettsäuren, zu der es bei Temperaturen von über 200°C kommt. Beim Heißpressvorgang werden diese Temperaturen von den Deckschichten erreicht. Im Laufe der Zeit ist allerdings mit einer Diffusion von Verbindungen aus den – bei niedrigeren Temperaturen verpressten – Mittelschichten zu rechnen. Dadurch sinkt der Einfluss der Deckschichten und eine Annäherung der Aldehydemissionen der verschiedenen Proben erscheint sehr wahrscheinlich.

Ein sichtbar verändertes Emissionsbild tritt außerdem bei OSB mit sehr feiner Deckschicht auf.

Zurückzuführen ist dies vor allem auf die erhöhte spezifische Oberfläche von Partikeln im Vergleich zu Strands. In kürzerer Zeit können so mehr Terpene emittiert werden und auch die Aldehyde bilden und verflüchtigen sich schneller. Im Allgemeinen bedeutet dies, dass die Gesamtemissionen mit zunehmenden Zerkleinerungsgrad sinken (vgl. Marutzky 1998), gleichzeitig Holzwerkstoffe aber höhere Aldehydemissionen aufweisen als Vollholz. Auch dieser Zusammenhang stützt die These, dass Höhe und Verlauf der Aldehydemissionen im wesentlichen von der Menge vorhandener und verfügbarer Fettsäuren abhängen. Durch die mehr oder weniger starke Fragmentierung der Holzmatrix beim Zerspanungs- oder Mahlvorgang steigt auch die Zugänglichkeit der Fettsäuren; sind sie stärker dem Luftsauerstoff bzw. diversen Radikalen ausgesetzt, können sie leichter bzw. schneller autoxidieren. Vor diesem Hintergrund erscheint es opportun, die Späne vor ihrer weiteren Verarbeitung möglichst lange zu lagern. Angesichts der – im Vergleich zu Holzwerkstoffen – erhöhten spezifischen Oberfläche von Spänen ist sowohl von einer starken Reduzierung der Terpenemissionen auszugehen als auch von einer begünstigten Autoxidation bzw. einer beschleunigten Bildung und Freisetzung von Aldehyden. Gestützt wird diese These von den Ergebnissen von Makowski (2003), der die Emissionen von OSB aus gerade getrockneten und gelagerten Strands gemessen und miteinander verglichen hat und eine sichtbare Reduzierung der Terpen- und Aldehyd-Emissionen festgestellt hat. Noch offen ist hierbei allerdings, inwiefern eine Lagerung von saftfrischem Holz diesen Effekt weiter begünstigen würde. Terpene sind zwar wasserdampflich und entweichen daher auch bei der Lufttrocknung von Holz. Erhöhte Temperaturen – zum Beispiel bei der Strandtrocknung – fördern diesen Vorgang allerdings, sodass technisch getrocknetes Nadelholz geringere Terpenemissionen aufweist als luftgetrocknetes. Bestätigt wird diese Annahmen von Broege (2001). Die Bildung von Aldehyden dagegen verläuft im saftfrischen Zustand möglicherweise schneller, da neben der Autoxidation noch enzymatisch katalysierte Prozesse zu berücksichtigen sind (Chan 1987, Noordermeer *et al.* 2001). Hinzu kommt der in diesem Zustand sehr wahrscheinliche Pilzbefall des Holzes. Je nach Pilzart kann es dabei zu einem mehr oder weniger starken Abbau der Holzinhaltstoffe kommen. So haben Wang *et al.* (1995) nachgewiesen, dass verschiedene Bläuepilze (*Ophiostoma piceae* und *Ophiostoma ainoae*) sowie die kommerziell erhältliche Albino-Kultur „Cartapip“ (*Ophiostoma piliferum*) den Harzsäuregehalt von Kiefernspiltholz um bis zu 67% reduzieren. Zu ähnlichen Erkenntnissen sind unter anderem Behrendt und Blanchette (1997) und Rocheleau *et al.* (1999) bei der Pilzbehandlung von Pappelholz-Spänen gekommen. Obgleich eine solche mikrobiologische Behandlung vielversprechend klingt und angenommen werden kann, dass es durch den Pilzbefall auch zu einem Abbau der Fettsäuren und somit zu einer Reduzierung der Aldehydemissionen kommt, ist fraglich, ob und wie eine solche mikrobiologische Behandlung in den Herstellungsprozess integriert werden kann.

Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass eine Reduzierung der Emissionen von OSB aus Kie-

fernholz allein durch einfache Prozessanpassungen nur begrenzt möglich ist. Durch höhere Prozess-temperaturen und verlängerte Einwirkungszeiten ließen sich die Terpenemissionen eventuell vermindern. Die Aldehydemissionen können mit Hilfe solcher Maßnahmen aber maximal kurzfristig beeinflusst werden. In allen Untersuchungen ist es im Laufe der Zeit zu einer Annäherung der Emissionen gekommen. Überdies ist zu berücksichtigen, dass industrielle Platten nach ihrer Herstellung im Stapel gelagert werden. Dabei haben Untersuchungen gezeigt, dass es dabei zu einer weiteren Veränderung des Emissionsverlaufes kommt. Die Aldehydbildung wird dabei zunächst beschleunigt. Es ist daher anzunehmen, dass alle – durch angepasste Trocknungs- und Presstemperaturen erzielten Effekte – nach einer Stapellagerung schwächer ausfallen würden. Wie bereits dargestellt, hätte möglicherweise ein moderates Temperieren der Holzwerkstoffe nachhaltig reduzierte Terpen- und Aldehydemissionen zur Folge. Fraglich dabei ist jedoch, inwieweit ein solcher Prozessschritt in die Holzwerkstoffproduktion sinnvoll integrierbar ist.

Neben den untersuchten Parametern gibt es allerdings sehr wahrscheinlich weitere und derzeit noch ungeklärte Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und Emissionen eines Holzwerkstoffes. Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben hatten die gleiche Dicke. VOCs verdampfen nicht nur von der Oberfläche sondern diffundieren langfristig auch aus den Mittelschichten nach außen. Demnach müssten dickere Holzwerkstoffe auch höhere Emissionen aufweisen als dünnere. Alle Schemata zur Bewertung der Emissionen beziehen sich jedoch auf flächenspezifische Emissionsraten und die Materialdicken bleiben dabei unberücksichtigt. Anzunehmen, aber noch ungeklärt, ist auch ein Einfluss von Bindemitteln und anderen Additiven sowie deren Anteile. Vorstellbar sind in diesem Zusammenhang möglicherweise antioxidative Wirkungen, zum Beispiel durch phenolische Klebstoffe oder sonstige Antioxidantien. Mit steigendem Bindemittelanteil steigt außerdem die Benetzung der Holzpartikel, was eventuell eine ähnlich blockierende Wirkung auf die VOCs haben könnte wie eine Beschichtung der Oberflächen.

Weiter konnte gezeigt werden, dass die Emissionen von Holzwerkstoffen auch in kleinen Prüfkammern bestimmbar sind und die Ergebnisse auf Messungen in 1 m³ großen Prüfkammern übertragen werden können. Grundsätzlich sind solche Prüfkammern zur Simulation des Emissionsverhalten unter verschiedensten Bedingungen geeignet. Allerdings sind die Messungen außerordentlich aufwändig und zeitintensiv, weshalb eine statistische Absicherung der Ergebnisse nur begrenzt und selten möglich ist. Als Alternativen zu dieser **Methodik** kommen außerdem Headspaceuntersuchungen (HS) oder Kleinstprüfkammern in Frage. In beiden Fällen werden kleinste Probenabmessungen untersucht, was leicht eine größere Probenzahl ermöglicht. Im Falle der HS-GC-MS/FID wird jedoch lediglich der VOC-Gehalt in µg g⁻¹ bestimmt. Um die hierzu erforderliche Headspaceatmosphäre einzustellen, sind überdies erhöhte Temperaturen notwendig (Kolb 1986). Auf Basis dieses Verfahrens sind deshalb lediglich Aussagen über die Emissionszusammensetzung möglich, der Emis-

sionsverlauf bzw. das Abklingverhalten unter realistischen Bedingungen kann damit nicht beschrieben werden. Theoretisch möglich ist dies dagegen mit Kleinstprüfkammern, durch welche kontinuierlich ein Inertgas strömt. Wie bei einer klassischen Emissionsprüfung wird das Gas auf einer Sammelphase (zum Beispiel Tenax) angereichert und anschließend mittels GC-MS/FID die Konzentration bestimmt. Durch Einstellen verschiedener Temperaturen kann darüber hinaus das Altern eines Materials simuliert und so die Prüfung stark beschleunigt werden. Im Fall von Fußbodenbelägen und Kunststoffgranulat konnten Scherer *et al.* (2006) eine gute Übereinstimmung der Methode mit Prüfkammeruntersuchungen nachweisen. Inwieweit damit auch das Emissionsverhalten aus Holzprodukten abgebildet werden kann, ist noch zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist zum Beispiel die Frage zu klären, wie stark die Probandimension verkleinert werden kann und die Ergebnisse reproduzierbar bleiben. Bei sehr geringen Probenabmessungen können bereits kleine Inhomogenitäten großen Einfluss haben und zu Unsicherheiten des Ergebnisses beitragen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die VOC-Emissionen von Holzprodukten als Eigenschaft der eingesetzten Holzart sowie des Produkttyps anzusehen sind. Beides hat Einfluss auf die Freisetzung von organischen Verbindungen und beides ist bei einer Bewertung der Emissionen zu berücksichtigen. Im Rahmen der Arbeit wurden einige, für das Verständnis der Emissionsvorgänge von Produkten aus *Pinus sylvestris* L. grundlegende Zusammenhänge aufgezeigt. Dabei wurde deutlich, dass das Emissionsverhalten von einer Vielzahl, zum Teil zusammenhängender, Faktoren abhängt und nicht allein durch Apassen technologischer Parameter nachhaltig reduziert werden kann. In weiterführenden Untersuchungen sind Zusammenhänge zwischen Holzwerkstoffeigenschaften und den Emissionen aufzuklären. Für eine Beeinflussung der Aldehydemissionen ist zudem ein besseres Verständnis der Autoxidationsvorgänge erforderlich. Schon seit Jahrzehnten befasst sich die Lebensmittelchemie ausführlich mit diesen Reaktionen; sodass im weiteren zu untersuchen ist, ob und wie diese Erkenntnisse auf in einer Holzmatrix eingebundene Extraktstoffe übertragbar sind.

Zusammen mit der Forderung nach einem effizienten und sparsamen Umgang mit Ressourcen werden künftig auch die Ansprüche an Konstruktionen und Baumaterialien steigen – sie müssen unter anderem möglichst niedrige Emissionen aufweisen. Allein die Tatsache, dass Holz schon seit frühester Vergangenheit als Baumaterial verwendet wird, ist dabei kein ausreichendes und zukunftssicheres Argument für den Werkstoff. Der Fortschritt verlangt vielmehr, dass auch traditionelle Werkstoffe neuen Anforderungen genügen. Gerade zu einer Zeit, in der nach Alternativen zu fossilen und erdölbasierten Materialien gesucht wird, sind weiterführende Untersuchungen über das Emissionsverhalten von nachwachsenden Rohstoffen wie Holz unerlässlich.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Aufgrund ihres teilweise bedeutsamen Anteils im Wohnraum stellen Bauprodukte eine relevante Quelle für VOC-Emissionen im Innenraum dar. In der Vergangenheit wurden verschiedene Ansätze zur Bewertung von Bauprodukten im Hinblick auf ihre Emissionen entwickelt. Das Emissionsverhalten wird somit mehr und mehr zu einer wichtigen Eigenschaft von Baumaterialien.

Holz und Holzwerkstoffe können dabei verschiedenste Verbindungen freisetzen, die häufig in der Raum- und Außenluft nachgewiesen werden. Nadelholz, insbesondere Kiefernholz, hat wegen seines hohen Extraktstoffgehalts ein erhöhtes Emissionspotenzial. Neben den im Harzbalsam vorkommenden Terpenen (zum Beispiel α -Pinen und 3-Caren) können aus den im Holz enthaltenen ungesättigten Fettsäuren und Triglyceriden verschiedenste gesättigte und ungesättigte Aldehyde entstehen – vor allem Hexanal, Pentanal und 2-Octenal. Während die Terpene in entsprechend hohen Konzentrationen reizend auf den menschlichen Organismus wirken, weisen die gebildeten Aldehyde zum Teil sehr niedrige Geruchsschwellen auf und können so leicht zur Wahrnehmung schlechter Gerüche führen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine umfassende Charakterisierung der VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) auf Basis von Prüfkammeruntersuchungen. Zum Einsatz kamen dabei kleine Glasprüfkammern mit einem Volumen von 23,5 L. Eine Vergleichsmessung an einer industriell gefertigten OSB in unterschiedlich großen Emissionsprüfkammern (23,5 L und 1 m³) hat bestätigt, dass sowohl die kleinere Prüfkammer als auch die geringere Probendimension für eine Charakterisierung der Emissionen von Holzwerkstoffen ausreichen.

Dabei hat sich gezeigt, dass Terpene und Aldehyde ein abweichendes Emissionsverhalten aufweisen. Während die Terpenkonzentration im Laufe der (Prüf-)Zeit kontinuierlich abnimmt, sind zunächst ansteigende Aldehydemissionen zu beobachten. Zurückzuführen ist dies vor allem auf die unterschiedlichen Ursprünge der Emissionen. Im Gegensatz zu den natürlich im Holz vorkommenden Terpenen bilden sich Aldehyde durch autoxidative Spaltung der im Holz enthaltenen ungesättigten Fettsäuren. Erst ungefähr zwei bis drei Wochen nach Herstellung, wenn die autoxidative Kettenreaktion zum Abschluss kommt, beginnen die Aldehyde abzuklingen.

Es konnte gezeigt werden, dass das Emissionsverhalten deutlich durch die Lagerung in einem Heißstapel beeinflusst wird. Dabei kommt es während einer kurzen Stapelzeit von drei Tagen vor allem zu einer beschleunigten Aldehydentstehung, vermutlich wegen den erhöhten Temperaturen im Stapelinnern bzw. der dadurch begünstigten Autoxidation. Noch stärker verändert sind die Emissionen der OSB nach einem halben Jahr im Stapel. Die Aldehydemissionen klingen kontinuierlich ab und darüber hinaus sind nur noch verhältnismäßig geringe Terpenkonzentrationen nachweisbar.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Um abschätzen zu können, welche technologischen Einflussfaktoren es gibt, wurden Proben unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und geprüft. Im Vordergrund dieser Betrachtungen standen vor allem Höhe und Dauer der Temperatureinwirkung bei der Holz Trocknung sowie dem Heißpressvorgang. Aus niedrigen Trocknungstemperaturen (120°C) resultieren anfänglich vergleichsweise geringe, aber kontinuierlich ansteigende Aldehydemissionen. Infolge höherer Temperaturen (170°C) kommt es dagegen zu schneller und höher ansteigenden Emissionen, die wiederum früher abzuklingen beginnen. Am Ende des Betrachtungszeitraums haben sich die Emissionen aller Proben deutlich angenähert, und ein Unterschied ist kaum mehr erkennbar. Diese Zusammenhänge weisen darauf hin, dass bei der Holz Trocknung vor allem die Autoxidationsrate beeinflusst wird, und nicht so sehr die absolute Menge entstehender Aldehyde. Der bereits aus der Literaturstudie bekannte Zusammenhang von mit steigender Prozesstemperatur sinkenden Terpenemissionen wird durch die Trocknungsversuche nicht bestätigt. Die Unterschiede in Temperatur und Dauer der Trocknung waren hierfür womöglich nicht hoch genug.

Eine deutlichere Wirkung haben die Prozesstemperaturen auf die Terpenemissionen der OSB bei Betrachtung des Heißpressvorgangs. Sowohl erhöhte Presstemperaturen als auch verlängerte Presszeiten führen zu einer Reduzierung der Produktemissionen. Die Aldehydemissionen werden vor allem von den Presstemperaturen beeinflusst. Die gemessene Raumluftkonzentration nach 21 Tagen sinkt allerdings infolge höherer Presstemperaturen (220°C und 260°C). Der wahrscheinlichste Grund hierfür ist die Polymerisation von Fettsäuren. Die dadurch neugebildeten und größeren Moleküle sind vermutlich weniger leicht autoxidativ spaltbar als kleinere, nicht polymerisierte Moleküle.

Festgestellt wurde außerdem ein klarer Einfluss der Deckschichtstruktur bzw. der Partikel-Geometrie. Durch feinere Partikel werden die Terpenemissionen reduziert und der Verlauf der Autoxidation beschleunigt. Grundsätzlich weist dies darauf hin, dass das Aldehydbildungspotenzial vor allem von der Menge im Holz enthaltener Fettsäuren abhängt sowie von deren Zugänglichkeit. Letztere verbessert sich naturgemäß durch eine zunehmende Fragmentierung der Holzmatrix beim Zerspanen oder Mahlen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die VOC-Emissionen von OSB von einer Vielzahl zusammenhängender Einflüsse abhängen. Allein die Anpassung technologischer oder verfahrenstechnischer Parameter ist daher vermutlich nicht ausreichend für eine nachhaltige Kontrolle und Reduzierung der Emissionen. Um dies zu erreichen, müssen weiterführende Untersuchungen unter anderem zeigen, welche weiteren Faktoren Einfluss auf die Emissionen von OSB ausüben. Vor allem ist zu klären, unter welchen Umständen es zur Entstehung von Aldehyden kommt und ob bzw. wie diese Reaktion beeinflusst werden kann.

7 LITERATUR

- AgBB (2005): Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten – mit aktualisierten NIK-Werten. Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/voc.htm>, zuletzt besucht: März 2006
- Andersson K., Bakke J. V., Bjørseth O., Bornehag C. G., Clausen P. A., Hongslo J. K., Kjellman M., Kjuus H., Kjægaard S. K., Levy F., Mølhav L., Skerfving S., Sundell J. (1997): TVOC and Health in Non-industrial Indoor Environments. Report from a Nordic Scientific Consensus Meeting at Långholmen in Stockholm, 1996. *Indoor Air* 7, 78-91
- Anonymous (2001): Ökotest Ratgeber Bauen, Wohnen & Renovieren 11/0118–21
- Anonymous (2003): ThermoWood Handbook. Finnish ThermoWood Association, <http://www.thermowood.fi/>, zuletzt besucht: Juni 2006
- Anonymous (2004): Press Release: The 2004 Nobel Prize in Physiology or Medicine. The Nobel Assembly at Karolinska, <http://nobelprize.org>, zuletzt besucht: August 2005
- Back E. L., Johansson I., Nussbaum R., Östmann B. (2000): Effect of wood resin on timber and building products. In: *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*, Back E. L., Allan L. (Eds.), TAPPI Press, Atlanta, pp. 376-385
- Banerjee S. (2001): Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. *Holzforschung* 55(4): 413-416
- Barry A. O., Corneau D. (1999): Volatile Organic Chemicals Emissions from OSB as a Function of Processing Parameters. *Holzforschung* 53(4): 441–446
- Bartekova A., Lungu C., Shmulsky R., Huelman, P, Park J. Y. (2006): Laboratory evaluation of volatile organic compounds emissions from coated and uncoated oriented strandboard. *Forest Products Journal* 56(2): 85-90
- Baumann M., Battermann A., Zhang G.-Z. (1999): Terpene emissions from particleboard and medium-density fibreboard products. *Forest Products Journal* 49(9): 49–56
- Baumann M., Lorenz L., Batterman S., Zhang G.-Z. (2000): Aldehyde Emissions from Particleboard and Medium Fibreboard Products. *Forest Products Journal* 50(9): 75–82
- Behrendt C. J., Blanchette R. A. Biological Processing of Pine Logs for Pulp and Paper Production with *Phlebiopsis gigantea*. *Applied and Environmental Microbiology* 63(5): 1995–2000
- BMU – Verbesserung der Luftqualität in Innenräumen – Ausgewählte Handlungsschwerpunkte aus Sicht BMU -. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Bonn, 2005. p. 93
- Bloemen H. J. T., Burn J. – Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment. Blackie Academic & Professional, 1993. pp. 2–24
- Bolland J. L. (1949): *Quart Rev Chem Soc* 3: 1–21
- Bolland J. L. (1950): *Trans Faraday Soc* 46: 358–365
- Boonstra M. J., Pizzi A., Ohlmeyer M., Paul W. (2006): The effects of a two stage heat treatment process on the properties of particleboards. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64(2): 157–164

7 LITERATUR

- Bornehag C. G., Sundell J., Hägerhed-Engman L., Sigsgaard T. (2005): Association between ventilation rates in 390 Swedish homes and allergic symptoms in children. *Indoor Air* 15: 275–280
- Broege M. (2001): Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter praxisbezogener Trocknungsbedingungen auf nachträgliche Emissionen geruchsintensiver Verbindungen. *Ihd-Forschungsbericht*, pp. 1–40
- Brown S. K. (1999): Chamber Assessment of Formaldehyde and VOC-Emissions from Wood-Based Panels. *Indoor Air* 9: 209–215
- Brown S. K. (2002): Volatile organic pollutants in new and established buildings in Melbourne, Australia. *Indoor air* 12(1): 55–63
- Buck L., Axel R. (1991): A Novel Multigene Family May Encode Odorant Receptors : A Molecular Basis for Odor Recognition. *Cell* 65, 175–187
- Cometto-Muniz J. E., Cain W. S., Abraham M. H. (2004): Detection of single and mixed VOCs by smell and by sensory irritation. *Indoor Air* 14, 108–117
- Dalton P. (2002): Odor, irritation and perception of health risk. *International Archives in Occupational and Environmental Health* 75, 283–290
- Docherty K. S., Wu W., Lim Y. B., Ziemann P. J. (2005): Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O₃. *Environmental Science & Technology* 39: 4049–4059
- CDHS (1996): Reducing occupant exposure to volatile organic compounds from office building construction materials: non-binding guidelines. California Department of Health Service (CDHS), <http://www.cal-iaq.org>, zuletzt besucht: Juni 2006
- Chan H. W.-S. (1987): The Mechanisms of Autoxidation. In: *Autoxidation of Unsaturated Lipids*, Chan H. W.-S. (Ed.), Academic Press, London, pp. 1–17
- Dekant W., Vamvakas S. – *Toxikologie – Eine Einführung für Chemiker, Biologen und Pharmazeuten*. Elsevier, München, 2005. pp. 281–327
- DIN EN 13725 (2000): Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie.
- Dix B., Roffael E., Schneider T. (2004a): Einfluss der Lagerung auf die Bildung und Abgabe an flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds (VOC)) von Strands, hergestellt aus Kern- und Splintholz der Kiefer. *WKI-Kurzbericht Nr 7/04*
- Dix B., Roffael E., Schneider T. (2004b): Abgabe an flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds (VOC)) von Strands, hergestellt aus Kern- und Splintholz der Kiefer. *WKI-Kurzbericht Nr 6/04*
- ECA (1997): European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man": Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations. Report No. 19. EUR 17675 EN. European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute.
- ECA (1999): European Collaborative Action "Indoor Air Quality & its impact on Man" Report No. 20: Sensory Evaluation of Indoor Air Quality. EUR 18676. European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute. pp. 1–73
- ECA (2003): European Collaborative Action "Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure" Report No 23. Ventilation, Good Indoor Air Quality and Rational Use of Energy. EUR 20741. European Commission. Joint Research Centre – Institute for Health & Consumer Protection. Physical & Chemical Exposure Unit. pp. 1–90

7 LITERATUR

- Ekman R., Holmborn B. (2000): The Chemistry of Wood Resin. In: Pitch Control, Wood Resin and Deresination, Back E. L., Allan L. (Eds.), TAPPI Press, Atlanta, pp. 37–58
- EN 13419-1 (2003): Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren.
- EN 13419-2 (2003): Bauprodukte – Bestimmung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 2: Emissionsmeßzellen-Verfahren.
- EN 13419-3 (2003): Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 3: Verfahren zur Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke.
- Englund F., Nussbaum R. (2000): Monoterpenes in Scots Pine and Norway Spruce and their emission during kiln drying. *Holzforschung* 54(5): 449–456
- EPA (2005): Indoor Air Facts No. 4 (revised): Sick Building Syndrome (SBS). <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>, zuletzt besucht: Juni 2006
- Fengel D., Wegener G. – Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1989. pp. 182-222
- Franzke C. – Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Behr's Verlag, Hamburg, 1996. pp. 90–93
- Glasius M., Lahaniati M., Calogirou A., Di Bella D., Jensen N. R., Hjorth J., Kotzias D., Larsen B. R. (2000): Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone. *Environmental Science & Technology* 34: 1001–1010
- Gray H. – Anatomy of the Human Body 20th Edition. Lea & Febiger, Philadelphia, 1918. p. 886
- Grosch W. (1987): Reactions of Hydroperoxides – Products of Low Molecular Weight. In: Autoxidation of Unsaturated Lipids, Chan H. W.-S. (Ed.), Academic Press, London, pp. 95–141
- Gruber T., Uhde E., Marutzky R. (2002): Untersuchungen zu VOC-Emissionen von OSB entlang der Produktionskette. WKI-Kurzbericht Nr 23/2002
- Guo Z., Tichenor B., Krebs C., Roache F. (1996): Considerations on Revisions of Emissions Testing Protocols. In: STP 1287 – Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, Tichenor B. (Ed.), pp. 225–235
- Guo H., Murray F. (2000): Modelling of Emissions of Total Volatile Organic Compounds in an Australian House. *Indoor Built Environ* 9 171–181
- Hodgson A. T., Beal D., McIlvaine J. E. R. (2002): Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. *Indoor Air* 12(4): 235–242
- Hodgson A. T., Rudd A. F., Beal D., Chandra S. (2000): Volatile organic compound concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses. *Indoor Air* 10(3): 178–192
- Holmborn B., Eckman R. (1978): Tall oil precursors of Scots pine and common spruce and their change during sulphate pulping. *Acta Academiae Aborensis, Ser B* 38(3): 1–11
- Hoffmann T., Klockow D. (1998): Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe. *Chemie unserer Zeit* 32: 182–191
- Horn W., Jann O., Brödner D., Juritsch E., Kalus S. (2006): Classification of OSB Emissions Assessed with a German Evaluation Scheme. *Healthy Buildings 2006*, Lissabon.

- Hott U., Schleibinger H., Marchl D., Braun P. (2004): Konzentrationsänderungen von VOC in Innenräumen im Zeitraum von 1983–2003 – Konsequenzen für statistisch basierte Bewertungsmodelle. *Umwelt, Gebäude & Gesundheit: Innenraumhygiene, Raumluftqualität und Energieeinsparung*, München. AGÖF. pp. 69–80
- ISO/FDIS 16000-6 (2003): Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor air and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.
- ISO/FDIS 16000-10 (2005): Indoor air – Part 10: Determination of the emissions of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test cell method.
- ISO/FDIS 16000-11 (2005): Indoor air – Part 11: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Sampling, storage of samples and preparation of test specimens.
- Ivaska, A., Harju L. (1998): Analysis of inorganic constituents. In: *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Sjöström E., Alén R. (Eds.), Springer, Berlin,
- Jann O., Wilke O., Brödner D. – Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln. *Texte des Umweltbundesamtes Nr. 74*, 1999.
- Jensen B., Wolkoff P. (1996): VOCBASE – Odor and Mucous Membrane Irritation Thresholds and Other Physico-Chemical Properties. National Institute of Occupational Health, Copenhagen, National Agency for Housing and Building. (Version 2.1)
- Jensen B., Wolkoff P., Wilkins C. K. (1996): Characterization of Linoleum: Identification of Oxidative Emission Processes. In: *STP 1287 – Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects*, Tichenor B. (Ed.), pp. 145–152
- Jiang T., Gardner D. J., Baumann M. (2002): Volatile organic emissions arising from the hot-pressing of mixed-hardwood particleboard. *Forest Products Journal* 52(11/12): 66–77
- Kamiya Y., Beaton S., Lafortune A., Ingold K. U. (1963): Metal-Catalyzed Autoxidation of Tetralin. 1. Introduction Cobalt-Catalyzed Autoxidation in Acetic Acid. *Canadian Journal of Chemistry* 41, 2020–2053
- Kolb B. – HSGC-Headspace-Gaschromatographie mit Kapillar-Trennsäulen. *Praktische Instrumentelle Analytik. Labor-Praxis*, 1986.
- Knudsen H. N., Kjaer U. D., Nielsen P. A., Wolkoff P. (1999): Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity. *Atmospheric Environment* 33(8): 1217–1230
- Kuebart (2004): Korkboden und OSB-Platten. 2. Fachgespräch zur Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten, pp. 67–85
- Larsen A., Frost L., Funch L. W. (2000): Emission of Volatile Organic Compounds from Wood and Wood-based Materials. *Arbeitsbericht Danish Technological Institute. Wood Technology*, p. 70
- Lux W., Mohr S., Heinzow B., Ostendorp G. (2001): Belastung der Raumluft privater Neubauten mit flüchtigen organischen Verbindungen. *Bundesgesundheitsblatt* 44(6): 619–624
- Krause C., Schulz C. (1998): Aufenthaltszeiten der deutschen Bevölkerung im Innenraum, im Freien, im Straßenverkehr. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis* 3: 249

7 LITERATUR

- Makowski M. (2003): Untersuchungen zu VOC-Emissionen aus Holzwerkstoffen in der Innenraumluft. Diplomarbeit Universität Hamburg, Fachbereich Biologie. 80 S.
- Marutzky R. (1998): Volatile organische Verbindungen (VOC) aus Holzwerkstoffen und Möglichkeiten der Verminderung. 1 Fachtagung "Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie", Göttingen. Institut für Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität. pp. 131–142
- Massold E., Bähr C., Salthammer T., Brown S. K. (2005): Determination of VOC and TVOC in Air Using Thermal Desorption GC-MS – Practical Implications for Test Chamber Experiments. *Chromatographia* 62, 75–85
- McDonald A., Gifford J., Dare P., Steward D. (1999a): Characterisation of the condensate generated from vacuum-drying of radiata pine wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 251–258
- McDonald A., Gifford J., Dare P., Steward D. (2002): Assessment of air emissions from kiln-drying of radiata pine wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60, 181–190
- McDonald A., Gifford J., Steward D., Dare P., Riley S., Simpson I. (2004): Air emission from timber drying: high temperature drying and re-drying of CGA treated timber. *Holz als Roh- und Werkstoff* 62(4): 291–302
- McDonald A., Steward D., Franich R. (1999b): Monoterpene composition of radiata pine (*Pinus radiata*) sapwood from a 13 year old progeny trial. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 301–302
- McGraw G. W., Hemmingway R. W., Ingram L., Canady C. S., McGraw W. B. (1999): Thermal Degradation of Terpenes: Camphene, Δ^3 -Carene, Limonene and α -Terpinene. *Environ Sci Technol* 33, 4029–4033
- Mendell M. J., Heath G. A. (2005): Do indoor air pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature. *Indoor Air* 15, 27–25
- Møhlhave L. (1991): Volatile Organic Compounds, Indoor Air Quality and Health, *Indoor Air*. *Indoor Air* 357–376
- Moriske H. J.: Innenraumluftthygiene – Allgemeine Aspekte in Handbuch für Bioklima und Luftthygiene, ecomed, 2000, pp. 1–4
- Münzenberg U. (2004): Der natürliche Luftwechsel in Gebäuden und seine Beurteilung bei Schimmelpilzschäden. *Umwelt, Gebäude & Gesundheit: Innenraumthygiene, Raumluftqualität und Energieeinsparung*, München. pp. 262–271
- Natureplus (2003d): Ausführungsbestimmung „Prüfkammer-Untersuchung“. natureplus e.V, http://natureplus.org/data/download/natureplus_ausfuehrungsbestimmungen.pdf, zuletzt besucht: Juni 2005
- Natureplus (2003a): Vergaberichtlinie 0201 – Poröse Hartfaserplatten. natureplus e.V, <http://natureplus.org/data/download/RL0201HolzfaserPoroes.pdf>, zuletzt besucht: Juni 2005
- Natureplus (2003b): Vergaberichtlinie 0202 – Spanplatten für das Bauwesen. natureplus e.V, <http://natureplus.org/data/download/RL0202Spanplatten.pdf>, zuletzt besucht: Juni 2005
- Natureplus (2003c): Vergaberichtlinie 0203 – OSB-Platten für das Bauwesen. natureplus e.V, <http://natureplus.org/data/download/RL0203OSBplatten.pdf>, zuletzt besucht: Juni 2005

7 LITERATUR

- Natureplus (2003e): Vergaberichtlinie 0210 – Naturbelassenes Vollholz (Latten, Leisten, Rundstäbe, Bretter, Kanthölzer). http://natureplus.org/data/download/RL0210_Vollholz.pdf, zuletzt besucht: März 2005
- NIST (2002): The NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2002 Version).
- Noordermeer M. A., Veldink G. A., Vliegthart J. F. G. (2001): Fatty Acid Hydroperoxidase Lyase: A Plant Cytochrome P450 Enzyme Involved in Wound Healing and Pest Resistance. *Chembiochem* 2, 494–504
- Ohlmeyer M., Kruse K. (2001): Hot stacking – A tool for quality improvement. Proceedings of the Fourth Panel Products Symposium Wales/UK, Bangor, Gwynedd. pp. 85–96
- Ohlmeyer M. (2002): Untersuchung über die Eigenschaftsentwicklung von Holzwerkstoffen nach dem Heißpressen. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie. p. 203
- Ohlmeyer M., Makowski M. (2004): Emissionen von flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) aus Holz und Holzwerkstoffen – Kenntnisstand, Methoden und Bewertung. Arbeitsbericht Nr. 2004/1 der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH). Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes. pp. 2–57
- Oppl R. (1999): Flüchtige organische Stoffe (VOC) in der Raumluft von Bürogebäuden. *Miljö-Chemie*, <http://www.miljoe-chemie.de>, zuletzt besucht: Mai 2004
- Paul W., Ohlmeyer M., Leithoff H., Boonstra M. J., Pizzi A. (2006): Optimising the properties of OSB by a one-step heat pre-treatment process. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64(3): 227–334
- Piispanen R., Saranpää (2002): Neutral lipids and phospholipids in Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood and heartwood. *Tree Physiology* 22, 661–666
- Plessas D. – The Social costs of Air Pollution in the Greater Athen Region. Centre of Planning and Economic Research, Athen, 1980. pp. 25–156
- Risholm-Sundman M., Herder P., Lundgren M., Vestin E. (1998): Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, 125–129
- Risholm-Sundman M. (2002): VOC-Emissions from Wood Based Panels. Tagungsband “Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie”, pp. 152–157
- Roempp – Roempp Lexikon Chemie, Version 2.10. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2006.
- Rocheleau M.-J., Sitholé B. B., Allan L. H., Noël Y. (1999): Fungal Treatment of Aspen for Wood Resin Reduction: Effect on Aged Aspen Wood Chips at Room Temperature and at 5°C. *Holzforschung* 53(1): 16–20
- Saarela K., Villberg K., Lukkarinen T. (2000): Emissions From Materials and Structures. *Healthy Buildings 2000*, Espoo, Finland. pp. 35–50
- Sagunski H., Heinzow B. (2003): Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen). *Bundesgesundheitsblatt* 46, 346–352
- Salthammer T., Wensing M. (1999): Emissionsprüfkammern und -zellen zur Charakterisierung der Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen aus Produkten für den Innenraum. In: *Handbuch für Bioklima und Lufthygiene*, (Eds.), pp. 1–18

7 LITERATUR

- Salthammer T., Boehme C., Meyer B., Siwinski N. (2003): Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). *Healthy Buildings 2003*, Singapore. pp. 160–165
- Salthammer T., Fuhrmann F., Kühn V., Massold E., Schulz N. (2004): Beurteilung von Bauprodukten durch chemische und sensorische Prüfungen. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 3/2004, 111 ff.
- Schriever E., Marutzky R. (1991): Geruchs- und Schadstoffbelastungen durch Baustoffe in Innenräumen. (Eds.), *WKI-Bericht Nr. 24*, pp. 1–10, 75–79
- Schulz N., Lukowsky D. (2001): Emissionen von hitzevergüteter Kiefer (*Pinus sylvestris*). *WKI-Kurzbericht* 25/2001
- Schulz N. (2003): Beurteilung von Bauprodukten durch chemische und sensorische Prüfung. Sensorische Prüfung von Produkten für den Innenraum Methoden – Geruchstoffe – Bewertung, *WKI-Bericht*.
- Seifert B. (1999): Richtwerte für die Innenraumluft – Die Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (TVOC-Wert). *Bundesgesundheitsblatt* 42, 270–278
- Seppänen O., Fisk W. J., Mendell M. (1999): Association of Ventilation Rates and CO₂ Concentrations with Health and Other Responses in Commercial and Institutional Buildings. *Indoor Air* 9: 226–252
- Shmulsky R., Ingram L. (2000): Empirical prediction of VOC emissions from drying southern yellow pine lumber. *Forest Products Journal* 50(4):
- Shmulsky R. (2000a): Influence of lumber dimension on VOC emissions from kiln-drying loblolly pine lumber. *Forest Products Journal* 50(3): 63–66
- Shmulsky R. (2000b): Influence of dryig schedule on VOC emissions from kiln-drying loblolly pine lumber. *Forest Products Journal* 50(5): 45–49
- Shmulsky R. (2000c): End-grain influence on VOC emissions from kiln-drying loblolly pine. *Forest Products Journal* 50(5): 21–23
- Sundin E. B., Risholm-Sundman M., Edenholm K. (1992): Emission of Formaldehyd and other volatile organic compounds from sawdust and lumber, different wood-based panels, and other building materials: A comparative studie. 26th Inter Particleboard/Composite Materials Symp, Washington State University, Pullmann, Washington, Forest Products Soc. Madison. pp. 151–171
- Svedberg U. R. A., Högberg H.-E., Högberg J., Galle B. (2004): Emission of Hexanal and Carbon Monoxid from Storage of Wood Pellets, a Potential Occupational and Domestic Hazard. *The Annals of Occupational Hygiene* 48(4): 339–349
- Tobolsky A. V. (1948): *Rubber World* 118, 363–364
- Tuomainen M., Pasanen A.-L., Tuomainen A., Liesivuori J. (2001): Usefulness of the Finnish classification of indoor climate, construction and finishing materials: comparison of indoor climate between two new blocks of flats in Finland. *Atmospheric Environment* 35, 305–315
- Tuomainen M., Tuomainen A., Liesivuori J., Pasanen A.-L. (2003): The 3-year follow-up study in a block of flats – experiences in the use of the Finnish indoor climate classification. *Indoor Air* 13, 136–147

7 LITERATUR

- UBA (2003): Umweltbundesamt – Kommission Innenraumlufthygiene (IRK). <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/irk.htm#4>, zuletzt besucht: Juni 2006
- Uhde E. (1998): Vergleich von Emissionsprüfkammern: Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, gemeinsame naturwissenschaftliche Fakultät. p. 169
- von Haas G. (1998): Untersuchungen zur Heißpressung von Holzwerkstoffmatten unter besonderer Berücksichtigung des Verdichtungsverhaltens, der Permeabilität, der Temperaturleitfähigkeit und der Sorptionsgeschwindigkeit. Hamburg, Fachbereich Biologie. pp. 127–136
- Wang Z., Chen T., Gao Y., Breuil C., Hiratsuka Y. (1995): Biological Degradation of Resin Acids in Wood Chips by Wood-Inhibiting Fungi. *Applied and Environmental Microbiology* 61(1): 222–225
- Wang W., Gardner D. J. (1999): Investigations of volatile organic compound press emissions during particleboard production. Part 1. UF-bonded southern pine. *Forest Products Journal* 49(3): 65–72
- Wang W., Gardner D. J., Baumann M. (1999): Volatile organic compound hot-press emissions from southern pine furnish as a function of adhesive type. *Tappi International Environmental Conference, Nashville, Tennessee*. pp. 935–948
- Wang W., Gardner D. J., Baumann M. (2002): Volatile organic compound emissions during hot-pressing of southern pine particleboard: panel size effects and trade-off between press time and temperature. *Forest Products Journal* 52(4): 24–30
- Wang W., Gardner D. J., Baumann M. (2003): Factors affecting volatile organic compound emissions during hot-pressing of southern pine particleboard. *Forest Products Journal* 53(3): 65–72
- VDI (1995): Verein deutscher Ingenieure: Messen von Innenluftverunreinigungen – Allgemeine Aspekte der Meßstrategie. VDI Richtlinie Nr. 4300, in VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5.
- Wargocki P. (2004): High Indoor Air Quality improves Productivity and provides Economic Benefits. 11 WaBoLu-Innenraumtage – Aktuelle Aspekte der Innenraumhygiene, Berlin.
- Wargocki P., Sundell J., Bischof W., Brundrett G., Fanger P. O., Gyntelberg F., Hanssen S. O., Harrison P., Pickering A., Seppänen O., Wouters P. (2002): Ventilation and health in non-industrial indoor environments: report from a European Multidisciplinary Scientific Consensus Meeting (EUROVEN). *Indoor Air* 12: 113–128
- Wedel A. (1997): Bedeutung flüchtiger organischer Verbindungen aus landwirtschaftlich genutzten Pflanzen für die Chemie der Atmosphäre. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*. p. 3465
- Wensing M. (1999): Environmental Test Chambers. In: *Organic Indoor Air Pollutants*, Salthammer T. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 129–141
- Wensing M., Salthammer T. (2003): Sekundäremissionen von Bauprodukten als mögliche Ursache von Geruchsproblemen. Sensorische Prüfung von Produkten für den Innenraum Methoden – Geruchstoffe – Bewertung, WKI-Bericht.
- Windhövel U., Oppl R. (2005): Praktische Überprüfung des Konzepts zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten. Ergebnisse eines Ringversuches. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 65(3): 81–89

7 LITERATUR

- WHO – Indoor Air Quality: Organic pollutants. EURO Reports and Studies No. 111. World Health Organisation, 1989. pp. 2–39
- Wolkoff P. (2003): Trends in Europe to reduce the indoor pollution of VOCs. *Indoor Air* 13: 5–11
- Wyon D. P. (2004): The effects of indoor air quality on performance and productivity. *Indoor Air* 14(Suppl. 7): 92–101
- Wolkoff P., Wilkins C. K., Clausen P. A., Nielsen G. D. (2006): Organic compounds in office environments – sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry. *Indoor Air* 16(1): 7–19
- Zellweger C., Hill M., Gehrig R., Hofer P. (1997): Schadstoffemissionsverhalten von Baustoffen. Methodik und Resultate. EMPA Abt. Luftfremdstoffe/Umwelttechnik.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Mathias Makowski
Geburtsdatum: 13. Mai 1977
Geburtsort: Mainz
Familienstand: verheiratet

Schulbildung

1983 bis 1987: Martinus Grundschule in Mainz
1987 bis 1996: Humboldt-Schule in Wiesbaden

Hochschulbildung

1997 bis 2003: Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg
Abschluss: Diplom-Holzwirt

Berufliche Tätigkeit

seit 08/2003: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg

Publikation II

Holzforschung, Vol. 59, pp. 519–523, 2005 • Copyright © by Walter de Gruyter • Berlin • New York. DOI 10.1515/HF.2005.086

Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing

Mathias Makowski, Martin Ohlmeyer* and Dietrich Meier

Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Hamburg, Germany

*Corresponding author.

Martin Ohlmeyer, Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Leuschnerstrasse 91, D-21031 Hamburg, Germany.
Tel.: +49-40-73962635
Fax: +49-40-428912925
E-mail: ohlmeyer@holz.uni-hamburg.de

Abstract

An oriented strand board (OSB) made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) was tested for volatile organic compound (VOC) emissions 24 h after the hot-pressing process over a period of 2 months. The predominant emissions from the OSB were monoterpenes and aldehydes. Terpene emissions decreased continuously, whereas aldehyde concentrations initially increased and subsequently decayed. Aldehydes are formed by the autoxidative splitting of unsaturated fatty acids contained in the wood. Due to the delayed release of aldehydes, a comparison of different emission test results is only possible if age and storage conditions are clearly specified. For a reduction in VOC emissions from wood-based materials, wood properties, manufacturing process, and storage conditions have to be considered.

Keywords: aldehydes; emissions; oriented strand board (OSB); *Pinus sylvestris*; terpenes; volatile organic compounds (VOCs).

Introduction

Oriented strand board (OSB) made of pine (*Pinus* spp.) emits several volatile organic compounds (VOCs), mainly terpenes and aldehydes. Pine contains a number of terpenes, such as α -pinene, β -pinene and 3-carene. Aldehydes arise from the degradation of unsaturated fatty acids. Back and Allan (2000) suggested that aldehydes are formed by the autoxidation of unsaturated fatty acids after the manufacturing of the wood-based panels, for example. However, this theory cannot be confirmed on the basis of actual studies. A “freshly produced” OSB investigated by Salthammer et al. (2003) showed continuously decreasing aldehyde emissions.

Wood-based panels, especially OSBs, are frequently used in the construction of houses. Terpenes and aldehydes can often be identified as major sources of VOCs in indoor air (Hodgson et al. 2002). To reduce and control potential indoor emission sources, several national and

European activities have been launched, including the German Committee for Health-related Evaluation of Building Products (Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, AgBB). Its main task is the establishment of a uniform health-related assessment scheme (AgBB 2003). Thus, control and reduction of VOC emissions are relevant for manufacturers of wood-based materials.

Usually, assessment schemes are based on a 28-day test period (AgBB 2003; ECA 1997; RAL-UZ 1999). The development of VOC emissions from OSBs for longer than 28 days after hot-pressing is still unknown. The aim of this work is a long-term (2 months) analysis of VOC emissions from OSB with a focus on the formation and release of aldehydes, taking into consideration the suggestions of Back and Allan (2000). Possible factors affecting the emissions from OSB are discussed.

Materials and methods

Materials

An OSB of 25 mm in thickness produced from Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and bonded with polymeric methylene di(phenylisocyanate) (pMDI) was obtained from an industrial mill. A panel was taken directly after leaving the continuous hot press. After a cooling period (approx. 30 min) samples (30 cm \times 30 cm) were cut from the centre of the panel. To prevent exposure to or loss of VOCs during transport, the sample was placed between two panels and wrapped in aluminium foil. After transportation to the laboratory, it was cut into its final dimensions (21 cm \times 21 cm). To exclude any edge effects, the edges were sealed with aluminium-coated adhesive tape, with an overlap of 1 cm. The emitting area was 722 cm².

Approximately 24 h after leaving the hot press, the OSB was placed into an environmental testing chamber to commence the testing period (t_0). VOC emissions were determined over a period of 59 days; the samples remained inside the chamber for the whole testing period.

Only results for one sample are presented here. However, tests on other OSBs proved the emission patterns described in this work.

Methods

The sampling and analytical procedures, as well as the equipment, were in accordance with prEN 13419-1 (2003) and ISO/DIS 16000-6 (2002). Tests were performed in environmental test chambers (glass desiccators) with a volume of 23 l. Jann et al. (1999) showed good comparability of these chambers with 1 m³ chambers constructed for measurement of VOCs and semi-volatile organic compounds (SVOCs). A constant and adjustable airflow (1.200 l min⁻¹) was flowed through the chamber, corresponding to 3.1 air exchanges h⁻¹. The loading factor was $n = 3.1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ and the resulting area-specific airflow rate was $q = 1.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. The airflow was conditioned for temperature ($23 \pm 0.5^\circ\text{C}$) and relative humidity ($50 \pm 3\%$). Temperature and humidity, both were measured at the inlet port.

Table 1 Development and composition of VOC emissions from OSB.

	Area-specific emission rate SER _i ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$)							
	1 day	3 days	9 days	13 days	17 days	21 days	28 days	59 days
Terpenes								
α -Pinene	5758	4371	3506	2606	1613	1257	687	143
Camphene	44	36	25	27	17	14	9	0
β -Pinene	448	355	238	188	140	116	71	13
Myrcene	46	37	17	9	7	ND	ND	ND
3-Carene	2105	1520	1023	628	414	331	220	74
Limonene	59	45	42	33	33	28	18	3
Other terpenes	46	25	26	8	5	3	ND	ND
Terpinolene	29	12	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C3/C4-Benzenes	32	29	71	78	87	74	56	14
Terpenoids	ND	ND	8	9	8	8	7	ND
Sum	8567	6430	4956	3586	2323	1831	1068	246
Aldehydes and ketones								
Pentanal	8	14	59	82	94	106	110	49
Hexanal	57	185	436	540	636	727	708	375
2-Octenal	ND	ND	12	14	23	18	12	ND
Benzaldehyde	ND	ND	8	8	12	10	9	1
Octanal	ND	ND	4	3	7	6	7	4
Nonanal	ND	ND	ND	ND	6	5	4	1
2-Heptenal	ND	ND	ND	ND	12	11	9	ND
2-Heptanone	ND	ND	ND	ND	7	8	8	5
Sum	66	199	519	647	798	891	867	435
Total	8632	6630	5476	4234	3121	2723	1935	681

ND, not detectable.

Air samples were collected on Tenax TA sorbent (200 mg, 60–80 mesh) using an air sample pump with an electronic flow controller. A sample flow rate of $100 \pm 1 \text{ ml min}^{-1}$ was used for a period of 5–40 min, giving a total air volume of 0.5–4 l. Before sampling, each tube was spiked with 199.4 ng of toluene dissolved in methanol as an internal standard.

After air sampling, the tubes were thermally desorbed using PALTDAS 2000 equipment (Chromtech, Germany), and compounds were then characterised and quantified by gas chromatography (HP 6895) and mass spectrometry (HP MSD 5972A). Compounds were quantitatively assessed by multiplying the chromatogram peak area for each compound by the response factor for the internal standard. Hence, all concentrations reported are toluene equivalents (TE). Such a semi-quantitative assessment describes the development of the emissions, rather than exact concentrations. Depending on the concentrations and properties of individual compounds, results deviate by approximately $\pm 30\%$ from actual concentrations.

The thermodesorption conditions were as follows: desorption temperature, 250°C; desorption time, 5 min; cryofocussing, –30°C; and split ratio, 1:40. For separation, a 60 m analytical column (Zebron 1701, film 0.25 μm , i.d. 0.25 mm) was used. The GC temperature program was: 45°C hold for 10 min, increase at 5°C min^{-1} to 140°C, increase at 10°C min^{-1} to 240°C, increase at 25°C min^{-1} to 290°C, hold for 5 min. The MSD was operated in scan mode (25–40 amu) with 2.2 scans s^{-1} at an interface temperature of 280°C.

Results and discussion

Table 1 summarises the composition of the VOC emissions from the OSB. Terpenes, aldehydes and ketones were present, with terpenoids also present at relatively low concentrations.

VOC emissions decreased from 8632 (24 h) to 681 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ (59 days). Day one after the OSB was placed into the environmental test chamber, mainly terpenes (99.2%) were emitted. The terpene emission rate diminished constantly over the test period. Aldehyde concentrations showed a different behaviour: they increased in the first 3 weeks and decreased subsequently. At 24 h after loading the test chamber, the aldehyde emission rate was 66 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$; a maximum of 891 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ was reached after 21 days, the aldehyde emission rate was 435 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$. In contrast to the decreasing emission of terpenes, the concentration of aldehydes increased as a proportion of total VOC emissions from 0.8% (first day) to 64%.

Terpenes

Terpenes naturally occur in the oleoresin of softwoods and are important components in the defence against insects and fungi. Due to their relatively high vapour pressure at ambient temperatures, terpenes are volatile and contribute to the characteristic odours of different wood species.

The composition of the terpenes emitted in this investigation is similar to that established by several authors. It corresponds mainly with the terpene content of *Pinus sylvestris*, the principal raw material of the OSB tested (Sundin et al. 1992; Risholm-Sundman et al. 1998; Baumann et al. 1999). The composition of the terpenes emitted is shown in Table 1 and Figure 1. α -Pinene, 3-carene and β -pinene are most abundant, accounting for up to 96% of the total terpene emission at the beginning of the

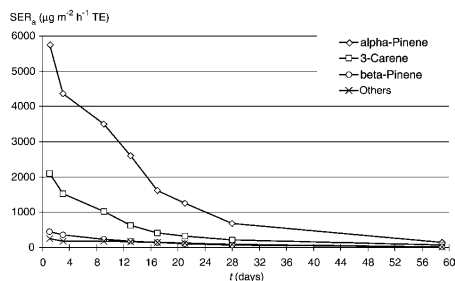


Figure 1 Terpene emission rates over 59 days.

study; after 28 days they accounted for up to 91%. Together with C3/C4-benzenes, they were the only detectable terpenes after 59 days. Moreover, camphene, myrcene and limonene were detected in amounts of 2% of all terpenes, as well as tricyclene, thujene and phellandrene. With the exception of C3/C4-benzenes, all terpenes exhibited a significant decrease over the whole testing period. On the first day, the terpene emission rate was $8567 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ (100%); after 28 days, this decreased to $106 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ (12%). The compounds *p*-, *m*- and *o*-cymene could not be distinguished due to similar mass spectra and a lack of corresponding standards. These compounds are therefore summarised as C3/C4-benzenes. After increasing until day 17 to $87 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$, the cymene emission rate decreased to 56 (28 days) and $14 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ (59 days). Cymenes can be formed by the thermal rearrangement of camphene, 3-carene and limonene (McGraw et al. 1999). In this context, it is conceivable that terpene reactions and the formation of cymene continue after exposure to elevated temperatures. Terpenoids, observed in low amounts, are oxidation products. For example, limonene oxide was detectable from the day 13 on and its amount remained constant until the day 28. This substance class could not be detected at all by day 59.

Terpene emissions depend on the extractive content of the wood and the manufacturing conditions. Salthammer et al. (2003) showed that increasing drying temperatures lead to decreasing terpene emissions from pine wood chips.

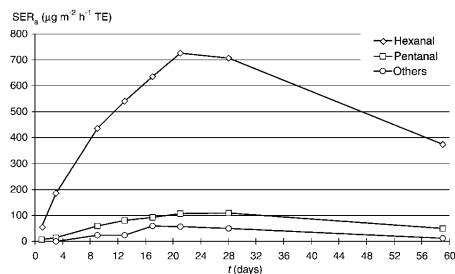


Figure 2 Emissions of aldehydes over 28 days.

Aldehydes and ketones

Table 1 and Figure 2 illustrate the composition and development of aldehyde emissions. Such compounds do not occur naturally in wood and it is obvious that they are formed during the OSB manufacturing process. Due to low odour thresholds, some of these aldehydes contribute to the odour of OSB. Hexanal and pentanal are the most abundant; these compounds accounted for 100% (24 h), 94% (28 days), and 97% (59 days) of all aldehydes. After 28 days, $708 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ of hexanal and $110 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ of pentanal were emitted. After 59 days these concentrations decreased to 375 (hexanal) and $49 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ (pentanal). Octanal and nonanal were also detected. In addition, benzaldehyde and lower concentrations of the unsaturated aldehydes 2-octenal and 2-heptenal occurred. 2-Heptanone was the only ketone detected.

All aldehyde emissions seemed to behave similarly: the concentration increased significantly at the beginning and decreased slowly over the course of time. On the first day only hexanal and pentanal were detectable; other aldehydes appeared later at lower concentrations (Figure 3). Nonanal, benzaldehyde and octanal appeared on the day 9, and 2-heptenal, 2-heptanone and 2-octenal on day 17. After 28 days the emission rates of other aldehydes fluctuated between 4 (nonanal) and $12 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{TE}$ (2-octenal). Beside hexanal and pentanal, only octanal and 2-heptanone, as well as traces of benzaldehyde and nonanal, were detectable after 59 days.

Baumann et al. (2000) investigated aldehyde emissions from particleboards and medium-density fibreboard (MDF); Salthammer et al. (2003) studied VOC emissions from OSB. Both research groups reported on numerous aldehydes similar to the compounds found here. However, in contrast to the results presented here, Salthammer et al. (2003) did not report on increasing aldehyde concentrations at the beginning of their tests. All substance classes revealed a decreasing tendency. A probable reason for the differing emission behaviour is the age of the samples tested. The OSB in this work was tested 24 h after leaving the hot press. Salthammer et al. (2003) neither specified the exact age of the sample nor the storage conditions prior to the emission test. Baumann et al. (2000) analysed emissions only after 48 h in the environmental test chamber and did not specify the age of the tested samples either.

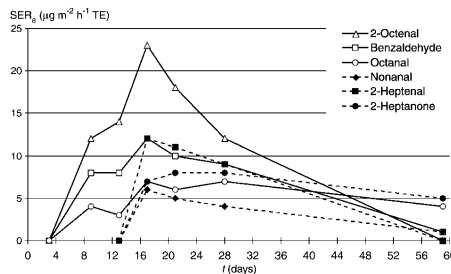


Figure 3 Emissions of other aldehydes over 28 days.

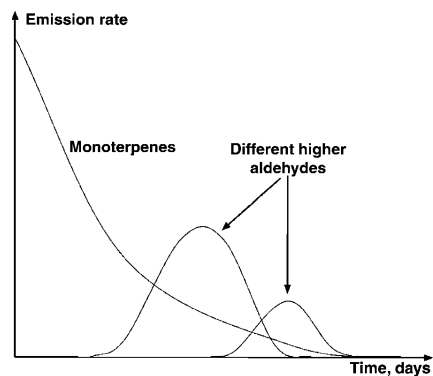


Figure 4 Expected emission rate versus time from wood-based panels (Back and Allan 2000).

Back and Allan (2000) suggested a delayed increase in aldehyde emission rates based on data for autoxidation of unsaturated fatty acids (Figure 4). These authors suggested that aldehyde emission rates plotted versus time pass through a maximum. Aldehydes are probably formed by the oxidative degradation of unsaturated lipids present in *Pinus sylvestris*. It contains mainly unsaturated fatty acids (96%), of which mono-unsaturated oleic acid (35.5%) and double unsaturated linoleic acid (40.5%) predominate (Holmbom and Ekman 1978). The dry wood of Scots pine and Norway spruce contains 3–5% triglycerides (predominantly in the sapwood) and free fatty acids (mainly in the heartwood), which can be decomposed to aldehydes (Back and Allan 2000; Piispanen and Saranpää 2002; Svedberg et al. 2004). Such reactions can be either enzyme-catalysed or occur through autoxidative reactions (Chan 1987; Noordermeer et al. 2001). High temperatures involved in the production of OSB certainly denature enzymes, so that the autoxidative path is more probable. Unsaturated fatty acids form radical-induced hydroperoxides, which split and form volatile compounds. Double unsaturated linoleic acids are supposed to be the source of 2-octenal, 2-heptenal, and 2-heptanone, as well as the predominant compounds pentanal and hexanal. Octanal and nonanal are formed through splitting of the mono-unsaturated oleic acid (Chan 1987). The origin of benzaldehyde is unknown.

One reason for the delayed occurrence of these aldehydes is the different oxidation speed of fatty acids and their esters. It is lower for fats and their esters compared to free fatty acids (Back and Allan 2000). Due to a decrease in activation energy from a monoene to a 1,4-diene, polyunsaturated fatty acids also react faster than mono-unsaturated notes (Chan 1987). This, however, does not explain the delayed occurrence of nonanal, 2-heptenal and 2-heptanone. Their initial concentrations were probably below detection limits. Autoxidation can also lead to the formation of organic acids via aldehydes (Chan 1987). Thus, due to a high hexanal concentration, the occurrence of hexanoic acid could be expected. Under the conditions of this investigation, no organic acids were detectable.

It is plausible that the inherent wood properties and the manufacturing process are the main factors influencing aldehyde emission. An autoxidative chain reaction can be initiated by transition metals contained in wood (mainly Fe, Mn and Cu) or high-energy irradiation. The high temperatures of drying and hot pressing are probably sufficient for initiation. It is also obvious that drying and pressing conditions are suited for the control of VOC emissions. Thus, Jiang et al. (2002) concluded that the press time and temperature mainly affected VOC emissions from particleboard made of hardwoods.

Definite correlations between these parameters and the resulting emissions have not been identified. Substitution of the resinous and fat-containing raw material, such as pine, could certainly reduce emissions, but this option is limited due to the regional availability of wood species. Ohlmeyer (2002) demonstrated that hot stacking significantly reduces formaldehyde emissions from wood-based panels. Formaldehyde belongs to the very volatile organic components (VOCs) originating mainly from adhesives. It is possible that a similar effect on the aldehydes mentioned here could be achieved. With respect to limited oxygen availability inside the stack of panels, it is probable that hot stacking of panels would alter the emission development. Even though long-term storage may reduce all emissions significantly, the economic and logistical efficiency of this procedure is questionable.

Conclusions

It was demonstrated that aldehyde emission occurs after a delay. This observation supports the hypothesis of Back and Allan (2000) that aldehyde emissions from wood-based panels are not formed during the manufacturing process. Accordingly, the general comparability of test results from different laboratories is questionable as long as the start time of the emission tests is not accurately defined. Furthermore, the elapsed time between production and measurement and the storage conditions should be stated. Not only the properties of the wood species, but also the manufacturing conditions have to be considered for successful control and reduction of VOC emissions.

Acknowledgements

Financial support from Fachagentur für Nachhaltige Rohstoffe e.V. is gratefully acknowledged.

References

- AgBB (2003) Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten – mit aktualisierten NIK-Werten. Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, pp. 2–17.
- Back, E.L., Allan, L.H. Pitch Control, Wood Resin and Deresination. Tappi Press, Atlanta, GA, 2000.

- Baumann, M., Battermann, A., Zhang, G.-Z. (1999) Terpene emissions from particleboard and medium-density fibreboard products. *For. Prod. J.* 49:49–56.
- Baumann, M., Lorenz, L., Battermann, S., Zhang, G.-Z. (2000) Aldehyde emissions from particleboard and medium fibreboard products. *For. Prod. J.* 50:75–82.
- Chan, H.W.-S. *Autoxidation of Unsaturated Lipids*. Academic Press, London, 1987.
- ECA (1997) ECA Report No. 18. VOC emissions from building products. Solid flooring materials. European Collaborative Action: Indoor Air Quality and its Impact on Man.
- Hodgson, A.T., Beal, D., McIlvaine, J.E.R. (2002) Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. *Indoor Air* 12:235–242.
- Holmbom, B., Ekman, R. (1978) Tall oil precursors of Scots pine and common spruce and their change during sulphate pulping. *Acta Acad. Abo., Ser. B* 38:1–11.
- ISO/DIS 16.000-6 (2002) Determination of volatile organic compounds in indoor air and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.
- Jann, O., Wilke, O., Brödner, D. (1999) Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln.
- Jiang, T., Gardner, D.J., Baumann, M. (2002) Volatile organic emissions arising from the hot-pressing of mixed-hardwood particleboard. *For. Prod. J.* 52:66–77.
- McGraw, G.W., Hemingway, R.W., Ingram, L.L., Canady, C.S., McGraw, W.B. (1999) Thermal degradation of terpenes: camphene, D-3-carene, limonene and α -terpinene. *Environ. Sci. Technol.* 33:4029–4033.
- Noordermeer, M.A., Veldink, G.A., Vliegthart, J.F.G. (2001) Fatty acid hydroperoxide lyase: A plant cytochrome P450 enzyme involved in wound healing and pest resistance. *Chem. Bio. Chem* 2:494–504.
- Ohlmeyer, M. (2002) Untersuchung über die Eigenschaftsentwicklung von Holzwerkstoffen nach dem Heißpressen. Dissertation Universität Hamburg 203S.
- Piispanen, R., Saranpää, P. (2002) Neutral lipids and phospholipids in Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood and heartwood. *Tree Physiol.* 22:661–666.
- prEN 13419-1 (2003) Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren.
- RAL-UZ (1999) RAL-UZ 38: Grundlage für Umweltzeichenvergabe. Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen. RAL Sankt Augustin.
- Risholm-Sundman, M., Herder, P., Lundgren, M., Vestin, E. (1998) Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz Roh-Werkstoff* 56:125–129.
- Salthammer, T., Boehme, B., Meyer, B., Siwinski, N. (2003). Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). In: *Healthy Buildings 2003*, Singapore.
- Sundin, E.B., Risholm-Sundman, M., Edénholm, K. (1992). Emission of formaldehyde and other volatile organic compounds from sawdust and lumber, different wood-based panels, and other building materials: A comparative study. In: 26th International Particleboard/Composite Materials Symposium, Washington State University, Pullmann, Washington. Forest Products Society, Madison, WI, USA.
- Svedberg, U.R.A., Höggberg, H.-E., Höggberg, J., Galle, B. (2004) Emission of hexanal and carbon monoxide from storage of wood pellets, a potential occupational and domestic hazard. *Ann. Occupational Hyg.* 48:339–349.

Received January 27, 2005. Accepted May 10, 2005.

Publikation V

Holzforschung, Vol. 60, pp. 417–422, 2006 • Copyright © by Walter de Gruyter • Berlin • New York. DOI 10.1515/HF.2006.065

Impact of drying temperature and pressing time factor on VOC emissions from OSB made of Scots pine

Mathias Makowski and Martin Ohlmeyer*

Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Hamburg, Germany

*Corresponding author.

Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Leuschnerstrasse 91, D-21031 Hamburg, Germany
Tel.: +49-40-73962635
Fax: +49-40-428912925
E-mail: ohlmeyer@holz.uni-hamburg.de

Abstract

Correlations between process parameters and VOC emissions from an oriented strand board (OSB) made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) were demonstrated. Terpene and aldehyde emissions were affected by the pressing time factors in different ways: terpene emissions were lowered with elevated pressing times, whereas the formation of volatile aldehydes was accelerated. Drying temperature mainly affected the dynamics of aldehyde formation, with a clear rise and fall in aldehyde concentration after drying at elevated temperatures (170°C and >200°C). As a consequence of lower temperatures (120°C), aldehyde emissions from OSB constantly increased over the testing period. In spite of this context, a sustainable reduction in aldehyde emissions by adjusting the relevant process parameters does not seem to be feasible, as the concentrations released from all panels converged during emission testing.

Keywords: aldehydes; emissions; OSB; *Pinus sylvestris* L.; terpenes; volatile organic compound (VOC).

Introduction

With rising costs for energy and the consequent aim to use energy as efficiently as possible, average air-exchange rates in non-industrial buildings have continuously decreased in recent years. Volatile organic compounds (VOCs) emitted from several sources, such as building materials, can accumulate in indoor air. Several adverse health effects are associated with elevated ambient indoor-air concentrations of organic substances, for example the sick building syndrome and allergic diseases. Thus, indoor air quality has become a matter of public concern. To reduce and control potential indoor emission sources, several national and European initiatives have been launched, including the European Collaborative Action as well as the German Committee for Health-related Evaluation of Building Products (AgBB: Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (ECA 1997, AgBB2005)). Some voluntary eco-labels for building products define VOC thresholds that

should not be exceeded. Generally, their main task is the evaluation of building products with respect to VOC emissions (Natureplus 2003; RAL 1999).

In addition, the *ad hoc* working group of the Indoor Air Hygiene Commission of the German federal environmental agency (Umweltbundesamt) has published guide values (RWI and II) for the indoor air concentrations of different compounds. RWI is an effect-related value based on toxicological and epidemiological data. After exceeding RWI, a source reduction is advised. RWI is derived from RWII by introducing a conventional factor (usually 10). It is the concentration of a substance for which there is no evidence at present that even lifelong exposure induces any adverse health effects. For bicyclic terpenes, RWII amounts to 2 mg m⁻³ and RWI to 0.2 mg m⁻³ (Sagunski and Heinzow 2003).

Oriented strand board (OSB) made of pine (*Pinus* spp.) releases several VOCs, mainly terpenes and aldehydes. Pinewood contains a number of terpenes, such as α -pinene, β -pinene and 3-carene. Aldehydes arise from the splitting and autooxidation of unsaturated fatty acids subsequent to the manufacturing process (Back and Allan 2000; Makowski et al. 2005). As wood-based panels are frequently used in the construction of houses, terpenes and aldehydes are often identified as major sources of VOCs in indoor air (Hodgson et al. 2002). In this context, control and reduction of VOC emissions are relevant for the manufacturers of wood-based materials.

The aim of this work was to investigate the impact of drying temperature and pressing time factor on VOC emissions from OSB. Furthermore, it should be determined if a sustainable reduction of product emissions can be achieved by adjusting fundamental process parameters.

Materials and methods

Materials

The OSB samples tested were manufactured in a technical laboratory equipped with a drum dryer (indirectly heated), a blender (Coil) and a single daylight hot press. Fresh strands of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) obtained from an industrial mill were dried at 120°C and 170°C to a moisture content of 2.5%, approximately 24 h after the industrial chipping. After blending with 4% polymeric methylene di(phenylisocyanate) (pMDI) and randomised mat-forming, four panels of 16 mm in thickness and of 50 × 50 cm² in size were pressed at 200°C with pressing time factors of 8 and 12 s mm⁻¹, respectively. Hereafter the different samples are labelled as 120/8, 120/12, 170/8 and 170/12, according to the drying temperature and pressing time factor. For comparison, another OSB was made of industrially dried strands. In this case, the drying temperature ranged between 220°C and 260°C. The panel named as "industrial" was pressed at 8 s mm⁻¹ and at press platen temperature of 220°C (see Table 1).

Table 1 Properties of the OSB samples produced.

Properties and parameters	Sample code				
	120/8	120/12	170/8	170/12	Industrial
Adhesive content (%)	4	4	4	4	4
Drying temperature (°C)	120	120	170	170	>220
Moisture content (%)	2.5–3	2.5–3	2.5–3	2.5–3	2.5–3
Pressing temperature (°C)	200	200	200	200	220
Pressing time factor (s mm ⁻¹)	8	12	8	12	8
Nominal thickness (mm)	16	16	16	16	16
Density (kg m ⁻³)	628	622	627	627	638

As soon as the panels had cooled down to ambient temperature, they were wrapped in aluminium foil to prevent exposure to ambient air and the release of any compounds during transportation. After cutting the final samples (21 × 21 cm²) the edges were sealed, with an overlap of 1 cm, with aluminium-coated adhesive tape to prevent any edge effects. The emitting area was 722 cm².

Approximately 24 h later, the test specimens were placed into environmental testing chambers to commence the testing period. Over a period of 94 days, VOC emissions were measured. The samples remained inside the chamber for the first 49 days and were replaced 5 days prior to the last two samplings (after 89 and 94 days). In between, the OSBs were stored separate from each other inside a climate chamber (23°C and 50% RH).

Only results for selected samples are presented here. However, tests on other OSBs confirmed the interrelations described in this work.

Methods

Sampling and analytical procedures, as well as the equipment, were in accordance with EN 13419-1 (2003) and ISO/DIS 16000-6 (2002). Tests were performed in environmental test chambers (glass desiccators) with a volume of 23 l. Jann et al. (1999) demonstrated good comparability of such chambers with 1-m³ chambers constructed for measurement of VOCs and SVOCs (semi-volatile organic compounds). A constant and adjustable airflow (1.2 l min⁻¹) was led through the chamber, resulting in 3.1 air exchanges per hour. The loading factor was 3.1 m² m⁻³ and the resulting area-specific airflow rate was 1.0 m³ h⁻¹ m⁻².

The airflow was conditioned for a temperature of 23 ± 0.5°C and a relative humidity of 50 ± 3%, measured at the inlet port.

Air samples were collected on Tenax TA (200 mg, 60–80 mesh) using an air sample pump with an electronic flow controller. A flow rate of 100 ± 1 ml min⁻¹ was used for a period of 5–40 min, which equals a total air volume of 0.5–4 l. Before sampling, each tube was spiked with 200 ng of toluene₉₉ dissolved in methanol as the internal standard.

After sampling, the tubes were thermally desorbed with a TDS 3 (Gerstel, Muelheim a.d. Ruhr, Germany), characterised and quantified by gas chromatography (Agilent 6895) and mass spectrometry (Agilent 5973N). Detected compounds were quantified by multi-point calibration with reference substances. Peak areas were multiplied with the relative response factors of the internal standard. Detected substances without reference compounds were quantified using the relative response of similar compounds (e.g., α -pinene for terpenes).

For emission testing, numerous working steps are necessary, such as chamber loading, air sampling and thermodesorption with GC/MS analysis. In this context, both stochastic and systematic errors must be taken into account, leading to a measurement inaccuracy of approximately ± 20%.

Thermodesorption conditions were: desorption temperature, 280°C; desorption time, 10 min; cryofocussing at -30°C; and split ratio, 1:30. For separation, a 30-m analytical column

(Zebron 1701, film 0.25 μ m, i.d. 0.25 mm) was used. The GC temperature program was: 40°C held for 4 min, increased at 6°C min⁻¹ to 90°C, increased at 8°C min⁻¹ to 200°C, increased at 12°C min⁻¹ to 280°C and held for 5 min. The MSD was operated in scan mode (29–40 amu) with 2.2 scans s⁻¹ at an interface temperature of 280°C.

Results and discussion

The total VOC emissions from all OSBs tested decayed continuously over the testing period. Tables 2 and 3 summarise course and composition of emissions, which consisted mainly of terpenes and aldehydes. While terpene concentrations constantly decreased, aldehydes were formed and, therefore, increased during emission testing. This correlates with results demonstrated by Makowski et al. (2005). Initially (after 3 days), VOC emissions varied from 7420 to 11172 μ g m⁻³ (samples 120/12 and 120/8), diminishing to concentrations of 364 and 456 μ g m⁻³ (samples 120/12 and 170/8) on day 94. This equals 3.5–5% of their initial concentrations.

Terpenes naturally occur in the oleoresin of softwoods and are important components for the defence against insects and fungi. Due to their relatively high vapour pressure at ambient temperatures, terpenes are volatile and contribute to the characteristic odours of different wood species. All OSBs investigated exhibited similar terpene compositions, with α -pinene and 3-carene as the most abundant compounds. Numerous other terpenes occur in much lower concentrations, for example, β -pinene, limonene and myrcene, as well as *o*-, *m*- and *p*-cymene (see Tables 2 and 3). The composition is analogous to the terpene content of *Pinus sylvestris* L. (Lange and Weißmann 1991). In addition, the emissions course corresponds with that found by other authors (Sundin et al. 1992; Risholm-Sundman et al. 1998; Baumann et al. 1999; Salthammer et al. 2003). On day 3, terpene emissions varied between 7408 (120/12) and 11163 μ g m⁻³ (120/8). After 94 days emissions are reduced to 152 (120/12) and 236 μ g m⁻³ (170/8). Because of this and a simultaneous increase of aldehyde emissions, the total proportion of terpenes decreased from 99% (day 3) to 40–50% (day 94) (see Figure 1).

Tables 2 and 3 summarise the composition of the aldehyde emissions. Through autoxidation, free unsaturated fatty acids contained in pinewood (mainly linoleic and oleic acid) are degraded into straight-chained aldehydes. As a result, the predominating hexanal, as well as much lower concentrations of unsaturated compounds, such as 2-octenal and 2-heptenal, occurred within the testing

Table 2 VOC emissions from OSB made of strands dried at 120°C.

Compound	VOC chamber concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) after									
	3 days		14 days		28 days		49 days		94 days	
	Pressing time factor (s mm^{-1})									
	8	12	8	12	8	12	8	12	8	12
Terpenes										
α -Pinene	5571	3394	1394	753	577	366	267	174	110	74
Camphene	67	33	8	5	3	2	2	1	1	ND
β -Pinene	918	467	194	84	67	33	28	16	13	7
Myrcene	154	107	52	34	15	10	6	3	1	1
3-Carene	3924	3034	1432	844	492	330	204	147	82	64
Limonene	165	98	74	34	24	14	8	4	2	2
Others	145	97	36	19	8	5	2	1	1	1
Terpinolene	179	146	72	44	16	12	6	5	1	1
Cymenes	40	32	31	19	15	9	6	3	3	2
<i>Sum</i>	11163	7408	3293	1836	1217	781	529	354	214	152
Aldehydes										
Pentanal	ND	ND	4	6	9	10	11	12	17	20
Hexanal	9	12	59	80	102	142	125	143	145	165
Benzaldehyde	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	3
Octanal	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	2	3	5
Nonanal	ND	ND	ND	1	ND	ND	2	2	3	4
2-Octenal	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	2	6	9
2-Heptenal	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	4
2-Heptanone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	2
<i>Sum</i>	9	12	63	87	111	152	141	161	180	212
Total	11172	7420	3356	1923	1328	933	670	515	394	364

ND, not detectable.

period. With respect to low odour thresholds, elevated concentrations of aldehydes can lead to problems with perceived indoor air quality (Hodgson et al. 2002). In gen-

eral, the aldehyde composition measured in this study is similar to the results of Baumann et al. (2000), who focused on emissions from particleboards and medium-

Table 3 VOC emissions from OSB made of strands dried at 170°C.

Compound	Chamber concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) after									
	3 days		14 days		28 days		49 days		94 days	
	Pressing time factor (s mm^{-1})									
	8	12	8	12	8	12	8	12	8	12
Terpenes										
α -Pinene	5219	4162	1486	1027	606	416	284	212	121	90
Camphene	67	48	11	9	4	3	2	2	1	1
β -Pinene	863	804	208	199	73	71	32	33	15	14
Myrcene	124	101	42	38	12	16	ND	5	ND	1
3-Carene	3132	2900	1246	989	453	379	211	181	93	80
Limonene	100	84	51	41	18	14	7	6	2	2
Others	102	89	15	19	4	6	5	ND	ND	ND
Terpinolene	116	104	22	19	5	3	3	3	1	1
Cymenes	46	42	56	54	27	24	9	6	3	3
<i>Sum</i>	9769	8334	3137	2395	1202	932	553	448	236	192
Aldehydes										
Pentanal	6	7	22	23	33	40	30	31	23	24
Hexanal	48	60	255	269	351	379	275	308	163	169
Benzaldehyde	ND	ND	3	4	1	3	3	3	5	6
Octanal	ND	ND	ND	ND	2	3	5	5	8	8
Nonanal	2	ND	1	3	1	2	3	4	6	7
2-Octenal	ND	ND	4	6	2	5	5	5	9	10
2-Heptenal	ND	ND	ND	ND	2	2	2	2	4	5
2-Heptanone	ND	ND	ND	ND	2	2	2	2	2	3
<i>Sum</i>	56	67	285	305	394	436	325	360	220	232
Total	9825	8401	3422	2700	1596	1368	878	808	456	424

ND, not detectable.

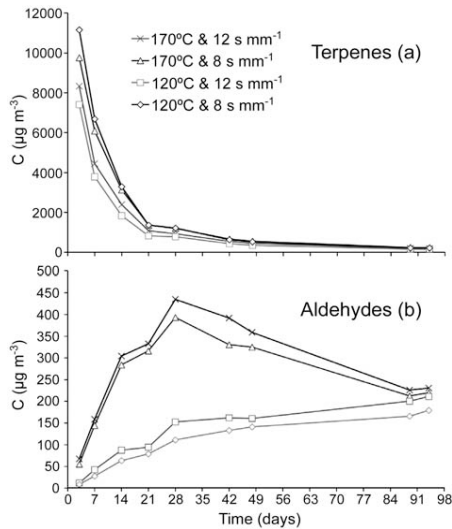


Figure 1 Test chamber concentrations of (a) terpene and (b) aldehyde emissions from OSB as a function of strand drying temperature and pressing time factor.

density fibreboards made of southern pine. The emission development is not comparable, as Baumann et al. (2000) sampled emissions only after 48 h.

Initially (day 3), aldehyde emission of 9–57 $\mu\text{g m}^{-3}$ was measured; after 94 days of emission testing, the aldehyde concentration varied between 180 and 232 $\mu\text{g m}^{-3}$ (see Figure 1).

Because of different oxidation rates, depending on the degree of unsaturation of the fatty acids, various substances do not occur simultaneously (Chan 1987; Back and Allan 2000). Thus, pentanal and hexanal were already detectable on day 3, whereas other aldehydes (e.g., octanal and 2-heptenal) appeared only after 14 days of emission testing or even later.

Both main components originate from the pinewood itself: terpenes arise directly from the resin, whereas aldehydes are indirectly derived from the degradation of unsaturated fatty acids. In contrast, VOC emissions from wood-based materials made of hardwoods strongly depend on other factors. In this context, Jiang et al. (2002) demonstrated correlations between organic emissions from particleboards consisting of a North American hardwood mix and the adhesives used. The different emission pattern is mainly due to the different and lower extractives content of hardwoods compared to softwoods.

We next describe and discuss the impacts of drying temperature and pressing time factor separately.

Drying temperature

Terpene emission curves as a function of the strand drying temperature and pressing time factor are illustrated in Figure 1. In general, the influence of the drying tem-

perature must be assumed on the basis of the available findings, as higher temperatures reduce terpene emissions from wood products (Broege 2001; Salthammer et al. 2003). Such behaviour is basically observable, with the exception of sample 120/12, which released the lowest terpene emissions of all panels tested. This discrepancy is likely due to the dynamics of terpene release during wood drying. According to Banerjee (2001), large amounts of terpenes dissolved in surface waters are released in the initial stages of flake drying. Afterwards, terpenes from the inner regions of wood are transported to the surface. After flake drying for 60 min, a major difference in the amount of terpenes released during drying was detected between 105°C and 200°C (Banerjee 2001). A 50°C difference in drying temperature is probably not sufficient and, therefore, the drying times used were too short to affect terpene emissions on a larger scale. In addition, the subsequent hot pressing could superpose the effect of drying on product emissions. Natural variations in the terpene content of *P. sylvestris* L. could also be responsible for the relatively low terpene emissions from sample 120/12. The general interrelationship is confirmed by the OSB made of industrially dried strands, as it released the lowest level of terpenes comparison with samples dried at 120°C and 170°C (see Figures 1 and 2).

Aldehyde emissions are clearly affected by the drying temperature. In the first four weeks (28 days), panels 170/8 and 170/12 showed a stronger increase in aldehyde emission than the OSB made of strands dried at 120°C. On day 28, aldehyde concentrations amount to 394 and 436 $\mu\text{g m}^{-3}$ for samples 170/8 and 170/12, compared to 111 and 152 $\mu\text{g m}^{-3}$ for samples 120/8 and 120/12. After the strong increase in the first 28 days, a steady decline

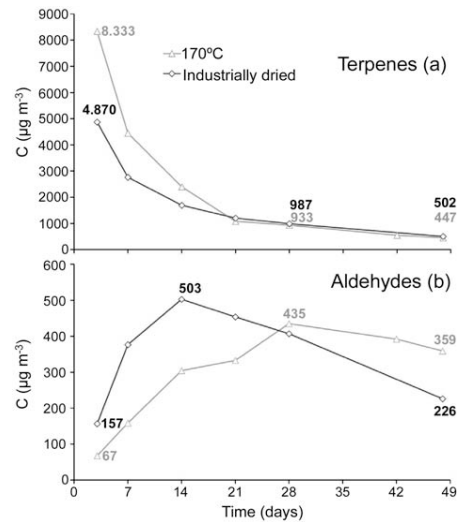


Figure 2 Test chamber concentrations of (a) terpene and (b) aldehyde from OSB made of strands dried industrially and on a laboratory scale versus time.

in aldehyde emission was apparent for the two 170°C OSBs, whereas emissions from the 120°C panels constantly increased until day 94. Hence, the difference due to different drying temperatures was reduced in that time, as aldehyde emissions fluctuated between 220 and 232 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170°C) and 180 and 212 $\mu\text{g m}^{-3}$ (120°C). Aldehyde emissions from OSB made from differently dried strands visibly converge during testing. After 28 days, the difference corresponded to 65–75%, whereas on day 94 it amounted to only 9–18%, depending on the pressing time factor (see Figure 1).

The greatest formation, followed by the most rapid decay in aldehyde emissions, was observed for the OSB consisting of strands dried industrially. A maximum of 503 $\mu\text{g m}^{-3}$ was reached after 14 days, in contrast to a maximum of 438 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ on day 28 from the 170°C OSB. After 48 days, aldehyde emissions had decreased to 226 $\mu\text{g m}^{-3}$ (industrially dried) and 359 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170°C) (see Figure 2).

It can be concluded that elevated drying temperatures led to accelerated autoxidation. Early maximum concentrations started to decay relatively soon after drying at higher temperatures. According to Chan (1987), autoxidation is initiated by high-energy irradiation, as fatty acids are split to form volatiles and hydroperoxides. Acting as radicals, the latter catalyse the ongoing chain reaction. If higher temperatures are equated with higher energies, faster formation of more hydroperoxides is conceivable. Consequently, because of the higher level of hydroperoxides, more fatty acids must be transformed. This is reflected in the earlier maximum aldehyde concentration for higher drying temperature (see Figures 1 and 2). In the case of the 120°C OSB, less hydroperoxide is formed because of lower-energy irradiation during the drying process. Therefore, compared to the OSB of industrially dried wood, the autoxidation speed was slower for the 170°C OSB. In this case, aldehyde concentrations remained lower, but increased steadily over the whole testing period. Because only relatively low amounts of aldehydes were formed, the potential for new formation may remain high for the 120°C OSB, especially if it is assumed that the overall concentration of aldehydes formed mainly depends on the available and accessible amount of free fatty acids.

Pressing time factor

Emissions of both terpenes and aldehydes are obviously influenced by the pressing time factor. With increasing pressing time, terpene emissions from all panels tested decreased (see Figure 1). The 120°C OSB pressed at 8 s mm^{-1} emitted 1217 $\mu\text{g m}^{-3}$ (day 28) compared to 781 $\mu\text{g m}^{-3}$ for OSB pressed at 12 s mm^{-1} . After 49 days, 529 and 354 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively, were released. The 170° panels emitted 1202 and 932 $\mu\text{g m}^{-3}$ on day 28 and 553 and 448 $\mu\text{g m}^{-3}$ on day 49 for pressing at 8 and 12 s mm^{-1} , respectively. Generally, the reduction in terpene concentrations due to higher pressing times was approximately 29–44% (120°C) and 15–24% (170°C), depending on the time and drying temperature. The broad difference in terpene concentrations between the 120°C panels is not only a consequence of varied pressing times, but may also originate from natural variations

in the content of wood extractives. In addition, the wood drying process has obvious effects on the emission behaviour. Assuming that most of the VOCs originate from the surface layers of the OSBs tested, a reduction in the emission of terpene products due to higher pressing time factors can be inferred. For longer pressing times, more heat was transferred to the panel surface. Thus, in comparison to lower pressing time factors, more terpenes were released during hot pressing and could not longer be emitted from the product. According to Tobisch et al. (2005), higher pressing times lead to higher terpene emissions during the hot pressing process.

In contrast to reduced terpene emissions, aldehyde emissions from OSB increased with extended pressing times. After 28 days, the 120°C samples released aldehyde levels of 111 and 152 $\mu\text{g m}^{-3}$ (8 and 12 mm s^{-1}), whereas 394 and 436 $\mu\text{g m}^{-3}$ (8 and 12 mm s^{-1}) were released from the 170°C OSB. On day 49, aldehyde emissions were 141 and 161 $\mu\text{g m}^{-3}$ (120°C; 8 and 12 mm s^{-1}) and 325 and 360 $\mu\text{g m}^{-3}$ (170°C; 8 and 12 mm s^{-1}). The increase in aldehydes due to elevated pressing times fluctuates around 14–38% (120°C) and 5–22% (170°C), in relation to time.

Although aldehyde emissions are affected by the pressing time factor, the impact of drying temperature is notably greater. This is probably due to the longer duration of drying, which is finished after 10 min. Hot pressing ended after approximately 2 (8 mm s^{-1}) or 3 min (12 mm s^{-1}) and mainly affects the panel surfaces. Therefore, it can be deduced that more energy is transferred to the wood during drying compared to the hot pressing.

Conclusions

It was demonstrated that the manufacturing process influences VOC emissions from OSB. With increasing level and duration of temperature exposure, terpene emissions – which originate in free wood extractives – decreased. Aldehyde emissions from all panels investigated converged with time. Therefore, it can be anticipated that the manufacturing process alters the dynamics of aldehyde formation, rather than the overall amount of aldehydes.

Even if this will lower aldehyde emission after 28 days – the common point in time for measuring and assessing product emissions – the conditions of industrial practice must be regarded. Usually, panels are not used directly after manufacture, but are stacked for transport and storage. Inside a stack, further equalisation of the observed differences in aldehyde emission is probable. This is most likely due to an elongated period of elevated temperatures inside a hot stack, as proved by Ohlmeyer (2002). It is also established that hot stacking alters the development of aldehyde emissions from OSB (Makowski and Ohlmeyer 2005).

Acknowledgements

This work was supported financially by the FNR e.V. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe). The authors thank Dr. Joachim

Hasch from the Krono Group Swiss for the supply of raw material and Dr. Michael Schöler from Siempelkamp for technological assistance.

References

- AgBB (2005) Health-related evaluation procedure for volatile organic compound emissions (VOC and SVOC) from building products. <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/voc.htm>, accessed June 28, 2005.
- Back, E.L., Allan, L.H. Pitch Control, Wood Resin and Deresination. TAPPI Press, Atlanta, GA, 2000. pp. 37–49, 186–194, 376–379.
- Banerjee, S. (2001) Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. *Holzforschung* 55:413–416.
- Baumann, M., Battermann, A., Zhang, G.-Z. (1999) Terpene emissions from particleboard and medium-density fibreboard products. *For. Prod. J.* 49:49–56.
- Baumann, M., Lorenz, L., Battermann, S., Zhang, G.-Z. (2000) Aldehyde emissions from particleboard and medium fibreboard products. *For. Prod. J.* 50:75–82.
- Broege, M. (2001) Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter praxisbezogener Trocknungsbedingungen auf nachträgliche Emissionen geruchsintensiver Verbindungen. *Ihd-Forschungsbericht*. pp. 1–40.
- Chan, H.W.-S. Autoxidation of Unsaturated Lipids. Academic Press, London, 1987. pp. 1–16, 96–109.
- ECA (1997) European Collaborative Action: Indoor Air Quality and its Impact on Man: VOC-Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. Report No. 18, EUR 16284 EN. European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute. pp. 1–48.
- EN 13419-1 (2003). Building products – determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Part 1: Emission test chamber method.
- Hodgson, A.T., Beal, D., McIlvaine, J.E. (2002) Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. *Indoor Air* 12:235–242.
- ISO/DIS standard (2002) 16000-6. Determination of volatile organic compounds in indoor air and chamber air by active sampling on a TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.
- Jann, O., Wilke, O., Brödnert, D. (1999) Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbelen. *Texte des Umweltbundesamtes* Nr. 74.
- Jiang, T., Gardner, D.J., Baumann, M. (2002) Volatile organic emissions arising from the hot-pressing of mixed-hardwood particleboard. *For. Prod. J.* 52:66–77.
- Lange, W., Weißmann, R. (1991) Untersuchungen der Harzbal-same von *Pinus resinosa* Ait und *Pinus pineal*. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49:476–480.
- Makowski, M., Ohlmeyer, M. (2005) Influences on VOC emissions from wood-based-panels. In: Proceedings of the 9th Panel Products Symposium, Llandudno, Wales. The Bio-Composites Centre. pp. 106–115.
- Makowski, M., Ohlmeyer, M., Meier, D. (2005) Long-term development of VOC emissions from OSB after hot pressing. *Holz-forschung* 59:519–523.
- Natureplus (2003) Vergaberichtlinie 0203 – OSB-Platten für das Bauwesen. Natureplus e.V. <http://natureplus.org/data/download/RL0203OSBplatten.pdf>, accessed July 3, 2005.
- Ohlmeyer, M. (2002) Untersuchung über die Eigenschaftsentwicklung von Holzwerkstoffen nach dem Heißpressen. Dissertation Universität Hamburg, Fachbereich Biologie. p. 203.
- RAL (1999) RAL-UZ 38: Grundlage für Umweltzeichenvergabe. Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen. <http://blauer-engel.de/>, accessed June 28, 2005.
- Risholm-Sundman, M., Herder, P., Lundgren, M., Vestin, E. (1998) Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz Roh Werkstoff* 56:125–129.
- Sagunski, H., Heinzow, B. (2003) Richtwerte für die Innenraum-luft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen). *Bundesgesundheitsblatt* 46:346–352.
- Salthammer, T., Boehme, C., Meyer, B., Siwinski, N. (2003) Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). In: *Healthy Buildings 2003*, Singapore. pp. 160–165.
- Sundin, E.B., Risholm-Sundman, M., Edholm, K. (1992) Emission of formaldehyde and other volatile organic compounds from sawdust and lumber, different wood-based panels, and other building materials: a comparative study. In: Proceedings of the 26th International Particleboard/Composite Materials Symposium, Washington State University, Pullman, WA. Forest Products Society, Madison, WI. pp. 151–171.
- Tobisch, S., Dube, H., Lilie, B. (2005) Minimierung der Dicken-quellung und der Emissionen von OSB. *Schlufbericht AiF-Vorhaben-Nr. AiF 13527 BR*. p. 120.

Received November 15, 2005. Accepted December 23, 2005.

Publikation VI

Holzforschung, Vol. 60, pp. 533–538, 2006 • Copyright © by Walter de Gruyter • Berlin • New York. DOI 10.1515/HF.2006.088

Influences of hot pressing temperature and surface structure on VOC emissions from OSB made of Scots pine

Mathias Makowski and Martin Ohlmeyer*

Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Hamburg, Germany

*Corresponding author:

Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Leuschnerstrasse 91, D-21031 Hamburg, Germany

Phone: +49-40-73962635

Fax: +49-40-428912925

E-mail: ohlmeyer@holz.uni-hamburg.de

Abstract

Oriented strand board (OSB) made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) releases high amounts of terpenes and aldehydes. These volatile organic compound (VOC) emissions are clearly affected by the manufacturing parameters. As a consequence of high temperatures during hot pressing, terpene emissions from OSB are reduced. Aldehyde emissions are initially lowered after pressing at a high temperature (260°C). Furthermore, emissions are influenced by the surface structure. If the surface consists of fine particles, terpene emissions are lowered and the course of aldehyde formation is altered. Nevertheless, a reduction in VOC emissions by adjustment of the parameters investigated in this work seems to be restricted to terpenes. Aldehyde emissions from all panels converge during emission testing and in the final stages no clear distinction is possible according to the pressing temperature or surface structure.

Keywords: aldehydes; emissions; hot pressing; OSB; *Pinus sylvestris* L.; terpenes; volatile organic compounds (VOCs).

Introduction

To save energy, buildings are constructed to be more airtight with low air-exchange rates. Consequently, emissions of volatile organic compounds (VOCs) from numerous sources, such as building materials, can accumulate in indoor air. As various adverse effects are associated with elevated VOC concentrations, the quest for healthy indoor environments has become a matter of public concern. Several national and European initiatives and actions have been launched, focusing on the improvement of indoor air quality. The European Collaborative Action (ECA) and the German Committee for Health-related Evaluation of Building Products (AgBB, Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten) have introduced assessment schemes for evaluating building products with respect to their VOC emissions (ECA 1997; AgBB 2005). Some voluntary envi-

ronmental declarations for building products also define emission limits (RAL-UZ 1999; Natureplus 2003).

Beside emission thresholds, the Indoor Air Hygiene Commission (IRK) of the German Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt) publishes guide values I and II for indoor air concentrations of several compounds. Guide value II (RWII) is an effect-related value. If its concentration is reached or exceeded, immediate action is required, for example, a source reduction. Guide value I (RWI) is an indoor air concentration for which there is no evidence of adverse health effects, even at lifelong exposure (UBA 2003). For bicyclic monoterpenes, the guide values are 2 and 0.2 mg m⁻³, respectively (Sagunski and Heinzow 2003).

Oriented strand boards (OSBs) made of pinewood (*Pinus* spp.) release numerous VOCs. Besides terpenes originating from the resin, these emissions consist of aldehydes. The latter arise from splitting and autoxidation of unsaturated fatty acids subsequent to the manufacturing process (Back and Allan 2000; Makowski et al. 2005). The frequent use of wood-based panels in the construction of houses can often lead to elevated VOC concentrations, mainly due to terpenes and aldehydes (Hodgson et al. 2002). Therefore, it is generally necessary to identify ways to control and reduce emissions from wood products.

The aim of this work was to examine the impacts of different processing parameters on VOC emissions from OSB. Besides the hot pressing temperature, the influence of the surface layer structure was investigated. The question is discussed as to whether a sustainable reduction in or control of emissions can be achieved by adjusting these parameters.

Materials and methods

Materials

Industrially flaked and dried Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) was the raw material for the panels tested. The OSBs were produced 1 day after flaking and drying in a technical laboratory equipped with a Coil adhesive blender and a single daylight hot press. The strands were blended with 4% pure polymeric methylene di(phenylisocyanate) (pMDI) and a randomised mat was formed. Panels of 50×50 cm² were hot-pressed at 12 s mm⁻¹ and temperatures of 180°C, 220°C and 260°C. In addition, one OSB was manufactured with a smooth surface. For this purpose, strands were milled and screened. Fractions with a particle size of 1.52–2.0 mm were utilised for the surface layer. The panel was pressed at 220°C and 12 s mm⁻¹.

Samples are designated by the press temperature (180°C, 220°C and 260°C) and as "smooth" in the case of the surface made of fine particles (Table 1). Directly after manufacture and cooling, the samples were wrapped in aluminium foil to prevent emissions prior to testing. The final sample dimensions were 21×21 cm² and the edges were sealed, with a 1-cm overlap,

Table 1 Processing parameter and properties of the OSB pressed at 180°C, 220°C, 260°C and with a smooth surface.

Properties and parameters	Sample			
	180°C	220°C	260°C	Smooth
Net weight (g)	2500	2500	2500	2500
Amount of adhesive (%)	4	4	4	4
Moisture content (%)	1.4–2	1.4–2	1.4–2	1.4–2
Max. specific pressure (N cm ⁻²)	350	350	350	350
Pressing temperature (°C)	180	220	260	220
Pressing time factor (s mm ⁻¹)	12	12	12	12
Thickness (mm)	15.3	15.2	14.1	14.3
Density (kg m ⁻³)	632	638	684	681

with aluminium-coated adhesive tape to prevent any edge effects. The emitting area was thus 722 cm².

All panels were placed into environmental testing chambers 1 day later. VOC emissions were measured over a period of 48 days (for the 180°C sample) and 127 days (for the 220°C, 260°C and smooth samples). The samples remained inside the chambers for at least 68 days and were reinserted 4 days prior to further sampling. In between, they were stored separated from each other at 23°C and 50% relative humidity (RH).

Methods

Sampling and analytical procedures, as well as the equipment, were in accordance with EN 13419-1 (2003) and ISO/FDIS 16000-6 (2002). Tests were performed in environmental testing chambers made of glass with a volume of 23 l. Jann et al. (1999) demonstrated good comparability of results (for VOCs and semi volatile organic compounds) obtained in such chambers with those acquired in larger chambers with a volume of 1 m³. A constant and adjustable airflow (1.2 l min⁻¹) was led through the chamber, resulting in 3.1 air exchanges h⁻¹. The loading factor was 3.1 m² m⁻³, which corresponds to an area-specific airflow rate of 1.0 m³ h⁻¹ m⁻². The airflow was conditioned to 23±0.5°C and 50±3% RH, as measured at the inlet port.

Air samples were enriched on Tenax TA system (200 mg, 60–80 mesh) using a sampling pump with an electronic flow controller. A sample flow rate of 100±1 ml min⁻¹ was used for a period of 5–40 min, yielding a total air volume of 0.5–4 l. Before sampling, each tube was mixed with 200 ng of toluene₉₈ dissolved in methanol as internal standard.

After sampling, the tubes were thermally desorbed in a TDS 3 system (Gerstel, Muelheim a.d. Ruhr, Germany) and the VOCs were characterised and quantified with a gas chromatograph (Agilent 6895) and mass spectrometer (Agilent 5973N). Quantification was achieved by multi-point calibration with reference compounds. Detected peak areas were multiplied by the relative response factor for the internal standard. Substances without reference compounds were quantified using the response factor of similar compounds (e.g., α -pinene for terpenes).

Thermodesorption conditions were: desorption temperature, 280°C; desorption time, 10 min; cryofocussing at -30°C; and split ratio, 1:30. A 30-m analytical column (Zebtron 1701, film 0.25 μ m, i.d. 0.25 mm) was used. The GC temperature program was: 40°C held for 4 min, increase at 6°C min⁻¹ to 90°C, increase at 8°C min⁻¹ to 200°C, increase at 12°C min⁻¹ to 280°C, then held for 5 min. The MSD was operated in scan modus (29–40 amu) with 2.2 scans s⁻¹ at an interface temperature of 280°C.

Results and discussion

Tables 2 and 3 summarise the composition and development of VOC emissions from all samples tested.

Depending on the sample, VOC release of 2959–6888 μ g m⁻³ was observed after 3 days. In the course of time, emissions were reduced to 603–1236 μ g m⁻³ (28 days) and 329–586 μ g m⁻³ (48 days). After 127 days, VOC concentrations ranged between 103 and 157 μ g m⁻³. Emissions were predominantly composed of terpenes and aldehydes.

Terpenes are essential components for defence against insects and fungi and occur naturally in softwood oleoresin. They are easily volatilised due to relatively high vapour pressures at ambient temperatures. All samples emitted α -pinene and 3-carene in high concentrations, and lower concentrations of other terpenes, such as β -pinene, limonene, myrcene and *o*-, *m*- and *p*-cymene. Their relative amounts mainly reflect the extractives composition of *Pinus sylvestris* L. (Sundin et al. 1992; Ris-holm-Sundman et al. 1998; Baumann et al. 1999; Salthammer et al. 2003).

On the third day, terpene emissions ranged from 2635 (smooth) to 6683 μ g m⁻³ (180°C). These decreased to 272 (smooth) and 779 μ g m⁻³ (180°C) after 28 days. After 127 days, levels released were 44 (smooth), 54 (260°C), and 84 μ g m⁻³ (220°C) (Figure 1A). The proportion of terpenes decreased from 90% and 99% on the third day (based on total emissions) to 40% and 50% after 127 days, whilst the aldehyde emissions increased correspondingly.

Aldehydes are formed by autoxidative splitting of free unsaturated fatty acids (mainly linoleic and oleic acid) and triglycerides of pinewood. This radically induced chain reaction leads to the formation of straight-chained saturated and unsaturated aldehydes, ketones, alcohols, and organic acids. The latter are derived from the oxidation of aldehydes (Chan 1987). Aside from the predominant hexanal and pentanal, lower concentrations of unsaturated compounds are emitted, such as 2-octenal and 2-heptenal. Not all aldehydes occur and peak at the same time, because the rate of autoxidation depends on various factors, such as the degree of unsaturation of the fatty acids (Chan 1987; Back and Allan 2000). Pentanal and hexanal were detectable on the third day and reached a maximum between day 7 and day 14; other compounds (for example octanal and nonanal) appeared only in the second week and peaked after 48 days. Baumann et al. (2000) reported a similar composition of aldehyde emissions from wood-based panels made of softwood. Due to low odour thresholds, some of the aldehydes might affect the odour of the OSB; thresholds range from 1 (1-decenal) to 58 μ g m⁻³ (hexanal) (Jensen and Wolkoff 1996; Larsen et al. 2000).

Table 2 VOC emissions from OSB hot pressed at 180°C, 220°C and 260°C.

Compound	Test chamber air concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) after														
	3 days			14 days			28 days			48 days			127 days		
	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C	180°C	220°C	260°C
Terpenes	3986	2569	1546	879	545	384	407	253	160	117	90	40	27	ND	ND
α -Pinene	49	32	23	10	6	5	4	2	2	1	ND	40	ND	ND	ND
Camphene	452	361	194	97	82	43	43	36	18	19	16	5	3	3	3
β -Pinene	54	39	22	14	10	5	6	5	2	3	3	1	1	ND	ND
Myrcene	1886	1541	979	559	442	251	266	225	117	128	118	37	22	22	22
3-Carene	71	47	31	28	17	12	14	8	6	4	2	2	ND	ND	ND
Limonene	25	20	14	6	4	2	4	3	1	1	1	1	ND	ND	ND
Terpinolene	70	55	32	53	43	32	23	19	14	3	6	1	1	1	1
Cymenes	90	46	34	24	8	4	12	7	1	8	1	1	ND	ND	ND
Other	6683	4710	2875	1670	1157	738	779	558	321	347	264	84	53	ND	ND
Sum															
Aldehydes	ND	ND	ND	3	3	2	2	3	4	ND	ND	ND	1	ND	ND
Butanal	15	11	5	57	44	28	40	36	27	28	27	10	8	10	8
Pentanal	184	140	63	482	418	230	349	323	215	170	160	40	35	40	35
Hexanal	ND	ND	ND	3	2	ND	5	4	ND	3	4	2	2	2	2
Heptanal	ND	ND	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Furfural	3	4	3	5	5	3	7	7	4	4	4	2	2	2	2
Benzaldehyde	ND	2	5	3	2	1	6	5	3	7	7	5	4	5	4
Octanal	ND	ND	2	3	2	1	5	4	2	5	9	5	3	5	3
Nonanal	ND	ND	ND	3	2	1	5	4	2	5	9	5	3	5	3
2-Octenal	ND	ND	ND	24	17	6	14	13	5	7	9	3	2	3	2
2-Heptenal	ND	ND	ND	12	6	3	8	8	4	4	4	1	1	1	1
Sum	202	157	80	592	499	274	436	403	265	228	224	68	58	68	58
Others	ND	ND	ND	4	3	2	4	4	3	3	3	2	1	2	1
2-Heptanone	ND	ND	ND	8	10	7	8	11	9	6	8	3	3	3	3
1-Pentanol	ND	ND	ND	5	4	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1-Octen-3-ol	ND	ND	2	4	4	3	2	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Octane	ND	ND	ND	6	5	4	4	3	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pentoxirane	3	3	2	3	3	2	3	3	2	2	2	2	2	2	2
Pentofurane	3	3	4	30	29	21	21	24	17	11	11	5	4	5	4
Sum	6888	4870	2959	2292	1685	1033	1236	985	603	586	499	157	115	157	115
Total															

ND, not detectable.

On the third day, aldehyde emissions ranged from 80 to 536 $\mu\text{g m}^{-3}$ (260°C and smooth) and increased to 265 and 436 $\mu\text{g m}^{-3}$, (260°C and 180°C) after 28 days. At the end of the testing period, aldehyde levels of 55, 58 and 68 $\mu\text{g m}^{-3}$ (smooth, 260°C and 220°C) were released from the samples (Tables 2 and 3). Makowski et al. (2005) previously observed a similar increase and decrease in aldehyde emissions.

Because of limited capacity of the test chambers, only the 220°C and smooth samples were tested on days 76 and 77. However, the data acquired indicate a rather non-linear decay of aldehyde emissions. Consequently, the actual concentration of the 260°C sample on days 76 and 77 is probably lower than shown by the curve in Figure 1b.

Hot pressing temperature

Higher pressing temperatures lead to lower terpene emissions. On the third day, terpene emission was 6683 $\mu\text{g m}^{-3}$ from the OSB pressed at 180°C. The panel pressed at 260°C only had emission of 2875 $\mu\text{g m}^{-3}$. After 48 days, terpene levels of 347 (180°C), 264 (220°C) and 184 $\mu\text{g m}^{-3}$ (260°C) were released. Different levels of terpene emissions were still observable on day 127, with 84 $\mu\text{g m}^{-3}$ released by the 220°C sample and 53 $\mu\text{g m}^{-3}$ released by the 260°C sample (Figure 1a).

Wang et al. (2002, 2003) and Jiang et al. (2002) demonstrated an increase in organic emissions during hot

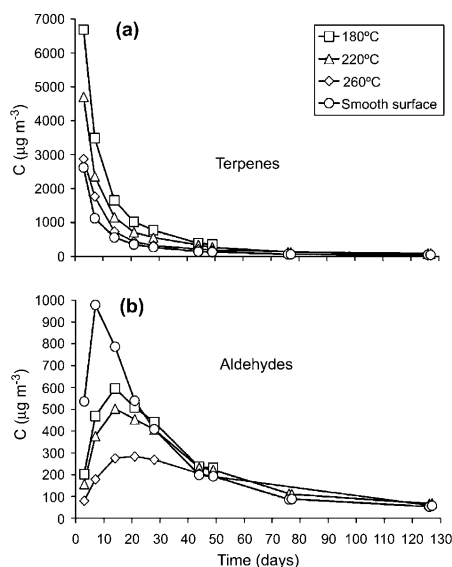


Figure 1 Emissions of (a) terpenes and (b) aldehydes from OSB made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) after hot pressing at various temperatures and made with different surface structures.

Table 3 VOC emissions from the OSB with smooth surface layers.

Compound	Test chamber air concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) after							
	3 days	7 days	14 days	21 days	28 days	48 days	77 days	127 days
Terpenes								
α -Pinene	1283	527	268	173	133	66	31	24
Camphene	15	6	4	2	1	ND	ND	ND
β -Pinene	165	65	31	19	16	8	3	3
Myrcene	28	12	6	3	3	1	ND	ND
3-Carene	1002	444	219	139	107	54	25	17
Limonene	43	22	11	6	5	1	1	ND
Terpinolene	12	4	4	3	3	ND	ND	ND
Cymenes	51	35	17	7	3	1	1	ND
Other	36	24	16	4	1	ND	1	ND
Sum	2635	1139	576	356	272	131	62	44
Aldehydes								
Butanal	5	5	4	3	4	ND	1	1
Pentanal	38	83	68	46	41	20	10	7
Hexanal	439	797	617	415	291	120	51	29
Heptanal	ND	6	8	7	7	4	2	2
Benzaldehyde	9	17	19	16	15	9	5	4
Octanal	6	6	10	10	12	11	6	4
Nonanal	9	8	9	9	11	10	7	5
2-Octenal	19	36	31	18	16	8	3	2
2-Heptenal	11	19	15	9	7	4	2	1
Sum	536	977	781	533	404	186	87	55
Others								
2-Heptanone	ND	ND	7	5	4	3	2	1
1-Pentanol	7	20	19	11	12	6	4	3
1-Octen-3-ol	9	12	9	5	ND	3	ND	ND
Octane	5	6	4	3	ND	ND	ND	ND
Pentylloxirane	2	5	4	3	2	ND	ND	ND
Pentylfuran	4	6	4	3	3	ND	ND	ND
Sum	27	49	47	30	27	12	6	4
Total	3198	2165	1404	919	697	329	155	103

ND, not detectable.

pressing with increasing pressing temperature. Aehlig and Broege (2002) confirmed that higher flake drying temperatures lead to a reduction in terpene emissions from OSB.

Higher aldehyde emissions were initially observed after pressing at lower temperatures. After 14 days, all OSBs emitted a maximum concentration of aldehydes, amounting to 274 (280°C), 499 (220°C) and 592 $\mu\text{g m}^{-3}$ (180°C). However, emissions from all panels converged. On day 28, 265 (260°C), 403 (220°C), and 436 $\mu\text{g m}^{-3}$ (180°C) were released. After 127 days, aldehyde concentrations amounted to 68 and 58 $\mu\text{g m}^{-3}$ (220°C and 260°C) (Figure 1b).

It would be expected that elevated temperatures would promote autoxidation. Our findings do not confirm this expectation. We explain the lower aldehyde emissions from panels pressed at higher temperatures by polymerisation of fatty acids, which can occur at temperatures exceeding 200°C (Franzke 1996; Belitz et al. 2001). It is obvious that polymerised larger molecules are less susceptible to autoxidative splitting than smaller molecules. Beside the dark colour of the panel pressed at 260°C, the initial occurrence of low furfural emissions indicates thermal degradation of polysaccharides, mainly of pentosanes.

Surface structure

The structure of the panel surface influences the release of terpenes and aldehydes. Compared to the sample with conventional surfaces, terpene emissions were lower for the smooth surface. The initial release was 2635 $\mu\text{g m}^{-3}$ on day 3, which decreased to 272 and 44 $\mu\text{g m}^{-3}$ on days 28 and 127, respectively (Table 3 and Figure 1a).

Owing to the enhanced specific surface area of fine particles, movement of molecules from the inside to the surface is facilitated. Therefore, significant amounts of terpenes might have been evaporated during milling and screening. Their release might also have been supported by easier water evaporation from particles. Moreover, surfaces made of particles are more permeable than surfaces made of strands (von Haas 1998).

In contrast to the conventional samples, higher aldehyde emissions occurred and started to diminish at an earlier stage for the smooth sample. After 48 days, the OSB smooth surfaces released 186 compared to 228 and 224 $\mu\text{g m}^{-3}$ emitted from the 180°C and 220°C samples with regular surfaces (Figure 1b).

Assuming that milling partly disintegrates wood cell structures, the cell contents would be become accessible. Thus, free fatty acids distributed on the surface are easily available for autoxidation and reactions could proceed more rapidly.

Conclusions

Both the pressing temperature and surface structure influence VOC emissions from pinewood OSBs. As terpenes are volatile substances originating in the wood, their emissions are decreased with increasing pressing temperature. Their release is also promoted by surface layers made of fine particles. Accordingly, increasing the

pressing temperature and the fraction of fine particles in the surface layers reduces terpene emissions.

Aldehyde emissions are governed by the accessibility of free fatty acids for autoxidation. The pressing temperature and surface structure do not have an unambiguous influence on the formation and release of aldehydes. Aldehyde emissions from OSB depend to a great extent on the total amount of fatty acids contained in pinewood; the processing conditions investigated do not have any enduring influence.

Acknowledgements

Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR e.V.) is gratefully acknowledged for financial support. The authors also thank Dr. Joachim Hasch from KronoSwiss for providing the raw material support and Dr. Michael Schöler from Siempelkamp for technological assistance.

References

- Aehlig, K., Broege, M. (2002) Öle und Wachse auf Massivholz. Ursachen für die Bildung geruchsintensiver Verbindungen. Möbeltage in Dresden. p. 21.
- AgBB (2005) Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten – mit aktualisierten NIK-Werten. Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, <http://www.umweltbundesamt.de> (accessed Oct 2005).
- Back, E.L., Allan, L.H. Pitch Control, Wood Resin and Deresination. TAPPI Press, Atlanta, GA, 2000. pp. 37–49, 186–194, 376–379.
- Baumann, M., Battermann, A., Zhang, G.-Z. (1999) Terpene emissions from particleboard and medium-density fibreboard products. *For. Prod. J.* 49:49–56.
- Baumann, M., Lorenz, L., Battermann, S., Zhang, G.-Z. (2000) Aldehyde emissions from particleboard and medium fibreboard products. *For. Prod. J.* 50:75–82.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer-Verlag, Berlin, 2001. p. 213.
- Chan, H.W.-S. *Autoxidation of Unsaturated Lipids*. Academic Press, London, 1987. pp. 1–16, 96–109.
- ECA (1997) European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man": VOC Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. Report No. 18, EUR 16284 EN. European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute. pp. 1–48.
- EN standard (2003) 13419-1. Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren.
- Franzke, C. *Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Behr's Verlag, Hamburg, 1996. pp. 90–93.
- Hodgson, A.T., Beal, D., Mollvaine, J.E.R. (2002) Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. *Indoor Air* 12:235–242.
- ISO/FDIS standard (2003) 16000-6. Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor air and chamber air by active sampling an TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.
- Jann, O., Wilke, O., Brödner D. (1999) Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln, Texte des Umweltbundesamtes Nr. 74.
- Jensen, B., Wolkoff, P. (1996) VOCBASE – Odor and mucous membrane irritation thresholds and other physico-chemical properties (Version 2.1). National Institute of Occupational

- Health, Copenhagen, National Agency for Housing and Building.
- Jiang, T., Gardner, D.J., Baumann, M. (2002) Volatile organic emissions arising from the hot-pressing of mixed-hardwood particleboard. *For. Prod. J.* 52:66–77.
- Larsen, A., Frost, L., Funch, L.W. (2000): Emission of volatile organic compounds from wood and wood-based materials. *Arbejdsrapport Danish Technological Institute. Wood Technology. Appendix 5.*
- Makowski, M., Ohlmeyer, M., Meier, D. (2005) Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. *Holzforschung* 59:519–523.
- Natureplus (2003) Vergaberichtlinie 0203 – OSB-Platten für das Bauwesen. natureplus e.V, <http://natureplus.org>, accessed 3 July 2005.
- RAL-UZ (1999) RAL-UZ 38: Grundlage für Umweltzeichenvergabe. Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen. <http://blauer-engel.de> (accessed June 2005)
- Risholm-Sundman, M., Herder, P., Lundgren, M., Vestin, E. (1998) Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz Roh Werkst.* 56:125–129.
- Sagunski, H., Heinzow, B. (2003) Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen). *Bundesgesundheitsblatt* 46:346–352.
- Salthammer, T., Boehme, C., Meyer, B., Siwinski, N. (2003) Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). In: *Healthy Buildings 2003*, Singapore. pp. 160–165.
- Sundin, E.B., Risholm-Sundman, M., Edenhalm, K. (1992) Emission of formaldehyde and other volatile organic compounds from sawdust and lumber, different wood-based panels, and other building materials: A comparative study. In: *Proceedings of the 26th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, Washington State University, Pullman, WA. Forest Products Society, Madison, WI. pp. 151–171.
- UBA (2003) Umweltbundesamt – Kommission Innenraumlufthygiene (IRK). <http://www.umweltbundesamt.de> (accessed March 2005).
- von Haas, G. (1998) Untersuchungen zur Heißpressung von Holzwerkstoffmatten unter besonderer Berücksichtigung des Verdichtungsverhaltens, der Permeabilität, der Temperaturleitfähigkeit und der Sorptionsgeschwindigkeit. *Fachbereich Biologie, Hamburg*. pp. 127–136.
- Wang, W., Gardner, D.J., Baumann, M. (2002) Volatile organic compound emissions during hot-pressing of southern pine particleboard: panel size effects and trade-off between press time and temperature. *For. Prod. J.* 52:24–30.
- Wang, W., Gardner, D.J., Baumann, M. (2003) Factors affecting volatile organic compound emissions during hot-pressing of southern pine particleboard. *For. Prod. J.* 53:65–72.

Received March 16, 2006. Accepted June 12, 2006.

Publikation VII

Holz Roh Werkst
DOI 10.1007/s00107-006-0123-y

ORIGINALARBEITEN · ORIGINALS

Comparison of a small and a large environmental test chamber for measuring VOC emissions from OSB made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.)

Mathias Makowski · Martin Ohlmeyer

© Springer-Verlag 2006

Abstract An investigation was undertaken to compare small environmental test chambers (23.5 L) with large ones (1 m³) for measuring the release of volatile organic compounds (VOC) from OSB made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). Two samples were cut from one industrially manufactured OSB and were tested over a period of 45 days.

Emissions are mainly composed of monoterpenes and aldehydes. Only small differences are obvious in the results acquired in both chambers. The maximum deviation of $\pm 10\%$ must be rather subscribed to stochastic and systematic errors of the method than to differences between both chambers. Thus, small environmental test chambers are generally suitable for measuring organic emissions from wood and wood-based products.

Vergleich einer kleinen und großen Emissionsprüfkammer zur Bestimmung der VOC-Emissionen von OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.)

Zusammenfassung Die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) von OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.) wurden in zwei unterschiedlich großen Emissionsprüfkammern (23,5 L und 1 m³) gemessen und miteinander verglichen. Aus einer industriell hergestellten Holzwerkstoffplatte wurden zwei Prüfkörper zugeschnitten und über einen Zeitraum von 45 Tagen untersucht.

Die Emissionen bestehen überwiegend aus verschiedenen Monoterpenen sowie Aldehyden. Es wurden nur

geringe Konzentrationsunterschiede in der Luft beider Prüfkammern nachgewiesen. Die maximale Schwankung von $\pm 10\%$ ist dabei vermutlich auf zufällige sowie systematische Fehler bei der Probenahme und Analyse zurückzuführen. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Bestimmung der VOC-Emissionen von Holzprodukten auch mittels kleiner Emissionsprüfkammern möglich ist.

1 Introduction

Building products often release various volatile compounds. According to the World Health Organisation very volatile organic compounds (VVOCs), volatile organic compounds (VOCs), and semi volatile organic compounds (SVOCs) can be distinguished (WHO 1989). Numerous adverse effects on health and comfort are associated with elevated indoor air concentrations of VOCs, including the sick building syndrome (SBS), allergic diseases or odour. Therefore, several international initiatives have been launched to improve the indoor environment quality (IEQ). For evaluating emissions from building products, various environmental product declarations have been developed so far, including the European Collaborative Action (ECA 1997) or the German Committee for Health-related Evaluation of Building Products (AgBB: "Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten") (AgBB 2005). At the same time some voluntary eco labels define emission thresholds which should not be exceeded, for example "Der Blaue Engel RAL-UZ 38" or "natureplus" (Natureplus 2003, RAL-UZ 1999).

In general, environmental test chambers are utilised for measuring and assessing product emissions under standardised laboratory conditions. Therein, test specimens are stored at constant temperature, relative air humidity and area specific flow rate. At specific times the VOC concentration of the

M. Makowski · M. Ohlmeyer (✉)
Institute for Wood Physics and Mechanical Technology of Wood,
Federal Research Centre for Forestry and Forest Products,
Leuschnerstraße 91,
21031 Hamburg, Germany
e-mail: ohlmeyer@holz.uni-hamburg.de

chamber air is measured. The duration of the test is determined by its intention.

All requirements for the emission test chamber method are described in EN 13419 (2003). As only general specifications are given in the standard, a wide range of chamber types is feasible – with volumes ranging from a few litres to room size. Compared to large chambers small-scaled systems are economical and easy to maintain. Nevertheless, sample sizes are limited in such systems. In general, the measured product emissions are chamber volume independent. Jann et al. (1999) proofed this correlation for some coated wood-based materials and furniture (Jann et al. 1999). However, according to Wensing (1999), material inhomogeneities could influence test results, when using small chambers. Especially, when measuring emissions from products with natural variations, for example wood-based materials, this might be of great importance.

The objective of this work is to investigate how suitable small chambers are for measuring VOC-emissions from oriented strand boards (OSB). For this, samples from one panel were simultaneously tested for emissions in a small and a large environmental test chamber.

2 Material and methods

An industrially manufactured OSB made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) was tested for its emissions. It was of 16 mm thickness and bonded with pMDI (polymeric methylene di(phenylisocyanate)). Edges of any test specimen were sealed with aluminium-coated adhesive tape in order to avoid edge effects. The emission tests started 24 hours after panel manufacturing and lasted 45 days. During this period samples were kept inside the test chamber.

The small chamber had a volume of 23.5 litres and was constructed of a glass desiccator. The large one was made of stainless steel with a volume of 1 m³ (Swedish National Testing and Research Institute – SP, Borås, Sweden). Table 1 summarises the operation parameters of both chambers. Sampling and analytical procedures as well as the equipment were in accordance with EN 13419 (2003) and ISO/FDIS 16000 (2003). Air samples were collected on Tenax TA (200 mg, 60...80 mesh) using an air sample

pump with electronic flow controller. A flow rate of 100 ± 1 ml min⁻¹ was used for sampling an air volume of 1 to 3 litres. Before sampling, each tube was spiked with 200 ng toluene d₈ as internal standard.

The tubes were thermally desorbed with a TDS 3 (Gerstel, Muelheim a.d. Ruhr, Germany), characterised and quantified with a gas chromatograph (Agilent 6895) and mass spectrometer (Agilent 5973N). Quantification was achieved by multi point calibration with reference compounds. Detected peak areas were multiplied with relative response factors of the internal standard.

For emission testing numerous working steps are necessary, such as chamber loading, air sampling and GC/MS-analysis including thermodesorption. In this context, stochastic as well as systematic errors are likely to influence the results.

3 Results and discussion

Terpenes and aldehydes are the main components released from the tested OSB. Together, they amount to 91% to 99% of all emissions, depending on the point in time. Terpene emissions are characterised by the appearance of numerous monoterpenes. Next to predominating α -pinene and 3-carene other compounds occur in lower concentrations, for example β -pinene, limonene and myrcene. As terpenes originate in the softwood's oleoresin their emissions are constantly decaying. The detected composition corresponds with the composition of the volatile wood oil (turpentine), compiled by Fengel and Wegener (1989). In contrast, aldehydes are formed through autoxidation of free unsaturated fatty acids contained in pinewood (mainly linoleic and oleic acid). As the aldehyde formation takes place after panel manufacturing and during emission testing, initially, a visible increase of emission is observable. Only after a maximum concentration is reached, a constant decline sets in (see Fig. 1). Aldehyde emissions are mainly composed of hexanal and pentanal as well as smaller amounts of other saturated and unsaturated compounds, for example heptanal and 2-octenal. Beside terpenes and aldehydes, small amounts of other substances are measurable, such as organic acids, alcohols and hydrocarbons. Figure 1 illustrates the development of terpene and aldehyde emissions, measured in a large and small test chamber. Both, the detected composition as well as the course of emissions is similar to results of Makowski et al. (2005) and Baumann et al. (1999), (2000).

The measured chamber air concentrations are summarised in Table 2. Only small differences are recognisable and, in principal, results from both chambers show a good comparability. The different moment and level of a maximum aldehyde concentration must be regarded as largest divergence. In the small chamber a maximum of 837 $\mu\text{g m}^{-3}$

Table 1 Comparison of both environmental test chambers

Tabelle 1 Eigenschaften der verwendeten Emissionsprüfkammern

Parameter	Small chamber	Large chamber
Volume (m ³)	0.023	1.0
Sample surface (m ²)	0.072	1.0
Material loading factor (m ² m ⁻³)	3.1	1.0
Chamber airflow (m ³ h ⁻¹)	0.072	1.0
Air exchange rate (h ⁻¹)	3.1	1.0
Specific air flow rate (m ³ h ⁻¹ m ⁻²)	1.0	1.0

Fig. 1a,b Development of Terpene (a) and Aldehyde (b) chamber air concentrations, determined in different environmental test chambers (23.5 L and 1 m³)
Abb. 1a,b Verlauf der Terpen- (a) und Aldehyd-emissionen (b), in unterschiedlich großen Emissionsprüfkammern bestimmt (23,5 L und 1 m³)

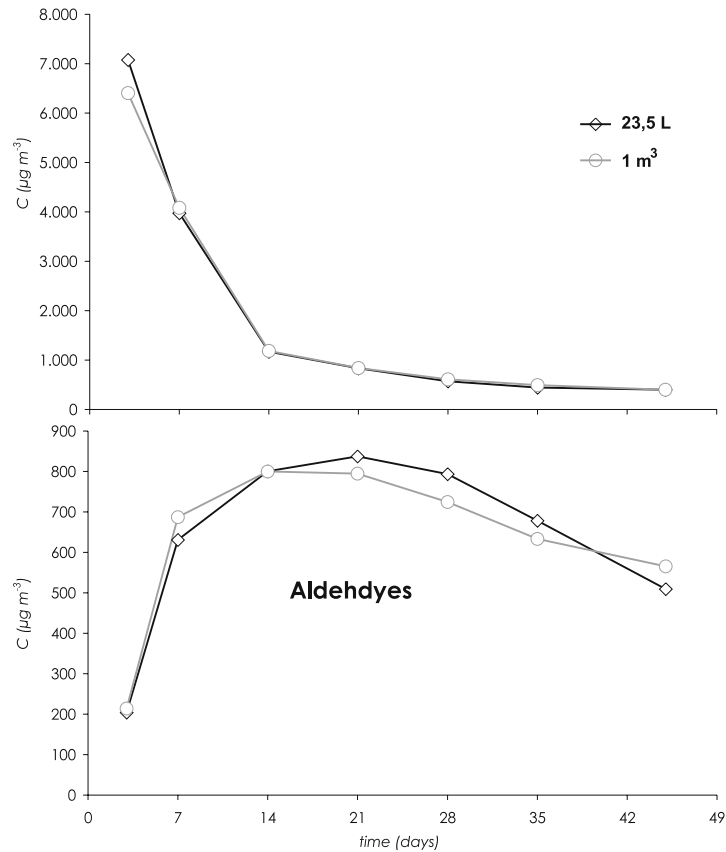


Table 2 Air concentrations, determined in different environmental test chambers (23.5 L and 1 m³)

Tabelle 2 Raumluftkonzentrationen, in unterschiedlichen Emissionsprüfkammern bestimmt (23,5 L und 1 m³)

Components	Test chamber air concentration (µg m ⁻³) after							
	7 days		14 days		28 days		45 days	
	23.5 L	1 m ³	23.5 L	1 m ³	23.5 L	1 m ³	23.5 L	1 m ³
Terpenes	3973	4083	1172	1185	572	612	402	399
Aldehydes	631	687	800	800	794	725	509	566
Others	63	71	63	63	90	68	87	98
Sum	4667	4841	2035	2048	1456	1405	998	1063
ΔC _{Terpenes}	110		13		40		3	
Error _{Terpenes}	2.7%		1.1%		6.5%		0.7%	
ΔC _{Aldehydes}	56		0		69		57	
Error _{Aldehydes}	8.1%		0%		8.7%		10.1%	
ΔC _{Sum}	174		13		51		65	
Error _{Sum}	3.5%		0.6%		3.5%		6.1%	

is reached on the 21st day. At the same time 795 µg m⁻³ are detected in the 1 m³ chamber. Therein a maximum of 800 µg m⁻³ appears at the 14th day. This deviation amounts to approximately 5%, whereas the maximum deviation of single results amounts to ±10% (see Table 2). Both must

be subscribed to the general inaccuracy of the method rather than to differences in the compared environmental test chambers.

Supported by the findings of Jann et al. (1999), the results prove the suitability of small test chambers for de-

termining VOC emissions from OSB. Nevertheless, natural variations cannot be generally ignored when utilising small chambers for measuring wood products. Knots or pitch secretions must be regarded as well as the heart- and sapwood ratio. Especially as terpene emissions, for example, depend mainly on the amount of extractives contained in softwood. In the present case the wood's natural inhomogeneity does not superpose the correlations of material loading and air exchange rate. Most likely a randomised mat forming during industrial manufacturing compensated all varieties.

4 Conclusion

A general suitability of small environmental test chambers for measuring VOC emissions from wood-based panels is confirmed by this work. In order to compare different emission test results, comprehensive information about the tested samples are necessary, including age and other properties (for example thickness or utilised adhesives). Without specification of these details different tests of apparently equal samples, for example different wood-based panels, are incomparable. Plenty of unknown factors could influence the result. This is particularly of great importance when assessing emissions from building products, for example according to health-related criteria.

References

AgBB (2005) Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten – mit aktualisierten NIK-Werten.

- Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/voc.htm>
- Baumann M, Battermann A, Zhang G-Z (1999) Terpene emissions from particleboard and medium-density fibreboard products. *For Prod J* 49:49–56
- Baumann M, Lorenz L, Batterman S, Zhang G-Z (2000) Aldehyde Emissions from Particleboard and Medium Fibreboard Products. *For Prod J* 50:75–82
- ECA (1997) European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man": VOC-Emissions from Building Products – Solid Flooring Materials. Report No. 18, EUR 16284 EN, European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute, pp 1–48
- EN 13419 (2003) Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren.
- Fengel D, Wegener G (1989) *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, pp 182–222
- ISO/FDIS 16000 (2003) Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor air and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.
- Jann O, Wilke O, Brödner D (1999) Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln. *Texte des Umweltbundesamtes*, Nr. 74
- Makowski M, Ohlmeyer M, Meier D (2005) Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. *Holzforschung* 59:519–523
- Natureplus (2003) Vergaberichtlinie 0203 – OSB-Platten für das Bauwesen. natureplus e.V., <http://natureplus.org/data/download/RL0203OSBplatten.pdf>
- RAL-UZ (1999) RAL-UZ 38: Grundlage für Umweltzeichenvergabe. Emissionsarme Produkte aus Holz und Holzwerkstoffen. <http://blauer-engel.de/>
- Wensing M (1999) Environmental Test Chambers. In: Salthammer T (ed) *Organic Indoor Air Pollutants*. Wiley-VCH, Weinheim, pp 129–141
- WHO (1989) *Indoor Air Quality: Organic pollutants*. EURO Reports and Studies No. 111, World Health Organisation, pp 2–39

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurden

12.01.07, Hamburg