

**Einfluss von Trocknungs- und Prüfbedingungen auf
die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen
aus Kiefer (*Pinus sylvestris* L.)
und Fichte (*Picea abies* (L.) H. Karst.)**

Dissertation

Zur Erlangung der Würde des Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Biologie, der Fakultät für Mathematik, Informatik
und Naturwissenschaften, der Universität Hamburg

vorgelegt von

Vera Steckel

aus Hannover

Hamburg 2011

Genehmigt vom Fachbereich Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Prof. Dr. A. FRÜHWALD
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Prof. Dr. R. MARUTZKY
Tag der Disputation: 31. Januar 2011

Hamburg, den 11. Januar 2011



A. Temming
Professor Dr. Axel Temming
Leiter des Fachbereichs Biologie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 2006 bis November 2010 am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg in Kooperation mit dem Institut für Holztechnologie und Holzbiologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (ehemals Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Arno Frühwald für die Anleitung und Begutachtung der Arbeit. Bei Herrn Prof. Dr. Rainer Marutzky möchte ich mich für die Annahme des Koreferats bedanken.

Herrn Dr. Martin Ohlmeyer danke ich besonders für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung der Projekte, aus denen meine Dissertation zum überwiegenden Teil entstanden ist, und für die stete Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. Johannes Welling möchte ich für seine Unterstützung zum Thema Holz Trocknung herzlich danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Dietrich Meier und Herrn Dr. Jürgen Puls samt Arbeitsgruppen, und hier insbesondere bei Frau Tina Schirmacher und Frau Anna Knöpfle, ohne deren tatkräftige Hilfestellung viele analytische Aufgaben nicht zu bewältigen gewesen wären.

Frau Carmen Schunke und Frau Jamina Wunderlich haben maßgeblichen Anteil daran, dass meine Dissertation in der vorliegenden Form zustande gekommen ist. Vielen Dank für die zahlreichen Probennahmen, GC-MS-Messungen und Kalibrierungen!

Den Herren Jonas Vagt, Jan Richter und Fabian Hardt spreche ich größten Dank aus für ihren klaglosen und gewissenhaften Einsatz bei der Vorbereitung von Versuchen, der Probenaufarbeitung und der Auswertung von Chromatogrammen.

Herrn Dr. Mathias Makowski und Frau Susanne Gehrman möchte ich für wertvolle Diskussionen danken. Herrn Stefan Diederichs gilt großer Dank für die Unterstützung bei der Handhabung großer Datenmengen. Frau Karin Gembruch danke ich für die sorgfältige Korrektur des Manuskripts.

Den zahlreichen Kolleginnen und Kollegen am HTB und der Universität Hamburg, die nicht alle namentlich genannt werden können, danke für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Miteinander.

Ganz besonderer Dank schließlich gebührt meinen Freunden und meiner Familie, durch die ich immer Unterstützung erfahren habe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Innenraumlufthqualität	3
2.2	Emissionsrelevante Verbindungen in Nadelholz	10
2.2.1	Terpene	10
2.2.2	Fettsäuren und Fettsäureabbauprodukte	12
2.2.3	Essigsäure	19
2.2.4	Variabilität	19
2.3	Emissionen aus Herstellungsprozessen von Nadelholzprodukten mit Schwerpunkt Schnittholztrocknung	22
2.3.1	Einfluss von Prozessparametern auf Prozessemissionen	23
2.3.2	Mechanismen der Terpenfreisetzung	26
2.4	Emissionen aus Nadelholzprodukten	29
2.4.1	Bestimmung und Modellierung von Produktemissionen	29
2.4.2	Einfluss von Herstellungsparametern auf Produktemissionen	32
2.4.3	Einfluss von Materialparametern auf Produktemissionen	34
2.4.3.1	Holzart	34
2.4.3.2	Probenalter - Prüfzeitpunkt	36
2.4.3.3	Kern- und Splintholz	36
2.4.3.4	Herkunft	37
2.4.3.5	Variabilität und Abklingverhalten der Emissionen von Kiefer	38
2.4.4	Einfluss von Prüfparametern auf Produktemissionen	39
2.5	Zusammenfassung	43
3	Fragestellung und Zielsetzung	47
4	Einfluss von Frischluft-Abluft-Trocknungen bei unterschiedlicher Temperatur auf Emissionen von Nadelschnittholz	51
4.1	Produktemissionen von Kiefern Schnittholz aus Frischluft-Abluft-Trocknung bei unterschiedlichen Temperaturen	51

4.1.1	Ziel	51
4.1.2	Material	52
4.1.3	Methoden	57
4.1.4	Ergebnisse und Diskussion	62
4.1.4.1	Kernholzemissionen – Untersuchungen über 28 Tage	62
4.1.4.2	Splintholzemissionen – Untersuchungen über 28 Tage	72
4.1.4.3	Unterschiede in der Höhe der Aldehydemissionen von Kern- und Splintholz	80
4.1.4.4	Langzeitversuche mit Modellierung der Terpenemissionen	83
4.1.4.5	Wirtschaftliche und technologische Aspekte	100
4.1.5	Zusammenfassung	102
4.1.6	Bewertung	105
4.2	Produktemissionen von Fichtenschnittholz aus Frischluft-Abluft-Trocknung bei unterschiedlichen Temperaturen	107
4.2.1	Ziel	107
4.2.2	Material	107
4.2.3	Methoden	109
4.2.4	Ergebnisse und Diskussion	109
4.2.5	Zusammenfassung	115
4.2.6	Bewertung	116
4.3	Prozessemissionen von Frischluft-Abluft-Trocknungen an Kiefer und Fichte	117
4.3.1	Ziel	117
4.3.2	Material	117
4.3.3	Methoden	117
4.3.4	Ergebnisse und Diskussion	119
4.3.5	Zusammenfassung	122
4.3.6	Bewertung	123
4.4	Untersuchungen zum Gehalt an lipophilen Inhaltsstoffen von Kiefern- und Fichtenholz aus verschiedenen Frischluft-Abluft-Trocknungen	124
4.4.1	Ziel	124

4.4.2	Material	124
4.4.3	Methoden	125
4.4.4	Ergebnisse und Diskussion	128
4.4.4.1	Kiefer	128
4.4.4.2	Fichte	136
4.4.5	Zusammenfassung	139
4.4.6	Bewertung	141
5	Einfluss von Heißdampf-Vakuumtrocknung und Freilufttrocknung auf Produktemissionen von Kiefern schnittholz	143
5.1	Produktemissionen von Kiefern schnittholz aus Heißdampf- Vakuumtrocknung	143
5.1.1	Ziel	143
5.1.2	Material	144
5.1.3	Methoden	145
5.1.4	Ergebnisse und Diskussion	145
5.1.5	Zusammenfassung	152
5.1.6	Bewertung	153
5.2	Produktemissionen von Kiefern schnittholz aus Freilufttrocknung	153
5.2.1	Ziel	153
5.2.2	Material	154
5.2.3	Methoden	155
5.2.4	Ergebnisse und Diskussion	155
5.2.5	Zusammenfassung	159
5.2.6	Bewertung	160
6	Einfluss von Prüfparametern auf die Emissionen flüchtiger Verbindungen aus Kiefern schnittholz	161
6.1	Produktemissionen bei Variation von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit	161
6.1.1	Ziel	161
6.1.2	Material	162
6.1.3	Methoden	164

6.1.4	Ergebnisse und Diskussion	166
6.1.4.1	Probenmaterial	166
6.1.4.2	Terpenemissionen	173
6.1.4.3	Aldehydemissionen	181
6.1.4.4	Gesamt-VOC-Emissionen	186
6.1.5	Zusammenfassung	189
6.1.6	Bewertung	192
6.2	Produktemissionen bei Variation von Beladungsgrad u. Luftwechselrate	193
6.2.1	Ziel	193
6.2.2	Material	194
6.2.3	Methoden	194
6.2.4	Ergebnisse und Diskussion	196
6.2.4.1	Kernholzemissionen	198
6.2.4.2	Splintholzemissionen	202
6.2.5	Zusammenfassung	205
6.2.6	Bewertung	207
7	Potenzielle Schnelltestmethoden zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Kiefern schnittholz	209
7.1	Ziel	209
7.1.1	Material	209
7.1.2	Methoden	210
7.1.3	Ergebnisse und Diskussion	212
7.1.4	Zusammenfassung	225
7.1.5	Bewertung	226
8	Fehlerbetrachtung	229
9	Übergreifende Diskussion und Schlussfolgerungen	237
10	Zusammenfassung	251
11	Literaturverzeichnis	259
12	Anhang	273

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Monoterpene aus Nadelhölzern (nach Fengel und Wegener 1989)	11
Abbildung 2: Die Sesquiterpene γ -Muurolen (links) und Longifolen (rechts), (nach Fengel und Wegener 1989).....	12
Abbildung 3: Fettsäuren aus Nadelhölzern (nach Ekman und Holmbom 2000).....	13
Abbildung 4: Verlauf der Aldehydemissionen als Maxima im Vergleich zur stetig abklingenden Kurve der Terpenemissionen, nach Back <i>et al.</i> (2000).	18
Abbildung 5: Verteilung von Extraktstoffen in Kern- und Splintholz (Ekman und Holmbom 2000).....	19
Abbildung 6: Einschnittmuster Kiefer	52
Abbildung 7: Probenbretter einer Trocknungscharge, „1-US“ z. B. bezeichnet ein Brett von Stamm 1, unterer Stammteil, Splintholz	53
Abbildung 8: Prüfkammer aus einem Glasexsikkator	57
Abbildung 9: Terpenemissionen der Kiefern kernproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich.....	64
Abbildung 10: Terpenemissionen der Kiefern kernproben A (links) und B (rechts) aus dem unteren Stammbereich.....	64
Abbildung 11: Aldehydemissionen der Kiefern kernproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich.....	69
Abbildung 12: Aldehydemissionen der Kiefern kernproben A (links) und B (rechts) aus dem unteren Stammbereich.....	69
Abbildung 13: Gesamt-VOC-Emissionen der Kiefern splintproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich.....	72
Abbildung 14: Gesamt-VOC-Emissionen der Kiefern splintproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich.....	72
Abbildung 15: Terpenemissionen der Kiefern splintproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich.....	74
Abbildung 16: Terpenemissionen der Kiefern splintproben A (links) und B (rechts) aus dem unteren Stammbereich.....	74
Abbildung 17: Aldehydemissionen der Kiefern splintproben A (links) und B (rechts), oberer Stammbereich	77
Abbildung 18: Aldehydemissionen der Kiefern splintproben A (links) und B (rechts), unterer Stammbereich	77

Abbildung 19: Langzeitterpenemissionen Kernproben B, oberer Stammbereich	84
Abbildung 20: Langzeitterpenemissionen Splintproben B, oberer Stammbereich.....	85
Abbildung 21: Langzeitaldehydemissionen Kernproben B, oberer Stammbereich.....	86
Abbildung 22: Langzeitaldehydemissionen Splintproben B, oberer Stammbereich	87
Abbildung 23: Terpenemissionen der Kernproben aus NT- (oben), ST- (Mitte) und HT-Trocknung (unten), angepasst mit doppelt-exponentieller Funktion (DEF) und vollst. Potenzfunktion (VPF).....	94
Abbildung 24: Terpenemissionen der Splintproben aus NT- (oben), ST- (Mitte) und HT-Trocknung (unten), angepasst mit doppelt-expon. Funktion (DEF) und vollst. Potenzfunktion (VPF).....	96
Abbildung 25: Einschnittmuster Fichte.....	108
Abbildung 26: Gesamt-VOC-Emissionen von Fichte Proben A (links) und Proben B (rechts).....	110
Abbildung 27: Terpenemissionen Fichte von Proben A (links) und Proben B (rechts)....	112
Abbildung 28: Aldehydemissionen Fichte Proben A (links) und Proben B (rechts).....	113
Abbildung 29: Gesamt-C-Konzentration in der Abluft während der vier unterschiedlichen Trocknungen von Kiefer (links) bzw. Fichte (rechts)	119
Abbildung 30: Prozentuale Anteile der Substanzgruppen an den Gesamt-VOC-Emissionen im Verlauf der NT-Trocknung (oben links), der ST-Trocknung (oben rechts), der STplus-Trocknung (unten links) und der HT-Trocknung (unten rechts) von Kiefer, gruppiert nach Temperatur in der Trocknerkammer zum Probenahmezeitpunkt	121
Abbildung 31: Gehalt an freien Fettsäuren und Triglyceriden in $\text{mg g}^{-1} \text{Holz}_{\text{atro}}$ im Brettquerschnitt von Kiefern kernholz (links) und Kiefern splintholz (rechts) aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Material	129
Abbildung 32: Gehalt an freien Fettsäuren und Triglyceriden $\text{mg g}^{-1} \text{Holz}_{\text{atro}}$ an der Brettoberfläche (3 mm) von Kiefern kernholz (links) und Kiefern splintholz (rechts) aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Material	129
Abbildung 33: Gehalt an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern im $\text{mg g}^{-1} \text{Holz}_{\text{atro}}$ im Probenquerschnitt von Fichte Probe A (links) und Fichte Probe B (rechts) aus zwei verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Material.....	137
Abbildung 34: Terpenemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FA-Trocknung und HV-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche.....	148
Abbildung 35: Aldehydemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FA-Trocknung und HV-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche.....	149
Abbildung 36: Gesamt-VOC-Emissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FA-Trocknung und HV-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche	151

Abbildung 37: Terpenemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FL-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche.....	156
Abbildung 38: Aldehydemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FL-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche.....	158
Abbildung 39: Einzelstücke aus einem Stamm zur Herstellung homogener Proben	163
Abbildung 40: Probe aus Kiefernkernholz mit abgeklebten Kantenflächen und einer emittierenden Fläche von insgesamt 722 cm ²	164
Abbildung 41: Terpenemissionen der Kernholzproben (links) bzw. Splintholzproben (rechts) bei Standardprüfbedingungen.....	167
Abbildung 42: Aldehydemissionen der Kernholzproben (links) bzw. Splintholzproben (rechts) bei Standardprüfbedingungen. Im Prüfzeitraum über 28 Tage wurden in den Kernholzemissionen keine Aldehyde detektiert.	168
Abbildung 43: Langzeit-Aldehydemissionen von Splintholzproben bei unterschiedlichen Prüfparametern (angegeben sind die jeweils variierten Parameter)	170
Abbildung 44: Summe der Alkohol-, Keton- und Alkan-Emissionen (links) bzw. der Hexansäureemissionen (rechts) von Langzeitprüfungen an Splintholzproben bei unterschiedlichen Prüfparametern (angegeben sind die jeweils variierten Parameter)	172
Abbildung 45: Terpenemissionen von Kernholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts).....	175
Abbildung 46: Terpenemissionen von Kernholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts).....	175
Abbildung 47: Terpenemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts)	179
Abbildung 48: Terpenemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts).....	179
Abbildung 49: Aldehydemissionen von Kernholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. unterschiedlicher relativer Luftfeuchte (rechts).....	182
Abbildung 50: Aldehydemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts)	184

Abbildung 51: Aldehydemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts)	184
Abbildung 52: Gesamt-VOC-Emissionen der Kernholzproben (links) bzw. Splintholzproben (rechts) bei Standardprüfbedingungen.	186
Abbildung 53: Gesamt-VOC-Emissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts).....	189
Abbildung 54: Gesamt-VOC-Emissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts)	189
Abbildung 55: Terpenemissionen von Kernholzproben (links) und Splintholzproben (rechts, Doppelbestimmung) unter Standardprüfbedingungen	197
Abbildung 56: Aldehydemissionen von Kernholzproben (links) und Splintholzproben (rechts, Doppelbestimmung) unter Standardprüfbedingungen	197
Abbildung 57: Gesamt-VOC-Emissionen von Kernholzproben (links) und Splintholzproben (rechts, Doppelbestimmung) unter Standardprüfbedingungen....	197
Abbildung 58: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Kernholz, getestet bei Standardbedingungen sowie bei Kombination von niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate bzw. hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate; $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für alle drei Prüfungen	201
Abbildung 59: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Kernholz, getestet bei Standardbedingungen ($q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) sowie bei Kombination von Standardbeladung und niedriger Luftwechselrate ($q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), bei Kombination von Standardbeladung und hoher Luftwechselrate ($q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und bei niedrigem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate ($q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). 201	
Abbildung 60: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Splintholz, getestet bei Standardbedingungen sowie bei Kombination von niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate bzw. hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate; $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für alle drei Prüfungen	204
Abbildung 61: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Splintholz, getestet bei Standardbedingungen ($q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) sowie bei Kombination von Standardbeladung und niedriger Luftwechselrate ($q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), bei Kombination von Standardbeladung und hoher Luftwechselrate ($q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und bei niedrigem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate ($q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). 204	
Abbildung 62: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von Kiefernkernholz, ermittelt durch Untersuchung in der Prüfkammer (PK) als Referenzmessung zu Thermoextraktion und Gasanalyse bei 25 °C bzw. 60 °C	213

- Abbildung 63: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von Kiefernkernholz, ermittelt an je zwei Proben durch Thermoextraktion bei 25 °C (TE25) bzw. bei 60 °C (TE60)213
- Abbildung 64: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von Kiefernkernholz, ermittelt an zwei Proben durch Gasanalyse bei 60 °C (GA60).....215
- Abbildung 65: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von zwei Proben aus einer Mischung von Kern- und Splintholz, ermittelt in Prüfkammern (PK) als Referenz für Gasanalysetests bei 30 °C; die Maximalwerte der abgegebenen Aldehyde liegen für beide Proben an Prüftag 1 bei rund $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 217
- Abbildung 66: Emissionsraten von α -Pinen und 3-Caren (links) bzw. Hexanal (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Untersuchungen in Prüfkammern (PK) als Referenz für Gasanalysemessungen bei 30 °C218
- Abbildung 67: Emissionsraten von Terpenen (links) bzw. Aldehyden (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfbeginn (1 d) der Kammertests219
- Abbildung 68: Emissionsraten von α -Pinen und 3-Caren (links) bzw. Hexanal (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfbeginn der Kammertests.....220
- Abbildung 69: Emissionsraten von Terpenen (links) bzw. Aldehyden (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfende (28 d) der Kammertests221
- Abbildung 70: Emissionsraten von α -Pinen und 3-Caren (links) bzw. Hexanal (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfende (28 d) der Kammertests.....222
- Abbildung 71: Verteilung der Mittelwertsabweichungen für Kiefer-Kern (links) und Kiefer-Splint (rechts) aus vier Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen.....233
- Abbildung 72: Verteilung der Mittelwertsabweichungen für Fichte aus vier Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen (links) und Kiefer-Kern bzw. Kiefer-Splint aus Tests bei variierten klimatischen Prüfparametern (Var. Klima) bzw. variiertem Beladungsgrad und Luftwechsel (Var. q) (rechts).....233
- Abbildung 73: Verteilung der Mittelwertsabweichungen für Kiefer-Kern (links) und Kiefer-Splint (rechts) aus FA-, HV- und FL-Trocknung233

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Definition flüchtiger organischer Verbindungen nach WHO (1989)	4
Tabelle 2: Zusammensetzung der Fettsäuren in Kiefer und Fichte in Prozent, bezogen auf absolut trockenes Holz (nach (Holmbom und Ekman 1978))	13
Tabelle 3: Holzfeuchte Kiefer vor Trocknung.....	53
Tabelle 4: Beispiel Prüfkammerbelegung.....	56
Tabelle 5: Materialzusammenstellung je Prüfkammer und Trocknung. „123-OK“: Probe besteht aus Probenstücken von Stämmen 1, 2 und 3, Kernholz obere Stammbereich.	56
Tabelle 6: Holzfeuchten der getrockneten Proben; n = 6	62
Tabelle 7: Parameter der Kurvenanpassung mit doppelt-exponentieller Funktion sowie R^2 , RMSD und VK(RMSD), für 56 Tage (oben) und 133 Tage (unten)	92
Tabelle 8: Parameter der Kurvenanpassung mit vollständiger Potenzfunktion sowie R^2 , RMSD und VK(RMSD), für 56 Tage (oben) und 133 Tage (unten)	92
Tabelle 9: Abklingen der Langzeitterpenemissionen unterschiedlich getrockneter Kernholzproben in Prozent, bezogen auf den 1-Tages-Wert.....	98
Tabelle 10: Abklingen der Langzeitterpenemissionen unterschiedlich getrockneter Splintholzproben in Prozent, bezogen auf den 1-Tages-Wert	98
Tabelle 11: Zusammenstellung der Probenstücke je Prüfkammer.....	109
Tabelle 12: Holzfeuchten der getrockneten Proben A und B; n = 7	110
Tabelle 13: Errechnete molare Konzentrationen der freien Fettsäuren, Triglyceride und des gesamten Fettsäuregehalts im Brettquerschnitt von Kiefernkern- und Kiefernspiltholz aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Holz	133
Tabelle 14: Errechnete molare Konzentrationen der freien Fettsäuren, Triglyceride und des gesamten Fettsäuregehalts der Brettoberfläche (3 mm) von Kiefernkern- und Kiefernspiltholz aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Holz	133
Tabelle 15: Errechnete molare Konzentrationen der freien Fettsäuren, Triglyceride und des gesamten Fettsäuregehalts im Brettquerschnitt von Fichtenholz aus zwei verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Holz.....	138
Tabelle 16: Zusammenstellung der Prüfkörper für die Emissionstests; in jede Prüfkammer wurden 3 gleichgroße Prüfstücke eingebracht.....	145

Tabelle 17: Holzfeuchte nach HV-Trocknung (Kern n = 7, Splint n = 6) bzw. nach FA-Trocknung (Kern n = 5, Splint n = 6)	146
Tabelle 18: Zusammenstellung der Probenstücke für die Emissionstests; in jede Prüfkammer wurden 3 gleichgroße Probenstücke eingebracht.....	154
Tabelle 19: Holzfeuchte nach FL-Trocknung, n = 6	155
Tabelle 20: Prozentualer Anteil der Summe aus Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen an den Gesamt-VOC-Emissionen der Splintholzproben.....	173
Tabelle 21: Faktoren zum Vergleich der Terpenemissionen aus Kernholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen.....	174
Tabelle 22: Faktoren zum Vergleich der Terpenemissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen.....	178
Tabelle 23: Faktoren zum Vergleich der Aldehydemissionen aus Kernholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur und relativer Luftfeuchte sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen	181
Tabelle 24: Faktoren zum Vergleich der Aldehydemissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen.....	183
Tabelle 25: Faktoren zum Vergleich der Gesamt-VOC-Emissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen.....	188
Tabelle 26: Faktoren zum Vergleich der Terpen- und Aldehydemissionen aus Kernholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Beladungsgrad und Luftwechselrate.	200
Tabelle 27: Faktoren zum Vergleich der Terpen- und Aldehydemissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Beladungsgrad und Luftwechselrate sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen	203
Tabelle 28: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus den Wiederholungsmessungen mittels Thermoextraktion bei 25 °C bzw. 60 °C; Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert in % sowie Gesamtmittelwert	214
Tabelle 29: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus den Wiederholungsmessungen mittels Gasanalyse bei 60 °C; Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert in % sowie Gesamtmittelwert.....	215

Tabelle 30: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus der Wiederholungsmessung mittels Prüfkammern (PK) sowie Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert in Prozent	218
Tabelle 31: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus der Dreifachmessung mittels Gasanalyse bei 30 °C und Variationskoeffizient; die Werte von Probe 1 für den Probennahmezeitpunkt 30 Minuten wurden verworfen.....	220
Tabelle 32: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus der Dreifachmessung mittels Gasanalyse bei 30 °C und prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert	222
Tabelle 33: Anzahl der Datenpunkte je Box-Whisker-Plot.....	234
Tabelle 34: Ergebnisse als Prüfkammerkonzentrationen der Wiederholungsmessung an zwei Kiefernslintproben (1 bzw. 2), getestet unter Standardbedingungen; je Probe und dargestelltem Prüftag wurden zwei Luftproben aus der Prüfkammer entnommen und analysiert (A bzw. B).	235

Abkürzungen

A	Parameter der Kurvenanpassung mit VPF (positive Konstante)
A _P	Peakfläche GC-FID
ASE	Accelerated Solvent Extraction
B	Parameter der Kurvenanpassung mit VPF (positive Konstante)
C	Prüfkammerkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$
C _C	Gesamt-C-Konzentration in mgC m^{-3}
d	Parameter der Kurvenanpassung mit VPF (positive Konstante)
DEF	doppelt-exponentielle Funktion
E ₁	Emissionsrate 1 in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Parameter der Kurvenanpassung mit DEF)
E ₂	Emissionsrate 2 in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Parameter der Kurvenanpassung mit DEF)
FA	Frischlufte-Abluft
f _C	Responsefaktor FID
FID	Flammionisationsdetektor
FL	Freiluft
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell
GC-FID	Gaschromatograph-Flammionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
HT	Hochtemperatur
HV	Heißdampf-Vakuum
IAQ	Indoor Air Quality
K	relativer Responsefaktor GC-FID
k ₁	Abklingkonstante 1 in h^{-1} (Parameter der Kurvenanpassung mit DEF)
k ₂	Abklingkonstante 2 in h^{-1} (Parameter der Kurvenanpassung mit DEF)
L	Beladungsgrad in $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
m	Masse
M _C	molare Masse von Kohlenstoff (= 12 g mol^{-1})
n	Luftwechselrate in h^{-1}
NIR	Nahinfrarot
n _{ref}	Anzahl C-Atome im Prüfgas (für Propan = 3)
NT	Niedrigtemperatur
q	flächenspezifische Luftdurchflussrate $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$
R ²	Bestimmtheitsmaß
RMSD	root mean square deviation (mittlere quadratische Abweichung)
S _C	FID-Signal in ppm

SER _a	area specific emission rate, flächenspez. Emissionsrate in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
ST	Standardtemperatur
STplus	Standardtemperatur mit erhöhter Endtemperatur
SVOC	semivolatile organic compound
TD	Thermodesorption
V	Volumen
VK (RMSD)	Variationskoeffizient in %
V _m	molares Volumen unter Normbedingungen (= 22,4 l mol ⁻¹)
VOC	volatile organic compound
VPF	vollständige Potenzfunktion
VVOC	very volatile organic compound

1 Einleitung und Problemstellung

Kiefer (*Pinus sylvestris*) und Fichte (*Picea abies*) stellen unter den Nadelhölzern die beiden wichtigsten Wirtschaftsbaumarten Deutschlands dar und besitzen auch in Nord- und Osteuropa erhebliche Bedeutung. Die Waldfläche in Deutschland ist zu 23 % mit Kiefer und zu 28 % mit Fichte bestockt (BMELV 2010a), in den Jahren 2008 und 2009 wurden gemittelt 11 Mio m³ Kiefer und 29 Mio m³ Fichte (beide ohne Rinde) geerntet (BMELV 2010b). Der Import nach Deutschland betrug im Jahr 2009 6,8 Mio m³ Nadelrundholz und 5,1 Mio m³ Nadelschnittholz, die Exporte beliefen sich im selben Jahr auf 3,1 Mio m³ Nadelrundholz bzw. 9,2 Mio m³ Nadelschnittholz, (Angaben ohne Rinde, UNECE 2010a). Für das Jahr 2004 (keine aktuelleren Zahlen vorhanden) nahmen dabei die Baumarten Fichte und Tanne einen Anteil von rund 70 % bis 75 % ein, die Anteile von Kiefer bzw. anderen Nadelhölzern lagen bei jeweils 10 % bis 20 % (UNECE 2010b).

Verwendung findet das Holz neben der Erzeugung von Zellstoff und Energie vor allem zur Herstellung von Schnittholz und Holzwerkstoffen, die wiederum zu Möbeln oder Bauprodukten verarbeitet werden. Für Bauprodukte gelten neben Standsicherheit und Brandschutz auch hygienische Standards. In der Europäischen Union sind die Anforderungen an Bauprodukte unter anderem in der Bauproduktenrichtlinie (BPR) von 1989 festgelegt, wobei Basisanforderung Nr. 3 die Freisetzung bzw. das Vorhandensein giftiger Gase oder gefährlicher Teilchen bzw. Gase untersagt. Die BPR ist eine Richtlinie neuen Ansatzes und gibt damit ausschließlich Ziele vor, während die Darlegung der benötigten Testverfahren in harmonisierten europäischen Prüfnormen erfolgt. Bisher wurde Basisanforderung Nr. 3 nicht implementiert, in erster Linie weil noch keine harmonisierten Prüfnormen verfügbar sind. Gleichwohl arbeitet das technische Komitee CEN/TC 351 „Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Bauprodukten“ des Europäischen Komitees für Normung (CEN) an der Erstellung bzw. dem Abgleich der erforderlichen Normen. Es ist davon auszugehen, dass mit Abschluss der Normungsarbeit im Jahr 2012 Emissionstests ein Pflichtbestandteil der CE-Kennzeichnung (Nachweis der Konformität mit EU-Richtlinien) für Bauprodukte werden (Woolfenden 2009). Zur eigentlichen Bewertung von Emissionen gibt es auf nationaler Ebene in Europa bereits zahlreiche freiwillige Gütesiegel bzw. Umweltzeichen. In Deutschland besteht zudem ein Bewertungsschema für brandgeschützte Fußbodenbeläge, das bei der bauaufsichtlichen Zulassung entsprechender Produkte obligatorisch angewendet wird. Die Vielfalt von Gütesiegeln auf freiwilliger Basis zeigt, dass bei Verbrauchern ein Interesse an niedrig emittierenden Produkten besteht bzw. dass diese Label erfolgreich als Marketinginstrument eingesetzt werden können. Insgesamt ist daher festzustellen, dass Emissionen von Holzprodukten für den Innenbereich eine Material- bzw. Produkteigenschaft von zunehmender Relevanz darstellen.

Holz von Kiefer und, in geringerem Maß, Fichte zeichnet sich durch einen im Vergleich zu anderen heimischen Arten hohen Extraktstoffanteil aus, der zahlreiche flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs) bzw. Stoffe, die zu solchen abgebaut werden können, umfasst. Die wichtigsten Stoffklassen unter den flüchtigen

Bestandteilen sind Terpene und Aldehyde. Während Terpene als solche im Holz vorliegen und Ursache des aromatischen Geruchs von frisch angeschnittenem Kiefern- oder Fichtenholz sind, entstehen Aldehyde aus dem oxidativen Abbau der im Holz als Reservestoffe enthaltenen Fettsäuren. Ihr Geruch kann als ranzig oder dumpf beschrieben werden. Insbesondere Produkte aus Kiefernholz können VOC-Emissionen in einer Höhe aufweisen, die die in verschiedenen Bewertungsschemata und Umweltzeichen festgelegten Grenzwerte überschreitet. Der Ersatz durch andere, geringer emittierende Holzarten ist jedoch nicht praktikabel, vor allem da erhebliche Mengen substituiert werden müssten und bestehende Technologien zur Herstellung von Schnittholz und Holzwerkstoffen in hohem Maß auf Nadelholz ausgerichtet sind.

Aus dieser Situation ergibt sich der Bedarf an Kenntnissen über die Emissionseigenschaften von Kiefern- und Fichtenholz. Emissionen von Holzprodukten werden in ihrer Höhe und Zusammensetzung durch zahlreiche Faktoren wie z. B. Wuchsbedingungen, genetische Ausstattung, Lagerdauer, Prozessparameter oder klimatische Umgebungsbedingungen der Produkte beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit sollte zum einen untersucht werden, inwiefern die Produktemissionen von Kiefern- und Fichtenschnittholz durch die technische Trocknung beeinflusst und gegebenenfalls gemindert werden können, zum anderen sollte der Einfluss verschiedener Prüfbedingungen, in Anlehnung an Gegebenheiten in realen Innenräumen, auf die Produktemissionen ermittelt werden. Damit wird ein Beitrag zur Abschätzung der Wirkung von zwei wichtigen Faktoren, d. h. Prozess- und Prüfparametern, auf die Produktemissionen von Nadel Schnittholz geleistet.

2 Kennntnisstand

Allgemeine Aspekte wie Relevanz der Innenraumluftqualität, Belastungsquellen, Klassifizierungen flüchtiger Stoffe und regulatorische Bestimmungen werden skizziert. Detaillierte Betrachtung finden VOC-Emissionen aus Nadelholzprodukten. Neben den Produkt-emissionen werden die Inhaltsstoffe einheimischer Nadelhölzer als Quelle der Emissionen und die bei der Holz Trocknung auftretenden Prozessemissionen behandelt. Die Methodik zur Bestimmung von flüchtigen organischen Substanzen wird vorgestellt. Abschließend erfolgt eine Darstellung des Einflusses von Umgebungs- bzw. Prüfbedingungen auf Produkt-emissionen.

2.1 Innenraumluftqualität

Die Bedeutung der Innenraumluftqualität für Wohlbefinden und Gesundheit wird daran deutlich, dass sich Menschen in den industrialisierten Ländern Europas und Nordamerikas zu 80 bis 90 % des Tages in Innenräumen¹ aufhalten, und zwar zum überwiegenden Teil in Wohnräumen (Moriske und Turowski 2002). Neben dem Aufenthalt in Gebäuden verbringen zahlreiche Menschen eine beträchtliche Zeit in Verkehrsmitteln, die ebenfalls als Innenräume anzusehen sind (Weschler 2009). Die Qualität der Innenraumluft hängt von verschiedenen Faktoren ab, dazu zählen Aktivitäten der Nutzer wie beispielsweise Kochen, Rauchen, die Verwendung von Haushaltschemikalien oder das Lüftungsverhalten; auch der unkontrollierte Luftaustausch durch die Gebäudehülle, der durch Energieeinsparmaßnahmen in den letzten Jahrzehnten in Europa und Nordamerika deutlich gesunken ist, spielt eine Rolle (Jia *et al.* 2008). Bei vermindertem Luftwechsel können sich in die Innenraumluft abgegebene Substanzen dort anreichern (Salthammer und Bahadir 2009). Durch erhöhten Luftaustausch, zum Beispiel durch Belüftungssysteme, erfolgt idealer Weise eine Verdünnung, wobei aber insbesondere in Großstädten und Ballungsgebieten nicht grundsätzlich von unbelasteter Außenluft ausgegangen werden kann (ECA 2003). Außerdem können die bei der Errichtung und Ausstattung eines Gebäudes verwendeten Baumaterialien bzw. -produkte sowie Einrichtungsgegenstände eine Reihe unterschiedlicher Stoffe freisetzen (Jia *et al.* 2008, Salthammer und Bahadir 2009).

¹ In Abgrenzung zu Arbeitsplätzen gelten als Innenräume nach Definition der VDI-Richtlinie 4300, Blatt 1 (VDI 1995) 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 Aufenthaltsräume von Kraftfahrzeugen und alle öffentlichen Verkehrsmittel.

In Innenraumluft auftretende Verunreinigungen sind im Wesentlichen anorganische Gase wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder Stickstoffoxide, Staub und Fasern sowie luftgetragene, d. h. flüchtige organische Verbindungen (Moriske und Turowski 2002). Es bestehen verschiedene Definitionen, was VOCs sind. Laut WHO (1989) erfolgt eine Einteilung nach Siedepunkt, vgl. Tabelle 1:

Tabelle 1: Definition flüchtiger organischer Verbindungen nach WHO (1989)

Beschreibung	Abkürzung	Bereiche der Siedepunkte in °C
Very volatile organic compounds (sehr flüchtige organische Verbindungen)	VVOC	<0 bis 50-100
Volatile organic compounds (flüchtige organische Verbindungen)	VOC	50-100 bis 240-260
Semivolatile organic compounds (schwerflüchtige organische Verbindungen)	SVOC	240-260 bis 380-400
Organic compounds associated with particulate (organic) matter (partikelgebundene flüchtige organische Verbindungen)	POM	> 380

Eine analytische Definition bietet DIN ISO 16000 Teil 6 (2004). Demnach sind VOCs organische Verbindungen aus Innenraumluft, die bei gaschromatographischer Auftrennung auf einer unpolaren Säule Retentionszeiten zwischen und einschließlich n-Hexan und n-Hexadecan aufweisen. In der Norm werden ferner Probennahmeverfahren und Probenaufgabe spezifiziert. Vor n-Hexan auftretende Stoffe werden als VVOCs deklariert, nach n-Hexadecan eluierende Substanzen als SVOCs.

Bauprodukte werden als eine wesentliche Quelle von VOCs in Innenräumen angesehen, da sie die weitaus größten Flächenanteile im Innenbereich ausmachen (Wolkoff 2003). Für Holz und Holzprodukte, darunter neben Bauprodukten auch Materialien für Möbel und Innenausstattung, ermittelten Jensen et al. (2001) 84 verschiedene Einzelsubstanzen, die emittiert wurden. Typische Substanzgruppen aus unbeschichtetem Holz und Holzwerkstoffen waren Aldehyde und Aceton sowie im Fall von Nadelholzprodukten Terpene. Für beschichtete Holzprodukte wurden vor allem Alkohole, ungesättigte Aldehyde, Ester, sowie Glycolether und -ester gefunden. Diese Substanzen stammen hauptsächlich aus der Oberflächenbehandlung.

Die gesundheitlichen Auswirkungen von schlechter Innenraumluftqualität sind vielfältig. Wolkoff und Nielsen (2001) nennen vor allem Reizungen der Augen und Atemwege sowie Kopfschmerzen. Zwei Krankheitsbilder werden in erster Linie mit Luftverunreinigungen in Innenräumen in Verbindung gebracht, und zwar das „Sick Building Syndrome“ (SBS) und „Building Related Illness“ (BRI). Als Indikatoren für SBS gelten neben Kopfschmerzen und Irritationen der Augen- und Atemwegsschleimhäute u. a. Husten, Benommenheit, Konzentrationsschwäche und Müdigkeit. Die Beschwerden bessern sich, wenn die Betroffenen das Gebäude verlassen. Bei SBS handelt es sich um eine Gruppendiagnose mehrerer Nutzer desselben Gebäudes, wobei die Ursache der Symptome unbekannt ist. BRI äußert sich unter anderem in Husten, Atemnot, Fieber und Muskelschmerzen, wobei die Symptome klinisch definiert werden können bzw. klar identifizierbare Ursachen haben und oft erst längere Zeit nach Verlassen des Gebäudes abklingen (BAM 2006).

Verschiedene toxikologische Studien wurden mit Substanzen, die charakteristischerweise von verarbeitetem Kieferholz emittiert werden, durchgeführt. Mersch-Sundermann (2006) untersuchte die toxikologische und gesundheitliche Bewertung der inhalativen Exposition gegenüber α -Pinen in der Innenraumluft. Es wurden Expositionsdaten, tierexperimentelle und arbeitsmedizinische Studien sowie kontrollierte Expositionsstudien am Menschen ausgewertet. Daraus ergibt sich nach dem Autor eine gesundheitlich unbedenkliche Innenraumluftkonzentration von etwa $4000 \mu\text{g m}^{-3}$ α -Pinen. Ausschließlich das (+)-Enantiomer von α -Pinen zeigte irritatives Potential. Da die Konzentration von α -Pinen in Innenraumluft in der Regel zwischen $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und $40 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. bei neuen oder frisch renovierten Wohnungen (u.a. Holz- bzw. Holzwerkstoff-bedingt) bei maximal einigen Hundert $\mu\text{g m}^{-3}$ liegt, kann laut Mersch-Sundermann (2006) daraus abgeleitet werden, dass eine Gesundheitsschädigung oder -gefährdung durch α -Pinen im Innenraum weitgehend ausgeschlossen ist. Auch die Geruchsschwelle von α -Pinen von ca. $4000 \mu\text{g m}^{-3}$ ist durch die in realen Innenräumen ermittelten Maximalkonzentrationen um den Faktor 10 unterschritten. Der Autor empfiehlt daher, eine Anhebung des LCI- bzw. NIK-Wertes (LCI: lowest concentration of interest = NIK: niedrigste, (aus toxikologischer Sicht) interessierende Konzentration eines Stoffes, s. u.) von derzeit $1500 \mu\text{g m}^{-3}$ (Umweltbundesamt 2010) auf $4000 \mu\text{g m}^{-3}$ zu diskutieren und ein größeres Augenmerk auf das irritative (+)-Enantiomer zu legen.

Gminski *et al.* (2010b) untersuchten die Zytotoxizität (Zellgiftigkeit) und Genotoxizität (DNA-schädigende Effekte) flüchtiger Verbindungen, die typischerweise von Kiefernholz und aus Kiefer gefertigter OSB freigesetzt werden. Dazu fanden Kulturen menschlicher Lungenepithelzellen Verwendung, die einem Gasstrom von Einzelsubstanzen bzw. den Emissionen von Kiefernholz oder OSB ausgesetzt wurden. Dabei wurden weder von den Emissionen des Kiefernvollholzes (maximale Gesamt-VOC-Emissionen 79 mg m^{-3}) noch der OSB (maximale Gesamt-VOC-Emissionen 82 mg m^{-3}) zytotoxische oder genotoxische Effekte hervorgerufen. Durch die Einzelsubstanzen α -Pinen und 3-Caren wurden bei Konzentrationen von maximal 1800 mg m^{-3} bzw. 600 mg m^{-3} keine toxischen Effekte induziert. Hexanal zeigte zytotoxische Effekte ab einer Konzentration von 2000 mg m^{-3} . Die ungesättigten Aldehyde 2-Heptenal und 2-Octenal bewirkten genotoxische Effekte bei Konzentrationen von mehr als 100 mg m^{-3} bzw. 40 mg m^{-3} . Gminski *et al.* (2010) betonen, dass

Langzeitinhalationsstudien an Versuchstieren nötig sind, um zulässige Expositionsgrenzwerte für 2-Heptenal und 2-Octenal ableiten zu können. Die Autoren ziehen das Fazit, dass die von Kiefernholz und OSB abgegebenen Substanzen in den in Innenraumluft üblicherweise auftretenden Konzentrationen kein Risiko für die menschliche Gesundheit erwarten lassen.

In einer weiteren Studie von Gminski *et al.* (2010a) wurden akut auftretende irritative Effekte, Änderungen der Lungenfunktionsparameter und subjektive Befindensstörungen bei Exposition gesunder Testpersonen gegenüber Emissionen von OSB aus Kiefernholz im Vergleich zu Exposition gegenüber sauberer Luft ermittelt. Die Probanden waren in einer 48 m³ großen Prüfkammer einer Gesamt-VOC-Konzentration von maximal rund 9 mg m⁻³ ausgesetzt, wobei als Hauptkomponenten α -Pinen, 3-Caren und Hexanal bestimmt wurden. Nach zweistündiger Exposition zeigten sich keine klinischen Auffälligkeiten. Die verschiedenen subjektiven Befindensstörungen wie z. B. Rachenreizung oder Kopfschmerzen wurden von den Probanden mit den Leveln „keine“ oder „kaum“ bewertet. Lediglich die Geruchswahrnehmung war gegenüber der Exposition mit sauberer Luft signifikant erhöht, wobei die Gerüche im Mittel eher als angenehm denn als unangenehm empfunden wurden. Dabei wurden die Gerüche von Kiefernvollholz im Vergleich zu OSB als angenehmer wahrgenommen.

Geruchsbelästigungen gehören ebenfalls zu den Wirkungen flüchtiger organischer Verbindungen in Innenräumen. Nach Wolkoff (2005) werden Geruchswahrnehmung und sensorische Reizungen zwar häufig als einheitliches Phänomen empfunden, aber es handelt sich um zwei unterschiedliche Effekte. Generell bestehen keine Anhaltspunkte dafür, dass Gerüche als solche mit objektiven, nachteiligen gesundheitlichen Wirkungen in Verbindung stehen. Schwierigkeiten bestehen auch bei der Ermittlung von Korrelationen zwischen emittierten VOCs einerseits und Geruchsintensität sowie -akzeptanz andererseits (Knudsen *et al.* 1999). In den meisten Fällen bestehen keine direkten Korrelationen zwischen routinemäßig gemessenen VOC-Emissionen und geruchsaktiven Substanzen, so dass eine Senkung der emittierten Hauptkomponenten nicht notwendigerweise den Geruch eines Materials abschwächt (Mayer *et al.* 2009).

In Zusammenhang mit der Bewertung von Innenraumluftbelastungen existiert das so genannte TVOC-Konzept (Total VOC, Summenwert aller gemessenen VOCs). Dabei handelt es sich definitionsgemäß um die Summe aller ermittelten VOC-Konzentrationen in einem bestimmten analytischen Fenster, das von der Flüchtigkeit der Substanzen abhängt (Anonymus 1989, ECA 1997b). Das TVOC-Konzept besitzt keine biologische Relevanz, beispielsweise besteht zwischen der TVOC-Konzentration und gesundheitlichen Effekten, insbesondere Atemwegsirritationen, kein ursächlicher Zusammenhang (Andersson *et al.* 1997). Wolkoff und Nielsen (2001) bezeichnen das Konzept als geeignet z. B. für die Qualitätskontrolle von Bauproduktemissionen. Die Autoren stellen dar, dass VOCs in der Definition nach WHO nur einen relativ kleinen Ausschnitt der in Innenräumen vorkommenden Schadstoffe darstellen und schlagen vor, bei Beschwerden auch nach anderen Erklärungen zu suchen.

Ein neues Konzept für „organic compounds in indoor air“ (OCIA, organische Verbindungen in Innenraumluft) basiert daher auf einer weiter gefassten Definition von organischen Verbindungen in der Innenraumluft, die in vier unterschiedliche Klassen eingeteilt werden (Wolkoff *et al.* 2006):

- stabile, d. h. chemisch nicht reaktive Verbindungen
- chemisch reaktive Verbindungen
- biologisch reaktive Verbindungen (binden sich chemisch an Rezeptoren der Schleimhäute)
- toxische Verbindungen.

Einzelne Substanzen können zu zwei oder mehreren dieser Kategorien gehören. Das OCIA-Konzept umfasst neben den VOCs alle biologisch relevanten, luftgetragenen organischen Verbindungen, dazu gehören auch Partikel und intermediäre Spezies wie Radikale oder Ionen (Wolkoff 2003). Uhde und Salthammer (2007) sprechen in diesem Zusammenhang von primären und sekundären Emissionen. Neben den primären Emissionen, die aufgrund von Inhaltsstoffen oder aus produktionstechnischen Gründen aus einem Produkt emittieren, entstehen sekundäre Emissionen durch Reaktionen im fertigen, ggf. bereits genutzten Produkt bzw. an dessen Oberfläche oder durch Reaktionen in der Innenraumluft von primären Emissionen mit anderen luftgetragenen Verbindungen („indoor chemistry“), z. B. den reaktiven Spezies Ozon, Hydroxylradikalen, Stickoxiden oder Schwefeldioxid. Ein Beispiel sind Oxidationsreaktionen von Terpenen mit Ozon. Bei der Reaktion des Monoterpens Limonen mit Ozon kann beispielsweise Ameisen- und Essigsäure entstehen. Die Hauptprodukte der Gasphasenreaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon sind Aldehyde, Ketone und Säuren, ferner können Partikel gebildet werden (Weschler und Shields 1999). Testpersonen beurteilten den Geruch von Kiefernholz, das Ozon ausgesetzt wurde als weniger angenehm als den Geruch von unbehandeltem Kiefernholz (Knudsen *et al.* 2003). Ozon und andere reaktive Spezies gelangen über die Außenluft in den Innenraum oder werden dort durch Fotokopiergeräte, Laserdrucker, Gaskocher oder UV-Licht erzeugt. Uhde und Salthammer (2007) beschreiben, dass die Reaktionsprodukte der „indoor chemistry“ auch in geringen Konzentrationen einen negativen Einfluss auf das gesundheitliche Wohlbefinden haben, und zwar aufgrund hoher Geruchsintensität, reizender Wirkung oder der Möglichkeit zur Partikelbildung. Die Autoren gehen davon aus, dass Sekundäremissionen in Zukunft mehr Beschwerden auslösen werden als gegenwärtig die Primäremissionen, da das Vorkommen von Terpenen in der Innenraumluft steigt, unter anderem wegen des verstärkten Einsatzes von natürlichen Bauprodukten und Oberflächenbeschichtungen. Andere Autoren sehen ebenfalls einen Trend zu erhöhtem Vorkommen von Oxidationsprodukten aus Terpenen und Ozon, allerdings vor allem durch den verstärkten Einsatz so genannter „grüner“ Reinigungsmittel auf Basis von terpenhaltigen Lösemiteln (Weschler 2009).

Während für Schadstoffe an Arbeitsplätzen Grenzwerte nach der Gefahrstoffverordnung gelten (z. B. MAK-Werte - Maximale Arbeitsplatzkonzentration), bestehen für Substanzen in Innenraumluft die von einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe aus Mitgliedern der Innenraumluft-hygiene-Kommission (IRK) für einzelne Stoffe erarbeiteten Richtwerte I und II (RW I bzw. RW II). RW II ist ein toxikologisch begründeter, wirkungsbezogener Wert. Erreicht oder überschreitet die Konzentration eines Stoffes RW II, ist unverzügliches Handeln erforderlich, um gesundheitliche Gefährdungen zu vermeiden. RW I wird unter Zuhilfenahme von Sicherheitsfaktoren aus RW II abgeleitet und beschreibt die Konzentration, bei der nach derzeitigem Kenntnisstand auch bei lebenslanger Exposition keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist. RW I und II kommen beispielsweise bei Gutachten über Wohnungen oder öffentliche Gebäude zum Tragen. Auch für bicyclische Monoterpene (mit der Leitsubstanz α -Pinen) bestehen diese Richtwerte für die Innenraumluft (Sagunski und Heinzow 2003).

Die europäische Bauproduktenrichtlinie (BPR) zielt auch auf die Kontrolle möglicher Emissionsquellen (Europäische Union 1989). Die BPR soll für den europäischen Binnenmarkt den freien Verkehr mit Bauprodukten und ihre uneingeschränkte Verwendung gewährleisten. Es handelt sich dabei um eine so genannte Richtlinie des neuen Ansatzes. In sechs „wesentlichen Anforderungen“ werden die Ziele angegeben, während die Kriterien, die Bauprodukte zur Erfüllung dieser Anforderungen einhalten müssen, in harmonisierten europäischen Produktnormen festgelegt werden. Die Basisanforderung Nr. 3 „Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz“ untersagt unter anderem die Freisetzung bzw. das Vorhandensein giftiger Gase oder gefährlicher Teilchen bzw. Gase. Mit dem Bauproduktengesetz (BauPG) von 1992 wurde die europäische Bauproduktenrichtlinie in deutsches Recht umgesetzt. Über eine Musterbauordnung fließen die Vorgaben der Bauproduktenrichtlinie in die Landesbauordnungen der einzelnen Bundesländer ein. Außerdem stellt das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) eine Bauregelliste auf, die halbjährlich aktualisiert wird und in der die gesetzlichen Anforderungen in Form technischer Regeln für Bauprodukte enthalten sind. Zur Erstellung der erforderlichen harmonisierten europäischen Normen hat die Europäische Kommission Anfang 2005 ein Mandat (Normungsauftrag) an das Europäische Komitee für Normung (CEN) erteilt. Ein Jahr später wurde vom CEN ein neues technisches Komitee (CEN/TC 351 „Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Bauprodukten“) gegründet (Europäische Kommission 2005). Bis 2012 soll das CEN/TC 351 geeignete Prüfverfahren für alle Bauprodukte zur Verfügung stellen; insgesamt sind zur Umsetzung der Bauproduktenrichtlinie über 500 Produktnormen und etwa 200 Prüfnormen vorgesehen (Umweltbundesamt 2007, Oppl 2008).

Seit 2008 besteht der Vorschlag der Europäischen Kommission, die Bauproduktenrichtlinie durch eine „Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festlegung harmonisierter Bedingungen für die Vermarktung von Bauprodukten“ zu ersetzen. Die Zielsetzung ist dieselbe wie bei der Bauproduktenrichtlinie, allerdings sollen durch die Verordnung diese Ziele einfacher, transparenter, effizienter und kostengünstiger erreicht werden. Neue Schwerpunkte sind vor allem eine gemeinsame technische Fachsprache, die die Festlegung harmonisierter Bedingungen für das Inverkehrbringen von Bauprodukten unterstützt, sowie klare Bedingungen für den Zugang zur CE-Kennzeichnung.

Mit der Novelle der Anforderung Nr. 3 „Hygiene, Gesundheit und Umweltschutz“ wurde von der Europäischen Kommission eine Empfehlung des „Network of Environmental Protection Agencies“ (EPA), einem Netzwerk der nationalen Umweltschutzagenturen Europas, aufgegriffen. Die novellierte Anforderung Nr. 3 bezieht sich explizit auf die gesamte Lebensdauer des Bauwerks und schützt nicht nur Be- und Anwohner, sondern auch Umwelt und Klima. Während in der Bauproduktenrichtlinie das „Vorhandensein gefährlicher Teilchen oder Gase in der Luft“ untersagt wird, ist im Text des Verordnungsvorschlags explizit von „Emission von gefährlichen Stoffen, flüchtigen organischen Verbindungen, Treibhausgasen oder gefährlichen Partikeln in die Innen- oder Außenluft“ die Rede. Rechtskräftig wird die neue Verordnung frühestens ab Mitte 2011 (Umweltbundesamt 2009).

Im Jahr 1997 wurde durch die deutschen Umwelt- und Gesundheitsbehörden der „Ausschuss für die gesundheitliche Bewertung von Bauprodukten“ (AgBB) mit Geschäftsstelle im Umweltbundesamt gegründet. Ziel ist die Schaffung einheitlicher Beurteilungskriterien und einer rechtlich verbindlichen Grundlage für die Bewertung von Emissionen aus Bauprodukten. Dazu wurde 2000 das Schema „Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Bauprodukten“ veröffentlicht, dessen Vorgaben in die Normung und in die bauaufsichtliche Zulassung von Bauprodukten durch das DIBt einfließen sollen (Umweltbundesamt 2010). Grundlage des Schemas ist Bericht Nr. 18 der European Collaborative Action (ECA) „Indoor Air Quality and Its Impact on Man“ (ECA 1997a). Eine Arbeitsgruppe der ECA entwickelte darin ein Konzept zur Bewertung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus Bauprodukten am Beispiel von Fußbodenbelägen. Das AgBB-Schema wurde 2005 durch die Europäische Kommission notifiziert, das heißt unter anderem, dass keine unverhältnismäßigen Handelshemmnisse durch das Schema erwartet werden (BAM 2006).

Die Bauprodukte werden laut AgBB-Schema in Prüfkammern über einen Zeitraum von 28 Tagen emissionsgetestet. Bestimmt werden TVOC-Werte, Summe aller SVOCs und kanzerogene Stoffe. Außerdem erfolgt eine Einzelstoffbewertung anhand von NIK-Werten (Niedrigste interessierende Konzentration, i. d. R. abgeleitet von rechtlich verbindlichen Arbeitsplatzgrenzwerten unter Verwendung von Sicherheitsfaktoren) sowie eine sensorische Prüfung. Alle genannten Faktoren fließen in die Bewertung ein. Es wird nach dem heutigen Stand des Wissens davon ausgegangen, dass bei Einhaltung der im Schema vorgegebenen Prüfwerte keine gesundheitlich bedenklichen Raumluftbelastungen durch das betreffende Bauprodukt auftreten. Als TVOC-Grenzwerte nach 3 Prüftagen werden 10 mg m^{-3} , nach 28 Prüftagen $1,0 \text{ mg m}^{-3}$ angegeben. 2010 ist die letzte aktualisierte Version erschienen (Umweltbundesamt 2010). Bisher ist die Prüfung nach AgBB-Schema nur für bestimmte Bodenbeläge verbindlich (BAM 2006).

Im Gegensatz zum AgBB-Schema sind die Bewertungssysteme anderer europäischer Länder zur Kennzeichnung emissionsarmer Bauprodukte in der Regel auf freiwilliger Basis. Beispiele sind das „Indoor Climate Label“ aus Dänemark und Norwegen oder das französische CESAT-Schema (ECA 2005). Ein vergleichbares deutsches Kennzeichen ist der „Blaue Engel“. Dabei handelt es sich um ein Umweltzeichen für Produkte und Dienstleistungen, darunter auch Bauprodukte und Einrichtungsgegenstände (Der Blaue Engel 2010). Neben staatlichen bzw. staatlich unterstützten Kennzeichnungssystemen bestehen auch

Labels aus privaten Initiativen wie beispielsweise „natureplus“ für Bau- und Einrichtungsprodukte von natureplus e. V. (natureplus 2006) oder „GuT“ der Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden e. V. (GuT 1990).

2.2 Emissionsrelevante Verbindungen in Nadelholz

Es wird auf Verbindungen in Nadelholz eingegangen, die unverändert (primäre Emissionen) oder nach Umsetzung (sekundäre Emissionen) aus dem Holz ausgasen können. Dabei sollte beachtet werden, dass nicht unmittelbar von der Menge und Komposition der Inhaltstoffe eines Materials auf dessen Emissionsraten geschlossen werden kann. Die tatsächlichen Emissionen werden von zahlreichen Faktoren bestimmt, wie z. B. dem Feuchtegehalt des Materials, den Umgebungsbedingungen, den Siedepunkten der fraglichen Substanzen, ihren Diffusionskoeffizienten sowie ihrer Verteilung im Material. Dies trifft insbesondere auf ein komplexes, inhomogenes Biopolymer wie Holz zu (Englund 1999). Die Begriffe Kiefer bzw. Fichte beziehen sich im Folgenden, soweit nicht anders beschreiben, ausschließlich auf die Arten *Pinus sylvestris* bzw. *Picea abies*.

Unter Holzinhaltsstoffen, auch akzessorische Bestandteile genannt, werden diejenigen Komponenten des Holzes verstanden, die nicht zu den Strukturelementen der Zellwand, d. h. Cellulose, Lignin und Hemicellulosen, gehören. Assarson und Åkerlund (1966b) geben einen Gehalt von 3,1 % für Kiefer und 2,2 % für Fichte an. Die Werte beziehen sich auf absolut trockenes Holz, wobei eine Mischung aus fällfrischem Kern- und Splintholz mit Aceton extrahiert wurde. Sjöström (1993) nennt einen Gehalt von 3,5 % für Kiefer und 1,7 % für Fichte. Diese Werte beziehen sich ebenfalls auf absolut trockenes Holz, die Extraktion erfolgte sukzessiv mit Dichlormethan und Ethanol. Zu Kern- bzw. Splintholzanteilen wurden keine Angaben gemacht. Zu beachten ist, dass Analysen von Inhaltsstoffen sinnvoller Weise an fehlerfreiem Holz durchgeführt werden, da insbesondere Äste, Harzgallen oder Reaktionsholz die Inhaltsstoffmenge und -zusammensetzung deutlich beeinflussen können (Fengel und Wegener 1989).

Inhaltsstoffe gehören unterschiedlichen Substanzklassen an. Relevant in Hinsicht auf Emissionen sind flüchtige Inhaltsstoffe bzw. solche, die durch Lagerung oder Prozesseinflüsse in flüchtige Stoffe umgewandelt bzw. abgebaut werden können. Für Nadelhölzer sind dies in erster Linie Terpene und Fettsäuren. Während Terpene bei Umgebungstemperatur flüchtig sind, ist dies bei Fettsäuren nicht der Fall. Allerdings können aus Fettsäuren autoxidativ flüchtige Substanzen wie aliphatische Aldehyde, Ketone und Säuren entstehen.

2.2.1 Terpene

Terpene setzen sich formal aus Isopren zusammen und werden nach Anzahl der Isopreneinheiten klassifiziert (Fengel und Wegener 1989). Die flüchtige Terpenfraktion von Kiefer und Fichte wird von Monoterpenen und Sesquiterpenen dominiert. Monoterpene bestehen aus zwei Isoprenbausteinen mit der Summenformel $C_{10}H_{16}$ und werden in monocyclische, bicyclische und acyclische Vertreter unterteilt.

Diese wiederum können mit einer, zwei oder drei Doppelbindungen vorliegen. Sesquiterpene sind aus drei Isoprenbausteinen zusammengesetzt ($C_{15}H_{24}$) (Sjöström 1993). Bezogen auf absolut trockenes Holz wurde für Kiefer ein Monoterpengehalt von rund 0,6 % und für Fichte von rund 0,1 % gefunden, wobei keine Differenzierung nach Kern- und Splintholz stattfand (Strömvall und Petersson 2000). Englund und Nussbaum (2000) extrahierten ungetrocknetes Kiefern- bzw. Fichtenholz mit Aceton und ermittelten einen Monoterpengehalt von 0,4 bis 0,5 % für Kiefern Splintholz und 0,8 bis 1,1 % für Kiefern Kernholz sowie 0,02 bis 0,08 % für Fichtenholz. Bei Fichte wurde nicht zwischen Kern und Splint unterschieden. Die Angaben beziehen sich auf absolut trockenes Holz. Nach Groth (1958, in Strömvall und Petersson 1993) ist der Gehalt an Monoterpenen in Kiefer rund fünfmal größer als in Fichte. Abbildung 1 zeigt typische Monoterpenverbindungen. α - und β -Pinen sowie Limonen kommen in allen Nadelhölzern vor, ebenfalls weit verbreitet sind 3-Caren, Camphen, Myrcen und β -Phellandren.

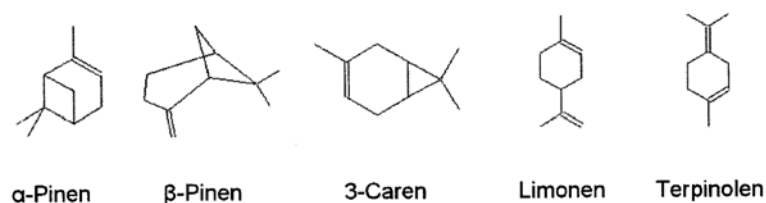


Abbildung 1: Monoterpene aus Nadelhölzern (nach Fengel und Wegener 1989)

Die Monoterpenfraktion von Fichte enthält hauptsächlich α - und β -Pinen (Kimland und Norin 1972), während bei Kiefer zusätzlich auch 3-Caren in größeren Mengen enthalten sein kann. Die Zusammensetzung der Monoterpene in Kiefer ist insbesondere abhängig von der geographischen Herkunft der Bäume (Tobolski und Hanover 1971). Allerdings kann die Menge der einzelnen Monoterpene stark zwischen einzelnen Bäumen schwanken, was vermutlich sowohl auf genetische als auch umweltbezogene Einflüsse zurückzuführen ist (Hiltunen *et al.* 1975). Monoterpene siedeln bei Temperaturen von 150 bis 180 °C (Strömvall und Petersson 2000) und bestimmen den charakteristischen Geruch von Nadelholz. Insbesondere Myrcen, Limonen, Terpinen und Terpinolen werden häufig als Duftstoffe in Reinigungsmitteln oder Raumlüfterfrischern eingesetzt (Ayoko 2009). Aufgrund der Doppelbindungen sind Monoterpene reaktive Verbindungen. In Innenräumen können Reaktionen mit Ozon, z. B. aus Laserdruckern, Fotokopierern, zur Bildung von Partikeln führen (Weschler und Shields 2000). In der Troposphäre kommt es u. a. zu fotochemischen Reaktionen zwischen Terpenen, die von Wäldern freigesetzt werden, und Hydroxylradikalen oder Ozon (Kansal 2009).

Der Anteil der Sesquiterpene beträgt nur ca. ein bis fünf Prozent des gesamten Monoterpenanteils von Kiefer oder Fichte (Fengel und Wegener 1989). Ihre Siedepunkte liegen rund 100 °C über denen der Monoterpene, Longifolen beispielsweise siedet bei 254 °C. Die Substanzen sind dennoch aufgrund des auch bei Umgebungstemperatur vorhandenen

Dampfdruckes flüchtig (Back *et al.* 2000). Abbildung 2 zeigt Longifolen und α -Muurolen als zwei typische Vertreter von Sesquiterpenen in Nadelhölzern.



Abbildung 2: Die Sesquiterpene γ -Muurolen (links) und Longifolen (rechts), (nach Fengel und Wegener 1989)

Terpene liegen nicht nur als reine Kohlenwasserstoffe vor, sondern auch als Derivate mit funktionellen Gruppen. Diese Alkohole, Aldehyde, Ether, Ester oder Carbonsäuren werden häufig als „Terpenoide“ bezeichnet (Fengel und Wegener 1989), allerdings findet der Begriff Terpenoide auch als Überbegriff für reine Terpenkohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge Verwendung (Sjöström 1993). In dieser Arbeit werden ausschließlich Terpenderivate als Terpenoide bezeichnet. Da Terpenoide Sauerstoff enthalten, sind sie polarer als Terpene und weisen daher eine höhere Löslichkeit in Wasser und einen geringeren Dampfdruck auf. Aufgrund dieser Eigenschaften und weil sie nur in kleinen Mengen im Holz auftreten, sind Emissionen von Terpenoiden gering (Strömvall und Petersson 2000).

2.2.2 Fettsäuren und Fettsäureabbauprodukte

Fettsäuren treten im Holz als freie Fettsäuren sowie in veresterter Form auf. In Triglyceriden liegen Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerol verestert vor, während in den Sterylestern Sterole mit Fettsäuren verestert sind. Die Fettsäuren sind bei Umgebungstemperatur nicht flüchtig, können aber durch oxidative Reaktionen während der Lagerung oder in Verarbeitungsprozessen in flüchtige Substanzen aufgespalten werden. Bei diesen Substanzen handelt es sich in erster Linie um Aldehyde, ferner können Ketone, Alkohole, Alkane und Säuren entstehen (Sjöström 1993, Back *et al.* 2000).

Abbildung 3 zeigt in Nadelholz häufig vorkommende Fettsäuren (Ekman und Holmbom 2000).

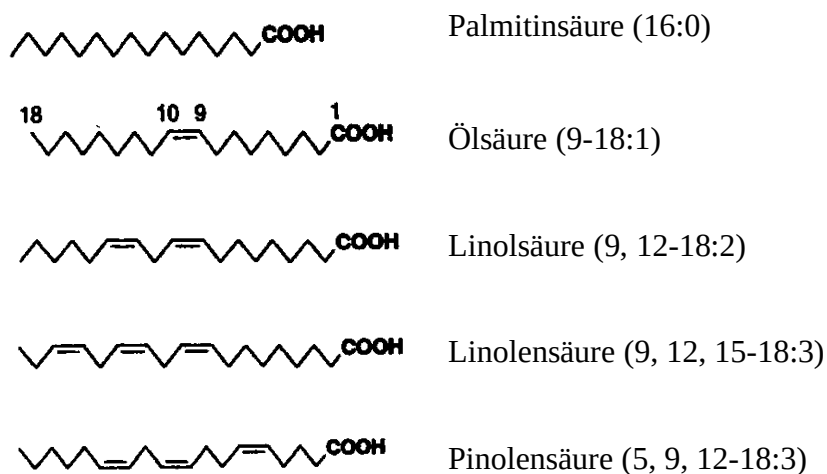


Abbildung 3: Fettsäuren aus Nadelhölzern (nach Ekman und Holmbom 2000)

Bezogen auf die Gesamtsumme der Fettsäuren nehmen bei Kiefer und Fichte Linolsäure, Ölsäure und Linolensäure (als Isomer Pinolensäure) die größten Anteile ein (Kimland und Norin 1972, Wroblewska *et al.* 1978, Saranpää und Nyberg 1987a, Fischer und Höll 1992, Sjöström 1993, Piispanen und Saranpää 2002). Die ungesättigten Fettsäuren machen den größten Anteil der Fettsäuren aus, wobei Fichte weniger ungesättigte Fettsäuren als Kiefer enthält (Arshadi und Gref 2005). In Tabelle 2 ist die Komposition der Fettsäuren von Kiefer und Fichte aufgeführt. Die Angaben sind auf trockenes Holz bezogene Gewichtsprozent, es wurde jeweils eine Mischung aus Kern- und Splintholz mit Petrolether extrahiert (Holmbom und Ekman 1978).

Tabelle 2: Zusammensetzung der Fettsäuren in Kiefer und Fichte in Prozent, bezogen auf absolut trockenes Holz (nach Holmbom und Ekman 1978)

	Kiefer (%)	Fichte (%)
Linolsäure (18:2)	40,5	36,4
Ölsäure (18:1)	35,3	25,0
Linolensäure (18:3)	10,6	14,9
ungesättigte Fettsäuren gesamt	96	87

Generell ist die Zusammensetzung der nichtflüchtigen Harzbestandteile bei Nadelhölzern aus derselben Familie, also auch für Kiefer und Fichte, ähnlich (Ekman und Holmbom 2000). Die Konzentration von freien Fettsäuren wurde von Assarsson und Åkerlund (1966b) mit 0,15 % für Kiefer und unter 0,1 % für Fichte angegeben. Die Konzentration der Triglyceride beträgt nach den Autoren bei Kiefer 0,85 % und bei Fichte 0,2 %. Diese Werte beziehen sich auf absolut trockenes Holz, es wurde eine Mischung aus fällfrischem Kern- und Splintholz mit Aceton extrahiert. Nach Piispanen und Saranpää (2002) ist die Konzentration von Fetten in Kiefernholz zehnmal so hoch wie in Fichtenholz. Der Grund dafür liegt darin, dass in Kiefer Triglyceride als Kohlenstoffspeicher vorherrschen („Fettbäume“), während bei Fichte die Stärke als Speicherform dominiert („Stärkebäume“) (Magel *et al.* 2000).

Triglyceride und freie Fettsäuren sind nicht gleichmäßig über den Stammquerschnitt verteilt. Für fällfrisches Kiefernholz ermittelten Piispanen und Saranpää (2002) als Gehalt an freien Fettsäuren ca. 0,7 mg im Splint bzw. 12 bis 18 mg im Kern, jeweils bezogen auf ein Gramm absolut trockenes Holz. Die mittlere Konzentration von Triglyceriden betrug im Splintholz 26 mg g^{-1} mit deutlichen Schwankungen zwischen den untersuchten Stämmen und einem Maximalwert von 51 mg g^{-1} , im Kernholz wurden hingegen nur sehr geringe Mengen von Triglyceriden festgestellt. Bergström (2003) fanden in Kiefern Splint rund 1 mg g^{-1} freie Fettsäuren und 10 mg g^{-1} Triglyceride. Dagegen wurden für Kiefern Kern ca. $7,5 \text{ mg g}^{-1}$ freie Fettsäuren und weniger als 1 mg g^{-1} Triglyceride ermittelt. Der Gehalt an Sterylestern war für Kern- und Splintholz gleich mit ca. 1 mg g^{-1} . In Richtung der Längsachse des Stamms wurden keine signifikanten Unterschiede gefunden (Piispanen und Saranpää 2002).

Vermutlich findet im Übergangsbereich zwischen Kern und Splint eine Hydrolyse der Triglyceride statt, da die Zusammensetzung der freien Fettsäuren im Kern prinzipiell derjenigen der Triglyceridfraktion in der Übergangszone gleicht (Piispanen und Saranpää 2002, Nuopponen *et al.* 2004) und nur geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung der Fettsäuren aus der Triglyceridfraktion feststellbar sind (Ekman und Holmbom 2000, Piispanen und Saranpää 2002). Zwischen den Triglyceridkonzentrationen von jungem und altem Splintholz bestehen keine Unterschiede (Saranpää und Piispanen 1994, Piispanen und Saranpää 2002), ferner bleibt die Konzentration von Triglyceriden in Kiefern Splintholz über das Jahr konstant (Saranpää und Nyberg 1987b, Fischer und Höll 1992), was darauf hindeutet, dass die im Fett gespeicherte Energie weder für das Wachstum noch für den Aufbau von Nadeln verwendet wird. In Fichte wurden als mittlere Gesamtgehalte an lipophilen Inhaltsstoffen 0,7 % im Kernholz und 1,1 % im Splintholz ermittelt, wobei die Schwankungen im Verlauf der Jahreszeiten gering sind (Ekman *et al.* 1979, Willför *et al.* 2003a). Im Fichtensplintholz sind, vergleichbar dem Kiefern Splintholz, hauptsächlich Triglyceride vertreten (Willför *et al.* 2003a).

Nach Einschlag des Holzes beginnt eine Veränderung der lipophilen Inhaltsstoffe, wobei Triglyceride in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten und freie Fettsäuren oxidativ zu flüchtigen Stoffen abgebaut werden. Dabei finden sowohl autoxidative als auch enzymatische Prozesse statt (Sjöström 1993). Die Enzyme stammen aus den Parenchymzellen selbst (Assarsson und Åkerlund 1967) oder von Mikroorganismen (Assarsson 1966a, Faix 2004).

Insgesamt hängt der Verlauf des Abbaus von den Lagerbedingungen ab. Wärme und freier Zutritt von Sauerstoff (z. B. bei der Lagerung in Form von Chips) begünstigen die Autoxidation (Assarsson 1966a, Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008). Bei der Wasserlagerung von Stämmen findet ausschließlich eine Hydrolyse der Triglyceride, aber kein oxidativer Abbau statt, wobei die Enzymtätigkeit durch niedrige Temperaturen gebremst wird (Assarsson und Åkerlund 1967).

Autoxidation

Ungesättigte Fettsäuren sind im Gegensatz zu den gesättigten Fettsäuren bereits bei Umgebungsbedingungen instabil. Durch die einfach oder mehrfach im Molekül enthaltenen Doppelbindungen sind sie leicht zu Hydroperoxiden oxidierbar, aus denen in Folgereaktionen verschiedene flüchtige, geruchsaktive Verbindungen entstehen können (Sjöström 1993). Dieser Vorgang wird als Lipidperoxidation bezeichnet, wobei zwischen Autoxidation und Lipoxygenase-Katalyse unterschieden wird. Bei der Lipoxygenase-Katalyse findet die Bildung der Hydroperoxide enzymkatalysiert statt (Belitz *et al.* 2001, Noordermeer *et al.* 2001). Die Autoxidation läuft auch unter drastischeren Temperaturbedingungen ab, die bei Enzymen zur Denaturierung führen, z. B. bei Prozessen zur Herstellung von Holzprodukten. Der Ablauf der Autoxidation wird als Radikalkettenreaktion betrachtet und ist damit gekennzeichnet durch die Stufen Wachstum, Verzweigung und Abbruch. Damit steigt die Menge der gebildeten Substanzen langsam an und durchläuft später ein Maximum. Gestartet wird der Prozess durch Radikale, die in der so genannten Induktionsphase gebildet werden. Die Geschwindigkeit ist abhängig von der Fettsäurezusammensetzung, dem Sauerstoffpartialdruck, den mit Sauerstoff in Berührung kommenden Flächen des Substrats, den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Licht und Wassergehalt sowie gegebenenfalls anwesenden Pro- oder Antioxidantien (Belitz *et al.* 2001). In Bearbeitungsprozessen von Holz, wie z. B. der Trocknung von Schnittholz oder der Pelletherstellung, wird der Abbau von Fettsäuren durch die erhöhten Temperaturen initiiert bzw. gefördert (Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008).

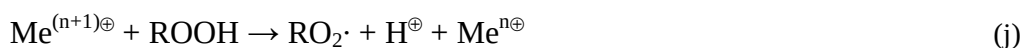
In der Induktionsperiode ist die Oxidationsrate sehr gering, danach steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit (Chan 1987). Je mehr Doppelbindungen im Fettsäuremolekül vorkommen, umso kürzer ist generell die Induktionsperiode und umso schneller findet die über radikalische Zwischenstufen verlaufende Oxidation statt. Fette und Öle, also auch Triglyceride werden langsamer oxidiert als freie Fettsäuren (Pokorný 1987). Nach (Belitz *et al.* 2001) laufen bei der Radikalkettenreaktion folgende (z. T. hypothetische) Elementarschritte ab:

Induktionsperiode:

Bildung von Peroxy- ($\text{RO}_2\cdot$), Alkoxy- ($\text{RO}\cdot$) oder Alkyl- ($\text{R}\cdot$) Radikalen

Kettenwachstum:**Kettenverzweigung:****Kettenabbruch:**

Die Reaktionen, die während der Induktionsperiode ablaufen und den Start der Radikalkettenreaktion herbeiführen, sind sehr komplex. Die Radikale können auf unterschiedlichen Wegen entstehen, z. B. durch thermische, enzymatische oder fotochemische (durch sichtbares oder ultraviolettes Licht) Aktivierung der Fettsäuren (Frankel 1984, Mörsel 1990). Durch die Aktivierung können die ersten Hydroperoxide entstehen, welche dann z. B. durch Übergangsmetallionen zu Peroxy-, Alkoxy- oder Alkyl-Radikalen umgesetzt werden (Frankel 1987). Die Aktivierungsenergie für die direkte Oxidation einer Fettsäure mit Sauerstoff zu einem Hydroperoxid liegt mit 146-273 kJ/mol sehr hoch und findet deshalb nicht ohne weiteres statt (Belitz *et al.* 2001). Die Wirkung von Übergangsmetallionen (z. B. Eisen, Kupfer, Kobalt und Mangan) besteht darin, dass sie aus bereits vorhandenen Hydroperoxiden katalytisch Radikale bilden, wie die Reaktionsschritte (i) und (j) zeigen (Belitz *et al.* 2001):



Das Übergangsmetallion reagiert in seiner niedrigeren Oxidationsstufe mit dem Hydroperoxid (i), und wird dabei reduziert. Die reduzierte Form des Übergangsmetallions wird unter Bildung eines Peroxydradikals regeneriert (j), wobei Reaktion (i) deutlich schneller verläuft als die Folgereaktion. Möglicherweise können Fettsäuren auch direkt durch Übergangsmetallionen in Radikale überführt werden (Frankel 1984, Chan 1987). In Kiefern- und Fichtenholz sind insbesondere Eisen, Mangan, Zink und Kupfer enthalten (Ivaska und Harju 1998, Rademacher 2005). Die Metallionen sind vor allem in den Parenchymzellen konzentriert, in denen sich auch die Fettsäuren befinden (Sjöström 1993, Back *et al.* 2000).

Die Entfernung eines H-Atoms aus einem Fettsäuremolekül (b) durch das in Schritt (a) gebildete Peroxyradikal $RO_2\cdot$ verläuft wegen der relativen Stabilität des Radikals langsam und ist deswegen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Radikalkettenreaktion. Das reaktionsträge Peroxyradikal löst selektiv nur das am schwächsten gebundene H-Atom aus dem Fettsäuremolekül. Da die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsenergien der Fettsäure abhängig sind von Anzahl und Lage der Doppelbindungen, autoxidieren unterschiedliche Fettsäuren unterschiedlich schnell, bzw. gesättigte Fettsäuren bei Raumtemperatur gar nicht (Belitz *et al.* 2001).

Die Peroxidation der ungesättigten Fettsäuren beschleunigt sich autokatalytisch, weil durch den Zerfall von Hydroperoxiden, d. h. von Reaktionsprodukten, erneut Radikale entstehen, die die Kettenreaktion weiter in Gang halten (d) (Chan 1987, Belitz *et al.* 2001). Der Zerfall von Hydroperoxiden wird u. a. durch Übergangsmetallionen begünstigt und als Ausgangspunkt für die Bildung der flüchtigen Reaktionsprodukte gesehen. Ferner können Reaktionen von jeweils zwei Hydroperoxiden zu Radikalen führen (e). Als Abbruchreaktion dominiert bei Gegenwart von Luft die Kollision von zwei Peroxydradikalen (h). Die Reaktionen (f) und (g) sind nur relevant, wenn der Zugang zu Sauerstoff begrenzt bzw. ausgeschlossen ist. Das dargestellte (hypothetische) Reaktionsschema beschreibt lediglich die Anfangsphase der Autoxidation. Mit fortschreitender Dauer wird der Prozess zunehmend unübersichtlicher, da neben den Hydroperoxiden Sekundärprodukte auftreten, die teilweise zu Tertiärprodukten weiter autoxidieren (Frankel 1984, Belitz *et al.* 2001).

Unter den zahlreichen flüchtigen Sekundärprodukten haben Carbonylverbindungen für Holzprodukte die größte Bedeutung. Während die Hydroperoxide selbst geruchlos sind, finden sich unter den aus ihnen gebildeten Aldehyden und Ketonen viele intensiv riechende Substanzen, wobei der Geruch häufig unangenehm bzw. ranzig ist. Die Geruchsschwellen von Hexanal und 2-Decenal liegen bei $58 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $4 \mu\text{g m}^{-3}$, im Vergleich zu $100 \mu\text{g m}^{-3}$ für α -Pinen oder $211 \mu\text{g m}^{-3}$ für Limonen (in: Wolkoff *et al.* 2006). Die Bildung flüchtiger Carbonylverbindungen erfolgt nach (Schieberle und Grosch 1981, Grosch 1987, Belitz *et al.* 2001) vermutlich über die β -Spaltung der Hydroperoxide. Aus den in Kiefer und Fichte am häufigsten vorkommenden Fettsäuren Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure entstehen vor allem Octanal und Nonanal (Ölsäure), Hexanal, 2-Octenal und 2-Heptenal (Linolsäure) sowie 2,4-Hepatidienal (Linolensäure), wobei Hexanal mengenmäßig am häufigsten auftritt (Grosch 1987, Belitz *et al.* 2001).

Hexanal und andere flüchtige Aldehyde werden nicht nur durch die β -Spaltung der Hydroperoxide erzeugt, sondern auch durch die Weiteroxidation von Hydroperoxiden und Carbonylverbindungen (Schieberle und Grosch 1981). Da auch Aldehyde der Autoxidation unterliegen und die Reaktion ungesättigter Aldehyde deutlich schneller abläuft als für gesättigte Aldehyde, erfolgt eine Anreicherung der gesättigten Aldehyde (Schieberle und Grosch 1981, Belitz *et al.* 2001). Sowohl in Kiefern- als auch Fichtenholz stellt Linolsäure die häufigste Fettsäure dar, daher dominiert Hexanal die Aldehydemissionen dieser Hölzer (Back *et al.* 2000). Bei Temperaturen über 60 °C, wie sie häufig in Prozessen zur Herstellung von Holzprodukten herrschen, entstehen deutlich reaktivere Radikale als bei Umgebungstemperatur, so dass auch gesättigte Fettsäuren autoxydiert werden. Liegt jedoch eine Mischung zwischen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren vor, werden die ungesättigten bevorzugt oxidiert (Grosch 1987, Belitz *et al.* 2001). Neben Aldehyden sind als Sekundär- und Tertiärprodukte der Lipidperoxidation, allerdings in deutlich geringeren Mengen, Alkohole, Alkane, Ketone, Ester, Furane und Säuren zu beobachten (Frankel 1984, Grosch 1987).

Makowski *et al.* (2005a) demonstrierten für aus Kiefer gefertigter OSB, dass die Aldehydemissionen frisch produzierter Platten gering sind und erst nach einigen Tagen auf ein Maximum ansteigen und danach langsam abklingen. Die Vorgeschichte einer Probe, d. h. die Lagerdauer der Stämme und die Prozesstemperaturen während der Schnittholztrocknung, der Spantrocknung oder dem Heißpressen, beeinflussen, wann die Aldehydemissionen des Holzproduktes einsetzen bzw. ihr Maximum durchlaufen (Back *et al.* 2000). Ferner werden in gelagertem Holz bereits vorhandene Hydroperoxide unter Temperatureinfluss, z. B. in Bearbeitungsprozessen, zu Aldehyden und anderen flüchtigen Produkten abgebaut (Back *et al.* 2000). Die Zeitabhängigkeit des Autoxidationsprozesses spiegelt sich im Verlauf der Aldehydemissionen wider (Back *et al.* 2000). Abbildung 4 zeigt exemplarisch die Kurven von zwei verschiedenen Aldehyden, die aufgrund unterschiedlicher Bildungsrate zu verschiedenen Zeiten ein Maximum durchlaufen und zum Vergleich die stetig abklingende Kurve von Terpenemissionen.

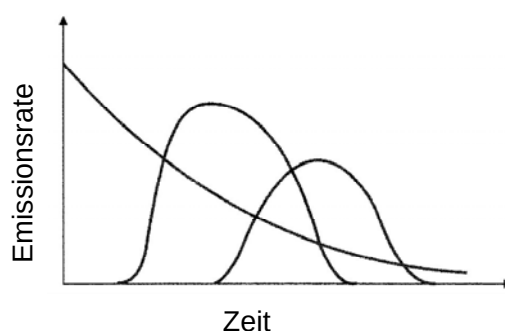


Abbildung 4: Verlauf der Aldehydemissionen als Maxima im Vergleich zur stetig abklingenden Kurve der Terpenemissionen, nach Back *et al.* (2000).

2.2.3 Essigsäure

Essigsäure ist kein Inhaltsstoff des Holzes, sondern wird unter bestimmten Prozessbedingungen hydrolytisch von Hemicellulosen, die Acetoxygruppen ($\text{CH}_3\text{-CO-O-}$) tragen, abgespalten. Durchschnittlich enthält Nadelholz 25 % bis 30 % Hemicellulosen, die zu 5 % bis 10 % aus wasserlöslichem Galactoglucomannan, zu 10 % bis 15 % aus alkalilöslichem Galactoglucomannan und zu 10 % bis 15 % aus Arabino-4-O-methyl-glucuronoxylan bestehen, wobei die Galactoglucomannane Acetoxygruppen besitzen (Timell 1967). Werden diese Gruppen durch Hydrolyse der Esterbindung abgespalten, wird Essigsäure freigesetzt. Die Hydrolyse kann säure- oder alkalikatalysiert sein oder thermisch induziert werden (Zanuttini *et al.* 2005). Mit steigender Temperatur erhöht sich die Freisetzung von Essigsäure (Roffael *et al.* 1994), die Substanz kann beispielsweise in den Emissionen aus Schnittholztrockenkammern (Milota 2000) oder beim Dämpfen bzw. Kochen von Stämmen zur Furnierherstellung (Plath und Plath 1955) nachgewiesen werden.

2.2.4 Variabilität

Extraktstoffe liegen nicht gleichmäßig über den Querschnitt oder die Längsachse des Stammes verteilt im Holzgewebe vor. Insbesondere Kern- und Splintholz unterscheiden sich erheblich, wie Abbildung 5 illustriert.

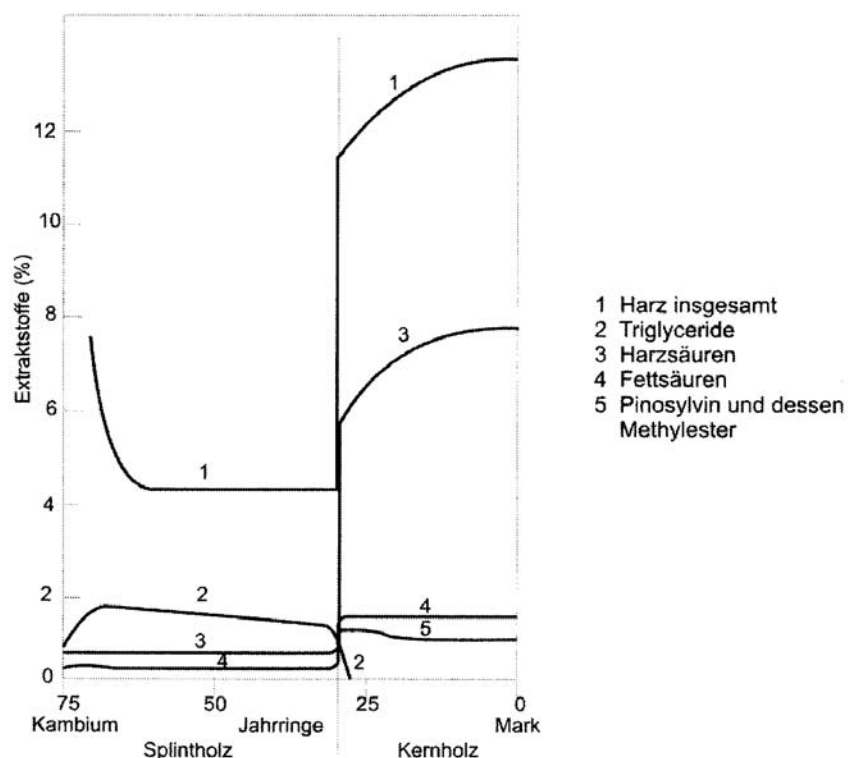


Abbildung 5: Verteilung von Extraktstoffen in Kern- und Splintholz (Ekman und Holmbom 2000)

Sowohl Kiefer als auch Fichte bilden echtes Kernholz ohne lebende Zellen und ohne Wasser leitende Funktion. Während Kern und Splint bei Fichte einheitlich gefärbt sind, ist das Kernholz von Kiefer im trockenen Zustand deutlich dunkler als das Splintholz. Die für Emissionen relevanten Inhaltsstoffe sind im Splintholz zum einen in den Parenchymzellen, zum anderen in den Harzkanälen lokalisiert. Die Parenchymzellen befinden sich hauptsächlich in den radial verlaufenden Holzstrahlen, treten aber auch in axialer Richtung auf. In den Zellen bildet das Parenchymharz Tröpfchen von mehreren Mikrometern Durchmesser und besteht vor allem aus lipophilen Substanzen wie Fetten, Wachsen und Sterylestern (Sjöström 1993, Back 2002). Fette sind definiert als Ester der höheren Carbonsäuren (Fettsäuren) mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerol, während Wachse Ester von Fettsäuren mit höheren Alkoholen darstellen. Die Fette treten vor allem in Form von Triglyceriden und in geringerem Maße als Diglyceride auf (Fengel und Wegener 1989). Sterylester sind mit Fettsäuren veresterte Sterole, deren physiologische Rolle nicht genau bekannt ist (Saranpää und Piispanen 1994). Sterole sind tetracyclische Triterpene und kommen als Bestandteile der Zellmembranen in fast allen lebenden Zellen vor (Seigler 1998, Back und Ekman 2000a). Im Parenchymharz des Splintholzes sind grundsätzlich keine Terpene oder Terpenoide vorhanden (Sjöström 1993, Back 2000).

Die Harzkanäle sind Interzellularen und verlaufen radial sowie axial. Sie sind von sekretorischem Gewebe, den Epithelzellen umgeben, die das Harz der Harzkanäle (Oleoresin) synthetisieren und in den Hohlraum abgeben. Komponenten dieses Harzes sind Terpene, Terpenoide sowie Polyisoprene (Back 2002). Reguläre Harzkanäle sind ein Merkmal der Genera *Pinus*, *Picea*, *Larix* und *Pseudotsuga* aus der Familie der Pinaceen (Mutton 1962). Ihre Bildung erfolgt schizogen, d. h. durch Trennung der Epithelzellwände (Sitte *et al.* 1998). Im Unterschied dazu bilden andere Nadelhölzer, z. B. vom Genus *Abies*, Harzkanäle nur als Reaktion auf Verwundungen aus (Mutton 1962). Diese durch Auflösung entstandenen Interzellularen (Sitte *et al.* 1998) werden daher auch traumatische Harzkanäle genannt. Im Kernholz kommen keine lebenden Zellen vor, die Reservestoffe der Parenchymzellen sind abgebaut bzw. umgebaut zu Kernstoffen, wie z. B. phenolische Komponenten und Lignane (Fengel und Wegener 1989). Fette werden bei der Kernholzbildung zum größten Teil hydrolysiert, d. h. es werden freie Fettsäuren und Glycerol sowie Sterole freigesetzt. Dieser Prozess setzt auch bei der Lagerung von geschlagenem Holz ein (Ekman 2000). Das Oleoresin kann im Zuge der Verkernung in umliegende Gewebe diffundieren (Back 2002).

Allgemein bezeichnet der Begriff Harz weniger eine oder mehrere chemische Verbindungen, sondern einen Aggregatzustand; Harz ist eine Mischung verschiedener Substanzen, die untereinander ihre Kristallisation verhindern (Sandermann 1960). Das Harz der Harzkanäle besteht aus einer Mischung von festen Harzsäuren (Diterpenoide) und Monoterpenoiden, die in flüchtigen Terpenen (Mono- und Sesquiterpene) gelöst sind (Mutton 1962, Seigler 1998). Die Monoterpene treten in der Regel in einem festen Anteil (ca. 25 bis 30 %) zu den nicht flüchtigen Bestandteilen auf, während Sesquiterpene in erheblich geringeren Mengen vorkommen (Strömvall und Petersson 2000). Den größten Anteil an den nicht flüchtigen Komponenten besitzen mit 90 % die Harzsäuren (Pardos *et al.* 1990).

Die Viskosität des Oleoresin ermöglicht den Verschluss von Wunden durch Fließen. Die Epithelzellen üben auf das im Harzkanal eingeschlossene Harz Druck aus, so dass es bei Verletzungen austritt und die Wunde versiegelt (Mutton 1962). Monoterpene weisen eine pilzhemmende Wirkung auf (Viiri *et al.* 2001) und dienen als Schutz gegen Schadinsekten (Manninen *et al.* 2002b). Nach Verflüchtigung der Monoterpene verfestigt sich das Harz und wirkt somit als wasserfeste, mechanische Barriere gegen Austrocknen und das Eindringen von Pilzsporen oder Bakterien (Yamada 2001).

Der Gehalt an Oleoresin ist im Kernholz von Kiefernarten zwei- bis dreifach höher als im Splintholz (Back 2000). Entsprechend ist der Anteil an Monoterpenen im Kern ebenfalls höher als im Splint. Englund und Nussbaum (2000) ermittelten für Kiefernkernholz im Vergleich zu KiefernSplintholz rund doppelt so hohe Terpengehalte. Systematische Untersuchungen zu Änderungen des Monoterpengehalts in Kernholz gegenüber Splintholz wurden nicht gefunden. In Fichtenkernholz ist der Oleoresingehalt gegenüber dem Splint nicht erhöht (Back 2000). Innerhalb des Kernholzes treten sowohl in der Längsachse als auch im Querschnitt des Stammes Unterschiede im Extraktstoffgehalt auf. Nach Uprichard und Lloyd (1980) erhöht sich der Harzgehalt des inneren Kernholzes von *Pinus radiata* mit dem Baumalter, besonders deutlich ist dieser Effekt für den unteren Stammbereich. Ein höherer Gehalt an Harzsäuren wurde in innerem Kernholz von Kiefer verglichen mit äußerem gefunden (Ekeberg *et al.* 2006). Mit zunehmender Höhe im Stamm von Kiefer wurde eine abnehmende Konzentration lipophiler Extrakte im Kern ermittelt, im Splint blieben die Werte dagegen weitgehend konstant; außerdem stieg der Extraktstoffgehalt mit zunehmendem Baumalter, wobei wesentliche Bestandteile der Petroletherextrakte Fette und Fettbegleiter sowie terpenoide Verbindungen waren (Lange *et al.* 1989). Die Autoren führen steigende Gehalte an lipophilen Extraktstoffen in erster Linie auf steigende Gehalte von Harzsäuren zurück. Für Fichte wurde nur eine geringe Zunahme der Harzsäuren im Splintholz mit zunehmender Höhe im Stamm festgestellt (Ekman *et al.* 1979). Neben der dargestellten systematischen Variabilität innerhalb eines Stamms wurde für den Gehalt an Monoterpenen in Kiefer eine hohe Variabilität zwischen einzelnen Stämmen des gleichen Standorts festgestellt (Hiltunen *et al.* 1975). Für Loblolly pine ermittelten Thompson *et al.* (2006) signifikante Unterschiede im Terpengehalt zwischen 12 Bäumen desselben Standorts mit vergleichbarem Durchmesser und Höhe sowie mutmaßlich gleicher genetischer Ausstattung. Die Proben wurden jeweils in Brusthöhe aus dem Stamm entnommen. Auch für Fichte ergeben sich Variationen des Extraktstoffgehalts zwischen verschiedenen Bäumen aufgrund von Wuchsbedingungen und genetischen Faktoren (Kimland und Norin 1972), so dass sich große Unterschiede zwischen einzelnen Stämmen des gleichen Standorts ergeben können (Dahm 1970).

2.3 Emissionen aus Herstellungsprozessen von Nadelholzprodukten mit Schwerpunkt Schnittholztrocknung

Während der Herstellung von Schnittholz und Holzwerkstoffen treten Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen auf. Dies geschieht u. a. durch spanende Bearbeitung, bei der Harzkanäle durchtrennt werden, oder bei Bearbeitungsschritten mit Temperatureinfluss, in denen Komponenten sich verstärkt verflüchtigen bzw. Substanzen sekundär gebildet werden. Beispiele für Prozessschritte mit Temperatureinfluss sind das Dämpfen und Kochen bei der Furnierherstellung, die technische Schnittholztrocknung sowie die Partikel-trocknung und der Heißpressvorgang zur Herstellung plattenförmiger Werkstoffe. Während die Bearbeitung durch Sägen oder Zerspanen wenig bzw. keine Einflussnahme zulässt, können die Parameter in Dämpf-, Trocknungs- und Heißpressvorgängen in gewissen Bandbreiten variiert werden. Eine Senkung der Prozessemissionen kann z. B. notwendig sein, um Umweltschutzbestimmungen nachzukommen. Bestimmte VOCs, darunter Terpene, sind an der Bildung von Aerosolen oder bodennahem Ozon durch fotochemische Prozesse in der Atmosphäre beteiligt (Koppmann 2004). Insbesondere in Nordamerika können Schnittholz erzeugende Betriebe Größenordnungen erreichen, bei denen Gesetze zur Reinhaltung der Luft (Clean Air Act) greifen (Lavery und Milota 2001, Milota 2006). In Deutschland erfolgt die Regelung durch die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft 2002) als Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz. Eine Manipulation des Prozesses kann aber auch zum Ziel haben, die späteren Produktemissionen zu beeinflussen. Dabei wird angestrebt, bereits im Prozess einen möglichst großen Teil der flüchtigen Substanzen freizusetzen, damit diese später nicht mehr zu den Produktemissionen beitragen können, während gleichzeitig die Bildung sekundärer Komponenten zu vermeiden ist.

Terpene nehmen generell den weitaus größten Anteil an den Kohlenwasserstoffemissionen bei der Nadelholztrocknung ein (Englund und Nussbaum 2000). Außerdem werden organische Säuren wie Ameisen-, Essig- oder Propionsäure freigesetzt und es treten Emissionen von Methanol, Formaldehyd und weiteren VVOCs auf (Milota 2000). Bei höheren Trocknungs- und damit auch höheren Holztemperaturen ist neben der größeren Volatilisierung von Substanzen prinzipiell ein stärkerer Abbau der Holzkomponenten zu erwarten als bei geringeren Temperaturen (Milota und Lavery 2003, Milota und Mosher 2006, Milota und Mosher 2008b). Die Gesamtmengen organischer Emissionen bei der Trocknung von Nadelschnittholz betragen rund 0,2 bis 0,8 kg pro m³ Holz (Milota 2000). Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurde das in den Studien verwendete Holz nahezu saftfrisch, d. h. relativ kurze Zeit nach dem Fällen getrocknet.

Zur Untersuchung der Abluft von Trockenkammern kommen häufig Flammionisationsdetektoren (FID) zum Einsatz, mit denen kontinuierliche Messungen erfolgen. Dabei können keine Einzelsubstanzen ermittelt werden, sondern ausschließlich ein Summenwert der im Abluftstrom enthaltenen Kohlenwasserstoffe (Gesamtkohlenwasserstoffemissionen). Zur Untersuchung einzelner Substanzen werden Kühlfallen und andere Adsorbentien verwendet, durch die Trocknerabluft geleitet wird. Formaldehyd ist beispielsweise in wässriger

Lösung durch die Acetyl-Aceton-Methode detektierbar. Terpene können an geeigneten Polymeren adsorbiert und durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) quantitativ und qualitativ bestimmt werden.

2.3.1 Einfluss von Prozessparametern auf Prozessemissionen

Als wichtige Einflussfaktoren auf die Menge der bei einer Trocknung insgesamt abgegebenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe geben Milota und Mosher (Milota und Mosher 2006) die Trocknungstemperatur und die Anfangsholzfeuchte an. Getrocknet wurde Schnittholz aus Western Hemlock (*Tsuga heterophylla*) mit industriellen Trocknungsprogrammen bei 82 °C bzw. 107 °C in einer Technikumstrockenkammer. Die Anfangsholzfeuchten variierten von 51 bis 139 %, die Zielholzfeuchte lag bei weniger als 15 %, wobei die genauen Endfeuchten nicht bekannt sind. Während höhere Trocknungstemperaturen die kumulierten Gesamtkohlenwasserstoffemissionen nur geringfügig erhöhten, wurde eine deutliche Steigerung durch höhere Ausgangsholzfeuchten beobachtet. Vermutlich werden mit einer größeren Wassermenge im Holz mehr organische Substanzen an die Oberfläche gebracht und evaporieren dort. Zudem verlängert sich die Trocknungsdauer, d. h. das Holz ist länger dem Temperatureinfluss ausgesetzt. Möglicherweise wird also das größere Freisetzungspotenzial organischer Stoffe bei höheren Temperaturen durch die kürzere Trocknungsdauer zumindest teilweise kompensiert.

Ingram *et al.* (2000a) trockneten Schnittholz von Südkiefer (Southern Pine)² bei 80 °C bzw. 115 °C und bestimmten die Gesamtkohlenstoffemissionen. In anderen Studien (Ingram *et al.* 1995a, Ingram *et al.* 1995b, Ingram *et al.* 2000b) wurde gezeigt, dass die emittierten Stoffe hauptsächlich aus Terpenen und Terpenoiden bestehen. Die Konzentration der emittierten Stoffe in der Trocknerabluft war geringer bei der Trocknung mit 80 °C als mit 115 °C. Allerdings wurde bei beiden Trocknungsprogrammen insgesamt die gleiche Menge an Substanzen emittiert, da bei dem Programm mit geringerer Temperatur eine längere Trocknungsdauer benötigt wurde, um die Zielfeuchte zu erreichen. Die Holzfeuchten betrugen nach den Trocknungen 7 bis 10 %, wobei nicht spezifiziert wurde, ob dies die Schwankungsbreite über alle Trocknungen war oder ob Unterschiede hinsichtlich der beiden Trocknungsprogramme auftraten. Die unterschiedlichen Endfeuchten könnten das Ergebnis hinsichtlich der Gesamtemissionen beeinflusst haben, da mit weiterem Feuchteverlust vermutlich mehr flüchtige Substanzen entweichen.

Die Bedeutung der Trocknungstemperatur wird in den Untersuchungen von Englund and Nussbaum (2000) deutlich. Schnittholz von Kiefern-kern- und -splint sowie Fichte (mit großem Splintanteil) wurde jeweils bei 60 °C bzw. 110 °C Trockentemperatur in einem Laboraufbau getrocknet. Dabei wurde die Höhe des insgesamt je Trocknung emittierten Gesamtkohlenwasserstoffs sowie der freigesetzten Terpene bestimmt.

² Südkiefer, engl. Southern Pine, oder auch Southern Yellow Pine: Mischung verschiedener Kiefernarten, die im Südosten der USA vorkommen, unter anderen Longleaf pine (*P. palustris*), Loblolly pine (*P. taeda*) und Slash pine (*P. elliottii*) (Richter 2004)

Ferner wurde Fichtenschnittholz in einer industriellen Trockenkammer bei Trockentemperaturen von 75 °C, 80 °C bzw. 115 °C getrocknet. Bei diesen Versuchen erfolgten keine Abluftmessungen.

Vor und nach jeder Trocknung wurde der Terpengehalt des Holzes ermittelt. Aus Kiefern kernholz emittierten 25 bis 50 % des ursprünglichen Gehalts an Terpenen während der Trocknung, aus Kiefern splintholz 20 bis 40 %, und aus Fichte 10 bis 50 %. Die Differenz des Terpengehalts der Proben vor und nach der Trocknung, (angegeben in Prozent bezogen auf absolut trockene Holzmasse), betrug für

- Kiefern splint - 60 °C-Trocknung: 0,15 %
- Kiefern splint - 110 °C-Trocknung: 0,232 %
- Kiefern kern - 60 °C-Trocknung: 0,262 %
- Kiefern kern - 110 °C-Trocknung: 0,744 %
- Fichte - 60 °C-Trocknung: 0,029 %
- Fichte - 110 °C-Trocknung: 0,038 %.

Somit wurden bei höheren Trocknungstemperaturen deutlich größere Mengen an Terpenen aus dem Holz freigesetzt als bei niedrigeren Temperaturen. Die Holzfeuchten lagen nach der Trocknung bei 110 °C um ca. 2,5 % unter denen der Proben aus der Trocknung bei 60 °C, was zum höheren Verlust an flüchtigen Stoffen beigetragen haben könnte.

Die Differenzen des Terpengehalts (bezogen auf absolut trockene Holzmasse) vor und nach industrieller Trocknung lagen für Fichte bei 0,036 % für die 75 °C-Trocknung, aber nur bei 0,01 % bzw. 0,013 % für die 80 °C- bzw. 115 °C-Trocknung. Jedoch betrug die Endfeuchte des bei 75 °C industriell getrockneten Holzes bis zu 8 % weniger als die des Materials aus den Trocknungen bei höheren Temperaturen, was möglicherweise zu der höheren Terpenabgabe geführt hat.

Neben dem Einfluss der Ausgangsholzfeuchte konnte bei der Trocknung von Douglasienschnittholz (*Pseudotsuga menziesii*) ein signifikanter Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Höhe der während einer Trocknung abgegeben Gesamtkohlenstoffemissionen festgestellt werden. Wu and Milota (1999) untersuchten Trocknungstemperaturen von 71 °C, 82 °C bzw. 93 °C und Ausgangsholzfeuchten von 44 bis 64 %. Getrocknet wurde in einem Technikumstrockner auf 10 % Holzfeuchte. Eine Regressionsanalyse der Ergebnisse zeigte, dass bei einem Temperaturanstieg um 11 °C die Emissionen um 6 % steigen, während ein 10 %iger Anstieg der Anfangsholzfeuchte in 11 % höheren Emissionen resultiert. Bei der Trocknung von Ponderosa pine (*Pinus ponderosa*) auf eine Holzfeuchte von 12 % erhöhten sich die kumulierten Gesamtkohlenwasserstoffemissionen um 32 %, wenn statt 68 °C mit 85 °C (Endtemperatur) getrocknet wurde. Die Autoren erklären den deutlich größeren Einfluss der Trocknungstemperatur bei Ponderosa Pine gegenüber Douglasie mit dem höheren Extraktstoffgehalt der Kiefernart. Außer der Trockentemperatur wurde auch die Feuchttemperatur, d. h. die relative Luftfeuchte, in der Kammer variiert, woraus sich aber kein Einfluss auf die Höhe der Emissionen ergab.

Dagegen stellte Shmulsky (2000b) für Schnittholz aus Loblolly pine (*Pinus taeda*), das in einem Technikumstrockner bei 120 °C Trockentemperatur getrocknet wurde, signifikant höhere Gesamtkohlenstoffemissionen fest, wenn die Feuchttemperatur erhöht wurde. Es fehlen jedoch Angaben über die Trocknungsdauer und die Endfeuchten, aus denen sich Ursachen für Differenzen ableiten ließen. Vorbehandlungen des Holzes mit Dampf oder Hochfrequenz hatten keinen eindeutigen Effekt, eine geringfügige Verringerung der Prozessemissionen durch Hochfrequenzbehandlung lag vermutlich an der durch die Vorbehandlung gesenkten Holzfeuchte.

Bengtsson and Sanati (2004) untersuchten die Prozessemissionen von Kiefernkern- und -splintholz bei Temperaturen von 50 °C, 70 °C bzw. 90 °C (Trockentemperatur) in einem Laboraufbau. Der Trocknungsprozess wurde fortgesetzt, bis die Trocknungsrate Null betrug. Die Gesamtkohlenstoffemissionen je Trocknung waren für Kernholz rund dreimal höher als für Splintholz. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur hatte eine Erhöhung der Prozessemissionen zur Folge. Insbesondere wurde ein deutlicher Anstieg der α -Pinen- und 3-Caren-Emissionen bei höheren Trocknungstemperaturen festgestellt. Im Vergleich der Trocknung bei 50 °C mit derjenigen bei 90 °C verdreifachte sich die im Trocknungsverlauf abgegebene Menge an α -Pinen, während sich die Menge an emittiertem 3-Caren verdoppelte. Die Autoren weisen daraufhin, dass unterschiedliche Forschungsergebnisse wie z. B. Unterschiede im Einfluss der Trocknungsparameter auch mit dem Trocknungsequipment zu tun haben können. Während kleine, experimentelle Aufbauten eine umfassende Kontrolle und Steuerung erlauben, weisen industrielle Anlagen oder Trockenkammern im Technikumsmaßstab Unterschiede in Konstruktion und Betrieb auf. In der Regel besitzen solche Anlagen mehrere Lüftungsklappen, was die Emissionsmessung erschwert und zu Diskrepanzen der Ergebnisse führen kann. Auch Lavery und Milota (2001) betonen, dass bei Trocknungen in Laboraufbauten Ablauf und Emissionen besser kontrolliert werden können als bei Versuchen in industriellen Kammern, und dass Leckagen leichter zu unterbinden sind.

Während bei der Untersuchung der Emissionen aus Holztrockenkammern der Schwerpunkt auf Terpenen und niedermolekularen Substanzen wie z. B. Essigsäure, Formaldehyd oder Methanol liegt, wurden beim Heißpressen von Holzwerkstoffen aus Southern Pine auch länger-kettige Aldehyde und Ketone wie Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal oder 2-Heptanon gefunden (Wang und Gardner 1999), wobei Terpene mit rund 95 % nach wie vor den größten Anteil einnehmen (Wang und Gardner 1999, Jiang *et al.* 2002). Der Grund dafür liegt vermutlich in der hohen Temperaturbelastung, der die Partikel während der Holzwerkstoffherstellung zunächst bei der Spantrocknung und später beim Heißpressen ausgesetzt sind und die die Bildung sekundärer Substanzen fördert. Während bei der Schnittholztrocknung Temperaturen von ca. 55 °C bis 120 °C eingesetzt werden, liegt der Temperaturbereich des Heißpressens mit ca. 180 °C bis 220 °C deutlich darüber. Die Trocknungstemperaturen in Spantrocknern bewegen sich in einer weiten Spanne, liegen aber in der Regel deutlich über den Presstemperaturen.

Svedberg *et al.* (2004) untersuchten die Abluft einer industriellen Kiefern-schnittholztrocknung. Die Starttemperatur von 55 °C wurde graduell auf maximal 68 °C erhöht. Die Holzfeuchte betrug eingangs 50 % und am Ende der Trocknung 10 %. Beobachtet wurde

ein allmählicher Anstieg der Aldehydemissionen im Trocknungsverlauf, wobei im letzten Viertel der Trocknungszeit ein Maximalwert von rund 47 mg m^{-3} ermittelt wurde. Gemessen wurde mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie im Abluftstrom.

2.3.2 Mechanismen der Terpenfreisetzung

Die Freisetzung insbesondere von Terpenen während der Holz Trocknung wird in der Regel in Abhängigkeit von der Freisetzung des Wassers beschrieben, wobei die Betonung auf unterschiedlichen Mechanismen liegt. Im Folgenden soll daher zunächst die Feuchtebewegung im Holz während der Konvektionstrocknung (Verdunstungstrocknung, Frischluft-Ablufttrocknung) erläutert werden.

Unmittelbar nach dem Einschlag („saftfrisch“) beträgt der Feuchtegehalt von Kiefern splint rund 120 % bis 180 %, wobei die höheren Werte im oberen Stammbereich angesiedelt sind, während Kiefern kern konstante Feuchten von 30 % bis 40 % aufweist (Mehring 1988). Die Feuchte von fällfrischem Fichtensplint liegt bei ca. 118 % bis 189 %, die des Kerns bei rund 35 % bis 45 % (beide in Brusthöhe gemessen) (Göttsche-Kühn 1988). Beim Start der Trocknung von saftfrischem Kiefern splintholz evaporiert zunächst das freie Wasser an der Holzoberfläche. Durch Kapillarkräfte fließt weiterhin freies Wasser aus dem Holzinneren an die Oberfläche und verdunstet dort (Kühler 1957, Stamm 1967a). Mit Abnahme des freien Wassers im Holz verlagert sich die Grenze von der Flüssig- zur Gasphase zunehmend weiter ins Holzinnere (Kühler 1957, Stamm 1967a). Es wird dann nicht mehr nur Wasser durch Kapillarkräfte transportiert, sondern auch Wasserdampf und an die Zellwände gebundenes Wasser durch Diffusion bewegt (Kühler 1957, Stamm 1967a, Kisseloff 1969). Wenn nach Erreichen des Fasersättigungsbereichs kein freies Wasser mehr vorhanden ist, findet der Feuchtetransport ausschließlich über Diffusion durch die Hohlräume des Holzes statt. Da Kiefern kernholz auch im saftfrischen Zustand eine Feuchte nahe des Fasersättigungsbereichs hat, kommen hier kaum Kapillarkräfte zum Tragen (Bengtsson 2004a).

Banerjee (2001) zeichnete während der Trocknung von Sägemehl und OSB-Strands aus Nadelholz in einem Laboraufbau die Freisetzung von α -Pinen und Wasser auf. Die Temperaturen lagen konstant bei 105 °C, 130 °C, 160 °C oder 200 °C. Es wurden drei verschiedene Mechanismen identifiziert: Zuerst die schlagartige Freisetzung von α -Pinen, die sich in einem ersten Peak frühzeitig im Trocknungsprozess zeigt, und die darauf zurückgeführt wird, dass an der Oberfläche des Holzes befindliches α -Pinen abgegeben wird. Im weiteren Verlauf der Trocknung werden Wasser und α -Pinen im nahezu gleichen Verhältnis freigesetzt. Dies deutet auf eine Mobilisierung des α -Pinens aus dem Inneren des Holzes hin, vermutlich durch den kapillaren Transport des Wassers aus dem Holzinneren zur Oberfläche. Das α -Pinen ist im Wasser gelöst, wobei die geringe Löslichkeit durch im Holz vorhandene oberflächenaktive Stoffe wie z. B. Ölsäure gesteigert wird.

Als dritter Mechanismus wird die Evaporation von α -Pinen genannt, die eintritt, wenn die Temperatur des nahezu trockenen Holzes steigt, weil die Kühlung durch Verdunsten des freien Wassers nicht mehr gegeben ist. Die dadurch hervorgerufene Steigerung der Terpenemissionen zeigt sich in einem zweiten Peak gegen Ende der Trocknung. Während

der erste Peak unbeeinflusst bleibt von der Trocknungstemperatur, da das Holz durch evaporative Kühlung nicht über 100 °C erwärmt wird, nimmt die Größe des zweiten Peaks in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur zu (Banerjee *et al.* 1998). Banerjee (2001) argumentiert für eine gesteigerte Löslichkeit von α -Pinen in Wasser, weil die Freisetzung der beiden Stoffe trotz ihrer unterschiedlichen Siedepunkte von 100 °C bzw. 156 °C parallel verläuft. Ferner wurde in der aus ungetrocknetem Holz ausgepressten Flüssigkeit dreimal mehr α -Pinen detektiert, als nach der in der Literatur angegebenen Löslichkeit zu erwarten gewesen wäre. Es wurde nicht dokumentiert, welche Ausgangsfeuchte die Holzpartikel besaßen, welches Nadelholz bzw. welche Mischung eingesetzt wurde und wie hoch die Anteile von Kern- bzw. Splintholz waren.

Bei der Trocknung von Schnittholz aus Southern Pine in einer industriellen Kammer (Conners *et al.* 2002) verlief die Abgabe von Wasser und α -Pinen vergleichbar derjenigen aus Nadelholzpartikeln im Laboraufbau, s. o. (Banerjee 2001). Die Trocknungstemperatur betrug nach einer Aufheizphase von drei Stunden 100 °C und wurde bis zum Trocknungsende auf 115 °C erhöht. Das Material wurde auf eine Zielfeuchte von ca. 14 % getrocknet. Conners *et al.* (2002) folgern, dass die Mechanismen der α -Pinen- bzw. Terpenfreisetzung für Schnittholz und Partikel die gleichen sind.

Während der Trocknung von Schnittholz aus Southern Pine im Technikumstrockner bei 115 °C bzw. 80 °C verliefen die Gesamtkohlenwasserstoffemissionen vergleichbar den Emissionen von α -Pinen in den oben genannten Untersuchungen. Allerdings wurde der zweite Anstieg zum Trocknungsende, vermutlich hervorgerufen durch verstärkte Diffusion der flüchtigen Substanzen im nahezu trockenen Holz, nur bei der höheren Trocknungstemperatur beobachtet (Ingram *et al.* 2000a).

Bengtsson (2004a) ermittelte die Freisetzung von Kohlenwasserstoffen während der Trocknung von Kiefern- und Fichtenholz. Das Material wurde bei 60 °C in einem Laboraufbau nach Kern und Splint getrennt getrocknet, die freigesetzten Stoffe bestanden zum überwiegenden Teil aus Terpenen. Nach Erreichen eines Maximums klangen die Emissionen der Kernholzproben exponentiell ab, was auf die nahezu konstante Permeabilität durch den sehr geringen Anteil an freiem Wasser zurückgeführt werden kann. Hingegen wurden bei Fichtensplintholz zwei und bei KiefernSplintholz drei Emissionsmaxima im Verlauf der Trocknung beobachtet. Zwei der Peaks wurden in Anlehnung an (Banerjee *et al.* 1995, Banerjee *et al.* 1998, Banerjee 2001) mit der Evaporation von Terpenen an der Holzoberfläche bzw. mit stärkerer Diffusion der Terpene durch Temperaturerhöhung des Holzes nach Wegfall der evaporativen Kühlung erklärt. Der Autor gibt als mögliche Gründe für einen weiteren Peak eine deutliche Erhöhung der Permeabilität des Holzes durch die Verdunstung des freien Wassers an oder eine Erhöhung des FID-Signals gegen Ende der Trocknung aufgrund der gesunkenen Feuchte in der Abluft, da eine hohe Wasserbeladung das Signal dämpft (vgl. Milota und Lavery 1999).

Mit einer Wasserdampfvorbehandlung konnten die Emissionen während der Trocknung von Nadelholzchips gesenkt werden (Shmulsky 2000b). Zu den Mechanismen für die beobachtete Reduzierung wurden von den Autoren verschiedene Hypothesen formuliert: Bei der Mobilisierung wird davon ausgegangen, dass die Substanzen in der Vorbehandlung,

vergleichbar einer Wasserdampfdestillation, verstärkt aus dem Holz freigesetzt werden. Die Polymerisationshypothese nimmt an, dass Monoterpene durch die hohen Temperaturen im Holz während der Vorbehandlung polymerisieren oder an die Holzstruktur gebunden werden und dadurch weniger flüchtig bzw. im Holz eingeschlossen sind. Ferner könnten Monoterpene während der Vorbehandlung chemisch verändert werden, z. B. durch Oxidation, Hydrierung, oder Dimerisation und infolgedessen geringere Flüchtigkeit aufweisen.

Nach Marutzky (1978) ist davon auszugehen, dass Terpene durch ihre Wasserdampf-
flüchtigkeit bereits bei geringeren Temperaturen als ihren Siedepunkten von 156 °C bis 172 °C aus dem feuchten Holz ausgetrieben werden. Spets and Ahtila (2004) nennen als grundlegende Emissionsmechanismen von VOCs bei der technischen Trocknung von Holzchips die direkte Evaporation und die Dampfdestillation. Es kommt zur direkten Evaporation, weil der Dampfdruck der reinen Substanzen mit steigender Temperatur zunimmt. Vorherrschend bei der Holz Trocknung ist nach den Autoren aber die Dampfdestillation, wobei sich sowohl Marutzky (1978) als auch Spets and Ahtila (2004) auf Trocknungstemperaturen über 100 °C beziehen. Die Dampfdestillation beruht darauf, dass nach dem Daltonschen Gesetz der Gesamtdampfdruck des nicht ineinander lösbaren Gemisches Wasser und Terpene sich aus der Summe der Partialdampfdrücke der Komponenten, unabhängig von deren Anteilen, ergibt. Da der Dampfdruck von Terpenen größer ist als der des Wassers, ergibt sich für die Mischung ein Dampfdruck, der über dem von reinem Wasser liegt und daraus eine unter 100 °C liegende Siedetemperatur, so dass sich bereits bei einer Temperatur von geringfügig weniger als 100 °C die Terpene zusammen mit dem Wasser verflüchtigen (Schwedt 2008, Römpf online 2010d). Englund und Kristensson (1995) und Englund (1999) gehen ebenfalls von einer Wasserdampfdestillation aus, wobei nicht auf die Höhe der Trocknungstemperatur eingegangen wird. Nach den Autoren zeigen Terpene durch ihre hohen Dampfdrücke eine ausgeprägte Tendenz zur Koevaporation mit Wasser. Da zudem die Energie der inneren Oberfläche des Holzes von seinem Feuchtegehalt abhängt, beeinflusst die Holzfeuchte somit auch die Bindung von Extraktstoffen an die Holzmatrix.

Bengtsson (2004b) und Johansson und Rasmuson (1998) beschrieben die Freisetzung von Monoterpenen aus Kiefer und Fichte während der technischen Trocknung mit Modellen, die die Mikrostruktur des Holzes zur Grundlage haben. Ein Modelltyp basiert auf der Annahme, dass es Verbindungen zwischen den wasserführenden Tracheiden und den Harzkanälen gibt. Bei Trocknungstemperaturen über 150 °C (Heißdampf) wurden folgende Transportmechanismen für Terpene in Holz einbezogen: Advektiver Transport der Terpene mit dem Wasser und dem Wasserdampf sowie Diffusion in der Flüssig- und der Gasphase. Aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser wurde dem Terpententransport in flüssigem Wasser nur eine untergeordnete Rolle zugesprochen (Johansson und Rasmuson 1998). Bei Trocknungstemperaturen von maximal 90 °C wurde ausschließlich Diffusion in der Gasphase als Transportmechanismus berücksichtigt (Bengtsson 2004b).

Das für Trocknungen bei maximal 90 °C entwickelte Modell bildete gut den Verlauf von Terpenemissionen aus Fichte ab, nicht jedoch von Terpenemissionen aus Kiefer, insbesondere aus Splintholz (Bengtsson 2004b). Eine Verbesserung des Modells könnte darin bestehen, die durch die abnehmende Holzfeuchte bis zur Fasersättigung kontinuierlich

steigende Permeabilität einzubeziehen (Bengtsson 2004b). Das Modell von Johansson und Rasmuson (1998) lieferte zu hohe Raten für die Terpenfreisetzung von KiefernSplint. Ein weiteres von den Autoren entwickelte Modell, das nicht von einer Verbindung zwischen den wasserführenden Tracheiden und den Harzkanälen ausgeht, sondern ausschließlich von der Diffusion der Terpene in den Harzkanälen, ergab eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Trocknungen von Fichtensplint (Johansson und Rasmuson 1998).

2.4 Emissionen aus Nadelholzprodukten

Unter Produktemissionen werden die Emissionen aus Holzprodukten wie Schnittholz oder Holzwerkstoffen, aber auch aus fertigen Innenausbauteilen oder Möbeln verstanden. Larsen *et al.* (2000) geben als wichtige Einflussfaktoren auf die Emissionen Holzart, Herkunft, Temperatur der technischen Trocknung, Holzfeuchte, ggf. Kern- und Splintholzanteile, Produktalter, Lagerungsbedingungen und Verpackung an. Im Folgenden wird zunächst die Ermittlung von Produktemissionen beschrieben. Anschließend wird auf die Zusammenhänge zwischen den Produktemissionen und Herstellungsparametern, Materialeigenschaften wie beispielsweise Holzart oder Probenalter sowie Prüfbedingungen eingegangen.

2.4.1 Bestimmung und Modellierung von Produktemissionen

Die Bestimmung von Produktemissionen erfolgt in der Regel durch Kammermessungen. Dazu wird eine Probe des zu untersuchenden Materials in eine Prüfkammer eingebracht und dort über einen gewissen Zeitraum definierten, konstanten Bedingungen ausgesetzt. Kontrolliert werden Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftwechsel pro Stunde und die Luftgeschwindigkeit über der Probenoberfläche, wobei die Größe der Probenoberfläche ebenfalls definiert ist. In Normen wie z. B. DIN EN ISO 16000-9 (2004) sind Werte für diese Parameter festgelegt, wodurch ein Vergleich der Ergebnisse ermöglicht wird. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Adsorption von Verbindungen in Prüfkammerwänden oder -einbauten (sog. Senkeneffekte) zu vermeiden bzw. zu mindern, werden die Kammern aus Glas oder poliertem Edelstahl gefertigt. Prüfkammern können in unterschiedlichen Größen konstruiert werden, d. h. ihr Volumen kann zwischen einigen Litern und mehreren Kubikmetern variieren. Raumgroße, begehbare Kammern eignen sich z. B. auch zum Testen von gesamten Möbelstücken (Zellweger *et al.* 1997). Ein weiteres Prüfverfahren stellt die „Field and Laboratory Emission Cell“ (FLEC) dar (Wolkoff *et al.* 1993), DIN EN ISO 16000-10 (2006). Die zylindrische, mobile Messzelle wird auf die notwendigerweise ebene Probe aufgesetzt. Es ergibt sich ein Luftvolumen von 35 cm³ über der durch die Zelle von der Umgebung abgeschirmten Probenfläche. Die FLEC kann mit entsprechender Zusatzausstattung zu einer kleinen Kammer erweitert werden.

In regelmäßigen Abständen werden der Prüfkammer (bzw. der FLEC) definierte Volumina an Luft entzogen und über Adsorbentien, z. B. dem Polymer Tenax TA, geleitet, an denen sich die in der Luft vorhandenen VOCs anreichern. Die Wahl des Adsorbens erfolgt nach den erwarteten Substanzen. Für die spätere Berechnung der Prüfkammerkonzentration muss das Volumen der Luftprobe genau bekannt sein.

Um Durchbrüche von Substanzen am Adsorbens zu verhindern, müssen der Volumenstrom (Probennahmegeschwindigkeit) und das Probennahmenvolumen (entsprechend der zu erwartenden Substanzkonzentrationen) angepasst werden (Uhde 2009). Die qualitative und quantitative Analyse erfolgt nach thermischer oder lösemittelbasierter Desorption der VOCs vom Adsorbens durch GC-MS oder GC-FID. Mit diesem Prinzip ist es möglich, Substanzen aus unterschiedlichen Klassen wie z. B. Terpene und Aldehyde in einem Arbeitsgang zu bestimmen. In DIN EN ISO 16000-6 (2004) werden Probennahme und Analytik von VOCs in Prüfkammerluft beschrieben. Zur ausschließlichen Bestimmung von Aldehyden wird Probenluft durch Kartuschen, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) imprägniert sind, geleitet. Dadurch erfolgt eine Derivatisierung der adsorbierten Aldehyde zu Hydrazinen, die per High Performance Liquid Chromatography (HPLC) detektierbar sind. Für die Bestimmung von Essigsäure wird die Prüfkammerluft durch Wasser oder mit Silikagel gefüllte Kartuschen geleitet und das Wasser bzw. das Eluat der Kartuschen mittels Ionenchromatographie analysiert.

Unterschiedliche Testergebnisse für vergleichbares Material können sich durch die verwendete Ausstattung ergeben. Beispielsweise kann die Verwendung einer FLEC zu unterschiedlichen Ergebnissen verglichen mit Prüfkammertests führen (Salthammer und Fuhrmann 1996). Ferner können Aspekte der Kalibrierung Einfluss auf die Ergebnisse haben. Eine Quantifizierung der detektierten Substanzen mit Toluol ergibt z. B. andere Prüfkammerkonzentrationen als die Verwendung von Responsefaktoren, die durch Kalibrierung mit Standardsubstanzen ermittelt wurden.

Die Ergebnisse von Kammerprüfungen liegen als Prüfkammerkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$ vor. Dieser Wert kann auf die Fläche des getesteten Produkts und die Zeit bezogen und dann als flächenspezifische Emissionsrate (area-specific emission rate SER_a in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) angegeben werden. Die Umrechnung der Prüfkammerkonzentration in die flächenspezifische Emissionsrate erfolgt nach Gleichung (1) (ECA 1997a):

$$\text{SER}_a = C \times q \quad \Leftrightarrow \quad \text{SER}_a = \frac{C \times n}{L} \quad (1)$$

C = Prüfkammerkonzentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)

SER_a = flächenspezifische Emissionsrate ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

q = flächenspezifische Luftdurchflussrate ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

n = Luftwechselrate (h^{-1})

L = Beladungsfaktor, d. h. Probenfläche bezogen auf Prüfkammervolumen ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)

Als Bedingung, ob Gleichung (1) angewendet werden darf, gilt entweder eine konstante Prüfkammerkonzentration oder dass die Veränderung pro Zeiteinheit vernachlässigbar ist, siehe Gleichung (2):

$$\frac{dC}{dt} \ll n \times C \Rightarrow \frac{dC / dt}{n \times C} \ll 1 \quad (2)$$

Die Ergebnisse von FLEC-Messungen werden unter Berücksichtigung des Luftstromes, mit dem die Zelle durchspült wird, sowie einer Proportionalitätskonstante als Emissionsraten ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) angegeben (Anonymus 1998).

Als Ergänzung zu den sehr zeitaufwändigen und teure Ausstattung erfordernden Kammerprüfungen werden so genannte Schnelltestmethoden benötigt. Als Hauptanwendungsgebiete gelten Produktentwicklung und regelmäßige Messungen im Rahmen der werkseigenen Produktionskontrolle bzw. der Fremdüberwachung (Scherer *et al.* 2006). Während für den Automobilsektor bereits verschiedene Schnelltestmethoden, z. B. vom Verband der Automobilindustrie, VDA, etabliert sind, wurden erst wenige Methoden für Bauprodukte entwickelt (Woolfenden 2009).

Schnelltestmethoden basieren z. B. auf der direkten thermischen Desorption von Proben in Kombination mit GC-MS oder GC-FID, oder die desorbierten Substanzen werden auf einem Adsorbens gesammelt und in einem zweiten Schritt analysiert (Schripp *et al.* 2007). Bierer (2005) führte umfangreiche Tests mit Kiefernholz nach VDA 278 (Anonymus 2002) durch. Die Methode basiert auf direkter Thermodesorption. Die Ergebnisse waren nur bedingt reproduzierbar, was vom Autor auf die Probenaufarbeitung (starke Zerkleinerung mit entsprechend großer Verflüchtigung von Substanzen im Vorfeld der Messung) und die geringen Probenmengen von 10 mg (resultiert in wenig repräsentativen Proben für das sehr inhomogene Material Kiefernholz) zurückgeführt wird. Es konnte gezeigt werden, dass Thermoextraktion geeignet ist, um die Emissionen verschiedener Fußbodenbeläge und Kunststoffe zu charakterisieren (Schmohl *et al.* 2006, Wensing 2006, Kieliba *et al.* 2007). Verwendet wurden dazu zwei verschiedene, kommerziell erhältliche Thermoextraktionsgeräte (Gerstel TE2 and Markes μ -CTE). Gegenüber der direkten Thermodesorption nach VDA 278 (Anonymus 2002) besteht ein Vorteil dieser Verfahren darin, dass die Proben deutlich größer sind und nicht zerkleinert werden müssen. Nach Woolfenden (2009) besteht die Herausforderung bei der Methodenentwicklung darin, einerseits schnelle, einfache und günstige Verfahren zu konzipieren, andererseits Ergebnisse zu erzeugen, die mit Daten aus Kammerprüfungen korrelieren. Zu abweichenden Resultaten führen insbesondere im Vergleich zu Kammermessungen stark erhöhte Temperaturen und sehr kleine Probengrößen, die nicht repräsentativ für das Produkt sind (Schripp *et al.* 2007, Woolfenden 2009).

Emissionsdaten aus Kammermessungen sind wichtige Kenngrößen für indoor emission source modeling, d. h. die Modellierung von Emissionsquellen in Innenräumen und damit eine wichtige Grundlage für die Entwicklung von Indoor Air Quality- (IAQ-)Modellen

(Wolkoff 1998, Guo 2002a). Durch IAQ-Modelle kann die Qualität von Innenraumluft simuliert, d. h. der zeitliche Verlauf von Substanzkonzentrationen in Innenräumen berechnet werden. Davon lassen sich Expositionsszenarien für die Raumnutzer ableiten und daraus wiederum die vorhandenen Risiken. Neben Informationen über Emissionsquellen fließen in diese Modelle u. a. auch Senkeneffekte, Belüftung sowie Heizen und Kühlen des Raumes ein (Nagda 1993, Tichenor 1996).

Grundsätzlich wird zwischen empirischen Modellen und physikalischen Modellen unterschieden. Empirische Modelle werden auf Basis von Emissionstests erstellt, indem der zeitliche Verlauf der Prüfkammerkonzentration durch Kurvenanpassung mathematisch dargestellt wird. Demgegenüber bilden physikalische Modelle den Emissionsverlauf ab, indem die dem Stofftransport zugrunde liegenden Vorgänge (z. B. Diffusion und Evaporation) berechnet werden. Insbesondere für die empirische Modellierung stehen zahlreiche Gleichungen zur Verfügung, um Kurven an Emissionsdaten unterschiedlicher Quellen, wie beispielsweise Farben, Bauprodukte oder in Innenräumen eingesetzte Pestizide, anzupassen (Zhu *et al.* 1999b, Zhu *et al.* 2001, Guo 2002a). Neben dem Erstellen eines Modells erleichtert die Kurvenanpassung mit der einhergehenden Glättung der Daten den Vergleich von Produktmissionen (Colombo *et al.* 1994, Zhu *et al.* 2001), ferner kann unter bestimmten Umständen eine Voraussage über den weiteren zeitlichen Verlauf der Prüfkammerkonzentration getroffen werden (Guo und Murray 2000, Zhu *et al.* 2001, Guo 2002b).

2.4.2 Einfluss von Herstellungsparametern auf Produktmissionen

Englund (1999) untersuchte den Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Produktmissionen von Fichtenschnittholz. Jeweils zwei, aus dem gleichen Stamm eingeschnittene, unmittelbar nebeneinander liegende Bretter wurden auf zwei Trocknungschargen verteilt und bei Temperaturen von maximal 69 °C (Normaltemperaturtrocknung, NT) bzw. 108 °C (Hochtemperaturtrocknung, HT) kammergetrocknet. Nach der Trocknung (keine genaue Zeitangabe) wurden die Bretter gehobelt und die Emissionen mit einer FLEC ermittelt. Bei einem der drei untersuchten Probenpaare lagen die Emissionen des HT-Materials etwas unter denen des NT-Materials, während bei den anderen beiden Probenpaaren nach der HT-Trocknung höhere Emissionen auftraten. Die Zusammensetzung änderte sich nicht wesentlich mit der Trocknungstemperatur. Die Emissionsrate von Hexanal lag geringfügig höher bei den NT-Proben mit maximal 15 µg m⁻² h⁻¹ im Vergleich zu höchstens 2 µg m⁻² h⁻¹ bei den HT-Proben, beide an Tag 3 gemessen. Ferner traten bei den HT-Proben Furfuralemissionen von maximal 6 µg m⁻² h⁻¹ an Tag 3 auf. Furfural ist ein Abbauprodukt aus xylanhaltigen Hemicellulosen (Fengel und Wegener 1989) und steht im Verdacht auf krebserzeugende Wirkung (Kategorie 3B). Den weitaus größten Anteil an den Emissionen aller Proben machten Terpene aus. Die Gesamtemissionen lagen an Tag 3 der Prüfung bei 450 µg m⁻² h⁻¹ bis 100 µg m⁻² h⁻¹ und klangen nach einem Monat auf rund ein Viertel der ursprünglichen Werte ab. Auf die unterschiedlichen Endfeuchten des Materials wurde nicht eingegangen. Die NT-Proben wiesen mit 14,5 % Holzfeuchte eine um rund 2 % geringere Endfeuchte als die HT-Proben auf, was möglicherweise dazu geführt hat, dass während der Trocknung mehr Terpene entweichen konnten.

Eine deutliche Senkung der Emissionen konnte für Hackschnitzel mit steigender Trocknungstemperatur festgestellt werden (Salthammer *et al.* 2003). Hackschnitzel aus frischem Kiefernholz wurden im Labor bei 30 °C, 120 °C oder 220 °C auf Holzfeuchten von unter 5 % getrocknet. Kammeruntersuchungen des getrockneten Materials ergaben Gesamtemissionen von 1974 $\mu\text{g m}^{-3}$ (30 °C), 1149 $\mu\text{g m}^{-3}$ (120 °C) und 193 $\mu\text{g m}^{-3}$ (220 °C). Terpene und Terpenalkohole machten über 95 % der Emissionen aus, wobei α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen die dominierenden Substanzen waren. Außerdem wurden in den Emissionen der bei 220 °C getrockneten Hackschnitzel 28 $\mu\text{g m}^{-3}$ Hexanal gefunden. Industriell getrocknete Kiefernstrands für die Herstellung von OSB emittierten nach der Trocknung 547 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Gesamt-VOC), wobei sich die Zusammensetzung deutlich von derjenigen der laborgetrockneten Hackschnitzel unterschied. Hexanal hatte dabei den größten Anteil, gefolgt von α -Pinen und 3-Caren. Die Eingangstemperatur des industriellen Trockners lag bei 400 °C, was zur thermischen Degradation des Holzes führte. Es liegen keine Informationen zu Herkunft und Zusammensetzung, insbesondere vom Kern- und Splintanteil der industriell gefertigten Strands im Vergleich zu den laborgetrockneten Hackschnitzel vor. Auch Broege (2001) detektierte für Kiefernstrands zur OSB-Produktion sinkende Terpen- und steigende Aldehydemissionen mit steigender Trocknungstemperatur. Der zeitliche Verlauf der Emissionen wurde bei den Untersuchungen nicht verfolgt. Die Höhe der Terpenemissionen von OSB aus Kiefer unterschied sich deutlich in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur der Strands (Makowski und Ohlmeyer 2006b). Nach 3 Tagen in der Prüfkammer emittierten Platten aus bei 120 °C getrockneten Strands mit 11.200 $\mu\text{g m}^{-3}$ deutlich mehr Terpene als Platten, deren Strands bei 170 °C getrocknet wurden (9770 $\mu\text{g m}^{-3}$) und als Platten aus industriell getrockneten Strands (220 °C bis 260 °C, 4870 $\mu\text{g m}^{-3}$). Nach ca. sieben Wochen Prüfzeit glichen sich die Konzentrationen der abgegebenen Terpene einander an. Bei den Aldehydemissionen wird vermutlich nicht die Menge, sondern die Dynamik der Bildung beeinflusst. Je höher die Trocknungstemperatur gewählt wurde, umso früher erreichten im Prüfungsverlauf die Aldehydkonzentrationen ihr Maximum und desto steiler verlief der Anstieg der Aldehydemissionen.

Manninen *et al.* (2002a) untersuchten den Einfluss einer Thermobehandlung auf die Emissionen von Kiefer. Durch die Behandlung mit Hitze können u. a. die Dauerhaftigkeit des Holzes erhöht, Quellen und Schwinden verringert sowie dunklere Farbtöne erzielt werden. Die industrielle Thermobehandlung bestand aus einer Vortrocknung des frischen Kiefernspiltholzes und der anschließenden Hitzebehandlung bei 230 °C über 24 Stunden. Als Vergleichsmaterial wurde frisches Kiefernspiltholz in Blöcken von 8 x 4 x 2 cm³ rund drei Monate bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Zur Bestimmung der Emissionen wurden die Proben einmalig in eine Prüfkammer eingebracht. Für hitzebehandeltes Holz ergaben sich rund achtfach geringere Gesamtemissionen und eine stark veränderte Zusammensetzung der Emissionen gegenüber dem luftgetrockneten Holz. Bei luftgetrocknetem Holz bestanden 71% der Gesamtemissionen aus Terpenen und 25 % aus Aldehyden; Alkohole, Ketone und aromatische Kohlenwasserstoffe traten nur in sehr geringen Mengen auf.

Bei hitzebehandeltem Holz waren 35% der Gesamtemissionen Aldehyde, darunter 28 % Furfural, außerdem rund 24 % Essigsäure, 7 % Essigsäuremethylester, 16 % Ketone, 5 % Alkohole, 4 % verschiedene aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie 10 %

Terpene. Furfural, Essigsäure und Essigsäureester sind unter Hitzeeinfluss entstehende Abbauprodukte und wurden in den luftgetrockneten Proben nicht gefunden. Die drastische Reduktion der Terpene nach Hitzebehandlung wird ebenfalls auf das Temperaturniveau der Behandlung zurückgeführt, das deutlich über dem Siedepunkt der Terpene liegt.

2.4.3 Einfluss von Materialparametern auf Produktemissionen

Im Folgenden wird der Einfluss der Materialparameter Holzart, Probenalter bzw. Prüfzeitpunkt, Kern- und Splintholz sowie der Herkunft auf die Produktemissionen erläutert. Außerdem wird auf die Variabilität und das Abklingverhalten der Emissionen von Kiefer eingegangen.

2.4.3.1 Holzart

Die Materialeigenschaft Holzart beeinflusst maßgeblich sowohl die Höhe als auch die Zusammensetzung der Produktemissionen. Während Nadelholz in erster Linie Terpene und Aldehyde freisetzt, werden von Laubholz vor allem Aldehyde, Essigsäure und Alkohol (v. a. Ethanol) abgegeben (Englund und Kristensson 1995). Die im Vergleich zu Nadelholz häufig höheren Essigsäureemissionen des Laubholzes ergeben sich durch den größeren Anteil von Hemicellulosen, die Acetylgruppen enthalten (Timell 1967). In Laubhölzern der gemäßigten Breiten treten keine Monoterpene auf und auch Sesquiterpene sind äußerst selten (Fengel und Wegener 1989).

Mit FLEC gemessene Werte ergaben als Gesamtemissionsraten rund $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Ahorn (*Acer saccharum*), $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Buche (*Fagus sylvatica*) und Esche (*Fraxinus excelsior*), $60 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Kirsche (*Prunus serotina*), $110 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Birke (*Betula pubescens*) und $210 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Eiche (*Quercus robur*) (Risholm-Sundman *et al.* 1998). Das verwendete Holz lagerte bereits ein halbes bis anderthalb Jahre, wurde vor den Prüfungen gehobelt und wies eine Holzfeuchte von rund 5 % auf. Abgegeben wurde vor allem Hexanal und in geringerem Umfang auch Pentanal. Ebenfalls mittels FLEC erfolgte die Emissionsmessungen an Proben aus Buche, Eiche und Birke (*Betula verrucosa*) (Englund 1999). Zwischen den Prüfzeitpunkten lagerten die Probestücke in Klimaschränken, umspült von gereinigter Luft, bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte. Die Oberflächen wurden vor den Messungen frisch gehobelt, die Holzfeuchte betrug 12 %. Die Buchenprobe emittierte am Tag der Probenzurichtung nach Konditionierung ca. $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, nach drei Tagen $140 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und nach 28 Tagen $77 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Dieser Wert reduzierte sich nach sechs Monaten auf $28 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Rund 80 % der Emissionen bestanden aus Hexanal, wobei der Anteil mit zunehmender Prüfdauer stieg. Ferner wurden vor allem Pentanal, Hexansäure und Essigsäure gefunden. Zwei Eichenproben, die aus der gleichen Bohle geschnitten wurden, gaben an Tag 3 nach Probenherstellung $123 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $4 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ab. Nach 28 Tagen wurden $9 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $2 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ freigesetzt.

In den beiden Eichenproben wurde Essigsäure, Furfural und Hexansäure gefunden, allerdings kein Hexanal. Zwei Birkenproben wurden ebenfalls aus einer Bohle gefertigt und vor Prüfbeginn gehobelt, die Holzfeuchte lag bei 9 %. An Tag 3 nach Prüfbeginn emittierte eine der Proben rund $480 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, davon entfielen ca. 70 % auf Hexanal, ferner wurden

Pentanal und Hexansäure festgestellt. Die zweite Birkenprobe setzte rund die doppelte Menge an Stoffen in ähnlicher Zusammensetzung frei (Englund 1999). Aus Kammerprüfungen wurden mit der DNPH-Methode für Buche, Esche und Eiche 70 bis $75 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehyde an Tag 4 und zwischen 10 und $15 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27 der Tests ermittelt (Larsen *et al.* 2000). Dominierend war Hexanal, das in allen Luftproben gefunden wurde und bei Buche rund die Hälfte der Emissionen ausmachte. In den Werten sind u. a. auch Formaldehyde und Acetaldehyd enthalten. Risholm-Sundman *et al.* (1998) detektierten bei Messungen mit FLEC Essigsäure mittels IC. Die höchsten Werte wies Eiche mit $2800 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ auf, Buche emittierte $250 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und Birke weniger als $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Fichte setzte $190 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ frei und Kiefer $120 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Die Emissionen von Kiefer (*Pinus sylvestris*) und Fichte (*Picea abies*) sind in der Regel deutlich höher als jene von Laubholz, bedingt durch den hohen Terpenanteil. Kiefer wiederum setzt im Vergleich zu Fichte die zehn- bis zwanzigfache Menge an Substanzen frei und weist eine größere Bandbreite unterschiedlicher Komponenten auf. Fichte emittiert vor allem α - und β -Pinen sowie in geringerem Umfang Limonen, 3-Caren, Hexanal und Pentanal (Englund und Kristensson 1995, Englund 1999). Englund und Kristensson (1995) testeten auf 8 bis 10 % Holzfeuchte getrocknete Fichte kurz nach der Trocknung per FLEC und detektierten $18 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ α -Pinen, $2,8 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ β -Pinen und $7,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 3-Caren.

Ebenfalls mit FLEC durchgeführte Tests ergaben für eine Fichtenprobe aus der schwedischen Region Uppland $25 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene und $12 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal (Englund 1999). Die Messung erfolgte 3 Tage nach der Trocknung auf 10 % Holzfeuchte. Zwei weitere Fichtenproben von Stämmen aus der gleichen Region, allerdings unter anderen Bedingungen bis zu Einschnitt und Trocknung gelagert, wurden auch drei Tage nach der Trocknung mit FLEC getestet. Die beiden Proben hatten eine Holzfeuchte von 14 % und setzten deutlich mehr Substanzen frei als die Probe mit 10 % Holzfeuchte, lagen aber untereinander auf vergleichbarem Level. Freigesetzt wurden im Mittel rund $530 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene und $40 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehyde (Hexanal und Pentanal). Nach 28 Tagen wies eine der beiden Proben doppelt so hohe Aldehydwerte ($40 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) und rund dreifach so hohe Terpenwerte ($280 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) wie die andere Probe auf (Englund 1999). In Untersuchungen von Larsen *et al.* (2000) emittierte technisch getrocknetes Fichtenholz in der Prüfkammer an Tag vier der Prüfung weniger als $250 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene. Dieser Wert sank im Prüfungsverlauf weiter, konnte aber aufgrund der Skalierung aus der abgedruckten Tabelle nicht abgelesen werden. Die Aldehydemissionen betrugen an Tag vier rund $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal und $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Pentanal, nach 27 Tagen wurden noch $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal festgestellt.

Aus Fichten- und Kiefernbohlen, die seit einem halben bis zu anderthalb Jahren lagerten, wurden Proben mit einer Holzfeuchte von 13,1 % (Fichte) bzw. 7,2 % (Kiefer) gefertigt. Die Oberfläche wurde frisch gehobelt. Mit FLEC bestimmte Gesamtemissionen lagen für Fichte bei $1400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und für Kiefer bei $3700 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Hauptsächlich freigesetzte Komponenten waren α - und β -Pinen sowie 3-Caren (Risholm-Sundman *et al.* 1998). Eine langsam auf 10 % Holzfeuchte getrocknete und danach gehobelte Kiefernprobe, deren Oberfläche ausschließlich aus Kernholz bestand, wurde mittels FLEC getestet. Die Gesamtemissionsrate lag bei $459 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. α -Pinen und 3-Caren kamen zu etwa gleichen Anteilen vor und machten zusammen rund 95 % der emittierten Substanzen aus (Englund

1999). Horn *et al.* (2007) testeten eine stabverleimte Platte aus Kiefer. Die Platte wurde im Handel erworben, war in Folie verschweißt und lagerte im Stapel. Das Herstellungsdatum war unbekannt. Am Tag eins der Prüfung wurde eine Kammerkonzentration von $350 \mu\text{g m}^{-3}$ festgestellt, die am Tag 28 auf $220 \mu\text{g m}^{-3}$ gesunken war. Aufgrund der Prüfparameter können die Werte auch als Emissionsraten (in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) gelesen werden. Den größten Anteil an den Emissionen machte Essigsäure aus, gefolgt von α -Pinen, 3-Caren und Hexanal.

2.4.3.2 Probenalter - Prüfzeitpunkt

Die Zusammenstellung der Emissionsraten verschiedener Laub- und Nadelhölzer (siehe 2.4.3.1) zeigt, dass die Höhe der Emissionen auch von Proben derselben Holzart sehr unterschiedlich sein kann. Ein Grund hierfür ist das Probenalter. Bei den zitierten Prüfungen sank die Höhe der Emissionen im Lauf der Zeit, daher ist die Kenntnis des Herstellungsdatums der Proben äußerst wichtig zum Vergleichen von Proben. Die eindeutige Definition des Herstellungszeitpunkts kann problematisch sein, da bei der Herstellung von Holzprodukten verschiedene Prozessschritte mit teilweise längeren Zwischenlagerzeiten zum Tragen kommen (Englund und Kristensson 1995).

Ebenso können Lagerbedingungen wie Temperatur und Belüftung bzw. Verpackung die Produktemissionen beeinflussen (vgl. 2.4.4). Ferner kann sich die Zusammensetzung der Emissionen im zeitlichen Verlauf mehr oder weniger deutlich verändern. Beobachtet wurde, dass sich der Anteil von 3-Caren gegenüber α -Pinen an den Emissionen erhöht, vermutlich aufgrund der geringeren Flüchtigkeit von 3-Caren (Englund und Kristensson 1995, Larsen *et al.* 2000). Außerdem spielt die Entwicklung sekundärer Substanzen wie Aldehyde und länger-kettigen organischen Säuren eine Rolle. Makowski *et al.* (2005a) konnten am Beispiel von Kiefern-OSB, die unmittelbar nach ihrer Herstellung getestet wurden, zeigen, dass die Emissionen verschiedener Aldehyde in Abhängigkeit von der Presstemperatur zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Prüfung auftraten bzw. ihre Emissionsmaxima erreichten.

2.4.3.3 Kern- und Splintholz

Unterschiedliche Emissionsniveaus von Proben derselben Holzart ergeben sich auch durch unterschiedliche Extraktstoffgehalte in Kern- und Splintholz (vgl. 2.2.4). Die Terpenemissionen von Kiefern-kernholz sind in aller Regel deutlich höher als die des Kiefern-splintholzes, wobei der Faktor zwischen dem Doppelten bis weit über das Hundertfache differieren kann. Englund (1999) untersuchte jeweils zwei Proben aus reinem Kern- bzw. Splintholz, ohne Äste und vom selben Stamm. Die Tests erfolgten mittels FLEC unmittelbar nach der Trocknung auf 9 % Holzfeuchte und Hobeln der Oberfläche. Am Tag drei nach Probenzurichtung betrug der Unterschied zwischen den Terpenemissionen von Kern- und Splintprobe Nr. 1 das 111-fache, am Tag 28 das 195-fache. Demgegenüber waren die Unterschiede zwischen Kern und Splint von Probe Nr. 2 deutlich weniger ausgeprägt mit Faktor drei am Tag drei und Faktor fünf am Tag 28.

2.4.3.4 Herkunft

Die Herkunft der Bäume beeinflusst ebenfalls Höhe und Zusammensetzung der Emissionen. Larsen *et al.* (2000) untersuchten technisch getrocknete, nach Kern und Splint getrennte Kiefer aus Nordfinnland und Südschweden. Eine Kernprobe aus Nordfinnland setzte über $10.000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene an Prüftag 4 in der Prüfkammer frei, bei einer Splintprobe gleicher Herkunft lag der Wert bei rund $1500 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die Emissionen waren am 27. Tag der Prüfung abgeklungen auf $5000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Kern) bzw. $1000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Splint). Proben aus Südschweden emittierten an Tag vier der Prüfung ca. $5500 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene (Probe mit 67 % Kernanteil) bzw. mindestens $4000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Splintholz), wobei die tatsächliche Emissionsrate höher lag, da die Aufnahmekapazität des Adsorbens überschritten wurde. Die Emissionen sanken geringfügig auf ca. $5030 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Probe mit 67 % Kernanteil) bzw. knapp $3000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Splint) an Tag 27. Neben α -Pinen wurde 3-Caren wurde als zweithäufigstes Terpen in den Emissionen aller Proben detektiert (Larsen *et al.* 2000), wobei sich der Anteil von 3-Caren in Kernholzemissionen von der Probenherkunft unterschied. Bei Proben aus Südschweden lag der 3-Caren-Anteil bei 30 bis 50 % der Gesamterpenemissionen, im Vergleich zu 5 % bei Proben aus Nordfinnland. Für alle Splintproben betrug der 3-Caren-Anteil 25 bis 30 %.

Die Zusammensetzung der Terpene ist bei Kiefer stark genetisch kontrolliert und unterscheidet sich nach geographischer Herkunft; vor allem isolierte Kieferpopulationen gehören zum 3-Caren-armen Typus und sind wahrscheinlich tertiäre, d. h. voreiszeitliche Relikte (Tobolski und Hanover 1971). Tigerstedt *et al.* (1979) stellten für Finnland fest, dass im nordöstlichen Teil häufiger Bäume mit relativ geringem 3-Caren-Anteil vorkommen, während im Südwesten des Landes 3-Caren-reiche Bäume dominieren.

Die von Larsen *et al.* (2000) mit der DNPH-Methode bestimmten Aldehydemissionen unterschieden sich ebenfalls deutlich nach der Probenherkunft. Die nordfinnische Kernprobe setzte an Prüfungstag vier $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal und $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Pentanal frei, die Werte klangen ab auf insgesamt weniger als $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27.

Für die Splintprobe aus Nordfinnland ergaben sich ähnliche Ergebnisse. Demgegenüber lagen die Aldehydemissionen des Holzes aus Südschweden deutlich höher. An Tag vier gab die Kernprobe rund $450 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal und $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Pentanal ab, während die Splintprobe $950 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal und $150 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Pentanal emittierte. An Tag 27 wurden noch $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal und geringe Mengen Pentanal (Kern) bzw. $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal und knapp $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Pentanal (Splint) detektiert. Piispanen und Saranpää (2002) stellten für Kiefernholz aus Nordfinnland einen größeren Anteil ungesättigter Fettsäuren in den Triglyceriden fest als für Kiefer aus Südfinnland und Zentraleuropa. Da ungesättigte Fettsäuren im Gegensatz zu gesättigten schneller und auch unter Umgebungsbedingungen zu Aldehyden umgesetzt werden, könnte darin ein Grund für die höheren Aldehydemissionen des südschwedischen Holzes liegen.

2.4.3.5 Variabilität und Abklingverhalten der Emissionen von Kiefer

Der Gehalt an Monoterpenen kann stark zwischen einzelnen Bäumen, auch desselben Standorts, schwanken, was vermutlich sowohl auf genetische als auch umweltbezogene Einflüsse zurückzuführen ist (Hiltunen *et al.* 1975). Uhde und Schulz (2008) untersuchten die Variationsbreite der α -Pinen-Emissionen von Kiefernkernholzbrettern für den Möbelbau. Von verschiedenen europäischen Produzenten wurden 20 Bretter über einen Zeitraum von 90 Tagen kammergetestet. 48 Stunden nach Prüfstart lag der Mittelwert der Kammerkonzentration von α -Pinen bei rund $450 \mu\text{g m}^{-3}$, mit einem Maximum von $1100 \mu\text{g m}^{-3}$ und einem Minimum von $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Nach 28 Tagen betrug der Mittelwert $300 \mu\text{g m}^{-3}$ und das Maximum $750 \mu\text{g m}^{-3}$, während das Minimum nach wie vor bei $100 \mu\text{g m}^{-3}$ lag. Nach 90 Tagen hatte sich der Minimalwert auf ca. $50 \mu\text{g m}^{-3}$ abgesenkt. Das Maximum betrug $550 \mu\text{g m}^{-3}$ und der Mittelwert knapp $250 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Autoren betonen den großen Einfluss von Umweltbedingungen wie Bodenqualität oder Stressfaktoren auf den Terpengehalt der Bäume, da weder eine Korrelation zwischen der Höhe der Emissionsraten und dem Hersteller bzw. dem Produktionsort noch dem Produktionsdatum (bezogen auf Bretter desselben Herstellers) festgestellt werden konnten.

Aus der Region Dalarna in Südschweden stammendes Holz wurde von zwei verschiedenen Herstellern zu Hobeldielen verarbeitet, die kurz nach Fertigstellung emissionsgetestet wurden (Englund 1999). Die Kernholzanteile betrugen zwischen 65 % und 83 %. Die Holzfeuchte der Dielen lag bei durchschnittlich 7 % (Hersteller A) bzw. 9,5 % Hersteller B. Getestet wurde mit FLEC, wobei die Proben zwischen den Messungen in gereinigter Luft bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte lagerten. An Tag 3 der Prüfung wurden an Brettern des Herstellers B Terpenkonzentrationen zwischen 12.200 und 3300, nach 28 Tagen von maximal $6840 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und minimal $2230 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ beobachtet. Die Emissionsraten der Proben von Hersteller A variierten in einem vergleichsweise kleineren Bereich von $7100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $4370 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag drei bzw. $5970 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $2810 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28. Damit unterschieden sich die höchsten und die niedrigsten gemessenen Terpenkonzentrationen um einen Faktor von rund 3.

Insgesamt konnte keine Abhängigkeit der Terpenemissionsraten vom Kernholzanteil festgestellt werden. Da der Kernholzanteil nur für die Oberfläche der Proben bestimmt wurde, könnte die Diffusion von Terpenen aus tieferen, verkernten Holzschichten ebenfalls die Emissionsraten beeinflusst haben. Die Aldehydemissionen von Proben der verschiedenen Hersteller unterschieden sich deutlich voneinander. Während Proben von Hersteller A nur zwischen $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $54 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Tag 3) bzw. rund $18 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Tag 28) Aldehyde abgaben, setzten Proben von Hersteller B $87 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bis $182 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Tag 3) bzw. $47 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bis $82 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Tag 28) frei. Die Proben von Hersteller B emittierten umso höhere Aldehydkonzentrationen, je größer der Splintholzanteil der Probenoberfläche war. Ein Vergleich von zwei Proben mit jeweils rund 25 % Splintanteil ergibt um den Faktor 2...3,4 (3 Tage) bzw. 3,5 (28 Tage) differierende Emissionsraten. Zu beachten ist, dass auch die Lagerung und Verarbeitung der Stämme sowohl die Terpen- als auch die Aldehydemissionen beeinflussen und sich daraus Unterschiede zwischen den Produkten verschiedener Hersteller ergeben können.

Verschiedene Autoren sind auf das im Vergleich zu anderen Materialien nur langsame Abklingen der Terpenemissionen von Kiefernholz eingegangen. Englund und Kristensson (1995) ermittelten mit FLEC für Kiefer Gesamtemissionen von $1009 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ als Summe der größten Peaks. Davon waren $14 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal, der Rest bestand aus α -Pinen, 3-Caren, α -Terpinen und γ -Terpinen. Die Prüfung erfolgte nach der Trocknung auf 10 % Holzfeuchte und Hobeln der Oberfläche. Erneute Tests wurden nach 25 Wochen durchgeführt, in denen die Probe in gereinigter Luft unter den Prüfbedingungen vergleichbaren Umgebungsparametern gelagert wurde. Die Summe der größten Peaks betrug nun $880 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, von denen $7 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ aus Hexanal bestanden. Kern- bzw. Splintanteile wurden nicht angegeben. Jann *et al.* (1999) untersuchten mehrere Jahre gelagertes, vor der Prüfung frisch gehobeltes Kiefernholz, das zur Hälfte aus Kernholz bestand. Die Parameter der Kammerprüfung wurden derart gewählt, dass die Ergebnisse wahlweise als Kammerkonzentration oder als Emissionsrate lesbar sind. 14 Tage nach Prüfstart betrug die Gesamtemissionsrate $694 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, davon waren $316 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ α -Pinen, $252 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 3-Caren und $31 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal. Nach 28 Tagen betrug der Gesamtwert $679 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ mit $308 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ α -Pinen, $256 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 3-Caren und $26 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal. Die Autoren machen auf den stabilen Konzentrationsverlauf der Einzelsubstanzen aufmerksam und schlussfolgern, dass deren Emissionen langfristig auf relativ hohem Niveau erfolgt, zumal das Holz bereits jahrelang gelagert worden war.

Salthammer und Fuhrmann (1996) untersuchte unbehandelte Regalböden aus Kiefernholz. Die Böden wurden unmittelbar nach Erwerb im Handel aus der Verpackung entnommen und in eine Prüfkammer eingebracht. Über Kern- bzw. Splintanteil, Alter, Herkunft, Herstellung und Lagerungsbedingungen bestanden keine Angaben. Die Untersuchung der Luftproben konzentrierte sich auf α -Pinen, β -Pinen, Limonen und 3-Caren, da diese Substanzen über 90 % des Terpenanteils der Emissionen ausmachten. Die Kammerkonzentrationen der betrachteten vier Komponenten betrug $5127 \mu\text{g m}^{-3}$ nach fünf Stunden und $1260 \mu\text{g m}^{-3}$ nach einer Woche.

Nach sieben Monaten, in denen die Proben unter annähernd gleichen Bedingungen wie in der Prüfkammer gelagert wurden, erfolgten erneut Emissionstests. Die Kammerkonzentrationen schwankten zwischen $210 \mu\text{g m}^{-3}$ und $230 \mu\text{g m}^{-3}$ mit einem α -Pinen-Anteil von $120 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $130 \mu\text{g m}^{-3}$, wobei täglich über die Dauer von einer Woche die Entnahme von Luftproben erfolgte. Da kein weiteres Abklingen zu beobachten war, wurde von einem Quasi-Gleichgewichtszustand der Emissionen ausgegangen.

2.4.4 Einfluss von Prüfparametern auf Produktmissionen

Prüf- bzw. Umgebungsbedingungen üben einen deutlichen Einfluss auf die Produktmissionen aus, daher kann beispielsweise nicht unmittelbar von Ergebnissen aus standardisierten Prüfkammeruntersuchungen auf die Emissionen der betreffenden Produkte in realen Räumen geschlossen werden (Jann *et al.* 1999, Salthammer 2009). Um durch Kammermessungen ermittelte Emissionsraten für die Modellierung von Substanzkonzentrationen in Innenräumen einsetzen zu können, müssen die Zusammenhänge zwischen Prüfparametern wie z. B. der Temperatur und der Höhe bzw. Zusammensetzung der Emissionen bekannt sein (Wolkoff 1998, Salthammer 2009). Nach Knudsen *et al.* (1999) umfasst eine

vollständige Charakterisierung eines Bauproduktes auch die Effekte von verschiedenen klimatischen Parametern auf Emissionen.

Die in der DIN EN ISO 16000 Teil 9 (2008) geforderten Prüfbedingungen orientieren sich mit einer Temperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 50 % an Werten aus Innenräumen in gemäßigttem Klima (vgl. Salthammer *et al.* 1995, Woolfenden 2009). Abweichungen können z. B. durch hohe Außentemperaturen im Sommer, direkte Sonneneinstrahlung auf Oberflächen oder für Bodenbeläge bei Nutzung von Fußbodenheizungen auftreten (Zellweger *et al.* 1997). Die mit 0,1 m s⁻¹ bis 0,3 m s⁻¹ von der Norm vorgegebene Luftgeschwindigkeit an den Prüfteiloberflächen ist in realen Umgebungen oftmals deutlich geringer, Messungen von Zhang und Haghighat (1997) in kanadischen Wohnräumen ergaben einen Medianwert von 0,05 m s⁻¹. Bei Kammerprüfungen müssen die Parameter Luftwechselrate (Luftaustausch in der Kammer pro Stunde) und Beladungsfaktor (Quotient Probenoberfläche zu Prüfkammervolumen) festgelegt werden und gehen als flächenspezifische Luftdurchflussrate q (Quotient Luftwechselrate zu Beladungsfaktor) in die Berechnung der flächenspezifischen Emissionsrate nach ECA (1997a) ein. In modernen Gebäuden liegt nach Jann *et al.* (1999) der Luftwechsel aus Gründen der Energieeinsparung unter 1 h⁻¹. Nach Untersuchungen von Salthammer *et al.* (1995) an mehr als 150 Messungen in Wohnräumen lag der Medianwert der Luftwechselrate bei 0,25 h⁻¹.

Sherman und Hodgson (2004) stellten einen Medianwert von 0,38 h⁻¹ für den Luftwechsel in Wohnhäusern in unterschiedlicher Bauweise und an verschiedenen Standorten in den USA fest. Die Raumbeladungen in realen Innenräumen (Fläche der Bauprodukte bzw. Einrichtungsgegenstände bezogen auf das Innenraumvolumen) sind häufig größer als 1 m² m⁻³ (Jann *et al.* 1999).

Fechter *et al.* (2006) untersuchten aus Holzprodukten gefertigte Kindermöbel. Es wurde eine 12 m³-Prüfkammer für die Emissionsmessungen verwendet. Neben den Standardbedingungen 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte wurden auch bei 17 °C und 28 °C sowie bei 30 % und 80 % relativer Luftfeuchte Messungen durchgeführt. Die Raumluftkonzentration von Hexanal stieg proportional sowohl mit der Erhöhung der Prüfkammertemperatur als auch der relativen Luftfeuchte.

Bei den detektierten Monoterpenen (α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren und Limonen) wurde eine proportional erhöhte Raumluftkonzentration bei erhöhter Temperatur gemessen, nicht aber bei erhöhter Luftfeuchte. Fechter *et al.* (2006) führten diese Beobachtung auf die Polarität der betrachteten Substanzen zurück. Demnach werden polare Substanzen wie Hexanal von den ebenfalls polaren Wassermolekülen der feuchten Luft in die Gasphase gezogen, während die Wassermoleküle auf die unpolaren Monoterpene keine Kräfte ausüben. Auch Lin *et al.* (2009) untersuchten den Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte auf die Emissionen eines Bodenbelags aus gebundenen Holzfasern. Die abgegebenen Stoffe waren in erster Linie Toluol, n-Butylacetat, Ethylbenzen und Xylen. Bei einer Temperatur von 30 °C emittierte das Material während der gesamten Prüfung deutlich höhere Substanzmengen als bei 15 °C, wobei dieser Effekt bei einer relativen Luftfeuchte von 50 % höher war als bei einer relativen Luftfeuchte von 80 %. Dies kann auf die Steigerung von Dampfdruck und Diffusivität der Substanzen durch die höhere Temperatur zurückgeführt

werden (Zellweger *et al.* 1997, ECA 1997a, Lin *et al.* 2009). Bei einer relativen Luftfeuchte von 80 % im Vergleich zu 50 % wurden ebenfalls höhere Prüfkammerkonzentrationen der genannten Verbindungen ermittelt. Nach Lin *et al.* (2009) ist dieser Effekt möglicherweise durch eine Konkurrenz zwischen den Wassermolekülen und den flüchtigen Verbindungen um Adsorption an hydrophilen Orten der Holzfasern bzw. der Zellwände bedingt. Wolkoff (1998) detektierte für 2-Ethylhexanolemissionen aus Teppichboden ebenfalls eine Steigerung durch erhöhte Temperatur bzw. Luftfeuchte, dieser Effekte glich sich jedoch nach rund zwei Wochen Prüfdauer aus.

Jann *et al.* (1999) stellten gesetzmäßige Abhängigkeiten der VOC-Prüfkammerkonzentration von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftwechsel für ein UV-härtendes Lacksystem auf BU-furnierter Spanplatte fest. Die Materialsysteme wurden geprüft, nachdem der Lack getrocknet war, wobei die in den größten Mengen detektierten Substanzen (n-Butylacetat, Cyclohexanon und Benzophenon) aus dem Lack stammten. Ein Vergleich der Prüfkammerkonzentrationen bei 18 °C, 23 °C und 28 °C ergab eine proportionale Erhöhung der n-Butylacetatkonzentration mit steigender Temperatur. Ebenfalls ein proportionaler Anstieg der Prüfkammerkonzentration von n-Butylacetat und Benzophenon wurde bei Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 33 % auf 65 % beobachtet.

Eine Verringerung des Luftwechsels hatte eine Konzentrationserhöhung zur Folge, wobei für die meisten Substanzen eine negative, direkte Proportionalität festgestellt wurde. Das bedeutet, dass eine Senkung des Luftwechsels auf ein Fünftel eine Konzentrationserhöhung um einen Faktor von rund 5 bedingte. In Anlehnung an reale Bedingungen in Innenräumen wurden außerdem Emissionsmessungen mit niedriger flächenspezifischer Luftdurchflussrate $q = 0,2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ durchgeführt und mit Messungen bei $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (weitere Prüfbedingungen konstant) verglichen. Nach jeweils gleicher Prüfdauer ergab sich für $q = 0,2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gegenüber der Messung mit $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ eine direkte proportionale Erhöhung der Prüfkammerkonzentrationen um den Faktor 5 für n-Butylacetat und Cyclohexanol. Somit blieb der Konzentrationsänderungsfaktor über die Prüfdauer konstant. Eine Ausnahme bildete das schwerflüchtige Benzophenon, das bei gesenktem q deutlich langsamer abklang.

Makowski und Ohlmeyer (2006c) ermittelten für Kiefern-OSB-Proben aus derselben industriell gefertigten Platte, die bei $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit verschiedenen Beladungen bzw. Luftwechselraten getestet wurden, jeweils nur geringfügig voneinander abweichende Prüfkammerkonzentrationen für Terpene bzw. Aldehyde. Geprüft wurde in einer 23-Liter-Kammer mit einem Beladungsgrad von $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und einer Luftwechselrate von $3,1 \text{ h}^{-1}$ sowie in einer 1-Kubikmeterkammer mit einem Beladungsgrad von $1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und einer Luftwechselrate von 1 h^{-1} . Die OSB wurde aus einer Mischung von Kiefern-kern- und Kiefern-splintholz hergestellt.

Grundsätzlich ist nach Wolkoff (1998) die Emissionsrate durch Evaporation der flüchtigen Verbindungen von der Materialoberfläche bestimmt oder durch Diffusion der flüchtigen Stoffe aus dem Materialinneren bzw. einer Kombination dieser Mechanismen, deren Anteile sich im Prüfverlauf ändern können. Beispiele für nahezu ausschließlich evaporationskontrollierte Emissionsquellen sind trocknende Farben und Lacke oder frisch

aufgebrachte Holzanstriche. Der Transport durch die Grenzschicht der Luft an der Materialoberfläche stellt den begrenzenden Faktor dar; weil sich bei hoher Luftgeschwindigkeiten die Dicke der Grenzschicht verringert, wird der Transport beschleunigt (Topp *et al.* 2001).

Somit nehmen evaporationskontrollierte Emissionen mit steigender Luftgeschwindigkeit, aber auch mit sinkender Konzentration flüchtiger Verbindungen in der Prüfkammerluft zu, demgegenüber sind diffusionskontrollierte Emissionen kaum bzw. nicht durch diese Parameter beeinflusst (Knudsen *et al.* 1999, Topp *et al.* 2001, Woolfenden 2009). Für feste Stoffe und insbesondere auch poröse Bauprodukte wird angenommen, dass die Emissionen in erster Linie diffusionskontrolliert sind (Wolkoff 1998, Topp *et al.* 2001, Lee *et al.* 2005) und proportionale Zusammenhänge zwischen Prüfkammerkonzentration und Probenoberfläche bzw. Luftwechselrate aufweisen (Jann *et al.* 1999, ECA 1997a).

Woolfenden (2009) betont, dass evaporationsdominiert freigesetzte Emissionen nicht nur von der Luftgeschwindigkeit erheblich beeinflusst werden, sondern auch durch die Parameter Temperatur, relative Luftfeuchte und Probenalter. Dadurch werden Messungen bereits durch geringe Schwankungen dieser Parameter mit erheblichen Abweichungen behaftet, d. h. die Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit von Ergebnissen (z. B. zwischen verschiedenen Labors) sinken. Demgegenüber können vorwiegend diffusionskontrolliert abgegebene Emissionen mit einer erheblich höheren Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit bestimmt werden.

Neben den Freisetzungsmechanismen ist außerdem zwischen primären und sekundären Emissionen zu unterscheiden. Die Abgabe von sekundären Emissionen kann durch höhere Luftgeschwindigkeiten steigen, falls es sich bei den untersuchten Komponenten um Emissionen aus oxidativem Abbau handelt (Wolkoff 1998, Lee *et al.* 2005). Durch erhöhte Luftgeschwindigkeit wird die Grenzschicht an der Materialoberfläche verringert, so dass ein effektiverer Kontakt des Materials mit Sauerstoff besteht. Auch eine erhöhte Temperatur kann die Emissionen sekundärer Verbindungen steigern (Zellweger *et al.* 1997, Wolkoff 1998).

2.5 Zusammenfassung

Im Folgenden werden zusammenfassend die wichtigsten Aussagen der besprochenen Literatur dargestellt:

Bedeutung der Innenraumluftqualität

- hohe Aufenthaltsdauer der Bevölkerung Europas und Nordamerikas in Innenräumen
- Möglichkeit der Substanzanreicherung aufgrund niedrigen Luftwechsels durch effektive Gebäudedämmung
- gesundheitliche und hygienische Aspekte, Bewertungsschemata für Emissionen aus Bauprodukten in zahlreichen europäischen Ländern existent
- Bauprodukte als relevante Emissionsquelle wegen hoher Flächenanteile
- Basisanforderung Nr. 3 der europäischen Bauproduktenrichtlinie untersagt Freisetzung giftiger oder gefährlicher Gase (Europäische Union 1989)
- gegenwärtig Erarbeitung harmonisierter europäischer Normen für Prüfverfahren von Emissionen aus Bauprodukten durch technisches Komitee CEN/TC 351 (Europäische Kommission 2005)

Emissionsrelevante Verbindungen aus Nadelholzprodukten

- wichtigste Substanzklassen: Terpene, Aldehyde und Säuren; überwiegend Monoterpene und aliphatische Aldehyde
- Terpene als primäre Verbindungen, da originär im Holz enthaltene Inhaltsstoffe, Vorkommen als Harzbestandteil in den Harzkanälen
- aliphatische Aldehyde als sekundäre Verbindungen, Entstehung nach Einschlag durch enzymatischen und oxidativen Abbau von Fettsäuren, beeinflusst durch Lagerungs- und Prozessparameter; Fettsäuren liegen im Holz in freier Form und verestert als Triglyceride vor, Vorkommen in den Parenchymzellen (Splint) bzw. in den Zellumina und Tüpfelmembranen (Kern)
- Gehalt und Verteilung der Terpene und Fettsäuren im Holzgewebe unterschiedlich; insb. der Terpengehalt in Kiefernholz zeigt sowohl systematische Unterschiede (Kern > Splint, Stammfuß > Zopf) als auch zufällige Unterschiede (zwischen verschiedenen Baumindividuen), u. a. abhängig von Wuchsbedingungen, genetischer Ausstattung, Alter, Verletzungen (Back und Ekman 2000b)

Emissionen aus Herstellungsprozessen von Nadelholzprodukten mit Schwerpunkt Trocknung

- bei Holzbearbeitungsprozessen werden vor allem Terpene, ferner Aldehyde und Säuren freigesetzt
- Zerspanung und spanende Bearbeitung beschleunigen mit der Durchtrennung von Harzkanälen die Freisetzung von Terpenen und durch Erhöhung des Zutritts von Luftsauerstoff sowie Kontakt mit Metalloberflächen (katalytische Wirkung von Übergangsmetallionen) die Bildung von Aldehyden
- durch Wärmeeintrag bei der Partikel- und Schnittholztrocknung oder dem Heiß-pressen beschleunigt sich die Bildung von Aldehyden sowie die Freisetzung von Terpenen und Aldehyden durch Beschleunigung von Diffusion und Evaporation; im Bereich hoher Holzfeuchten und annähernd 100 °C, vermutlich aber auch in einem weiter gefassten Temperaturbereich, findet Koevaporation der Terpene mit Wasser statt (vgl. Wasserdampfdestillation)
- bei der Schnittholztrocknung erhöht sich i. d. R. mit der entzogenen Gesamtwassermenge die Menge der abgegebenen Terpene, vermutlich durch eine längere Koevaporation (insb. bei hohen Ausgangsfeuchten) bzw. durch einen längeren Temperatureintrag (insb. bei niedrigen Endfeuchten)

Emissionen aus Nadelholzprodukten

- von der Menge und Zusammensetzung der Inhaltsstoffe eines Materials kann nicht unmittelbar auf dessen Emissionen geschlossen werden (Englund 1999)
- Ermittlung der Produktemissionen durch mehrwöchige Tests in Prüfkammern unter konstanten Bedingungen, definiert sind Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftwechselrate, emittierende Probenfläche zu Kammervolumen (Beladungsgrad) und Luftgeschwindigkeit über der Probenoberfläche (DIN EN ISO 16000 - 9 2008)
- Entnahme von Luftproben aus der Prüfkammer erfolgt in regelmäßigen Abständen mittels Pumpe und Adsorbensröhrchen, in denen die freigesetzten Substanzen angereichert werden, Bestimmung der Verbindungen über Thermodesorption und GC-MS (DIN ISO 16000 - 6 2004)
- Ergebnisse aus Prüfkammeruntersuchungen (Konzentration einer Verbindung in µg je 1 m³ Kammerluft) dienen u. a. zur Berechnung von Emissionsraten, zur Bewertung von Materialien sowie als Basisdaten für die Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Emissionshöhe
- Schnelltests als Alternative zur Kammermethode sind wünschenswert für Produktentwicklung und zeitnahe Produktionskontrolle, bisher existieren für Holzprodukte keine etablierten Methoden

- wichtige Einflussfaktoren auf die Höhe und die Zusammensetzung der Emissionen von Holzprodukten sind (vgl. Larsen *et al.* 2000):

Holzart: einheimische Nadelhölzer emittieren höhere Konzentrationen als einheimische Laubhölzer und KI >> FI (Risholm-Sundman *et al.* 1998), freigesetzt werden von Nadelholz in erster Linie Monoterpene und aliphatische Aldehyde; insb. bei KI sind erhebliche Unterschiede in der Höhe der Terpenemissionen zwischen verschiedenen Proben durch variablen Terpengehalt des Holzes möglich (s. o.)

Produktionsbedingungen: durch Bearbeitung bzw. Zerkleinerung und Temperatureintrag können während der Produktion in unterschiedlichem Maße sowohl flüchtige Substanzen freigesetzt als auch durch Abbau gebildet werden (s. o), so dass dementsprechend die Produktemissionen in ihrer Höhe und Zusammensetzung beeinflusst werden

Kern- und Splintholzanteile: Kiefernkerneholz emittiert i. d. R. höhere Terpen- und niedrigere Aldehydkonzentrationen als Kiefernspiltholz

Herkunft: Einfluss der geographischen Herkunft (durch genetische Ausstattung) auf Zusammensetzung der Monoterpene (insb. 3-Caren-Anteil) und Sättigungsgrad der Fettsäuren

Produktalter: über die Zeit ändert sich die Höhe und die Zusammensetzung der Emissionen; während Terpenemissionen kontinuierlich abklingen, kann bei Aldehydemissionen zunächst ein Anstieg beobachtet werden, sofern das Maximum des Fettsäureabbaus bei Einbringen der Probe in die Prüfkammer noch nicht durchschritten war

Lagerung, Verpackung: Lagerungsbedingungen des Stammholzes beeinflussen in erster Linie den Fettsäureabbau und damit spätere Aldehydemissionen; eine diffusionsdichte Verpackung bzw. Lagerung bei tiefen Temperaturen von Produkten verlangsamt bzw. stoppt die Abgabe von Verbindungen und Abbaureaktionen

Einfluss von Prüf- bzw. Umgebungsparametern auf Produktemissionen

- aus den Ergebnissen von standardisierten Prüfkammertests kann nicht unmittelbar auf die Emissionen der getesteten Produkte in realen Räumen geschlossen werden (Jann *et al.* 1999, Salthammer 2009)
- Temperaturerhöhung, z. B. durch Sonneneinstrahlung, bedingt eine höhere Abgabe von Terpenen und Aldehyden durch Beschleunigung von Diffusion und Evaporation
- Erhöhung der relativen Luftfeuchte bedingt eine höhere Abgabe von Aldehyden, vermutlich durch bevorzugte Besetzung der hydrophilen Orte der Zellwand mit stark polaren Wassermolekülen als mit schwächer polaren Aldehydmolekülen
- in realen Räumen herrscht i. d. R. eine höhere Beladung mit Produkten und ein geringerer Luftwechsel als in Kammerprüfungen nach Norm

- Rückschlüsse auf Freisetzungsmechanismen (Woolfenden 2009): Emissionen, deren Höhe v. a. durch Diffusionsvorgänge aus dem Material kontrolliert ist, verhalten sich proportional zu Änderungen der Kammerbeladung (erhöhter Beladungsgrad bedingt proportionale Erhöhung der Kammerkonzentration) bzw. der Luftwechselrate (erhöhte Luftwechselrate bedingt proportionale Verringerung der Kammerkonzentration), hingegen zeigen evaporationskontrolliert freigesetzte Emissionen (Extrembeispiel: trocknende Farben) keine Proportionalität, werden jedoch stark durch die Luftgeschwindigkeit beeinflusst

3 Fragestellung und Zielsetzung

Die in der Problemstellung formulierten zentralen Themen

- Möglichkeiten zur Beeinflussung bzw. Senkung der Produktemissionen durch die technische Trocknung
- Einflüsse der Umgebungsbedingungen auf die Produktemissionen

wurden unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der vorgestellten Literatur in Form der folgenden Fragestellungen bearbeitet: Welchen Einfluss hat das Trocknungsprogramm bei Variation der Trocknungstemperatur auf die Höhe und Zusammensetzung der Produktmissionen von Kiefern- und Fichtenholz?

Als Trocknungsmethode wurde die Frischluft-Ablufttrocknung gewählt, da es sich hierbei um das in Europa am häufigsten für Nadel schnittholz eingesetzte Verfahren handelt. Zur Durchführung der Trocknungen kamen eine Pilotanlage im Technikumsmaßstab und vier verschiedene industrieübliche Trocknungsprogramme mit unterschiedlicher Temperaturführung zur Anwendung, um soweit wie möglich eine Übertragbarkeit in die Praxis zu gewährleisten. Die Emissionsmessungen des getrockneten Materials wurden in Prüfkammern durchgeführt. Ziel der Versuche war es, den Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Produktemissionen zu charakterisieren. Dabei konnte für hohe Trocknungstemperaturen von einer beschleunigten Freisetzung flüchtiger Verbindungen, d. h. einem emissionsmindernden Effekt ausgegangen werden. Gleichzeitig war jedoch unklar, inwiefern hohe Trocknungstemperaturen zu einem stärkeren Fettsäureabbau, verbunden mit einem Anstieg der Aldehydemissionen, führen können bzw. ob die Bildung anderer unerwünschter Abbauprodukte wie Furfural gefördert wird.

Frühere Untersuchungen, insbesondere von Englund (1999) und Larsen *et al.* (2000) haben gezeigt, dass neben den unterschiedlichen Emissionen von Kern- und Splintholz (Kiefer) auch erhebliche Abweichungen in der Höhe der Emissionen zwischen Proben von verschiedenen Stämmen sowie innerhalb desselben Stammes bestehen. Aus diesem Grund sollte durch eine aufwändige Materialzusammenstellung soweit wie möglich vergleichbares Probenmaterial erzeugt werden. Für Kiefer bestehen große Unterschiede im Harzgehalt über die Längsachse des Stammes (Back und Ekman 2000b), daher sollte neben der Trennung in Kern- und Splintholz eine Unterteilung in Material vom oberen bzw. unteren Stammbereich vorgenommen werden, um zu ermitteln, ob ein Einfluss auf die Produktmissionen besteht.

Nach Englund (1999) kann Kiefernholz nicht nur hohe, sondern auch lang anhaltende, d. h. sehr langsam abklingende Emissionen aufweisen. Daher sollten an ausgewählten Kern- und Splintproben aus den vier unterschiedlichen Trocknungen die Langzeitemissionen ermittelt werden. Ziel war die Beschreibung der Emissionen durch Kurvenanpassung.

Ergänzend zu den Trocknungsversuchen mit anschließenden Emissionsmessungen sollten die Prozessemissionen während der Trocknungen untersucht werden, um Rückschlüsse

auf die Produktemissionen ziehen zu können. Ferner sollte mittels Extraktstoffanalysen der Einfluss des Trocknungsprogramms auf die Gehalte an flüchtigen Verbindungen bzw. deren Vorläufersubstanzen im Probenmaterial ermittelt und die Ergebnisse in Zusammenhang mit den Produktemissionen der entsprechenden Stoffe gebracht werden.

Exemplarisch sollte Kiefern schnittholz aus Heißdampf-Vakuumtrocknung sowie aus Freilufttrocknung Emissionsprüfungen unterzogen werden. Ziel war es dabei festzustellen, inwiefern die Verringerung von Luftkontakt bzw. Temperatureintrag die Aldehydemissionen beeinflusst bzw. gegebenenfalls mindert. An einem Teil der Proben wurden ferner die Oberflächen gehobelt, um zu untersuchen, wie sich die Emissionen gehobelter Proben von denen sägerauer Proben unterscheiden und ob etwaige Unterschiede über den Verlauf der Prüfung konstant bleiben.

Das zweite zentrale Thema, das sich aus der Problemstellung ergibt, wurde in Form der folgenden Fragestellung bearbeitet: Welchen Effekt haben Prüfparameter, die von den Standardparametern abweichen, auf Höhe und Zusammensetzung der Produktemissionen von technisch getrocknetem Kiefernholz?

Bekannt ist, dass die Prüfparameter Temperatur, relative Luftfeuchte, flächenspezifische Luftwechselrate und Luftgeschwindigkeit über der Probenoberfläche die Freisetzung flüchtiger Verbindungen deutlich beeinflussen können. Das Ziel von Emissionsprüfungen unter potentiell realen Bedingungen, die jedoch von den Normparametern abweichen, ist zum einen, ein umfassendes Bild des Emissionsverhaltens eines Materials oder Produkts zu erhalten, zum anderen dienen die Versuchsergebnisse als Datenbasis für die (empirische) Modellierung von Substanzkonzentrationen in Innenräumen, die mit dem getesteten Material bzw. Produkt ausgestattet werden sollen. Tests unter variierten Umgebungsbedingungen wurden bereits für zahlreiche Materialien bzw. Bauprodukte durchgeführt. Es wurden in der Literatur jedoch wenige Ergebnisse zum Einfluss variiert Prüfparameter auf die Emissionen von Kiefern schnittholz gefunden.

Im ersten Versuchsteil sollten daher Temperatur, relative Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit derart variiert werden, dass Bedingungen, wie sie in realen Räumen auftreten können (z. B. hohe Temperatur durch direkte Sonneneinstrahlung) nachgestellt werden. Im zweiten Versuchsteil sollten Beladungsgrad und Luftwechselrate verändert werden. Neben der Untersuchung, welche Effekte die veränderten Parameter auf die Emissionen verschiedener Stoffklassen haben, wurden die Versuche auch durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Emissionsmechanismen (diffusions- oder evaporationskontrolliert) ziehen zu können.

Ferner ergab sich im Umfeld der beschriebenen Versuche die Frage, ob für Kiefern schnittholz eine verlässliche Schnelltestmethode entwickelt werden kann. Der Zusammenhang mit der aufgezeigten Problemstellung besteht darin, dass aufgrund der Regulierung von Emissionen durch Gesetze und Vorschriften das Prüfaufkommen steigt und insbesondere für die laufende Produktionskontrolle aber auch bei der Produktentwicklung Methoden, die rasch Ergebnisse liefern, benötigt werden. Dazu wurden Versuche mittels Thermoextraktion und Gasanalyse bei unterschiedlichen Temperaturen an Kiefernproben durchgeführt. Als Vergleich dienten Referenzmessungen in Prüfkammern, um das

Potential dieser Schnelltestmethoden zur Ermittlung von Terpen- und Aldehydemissionen aus Kiefernvollholz abzuschätzen.

4 Einfluss von Frischluft-Abluft-Trocknungen bei unterschiedlicher Temperatur auf Emissionen von Nadel schnittholz

Untersuchungsgegenstand war der Einfluss verschiedener Trocknungsprogramme auf die Produktemissionen von Schnittholz aus Kiefer und Fichte. Für die Trocknungen wurde eine Frischluft-Ablufttrockenkammer im Technikumsmaßstab mit 1 m³ Nettoholzvolumen verwendet. Neben den Emissionen des getrockneten Holzes wurden die Prozessemissionen während der Trocknungen untersucht und der Gehalt lipophiler Extraktstoffe der Proben ermittelt.

4.1 Produktemissionen von Kiefern schnittholz aus Frischluft-Abluft-Trocknung bei unterschiedlichen Temperaturen

In vier Frischluft-Ablufttrocknungen mit jeweils unterschiedlicher Temperaturführung wurden vergleichbare Chargen Kiefern schnittholz getrocknet. Die Emissionen des getrockneten Holzes wurden in Kammerprüfungen über einen Zeitraum von 28 Tagen ermittelt. An einem Teil der Proben fanden Langzeitprüfungen mit einer Mindestdauer von 133 Tagen statt.

4.1.1 Ziel

Ziel der Versuche war es, den Einfluss des Trocknungsprogramms, insbesondere der Trocknungstemperatur, auf die Produktemissionen von Kiefern schnittholz zu untersuchen. Während einer Trocknung mit höheren Temperaturen können größere Mengen von Terpenen freigesetzt werden als bei einer Trocknung mit niedrigeren Temperaturen (Wu und Milota 1999, Englund und Nussbaum 2000, Bengtsson und Sanati 2004). Aus Untersuchungen an OSB aus Kiefer ist bekannt, dass die Trocknungstemperatur der Strands (Makowski und Ohlmeyer 2006b) als auch die Presstemperatur der Platten (Makowski und Ohlmeyer 2006a) die Aldehydemissionen in Höhe und Verlauf beeinflussen. Daher sollten die Produktemissionen des unterschiedlich getrockneten Holzes über die Dauer der Prüfung hinsichtlich ihrer Höhe als auch ihrer Zusammensetzung miteinander verglichen werden. Kern- und Splintholz wurden durch den Einschnitt des Rundholzes getrennt und separat geprüft, da deutliche Unterschiede in Menge und Zusammensetzung der Extraktstoffe bestehen (Back 2002). Ferner unterscheidet sich der Harzgehalt in der Längsachse des Stamms (Back und Ekman 2000b), daher wurde das Probenmaterial in den oberen bzw. unteren Stammabschnitt unterteilt, um mögliche Einflüsse auf die Emissionen feststellen zu können. Durch Materialauswahl und -zusammenstellung sollten für alle Trocknungsprogramme so weit wie möglich vergleichbare Proben hergestellt werden. Ziel war es, zu vermeiden, dass die Einflüsse der unterschiedlichen Trocknungsführungen auf die Produktemissionen durch Variationen des Extraktstoffgehalts im Holz überlagert werden.

Um bei der Durchführung von vier verschiedenen Trocknungen eine hinreichende Menge an Probenstücken ohne Holzfehler zu erhalten und von jeder Emissionsmessung eine Parallelmessung durchführen zu können, wurde Material von verschiedenen Stämmen für die Tests kombiniert. Dazu wurden für eine Emissionsmessung Probenstücke aus drei verschiedenen Stämmen zusammengestellt, für die entsprechende Parallelmessung wurden Probenstücke aus drei anderen Stämmen zusammengefasst. Es handelt sich daher nicht um echte Doppelbestimmungen, stattdessen waren bei den Ergebnissen aufgrund der Variabilität zwischen unterschiedlichen Bäumen (vgl. 2.2.4 und 2.4.3.5) innerhalb gewisser Grenzen Abweichungen zu erwarten.

4.1.2 Material

Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) aus der Mark Brandenburg wurde im März gefällt und bis zum Einschnitt Ende April auf einem Rundholzplatz gelagert. Die Stämme kamen aus dem gleichen Einschlagsgebiet. Für den Zuschnitt der Probenbretter wurden sechs Stämme mit einem Zopfdurchmesser von 30 bis 35 Zentimetern ausgewählt. Kriterien waren dabei geringe Astigkeit und Abholzigkeit sowie Geradschaftigkeit. Die Länge der verwendeten Stammabschnitte betrug ca. 4,5 Meter. Der Einschnitt der Probenstämme erfolgte nach dem in Abbildung 6 gezeigten Schema, wodurch das Material nach Kern und Splint getrennt wurde. Weitere Stämme aus der gleichen Charge wurden ebenfalls zu Brettern eingeschnitten, die als Transportschutz sowie als Zulagenmaterial während der Trocknungen dienten. Der Einschnitt erfolgte an einer Blockbandsäge.

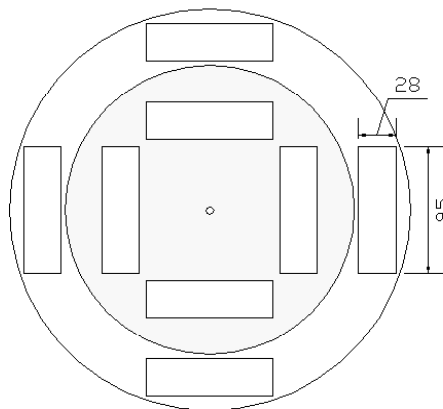


Abbildung 6: Einschnittmuster Kiefer

Die Maße aller Bretter betrugen $2000 \times 95 \times 28 \text{ mm}^3$. Für jedes Probenbrett erfolgte eine Dokumentation, von welchem Stamm (1 bis 6) und aus welchem Bereich des Stamms (oben oder unten) es geschnitten wurde, und ob es sich um Kern- oder Splintholz handelte. Es wurden vier Trocknungschargen à $0,85 \text{ m}^3$ gebildet.

In jede der vier Trocknungschargen wurde aus jedem Probenstamm ein Kern- und ein Splintbrett aus dem oberen Stammbereich bzw. dem unteren Stammbereich einbezogen
Abbildung 7.

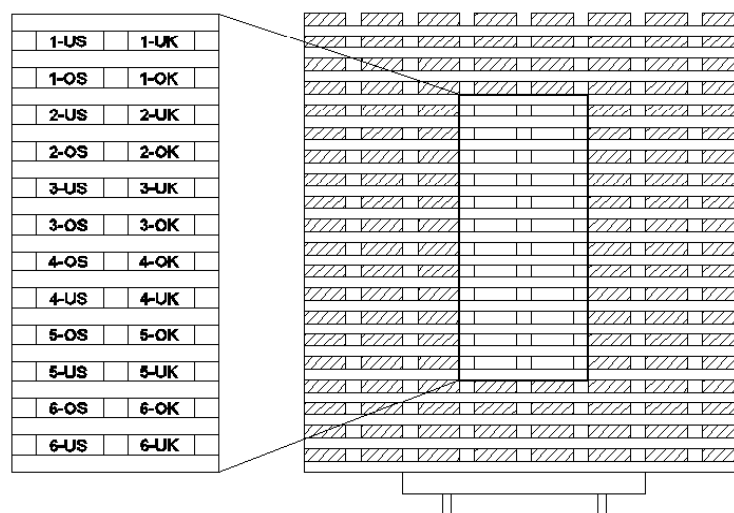


Abbildung 7: Probenbretter einer Trocknungscharge, „1-US“ z. B. bezeichnet ein Brett von Stamm 1, unterer Stammteil, Splintholz

Die Bretter wurden ohne Stapelhölzer zu Paketen verpackt, wobei die Probenbretter von mehreren Schichten Zulagenbrettern geschützt im Paketinneren platziert wurden. Je Probenstamm wurden vier Kern- und vier Splintproben zur Holzfeuchtebestimmung nach EN 13183-1 (2002) entnommen. Tabelle 3 zeigt die Holzfeuchtwerte.

Tabelle 3: Holzfeuchte Kiefer vor Trocknung

Stamm	1		2		3	
	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>
Mittelwert in %	27	131	31	110	28	94
Variationskoeffizient in %	8	25	2	2	3	17
Stamm	4		5		6	
	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>
Mittelwert in %	28	133	32	104	28	123
Variationskoeffizient in %	4	21	13	14	3	43

Die Pakete für die vier Trocknungschargen wurden mehrfach in Polyethylen-Folie verpackt und innerhalb von 4 Tagen nach Einschnitt in ein Kühlhaus geliefert. Dort erfolgte die Lagerung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für jede Trocknung wurden die dafür zusammengestellten Pakete an einem Freitag vom Kühlhaus zum Technikum transportiert und dort bei Raumtemperatur in der Folie über das Wochenende aufgetaut. Trocknungsstart war jeweils montags. In der Trockenkammer wurden die Probenbretter im Inneren des Stapels umgeben von Zulagenbrettern positioniert. Dadurch sollte eine ungleichmäßige Trocknung vermieden werden, da im Technikumstrockner kein Reversierbetrieb möglich war. Die verwendeten Zulagenbretter stammten nicht von den Außenseiten des Pakets, um möglicherweise vorgetrocknete Bretter auszuschließen.

Bei dem Technikumstrockner handelt es sich um eine Pilotanlage mit unterteilbarer Trockenkammer. Genutzt wurde 1 m^3 Nettoholzvolumen mit je einer Frischluft- bzw. Abluftklappe. Zwei Ventilatoren oberhalb einer Zwischendecke bewegten die Luft mit 2 m s^{-2} (bei 100 % Leistung) durch ein elektrisches Heizregister und den Stapel. Eine Heißdampfsprühung diente zur Regulierung der Feuchte von Luft bzw. Holz. Die Messung der relativen Luftfeuchte in der Kammer erfolgte durch ein Psychrometer. Die Holzfeuchte wurde elektrisch nach dem Widerstandsprinzip mit Einschlagelektroden in den Probenbrettern sowie durch Wiegen des Stapels auf einer in die Trockenkammer integrierten Waage kontinuierlich gemessen. Als wichtigster Regelparameter diente neben der Temperatur die Gleichgewichtsfeuchte in der Kammer bzw. die Holzfeuchte. Die Regelung der Trocknung erfolgte in Anlehnung an industrielle Trocknungsanlagen mittels einer im Institut entwickelte Software (Rose 1999).

Folgende Trocknungsprogramme wurden durchgeführt:

- Standardtrocknung (ST): Start: Temp. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 12 %; Feuchtebereich 30 % bis 25 %: Temp. $63\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 8 %; Ende: Temp. $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 5 %
- Standardtrocknung mit erhöhter Endtemperatur (STplus): Start: Temp. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 12 %; Feuchtebereich 30 % bis 25 %: Temp. $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 8 %; Ende: Temp. $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 5 %
- Hochtemperaturtrocknung (HT): Start: Temp. $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 12 %; Feuchtebereich 30 % bis 25 %: Temp. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 4 %; Ende: Temp. $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 4 %
- Niedrigtemperaturtrocknung (NT): Start: Temp. $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 2 %; Feuchtebereich 30 % bis 25 %: Temp. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 8 %; Ende: Temp. $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, u_{gl} 12 %

Die Auswahl der Trocknungsprogramme erfolgte in erster Linie nach Praxisrelevanz für die industrielle Nadelschnittholz-trocknung in Mittel- und Nordeuropa. Die NT wurde als Beispiel einer kommerziell angewendeten Methode der Niedrigtemperaturtrocknung ausgewählt und in Anlehnung an das System 603 der Firma Mühlböck (Eberschwang, Österreich) durchgeführt.

In der Trocknungsphase vom saftfrischen Zustand bis zur Fasersättigung weicht die Niedrigtemperaturtrocknung deutlich von den Bedingungen einer Frischluft-Abluft-Trocknung ab. Bei geringer Temperatur ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird die Trocknung durch einen sehr hohen Luftdurchsatz erzielt. Dabei wird die Luft in der Trockenkammer nicht je nach Feuchtezustand mehr oder weniger häufig durch den Stapel zirkuliert, sondern als aufgewärmte,

trockene Frischluft einmal durch den Stapel geleitet und dann wieder aus der Kammer geführt. Der Vorteil des Verfahrens sind sehr kurze Trocknungszeiten. Zur Umsetzung im Technikumstrockner wurde ein zusätzlicher Ventilator eingebaut, mit dem ca. $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ Außenluft zusätzlich durch die Heizregister und den Holzstapel geleitet wurden. Abgeführt wurde die Luft durch die permanent geöffnete Abluftklappe der Kammer. Dabei lag aufgrund der hohen relativen Feuchte der Außenluft die Gleichgewichtsfeuchte statt beim Sollwert von 2 % bei 3,75 %. Ist der Fasersättigungsbereich unterschritten, wird die Trocknung wie eine konventionelle Frischluft-Abluft-Trocknung weitergeführt.

Es wurde für alle Trocknungen eine Zielfeuchte von maximal 16 % gewählt, da dies für unverleimte Bauprodukte ein industrieüblicher Wert ist. Die Priorität lag jedoch darauf, eine möglichst homogene Feuchteverteilung zwischen den Brettern einer Trocknung zu erzielen, und zwar trotz der gemeinsamen Trocknung von Kern- und Splintbrettern mit ihren sehr unterschiedlichen Ausgangsfeuchten, um den Einfluss unterschiedlicher Holzfeuchten auf die Produktemissionen zu minimieren. Daher fand nach Abschluss der eigentlichen Trocknungsphase, d. h. nach Erreichen der Zielfeuchte, bei allen Trocknungsprogrammen eine dreistündige Konditionierungsphase bei einer Ausgleichsfeuchte von 12 % statt. Es schloss sich eine Ausgleichsphase an, in der das Holz in der Kammer bei laufenden Ventilatoren abgekühlt und in diesem Zustand bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C bis zum Öffnen der Kammer klimatisiert wurde. Die Entnahme aus der Kammer und das Ab stapeln fand jeweils am Montag nach Trocknungsbeginn statt.

Unmittelbar nach dem Entladen der Trockenkammer erfolgte die Aufarbeitung der Probenbretter. Die Dicke der getrockneten Bretter betrug ca. 26,5 bis 27 mm. Die Hirnenden der Bretter wurden um jeweils 30 cm gekappt, um Bereiche mit verminderter Feuchte auszuschließen. Mittels Nachweis durch ein Kiefern kernholzreagenz (10 % NaNO_2 plus 1 % o-Anisidin in saurer Lösung) auf den angeschnittenen Hirnflächen konnte sichergestellt werden, dass die Probenstücke ausschließlich aus Kern- oder Splintholz bestanden. Äste, Harzgallen, Risse oder eingewachsene Rinde wurden, soweit erkennbar, ausgeschlossen, da diese Holzfehler mit Ausnahme von Rissen in aller Regel mit einem untypischem oder erhöhtem Gehalt an Inhaltsstoffen einhergehen (Fengel und Wegener 1989) und daher die Emissionen des Materials gravierend beeinflussen können (Ingram *et al.* 2000b). Neben Probenkörpern für die Emissionsmessungen wurde aus den Probenbrettern Riegel für Darrproben zur Holzfeuchtebestimmung und für Inhaltsstoffanalysen entnommen. Die Riegel für die Inhaltsstoffanalysen wurden doppelt in Alufolie und anschließend in Polyethylen-Beutel verpackt und bei -20 °C tief gefroren. Die Bestimmung der Holzfeuchte erfolgte umgehend nach EN 13183-1 (2002).

Für die Emissionsmessungen wurden aus den Probenbrettern Probenstücke mit den Abmessungen $200 \times 60,2 \times 26,5 \text{ mm}^3$ geschnitten. Da ausschließlich die Flächen getestet werden sollten, erfolgte eine Abdichtung der Kanten mit selbstklebender, nicht-emittierender Aluminiumfolie. Für die gewünschte Gesamtprobenfläche von 722 cm^2 (vgl. 4.1.3) wurden je Prüfkammer, d. h. je Emissionsprüfung, drei Probenstücke zusammengestellt. Dabei wurde nach Kern bzw. Splint sowie nach oberem bzw. unterem Stammteil getrennt. Um eine Homogenisierung der ggf. großen Schwankungen des Inhaltsstoffgehalts zwischen einzelnen Bäumen zu erzielen, wurden Probenkörper von drei unterschiedlichen

Stämmen zusammen getestet. Dabei wurde jeweils Material der Stämme 1, 2 und 3 als Probe A und Material der Stämme 4, 5 und 6 als Probe B zusammengefasst. Tabelle 4 zeigt exemplarisch die Zusammenstellung für eine Prüfkammer.

Tabelle 4: Beispiel Prüfkammerbelegung

Prüfkammer I mit Probe A, Kern, oben
<i>Probenstück Stamm 1 - Fläche 240,8 cm²</i>
<i>Probenstück Stamm 2 - Fläche 240,8 cm²</i>
<i>Probenstück Stamm 3 - Fläche 240,8 cm²</i>
Probenfläche A gesamt 722,4 cm ²

Es erfolgte somit eine Parallelmessung von gleichem Material aus unterschiedlichen Stämmen, wobei je Trocknung insgesamt acht Produktemissionsmessungen durchgeführt wurden. Da nicht von jedem Stamm genügend Splintholz für Probenstücke zur Verfügung stand, musste insbesondere für die B-Proben auf Material von anderen Stämmen zurückgegriffen werden. Tabelle 5 zeigt die Zusammenstellung je Prüfkammer für die vier verschiedenen Trocknungen.

Tabelle 5: Materialzusammenstellung je Prüfkammer und Trocknung. „123-OK“: Probe besteht aus Probenstücken von Stämmen 1, 2 und 3, Kernholz oberer Stammbereich.

Prüfkammer	NT	ST	STplus	HT	
I	123-OK	123-OK	123-OK	123-OK	Proben A
II	111-OS	123-OS	123-OS	113-OS	
III	123-UK	123-UK	123-UK	123-UK	
IV	111-US	123-US	133-US	133-US	
V	456-OK	456-OK	456-OK	456-OK	Proben B
VI	456-OS	456-OS	456-OS	456-OS	
VII	456-UK	456-UK	456-UK	456-UK	
VIII	456-US	456-US	556-US	455-US	

Ziel der Materialauswahl und -zusammenstellung war es, soweit wie möglich vergleichbares Holz für alle vier Trocknungen bereitzustellen. Dadurch sollte vermieden werden, dass die Einflüsse der unterschiedlichen Trocknungsprogramme auf die Produktemissionen durch Unterschiede im Material überlagert werden. Die Probenstücke wurden unmittelbar nach der Aufarbeitung in die Emissionsprüfkammern eingebracht.

4.1.3 Methoden

Die Emissionen wurden in Prüfkammern aus Glasexsikkatoren (siehe Abbildung 8) nach DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) ermittelt. Das Volumen eines Glasexsikkators betrug 23,5 Liter. Die Temperierung auf den geforderten Wert von $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte durch Aufstellung der Prüfkammern in einem temperierten Labor. Die durch die Kammern geführte Luft wurde gereinigt (Oilfreepac 2000, Donaldson) und enthielt danach weniger als $0,003 \text{ mg m}^{-3}$ Kohlenwasserstoffe und weder Wasser noch Öldämpfe aus der Druckluftaufbereitung. Zur Konditionierung der Prüfkammerluft auf $50 \pm 5 \text{ \%}$ relative Luftfeuchte wurde ein trockener Teilluftstrom mit einem befeuchteten Teilluftstrom gemischt. Die Befeuchtung erfolgte, indem die Luft durch eine mit entmineralisiertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet wurde. Die verschiedenen Luftströme wurden mithilfe von Schwebekörper-Strömungsmessern (Analyt-MTC und ABB) eingestellt. Der Gesamtfluss an konditionierter Luft betrug je Prüfkammer 1200 ml min^{-1} , das entspricht 3,1 Luftwechseln pro Stunde. Temperatur und Luftfeuchte wurden am Lufteingang der Prüfkammer gemessen.

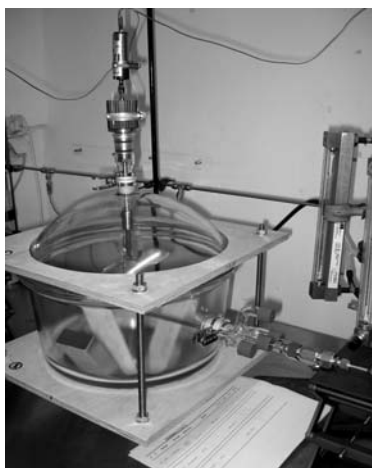


Abbildung 8: Prüfkammer aus einem Glasexsikkator

Ein am Exsikkatordeckel angebrachtes Rührwerk, über einen Magnetrührverschluss durch einen Elektromotor betrieben, durchmischte die Prüfkammerluft. Dabei betrug die Luftgeschwindigkeit $0,15 \text{ m s}^{-1}$ bis $0,2 \text{ m s}^{-1}$, gemessen wenige Millimeter über der Probenoberfläche. Jann *et al.* (1999) demonstrierten die grundsätzliche Eignung des beschriebenen Prüfkammeraufbaus und -volumens zur Messung von VOC-Emissionen aus Bauprodukten. Makowski und Ohlmeyer (2006c) bestätigten die Übertragbarkeit der Resultate von Emissionsmessungen an OSB in diesen Kammern auf Messungen in einer 1 m^3 großen Prüfkammer.

Die eingebrachte Probenoberfläche je Kammer betrug insgesamt 722 cm^2 . Daraus ergab sich eine Raumbeladung (Beladungsfaktor) L von $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und eine flächenspezifische Luftdurchflussrate q von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Luftprobenahmen und die Analytik erfolgten nach DIN ISO 16 000 Teil 6 (2004). Die Luftproben wurden mittels einer Pumpe

(SCP GmbH und Analyt MTC) mit elektronischer Flusskontrolle und einer Flussrate von $100 \pm 0,8 \text{ ml min}^{-1}$ entnommen und durch ein mit Tenax TA als Adsorbens gefülltes Röhrchen geleitet. Jedes Röhrchen enthielt 200 mg Tenax TA (60 – 80 mesh). Das jeweilige Probenahmevolumen wurde in Abhängigkeit vom Probenalter und der damit zu erwartenden Konzentration der Substanzen gewählt und betrug 0,5 bis maximal 8 Liter Prüfkammerluft. Die mit Tenax TA gefüllten Röhrchen wurden vor jeder Luftprobennahme unter hochreinem Stickstofffluss thermisch gereinigt und mit 200 ng deuterisiertem Toluol ($\text{Toluol}_{\text{d8}}$), gelöst in Methanol, als internem Standard beaufschlagt. Zur Identifizierung und Quantifizierung der in der Probenluft enthaltenen VOCs wurde das beprobte Tenax TA thermisch desorbiert (TDS 3, Gerstel) und die Substanzen über ein Kaltaufgabesystem (KAS 4 Gerstel) in einen Gaschromatograph (GC) (Agilent 6895) mit Massenspektrometer (MS) (Agilent 5973N inert) als Detektor überführt. Als Säule wurde eine DB-1701 (30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 0,25 μm Filmdicke, Agilent) verwendet und als Trägergas Helium 5.0.

Folgende Parameter kamen für die Thermodesorption und die GC-MS-Analytik zur Anwendung:

- Thermodesorption: 280 °C über 10 Minuten gehalten
- KAS: 3 Minuten Adsorption auf einem mit Tenax TA gefüllten Glasliner bei -30 °C, danach mit 720 °C min^{-1} auf 290 °C, Haltezeit 3 min, Splitverhältnis 1:20
- GC Ofenprogramm: 40 °C für 4 Minuten gehalten, mit 6 °C min^{-1} auf 90 °C und mit 8 °C min^{-1} auf 200 °C, Halten von 280 °C über 5 Minuten.
- MS: 2,2 (3,8) Scans s^{-1} (29 - 400 amu)

Grundlage der Quantifizierung war eine Fünfpunkt-Kalibrierung unter Verwendung von Reinsubstanzen und dem bei allen Messungen verwendeten internen Standard $\text{Toluol}_{\text{d8}}$ zur Berechnung relativer Responsefaktoren. Zur Quantifizierung von Verbindungen ohne Standardsubstanz wurde der relative Responsefaktor einer ähnlichen Verbindung verwendet:

- Terpene: α -Pinen
- gesättigte Aldehyde: Pentanal und Hexanal
- ungesättigte Aldehyde: 2-Heptenal
- Ketone: 2-Heptanon
- Alkohole: 1-Pentanol
- unbekannte Substanzen: $\text{Toluol}_{\text{d8}}$.

In den Emissionen von Kernholz wurden zum Teil unbekannte Peaks gefunden, die nach Abgleich der Massenspektren mit denjenigen der Bibliothek (National Institute of Standards and Technology-NIST, 2002) vermutlich Terpenoide darstellen. Die Quantifizierung erfolgte mit $\text{Toluol}_{\text{d8}}$. Ferner wurden mit Benzaldehyd und Toluol Substanzen detektiert, deren Herkunft unklar ist. Beide Stoffe können als Abbauprodukte des Adsorbens

Tenax TA auftreten (Larsen *et al.* 1998, Uhde 2009). Insbesondere Benzaldehyd wurde allerdings auch als echter Emittent aus Holzprodukten in Betracht gezogen (Englund und Kristensson 1995, Ingram *et al.* 1995b, Baumann *et al.* 2000, Arshadi und Gref 2005, Makowski und Ohlmeyer 2006a). Insbesondere Baumann *et al.* (2000) bestimmten relativ hohe Mengen von bis zu $325 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Benzaldehyd für MDF aus Southern Pine. Toluol kann nach Larsen *et al.* (1998) auch aus Holzprodukten stammen. In der vorliegenden Studie wurden daher die Emissionen von Benzaldehyd und Toluol berücksichtigt. Essigsäureemissionen konnten zum Teil detektiert werden, wurden allerdings nicht berücksichtigt, da die verwendete Analytik sich nicht für eine zuverlässige und reproduzierbare Bestimmung eignete (Larsen *et al.* 1998, Jann *et al.* 1999). Ionenchromatographie als geeignetere Analysemethode (vgl. Risholm-Sundman *et al.* 1998) stand zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht zur Verfügung.

Aus der Addition aller Einzelkonzentrationen einer Messung berechnete sich ein Summenwert, der im Folgenden als Gesamt-VOC-Wert bezeichnet wird. Gegebenenfalls detektierte Essigsäurekonzentrationen sind in diesem Wert nicht enthalten.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software MSD ChemStation (Agilent Technologies, Build 75, 1989-2003). Die Ergebnisse werden als Prüfkammerkonzentration C in $\mu\text{g m}^{-3}$ angegeben. Da mit einer flächenspezifischen Luftdurchflussrate $q = 1 \text{ m}^{-3} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ geprüft wurde, sind die Werte der Kammerkonzentration gleich den flächenspezifischen Emissionsraten SER_a in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, wie Einsetzen in Gleichung (1) (ECA 1997a), siehe S. 30, zeigt.

Gleichung (1) ist gültig, sofern die Prüfkammerkonzentration konstant ist oder wenn die Veränderungen pro Zeiteinheit vernachlässigbar sind. Dies ist der Fall, wenn die mit Gleichung (2), siehe S. 31, angegebene Bedingung erfüllt ist (ECA 1997a). Rechnungen mit Werten aus unterschiedlichen Messungen bestätigten dies. Daher können die Messergebnisse sowohl als Prüfkammerkonzentration als auch als flächenspezifische Emissionsraten betrachtet werden, was hilfreich für den Vergleich mit Ergebnissen aus anderen Studien ist.

Die Standardprüfdauer betrug 28 Tage. Darüber hinaus wurden jeweils eine Kern- und eine Splintprobe von jeder der durchgeführten Trocknungen über einen längeren Zeitraum getestet. Es wurden die B-Proben des oberen Stammteils ausgewählt, da hier sowohl für die Kern- als auch die Splintproben die vorgesehene Materialzusammenstellung (je Probe Material von Stamm 4, 5 und 6 zu jeweils gleichen Anteilen) eingehalten werden konnte. Aufgrund der begrenzten Prüfkammerkapazität wurden ausschließlich die Kern- und Splintproben aus der NT-, ST-, und HT-Trocknung durchgängig bis 133 Tage Testdauer geprüft. Die STplus- und die NT-getrockneten Proben wurden nach 28 bzw. 133 Tagen Prüfdauer klimatisiert gelagert und erneut von Prüftag 305 bis 357 bzw. 238 bis 303 in Prüfkammern eingebracht. Die ST-getrockneten Proben wurden durchgängig bis 182 Tage getestet. Die klimatisierte Lagerung erfolgte bei 50 % relativer Luftfeuchte und 23°C , wobei Luftwechsel und -geschwindigkeit nicht den Prüfkammerbedingungen angepasst werden konnten. Ferner wurde auch anderes Probenmaterial im Lagerraum aufbewahrt. Daher erfolgte nach Wiedereinbringen der zwischengelagerten Probenstücke eine mindestens einwöchige Klimatisierungsphase in der Prüfkammer, bevor mit der Luftprobennahme

begonnen wurde. In diesem Zeitraum sollten gegebenenfalls auf der Prüfkörperoberfläche adsorbierte Verbindungen freigesetzt werden.

Zur Beschreibung der Langzeitterpenemissionen wurden zwei verschiedene Modelle verwendet. Gleichung (3) zeigt das doppelt-exponentielle Modell (Tichenor und Guo 1991, Guo 2002a, Guo *et al.* 2002):

$$C = LE_1(e^{-k_1t} - e^{-Nt})/(n - k_1) + LE_2(e^{-k_2t} - e^{-Nt})/(n - k_2) \quad (3)$$

C = Prüfkammerkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$

L = Beladungsgrad in $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$

n = Luftwechselrate in h^{-1}

E_1 = Emissionsrate 1 in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$

E_2 = Emissionsrate 2 in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$

k_1 = Abklingkonstante von E_1 in h^{-1}

k_2 = Abklingkonstante von E_2 in h^{-1}

Gleichung (4) beschreibt das Modell auf Basis einer vollständigen Potenzfunktion (Colombo *et al.* 1994):

$$C = A/(1 + Bt^d) \quad (4)$$

C = Prüfkammerkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$

t = Zeit in h

A, B, d : positive Konstanten

Als Maß der Anpassungsgüte einer Kurve an die gemessenen Daten wurden nach (Schunn und Wallach 2005) das Bestimmtheitsmaß (R^2) sowie die *root mean square deviation* (Wurzel der Abweichungsquadrate, RMSD) verwendet. Dabei berechnet sich die RMSD nach:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y(x_i))^2}{N - p}} \text{ in } \mu\text{g m}^{-3} \quad (5)$$

y_i = gemessene Prüfkammerkonzentration

$y(x_i)$ = berechnete Prüfkammerkonzentration

N = Anzahl der Beobachtungen

p = Anzahl der Parameter

Neben der RMSD wurde auch der Variationskoeffizient (VK) der RMSD angegeben, um einen Wert zu erhalten, der sich nicht auf die absolute Höhe der angepassten Emissionen bezieht, sondern die Abweichung auf den Mittelwert normiert. Dies ist sinnvoll für den Vergleich der Anpassungen von Kern- und Splintholzemissionen, da sich hier die Höhe der Emissionen erheblich voneinander unterscheidet.

$$\text{VK(RMSD)} = \frac{\text{RMSD}}{\bar{x}} \times 100 \text{ in } \% \quad (6)$$

$\bar{x}$ = Mittelwert der Messdaten

4.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6 zeigt die nach der Trocknung ermittelten Holzfeuchten des Probenmaterials. Bei allen Proben wurde die Zielfeuchte von 16 % unterschritten. Der Variationskoeffizient lag unter 10 %, mit Ausnahme der HT-getrockneten Kernproben A (15,7 %), somit wurde eine relativ homogene Feuchteverteilung innerhalb der Bretter einer Trocknung erzielt. Jedoch wichen die Endfeuchten zwischen den unterschiedlichen Trocknungen zum Teil voneinander ab. Die Holzfeuchten der Kernproben aus den Trocknungen NT, ST und STplus lagen zwischen 12 bis 13 %, die der Splintproben aus den gleichen Trocknungen waren mit Werten zwischen rund 13 und 14 % um ein Prozent höher. Demgegenüber wiesen die Proben aus der HT mit 10 bzw. 10,5 % (Kern) und 10,7 bzw. 11,1 % (Splint) deutlich geringere Holzfeuchten auf.

Tabelle 6: Holzfeuchten der getrockneten Proben; n = 6

	NT		ST		Stplus		HT	
	<i>Kern-A</i>	<i>Splint-A</i>	<i>Kern-A</i>	<i>Splint-A</i>	<i>Kern-A</i>	<i>Splint-A</i>	<i>Kern-A</i>	<i>Splint-A</i>
Mittelwert in %	12,5	12,7	12,7	14,4	13,0	13,8	10,0	10,7
Varianzkoeff. in %	9,7	7,4	4,7	5,4	8,7	7,8	15,7	9,2
	<i>Kern-B</i>	<i>Splint-B</i>	<i>Kern-B</i>	<i>Splint-B</i>	<i>Kern-B</i>	<i>Splint-B</i>	<i>Kern-B</i>	<i>Splint-B</i>
Mittelwert in %	12,0	13,1	12,9	13,8	11,9	14,3	10,5	11,1
Varianzkoeff. in %	4,8	3,8	5,8	9,8	4,9	3,4	5,1	7,4

4.1.4.1 Kernholzemissionen – Untersuchungen über 28 Tage

Die Gesamt-VOC-Emissionen von Kernholz lagen an Tag 1 der Prüfungen zwischen maximal $8710 \mu\text{g m}^{-3}$ und minimal $2400 \mu\text{g m}^{-3}$. An Tag 28 wurden $3780 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $1330 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt. Vergleichbare Werte stellte Englund (1999) für Bodenbretter aus Kiefer mit einem Kernholzanteil von 75 % bis 83 % mit $7100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bis $4370 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 3 und $5970 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bis $2810 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28 der Prüfung fest.

Der Anteil der Terpene an den gesamten Emissionen, gemittelt über den Prüfzeitraum, betrug bei allen Kernholzproben 98 % bis 99 %, Terpenoide machten 0,2 % bis 0,7 % und Aldehyde 0,2 % bis 1,5 % aus. Ferner wurden Toluol und 1-Butanol mit zusammen höchstens 0,4 % detektiert. Über die Untersuchungsdauer konnte keine Veränderung der Anteile der verschiedenen Substanzklassen festgestellt werden.

Terpene

α -Pinen dominierte die Terpenemissionen mit 43 % bis 63 % (gemittelt über den Prüfungszeitraum), wobei die B-Proben tendenziell höhere α -Pinen-Anteile aufwiesen als die A-Proben. 3-Caren war mit 33 % bis 45 % das am zweithäufigsten detektierte Terpen. Hierbei waren keine Unterschiede zwischen den A- und den B-Proben erkennbar. Das dritthäufigste Terpen, β -Pinen, trat dagegen in deutlich höheren Mengen in den Emissionen

der A-Proben verglichen mit den B-Proben auf. Während die Anteile bei den A-Proben zwischen 2,7 % und 8,6 % schwankten, mit einer Tendenz zu höheren Werten bei den Proben aus dem oberen Stammbereich, lagen die β -Pinen-Anteile der B-Proben einheitlich bei 0,3 % bis 0,5 %. Diese Unterschiede sind vermutlich auf Schwankungen in der Zusammensetzung der Monoterpene zwischen den verschiedenen verwendeten Stämmen zurückzuführen (Lange und Weißmann 1988). Englund (1999) detektierte in den Emissionen von Kiefernproben mit überwiegendem Kernanteil α -Pinen und 3-Caren als Hauptbestandteile, wobei für die meisten Proben die α -Pinen-Konzentrationen um den Faktor 2 bis 4 höher lagen als die Konzentrationen von 3-Caren.

Ferner wurden in den eigenen Luftproben Limonen, Terpinolen, Myrcen, Camphen, Phellandren, Terpinen und para-Cymol gefunden. In deutlich geringeren Mengen von in der Regel weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ traten Tricyclen, Thujen, meta- und ortho-Cymol sowie Longifolen als einziges Sesquiterpen auf. In vergleichbaren Mengen lagen die detektierten Terpenoide vor. Neben Terpeneol wurden drei weitere Substanzen gefunden, bei denen es sich nach Abgleich der Massenspektren mit denen in der Bibliothek aufgeführten vermutlich um Terpenoide handelt. Bei Proben mit insgesamt höheren Terpenemissionen konnte eine größere Anzahl unterschiedlicher Terpene und Terpenoide bestimmt werden als bei Proben mit niedrigeren Terpenemissionen. Cymole und Terpenoide kommen inhärent in Nadelhölzern vor (Fengel und Wegener 1989), können aber vermutlich auch während der technischen Trocknung durch Umlagerung und Oxidation aus α -Pinen und Limonen gebildet werden (Ingram *et al.* 1995b, McGraw *et al.* 1999). Die detektierten Substanzen sowie die Mengen, in denen sie auftraten, deckten sich im Wesentlichen mit den Ergebnissen von Englund (1999).

Den Verlauf der Terpenemissionen der Kernholzproben A und B aus dem oberen Stammbereich zeigt Abbildung 9, denjenigen der Proben aus dem unteren Stammbereich Abbildung 10. In der Regel wiesen die Proben aus der NT- und der STplus-Trocknung höhere Terpenemissionen auf, insbesondere zu Prüfbeginn, als die Proben aus der ST- und HT-Trocknung.

An Tag 1 lagen die Emissionen der beiden bei geringeren Temperaturen getrockneten A-Proben aus dem oberen Stammabschnitt bei rund $7260 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT) bzw. $6850 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST). Die A-Proben (oberer Stammabschnitt) aus der STplus- und der HT-Trocknung setzten mit $2810 \mu\text{g m}^{-3}$ und $2360 \mu\text{g m}^{-3}$ deutlich geringere Terpenemengen frei.

Die beiden höher emittierenden A-Proben zeigten ein deutliches Abklingverhalten mit Werten von $2870 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT) bzw. $3040 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST) an Tag 28, damit sanken die Emissionen um das rund 2,4-fache. Demgegenüber verringerten sich die Terpenemissionen der HT- und der STplus- getrockneten A-Proben kaum. An Prüftag 28 wurden Werte von $1630 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $2050 \mu\text{g m}^{-3}$ bestimmt, damit sanken die Emissionen um einen Faktor von ca. 1,4. Die Kurven der NT-A- und der ST-A-Probe überschnitten sich in ihrem Verlauf, während die Terpenemissionen der HT-A-Probe über die gesamte Prüfdauer geringfügig unter denen der STplus-A-Probe lagen.

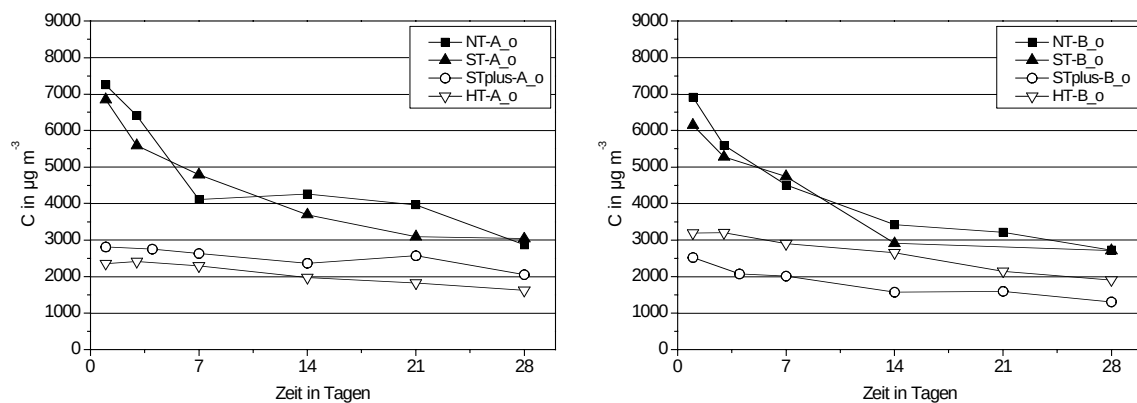


Abbildung 9: Terpenemissionen der Kiefernkernproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich

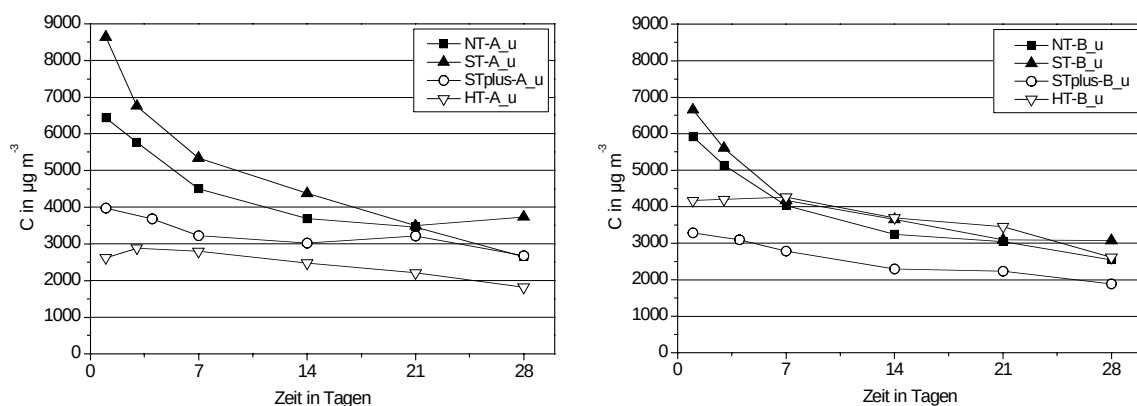


Abbildung 10: Terpenemissionen der Kiefernkernproben A (links) und B (rechts) aus dem unteren Stammbereich

Vergleichbar den A-Proben aus den oberen Stammteilen lagen die Terpenemissionen der B-Proben aus den oberen Stammteilen mit ca. $6920 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT) bzw. $6150 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST) an Tag 1 deutlich über den Ein-Tages-Werten der bei höheren Temperaturen getrockneten Proben. Ebenfalls vergleichbar war der Abklingfaktor von rund 2,4. Die Werte lagen entsprechend für Tag 28 bei $2730 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT) bzw. $2720 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST).

Die Emissionen der STplus- und HT-getrockneten B-Proben aus dem oberen Stammschnitt betrugen am ersten Prüftag $2520 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) bzw. $3190 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Die 28-Tages-Werte lagen bei $1310 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $1910 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Damit verringerten sich die Terpenemissionen im Prüfungsverlauf um das 1,8-fache. Bei den A- als auch den B-Proben überschritten sich die Kurven der NT- und der ST-Probe in ihrem Verlauf. Im Unterschied zu der entsprechenden A-Probe setzte die HT-B-Probe während der gesamten Prüfung mehr Terpene frei als die STplus-B-Probe.

Für A-Proben aus dem unteren Stammbereich wurden folgende gerundete Terpenkonzentrationen an Prüftag 1 ermittelt: $8640 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $6430 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $3970 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $2620 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). An Tag 28 lagen die Terpenemissionen bei $3730 \mu\text{g m}^{-3}$

(ST), $2651 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $2650 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) bzw. $1820 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Damit reduzierten sich im Prüfungsverlauf wie bei den entsprechenden Proben aus dem oberen Stammbereich die Emissionen der bei niedrigeren Temperaturen getrockneten Proben um den Faktor 2,4 und die der bei höheren Temperaturen getrockneten Proben um den Faktor 1,5. Die B-Proben aus dem unteren Stammbereich setzten an Tag 1 Terpenmengen von $6650 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $5911 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $4170 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT) und $3290 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) frei. An Tag 28 waren diese Konzentrationen abgeklungen auf $3070 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $2610 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT), $2550 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT) und $1890 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus). Auffällig waren die von der HT-Probe abgegebenen Emissionen, die ab 7 Tagen bis Prüfende vergleichbare Werte wie die Proben aus der NT- und der ST-Trocknung erreichten. Die Terpenemissionen der NT- und der ST-getrockneten Proben klangen damit um den Faktor 2,3 und die Terpenemissionen der STplus- und der HT-getrockneten Proben um den Faktor 1,7 ab.

Generell setzten die Proben aus dem unteren Stammbereich höhere Terpenemissionen frei als die entsprechenden Proben aus dem oberen Stammbereich. Dies ist folgerichtig, da im unteren Stammbereich wegen des höheren Harzgehaltes auch die Konzentration von Monoterpenen höher ist als im oberen Stammbereich (Lange *et al.* 1989, Strömvall und Petersson 2000). Auch Aehlig und Broege (2005) stellten eine vielfach höhere Terpenabgabe von Kiefernkernholz bei Material aus einer Stammhöhe von 1 Meter im Vergleich zu Material aus einer Höhe von 7 oder 13 Metern fest. Bei den eigenen Untersuchungen bildeten die A- und B-Proben aus der NT-Trocknung eine Ausnahme, hier lagen die Terpenemissionen der Proben aus dem oberen Stammbereich etwas über denen des unteren Stammbereichs.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Proben, die bei niedrigeren Temperaturen getrocknet wurden, insbesondere zu Prüfbeginn deutlich größere Terpenmengen freisetzten als solche, deren Trocknung bei höheren Temperaturen stattfand. Dies deutet darauf hin, dass das Trocknungsprogramm einen Einfluss auf die Terpenemissionen hat, d. h. bei höheren Trocknungstemperaturen werden mehr Terpene während der technischen Trocknung aus dem Holz ausgetragen als bei Trocknungen mit niedrigeren Temperaturen. Dies stimmt überein mit Untersuchungen von Englund und Nussbaum (2000), die den Terpengehalt von Kiefernkern- und Splintproben vor und nach Trocknungen bei 60°C und bei 110°C bestimmten.

Für alle Proben wurde eine deutlich größere Abnahme des Terpengehalts nach der Hochtemperaturtrocknung als nach der Normaltemperaturtrocknung festgestellt. Kernproben gaben, in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur, 25 % bis 50 % ihres Ausgangsterpengehalts ab, während Splintproben entsprechend 20 % bis 40 % freisetzten. Ungetrocknetes Kernholz enthielt eine rund doppelt so hohe Terpenmenge wie ungetrocknetes Splintholz.

Zwischen den Terpenemissionen von NT- und ST-Proben konnten keine klaren Unterschiede festgestellt werden. Möglicherweise waren die Temperaturunterschiede zwischen den beiden Trocknungsprogrammen nicht ausgeprägt genug, um deutliche Unterschiede in der Höhe der Emissionen zu bewirken. Ferner ist zu vermuten, dass der Einfluss der Trocknungsprogramme bei einigen Proben trotz der aufwändigen Probenauswahl und

Materialzusammenstellung von Unterschieden im Extraktstoffgehalt überlagert wurde. Insbesondere die hohen Emissionen von Probe ST-A und von den HT-getrockneten B-Proben aus dem oberen und dem unteren Stammbereich deuten möglicherweise auf erhöhte Monoterpengehalte im Holz hin. Gründe dafür können zum einen im Probeninneren gelegene Harzgallen oder verkiente Holzbereiche sein, zum anderen kann die Variabilität des Gehalts an Oleoresin innerhalb des Stammquerschnitts eine Rolle spielen. Uprichard und Lloyd (1980) stellten für *Pinus radiata* fest, dass der Harzgehalt des inneren Kernholzes mit dem Baumalter ansteigt. Auch nach Strömvall und Petersson (2000) ist im inneren Kernholz von Kiefern mit deutlich erhöhten Harzgehalten zu rechnen. Mit dem für diese Arbeit gewählten Einschnittmuster (siehe Abbildung 6) wurden für die Kernproben (und genauso für die Splintproben) Bretter verwendet, die sich, soweit dies im Einschnitt realisierbar war, in jeweils ähnlichem Abstand zum Kern befanden und nicht aus dem inneren Kernholz bestanden. Da Kiefernholz ein sehr inhomogenes Material ist, waren vermutlich trotzdem die Harz- bzw. Monoterpengehalte zwischen den resultierenden Brettern so unterschiedlich, dass sie Einflüsse der Trocknungsprogramme überdeckten. Ferner ist es möglich, dass bereits auf einer Brettlänge von zwei Metern die Abhängigkeit des Extraktstoffgehalts von der Stammhöhe eine Rolle spielt. Damit wäre ein Probenstück vom zopfseitigen Ende eines Brettes nur bedingt vergleichbar mit einem Probenstück vom fußseitigen Ende des gleichen Brettes.

Neben der Höhe der Terpenemissionen unterschied sich auch der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur. Emissionen von Proben aus der NT- und der ST-Trocknung klangen im Prüfungsverlauf deutlich ab, während dies für die Proben aus der STplus- und der HT-Trocknung nur in weitaus geringerem Maße der Fall war bzw. für die HT-Proben sogar zunächst ein geringfügiger Anstieg festgestellt werden konnte. Als Folge verringerten sich die Unterschiede in der Emissionshöhe der unterschiedlich getrockneten Proben über die Prüfdauer. Die verschiedenen Kurvenformen sind möglicherweise ein Hinweis darauf, dass sich der Einfluss der Trocknungstemperatur nur auf die obersten Holzschichten erstreckt. Demnach würden bei höheren Trocknungstemperaturen zwar größere Mengen an Terpenen verflüchtigt als bei geringeren Trocknungstemperaturen, allerdings ausschließlich in Bereichen nahe der Probenoberfläche.

Im Laufe der Zeit könnte eine Diffusion von Terpenen aus dem Probeninneren an die Oberfläche die Unterschiede des Terpengehalts innerhalb der Probe angleichen und somit auch die Höhe der Emissionen nivellieren. Um zu verfolgen, inwieweit im zeitlichen Verlauf eine Angleichung der Höhe der Terpenemissionen der unterschiedlich getrockneten Proben stattfindet, wurden ausgewählte Proben über 28 Tage hinaus getestet (vgl. 4.1.4.4).

Die Ausbildung unterschiedlicher Terpenkonzentrationen innerhalb eines Brettquerschnitts nach technischer Trocknung ist vermutlich bedingt durch die verschiedenen Mechanismen, die dem Terpententransport aus dem Holz während der Trocknung zugrunde liegen. Wird wie bei den eigenen Versuchen für alle Splint- bzw. Kernproben von jeweils nahezu gleicher Anfangs- und Zielfeuchte ausgegangen, ist die Dauer bzw. das Vorkommen bestimmter Mechanismen vom Trocknungsprogramm abhängig. Bei Trocknungstemperaturen unter 100 °C werden im Bereich über Fasersättigung möglicherweise mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen (z. B. Ölsäure) im Wasser gelöste Terpene mit dem

Kapillarwasserstrom aus dem Holz getragen (Banerjee 2001, Connors *et al.* 2002). Leeren sich während der Trocknung die Zelllumina in zunehmendem Maße bzw. wird der Fasersättigungsbereich unterschritten, werden Terpene vermutlich überwiegend durch Diffusion transportiert, wobei sowohl der Diffusionskoeffizient als auch der Dampfdruck mit steigender Temperatur zunehmen (Zellweger *et al.* 1997, ECA 1997a, Römpf online 2010e). Ferner steigt die Durchlässigkeit des Holzes, je weniger freies Wasser sich in den Zelllumina befindet (Bengtsson 2004a). Bei Temperaturen von geringfügig weniger als 100 °C und einer Holzfeuchte oberhalb Fasersättigung (z. B. bei Hochtemperaturtrocknungen von Kiefernspintmaterial) sind die Bedingungen für eine Wasserdampfdestillation der Terpene gegeben (Marutzky 1978, Englund und Kristensson 1995, Spets und Ahtila 2004), d. h. Terpene und Wasser verdampfen gemeinsam, da der Siedepunkt des „Gemisches“ unter dem des Wassers liegt (Schwedt 2008, Römpf online 2010d). Bei Temperaturen über 100 °C ist von einer Dampfströmung des Wassers auszugehen. Möglicherweise kommt es dabei ebenfalls zu einer Koevaporation der Terpene mit dem Wasser (Englund und Kristensson 1995). Ausserdem werden durch Temperaturen von mehr als 100 °C Diffusionskoeffizient und Dampfdruck der Terpene deutlich erhöht. Der Siedepunkt z. B. von α -Pinen liegt bei 155-156 °C (Römpf online 2010e), d. h. erst in diesem Temperaturbereich kann Dampfströmung dieses Terpens auftreten. Zudem ist zu beachten, dass Terpene im Holz nicht rein, sondern vermischt mit anderen Harzbestandteilen vorliegen, was vermutlich ebenfalls einen Effekt auf die Freisetzung hat. Ferner kommt es ab einer Temperatur von ca. 65 °C zum Fließen bzw. Austreten des Harzes und damit unter Umständen zu einer Verteilung des Harzes über einen größeren Bereich.

Zukünftige Untersuchungen sollten die Bestimmung des Terpengehalts in verschiedenen Schichten des unterschiedlich getrockneten Holzes beinhalten. Eigene Versuche hierzu ergaben Ergebnisse mit schlechter Reproduzierbarkeit und in deutlich geringeren Mengen als Angaben aus der Literatur. Dies wurde sowohl auf die Probenvorbereitung als auch auf die Extraktion mit einer Soxlethapparatur zurückgeführt. Bei der Zerkleinerung des Holzes, der Gefriertrocknung auf nahezu 0 % Holzfeuchte und der Extraktion entwichen vermutlich erhebliche Mengen an Monoterpenen, dies legte auch ein deutlicher Terpengeruch während dieser Arbeitsschritte nahe. Eine Vermeidung der Probleme (Zerkleinerung in gekühlter Umgebung, Trocknung im Vakuum, spezielle Extraktionsapparaturen) hätte einen erheblichen Mehraufwand bedeutet. Ein weiteres Hindernis bestand darin, dass nur bedingt Messzeit an einem GC-MS-System mit Flüssigprobenaufgabe zur Verfügung stand. Aus diesen Gründen musste von einer Bestimmung des Terpengehaltes der Proben abgesehen werden.

Wu und Milota (1999) und Milota und Mosher (2006) stellten fest, dass neben der Trocknungstemperatur auch der absolute Feuchteverlust während der Trocknung einen Einfluss auf die insgesamt über die Trocknungsdauer abgegebene Menge an Emissionen hat, vermutlich über den gekoppelten Austrag von Wasser und flüchtigen Verbindungen. Beobachtet wurden höhere Prozessemissionen bei größerem Feuchteverlust. Wird davon ausgegangen, dass höhere Prozessemissionen geringere Produktemissionen bedeuten, kann ebenfalls geschlossen werden, dass – bei gleicher Ausgangsfeuchte – eine geringere Endfeuchte in geringeren Produktemissionen resultiert. Tabelle 3 zeigt, dass die Holzfeuchten

der ungetrockneten Stämme 1, 2 und 3 mit denen der Stämme 4, 5 und 6 weitgehend übereinstimmten. Unterschiede zeigten sich hingegen in den Feuchten des getrockneten Materials (siehe Tabelle 6). Die Holzfeuchten der Kernproben A und B aus der HT-Trocknung lagen mit 10,0 % bzw. 10,5 % um 2 % bis 3 % unter den Werten der Kernproben aus den übrigen Trocknungen. Dies könnte zu den vergleichsweise niedrigen Terpenemissionen beigetragen haben. Hingegen setzten die STplus-getrockneten A-Proben ähnlich große Terpenemissionen frei wie die A-Proben aus der HT-Trocknung bzw. sogar niedrigere im Fall der B-Proben, was einem Einfluss der Endfeuchte widerspricht.

Aldehyde

Hexanal nahm mit 30 % bis 65 % den größten Anteil an den Gesamtaldehydemissionen der Kernproben ein, gefolgt von Pentanal mit 5,5 % bis 18 %. Es wurden keine Unterschiede zwischen den A- und den B-Proben festgestellt. Daneben wurde Benzaldehyd gefunden, der mit Ausnahme der Emissionen von NT-getrockneten Proben eine Konzentrationen von maximal $10 \mu\text{g m}^{-3}$ nicht überschritt, sowie Butanal, Heptanal und Octanal mit weniger als $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Nonanal wurde in einigen Proben aus der NT-Trocknung in Mengen von $5 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $10 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert. Es wurden keine ungesättigten Aldehyde beobachtet. Diese Ergebnisse decken sich grundsätzlich mit denen Englund (1999), wobei dort höhere Butanalemissionen sowie geringe Konzentrationen 2-Undecenal festgestellt wurden, vermutlich bedingt durch den Splintanteil der Proben von 17 % bis 25 %.

Verlauf und Höhe der Aldehydemissionen der Kernholzproben A und B aus dem oberen Stammbereich bzw. unteren Stammbereich zeigen Abbildung 11 bzw. Abbildung 12.

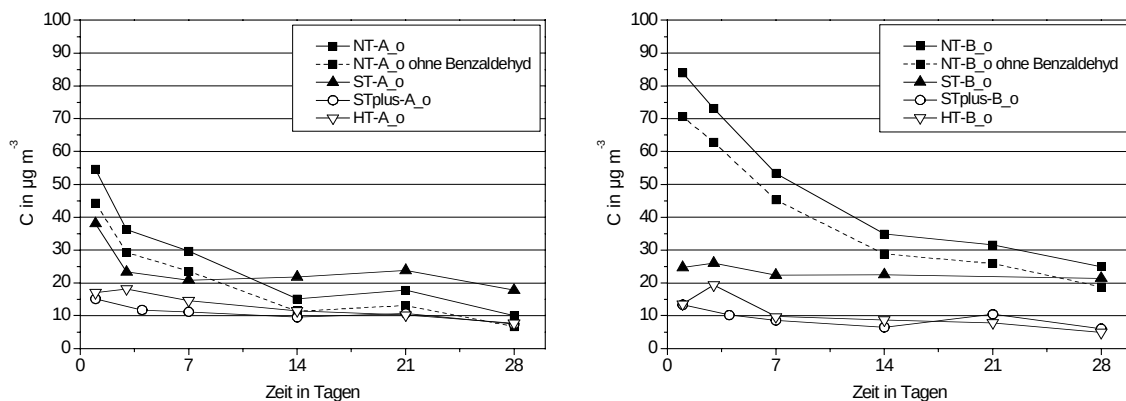


Abbildung 11: Aldehydemissionen der Kiefernkerneproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich

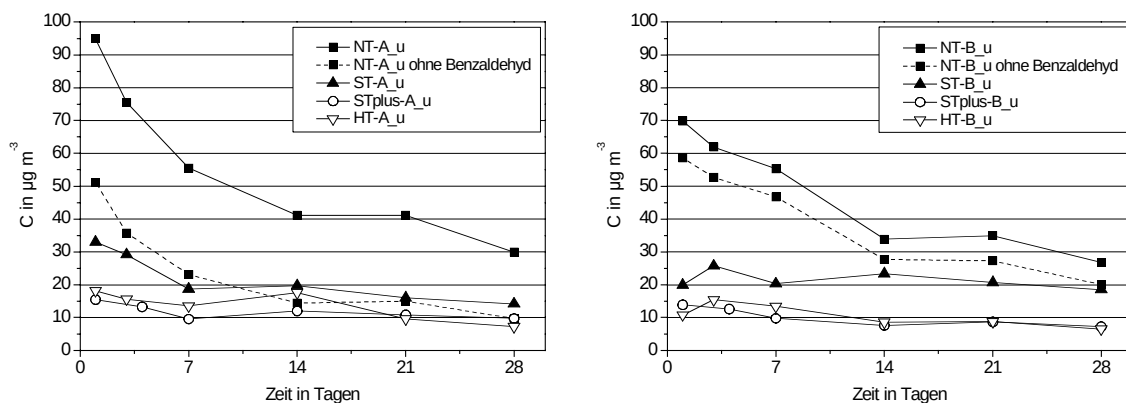


Abbildung 12: Aldehydemissionen der Kiefernkerneproben A (links) und B (rechts) aus dem unteren Stammbereich

Mit Ausnahme der NT-getrockneten Proben wurden für alle Proben sehr ähnliche Aldehydemissionen hinsichtlich Höhe und Verlauf festgestellt. Die für die ST-, STplus- und HT-Proben detektierten Konzentrationen lagen zwischen $38 \mu\text{g m}^{-3}$ und $11 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 bzw. $22 \mu\text{g m}^{-3}$ und $5 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 und unterschieden sich nicht wesentlich zwischen den A- bzw. B-Proben sowie dem oberen bzw. unteren Stammabschnitt. Dagegen setzten die NT-getrockneten Proben mit $55 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $95 \mu\text{g m}^{-3}$ deutlich größere Aldehydmengen frei. Die von Englund an Kiefernkernebretern ermittelten Aldehydemissionsraten betrugen zwischen $32 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $55 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 3 und $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28 der Prüfungen und befanden sich damit in ähnlichen Bereichen wie die Ergebnisse der meisten Proben aus der vorliegenden Untersuchung. Die Ergebnisse von Larsen *et al.* (2000) für eine Kernprobe aus Nordfinnland ergaben hingegen mit rund $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehyden an Tag 4 und unter $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27 höhere Werte, vergleichbar den aus NT-Proben freigesetzten Aldehydkonzentrationen.

Die NT-B-Proben emittierten an Tag 1 $84 \mu\text{g m}^{-3}$ (oberer Stammteil) bzw. $70 \mu\text{g m}^{-3}$ (unterer Stammteil) und an Tag 28 rund $26 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde. Die NT-A-Probe aus dem oberen Stammbereich setzte mit $55 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 1) und $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 28) hingegen deutlich weniger Aldehyde frei, die NT-A-Probe aus dem unteren Stammbereich dagegen mehr ($95 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $30 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28). Eine Betrachtung der Zusammensetzung der von NT-Proben emittierten Aldehyde ergab zum Teil stark erhöhte Benzaldehydkonzentrationen (maximal $44 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 von A-Probe, unterer Stammabschnitt) im Vergleich zu den Proben aus den anderen Trocknungen (weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$). Auch für die ST-A-Proben wurden erhöhte Benzaldehydkonzentrationen festgestellt, allerdings nur für den ersten Prüftag ($22 \mu\text{g m}^{-3}$ oberer Stammteil; $16 \mu\text{g m}^{-3}$ unterer Stammteil). Im Gegensatz zu Hexanal, Pentanal und anderen aliphatisch Aldehyden aus Nadelholzemissionen wird der aromatische Benzaldehyd nicht durch die Autoxidation von Fettsäuren gebildet. Die gestrichelten Linien stellen die Aldehydemissionen der NT-Proben ohne Benzaldehyd dar. Dabei zeigen sich ähnliche Aldehydemissionen für die beiden A-Proben bzw. die beiden B-Proben untereinander. Die Unterschiede zwischen den A- und den B-Proben ergeben sich mutmaßlich durch Variationen der Fettsäuregehalte zwischen unterschiedlichen Stämmen (Saranpää und Piispanen 1994, Piispanen und Saranpää 2002).

Ferner wurde in den Emissionen der NT-getrockneten Kernproben an Tag 1 Toluol und Nonanal in einer Höhe jeweils weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ gefunden. Die Werte sanken tendenziell im Prüfungsverlauf. Während Toluol in Konzentrationen von maximal $6 \mu\text{g m}^{-3}$ auch in den Emissionen der meisten anderen Kernproben festgestellt wurde, konnte Nonanal dort nicht detektiert werden. Nonanal gilt wie Benzaldehyd und Toluol als aus dem Adsorbens gebildetes Artefakt (Englund und Kristensson 1995, Larsen *et al.* 1998), kommt aber ebenfalls als Oxidationsprodukt der Ölsäure in Nadelholzemissionen vor (Back *et al.* 2000). Benzaldehyd wurde, auch in größeren Mengen, in den Emissionen von Holzprodukten nachgewiesen (Ingram *et al.* 1995b, Baumann *et al.* 2000, Arshadi und Gref 2005, Makowski und Ohlmeyer 2006a). Toluol kann nicht nur als Abbauprodukt von Tenax TA entstehen, sondern auch aus Holzprodukten emittieren (Larsen *et al.* 1998). Es bleibt damit unklar, ob die Emissionen von Benzaldehyd, Toluol und Nonanal aus dem Holz stammen oder, zumindest teilweise, Abbauprodukte des Adsorbens sind. Möglicherweise wurde

Tenax TA bei der Beprobung durch Essig- oder Ameisensäure aus den NT-Proben angegriffen. Diese sehr flüchtigen Säuren könnten im Vergleich zu den bei höheren Temperaturen getrockneten Proben weniger stark verflüchtigt worden sein, ferner würden sich durch abklingende Säureemissionen die ebenfalls abnehmenden Benzaldehyd-, Toluol- und Nonanal-Emissionen erklären lassen.

Während die Emissionshöhe der STplus- und HT-getrockneten Proben vergleichbar war, setzten die ST-Proben geringfügig und die NT-getrockneten Proben deutlich mehr Aldehyde frei als die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben. Dies lässt, bei insgesamt sehr niedrigem Emissionsniveau, auf einen Einfluss des Trocknungsregimes schließen. Dabei ist unklar, ob durch höhere Trocknungstemperaturen die Menge der Aldehyde abnahm, indem während der Trocknung mehr Fettsäuren volatilisiert wurden als bei niedrigeren Trocknungstemperaturen, oder ob die zeitversetzt zum induzierenden Temperatureintrag stattfindende Aldehydbildung durch höhere Trocknungstemperaturen nur beschleunigt wurde (Back *et al.* 2000). Makowski *et al.* (2006b) vermuten hauptsächlich eine Beschleunigung der Autoxidation. Der von den Autoren beobachtete Anstieg und Abfall der Aldehydemissionen von Kiefern-OSB verzögerte sich bei Platten, die mit geringeren Temperaturen gepresst wurden gegenüber solchen, die mit höheren Presstemperaturen gefertigt wurden. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnten keine ansteigenden bzw. ein Maximum erreichenden Aldehydemissionen beobachtet werden. Gegenüber der mehrere Tage dauernden Schnittholztrocknung werden für das Heißpressen von Holzwerkstoffen nur wenige Minuten benötigt, daher wurde bei den vorliegenden Proben möglicherweise das Maximum der Aldehydbildung bereits während des Prozesses bzw. der anschließenden Konditionier- und Klimatisierungsphasen durchlaufen. Um den Einfluss der Trocknungstemperatur auf den Gehalt des Holzes an Fettsäuren als Ausgangssubstanzen von Aldehyden zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben extrahiert und die Extrakte auf ihren Fettsäureanteil hin analysiert (siehe 4.4).

Abgesehen von den erläuterten Abweichungen veränderte sich die Zusammensetzung der Aldehydemissionen nicht mit der Trocknungstemperatur. Auch bei den Trocknungen mit höheren Temperaturen wurden keine Abbauprodukte wie z. B. Furfural detektiert, die bei der thermischen Behandlung von Holz auftreten können (Kollmann und Fengel 1965, Manninen *et al.* 2002a, Tjeerdsma und Militz 2005, Boonstra und Tjeerdsma 2006). Von einem Teil der Proben wurde Butanal, Heptanal und bzw. oder Octanal in Konzentrationen von jeweils weniger als $5 \mu\text{g m}^{-3}$ abgegeben.

4.1.4.2 Splintholzemissionen – Untersuchungen über 28 Tage

Für Splintholz ergaben die Emissionstests Gesamt-VOC-Emissionen von höchstens rund $2880 \mu\text{g m}^{-3}$ und mindestens $420 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1. Am 28. Prüftag lagen die Werte bei maximal $660 \mu\text{g m}^{-3}$ und minimal $110 \mu\text{g m}^{-3}$ (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14). Im Vergleich dazu ermittelte Englund (1999) für zwei Splintholzproben tendenziell geringere Gesamt-VOC-Emissionen von $280 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $830 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 3 und $125 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $350 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28 der Prüfungen.

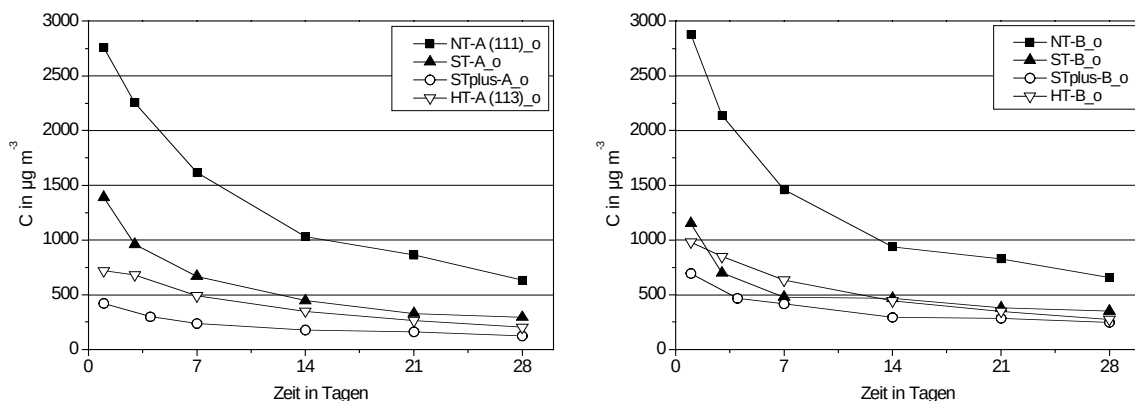


Abbildung 13: Gesamt-VOC-Emissionen der KiefernSplintproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich

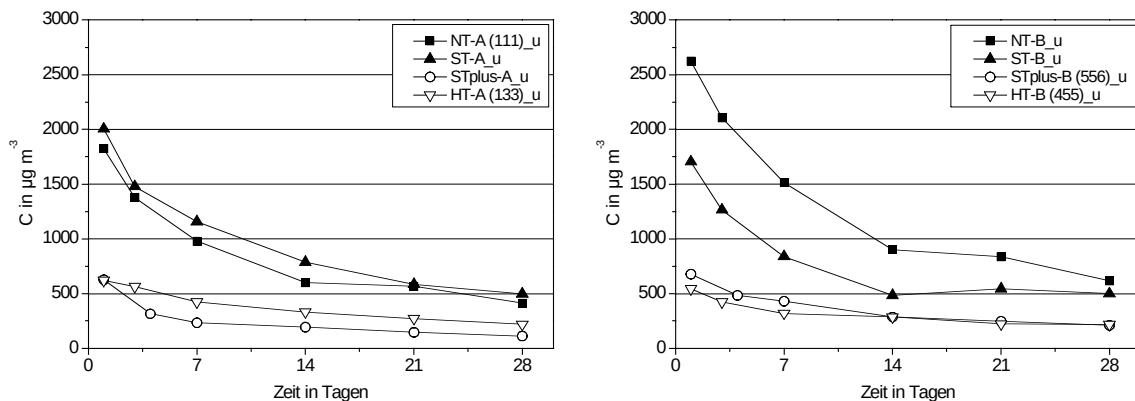


Abbildung 14: Gesamt-VOC-Emissionen der KiefernSplintproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammbereich

Die Emissionen des Splintholzes lagen deutlich niedriger als die des Kernholzes, und auch die Zusammensetzung unterschied sich. Die Komposition der Kernholzemissionen blieb über den Verlauf der Prüfung weitgehend konstant, dagegen sank für Splintholz der Anteil der Terpene an den Gesamtemissionen, während der Aldehydanteil stieg und der Anteil von Verbindungen anderer Substanzklassen konstant blieb.

Der Terpenanteil der Splintholzemissionen lag bei 32 % bis 83 % (unterer Stammabschnitt) bzw. 52 % bis 88 % (oberer Stammabschnitt) zu Prüfbeginn und bei 34 % bis 72 % (unterer Stammabschnitt) bzw. 33 % bis 71 % (oberer Stammabschnitt) zum Ende. Der Aldehydanteil betrug 14 % bis 50 % (oberer Stammabschnitt) bzw. 10 % bis 39 % (oberer Stammabschnitt) zu Prüfstart und 23 % bis 56 % (unterer Stammabschnitt) bzw. 25 % bis 57 % (oberer Stammabschnitt) zum Ende der Prüfung. Andere Verbindungen machten 2 % bis 13 % der gesamten Emissionen aus und bestanden hauptsächlich aus 1-Pentanol mit $70 \mu\text{g m}^{-3}$, Toluol mit $20 \mu\text{g m}^{-3}$ und 1-Butanol mit $17 \mu\text{g m}^{-3}$ (Maximalkonzentrationen, in der Regel an Tag 1 detektiert). In Konzentrationen bis höchstens $5 \mu\text{g m}^{-3}$ wurden 2-Butanon, 2-Heptanon, 2-Pentylfuran sowie Heptan und Octan gefunden. In wenigen Proben wurden Terpenoide (vgl. Kern) gefunden, und zwar in Anteilen von 0,3 % bis maximal 1,5 %. Englund (1999) detektierte hingegen in Splintproben keine Terpenoide, jedoch 3-Methyl-1-butanol und 2-Pentylfuran.

Terpene

Für den überwiegenden Teil der Proben stellte α -Pinen die Verbindung mit dem größten Anteil an den Terpenemissionen dar, gefolgt von 3-Caren und β -Pinen. Unterschiede in der Zusammensetzung der Emissionen hinsichtlich oberem und unterem Stammabschnitt konnten nicht festgestellt werden. Die Prozentanteile waren vergleichbar mit denen für Terpenemissionen aus Kernholz und betrugen für die B-Proben und die A-Proben ohne Anteile von Stamm 2 46 % bis 60 % α -Pinen, 33 % bis 48 % 3-Caren und 1 % bis 8 % β -Pinen. Dagegen wiesen die Terpenemissionen der A-Proben mit Anteilen von Stamm 2 deutlich höhere β -Pinen-Anteile auf, die mit 25 % bis 29 % sogar über denen von α -Pinen (20 % bis 38 %) lagen. Der 3-Caren-Anteil war hingegen vergleichbar mit den Emissionen der übrigen Proben und betrug 29 % bis 43 %. Der Grund für die Abweichung ist unklar, möglicherweise enthielt Stamm 2 einen besonders hohen Anteil an β -Pinen. Die Kernholzproben A, die alle Material von Stamm 2 enthielten, wiesen mit maximal 9 % gegenüber höchstens 0,5 % ebenfalls anteilig größere Emissionen von β -Pinen auf. Nach Lange und Weissmann (1988) haben Untersuchungen in der UdSSR gezeigt, dass Schwankungen in der Zusammensetzung der Öle einzelner Individuen von *Pinus sylvestris* innerhalb eines Bestandes häufig größer sind als zwischen Terpentinölen unterschiedlicher geographischer Herkünfte.

Weitere Terpene, die in Emissionen der untersuchten Splintholzproben detektiert wurden, waren Limonen, Myrcen, Phellandren, para-Cymol und ortho-Cymol in Konzentrationen von jeweils maximal $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Diese Verbindungen wurden, in geringeren Konzentrationen, auch bei anderen Untersuchungen in den Emissionen von Splintholz gefunden (Englund 1999). In Proben mit relativ hohen Terpenkonzentrationen wurden ferner, in Mengen unter $5 \mu\text{g m}^{-3}$ je Verbindung, Camphen, Terpinolen, Tricyclen, Thujen, Longifolen sowie Terpenoide ermittelt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Summe der Terpenemissionen der Splintholzproben aufgeschlüsselt nach A- und B-Proben aus dem unteren (Abbildung 15) bzw. oberen (Abbildung 16) Stammabschnitt.

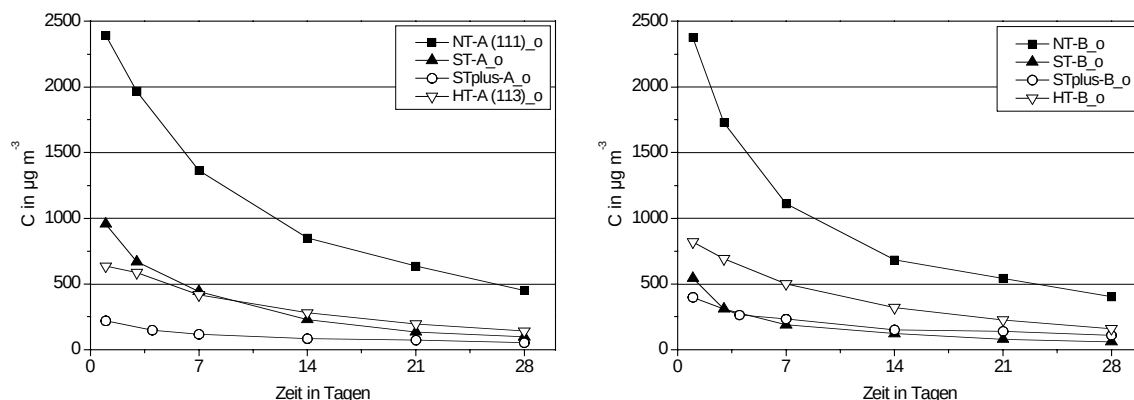


Abbildung 15: Terpenemissionen der Kiefern Splintproben A (links) und B (rechts) aus dem oberen Stammabschnitt

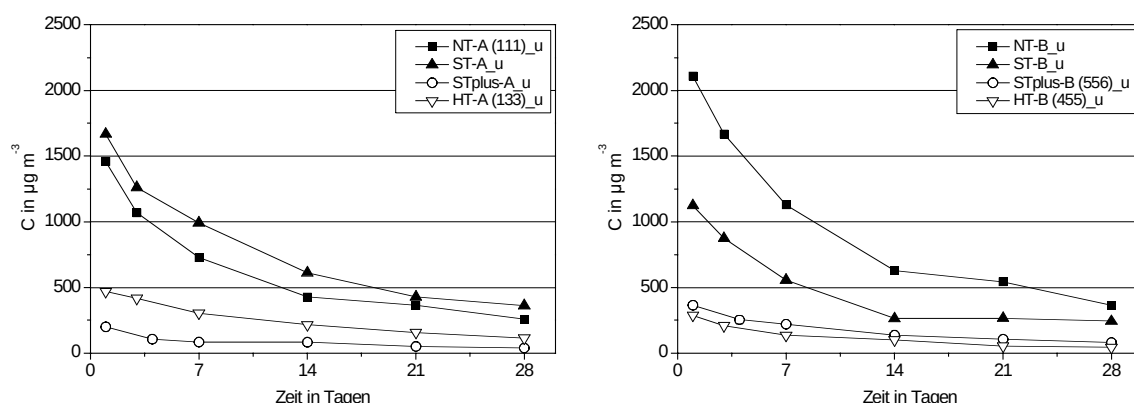


Abbildung 16: Terpenemissionen der Kiefern Splintproben A (links) und B (rechts) aus dem unteren Stammabschnitt

Die Terpenemissionen der NT-getrockneten Proben lagen, mit Ausnahme der A-Proben aus dem unteren Stammabschnitt, deutlich über den Werten, die jeweils für die Proben aus allen übrigen Trocknungen beobachtet wurden. Für die Proben aus der ST-, STplus- und HT-Trocknung hingegen konnte keine Reihenfolge hinsichtlich Emissionshöhe und Trocknungsprogramm ermittelt werden. Die A-Proben aus dem oberen Stammabschnitt setzten an Prüftag 1 gerundet folgende Terpenkonzentrationen frei: $2390 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $960 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $220 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus), $640 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Für Tag 28 wurden $450 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $140 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT) ermittelt.

Damit klangen die Emissionen der bei höheren Temperaturen getrockneten Proben um einen Faktor von gemittelt 4,3 ab, während die Emissionen der bei höheren Temperaturen getrockneten Proben um das 5,3-fache (NT) bzw. das 9,9-fache (ST) von Tag 1 auf Tag 28 sanken. Die von der ST- und der HT-getrockneten Probe abgegebenen Terpenemengen

lagen ab Prüftag 3 auf ähnlichem Niveau bzw. die Kurven überschritten sich. Die B-Proben aus dem oberen Stammbereich gaben an Tag 1 der Prüfungen $2380 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $820 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT) ab. Damit lagen die Werte der STplus- und der HT-Probe in vergleichbaren Bereichen wie die der A-Proben ab, während die ST-getrocknete Probe ungewöhnlich niedrige Terpenemissionen aufwies. An Tag 28 wurden folgende Prüfkammerkonzentrationen ermittelt: $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $60 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $110 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Daraus ergaben sich Abklingfaktoren von 5,9 (NT), 9,0 (ST), 3,7 (STplus) und 5,1 (HT).

Die A-Proben aus dem unteren Stammbereich emittierten an Prüftag 1 gerundet $1460 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $1670 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $470 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Im Unterschied zu den anderen Prüfreihe setzte damit die ST-getrocknete Probe höhere Terpenkonzentrationen frei als die NT-getrocknete Probe. An Tag 28 waren die Terpenemissionen auf $260 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $360 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $110 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT) abgeklungen, in Faktoren ausgedrückt: 5,6 (NT), 4,6 (ST), 5,3 (STplus) und 4,1 (HT). Von den B-Proben aus dem unteren Stammbereich wurden am ersten Prüftag $2100 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $1120 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $370 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $290 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT) Terpene abgegeben. An Prüftag 28 betrugen die Terpenemissionen $370 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT), $240 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST), $80 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus) und $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT). Damit sanken die Emissionen von Tag 1 auf Tag 28 um den Faktor 5,8 (NT), 4,6 (ST und STplus) und 6,6 (HT). Die Kurven der A- als auch der B-Proben aus dem unteren Stammbereich überschritten sich nicht untereinander.

Im Unterschied zu den Terpenemissionen aus den Kernholzproben wurden für Splint keine höheren Konzentrationen für Proben aus den unteren Stammabschnitten, verglichen mit den oberen Stammabschnitten gefunden. Dies entspricht den Beobachtungen von Lange *et al.* (1989), dass sich der Gehalt an Oleoresin im Splintholz in der Längsachse des Stammes nicht ändert. Larsen *et al.* (2000) ermittelten Terpenemissionen von einer Splintprobe aus Nordfinnland in Höhe von rund $1500 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 4 und $1000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27. Englund (1999) detektierte an zwei Splintproben Konzentrationen von $74 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $364 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 3 und $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $93 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28 der Prüfungen. Die eigenen Ergebnisse lagen somit im Rahmen der in diesen Studien ermittelten Emissionswerte.

Ein Einfluss der Trocknungstemperatur konnte insofern festgestellt werden, als dass alle NT-getrockneten Proben deutlich höhere Terpenemissionen freisetzten als die STplus-, HT- und, bis auf eine Ausnahme, die ST-Proben. Insbesondere die ST-, aber auch die HT- und in geringerem Maße die STplus-getrockneten Proben fallen durch ihre uneinheitlichen Terpenemissionen auf. Da die nach Einschnittmuster für die Probenzurichtung vorgesehene Splintholzbretter insbesondere aus dem unteren Stammbereich real zum Teil große Kernholzanteile aufwiesen, konnte die Zusammenstellung der Probenstücke nicht durchgängig aus Material von je drei Stämmen erfolgen, wodurch die Vergleichbarkeit der Proben beeinträchtigt war. Außerdem ist denkbar, dass bei der Trocknung eines Brettes mit Splint- und Kernanteilen durch die Feuchtebewegung Terpene von den Kern- in die Splintbereiche eingetragen werden, wodurch sich möglicherweise höhere Terpenemissionen des getrockneten Materials ergeben als bei einer sauberen Trennung von Kern- und Splintanteil vor der Trocknung. Während aus der NT-Trocknung genug reine Splintholzbretter zur

Verfügung standen, mussten bei der Probenaufbereitung aus den anderen Trocknungen Kernholzanteile aus den Splintbrettern herausgeschnitten werden. Insbesondere für die ST-getrockneten Splintholzbretter war dies der Fall, was die zum Teil hohen Terpenemissionen dieser Proben erklären könnte.

Im Vergleich der Terpenemissionen der Splint- mit denen der Kernholzproben lagen die Kernholzemissionen an Tag 1 der Prüfung um das 3- bis 20-fache über den Splintemissionen, an Prüftag 28 sogar um das 6- bis 71-fache. Darin spiegelt sich zum einen der unterschiedliche Gehalt an Monoterpenen in Kiefern Kern- und -splintholz (Englund und Nussbaum 2000) wider, zum anderen das schnellere Abklingen der Terpenemissionen aus dem Splintholz als aus dem Kernholz. Während die Abklingkurven von Terpenemissionen aus Kernholz, das bei höheren Temperaturen getrocknet wurde, sehr flach verliefen, zeigten die Verläufe der Terpenemissionen aus den entsprechenden Splintholzproben ein deutliches Abklingen. Im Prüfungsverlauf sanken die Terpenemissionen der Splintholzproben aus den Trocknungen bei geringeren Temperaturen durchschnittlich um den Faktor 6,4, während der Faktor für die Proben aus den Trocknungen bei höheren Temperaturen bei 4,8 lag. Beide Werte sind mehr als doppelt so hoch wie die entsprechenden Faktoren für Terpenemissionen aus Kernholz. Ein Grund könnte die unterschiedliche Permeabilität von Kiefern Kern- und -splintholz sein. Da im Zuge der Kernholzbildung Tüpfelverschluss und Inkrustierungen der Tüpfelmembran auftreten, ist verkerntes Nadelholz deutlich weniger durchlässig als das entsprechende Splintholz (Kübler 1957, Siau 1984).

Vergleichbar den Ergebnissen für Kernholz nähern sich auch bei Splintholz die Konzentrationen der emittierten Terpene im Prüfungsverlauf einander an. Daher kann wie für die Kernproben vermutet werden, dass der Einfluss der Trocknungstemperatur nur die oberen Holzschichten betrifft und im Lauf der Zeit durch Diffusion von Terpenen aus tieferen Holzschichten ausgeglichen wird. Um zu überprüfen, ob sich die Höhe der Splintholzterpenemissionen von Proben aus unterschiedlichen Trocknungen angleicht, wurden ausgewählte Splintholzproben länger als 28 Tage geprüft (siehe 4.1.4.4).

Aldehyde

Die Aldehydemissionen der Splintproben setzten sich zum größten Teil aus Hexanal mit 62 % bis 74 % und Pentanal mit 18 % bis 24 % zusammen. Die von Englund (1999) an zwei Splintproben ermittelten Emissionen zeigten vergleichbare Werte, wobei der Hexanalanteil der Aldehydemissionen 67 % bis 77 % und Pentanalanteil 16 % bis 22 % betrug.

Unterschiede bezüglich der Hexanal- oder Pentanalanteile in Abhängigkeit der Trocknung, der Lage in der Längsachse des Stamms oder zwischen den Proben A und B konnten nicht festgestellt werden. Neben Hexanal und Pentanal wurden Butanal, Heptanal, Octanal und Nonanal gefunden, sowie ungesättigte Aldehyde (2-Heptenal, 2-Octenal und 2-Decenal). In der Regel lagen die detektierten Konzentrationen unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ je Einzelsubstanz.

Außerdem trat Hexansäure mit weniger als $5 \mu\text{g m}^{-3}$ auf. Bei Hexansäure handelt es sich ebenfalls um ein Fettsäureabbauprodukt, das aus der Autoxidation von Hexanal hervorgeht (Schieberle und Grosch 1981). Englund (1999) detektierte neben Hexanal und Pentanal

Octanal, 2-Heptenal und 2-Undecenal in Mengen von $1 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $14 \mu\text{g m}^{-3}$ je Verbindung, ferner Hexansäure mit maximal $33 \mu\text{g m}^{-3}$ sowie Pentansäure und Butansäure mit max. $6 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $1 \mu\text{g m}^{-3}$. Auch Svedberg *et al.* (2004) stellten keine qualitativen Unterschiede in der Zusammensetzung der Aldehydemissionen an Pellets aus Kiefer und Fichte fest, die mit unterschiedlichen Trocknungstemperaturen und -methoden produziert wurden und detektierten ebenfalls Hexansäure in den Emissionen von Nadelholzpellets.

Verlauf und Höhe der Aldehydemissionen der A- und B-Proben aus Kiefernspiltholz vom oberen bzw. unteren Stammbereich zeigen Abbildung 17 bzw. Abbildung 18.

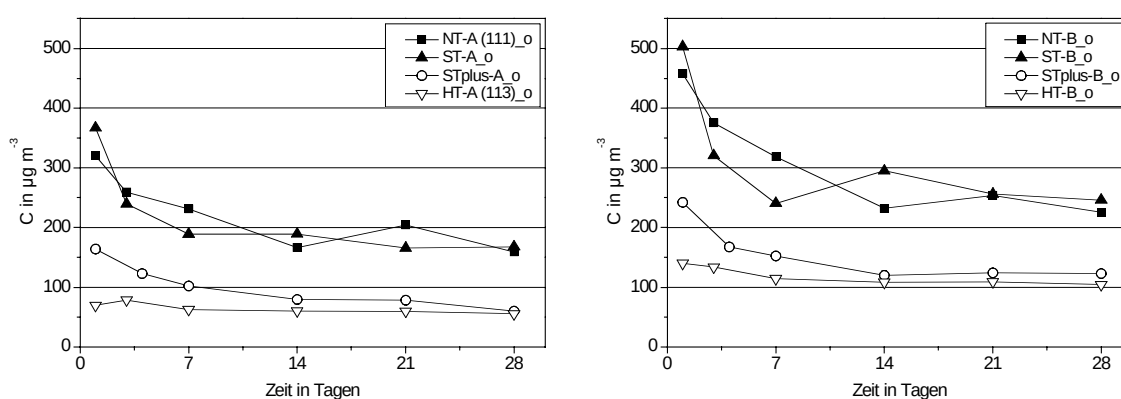


Abbildung 17: Aldehydemissionen der Kiefernspiltholzproben A (links) und B (rechts), oberer Stammbereich

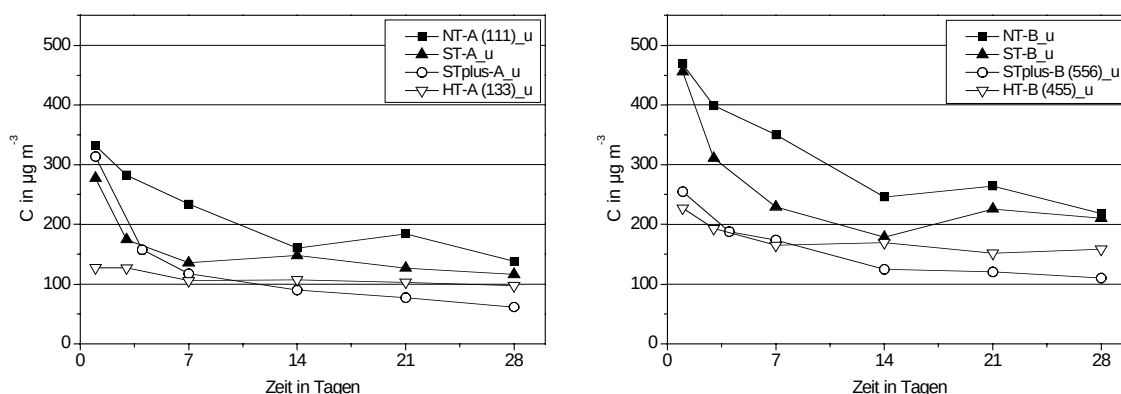


Abbildung 18: Aldehydemissionen der Kiefernspiltholzproben A (links) und B (rechts), unterer Stammbereich

Die höchsten Aldehydkonzentrationen wurden generell von den NT- und den ST-getrockneten Proben abgegeben. Die Splintholzproben A, oberer Stammbereich, aus der NT- und der ST-Trocknung emittierten rund $320 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $370 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $160 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $170 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Demgegenüber setzten die entsprechenden STplus- und HT-Proben nur $160 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $70 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 1) und je $60 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 28) frei. Während sich der Kurvenverlauf der Emissionen aus der NT-A- und der ST-A-Probe (oberer Stammbereich) überschchnitt, lagen beide Kurven während des gesamten Prüfungszeitraums

deutlich über den Werten der STplus-A- und HT-A-Probe des oberen Stammabschnitts. Die Kurven dieser beiden Proben verliefen getrennt voneinander und klangen weniger stark ab als die höher emittierenden Proben.

Für die B-Proben aus dem oberen Stammbereich ergaben sich vergleichbare Verläufe auf insgesamt höherem Emissionsniveau. Die Proben ST-B und NT-B gaben am Prüftag 1 Aldehyde in einer Konzentrationen von $500 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $460 \mu\text{g m}^{-3}$ und an Tag 28 in Höhe von $250 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $230 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Die Aldehydemissionen der STplus-B- und der HT-B-Probe lagen an Tag 1 bei $240 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $140 \mu\text{g m}^{-3}$ und an Tag 28 bei $120 \mu\text{g m}^{-3}$ und $105 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die Aldehydemissionen der unterschiedlich getrockneten A-Proben aus dem unteren Stammbereich unterschieden sich in deutlich geringerem Maße voneinander als diejenigen der entsprechenden Proben aus dem oberen Stammbereich. An Tag 1 emittierte die NT-Probe rund $330 \mu\text{g m}^{-3}$, die STplus-Probe $310 \mu\text{g m}^{-3}$ und die ST-Probe $280 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde, wesentlich niedriger lagen die Emissionen der HT-Probe mit $130 \mu\text{g m}^{-3}$. Nach 28 Tagen setzte die NT-Probe $140 \mu\text{g m}^{-3}$, die ST-Probe $120 \mu\text{g m}^{-3}$, die HT-Probe $100 \mu\text{g m}^{-3}$ und die STplus-Probe $60 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde frei. Mit Ausnahme des Verlaufs der Emissionen der HT-getrockneten Probe klangen alle Emissionen deutlich ab. Die Emissionsverläufe der B-Proben aus dem unteren Stammbereich waren gegenüber denjenigen der A-Proben aus dem unteren Stammbereich etwas klarer voneinander abgegrenzt. Die B-Proben aus der NT- und der ST-Trocknung gaben die höchsten Aldehydkonzentrationen ab mit $470 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $460 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 der Prüfung und $220 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $210 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Die Kurvenverläufe der ST-plus- und der HT-Probe überschnitten sich, freigesetzt wurden an Tag 1 rund $260 \mu\text{g m}^{-3}$ und $230 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST- und HT-Probe) und an Tag 28 rund $110 \mu\text{g m}^{-3}$ und $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST- und HT-Probe).

Im Vergleich zu den vorliegenden Werten ermittelte Englund (1999) für zwei Splintproben vergleichbare Aldehydkonzentrationen mit $128 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $398 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 3 der Prüfung und $71 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $227 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 der Prüfung. Demgegenüber fanden Larsen *et al.* (2000) in Splintholz aus Südschweden mit $1150 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyden an Tag 4 der Prüfung deutlich höhere Werte, die zudem sehr stark auf rund $250 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 abklangen. Hingegen wurden für eine Probe aus Nordfinnland an Prüftag 4 weniger als $100 \mu\text{g m}^{-3}$ und an Tag 28 weniger als $50 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde gefunden. Diese Unterschiede werden von den Autoren auf die unterschiedliche Herkunft der Proben zurückgeführt.

Zwischen den oberen und den unteren Stammbereichen wurden bei den eigenen Versuchen keine klaren Unterschiede in den freigesetzten Aldehydkonzentrationen festgestellt. Dieses Ergebnis wird von den Beobachtungen von Piispanen und Saranpää (2002) gestützt. Die Autoren stellten fest, dass Kiefern Splintproben aus 4 m Höhe nur geringfügig höhere Mengen an Triglyceriden aufwiesen als Proben aus Brusthöhe. Ferner stellten Piispanen und Saranpää (2002) fest, dass der Triglyceridgehalt zwischen verschiedenen Stämmen variiert, was die unterschiedlich hohen Aldehydkonzentrationen der A- und der B-Proben erklären könnte.

Ein Einfluss des Trocknungsprogramms auf die Aldehydemissionen des Splintholzes war erkennbar, da NT- und ST-getrocknete Proben regelmäßig höhere Aldehydkonzentra-

tionen abgaben als Proben aus der STplus- und der HT-Trocknung. Jedoch ergab sich eine deutliche Trennung zwischen Proben aus den Trocknungen bei niedrigerer Temperatur und denen aus Trocknungen bei höherer Temperatur nur in den oberen Stammabschnitten, wobei der Grund hierfür nicht klar ist. Die zum Teil inhomogene Probenzusammenstellung, die sich daraus ergab, dass nicht genügend Splintmaterial vorhanden war, mag dazu beigetragen haben, scheint sich auf die Höhe der Aldehydemissionen jedoch weniger gravierend ausgewirkt zu haben als auf die Höhe der Terpenemissionen der Splintproben.

Die Zusammensetzung der Aldehydemissionen war unabhängig vom Trocknungsprogramm, lediglich bei Proben aus der NT-Trocknung konnten mit bis zu $16 \mu\text{g m}^{-3}$ deutlich höhere Nonanalkonzentrationen als bei den übrigen Proben festgestellt werden. In den Aldehydemissionen der NT-getrockneten Kernholzproben wurden ebenfalls höhere Konzentrationen von Nonanal sowie Toluol und insbesondere Benzaldehyd festgestellt. In den Emissionen der NT-getrockneten Splintholzproben wurde Toluol mit bis zu $20 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert, allerdings lagen die Toluolkonzentrationen in den Emissionen der übrigen Proben nur geringfügig darunter, nur die Proben aus der HT-Trocknung emittierten weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Weitere Untersuchungen wären nötig, um zu differenzieren, inwiefern es sich bei Nonanal, Benzaldehyd und Toluol um Emissionen aus Kiefernholz handelt, oder ob diese Substanzen Artefakte aus Abbaureaktionen des Adsorbens sind, bzw. ob möglicherweise beide Quellen zu den gemessenen Werten beitragen und welche Rolle dabei gegebenenfalls vorhandene Emissionen organischer Säuren spielen. Vergleichbar den Kernholzemissionen wurden in den Emissionen von Splintholz, das bei höheren Temperaturen getrocknet wurde, kein Furfural oder andere Abbauprodukte, die bei höherer thermischer Belastung von Holz auftreten (Manninen *et al.* 2002a, Tjeerdsma und Militz 2005, Boonstra und Tjeerdsma 2006), gefunden.

Vergleichbar den Aldehydemissionen aus Kernholz kann der Effekt der höheren Trocknungstemperaturen zum einen darauf hindeuten, dass während der Trocknung in stärkerem Maße Fettsäuren verflüchtigt wurden als bei niedrigeren Temperaturen (Ingram *et al.* 1995b) und daher weniger Aldehyde gebildet werden. Zum anderen können höhere Prozesstemperaturen die Aldehydbildung beschleunigen (Back *et al.* 2000, Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Makowski und Ohlmeyer 2006b, Nielsen *et al.* 2008). Im Unterschied zu Back *et al.* (2000) und Makowski und Ohlmeyer (2006a, 2006b) konnten bei den Aldehydemissionen aus Splintholz ebenso wie bei den Kernholzemissionen kein Verlauf durch ein Maximum beobachtet werden, sondern ausschließlich abklingende Konzentrationen. Möglicherweise wurde bereits während des Trocknungsprozesses das Maximum der Aldehydbildung durchlaufen, und die entstehenden Aldehyde durch höhere Trocknungstemperaturen tendenziell effektiver aus dem Holz verflüchtigt als durch niedrigere Trocknungstemperaturen. Von ausgewählte Proben wurde der Fettsäureanteil der Extrakte bestimmt, um den Effekt der Trocknungstemperatur auf den Fettsäuregehalt des Probenmaterials zu untersuchen (siehe 4.4).

4.1.4.3 Unterschiede in der Höhe der Aldehydmissionen von Kern- und Splintholz

Auffällig ist, dass Splintproben deutlich höhere Aldehydmissionen als Kernproben aufweisen. In der vorliegenden Untersuchung emittierten die Splintproben im Mittel 3,5-fach bis 24,5-fach höhere Aldehydkonzentrationen als die Kernproben. Englund (1999) stellte an zwei Kiefernproben, deren Kern- bzw. Splintholz getrennt emissionsgeprüft wurde, 3-fach bis 25-fach höhere Aldehydkonzentrationen des Splints verglichen mit dem Kern fest. Die Gründe für diese Unterschiede sind nicht offensichtlich.

Im KiefernSplint liegen die Fettsäuren zum überwiegenden Teil als Triglyceride vor, während im Kern fast ausschließlich freie Fettsäuren auftreten (Saranpää und Nyberg 1987a, Saranpää und Nyberg 1987b, Lange *et al.* 1989, Fischer und Höll 1992, Bergström 2003). Die mit Sterolen zu Sterylestern veresterten Fettsäuren werden bei den folgenden Überlegungen nicht mit einbezogen, da ihr Vorkommen im KiefernSplint um rund das 10-fache niedriger liegt und im Kern durchschnittlich halb so hoch ist wie der Gehalt an Triglyceriden (Saranpää und Nyberg 1987a). Außerdem werden im lagernden Stamm Sterylester im Vergleich zu Triglyceriden deutlich langsamer in freie Fettsäuren und Sterole bzw. Glycerol hydrolysiert (Ekman 2000, Nielsen *et al.* 2008).

Vermutlich findet im Übergangsbereich zwischen Kern und Splint eine Hydrolyse der Triglyceride statt, da die Zusammensetzung und Menge der freien Fettsäuren im Kern prinzipiell derjenigen der Triglyceridfraktion in der Übergangszone entspricht (Saranpää und Nyberg 1987a, Fischer und Höll 1992, Piispanen und Saranpää 2002, Nuopponen *et al.* 2004). Die molare Konzentration der freien Fettsäuren in KiefernKern lag 2,5-fach über der molaren Konzentration der Triglyceride in KiefernSplint (Fischer und Höll 1992, Piispanen und Saranpää 2002). Bei einer vollständigen Hydrolyse ohne jegliche Nutzung der Fettsäuren wäre von dem Faktor 3 auszugehen. Daraus folgt, dass bei Kiefer nur ein geringer Teil der im Fett gespeicherten Energie für die Kernholzbildung verwendet wird (Fischer und Höll 1992, Saranpää und Piispanen 1994, Piispanen und Saranpää 2002).

In der Übergangszone sind leichte Änderungen der Zusammensetzung der Fettsäuren der Triglyceridfraktion gegenüber der des Splintholzes feststellbar. Dabei stiegen die Anteile von Linolensäure (18:3), Eicosatriensäure (20:3), Palmitinsäure (16:0) und Stearinsäure (18:0) in Richtung Kernholz an, während gleichzeitig die Anteile von Ölsäure (18:1) und Linolsäure (18:2) sanken, d. h. sowohl der Anteil der höher ungesättigten Fettsäuren als auch der gesättigten Fettsäuren steigt, daraus ergibt sich in der Summe ein geringfügig höherer Grad der Ungesättigtheit (degree of unsaturation) im Kern verglichen mit dem Splint (Saranpää und Nyberg 1987a, Piispanen und Saranpää 2002). Auch nach Ekman und Holmbom (2000) findet eine Hydrolyse der Triglyceride an der Splint-Kerngrenze statt, allerdings liegt demnach der Anteil der gesättigten Fettsäuren im Kern höher als im Splint. Die Autoren geben jedoch weder eigene Untersuchungsergebnisse noch Literaturstellen an, die diese Aussage unterstützen. Gesättigte und ungesättigte Fettsäuren unterscheiden sich in ihrer Stabilität. Bei Temperaturen unter 60 °C oxidieren gesättigte Fettsäuren langsamer und nachrangig im Vergleich zu ungesättigten Fettsäuren (Belitz *et al.* 2001, Grosch 1987).

Nach Holmbom und Ekman (1978) beträgt der Anteil ungesättigter Fettsäuren in Kiefer 96 % bezogen auf die gesamte Fettsäurefraktion. Es wurde der zu Chips verarbeitete Stamm einer 45-jährigen Kiefer und somit eine Mischung aus Kern- und Splintholz untersucht. Zwischen den Triglyceridkonzentrationen von jungem und altem Splintholz bestehen keine Unterschiede (Piispanen und Saranpää 2002), ferner bleibt die Konzentration von Triglyceriden in Kiefersplintholz über das Jahr konstant, was darauf hindeutet, dass die im Fett gespeicherte Energie weder für das Wachstum noch für den Aufbau von Nadeln verwendet wird (Fischer und Höll 1992, Saranpää und Nyberg 1987b).

Während der Lagerung des geschlagenen Holzes werden die Triglyceride weitgehend hydrolysiert, und zwar durch Enzyme (Lipasen), die im Splintholz selbst enthalten sind (Assarsson und Åkerlund 1966b, Ekman und Hafizoğlu 1993, Ekman 2000) oder durch Mikroorganismen wie z. B. Bläuepilze eingetragen werden (Blanchette *et al.* 1992). Dies äußert sich in einem deutlichen Anstieg der freien Fettsäuren (Assarsson und Åkerlund 1967), der in reinem Kernholz nicht zu beobachten ist (Ekman und Hafizoğlu 1993). Besonders schnell wird die Esterbindung zwischen Linolsäure, der in Nadelholz dominierenden Fettsäure, und Glycerol gespalten (Assarsson 1966a).

Außerdem ist eine Abnahme des Harzgehalts insgesamt zu beobachten, insbesondere die Konzentration an ungesättigten Fettsäuren sinkt, was auf Oxidationsprozesse zurückgeführt wird (Ekman und Hafizoğlu 1993, Ekman 2000). Der Abfall des Harzgehaltes ist dabei abhängig von der Holzfeuchte, da durch sinkende Feuchte der Zutritt von Luftsauerstoff erhöht und die Oxidation gefördert wird. Entsprechend ist bei Wasserlagerung oder Lagerung in beregneten Poltern die Abnahme des Harzgehalts deutlich geringer als bei trockener Lagerung oder Lagerung in Form von Chips (Assarsson und Åkerlund 1967). Die Hydrolyse der Triglyceride findet auch bei Wasserlagerung statt (Assarsson und Åkerlund 1967). Erhöhte Temperaturen fördern sowohl die Hydrolyse der Triglyceride als auch die Oxidation der freien, ungesättigten Fettsäuren (Ekman 2000).

Die für die vorliegende Untersuchung ausgewählten Stämme wurden anderthalb Monate vor dem Einschnitt trocken im Polter gelagert. Die Holzfeuchten (vgl. Tabelle 3) betrugen für das Kernholz im Mittel 29 % mit sehr geringen Abweichungen, während das Splintholz Feuchten von minimal 94 % bis maximal 133 % mit einem Mittelwert von 116 % aufwies. Diese Werte deuten auf eine gewisse Trocknung gegenüber dem saftfrischen Zustand hin, somit könnten bereits vor Einschnitt Oxidationsprozesse stattgefunden haben. Die Fettsäureoxidation verläuft über die Bildung von Hydroperoxiden (siehe 2.2.2), wobei Back *et al.* (2000) darauf hinweisen, dass im Holz vorliegende Hydroperoxide unter Einfluss höherer Temperaturen, zum Beispiel in Produktionsprozessen, beschleunigt in Abbauprodukte wie z. B. Aldehyde zerfallen.

Die bisher genannten Aspekte deuten auf keine wesentlichen Unterschiede zwischen Kern- und Splintholz hinsichtlich des Anteils ungesättigter und gesättigter Fettsäuren hin. Die Menge der Fettsäuren insgesamt ist im Splint tendenziell etwas größer als im Kern, da ein geringer Teil der in den Triglyceriden gespeicherten Energie für die Kernholzbildung genutzt wird (Fischer und Höll 1992). Die im frischen Splint überwiegenden Triglyceride werden langsamer oxidiert als freie Fettsäuren (Pokorný 1987), jedoch setzt mit dem

Fällen die hydrolytische Zersetzung in Glycerol und freie Fettsäuren ein. Damit ist das Verhältnis von freien Fettsäuren und Triglyceriden im Splint abhängig von Lagerungsdauer und -bedingungen.

Neben der Form, in der die Fettsäuren vorliegen, und dem Grad ihrer Sättigung bestehen jedoch weitere Parameter, die beeinflussen ob bzw. wie schnell die Autoxidation und damit die Aldehydbildung stattfindet. Fördernd wirken in erster Linie hohe Sauerstoffzugänglichkeit, Wärmeeintrag, UV-Licht sowie gegebenenfalls vorhandene, oxidationsfördernde Stoffe (Belitz *et al.* 2001). Von diesen Faktoren sollen im Folgenden diejenigen diskutiert werden, in denen sich Kiefernkern und -splint unterscheiden und durch die unterschiedlich hohe Aldehydemissionen möglicherweise erklärt werden können.

Die Sauerstoffzugänglichkeit wird durch die Permeabilität des Holzes beeinflusst. Kiefernkernholz ist durch Tüpfelverschluss und Inkrustierungen deutlich weniger permeabel als Kiefern Splintholz (Siau 1984, Gjerdrum 2003). Im Zuge der Verkernung werden u. a. Fettsäuren in den Zellumina und in Tüpfelmembranen deponiert, um die Durchlässigkeit zu senken (Saranpää und Nyberg 1987a). Die unterschiedliche Permeabilität von Kiefernkern- und -splint ist auch bei der technischen Trocknung zu beobachten, in der Splintholz eine deutlich höhere Trocknungsgeschwindigkeit aufweist als Kernholz und es daher möglich ist, grünen Kern und Splint trotz stark abweichender Holzfeuchten gemeinsam auf eine einheitliche Feuchte zu trocknen. Polaczek (1980) untersuchte die Luftdurchlässigkeit verschiedener Holzarten in den verschiedenen anatomischen Richtungen. Verwendet wurden kleine Proben, die bei 20 °C und 35 % relativer Luftfeuchte klimatisiert wurden, d. h. laut Keylwerth-Diagramm (Keylwerth und Noack 1964) eine Holzfeuchte von rund 7 % aufwiesen. Es zeigte sich, dass Kiefern Splint longitudinal deutlich permeabler als Kiefernkern war, was auf Kerninhaltsstoffe zurückgeführt wurde. Ferner wies Splint in radialer bzw. tangentialer Richtung eine hohe bzw. überhaupt eine Durchlässigkeit auf, während Kern in beiden Richtungen als undurchlässig bezeichnet wurde. Die Permeabilität erhöhend wirken laut Polaczek (1980) unverstopfte Harzkanäle (in longitudinaler und radialer Richtung), Quertracheiden (radiale Richtung, Begrenzung der Holzstrahlen), und in geringerem Maße Hoftüpfel in den Radialwänden der Längstracheiden (tangentiale Richtung). Die genannten Untersuchungen und Beobachtungen zur Permeabilität legen nahe, dass die höheren Aldehydemissionen des Kiefern Splints im Vergleich zum Kiefernkern zumindest teilweise durch die höhere Sauerstoffzugänglichkeit des Splintholzes bedingt sind. Insbesondere der Luftzutritt zu den fettsäurehaltigen Holzstrahlparenchymzellen über die nicht durch Inkrustierungen verschlossenen Quertracheiden (Polaczek 1980) begünstigt wahrscheinlich Oxidationsreaktionen.

Übergangsmetallionen zählen zu den oxidationsfördernden Stoffen (Chan 1987, Belitz *et al.* 2001). Sie können aus bereits vorhandenen Hydroperoxiden katalytisch Radikale bilden, die den Ablauf der Autoxidation aufrechterhalten (Belitz *et al.* 2001), aber wahrscheinlich auch Fettsäuren direkt in Radikale überführen (Frankel 1984, Chan 1987). In Kiefer und Fichte sind vor allem Eisen und Mangan in Mengen von 10 bis 100 mg kg⁻¹, ferner Zink bis 20 mg kg⁻¹, Kupfer mit rund 1 mg kg⁻¹ sowie zahlreiche weitere Übergangsmetalle enthalten (Sjöström 1993, Ivaska und Harju 1998, Rademacher 2005). Zu beachten ist, dass die Übergangsmetallionen des Holzes am gleichen Ort wie die

Fettsäuren vorliegen, d. h. vor allem in den lebenden Parenchymzellen des Splints enthalten sind (Back *et al.* 2000). Daher kann die Autoxidation der Fettsäuren im Splintholz unmittelbar durch Übergangsmetallionen initiiert bzw. beschleunigt werden. Im Kern hingegen ist die Menge der Mineralien reduziert, da diese bei der Verkernung in den Splint transferiert werden (Bauch 1980). Untersuchungen von Makowski (2007) haben gezeigt, dass Holzwerkstoffe im Vergleich zu Vollholz in der Regel höhere Aldehydemissionen aufweisen. Der Autor führt diesen Effekt auf die Zerkleinerung des Holzes im Produktionsprozess zurück, wodurch sowohl die Zugänglichkeit der Fettsäuren für Luftsauerstoff und als auch für Übergangsmetallionen aus Maschinenoberflächen stark erhöht wird.

Der Einfluss von Sauerstoffzugänglichkeit und Übergangsmetallionen auf den Fettsäureabbau bzw. die Bildung flüchtiger Aldehyde sollte näher untersucht werden. Denkbar wären Versuche mit Einsatz von Antioxidantien bzw. unter Sauerstoffabschluss, z.B. unter Verwendung von Stickstoff zur Schaffung einer inerten Atmosphäre in der Prüfkammer.

4.1.4.4 Langzeitversuche mit Modellierung der Terpenemissionen

Jeweils eine Kern- und eine Splintprobe (B, oberer Stammteil) aus jeder der vier Trocknungen wurden über einen Zeitraum von mehr als 28 Tagen getestet. Aufgrund der begrenzten Prüfkammerkapazität konnten ausschließlich die Kern- und Splintproben aus der NT-, ST- und HT-Trocknung durchgängig bis 133 Tagen Testdauer geprüft werden. Die STplus- und die NT-getrockneten Proben wurden nach klimatisierter Lagerung erneut von Prüftag 305 bis 357 bzw. 238 bis 303 in Prüfkammern eingebracht. Die ST-getrockneten Proben wurden durchgängig bis 182 Tage getestet. Die Lagerung erfolgte in einer Klimakammer bei 50 % relativer Luftfeuchte und 23 °C. Luftgeschwindigkeit und Luftwechselrate in der Klimakammer waren niedriger als unter Testbedingungen, was möglicherweise die Emissionsrate beeinflusste. Die erneut in die Emissionskammern eingebrachten Testkörper wurden nach frühestens einer Woche erneut beprobt, um während der Zwischenlagerung möglicherweise an der Probenoberfläche angereicherte Verbindungen zu desorbieren. Eine Anreicherung von Substanzen an den Proben konnte trotzdem nicht ausgeschlossen werden.

Terpene

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Langzeitmessungen der Terpenemissionen aus den Splint- bzw. den Kernproben. Die freigesetzten Terpenkonzentrationen aller Proben sanken im Prüfungsverlauf kontinuierlich. Die Zusammensetzung änderte sich bei jeder Probe dahingehend, dass der α -Pinenanteil zugunsten des 3-Carenanteils sank. Besonders ausgeprägt wurde dies für die Kernproben festgestellt, hier stieg im Verlauf der Tests der 3-Carenanteil über den α -Pinenanteil der Terpenemissionen, während bei den Splintproben nur ein Anstieg des 3-Carenanteils beobachtet wurde. Auch Englund und Kristensson (1995) beschrieben ein schnelleres Abklingen der α -Pinenemissionen verglichen mit den 3-Carenemissionen von Kiefernproben, die zum größten Teil aus Kernholz bestanden. Als Grund wird der niedrigere Siedebereich von α -Pinen gegenüber 3-Caren von 155 °C bis 156 °C gegenüber 170 °C bis 172 °C (Römpf online 2010e) genannt.

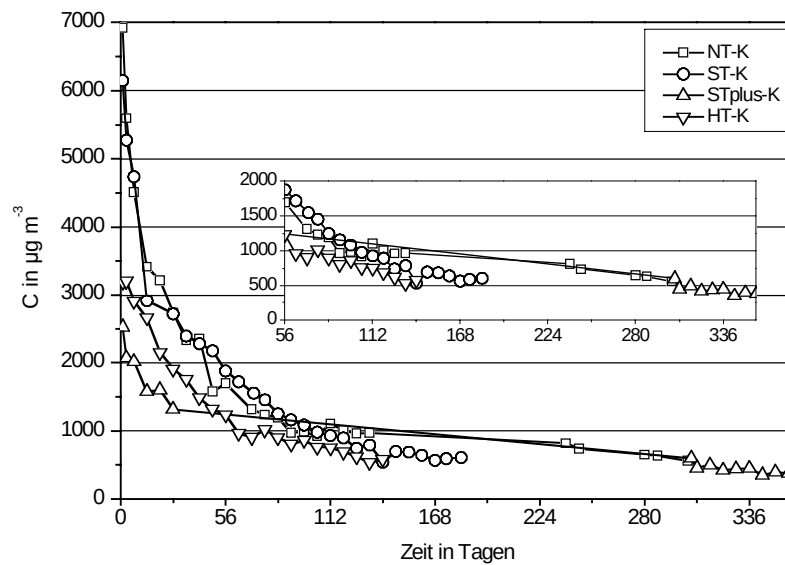


Abbildung 19: Langzeitterpenemissionen Kernproben B, oberer Stammbereich

Die Gesamtterpenemissionen betrugen nach 133 Tagen Prüfdauer für die Kernproben gerundet $970 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT-Trocknung), $790 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST-Trocknung) und $530 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT-Trocknung). Damit entsprach eine relativ höhere Trocknungstemperatur niedrigeren Terpenemissionen. Jedoch überschnitten sich, vergleichbar dem Verlauf bis Prüftag 28, die Kurven der NT- und der ST-Trocknung erneut zwischen 105 und 112 Tagen, so dass die Unterschiede zwischen diesen beiden Proben nicht eindeutig waren. Der Kurvenverlauf zeigt, dass die Kernholzemissionen abnahmen, wobei die von der ST-Probe freigesetzten Konzentrationen ab 140 Tagen bis zum Ende der Prüfung nicht weiter sanken. Stattdessen schwankte der Wert um rund $620 \mu\text{g m}^{-3}$ (7 Messpunkte).

Die Terpenemissionen von NT- und STplus-getrocknetem Kernholz glichen sich nach ca. 300 Tagen Prüfdauer einander an. Dabei emittierte die NT-Probe an Tag 303 rund $560 \mu\text{g m}^{-3}$, die STplus-Probe setzte $600 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 305 und $380 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 357 frei.

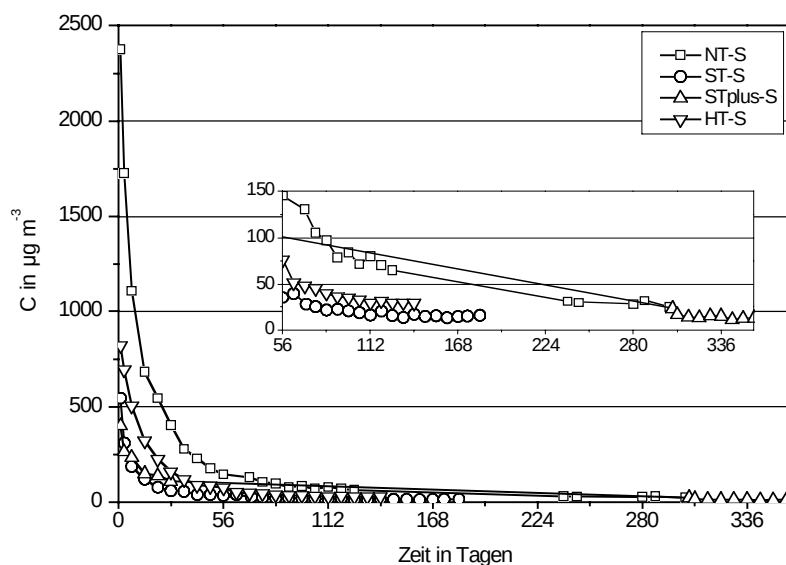


Abbildung 20: Langzeitterpenemissionen Splintproben B, oberer Stammbereich

Die Splintproben gaben an Tag 133 $30 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT-Trocknung), $14 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST-Trocknung) bzw. an Tag 126 $65 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT-Trocknung) ab (aufgrund eines Fehlers in der Datenaufzeichnung während der GC-MS-Messungen existiert kein 133-Tageswert der NT-Splintprobe). Die bereits für den Zeitraum von 1-28 Tagen festgestellten Unterschiede, mit der NT-Splintprobe als größter und der ST-Splintprobe als kleinster Terpenquelle, blieben somit auch im weiteren Prüfungsverlauf bestehen. Für die Splintproben wurde überwiegend ein stetiges Abklingen der Terpenemissionen beobachtet. Jedoch schwankten die Emissionen der ST-getrockneten Probe ab 126 bis Prüfungsende (9 Messpunkte) um den Wert $15 \mu\text{g m}^{-3}$. Vergleichbar den Kernproben setzten die NT- und STplus-getrockneten Splintproben nach ca. 300 Tagen Prüfdauer ähnlich hohe Terpenkonzentrationen von $20 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $25 \mu\text{g m}^{-3}$ frei.

Salthammer und Fuhrmann (1996) beobachteten an unbehandelten Regalböden aus Kiefer $1260 \mu\text{g m}^{-3}$ freigesetzte Terpene an Tag 7 der Prüfung. Nach 7 Monaten wurden bei täglichen Messungen über die Dauer einer Woche Terpenkonzentrationen festgestellt, die zwischen $210 \mu\text{g m}^{-3}$ und $230 \mu\text{g m}^{-3}$ schwankten. Da die Terpenemissionen nicht weiter sanken, gingen die Autoren von einem Quasi-Gleichgewichtszustand aus.

Der Vergleich mit den in eigenen Versuchen ermittelten Werten ist problematisch, da die Regalböden kommerziell erworben wurden und über Kern- bzw. Splintanteil, Alter, Herkunft, Herstellung und Lagerungsbedingungen keine Angaben bestehen. Darüber hinaus unterscheiden sich die gewählten Messintervalle. Vermutlich wäre auch von

Salthammer und Fuhrmann (1996) bei längeren Intervallen bzw. längerer Gesamtmessdauer ein weiteres Absinken der Terpenemissionen zu beobachten gewesen.

Aldehyde

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen die Aldehydemissionen aus Langzeitmessungen an Kern- bzw. Splintproben. Im Unterschied zu den Terpenemissionen klangen die Aldehydemissionen nur zu Prüfbeginn deutlich ab.

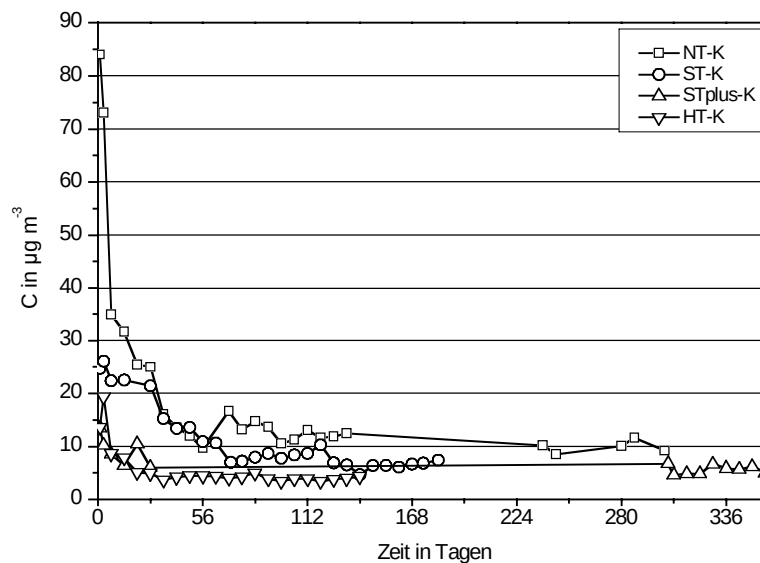


Abbildung 21: Langzeitaldehydemissionen Kernproben B, oberer Stammbereich

Die Hauptkomponenten der Aldehydemissionen aller Proben waren Hexanal und in geringerem Maße Pentanal. Weitere Aldehyde in den Kernholzemissionen waren bereits nach 28 Tagen vollständig abgeklungen. Die Gesamtaldehydemissionen der Kernproben lagen ab 28 Prüftagen unter $30 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT- und ST-Trocknung) bzw. unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus- und HT-Trocknung). Ähnlich wie im Prüfzeitraum von 1-28 Tagen setzten NT- und ST-getrocknete Kernproben in der Langzeitprüfung mehr Aldehyde frei als STplus- und HT-getrocknete Kernproben. Nach 300 Prüftagen waren die Aldehydemissionen der NT-Kernprobe ebenfalls unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ gesunken. Alle Kernholzproben emittierten ab einem bestimmten Zeitpunkt relativ gleich bleibende Aldehydkonzentrationen, wobei die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben diesen Zeitpunkt schneller erreichten als die bei niedrigeren Temperaturen getrockneten Proben.

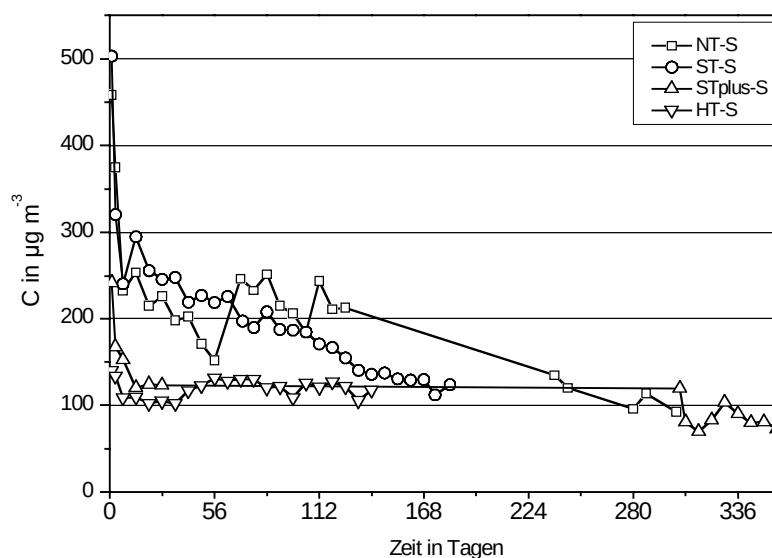


Abbildung 22: Langzeitaldehydemissionen Splintproben B, oberer Stammbereich

Die Aldehydemissionen der Splintholzproben betrugen $105 \mu\text{g m}^{-3}$ (133 Tage, HT-Probe), $140 \mu\text{g m}^{-3}$ (133 Tage, ST-Probe) bzw. $210 \mu\text{g m}^{-3}$ (126 Tage, NT-Probe). Die NT- und ST-getrockneten Proben setzten damit auch über 28 Tage Prüfdauer hinaus höhere Aldehydkonzentrationen frei als die STplus- und HT-getrockneten Proben, wobei ab ca. 140 Tagen die Werte der ST-Probe sich denen der HT-Probe annäherten. Nach ca. 300 Tagen setzte die NT-getrocknete Probe ähnliche Aldehydkonzentrationen frei wie die STplus-getrocknete Probe. Die von der HT-Probe abgegebenen Aldehydemissionen sanken nur unmittelbar zu Testbeginn etwas ab und schwankten dann um einen Wert von rund $120 \mu\text{g m}^{-3}$. Auffallend ist jedoch der Verlauf der Aldehydwerte der NT-Probe ab Tag 63 bis Tag 126. Der Anstieg ergab sich in erster Linie durch erhöhte Hexanal- und Pentanalanteile, ferner wurde eine erhöhte 1-Pentanolmenge festgestellt. Die Ergebnisse der parallel getesteten zugehörigen Kernprobe und der ebenfalls im selben Zeitraum geprüften STplus-Splintprobe (Prüftage 305 bis 357) zeigten ähnliche Abweichungen. Offenbar handelte es sich um einen systematischen Fehler, der wahrscheinlich von einer Verschmutzung des GC-MS-Systems herrührte. Daher wurden für den genannten Zeitraum die Aldehydemissionen der NT-getrockneten Proben vermutlich überschätzt, d. h. unter Umständen kann für die NT-getrocknete Splintprobe von Aldehydemissionen ausgegangen werden, deren Höhe nach 126 Tagen ungefähr zwischen den Werten der ST-getrockneten und der HT-getrockneten Probe liegt.

Neben Hexanal und Pentanal setzten sich die Langzeitaldehydemissionen von Splintholz aus Heptanal, Octanal, Nonanal, 2-Heptenal und 2-Octenal zusammen. Die Konzentrationen der einzelnen Substanzen betrugen maximal $10 \mu\text{g m}^{-3}$, in der Regel $5 \mu\text{g m}^{-3}$ und weniger. Weitere in Splintholzemissionen detektierte Alkohole und Alkane klangen nach 28 Tagen vollständig oder auf Konzentrationen von weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Lediglich

die ST-getrocknete Probe setzte 1-Pentanol im Prüfungsverlauf nach 28 Tagen kontinuierlich in Mengen zwischen $20 \mu\text{g m}^{-3}$ und $40 \mu\text{g m}^{-3}$ frei. Bei den erhöhten 1-Pentanol-Werten der Proben aus der NT- und der STplus-Trocknung handelt es sich vermutlich um Artefakte (s. o.).

In den Langzeitemissionen der Splintholzproben wurde außerdem Hexansäure ab frühestens dem 28. Prüftag (NT-Probe), dem 71. Prüftag (ST-Probe) bzw. dem 42. Prüftag (HT-Probe) bis zum Prüfeinde gefunden. Die Maximalwerte betrugen $13 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT-Probe), $16 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST-Probe) und $6 \mu\text{g m}^{-3}$ (HT-Probe). In den Emissionen der STplus-getrockneten Splintprobe wurden lediglich an den Tagen 343 und 350 Konzentrationen unter $5 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert. Hexansäure entsteht wie die Aldehyde durch oxidativen Abbau der Fettsäuren im Holz, insbesondere durch weitere Oxidation des Hauptprodukts Hexanal, jedoch in deutlich geringeren Mengen (Frankel 1984, Grosch 1987). Damit stimmt überein, dass relativ höhere Konzentrationen an Hexansäure von solchen Proben emittiert wurden, die ebenfalls größere Hexanalkonzentrationen freisetzten als von Proben, die weniger Hexanal abgaben. Hexansäure tritt erst spät im Prüfzeitraum auf, weil die zugrunde liegenden Reaktionen ein Maximum durchlaufen, d. h. erst mit Ansteigen der Bildungsrate wird Hexansäure in detektierbaren Mengen freigesetzt (Back *et al.* 2000). Ohlmeyer *et al.* (2008) stellten für unterschiedlich starke OSB-Platten aus Kiefernstrands Hexansäureemissionen von rund $20 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 111 Tagen fest. Auch Englund (1999) detektierte in den Emissionen von zwei Kiefern Splintproben Hexansäure mit $27 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $33 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 3 bzw. $6 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $11 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28. Das frühe Auftreten der Hexansäure in dieser Studie hängt vermutlich damit zusammen, dass die Proben vor den Emissionstests mit zeitlichem Abstand zwei Trocknungsprozessen unterzogen wurden. Svedberg *et al.* (2004) fanden Hexansäure in den Emissionen von Pellets aus Kiefernholz, die im Labor erwärmt wurden, um die Bedingungen in Haufwerken nachzustellen.

In den eigenen Versuchen konnten weder bei den Kern- noch bei den Splintproben Aldehydmaxima beobachtet werden wie von Makowski *et al.* (2005a) und Makowski und Ohlmeyer (2006a, 2006b) bei Untersuchungen an OSB aus Kiefernstrands. Das langsame Abklingen bzw. das Schwanken der Werte im Langzeitverlauf legen jedoch nahe, dass zwar das Maximum der Aldehydbildung bereits vor Start der Emissionstests durchlaufen war, aber während der Tests nach wie vor Aldehyde in unterschiedlichem Umfang gebildet wurden. Aufgrund des deutlich schnelleren Abklingens der Terpenemissionen setzten die Splintproben im Prüfungsverlauf ab einem bestimmten Zeitpunkt anteilig mehr Aldehyde als Terpene frei. Für die NT-Probe war dies ab dem 56. Prüftag der Fall, für die ST-Probe ab Tag 3, für die STplus-getrocknete Probe ab Tag 28 und für die HT-Probe ab Tag 42.

Die Konzentration von Benzaldehyd nahm zunächst und war in Splintholzemissionen nach 28 Tagen bzw. wenig später nicht mehr nachweisbar. In Kernholzemissionen hingegen blieb die Benzaldehydkonzentration nicht unter $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Die Unterschiede zwischen Kern- und Splintproben stützen die in der Literatur bereits mehrfach geäußerte Vermutung, dass das detektierte Benzaldehyd zum Teil aus dem Abbau des Polymers Tenax stammt und zum Teil vom Holz freigesetzt wird (Englund und Kristensson 1995, Ingram *et al.* 1995b, Baumann *et al.* 2000, Arshadi und Gref 2005, Makowski und Ohlmeyer 2006a).

Modellierung der Langzeitterpenemissionen

Für die Anpassung von Kurven an die gemessenen Terpenemissionen wurde ein so genanntes doppelt-exponentielles Modell (siehe Gleichung (3), S. 60) und ein Modell auf Basis einer vollständigen Potenzfunktion (siehe Gleichung (4), S. 60) verwendet. Beim doppelt-exponentiellen Modell werden zwei Terme, die exponentielles Abklingen beschreiben, gekoppelt. Während einfach-exponentielle Modelle langfristige Emissionen häufig unterbewerten, kann dieser Effekt durch doppelt-exponentielle Modelle vermieden oder zumindest abgeschwächt werden (Guo 2002a). Ohlmeyer *et al.* (2008) verglichen das einfach-exponentielle mit dem doppelt-exponentiellen Modell anhand der Langzeitterpenemissionen (bis 120 Prüftage) verschiedener OSB. Während mit dem einfach-exponentiellen Modell prognostizierte Werte weit unter den gemessenen lagen, konnte mit dem doppelt-exponentiellen Modell die Höhe der Messwerte zufrieden stellend vorausgesagt werden. Zhu *et al.* (1999b, 2001) konnten zeigen, dass sich die Emissionen (max. 38 Prüftage) von Terpenen und anderen flüchtigen Stoffen aus Vollholz (Kiefer, Eiche, Ahorn), Sperrholz, OSB und Spanplatte besser durch ein Modell auf Grundlage einer Potenzfunktion beschreiben ließen als durch ein einfach-exponentielles Modell. Bewertungskriterien waren die Kurvenpassung und die Eignung zur Vorhersage von Werten. Guo und Murray (2000) und Guo *et al.* (2002) bildeten die Gesamt-VOC-Emissionen verschiedener Holzwerkstoffe mit dem doppelt-exponentiellen Modell ab.

Bei beiden für die eigenen Daten verwendeten Modelle handelt es sich um empirische Modelle. Diese bestehen aus Funktionen, die an experimentell gewonnene Daten mittels nichtlinearer Regression angepasst werden. Im Unterschied dazu wird bei physikalischen Modellen von den grundlegenden Prinzipien, die dem beobachteten Stofftransport zugrunde liegen, ausgegangen (Xu und Zhang 2004). Aus diesem Grund bieten physikalische Modelle gegenüber empirischen idealer Weise eine bessere Passung und eine fundiertere Vorhersage (Xu und Zhang 2004). Darüber hinaus reduzieren sie den experimentellen Aufwand, da die Modellparameter nicht wie bei empirischen Modellen durch Kammermessungen bestimmt werden müssen (und damit nur für das betrachtete Material und die gewählten Prüfbedingungen gelten), sondern berechnet werden können, sofern bestimmte Materialparameter bekannt sind (Tichenor *et al.* 1993, Haghighat und Zhang 1999).

Blondeau *et al.* (2008) stellen aus den oben genannten Gründen einen klaren Trend zu physikalischen Modellen fest, betonen jedoch, dass angemessene Materialparameter zur Anwendung kommen müssen. Zentrale Materialparameter sind verschiedene Kenngrößen zur Sorption, der Diffusionskoeffizient und die Ausgangskonzentration des freigesetzten Stoffes im Material. Für Kiefernvollholz sind diese Parameter nicht ohne weiteres verfügbar. Die Ausgangskonzentration z. B. von α -Pinen ist nur unter erheblichem Aufwand experimentell zu bestimmen (vgl. 4.1.4.1) und aufgrund der hohen Inhomogenität und Variabilität des Terpengehalts in Kiefer (Back und Ekman 2000b) nur in weiten Grenzen verallgemeinerbar. Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten geschieht z. B. mit Doppelkammeraufbauten (Meininghaus 1999, Bodalal *et al.* 2000) oder Porositätsmessungen (Blondeau *et al.* 2003) und ist äußerst aufwendig. Zudem ist eine Übertragung der Ergebnisse auf veränderte Bedingungen oft nur bedingt möglich bzw. muss bei Erstellung des Modells berücksichtigt werden, da Diffusionskoeffizienten Sorptionseffekte beinhalten

oder bei hohen Substanzkonzentrationen konzentrationsabhängig sein können (Blondeau *et al.* 2008). Nach Blondeau *et al.* (2003) hatten bereits geringe Unterschiede in der Porenstruktur unterschiedlicher Proben von industriell gefertigten Gipskartonplatten deutliche Auswirkungen auf die Diffusivität enthaltener flüchtiger Verbindungen. He *et al.* (2005) schätzten die Diffusionskoeffizienten von α -Pinen und anderen Terpenen in Sperrholz, OSB und Spanplatte auf Basis von Kammermessungen mit einem Diffusionsmodell ab. Dabei wurde festgestellt, dass die Materialeigenschaften (z. B. verschiedener Spanplatten) einen erheblichen Einfluss auf die Diffusion hatten und daher zu großen Unsicherheiten in den Abschätzungen führten.

Die Diffusion von gasförmigen Stoffen wie z. B. Terpenen in Kiefernvollholz ist von zahlreichen und zum Teil variablen Faktoren abhängig. Beispielsweise wirkt sich die Holzfeuchte über Quellen und Schwinden auf die Permeabilität aus. Ferner könnten adsorbierte Wassermoleküle die Sorption von Terpenen an den inneren Oberflächen des Holzes beeinflussen (Englund und Kristensson 1995). Die Interaktion von Wasser mit gasförmigen Stoffen im Materialinneren wurde in Modellen jedoch bisher kaum berücksichtigt (Blondeau *et al.* 2008). Außerdem muss beachtet werden, dass die im Holz enthaltenen Terpene nicht vollständig gasförmig vorliegen, sondern zunächst aus dem Harz diffundieren und unter Umständen an anderer Stelle erneut von Harz aufgenommen werden können. Unter Beachtung der hohen Variabilität von Kiefernholz in Bezug auf den Harzgehalt ist davon auszugehen, dass ein erheblicher experimenteller Aufwand betrieben werden muss, um die für physikalische Modelle notwendigen Kenngrößen zuverlässig zu ermitteln. Außerdem müssen die genannten Effekte mathematisch beschrieben und sinnvoll in einem Modell zusammengefügt werden. Auch Colombo und Bortoli (1992) unterstreichen die Vorteile von physikalischen Modellen, geben jedoch zu bedenken, dass die physikalischen Vorgänge, durch die Emissionen kontrolliert werden, gerade bei komplexen Systemen schwierig abzubilden sind und daher die daraus resultierenden Modelle unter Umständen keine brauchbaren Ergebnisse liefern. Vor diesem Hintergrund erscheint zur praktischen Beschreibung und Abschätzung der längerfristigen Terpenemissionen die Verwendung einfacher empirischer Modelle zunächst ausreichend.

Anstelle des von Zhu *et al.* (1999b, 2001) und Guo (2002a) verwendeten Potenzfunktion-Modells wurde aufgrund der geringfügig besseren Passung ein von Colombo *et al.* (1994) eingeführtes, ähnliches Modell auf Grundlage einer vollständigen Potenzfunktion gewählt. Dabei unterschieden sich die mit beiden Modellen durchgeführten Anpassungen hinsichtlich der unterschiedlichen Kriterien zu Erfassung der Anpassungsgüte (R^2 , RMSD bzw. VK(RMSD), s. u.) sowie der Eignung zur Vorhersage nur minimal voneinander. Ursprünglich wurde das Modell auf Grundlage der vollständigen Potenzfunktion von Colombo *et al.* (1994) zur Beschreibung von Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffplatten entwickelt und findet Verwendung in der Norm EN 717-1 (2005, Bestimmung der Formaldehydabgabe nach der Prüfkammermethode). Jann *et al.* (1999) verwendeten die Funktion zur Kurvenanpassung von Emissionen flüchtiger Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln, wobei die detektierten Substanzen in erster Linie aus den Beschichtungen und nicht aus dem Holz stammten.

Es wurden ausschließlich die Terpenemissionen angepasst, da hier, im Unterschied zu den Aldehydemissionen, durchgängig ein deutliches Abklingen beobachtet wurde. Die Terpenemissionen der STplus-getrockneten Probe konnten nicht sinnvoll modelliert werden, da zu wenige bzw. zeitlich zu weit voneinander entfernt liegende Datenpunkte aufgenommen worden waren. Ein Ziel war es, das doppelt-exponentielle Modell und das Potenzfunktion-Modell hinsichtlich der Anpassungsgüte zu vergleichen. Die Beurteilung erfolgte nach Schunn und Wallach (2005) mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 und der root mean square deviation (RMSD, mittlere quadratische Abweichung) (siehe Gleichung (5), S. 61). R^2 gibt Auskunft darüber, wie gut die angepasste Kurve den Datenverlauf erfasst, während die RMSD die Abweichung der mit dem Modell berechneten Werte von den gemessenen Werten beschreibt. Beide Kenngrößen wurden bereits zur Bewertung von Modellen für Emissionen aus Holzprodukten verwendet (Colombo *et al.* 1994, Guo und Murray 2000, Zhu *et al.* 2001, Guo *et al.* 2002, Ohlmeyer *et al.* 2008). Da sich die Höhe der emittierten Terpenkonzentrationen deutlich zwischen Kern- und Splintproben unterscheidet, wurde zum einfacheren Vergleich neben der RMSD auch der Variationskoeffizient der RMSD, VK (RMSD) angegeben (vgl. Gleichung (6), S. 61), bei dem die Abweichungen auf den Mittelwert der betrachteten Messdaten bezogen und somit normiert werden. Ferner sollte untersucht werden, inwieweit die verwendeten Modelle eine Voraussage der Emissionshöhe ermöglichen. Dazu wurde jeweils eine Anpassung auf Basis der Daten von Prüftag 1-56 durchgeführt. Mit den erhaltenen Parametern wurden die nach 56 Tagen abgegebenen Terpenkonzentrationen bis zum Ende der jeweiligen Prüfdauer vorhergesagt. Der Zeitraum von 56 Tagen wurde gewählt, um mit zehn Messpunkten eine hinreichende Basis zur Kurvenanpassung zu erhalten.

Tabelle 7 und Tabelle 8 zeigen die mit dem doppelt-exponentiellen Modell bzw. dem Potenzfunktion-Modell berechneten Parameter sowie R^2 , RMSD und VK(RMSD), und zwar auf Basis der Messwerte von 1-56 Tagen bzw. von 1-133 Tagen. Eine Anpassung der Terpenemissionen der HT-getrockneten Kernprobe mit dem doppelt-exponentiellen Modell für den kurzen Zeitraum war erst nach Hinzufügen eines weiteren Datenpunkts (1 bis 63 Tage) möglich, was vermutlich mit dem relativ flachen Kurvenverlauf zusammenhängt.

Tabelle 7: Parameter der Kurvenanpassung mit doppelt-exponentieller Funktion sowie R^2 , RMSD und VK(RMSD), für 56 Tage (oben) und 133 Tage (unten)

1-56 d	$E_1 (\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1})$	$k_1 (\text{h}^{-1})$	$E_2 (\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1})$	$k_2 (\text{h}^{-1})$	R^2	RMSD ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	VK(RMSD) (%)
NT-K	3474	0,375	4623	0,019	0,988	188	5,5
ST-K	3647	0,144	3093	0,008	0,966	288	8,5
HT-K ^a	277	0,065	3115	0,018	0,998	67	3,2
NT-S	1689	0,352	1203	0,040	0,999	22	2,8
ST-S	540	0,552	210	0,040	0,996	11	7,4
HT-S	509	0,159	408	0,034	0,998	11	3,6

^a Anpassung mit Daten der Tage 1-63 notwendig, um verwendbare Modellparameter zu erhalten

1-133 d	$E_1 (\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1})$	$k_1 (\text{h}^{-1})$	$E_2 (\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1})$	$k_2 (\text{h}^{-1})$	R^2	RMSD ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	VK(RMSD) (%)
NT-K	3896	0,231	3865	0,013	0,984	219	9,7
ST-K	3166	0,175	3620	0,012	0,987	174	8,1
HT-K	2651	0,029	763	0,002	0,994	70	4,8
NT-S ^b	1863	0,282	968	0,031	0,996	38	8,5
ST-S	563	0,427	154	0,025	0,992	12	14,1
HT-S	702	0,108	194	0,018	0,998	10	6,2

^b Daten nur bis 126 d vorhanden

Tabelle 8: Parameter der Kurvenanpassung mit vollständiger Potenzfunktion sowie R^2 , RMSD und VK(RMSD), für 56 Tage (oben) und 133 Tage (unten)

1-56 days	A	B	d	R^2	RMSD ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	VK(RMSD) (%)
NT-K	8325	0,214	0,701	0,985	213	6,2
ST-K	7374	0,190	0,673	0,965	294	8,7
HT-K	3257	0,008	1,335	0,993	61	2,8
NT-S	2823	0,192	1,063	0,997	38	5,0
ST-S	1035	0,903	0,842	0,999	6	3,9
HT-S	860	0,054	1,317	0,999	8	2,6
1-133 days	A	B	d	R^2	RMSD ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	VK(RMSD) (%)
NT-K	7637	0,129	0,829	0,989	182	8,1
ST-K	6586	0,086	0,869	0,979	227	10,5
HT-K	3304	0,012	1,222	0,993	76	5,2
NT-S ^b	2760	0,169	1,106	0,998	30	6,7
ST-S	988	0,819	0,863	0,999	5	5,6
HT-S	857	0,052	1,332	0,999	6	3,7

^b Daten nur bis 126 d vorhanden

Je näher R^2 an 1, desto besser beschreibt das Modell die Form des sich aus den gemessenen Daten ergebenden Kurvenverlaufs. Je niedriger der Wert der RMSD bzw. des Variationskoeffizienten der RMSD, desto geringer ist der Abstand der mit dem Modell berechneten Werte von den gemessenen Werten.

Beim Modellvergleich anhand der Datenbasis von 1 bis 133 Tagen ergab sich damit für alle Splintproben sowie die Kernprobe aus der NT-Trocknung eine bessere Passung mit dem Potenzfunktion-Modell als mit der doppelt-exponentiellen Funktion. Die ST-getrocknete Kernprobe konnte dagegen besser mit dem doppelt-exponentiellen Modell angepasst werden, während die HT-getrocknete Kernprobe mit beiden Modellen ähnlich gut beschreibbar war.

In Abbildung 23 werden die gemessenen Terpenemissionen sowie die Anpassungen mit beiden Modellen auf Basis der Daten von 1 bis 133 Tagen und von 1 bis 56 Tagen dargestellt. Mit den Parametern aus der Anpassung von 1 bis 56 Tagen wurden die Emissionen bis 133 Tagen Prüfdauer vorausgesagt bzw. darüber hinaus, sofern Messwerte zum Vergleich vorlagen. Gemessene und modellierte Werte nach 133 Tagen sind in den Inlets der Graphiken abgebildet.

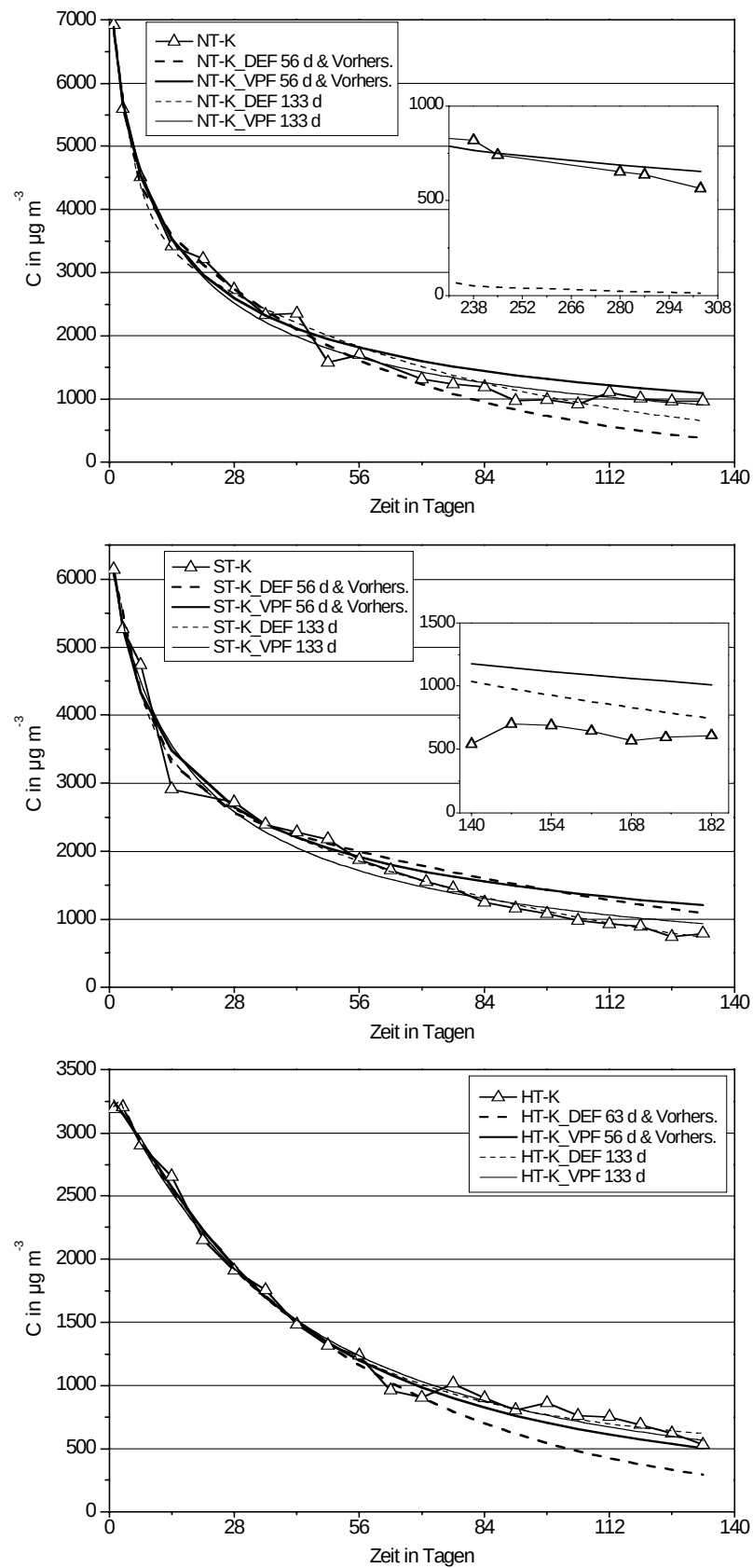


Abbildung 23: Terpenemissionen der Kernproben aus NT- (oben), ST- (Mitte) und HT- Trocknung (unten), angepasst mit doppelt-exponentieller Funktion (DEF) und vollst. Potenzfunktion (VPF)

Abbildung 23 zeigt, dass die Anpassung mit der doppelt-exponentiellen Funktion die Langzeiterpenemissionen der NT-getrockneten Kernholzprobe deutlich unterschätzte. Ab 238 Prüftagen sagte das doppelt-exponentielle Modell Konzentrationen von nahezu Null voraus, während die gemessenen Daten mit mehreren $100 \mu\text{g m}^{-3}$ deutlich höher waren. Die mit Parametern des Potenzfunktion-Modells vorhergesagten Werte lagen im Bereich der gemessenen Werte, allerdings überschätzte dieses Modell die Werte zwischen 56 und 133 Tagen, bildet also die Form des Datenverlaufs nicht genau ab. Die ST-getrocknete Kernholzprobe konnte mit der doppelt-exponentiellen Funktion im Verlauf bis 133 Tage besser angepasst werden als mit der Potenzfunktion, wobei beide Modelle die Messwerte ab 56 Tagen deutlich überschätzten. Die Höhe der ab 140 Prüftagen gemessenen Werte wurde mit der doppelt-exponentiellen Funktion besser beschrieben, jedoch wurde der Trend der Daten schlechter erfasst als mit der Potenzfunktion. Die Terpenemissionen der HT-getrockneten Kernprobe konnten zwar mit beiden Modellen ähnlich gut beschrieben werden, die Voraussage der Messwerte gelang jedoch bei leichter Unterbewertung besser mit den Parametern aus der Anpassung mittels Potenzfunktion. Somit konnte keine generelle Aussage getroffen werden, welches der beiden Modelle geeigneter ist zur Beschreibung der beobachteten Kernholzterpenemissionen.

Demgegenüber zeigt Abbildung 24, dass die Splintholzterpenemissionen gut mit dem Potenzfunktion-Modell beschrieben und vorausgesagt werden konnten. Insbesondere die Mengen der ab 140 bis 182 Tagen abgegebenen Terpene der ST-getrockneten Probe konnten sehr genau berechnet werden. Für die NT-getrocknete Probe lagen die im Zeitraum von 238 bis 303 Tagen vorausgesagten Werte geringfügig unter den gemessenen. Die mit dem doppelt-exponentiellen Modell auf Datenbasis von 1 bis 56 Tagen berechneten Langzeiterpenkonzentrationen waren hingegen durchgängig zu niedrig und lagen bei den NT-getrockneten Splintproben für den Bereich ab 238 Tagen bei Null bzw. tendierten gegen Null für die ST-getrockneten Splintproben im Messzeitraum ab 140 Tagen.

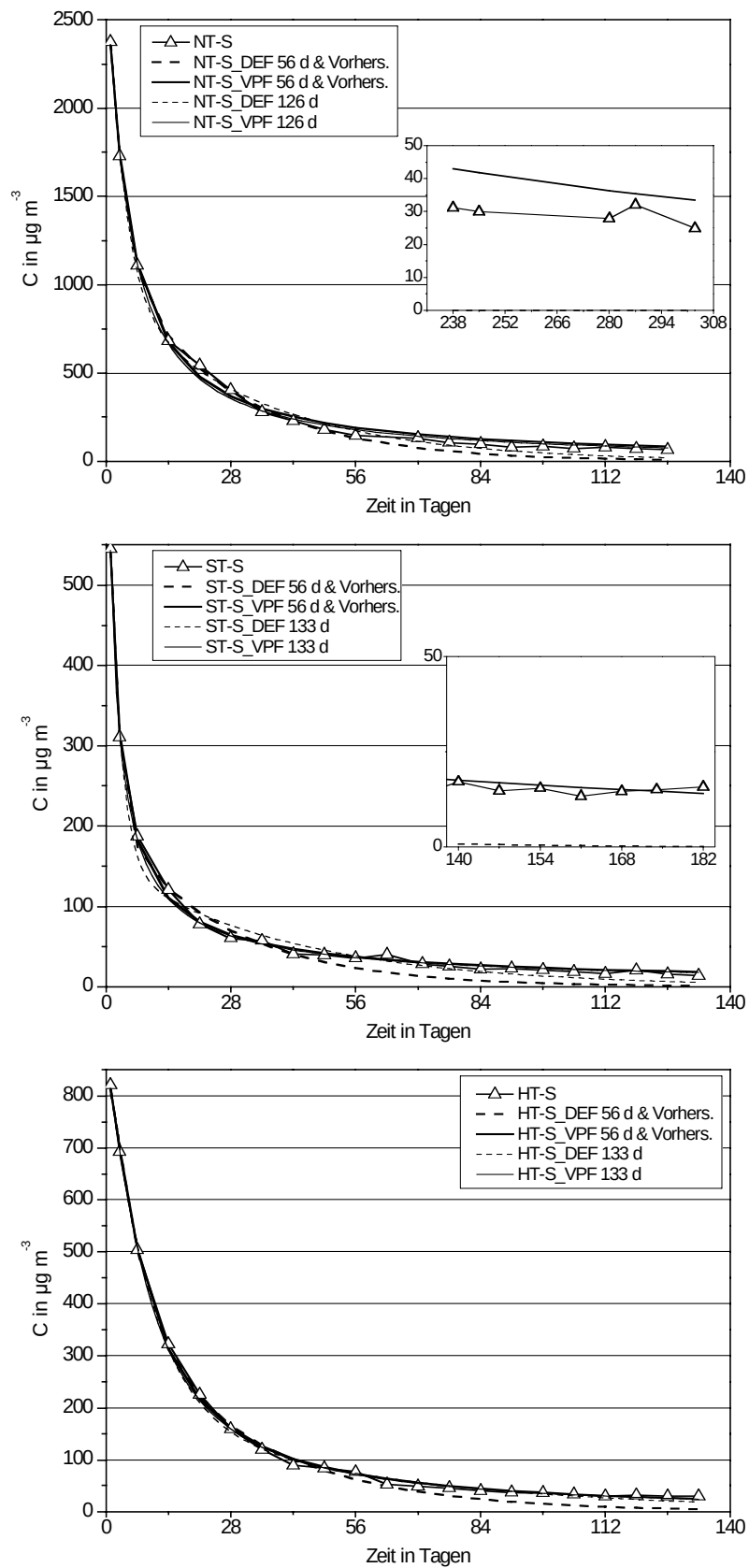


Abbildung 24: Terpenemissionen der Splintproben aus NT- (oben), ST- (Mitte) und HT- Trocknung (unten), angepasst mit doppelt-expon. Funktion (DEF) und vollst. Potenzfunktion (VPF)

Auffällig ist, dass die Messergebnisse der Terpenkonzentrationen aus Kernholz deutlich unruhigere Kurvenverläufe als die Messungen von Splintholz bildeten, was die Modellierbarkeit dieser Kurven wahrscheinlich beeinträchtigte. Um ein passendes Modell zu finden, müsste deswegen eine erheblich größere Anzahl Abklingkurven von Terpenemissionen aus Kernholz aufgenommen werden. Da die Passung sowohl des doppelt-exponentiellen Modells als auch des Potenzfunktion-Modells nicht grundsätzlich schlecht ist, sollten zunächst diese beiden Modelle für Anpassungen mit weiteren Daten verwendet werden. Deuten auch die damit gewonnenen Resultate nicht eindeutig auf eines der beiden Modelle hin, sollten andere Modelle getestet werden (vgl. Guo 2002a). Es ist denkbar, dass Terpenemissionen aus hochemittierendem Kiefernkernholz generell hohe Schwankungen aufweisen und sich somit unruhige und prinzipiell schwierig anzupassende Abklingkurven ergeben. Ein Grund für die großen Schwankungen ist möglicherweise eine vorwiegend evaporationskontrollierte Abgabe der Terpene aus Kernholz mit hohem Terpengehalt. Im Gegensatz zur diffusionskontrollierten Abgabe ist dieser Freisetzungmechanismus sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Umgebungsparameter, so dass geringfügige Schwankungen der Prüfparameter deutliche Auswirkungen auf die abgegebenen Terpenmengen haben. In Kapitel 6 wird näher auf diese Zusammenhänge eingegangen.

Durch die Kurvenanpassung werden die beobachteten Daten geglättet, d. h. Schwankungen durch Messunsicherheiten werden ausgeglichen. Dies ist wünschenswert, um den Kurvenverlauf beurteilen und mit anderen Messungen vergleichen zu können (Colombo und Bortoli 1992). Die an die eigenen Daten angepassten Kurven sollten benutzt werden, um die Abklinggeschwindigkeit der Langzeiterpenemissionen aus den unterschiedlich getrockneten Proben miteinander zu vergleichen. Dazu wurde die modellierte Terpenkonzentration ausgewählter Tage als Prozentanteil vom modellierten 1-Tages-Wert ausgedrückt. Es wurde jeweils die Modellkurve ausgewählt, die auf der Basis der Messwerte von Tag 1 bis 133 die beste Anpassung bot. Für alle Splintholzproben und die NT-getrocknete Kernholzprobe wurden daher die mit dem Potenzfunktion-Modell berechneten Werte verwendet, für die ST- und HT-getrockneten Kernproben die Werte aus der Anpassung mit dem doppelt-exponentiellen Modell. Für die Proben aus der NT- und der ST-Trocknung wurde außerdem der prozentuale Anteil des letzten gemessenen Werts (an Tag 182 bzw. 303) errechnet. Tabelle 9 und Tabelle 10 zeigen die Ergebnisse für die Kern- bzw. die Splintproben.

Tabelle 9: Prozentuale Anteile der Terpenemissionen unterschiedlich getrockneter Kernproben, bezogen auf den 1-Tages-Wert (modellierte Werte mit Ausnahme von NT 303 d und ST 182 d)

Zeit in Tagen	NT-Kern		ST-Kern		HT-Kern	
	C in $\mu\text{g m}^{-3}$	Anteil in %	C in $\mu\text{g m}^{-3}$	Anteil in %	C in $\mu\text{g m}^{-3}$	Anteil in %
1	6767	100	6091	100	3207	100
3	5788	86	5487	90	3214	100
14	3560	53	3360	55	2533	79
28	2517	37	2622	43	1918	60
120	980	14	861	14	665	21
133	909	13	737	12	621	19
NT 303, ST 182	564	8	609	10	...	...

Tabelle 10: Prozentuale Anteile der Terpenemissionen unterschiedlich getrockneter Splintproben, bezogen auf den 1-Tages-Wert (modellierte Werte mit Ausnahme von NT 303 d und ST 182 d)

Zeit in Tagen	NT-Splint		ST-Splint		HT-Splint	
	C in $\mu\text{g m}^{-3}$	Anteil in %	C in $\mu\text{g m}^{-3}$	Anteil in %	C in $\mu\text{g m}^{-3}$	Anteil in %
1	2361	100	543	100	815	100
3	1758	74	317	58	701	86
14	668	28	110	20	313	38
28	357	15	64	12	159	20
120	80	3	19	3	27	3
133 (NT 126)	76	3	17	3	24	3
NT 303, ST 182	25	1	16	3	...	...

Die Langzeitterpenemissionen der Kernholzproben aus der NT- und der ST-Trocknung klangen mit vergleichbarer Geschwindigkeit und beide deutlich schneller als die der HT-getrockneten Probe ab. An Prüftag 28 waren die Terpenemissionen auf 37 % (NT) bzw. 43 % (ST) des 1-Tages-Wertes gesunken, gegenüber 60 % bei der HT-Probe. Nach 133 Tagen setzten die NT- und die ST-getrocknete Probe 13 % bzw. 12 % der an Tag 1 abgegebenen Terpenkonzentration frei, während die Probe aus der HT-Trocknung noch 19 % des Ausgangswerts emittierte. Somit setzte die HT-getrocknete Kernholzprobe zwar absolut geringere Terpenmengen frei als die NT- und ST-getrockneten Kernproben, jedoch sanken die Werte deutlich langsamer als bei den Proben aus NT- und ST-Trocknung. Damit glich sich über die Zeit die absolute Höhe der Terpenemissionen der verschiedenen Kernholzproben einander an. Wie bereits unter 4.1.4.1 diskutiert, wird möglicherweise nur die Terpenmenge in den obersten Holzschichten in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur mehr oder weniger stark reduziert. Die im Vergleich zu der HT-getrockneten Kernprobe relativ höheren Terpengehalte in den obersten Schichten der NT- und der ST-Kernprobe könnten schnell abgegeben werden, da der Diffusionsweg an die Probenoberfläche kurz ist und ein deutlicher Unterschied zwischen der Terpenkonzentration der obersten Holzschichten und der Umgebung besteht, was die Diffusion beschleunigt. Entsprechend dieser Vorstellung bleibt der Terpengehalt im Probeninneren von den Trocknungsbedingungen unbeeinflusst. Daraus würden nach Ausgleich der unterschiedlichen Terpenkonzentrationen in den oberen Holzschichten, d. h. auf lange Sicht, ähnlich hohe Terpenemissionen resultieren.

Im Vergleich zu den Kernproben sanken die Terpenemissionen der Splintproben deutlich schneller. Nach 28 Tagen gaben die Proben nur noch 15 % (NT), 12 % (ST) bzw. 20 % (HT) ihrer am ersten Prüftag emittierten Terpenmenge ab. Dies ist vermutlich auf die wesentlich höhere Permeabilität von Splintholz gegenüber Kernholz (Polaczek 1980, Siau 1984) zurückzuführen, d. h. der Gasaustausch und damit die Freisetzung von Terpenen ist bei Splintproben deutlich höher als bei Kernproben. Vergleichbar den Kernholzproben wurde auch beim Splintholz für die HT-getrocknete Probe der geringste Abfall der Terpenemissionen beobachtet, jedoch emittierten alle Splintproben nach 133 bzw. 126 Tagen einheitlich 3 % ihrer ursprünglich abgegebenen Terpenemissionen. Somit blieben, auf sehr geringem Niveau, die relativen Unterschiede in der Höhe der freigesetzten Terpenkonzentrationen zwischen den unterschiedlich getrockneten Splintholzproben auch langfristig bestehen. Nach den Untersuchungen von Englund und Nussbaum (2000) reduzierte sich der Terpengehalt durch Trocknung für Kern- und Splintproben in ähnlichem Maße, d. h. der relative Unterschied im Terpengehalt blieb gleich. Jedoch könnte die höhere Permeabilität und Ausgangsfeuchte (bis zu 130 %) des Splintholzes dazu führen, dass im Unterschied zu Kernholz während der Trocknung Terpene nicht nur primär aus den obersten Holzschichten, sondern auch aus dem Materialinneren freigesetzt werden, so dass eine relativ gleichmäßige Verteilung des Terpengehalts resultiert. Eine mehr oder weniger homogene Verteilung der Terpene im Probenkörper bewirkt unter Umständen eine relativ gleichmäßige Terpenabgabe in Abhängigkeit vom Terpengehalt der Probe.

Nach 182 Tagen emittierten die Proben aus der ST-Trocknung 10 % (Kern) bzw. 3 % (Splint) ihrer Startkonzentration, während die Proben aus der NT-Trocknung nach 303 Tagen noch 8 % (Kern) bzw. 1 % (Splint) abgaben. Diese Werte stellten nur geringfügige Veränderungen gegenüber den Werten der Prüftage 120 und 133 bzw. 126 dar, d. h. die langfristigen Terpenemissionen verringerten sich nur sehr langsam, und im Fall von Kernholz auf vergleichsweise hohem Niveau von rund $560 \mu\text{g m}^{-3}$ an Prüftag 303. Auch Englund (1999) betont das langsame Abklingen insbesondere der Terpenemissionen von Kiefernholz. Sechs Proben mit einem Kernholzanteil zwischen 74 % und 83 % und Terpenemissionen in Höhe von $3310 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $8150 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 3) gaben nach 28 Tagen Prüfdauer noch 64 % bis 93 % ihrer an Prüftag 3 gemessenen Terpenemissionen ab. Die selbst geprüften Kernholzproben setzten nach 28 Tagen 43 % bis 60 % der an Tag 3 emittierten Terpenmenge frei. Nach 120 Tagen waren die von Englund (1999) detektierten Terpenemissionen auf 13 % bis 41 % gesunken, die eigenen Proben gaben noch 16 % bis 21 % des 3-Tages-Werts ab. Zwei der Proben wurden bis 210 Tage geprüft und setzten dann 16 % bzw. 21 % der Ausgangskonzentration frei, im Vergleich zu 11 % bzw. 10 % nach 182 bzw. 303 Tagen für die eigenen Untersuchungen. Damit klangen die beobachteten Terpenemissionen der Kernholzproben mit vergleichbarer Geschwindigkeit bzw. schneller ab als die von Englund (1999) ermittelten. Die Abweichungen resultieren möglicherweise aus der unterschiedlichen Probenbehandlung und Prüfung. Bei den von Englund (1999) geprüften Proben handelte es sich um industriell erzeugte Dielenbretter mit Holzfeuchten von 7 % bis 9,5 %, die z. T. Äste enthielten. Die Bretter wurden nach ihrer Fertigstellung mittels FLEC emissionsgeprüft, wobei die Proben zwischen den Tests in klimatisierten Kammern unter Prüfbedingungen gelagert wurden.

Das Terpenreservoir im Holz ist begrenzt, daher sinken die Terpenemissionen nach hinreichend langer Zeit theoretisch auf Null. Es wurde jedoch sowohl für Splint- als auch für Kernproben beobachtet, dass sich nach längerer Prüfdauer die Höhe der abgegebenen Emissionen nur noch geringfügig senkte. Dabei lagen die von Splintproben abgegebenen Terpenkonzentrationen je nach Probe bei $20 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $80 \mu\text{g m}^{-3}$, während die von Kiefernproben abgegebenen Konzentrationen auf deutlich höherem Niveau von mehreren $100 \mu\text{g m}^{-3}$ stagnierten (vgl. auch Salthammer und Fuhrmann (1996)). Colombo *et al.* (1994) beschrieben für Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffplatten ein „Quasi-Gleichgewicht“, das gekennzeichnet ist durch langsam abnehmende Emissionsraten. Möglicherweise wird die Ausbildung eines Quasi-Gleichgewichtszustands gefördert durch die innere Struktur des Holzes. Nach Englund (1999) sind die Emissionsraten flüchtiger Verbindungen aus Holz nicht nur von Dampfdruck bzw. Siedetemperatur und Diffusionskoeffizienten bestimmt, sondern auch von der Verteilung der Verbindungen in der komplexen, inhomogenen Holzmatrix sowie deren Feuchte. Vermutlich spielen die Permeabilität des Holzes und damit der Gasaustausch ebenfalls eine Rolle.

Da Kiefernholz langfristig, also über mehrere Monate, hohe Konzentrationen an Terpenen abgibt, die nur langsam abklingen, ist es fraglich, ob Emissionstests mit einer Länge von 28 Tagen aussagekräftige Ergebnisse zum Langzeitverhalten der Emissionen liefern können. Möglicherweise wäre die Ermittlung des Quasi-Gleichgewichtszustands (Colombo *et al.* 1994), wie für Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffen nach EN 717 Teil 1 (2005) verlangt, hilfreich zur Charakterisierung der Terpenemissionen. Dazu müssten entsprechende Gleichgewichtsbedingungen festgelegt und zur Datenglättung ein Modell gefunden werden, mit dem zuverlässig Kurven an die gemessenen Terpenkonzentrationen angepasst werden können. Dabei ist zu beachten, dass zur Anpassung eine Mindestmenge an Datenpunkten vorliegen muss und die Bestimmung von Terpenemissionen deutlich aufwendiger ist als die Ermittlung von Formaldehydemissionen aus Luftproben. Außerdem sollte ein einheitlicher Startzeitpunkt für Emissionsprüfungen, d. h. ein einheitliches Probenalter definiert werden. Vergleichbar dem Vorgehen beim US-amerikanischen Standard ASTM E1333-96 (2002) zur Ermittlung von Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffen könnte die eigentliche Prüfdauer durch eine Klimatisierung der Proben vor Einbringen in die Prüfkammer verkürzt werden.

4.1.4.5 Wirtschaftliche und technologische Aspekte

Neben ihren Auswirkungen auf die Produktemissionen unterscheiden sich die betrachteten Trocknungsprogramme in wirtschaftlicher und technologischer Hinsicht. Während es sich bei der ST-, STplus- und HT-Trocknung um verschiedene Programmvarianten der Frischluft-Abluft-Trocknung im engeren Sinn handelt, ist die NT-Trocknung nur in speziellen Kammern mit zentral positionierten, über die gesamte Kammerbreite verlaufenden Lüftungsklappen mit integrierten Wärmetauschern sinnvoll durchzuführen. Die Investitionskosten liegen nach Angaben des Herstellers (Mühlböck, Österreich) rund doppelt so hoch wie bei einer konventionellen Frischluft-Abluft-Kammer.

Für die Durchführung von Hochtemperaturtrocknungen, d. h. die Anwendung von Temperaturen über 100°C , sind Anlagen notwendig, in denen die Vorlauftemperatur des

Mediums zur Wärmeübertragung entsprechend der maximalen Trocknungstemperatur über 100 °C liegen muss. Es kommt deshalb als Medium nur Heißdampf oder Thermoöl in Frage. Hierzulande ist jedoch der überwiegende Teil der Trockenkammern mit Heißwasserheizsystemen ausgestattet, in denen entsprechend keine Hochtemperaturtrocknungen durchführbar sind. Die Befeuchtung sollte bei Hochtemperaturtrocknungen mit Heißdampf anstatt mit Kaltwasser erfolgen (Hukka 2001, Trübswetter 2006). Nach Hukka (2001) liegen die Investitionskosten dann jedoch um ca. 25 % höher als bei einer Frischluft-Abluft-Trockenkammer, die für Standardtemperaturen ausgelegt ist.

Die höheren Investitionskosten von Anlagen zur NT- bzw. HT-Trocknung im Vergleich zu Anlagen für Standardtemperaturtrocknung werden kompensiert durch die geringeren Trocknungszeiten und Energiekosten. Nach Herstellerangaben (Mühlböck, Österreich) halbiert sich bei Verwendung der NT-Trockenkammer (System 603) gegenüber der Standard-Frischluft-Abluft-Trocknung die Trocknungsdauer bei hohen Zielholzfeuchten, ferner ergibt sich durch die Verwendung von Wärmetauschern ein verringerter Einsatz von Wärmeenergie. Durch Hochtemperaturtrocknung kann nach Trübswetter (2006) die Trocknungsdauer bis auf 25 % der bei konventioneller Trocknung nötigen Zeit reduziert werden. Neben der beschleunigten Abgabe von Wasser ist bei der Hochtemperaturtrocknung vorteilhaft, dass die Aufnahmekapazität der Luft für Feuchtigkeit erheblich größer ist als bei Standardtemperaturen, so dass nicht oder erheblich weniger zu erwärmende Frischluft in die Kammer geleitet werden muss. Hukka (2001) ermittelte für Hochtemperaturtrocknung (120 °C) einen spezifischen Wärmeverbrauch von 2800 kJ pro verdampftem Kilogramm Wasser, während bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen für Standardtemperaturtrocknung (70 °C) 3700 kJ berechnet wurden. Betrachtet wurde Kiefer in Stärken von 19 mm bis 75 mm. Neben Wärmeenergie ist ferner elektrische Energie vorrangig zum Betrieb der Ventilatoren nötig.

Ebenfalls kostenverursachend sind Trocknungsschäden, wobei die Bewertung von Schäden abhängig ist von den jeweiligen Qualitätsanforderungen. Risse, Verfärbungen, Harzausfluss, Verformung, eine große Streuung der Endfeuchte bzw. das Verfehlen der Zielfeuchte können Wertminderung bzw. –verlust bedingen (Salin 2001). Vorteilhaft bei Hochtemperaturtrocknung ist die verringerte Rissbildung durch eine höhere Plastifizierung des Holzes im Vergleich zu Standardtemperaturen (Salin 2001). Nachteilig sind die unter Umständen auftretenden starken Verformungen, denen jedoch durch Beschwerung der Bretter z. B. mit Betonplatten während der Trocknung in Kombination mit der Plastifizierung des Holzes entgegengewirkt werden kann (Tronstad *et al.* 2001, Trübswetter 2006). Nach Hukka (2001) sollte Hochtemperaturtrocknung bei höheren Qualitätsansprüchen nur für niedrige Zielfeuchten zur Anwendung kommen, da bestehende Feuchteunterschiede zwischen verschiedenen Brettern in höheren Zielfeuchtebereichen nur in geringem Maß während der Trocknung angeglichen werden. Dies ist besonders relevant für die Trocknung von Kiefern Schnittholz, da hier durch Kern und Splint Material mit extrem unterschiedlichen Holzfeuchten zusammen getrocknet wird.

In der Praxis wird jedoch insbesondere Kiefernholz aus Plantagen in Chile und Neuseeland (z. B. Radiata Pine, Pitch Pine) hochtemperaturgetrocknet (Trübswetter 2006). Salin (2004) betont ebenfalls die Relevanz einer möglichst homogenen Feuchteverteilung zwi-

schen den verschiedenen Brettern einer Trocknung, insbesondere wenn dieses Holz verleimt werden soll. Abhilfe kann jedoch durch relativ lange Konditionier- und Klimatisierungsphasen geschaffen werden. Der Ausfluss von Harz, der bei Kiefer ungefähr ab 60 °C bis 65 °C beginnt, wird unterschiedlich bewertet. Während Holz für den Fensterbau möglichst kein Harz mehr enthalten sollte, das bei höheren Temperaturen, z. B. durch Sonneneinstrahlung, flüssig wird und dann ggf. durch Beschichtungen dringt, hat das nach Hochtemperaturtrocknung auf der Holzoberfläche auskristallisierte Harz einen negativen Einfluss auf die Werkzeuge beim Hobeln (Brunner 1987).

Vor diesem Hintergrund empfiehlt Salin (2001) für möglichst wirtschaftliches Trocknen, die Trocknungstemperatur zur Beschleunigung des Prozesses soweit anzuheben, wie es die Ausstattung der Kammer und die Qualitätsansprüche erlauben. In den eigenen Untersuchungen wies HT-getrocknetes Kiefernholz im Vergleich zu Material aus Trocknungen bei geringeren Temperaturen wenigstens zu Prüfbeginn niedrigere Produktemissionen sowie keine unerwünschten Abbauprodukte wie z. B. Furfural auf. Daher kann die Hochtemperaturtrocknung bzw. das Trocknen bei erhöhten Temperaturen auch hinsichtlich der Produktmissionen empfohlen werden.

4.1.5 Zusammenfassung

Kern- und Splintholzproben von Kiefer, in zwei Materialzusammenstellungen von jeweils drei verschiedenen Bäumen und getrennt nach oberem und unterem Stammbereich, wurden bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet und anschließend für 28 Tage in Prüfkammern emissionsgetestet.

Kernholzproben, die NT- oder ST-getrocknet worden waren, emittierten zunächst deutlich größere Terpenmengen als Kernproben aus der STplus- und HT-Trocknung. Während die Emissionen der bei niedrigeren Temperaturen getrockneten Proben deutlich abklangen (Faktor 2,3 bis 2,4 von Prüftag 1 auf Prüftag 28), war dies für die Proben, die bei höheren Temperaturen getrocknet worden waren, nur in geringem Maße der Fall (Faktor 1,4 bis 1,8 von Prüftag 1 auf Prüftag 28). Entsprechend glich sich die Höhe der Terpenmissionen im Prüfungsverlauf an.

Alle Proben aus der NT- und ST-Trocknung, oberer Stammbereich, setzten gemittelt 6800 $\mu\text{g m}^{-3}$ Terpene an Prüftag 1 frei, für die STplus- und HT-getrockneten Proben, oberer Stammbereich, lag dieser Wert bei 2730 $\mu\text{g m}^{-3}$. Die NT- und ST-getrockneten Proben aus dem unteren Stammbereich emittierten an Prüftag 1 gemittelt 6910 $\mu\text{g m}^{-3}$, der entsprechende Wert für die Proben aus der STplus- und HT-Trocknung lag bei 3520 $\mu\text{g m}^{-3}$. An Prüftag 28 lagen die Emissionen der Proben aus der NT- und ST-Trocknung, oberer Stammbereich, im Mittel bei 2840 $\mu\text{g m}^{-3}$ und die der Proben aus der STplus- und HT-Trocknung, oberer Stammbereich, bei gemittelt 1730 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Für den unteren Stammbereich wurden an Prüftag 28 für die NT- und ST-getrockneten Proben im Durchschnitt 3000 $\mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt. Der entsprechende Wert der STplus- und HT-getrockneten Proben betrug 2250 $\mu\text{g m}^{-3}$. Damit wurden tendenziell höhere Terpenmissionen für Proben aus dem unteren Stammbereich beobachtet.

Alle NT-getrockneten Kernholzproben emittierten deutlich mehr Aldehyde als die restlichen Kernproben mit maximal $70 \mu\text{g m}^{-3}$ aliphatischen Aldehyden an Tag 1. Demgegenüber betrugen die Aldehydemissionen der übrigen Proben höchstens $40 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1, wobei die ST-getrockneten Kernholzproben geringfügig mehr Aldehyde freisetzen als die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben. Zu Prüfungsende gab keine Probe mehr als $30 \mu\text{g m}^{-3}$ ab. Unterschiede in der Höhe der Aldehydkonzentrationen zwischen oberem und unterem Stammbereich wurden nicht ermittelt.

Die Terpenemissionen der NT-getrockneten Splintholzproben lagen, mit Ausnahme der A-Proben aus dem unteren Stammbereich, deutlich über den Werten, die für die entsprechenden Proben aus allen übrigen Trocknungen beobachtet wurden. An Prüftag 1 setzten die Splintproben aus der NT-Trocknung maximal $2390 \mu\text{g m}^{-3}$ und minimal $1460 \mu\text{g m}^{-3}$ frei, an Prüftag 28 wurden höchstens $450 \mu\text{g m}^{-3}$ und mindestens $260 \mu\text{g m}^{-3}$ abgegeben. Damit ergab sich ein mittlerer Abklingfaktor von 5,7. Für die Proben aus der ST-, STplus- und HT-Trocknung konnte keine Reihenfolge hinsichtlich Emissionshöhe und Trocknungsprogramm ermittelt werden. Es wurden keine höheren Terpenemissionen bei Proben aus den unteren Stammabschnitten als bei Proben aus den oberen Stammabschnitten festgestellt. An Tag 1 setzten die Proben Terpenemissionen in Höhe von $1670 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $200 \mu\text{g m}^{-3}$ frei, an Tag 28 betrug die Spanne $360 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $38 \mu\text{g m}^{-3}$. Der Abklingfaktor lag bei durchschnittlich 4,7. Nicht in diesem Wert berücksichtigt sind die Faktoren von zwei ST-getrockneten Proben, die 9,9 bzw. 9,0 betrugen.

Splintproben aus der NT- und der ST-Trocknung emittierten generell höhere Aldehydkonzentrationen als STplus- und HT-getrocknete Proben, wobei sich deutliche Unterschiede ausschließlich für die Proben aus den oberen Stammabschnitten zeigten. Eine weitere Differenzierung zwischen den NT- und ST-getrockneten Proben einerseits und den STplus- und HT-getrockneten Proben andererseits war nicht erkennbar. Die Höhe der freigesetzten Aldehyde unterschied sich nicht zwischen den oberen und den unteren Stammbereichen. Die an Prüftag 1 emittierten Aldehydkonzentrationen betrugen für alle NT- und ST-getrockneten Proben im Mittel $400 \mu\text{g m}^{-3}$, und für alle STplus- und HT-getrockneten Proben gemittelt $190 \mu\text{g m}^{-3}$. An Prüftag 28 lagen die Werte bei $190 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT- und ST-Proben) bzw. $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (STplus- und HT-Proben).

Die Zusammensetzung der Emissionen von Kern- als auch Splintholz änderte sich nicht durch die unterschiedlichen Trocknungsprogramme. Hauptvertreter der Terpene waren, in dieser Reihenfolge, α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen. Hexanal dominierte die Aldehydemissionen, gefolgt von Pentanal. Auch bei Trocknungen mit höheren Temperaturen wurden keine Abbauprodukte wie z. B. Furfural detektiert.

Bei allen Kernholzproben betrug der Anteil der Terpene an den Gesamt-VOC-Emissionen mehr als 98 %, der der Terpenoide maximal 0,7 % und der der Aldehyde 0,2 bis 1,5 %. Ferner wurden Alkohole und Toluol mit insgesamt höchstens 0,4 % gemessen. Die Zusammensetzung der Emissionen blieb für Kernholz im Prüfungsverlauf konstant. Hingegen sank der Anteil der Terpene an den Splintholzemissionen in der Regel, während der Prozentsatz der Aldehyde stieg. Zu Prüfbeginn lag der Terpenanteil der Splintholzemissionen bei ca. 30 % bis 90 %, zu Prüfende betrug der Anteil 30 % bis 70 %.

Der Aldehydanteil betrug rund 10 % bis 50 % zu Beginn und 25 % bis 55 % zum Ende der Prüfungen. Andere Verbindungen, insbesondere Alkohole und Toluol sowie in geringeren Mengen Ketone und Alkane, machten relativ konstant 2 % bis 13 % aus.

Kernholzproben setzten gegenüber Splintholzproben deutlich höhere Terpenemissionen frei. Im Durchschnitt aller Proben lagen die Kernholzemissionen an Prüftag 1 um den Faktor 5 und an Prüftag 28 um den Faktor 13 über denen der Splintholzproben. Diese Werte spiegeln zum einen den höheren Monoterpengehalt von Kern gegenüber Splint wider, zum anderen das stärkere Abklingen der Terpenemissionen von Splint im Vergleich zu Kern. Die Aldehydemissionen der Splintholzproben waren im Mittel über alle Proben um das 9-fache an Tag 1 und um das 10-fache an Tag 28 höher als die Aldehydemissionen der Kernholzproben.

Langzeitemissionsmessungen wurden für die B-Proben aus dem oberen Stammbereich durchgeführt. Die Messungen erfolgten bis mindestens 133 Tage für die Kern- und Splintproben aus NT-, ST- und HT-Trocknung. Die Langzeitterpenemissionen betrugen für alle Kernproben weniger als $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 133 Tagen, wobei die NT- und die ST-Probe mit $970 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $790 \mu\text{g m}^{-3}$ nach wie vor mehr Terpene emittierten als die HT-getrocknete Probe mit $530 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Splintproben setzten nach 133 Tagen Terpenkonzentrationen von weniger als $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (NT-Probe) bzw. weniger als $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (ST- und HT-Probe) frei.

Die Aldehydemissionen der Kernholzproben klangen über 28 Tage hinaus kaum weiter ab, sondern stagnierten auf einer Höhe von weniger als $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Aldehydemissionen der Splintproben entwickelten sich nach 28 Tagen Prüfzeit unterschiedlich. Während die ST-Probe kontinuierlich sinkende Aldehydmengen abgab, die nach 133 Tagen eine Höhe von $140 \mu\text{g m}^{-3}$ erreichten, schwankten die Emissionen der HT getrockneten Probe um $110 \mu\text{g m}^{-3}$. Die ab 56 Tagen für die NT-Probe ermittelten Werte betrugen maximal $250 \mu\text{g m}^{-3}$, wurden aber wahrscheinlich aufgrund einer Verschmutzung im GC-MS-System überschätzt. Vermutlich kann für die NT-Probe nach 126 Tagen Prüfdauer von ähnlichen hohen Aldehydemissionen ausgegangen werden, wie sie für die ST- und die HT-Probe ermittelt wurden. In den Emissionen aller Splintproben wurde frühestens ab dem 28. Prüftag Hexansäure in Mengen von maximal $16 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert.

Der Vergleich von zwei Modellen zur Beschreibung der Langzeitterpenemissionen zeigte eine bessere Passung des auf einer vollständigen Potenzfunktion beruhenden Modells für die Emissionen aller Splintproben sowie der NT-getrockneten Kernprobe. Dagegen wurden die Emissionen der ST-getrockneten Kernprobe besser mit dem doppelt-exponentiellen Modell beschrieben. Die von der HT-getrockneten Kernprobe abgegebenen Terpenkonzentrationen wurden von beiden Modellen ähnlich gut abgebildet. Mit den Modellparametern aus Anpassungen mit der vollständigen Potenzfunktion auf Basis der Daten von Prüftag 1 bis 56 konnten für Splintholz die Emissionsdaten bis 133 Tage und darüber hinaus sehr genau (ST-Probe bis 182 Tage) bzw. mit geringer Überbewertung zum Ende des Prüfzeitraums (NT-Probe 238 bis 303 Tage) vorhergesagt werden. Für die Kernholzproben wurden nach dem gleichen Ansatz Voraussagen auf Basis der jeweils besser passenden Funktion vorgenommen. Dabei wurde die Höhe der Emissionen von der

NT-getrockneten Probe bis 133 Tage überschätzt und von 238 bis 303 Tagen gut vorausgesagt. Für die ST-Probe lagen die vorausgesagten Werte über den gesamten Prüfungsverlauf auf zu hohem Niveau. Für die HT-getrocknete Kernprobe konnten bessere Voraussagen auf Grundlage der Potenzfunktion als der doppelt-exponentiellen Funktion getroffen werden.

Die anhand der modellierten Kurven ermittelte Abklinggeschwindigkeit der Terpenemissionen lag bei den Splintproben deutlich höher als bei den Kernproben, und für die Proben aus der NT- und der ST-Trocknung höher als für die Proben aus der HT-Trocknung, wobei dieser Unterschied besonders ausgeprägt für die Kernholzproben festgestellt wurde. Die NT- und die ST-getrockneten Proben emittierten nach 28 Prüftagen rund 40 % (Kern) bzw. 15 % (Splint) der an Prüftag 1 abgegebenen Terpenkonzentration, während die HT-getrocknete Probe noch 60 % (Kern) bzw. 20 % (Splint) abgab. Mit zunehmender Prüfdauer verlangsamte sich das Abklingen der Terpenemissionen deutlich. Nach 133 Tagen setzten die Kernproben aus der NT- und der ST-Trocknung 12 % und aus der HT-Trocknung 19 % der Ausgangskonzentration frei. Nach 182 Tagen war dieser Wert für die ST-Probe auf 10 % gesunken und nach 303 Tagen für die NT-Probe auf 8 %. Alle Splintproben gaben nach 133 Tagen noch 3 % der an Tag 1 emittierten Terpenmenge ab, dieser Wert blieb für die ST-Probe bis 182 Tage konstant, während die NT-Probe an Tag 303 noch 1 % freisetzte. Für die verschiedenen Kernholzproben wurde eine Annäherung der Emissionsniveaus beobachtet, resultierend aus dem schnelleren Abklingen der höher emittierenden NT- und ST-Proben gegenüber dem langsameren Abklingen der niedriger emittierenden HT-Probe. Für die Splintproben blieben auf lange Sicht die Unterschiede in der Höhe der freigesetzten Terpenkonzentrationen bestehen, wenn auch auf sehr niedrigem Niveau.

4.1.6 Bewertung

Die Höhe der Terpenemissionen von Kern- und Splintproben wurde durch das Trocknungsprogramm beeinflusst, d. h. die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben gaben zu Prüfbeginn geringere Konzentrationen ab als die bei niedrigeren Temperaturen getrockneten Proben. Jedoch nivellierte sich dieser Effekt bereits im Prüfzeitraum von 28 Tagen durch das stärkere Abklingen der höheren Terpenemissionen, insbesondere bei Kernproben, im Vergleich zum schwächeren Abklingen der niedrigeren Terpenemissionen. Im weiteren Prüfungsverlauf verlangsamte sich die Abklinggeschwindigkeit bei allen Proben.

Die Höhe der Aldehydemissionen von Kern- als auch Splintproben wurde generell durch das Trocknungsprogramm beeinflusst, so dass die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben geringere Konzentrationen freisetzten als die bei niedrigeren Temperaturen getrocknete Proben. Positiv ist zu werten, dass nach hohen Trocknungstemperaturen weder die Aldehydemissionen der Produkte stiegen, noch dass andere unerwünschte Abbauprodukte detektiert wurden. Generell konnte keine Veränderung der Zusammensetzung der Emissionen in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm festgestellt werden.

Die Beschreibung der Langzeitterpenemissionen der Splintholzproben gelang sehr gut mit einer vollständigen Potenzfunktion, die es erlaubte, auf Grundlage von wöchentlichen Messungen bis Prüftag 56 spätere Terpenemissionen bis maximal 303 Tagen vorherzusagen. Für die Langzeitterpenemissionen der Kernholzproben wurden dagegen sowohl mit der vollständigen Potenzfunktion als auch mit einem doppelt-exponentiellen Modell schlechtere Passungen und Vorhersagen ermittelt. Dies deutet möglicherweise auf grundlegende Unterschiede zwischen der Freisetzung von Verbindungen aus Kern und Splint hin. Weitere Messungreihen und weitere Kurvenanpassungen sind notwendig, um insbesondere für Kernholzterpenemissionen ein passendes Modell zu finden.

Die Anforderung, vergleichbares Probenmaterial herzustellen, wurde nur bedingt erfüllt, d. h. vermutlich wiesen einige Proben unterschiedliche Ausgangsterpengehalte auf. Daraus folgte, dass für weitere Versuchsreihen mit wenig Materialbedarf nur unmittelbar benachbarte Abschnitte eines Bretts als vergleichbares Probenmaterial verwendet wurden. Für größere Versuchsreihen sollte eine stärkere Homogenisierung des Materials erfolgen.

4.2 Produktmissionen von Fichtenschnittholz aus Frischluft-Abluft-Trocknung bei unterschiedlichen Temperaturen

Vier Frischluft-Abluft-Trocknungen, die sich im Wesentlichen in ihrer Temperaturführung unterschieden, wurden mit Fichtenschnittholz durchgeführt. Danach erfolgte die Bestimmung der Emissionen des getrockneten Holzes in Kammerprüfungen über die Dauer von 28 Tagen.

4.2.1 Ziel

Mit den Versuchen sollte der Einfluss der Trocknungstemperatur bzw. des Trocknungsprogramms auf die Produktmissionen von Fichtenschnittholz ermittelt werden. Dazu erfolgte der Vergleich der insgesamt freigesetzten Mengen als auch die Untersuchung der Zusammensetzung der Emissionen.

Die Materialauswahl- und -zusammenstellung erfolgte analog zur Kiefer (4.1.2) mit dem Ziel, möglichst vergleichbares Probenmaterial für alle vier Trocknungsprogramme herzustellen, um eine Überlagerung der Effekte der Trocknungsführung durch Variationen im Extraktstoffgehalt zu vermeiden. Wie für Kiefer wurden für eine Emissionsmessung Probenstücke aus drei unterschiedlichen Stämmen zusammengestellt, für die jeweilige Parallelmessung wurden Probenstücke aus drei anderen Stämmen zusammengefasst. Aufgrund der Variabilität des Extraktstoffgehalts zwischen verschiedenen Bäumen (vgl. 2.2.4 und 2.4.3.5) wurden bei den Ergebnissen Abweichungen erwartet.

4.2.2 Material

Fichtenstämme aus dem Schwarzwald (*Picea abies* (L.) H. Karst.) lagerten vor dem Einschnitt im April rund zwei Monate auf einem Sägewerksholzplatz. Aus einem Polter mit Stämmen aus dem gleichen Einschlagsgebiet wurden sechs Stammabschnitte (1 bis 6) von drei Metern Länge und einem Durchmesser von 30 bis 35 Zentimetern für den Zugschnitt von Probenbrettern ausgewählt. Auswahlkriterien waren geringe Astigkeit und Abholzigkeit sowie eine geringe Krümmung. Weitere Stämme aus dem gleichen Polter wurden für die Herstellung von Brettern zum Transportschutz und als Zulagenmaterial in der Trockenkammer verwendet. Im Unterschied zum Kiefernmaterial aus Teil 4.1.2 wurde der Einfluss der Lage des Materials im Stamm (oben oder unten) nicht untersucht. Außerdem wurde die Fichte nicht nach Kern und Splint getrennt eingeschnitten, da die Unterschiede in der Inhaltsstoffmenge und -zusammensetzung erheblich geringer sind als bei Kiefer. Jedoch wurde das Einschnittmuster so gewählt, dass der Kern- bzw. Splintanteil für alle Probenbretter ähnlich groß war (siehe Abbildung 25). Anhand der unterschiedlichen Feuchten konnten Kern und Splint visuell unterschieden und entsprechend markiert werden. Aus jedem Probenstamm wurden mindestens vier, maximal 6 Probenbretter geschnitten. Es wurde eine Blockbandsäge zum Einschnitt verwendet.

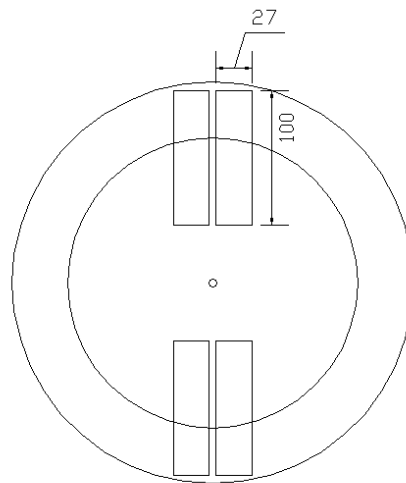


Abbildung 25: Einschnittmuster Fichte

Die Maße der eingeschnittenen Bretter betrugen $2000 \times 100 \times 27 \text{ mm}^3$. Es wurde dokumentiert, zu welchem Stamm jedes Probenbrett gehörte. Aus jedem Prob Brett wurde ein Riegel zur Holzfeuchtebestimmung nach EN 13183-1 (2002) entnommen. Probenbretter aus den Stämmen 1, 2 und 3 wiesen Werte von 68,4 % auf, der Variationskoeffizienten betrug 40,1 % (Probenumfang: 14 Darrriegel). Die Probenbretter aus den Stämmen 4, 5 und 6 hatten eine Feuchte von 54,4 % mit einem Variationskoeffizienten von 30,5 % (Probenumfang: 16 Darrriegel). Damit ergab sich eine Ausgangsfeuchte von durchschnittlich 61 %.

Für die vier Trocknungschargen wurden Pakete zu je $0,85 \text{ m}^3$ gebildet, in denen die Probenbretter geschützt waren durch Zulagen- und Verpackungsbretter. Jede Charge enthielt mindestens ein Probenbrett von jedem Probenstamm. Die in Folie eingeschlagenen Pakete wurden innerhalb von fünf Tagen nach Einschnitt in ein Kühlhaus gebracht und dort bei -20°C bis zur jeweiligen Trocknung gelagert. Der Ablauf der Trocknungen erfolgte analog zu den Kieferntrocknungen, ferner kamen die gleichen Trocknungsprogramme und die gleiche Ausstattung zur Anwendung (siehe 4.1.2).

Nach Erreichen der Zielfeuchte wurde eine dreistündige Konditionierungsphase bei 12 % Gleichgewichtsfeuchte durchgeführt und im Anschluss eine Klimatisierung mit langsam rotierenden Ventilatoren bei 20°C bis 25°C bis zum Ausstapeln der Kammer eine Woche nach Trocknungsbeginn. Es sollte eine so weit wie möglich homogene Feuchteverteilung innerhalb der Bretter einer Trocknung erzielt werden, um einen Einfluss auf die Emissionen durch unterschiedliche Holzfeuchten auszuschließen.

Unmittelbar im Anschluss an das Abstapeln wurden die Probenbretter zu Probenkörpern aufgearbeitet. Dabei wurde Material für die Holzfeuchtebestimmung (je Probenbrett ein Riegel) und für spätere Inhaltsstoffanalysen entnommen. Die Bestimmung der Feuchte wurde unmittelbar durchgeführt, während die Proben für die Analyse der Inhaltsstoffe in Alufolie und Polyethylenbeutel verpackt bei -20°C tiefgefroren wurden.

Die Fläche eines einzelnen Probenstückes betrug $200 \times 60,2 \text{ mm}^2$. Die Dicke der getrockneten Bretter lag bei ca. 25 bis 26,5 mm. Auf einer Länge von rund 30 Zentimetern wurden die Hirnenden der Bretter verworfen, um übertrocknetes Holz auszuschließen. Ebenfalls ausgeschlossen wurden Äste, Harzgallen, Risse oder eingewachsene Rinde, soweit diese Holzfehler von außen erkennbar waren. Um ausschließlich die Flächen der Proben zu testen, wurden die Kanten mit selbstklebender, nicht-emittierender Aluminiumfolie abgedichtet. Die Probenstücke wurden am selben Tag, an dem das Ausstapeln der Trockenkammer und die Aufarbeitung der Probenbretter erfolgte, in die Emissionsprüfkammern gelegt. Für die erforderliche Gesamtprobenfläche von rund 722 cm^2 wurden je Prüfkammer drei Probenstücke eingebracht. Entsprechend den Kiefernproben in Teil 4.1 wurden dabei jeweils Stücke der Stämme 1, 2 und 3 (Probe A) bzw. der Stämme 4, 5 und 6 (Probe B) zusammengefasst. Je Trocknung wurden somit parallel zwei Emissionsmessungen durchgeführt. Tabelle 11 zeigt die Zusammenstellung der Proben je Prüfkammer für die vier verschiedenen Trocknungen:

Tabelle 11: Zusammenstellung der Probenstücke je Prüfkammer

Prüfkammer I mit Probe A	Prüfkammer II mit Probe B
<i>Probenstück Stamm 1 - Fläche $240,8 \text{ cm}^2$</i>	<i>Probenstück Stamm 3 - Fläche $240,8 \text{ cm}^2$</i>
<i>Probenstück Stamm 2 - Fläche $240,8 \text{ cm}^2$</i>	<i>Probenstück Stamm 4 - Fläche $240,8 \text{ cm}^2$</i>
<i>Probenstück Stamm 3 - Fläche $240,8 \text{ cm}^2$</i>	<i>Probenstück Stamm 5 - Fläche $240,8 \text{ cm}^2$</i>
Probenfläche A gesamt $722,4 \text{ cm}^2$	Probenfläche B gesamt $722,4 \text{ cm}^2$

4.2.3 Methoden

Die Prüfkammertests und die Analytik der Luftproben erfolgten nach den in 4.1.3 beschriebenen Methoden. Die Volumina der Luftproben lagen je nach Probenalter bei ein bis neun Litern. Die Prüfdauer betrug 28 Tage.

4.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Das getrocknete Holz wies Feuchten von rund 11 bis 14 % auf (siehe Tabelle 12). Damit lagen die tatsächlichen Feuchten unter der ursprünglichen Zielfeuchte von 16 %, bewegten sich aber in ähnlichen Bereichen wie die Holzfeuchten der Kiefernproben (Tabelle 6) mit vergleichbar niedrigen Variationskoeffizienten von unter 10 %.

Tabelle 12: Holzfeuchten der getrockneten Proben A und B; n = 7

	NT		ST		STplus		HT	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Mittelwert in %	13,7	13,5	11,2	10,7	10,6	10,7	12,2	12,3
Varianzkoeff. in %	3,9	4,3	4,6	4,3	5,4	4,8	7,9	8,3

Abbildung 26 zeigt die Gesamt-VOC-Werte der Proben A und B im zeitlichen Verlauf. Für die A-Proben wurden an Tag 1 Prüfkammerkonzentrationen zwischen gerundet 265 und $120 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt, diese Werte sanken auf $60 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $15 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Die B-Proben emittierten an Tag 1 rund $175 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $100 \mu\text{g m}^{-3}$ und $20 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $10 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Generell gaben die B-Proben geringere Mengen VOCs ab als die A-Proben, und die Werte lagen in einem engeren Bereich.

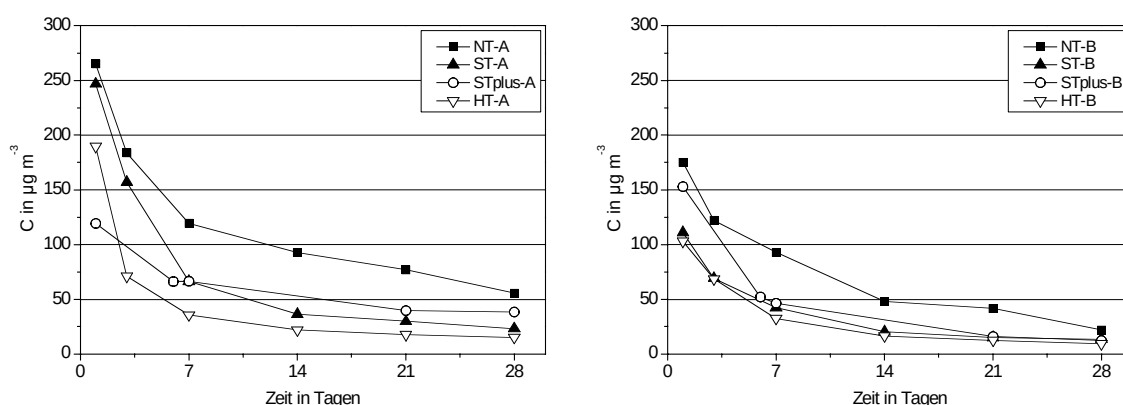


Abbildung 26: Gesamt-VOC-Emissionen von Fichte Proben A (links) und Proben B (rechts)

Die gemessenen Konzentrationen befinden sich im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte für die Gesamtemissionen von Fichte. Larsen *et al.* (2000) bestimmten an Tag 4 der Prüfung von getrocknetem Fichtenschnittholz weniger als $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ VOCs. An Tag 27 war der Wert auf rund ein Drittel gesunken. Englund (1999) ermittelte für unterschiedlich getrocknetes Fichtenholz an Prüftag 3 (unmittelbar nach der Trocknung) Werte zwischen 120 und $480 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ VOCs. Die Emissionen klangen ab auf rund 20 bis $170 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28, wobei die Abstufung der Emissionsstärke zwischen den insgesamt sechs Proben von Prüftag 3 zu Prüftag 28 gleich blieb. Die von Risholm-Sundman *et al.* (1998) gemessenen Werte lagen mit $1400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ deutlich höher.

Die bei niedrigen Temperaturen getrockneten Proben NT-A und NT-B setzten über den gesamten Prüfzeitraum mehr VOCs frei als die entsprechenden Proben aus den anderen Trocknungen. Demgegenüber emittierten die hochtemperaturgetrockneten Proben HT-A und HT-B ab Tag 3 die jeweils niedrigsten VOC-Konzentrationen. An Tag 3 der Prüfungen lagen die Emissionen der HT-Proben um den Faktor 2,6 (Probe A) bzw. 1,8 (Probe B) unter denen der entsprechenden NT-Proben. An Tag 28 betrug der Faktor zwischen der HT- und NT-Probe 3,7 (Probe A) bzw. 2,3 (Probe B). Die Höhe der Gesamt-VOC-Emissionen der ST-A- und STplus-A-Proben lag generell zwischen den Werten der NT- und der HT-Proben, verlief jedoch uneinheitlich. Probe ST-A setzte zunächst mehr Verbindungen frei als Probe STplus-A, im weiteren Verlauf jedoch sanken die Werte unter diejenigen der Probe STplus-A. Aufgrund eines technischen Defekts am Autosampler des GC-MS konnten die Emissionen der STplus-Proben für die Tage 3 und 14 nicht bestimmt werden. Die Gesamt-VOC-Werte der Proben ST-B und STplus-B waren ab Tag 3 bzw. Tag 7 der Prüfung ähnlich hoch wie die der HT-B-Probe.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein Einfluss des Trocknungsprogramms auf die Produktemissionen des getesteten Fichtenschnittholzes besteht, da Proben, die mit höheren Temperaturen getrocknet wurden, verringerte Produktemissionen aufwiesen. Während der Effekt deutlich im Vergleich der HT- mit den NT-Proben auftritt, lässt die Höhe der Emissionen von ST- und STplus-Proben keine Abstufung nach den eingesetzten Temperaturen erkennen. Ein Grund könnte darin liegen, dass die Unterschiede in Trocknungsführung und Temperatur von der Standard- und der Standard plus-Trocknung nicht groß genug waren, um deutliche Unterschiede in den Produktemissionen zu bewirken. Außerdem hatte möglicherweise die Höhe des Feuchteverlusts der Proben während der Trocknung, erkennbar an den leicht unterschiedlichen Endfeuchten, einen Einfluss auf die Produktemissionen. Ein größerer Feuchteverlust resultiert in höheren Prozessemissionen, vermutlich indem mit einer größeren Wassermenge mehr bzw. über einen längeren Zeitraum organische Substanzen an die Oberfläche gebracht werden und dort evaporieren (Wu und Milota 1999, Milota und Mosher 2006). Die Holzfeuchten der ST- und STplus-Proben nach der Trocknung lagen mit 10,6 % bis 11,2 % konstant unter der Feuchte der getrockneten HT-Proben (12,2 % bzw. 12,3 %). Möglicherweise trugen die niedrigen Endfeuchten zu den relativ geringen Emissionen der ST- und STplus-Proben bei. Die Endfeuchten des NT-Materials lagen mit 13,7 % bzw. 13,5 % über denen der HT-Proben, was möglicherweise die Unterschiede in der Höhe der jeweiligen Produktemissionen verstärkte. Für Kiefer (4.1.4.1) wurde bei vergleichbaren Feuchteunterschieden jedoch kein erkennbarer Einfluss auf die Produktemissionen festgestellt.

Die von Englund (1999) durchgeführte Studie zum Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Produktemissionen von Fichtenschnittholz zeigte keine Hinweise darauf, dass eine höhere Trocknungstemperatur in geringeren Emissionen der getrockneten Produkte resultiert. Seine Untersuchung von drei Probenpaaren ergab für zwei Paare höhere Emissionen nach der Trocknung bei 108 °C als nach der Trocknung bei 69 °C, während beim dritten Paar höhere Emissionen nach der 69 °C-Trocknung ermittelt wurden. Die Holzfeuchten des bei 69 °C getrockneten Holzes lagen mit 14,5 % niedriger als die der 108 °C getrockneten Proben (16,4 %). Die Endfeuchten wurden jedoch nicht für jedes Probenpaar

einzelnen angegeben, so dass ein möglicher Effekt auf die Emissionen nicht nachvollziehbar ist. Während die Dicke der Bretter in der eigenen Studie 27 mm betrug, verwendete Englund (1999) Material mit einer Dicke von 44 mm, was möglicherweise die Produkt-emissionen beeinflusste. Die Tests von Englund (1999) wurden an paarweise eingeschnittenen Brettern durchgeführt, um sicherzustellen, dass vergleichbare Proben vorlagen. Jedoch kann, wie der Autor bemerkt, nicht ausgeschlossen werden, dass im Probeninneren vorhandene, nicht sichtbare Harztaschen oder Äste die Emissionen des Holzes erhöhen. Englund und Nussbaum (2000) konnten hingegen bei laborgetrocknetem Fichtenholz eine Abnahme des Terpengehalts nach der Trocknung um 10 % bis 50 % des ursprünglichen Gehalts feststellen, wobei eine höhere Trocknungstemperatur (110 °C) den Terpengehalt stärker senkte als eine niedrigere Trocknungstemperatur (60 °C).

Terpene

Abbildung 27 zeigt die Höhe der Terpenemissionen über die Prüfdauer. Höhe und Verlauf der Kurven gleichen im Wesentlichen den Gesamt-VOC-Emissionen, da diese zum größten Teil aus Terpenen bestehen. In der ersten Hälfte der Prüfung betrug der Terpenanteil rund 80 % bis über 90 % der gesamten Emissionen. Im weiteren Prüfungsverlauf zeigte sich eine Abnahme auf zumeist 70 % bis 80 % an Tag 28, möglicherweise begründet durch eine geringfügige, aber stete Neubildung von Aldehyden, die die zweithäufigste Stoffgruppe innerhalb der Gesamtemissionen bildeten.

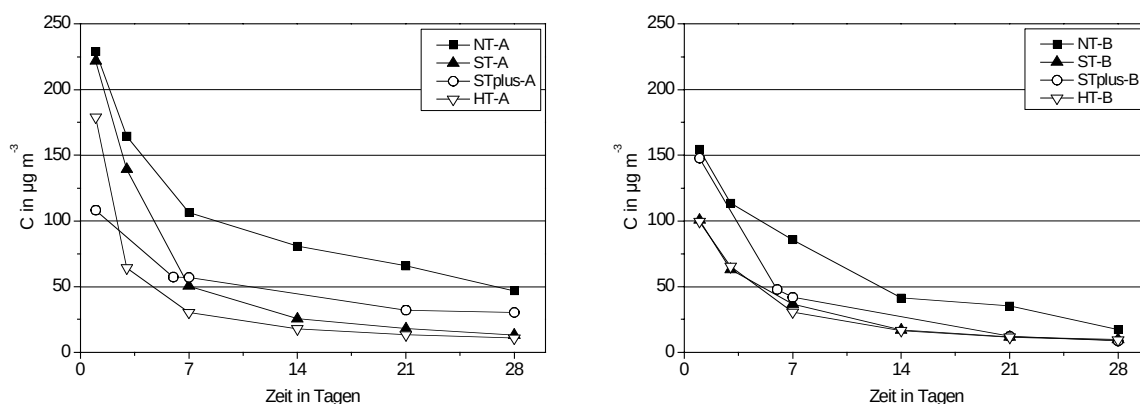


Abbildung 27: Terpenemissionen Fichte von Proben A (links) und Proben B (rechts)

Die Terpenemissionen bestanden zu 80 bis 100 %, in der Regel zu über 90 %, aus α - und β -Pinen. Dabei wurden weder Unterschiede zwischen den unterschiedlich getrockneten Proben noch zwischen den A- und B-Proben beobachtet. Das Verhältnis von α -Pinen zu β -Pinen lag gemittelt bei 3:1. Weitere Terpene waren Limonen, Phellandren, Camphen, 3-Caren und Tricyclen, wobei Limonen mit $6 \mu\text{g m}^{-3}$ die höchste Einzelkonzentration erreichte. Es wurden weder Terpenoide noch Sesquiterpene detektiert. Diese Beobachtungen stimmen im Wesentlichen mit den Ergebnissen von Risholm-Sundman *et al.* (1998), Englund (1999) und Englund und Nussbaum (2000) überein.

Aldehyde

Abbildung 28 zeigt den Verlauf der Aldehydemissionen über den Prüfzeitraum. Die A-Proben emittierten an Tag 1 zwischen 25 und $8 \mu\text{g m}^{-3}$ und an Tag 28 maximal $10 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde. Vergleichbar den Terpenemissionen setzten die B-Proben im Unterschied zu den A-Proben geringere Konzentrationen an Aldehyden frei, die zudem in einem engeren Bereich lagen. An Tag 1 wurden für die B-Proben Werte bis $10 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt. An Prüf-tag 28 betrugen die Aldehydemissionen weniger als $5 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $0 \mu\text{g m}^{-3}$ für die Probe HT-B.

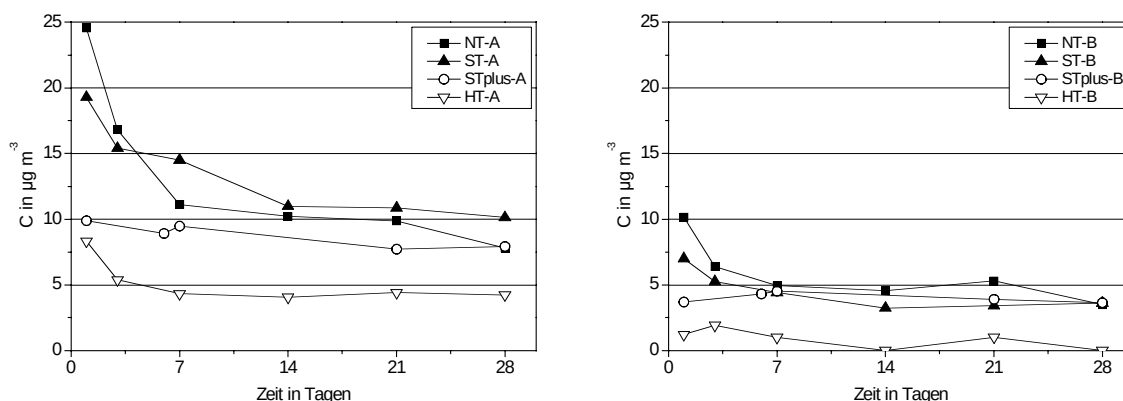


Abbildung 28: Aldehydemissionen Fichte Proben A (links) und Proben B (rechts)

Die Aldehydemissionen der Proben HT-A und HT-B lagen über den gesamten Prüfzeitraum niedriger als diejenigen der entsprechenden Proben aus den anderen Trocknungen. Vergleichbares beobachtete Englund (1999), hier lag die Emissionsrate der hochtemperaturgetrockneten Proben mit 1 bis $2 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ebenfalls niedriger als die der normaltemperaturgetrockneten Proben (maximal $15 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Die Wirkung der HT-Trocknung auf die Aldehydemissionen ist vermutlich vielfältig. Neben der höheren Volatilisierung von Aldehyden im Vergleich zu niedrigeren Trocknungstemperaturen wird wahrscheinlich auch die Geschwindigkeit der Aldehydbildung durch höhere Trocknungstemperaturen beschleunigt (Makowski und Ohlmeyer 2006b). Eventuell wird die Gesamtmenge der Aldehyde durch eine thermische Zersetzung von Fettsäuren bei hohen Temperaturen beeinflusst (Arshadi und Gref 2005).

Die Aldehydemissionen setzten sich fast ausschließlich aus Hexanal und Pentanal zusammen. Hexanal trat dabei regelmäßig in der 2- bis 3-fachen Menge des Pentanals auf. Ferner trat Benzaldehyd in Konzentrationen unter $5 \mu\text{g m}^{-3}$ auf. Toluol wurde mit Konzentrationen unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ in den Emissionen der Proben NT-A- und NT-B gefunden. 1-Butanol wurde in Konzentrationen von maximal $5 \mu\text{g m}^{-3}$ bei Proben aus der NT und der ST detektiert. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Englund (1999) setzte keine der Proben Furfural frei.

Englund (1999) stellte für die Gesamtemissionen ein Abklingen der Anfangswerte auf ca. die Hälfte nach 10 bzw. 14 Tagen und eine erneute Halbierung der Werte nach 28 Tagen fest. Im Vergleich dazu sanken die Gesamtemissionen der Fichtenproben aus der

eigenen Studie zwischen Tag 1 und Tag 14 deutlich schneller und danach etwas langsamer. Generell traf dies für alle A- und B-Proben zu, unabhängig vom Trocknungsprogramm. Im Vergleich zu den Gesamtemissionen der unterschiedlich getrockneten Kiefernproben klangen die Emissionen der Fichtenproben deutlich schneller ab. Beim Vergleich der 1-Tages-Werte mit den 28-Tages-Werten ergaben sich für Fichte Faktoren zwischen 3,1 und 12,5, wobei die Mittelwerte bei 7,8 (A-Proben) bzw. 10,0 (B-Proben) lagen. Demgegenüber sanken die Gesamt-VOC-Emissionen der Kiefernproben von Prüftag 1 auf Prüftag 28 um das 1,4-fache bis 2,5-fache (Mittelwert 2,0) und die der KiefernSplintproben um das 2,5- bis 5,7-fache (Mittelwert 3,8). Englund (1999) beobachtet ebenfalls ein rascheres Abklingen der Fichtenemissionen verglichen mit den Kiefernemissionen und folgerte, dass das schnellere Abklingen der Fichtenemissionen möglicherweise durch den irreversiblen Tüpfelverschluss bedingt ist, der in Fichtenholz bei Trocknung unter Fasersättigung in hohem Maße eintritt. Dadurch werden die Tracheiden als Hauptwege versperrt, so dass der Transport von VOCs aus dem Holz im Wesentlichen auf die Diffusion durch die Zellwände beschränkt wird. Messungen der Durchlässigkeit für Luft an Fichte und Kiefer haben eine geringere Permeabilität für Fichte gegenüber KiefernSplint und eine vergleichbare oder geringfügig höhere Durchlässigkeit gegenüber KiefernKern ergeben (Polaczek 1980). Siau (1984) bezeichnet KiefernSplint als eines der permeabelsten Nadelhölzer überhaupt, während Fichtensplint um rund eine Größenordnung, d. h. um den Faktor 10, weniger durchlässig ist. Dabei wird die geringe Permeabilität von Fichte auf die geringe Durchlässigkeit der Holzstrahlen und insbesondere auf den geringen Volumenanteil von Strahltracheiden zurückgeführt.

Bei den Untersuchungen an Kiefer von Englund (1999) sanken die Splint- und Kernholzemissionen vergleichbar schnell. Dagegen konnte bei den eigenen Untersuchungen an Kiefer (vgl. 4.1.4.2 und 4.1.4.4) beobachtet werden, dass die Splintholzemissionen deutlich schneller abklangen als die des Kernholzes. Somit ergab sich für die Abklinggeschwindigkeit der Gesamt-VOC-Emissionen die Reihenfolge Fichte > Kiefer Splint > Kiefer Kern, was nicht der unterschiedlichen Permeabilität entspricht. Vermutlich hat neben der Permeabilität auch die absolute Menge an flüchtigen Stoffen und deren Verteilung im Holz einen Einfluss auf die Abklinggeschwindigkeit.

Der Einfluss des Trocknungsprogramms auf die Produktemissionen war bei Fichte anders ausgeprägt als bei Kiefer. Die Kiefernproben aus der NT- und der ST-Trocknung gaben in der Regel höhere Konzentrationen als die entsprechenden Kiefernproben aus der STplus- und der HT-Trocknung ab. Jedoch war keine Unterscheidung der Emissionshöhe der NT- und ST-Proben bzw. der STplus- und HT-Proben untereinander möglich. Demgegenüber wiesen die Fichtenproben aus der NT-Trocknung etwas höhere Terpenemissionen als die übrigen Proben auf, während die HT-Proben geringere Aldehydemissionen abgaben als der Rest der Proben. Eine weitergehende Differenzierung des Einflusses der Trocknungsprogramme war hingegen nicht möglich.

Insgesamt setzte Fichte wesentlich niedrigere Konzentrationen flüchtiger Verbindungen frei als Kiefer. Die Gesamt-VOC-Emissionen an Prüftag 1 lagen für KiefernKernholz minimal um den Faktor 23 und maximal um den Faktor 33 über denen der Fichte. Dabei wurden jeweils die an Tag 1 gemessenen niedrigsten bzw. höchsten Emissionswerte

verglichen. Mit der gleichen Berechnungsweise ergaben sich für Kiefernkernholz 24- bis 38-fach höhere Konzentrationen von Terpenen als bei Fichte, und 2- bis 11-fach höhere Werte für Kiefernspiltholz gegenüber Fichte. Damit zeigten sich überschlägig ähnliche Verhältnisse zwischen den Terpenemissionen wie zwischen den von Englund und Nussbaum (2000) ermittelten Terpengehalten von Kieferkernholz mit 0,8 bis 1,1 %, Kiefernspiltholz mit 0,4 bis 0,5 % und Fichtenholz mit 0,02 bis 0,08 %. Der rund vierfach niedrigere Gehalt an Triglyceriden und der rund halb so hohe Gehalt an freien Fettsäuren von Fichte im Vergleich zu Kiefer (Assarsson und Åkerlund 1966b), als auch der gemessen an Kiefer höherer Anteil gesättigter Fettsäuren (Ekman und Holmbom 2000) spiegelt sich in den deutlich niedrigeren Aldehydemissionen wider.

4.2.5 Zusammenfassung

Fichtenholzproben mit jeweils ähnlichen Kern- und Splintanteilen aus vier verschiedenen Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen wurden 28-tägigen Emissionsmessungen unterzogen. Die Gesamt-VOC-Emissionen waren um den Faktor 10 bis 100 geringer als die der Kiefernproben aus Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen, und betrugen $270 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $100 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $60 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $10 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28, wobei die B-Proben nur rund halb so hohe Substanzkonzentrationen freisetzten wie die A-Proben. Die Abklinggeschwindigkeit der Emissionen von Fichte war höher als diejenige der Terpenemissionen von Kiefernspiltholz- und Kiefernkernholz.

Ein geringer Einfluss der Trocknungstemperatur war erkennbar. Die Proben aus der NT-Trocknung setzten um einen Faktor von gemittelt 2,2 (3 Tage) bzw. 3 (28 Tage) höhere Konzentrationen flüchtiger Komponenten frei als die entsprechenden HT-getrockneten Proben. ST- und STplus-getrocknete A-Proben emittierten Substanzkonzentrationen in Bereichen zwischen denen der Proben aus der NT- und der HT-Trocknung, unterschieden sich aber nicht deutlich voneinander. Für die B-Proben waren keine klaren Unterschiede zwischen ST-, STplus- und HT-getrockneten Proben zu erkennen.

Rund 90 % der Gesamt-VOC-Emissionen bestanden aus Terpenen. α -Pinen und β -Pinen traten in einem Verhältnis von rund 3 zu 1 auf und bildeten in der Regel mehr als 90 % der Terpenemissionen. Es wurden weder Terpenoide noch Sesquiterpene detektiert. Die Aldehydemissionen der A- als auch der B-Probe aus der HT-Trocknung waren während des gesamten Verlaufs der Prüfung niedriger als die der übrigen Proben. Deutliche Unterschiede in der Höhe der Aldehydemissionen der NT-, ST- und STplus-Proben aus der A- und der B-Probe konnten nicht beobachtet werden. Es wurde nahezu ausschließlich Hexanal und Pentanal abgegeben, wobei Hexanal in der 2- bis 3-fachen Menge des Pentanals freigesetzt wurde. Neben Terpenen und Aldehyden wurden Toluol, 1-Butanol und Benzaldehyd in sehr geringen Mengen detektiert. Die Zusammensetzung der Emissionen änderte sich nicht in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm.

4.2.6 Bewertung

Im Unterschied zu den Ergebnissen von Englund (1999) war an den Gesamt-VOC-Emissionen aus Fichtenholz ein geringer Einfluss der Trocknungstemperatur erkennbar. Als Effekte wurden beobachtet, dass Proben aus der NT-Trocknung etwas höhere Terpenemissionen als die übrigen Proben aufwiesen, während HT-getrocknete Proben niedrigere Aldehydemissionen als die bei anderen Temperaturen getrockneten Proben abgaben.

Die Gesamt-VOC-Emissionen waren sehr niedrig und betrugen maximal $270 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $60 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Englund (1999) wurden auch nach Hochtemperaturtrocknung keine bedenklichen Abbauprodukte wie Furfural gefunden. Daher wird die Relevanz von Maßnahmen zur Emissionsminderung für Fichtenschnittholz als gering eingeschätzt und der Fokus auf das um ein Vielfaches höher emittierende Kiefernholz gelegt.

4.3 Prozessemissionen von Frischluft-Abluft-Trocknungen an Kiefer und Fichte

Für die oben beschriebenen Frischluft-Abluft-Trocknungen von Kiefer und Fichte wurden die während des Prozesses abgegebenen flüchtigen organischen Verbindungen untersucht. Dazu wurde mit einem Flammionisationsdetektor (FID) kontinuierlich der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff in einem Teilstrom der Trocknerabluft aufgezeichnet. Ferner wurden zu verschiedenen Zeitpunkten im Trocknungsverlauf von Kiefer mit Tenax TA als Adsorbens befüllte Röhrchen mit Abluft aus der Trockenkammer beprobt und anschließend per GC-MS analysiert.

4.3.1 Ziel

Durch die Untersuchung der Prozessemissionen der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Kiefern- und Fichtentrocknungen (siehe 4.1 bzw. 4.2) sollte ermittelt werden, inwiefern die Trocknungsführung die Höhe und die Zusammensetzung der freigesetzten Verbindungen beeinflusst.

Die kontinuierliche Messung der Trocknerabluft mittels FID sollte die Höhe der Emissionen von organisch gebundenem Kohlenstoff (Gesamt-C-Gehalt) in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm darstellen. Um einen Einblick in die Zusammensetzung der freigesetzten Verbindungen zu erhalten, wurden Abluftproben der Kieferntrocknungen auf Tenax TA absorbiert und mit GC-MS analysiert. Insbesondere die Freisetzung sekundärer Emissionen in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur sollte untersucht werden.

4.3.2 Material

Die untersuchten Trocknungen umfassten vier Kieferntrocknungen (siehe 4.1.2) und vier Fichtentrocknungen (siehe 4.2.2). Die Durchführung erfolgte in einer Frischluft-Ablufttrockenkammer des Instituts mit einem Nettoholzvolumen von 1 m³ und jeweils einer Frischluft- und einer Abluftklappe.

4.3.3 Methoden

FID

Der Gesamtgehalt des organisch gebundenen Kohlenstoffs (Gesamt-C-Gehalt) in der Trocknerabluft wurde mittels FID bestimmt. Die Messung erfolgte kontinuierlich jeweils über die gesamte Trocknungsdauer. Für die Abluftmessungen der Kieferntrocknungen ST, STplus sowie HT wurde ein Gerät der Firma Testa (Typ 2000 MP) eingesetzt. Für die Kieferntrocknung NT sowie für alle Fichtentrocknungen wurde ein FID des Herstellers Sick-Maihak (Modell 3006) verwendet. Beide Geräte wurden mit beheiztem Staubfilter (180 °C) und beheizter Messgasleitung (180 °C) betrieben. Die Datenaufnahme erfolgte über einen angeschlossenen Laptop mit gerätespezifischer Logger-Software.

Die Messungen und die Berechnung der Ergebnisse wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3481 Blatt 3 (1995) und Blatt 4 (2007) durchgeführt. Das Probegas konnte aufgrund des Trockenkammeraufbaus und der Lage der Abluftklappe nicht, wie in der VDI-Richtlinie gefordert, im Abluftstrom gemessen werden. Stattdessen wurde die Sonde in der Trockenkammer im Luftstrom vor der Abluftabführung fixiert. Die Sonde wurde durch einen Durchbruch in der Kammerwand geführt, wobei die verbleibende Öffnung mit Dämmmaterial verschlossen wurde. Als Kalibriergas kam Propan in einer Konzentration von 8,5 und 850 ppmv in synthetischer Luft zur Verwendung. Das FID wurde mindestens zwei Stunden vor Messstart in Betrieb genommen, um eine stabile Funktionsweise während der Kalibrierung und der Messung zu gewährleisten (Lavery und Milota 2000).

Die Umrechnung der in ppm ausgegebenen Werte in die Massenkonzentration als Milligramm organischer Kohlenstoff je Normkubikmeter feuchtes Messgas (mgC m^{-3} = Gesamt-C-Konzentration) erfolgte gemäß VDI-Richtlinie 3481 Blatt 4 (2007) mit folgender Formel:

$$c_C = \frac{S_C}{f_C} \times \frac{n_{\text{ref}} \times M_C}{V_m} = \frac{\text{FID-Signal (ppm)}}{1} \times \frac{3 \times 12 \text{ g mol}^{-1}}{22,4 \text{ l mol}^{-1}} \quad (7)$$

c_C = Gesamt-C-Konzentration unter Normbedingungen (273 K, 1013 mbar) in mgC m^{-3}

S_C = FID-Signal in ppm ($= \text{cm}^3 \text{ m}^{-3}$)

f_C = Responsefaktor

n_{ref} = Anzahl der C-Atome des Prüfgases (= 3 für Propan)

M_C = molare Masse von Kohlenstoff ($= 12 \text{ g mol}^{-1}$)

V_m = molares Volumen unter Normbedingungen ($= 22,4 \text{ l mol}^{-1}$)

Die Gesamt-C-Konzentrationen werden über einen Zeitraum von 90 Stunden dargestellt, da nach diesem Zeitraum alle Trocknungsprogramme sowohl die eigentlichen Trocknungsphasen als auch die Konditionierung durchlaufen hatten.

Tenax TA und GC-MS

Für die Kieferntrocknungen erfolgten zu verschiedenen Zeitpunkten während der Trocknung Probennahmen der Trocknerabluft auf Tenax TA (200 mg, 60...80 mesh). Dazu wurde die Abluft über einen Schlauch aus der Trockenkammer gepumpt und durch Tenaxbefüllte Röhrchen geleitet. Die Entnahmestelle befand sich im Luftstrom vor der Abluftabführung. Der Schlauch wurde durch einen mit Dämmmaterial abgedichteten Durchbruch in der Trockenkammerwand geführt.

Die Wasserfracht der Trocknerabluft wurde in zwei eisgekühlten Waschflaschen ausgefällt, die dem Tenax-Röhrchen vorgeschaltet waren. Die Luftvolumina betrugen 0,1 bis 1,5 Liter, gepumpt wurde mit einer Flussrate von 100 ml min^{-1} (FLEC-Pumpe). Zur Vermeidung von Durchbrüchen wurde bei zu erwartenden hohen Substanzkonzentrationen in der Abluft ein zweites Tenax-Röhrchen hinter das erste geschaltet. Im zweiten Röhrchen adsorbierte Substanzen wurden im Rahmen der Auswertung zu den Ergebnissen des ersten Röhrchens addiert. Die Vorbereitung der Tenax-Röhrchen als auch die Bestimmung der adsorbierten VOCs mittels GC-MS erfolgte wie in 4.1.3 beschrieben. Die Ergebnisse wurden gruppiert nach Terpenen, Terpenoiden, Aldehyden und anderen Substanzen. Unter anderen Substanzen wurden Alkohole, Alkane und Toluol zusammengefasst.

Die Einordnung in die Substanzklassen wurde bei unbekannten Peaks anhand der NIST-Bibliothek (National Institute of Standards and Technology - NIST, 2002) vorgenommen. Peaks, die wahrscheinlich keiner der genannten Substanzklassen angehörten, wurden nicht mit aufgenommen. In Trocknungsphasen, die über Nacht durchlaufen wurden, erfolgte keine Probennahme.

4.3.4 Ergebnisse und Diskussion

FID

Abbildung 29 zeigt die Gesamtkonzentrationen des während der Kiefern- bzw. Fichtentrocknungen freigesetzten organisch gebundenen Kohlenstoffs. Sowohl bei den Kiefern- als auch den Fichtentrocknungen erhöhte sich die abgegebene Gesamt-C-Konzentration mit der Trocknungstemperatur.

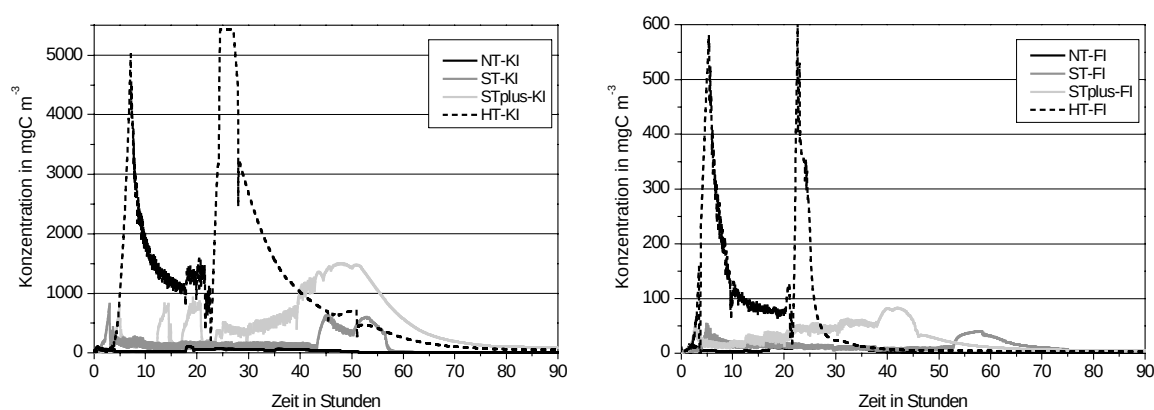


Abbildung 29: Gesamt-C-Konzentration in der Abluft während der vier unterschiedlichen Trocknungen von Kiefer (links) bzw. Fichte (rechts)

Jedoch sind die Ergebnisse nur bedingt aussagekräftig, da mit den zur Verfügung stehenden Anemometern und den im Zuluft- bzw. Abluftrohr in Frage kommenden Messstellen keine Aussagen über die Zu- bzw. Abluftströme gemacht werden konnten. Somit war es nicht möglich, den gesamten Volumenstrom von durch die Kammer geleiteter Luft zu ermitteln und damit die Gesamtmengen an freigesetztem, organisch gebundenem Kohlen-

stoff je Trocknung bzw. Masse des trockenen Holzes zu berechnen. Auch Ingram *et al.* (1995a) und Wu und Milota (1999) bezeichnen die Messung des Luftvolumenstroms in und aus der Trockenkammer als problematisch bei industriellen bzw. größeren Anlagen. Englund und Nussbaum (2000) identifizierten eine hohe Wasserfracht als erheblichen Störfaktor für Messungen der Luftgeschwindigkeit zur Ermittlung der Massenströme.

Die Regelung einer Frischluft-Ablufttrocknung erfolgt nach der Gleichgewichtsfeuchte, die das Holz in der herrschenden Luftfeuchte annehmen würde. Um eine Trocknung zu erzielen, muss die Luftfeuchte in der Kammer derart gesenkt werden, dass die sich einstellende Gleichgewichtsfeuchte deutlich unter der tatsächlichen Holzfeuchte liegt. Das so genannte Trocknungsgefälle, der Quotient aus gemessener Holzfeuchte (gemittelt) und Gleichgewichtsholzfeuchte im Kammerklima drückt dieses Verhältnis aus (Trübswetter 2006). Steigt die Feuchte der in der Kammer zirkulierten Luft über den gewählten Wert, muss trockene Luft von außen zugeführt bzw. feuchte Luft aus der Kammer abgeführt werden. Dies geschieht durch Öffnen der Frischluft- bzw. Abluftklappen.

Bei höheren Temperaturen kann Luft eine größere Menge Feuchte aufnehmen als bei geringeren Temperaturen, was dazu führt, dass bei höheren Trocknungstemperaturen weniger oft die Lüftungsklappen geöffnet werden müssen. Damit können sich aber größere Mengen flüchtiger organischer Verbindungen in der Trockenkammer akkumulieren, was nicht gleichbedeutend ist mit einer höheren Abgabe aus dem Holz durch die höheren Temperaturen (vgl. Milota und Lavery (2003)). Auch bei der Niedrigtemperaturtrocknung müssen diese Zusammenhänge beachtet werden. Bei diesem Programm wird die Trocknung trotz niedriger Temperaturen und damit geringer Feuchteaufnahmekapazität der Luft durch einen besonders hohen Luftdurchsatz realisiert. Bis Fasersättigung erfolgt ein ständiger Luftaustausch durch die geöffneten Klappen, was eine permanente Verdünnung der abgegebenen Substanzen in der Kammer zur Folge hat.

Tenax TA und GC-MS

Abbildung 30 zeigt die Prozentanteile der Terpene, Aldehyde und anderen Substanzen an der Gesamt-VOC-Konzentration der jeweiligen Abluftprobe. Der Terpenoidanteil betrug für alle Proben weniger als 1 Prozent und wurde daher nicht aufgeführt. Von einer Darstellung der absoluten Konzentrationen der Substanzgruppen wurde abgesehen wegen der nicht gegebenen Vergleichbarkeit, da zu den Probennahmezeitpunkten die Trocknerabluft in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm durch Frischluft entweder verdünnt war oder über längere Zeit Substanzen anreichern konnte (vgl. Ergebnisse der FID-Messungen). Die ermittelten Gesamt-VOC-Konzentrationen sind möglicherweise Minderbefunde, da in den gekühlten Waschflaschen zum Ausfällen der Feuchte aus der Trocknerabluft auch flüchtige Verbindungen adsorbiert werden konnten, die dementsprechend nicht auf Tenax TA adsorbiert und analysiert wurden. Die Zusammensetzung der Prozessemissionen glich derjenigen der Produktemissionen mit α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen als den am häufigsten auftretenden Terpenen und Hexanal als hauptsächlich vorkommender Aldehyd.

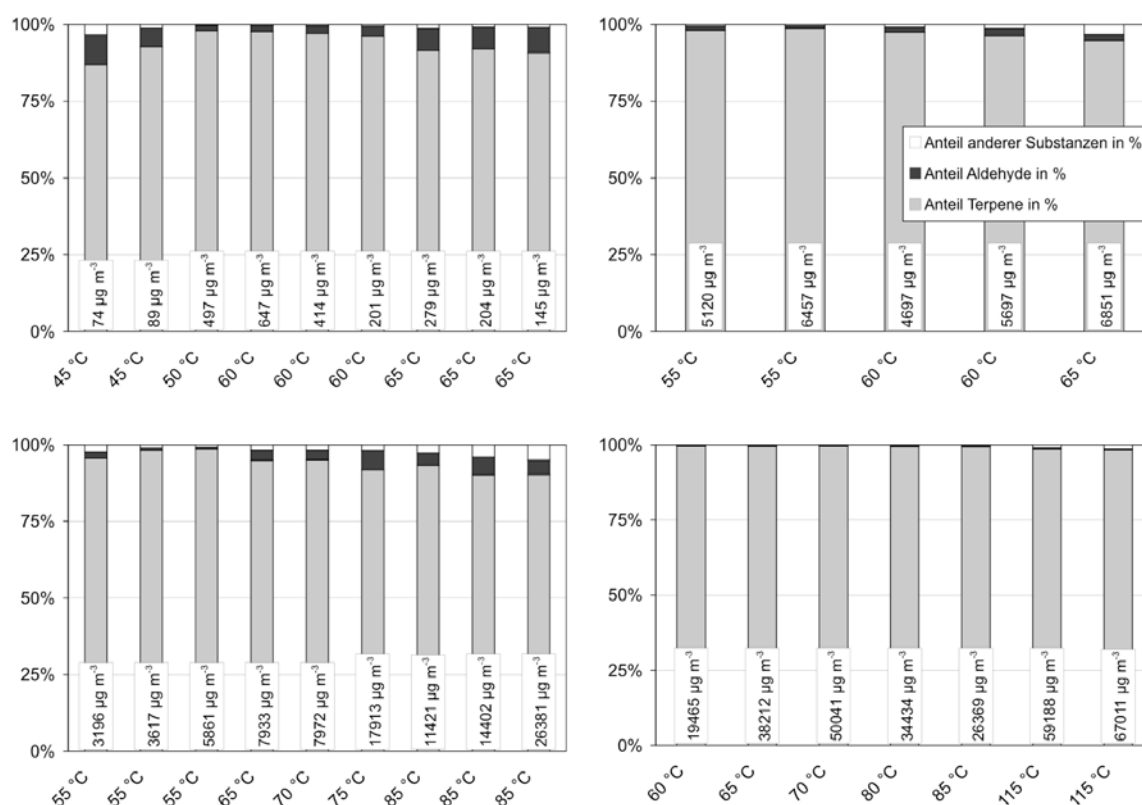


Abbildung 30: Prozentuale Anteile der Substanzgruppen an den Gesamt-VOC-Emissionen im Verlauf der NT-Trocknung (oben links), der ST-Trocknung (oben rechts), der STplus-Trocknung (unten links) und der HT-Trocknung (unten rechts) von Kiefer, gruppiert nach Temperatur in der Trocknerkammer zum Probenahmezeitpunkt

Der Terpenanteil der Abluftproben lag in fast allen Proben bei über 90 %, was mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen übereinstimmt (Marutzky 1978, Ingram *et al.* 1995a, Ingram *et al.* 1995b, Ingram *et al.* 2000b, Englund und Nussbaum 2000, McDonald *et al.* 2002). Bei allen Trocknungen war tendenziell ein Anstieg des Anteils der Aldehyde und der anderen Substanzen mit Erreichen höherer Trocknungstemperaturen zu beobachten. Maximal wurde zu Trocknungsende ein Anstieg des Aldehydanteils auf 8 % (NT) und des Anteils anderer Substanzen auf 5 % (STplus) beobachtet. Auch Svedberg *et al.* (2004) beobachteten im Verlauf einer Kiefernholztrocknung (Trocknungstemperatur Start 55 °C, Ende 68 °C) steigende Aldehydmengen in den Trockneremissionen. Die Autoren führten dies auf die erhöhten Temperaturen zurück, die die Autoxidation der Fettsäuren initiieren bzw. beschleunigen. Ferner ergaben sich für die NT- und die STplus-Trocknung auch zu Trocknungsbeginn bei niedrigen Temperaturen erhöhte Anteile von Aldehyden und anderen Substanzen. Nach Back *et al.* (2000) kommt es bei Temperaturerhöhung zu einer schnellen Umsetzung im Holz vorliegender Hydroperoxide als Vorstufen von Aldehyden, Alkoholen, Alkanen und anderen Verbindungen. Dies erklärt prinzipiell das rasche Auftreten von Aldehyden und anderen Abbauprodukten, jedoch ist unklar, warum dieser Effekt nur bei der NT- und der STplus-Trocknung beobachtet wurde. Der sehr geringe Anteil von

Aldehyden (höchstens 0,4 %) und anderen Substanzen (höchstens 1,3 %) in Abluftproben aus der HT-Trocknung ergab sich vermutlich aus der überproportional hohen Freisetzung von Terpenemissionen durch die hohen Trocknungstemperaturen.

Zwischen den per GC-MS bestimmten Gesamt-VOC-Konzentrationen und den zur Zeit der Luftprobennahme auf Tenax TA mit FID ermittelten Gesamt-C-Konzentrationen konnte außer einem parallelen Anstieg beider Ergebnisse keine Übereinstimmung ermittelt werden. Eine Umrechnung des FID-Signals in die Massenkonzentration $\mu\text{g m}^{-3}$ nach der VDI-Richtlinie 3481-3 (1995) ergab um Faktor 10 bis 100 höhere Werte für Konzentrationen, die mittels FID-Signal berechnet wurden als für Konzentrationen, die mit den Tenax-Probennahmen ermittelt wurden (Ergebnisse nicht dargestellt). Für die Umrechnung der FID-Signale wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass die Trockenkammerabluft ausschließlich aus Monoterpenen besteht. Die Unterschiede in den Konzentrationen, die parallel mit FID bzw. Tenax TA und GC-MS bestimmt wurden, sind vermutlich durch mehrere Faktoren verursacht. Während auf Tenax TA im Wesentlichen Substanzen mit 6 bis 16 C-Atomen adsorbiert werden, detektiert ein FID darüber hinaus niedermolekulare Stoffe wie z. B. Ameisen- und Essigsäure oder Methanol (Englund und Nussbaum 2000, McDonald *et al.* 2002, Fritz *et al.* 2004), die zwar nach VDI-Richtlinie 3481-3 (1995) im FID einen geringeren Responsefaktor als nicht-oxidierte Verbindungen zeigen, aber durchaus in größeren Mengen während der Holztrocknung abgegeben werden (Milota 2000, McDonald *et al.* 2002, Milota und Mosher 2008b). Milota und Mosher (2008a) untersuchten die Dämpfung des FID-Signals durch hohe Wasserbeladung der Messluft. Dabei lagen die mit FID detektierten Gesamt-C-Emissionen nach Kompensation der Dämpfung durch erhöhte Wasserbeladung um den Faktor 4 höher als die per Adsorbentien und GC-MS ermittelten Monoterpenemissionen. Die Autoren führten dies zurück auf die zusätzliche Erfassung von Nicht-Terpen-Verbindungen durch das FID. Abweichungen sind ferner möglich durch die unterschiedliche Empfindlichkeit der Analysesysteme. Mit FIDs werden Messungen im ppm-Bereich durchgeführt, mit GC-MS und einer Probenanreicherung auf Adsorbentien können hingegen Substanzen im ppb-Bereich detektiert werden. Entsprechend unterscheiden sich die Intervalle der Messschritte bzw. die Auflösung. Wie bereits für die Messungen mit Tenax TA und GC-MS dargestellt, wurde möglicherweise in den gekühlten Waschflaschen ein Teil der Terpene und anderer Substanzen zusammen mit dem Wasser auskondensiert und daher nicht auf Tenax TA adsorbiert.

4.3.5 Zusammenfassung

Für die Trocknungen bei höheren Temperaturen wurden in der Trocknerabluft sowohl höhere Gesamt-C-Konzentrationen als auch höhere Konzentrationen an Terpenen und Aldehyden im Vergleich zu den Trocknungen mit niedrigeren Temperaturen ermittelt. Es konnte nicht unterschieden werden, welchen Anteil die Trocknungstemperatur und welchen Anteil die Aufkonzentration der Substanzen in der Kammer in Abhängigkeit von der Feuchteaufnahmekapazität der Luft an diesem Effekt hatten.

Terpene machten in der Regel mindestens 90 % der gesamten mit Tenax TA und GC-MS ermittelten Emissionen aus. Neben z. T. anfänglich erhöhten Aldehydkonzentrationen

stieg der Anteil der Aldehyde und der anderen Substanzen (im wesentlichen Alkohole und Alkane) im Verlauf der Trocknungen auf maximal 8 % (NT) bzw. 5 % (STplus).

4.3.6 Bewertung

Die während einer Trocknung insgesamt abgegebene Menge an flüchtigen Verbindungen konnte nicht ermittelt werden. Jedoch wurde ein Einblick in die Zusammensetzung der Prozessemissionen gewonnen. Dabei zeigten sich gegen Ende der Trocknungen steigende Aldehydanteile. Dies unterstützt die Vermutung, dass bereits während der Trocknung Aldehyde gebildet und freigesetzt werden.

4.4 Untersuchungen zum Gehalt an lipophilen Inhaltsstoffen von Kiefern- und Fichtenholz aus verschiedenen Frischluft-Abluft-Trocknungen

Ausgewählte Kiefern- und Fichtenproben aus den vier unterschiedlich geführten Frischluft-Abluft-Trocknungen in der Technikumstrockenkammer (siehe 4.1 und 4.2) wurden extrahiert, um die lipophilen Inhaltsstoffe zu untersuchen. Durch Derivatisierung der Extrakte und Analyse mit GC-FID konnten die Gehalte der Proben an freien Fettsäuren, Triglyceriden sowie Sterylestern ermittelt werden.

4.4.1 Ziel

Die im Holz enthaltenen Fettsäuren können zu flüchtigen Aldehyden degradieren. Fettsäuren selbst sind unter Umgebungsbedingungen nur schwer flüchtig, können jedoch unter Prozessbedingungen in der Trockenkammer freigesetzt werden. Die Untersuchungen der lipophilen Extrakte von ungetrocknetem und unterschiedlich getrocknetem Nadelholz sollten Hinweise liefern, inwiefern das Trocknungsprogramm die Menge der enthaltenen freien Fettsäuren, Triglyceride und Sterylester beeinflusst. Dabei wurde für Kiefer neben dem gesamten Brettquerschnitt auch die Brettoberfläche untersucht, weil insbesondere lipophile Inhaltsstoffe aus dem Holzininneren an die Oberfläche migrieren können. Die Ergebnisse wurden zu den Aldehydemissionen des technisch getrockneten Holzes in Beziehung gesetzt. Ferner sollten die Ergebnisse zum Verständnis der in ihrer Höhe stark voneinander abweichenden Aldehydemissionen von Kiefern Kern- und Kiefern Splintholz beitragen.

4.4.2 Material

Fehlerfreie Brettabschnitte aus getrockneter Kiefer (siehe 4.1) bzw. Fichte (siehe 4.2) wurden unmittelbar nach Abschluss der jeweiligen Trocknung ausgewählt. Von Kiefer wurde Kern- und Splintholz aus jeder der vier Trocknungen entnommen, und zwar jeweils von den Probenbrettern der Probe B (d. h. je ein Brett von Stamm Nr. 4, 5 und 6) aus dem oberen Stammteil.

Je Brett wurden zwei Riegel in benachbarter Lage über die gesamte Breite des Bretts (90 bis 95 mm) und einer Länge von 4 cm herausgetrennt. Von Fichte wurden Probenriegel aus Probenbrettern der Trocknungen NT und ST, Probe A und B, entnommen, und zwar je Brett ein Riegel von 4 cm Länge und der gesamten Brettbreite von 95 bis 100 mm. Die Abschnitte wurden in Alufolie und Polyethylentüten verpackt und bei -20 °C konserviert.

Ungetrocknetes Material wurde im Falle von Kiefer beim Einstapeln der Bretter für die ST entnommen. Dazu wurde bei den Probenbrettern der Stämme 4, 5 und 6 (oberer Stammteil, jeweils Kern und Splint) ein Hirnende um 10 cm gekappt und verworfen, von dem folgenden Material wurden zwei Probenriegel von je 4 cm Länge und gesamter Brettbreite abgetrennt. Die ungetrockneten Fichtenproben wurden während der Aufarbeitung der frisch eingesägten Bretter zu Stapeln für die Tiefkühlagerung entnommen. Dabei wurde ein Hirnende des jeweiligen Probekbretts um rund 30 cm gekappt, verworfen und aus dem folgenden Bereich zwei benachbarte Riegel von 4 cm Länge und gesamter Brettbreite

entnommen. Die ungetrockneten Probenstücke von Kiefer als auch Fichte wurden umgehend in Alufolie und Polyethylen­tüten verpackt bei -20 °C eingefroren.

Die Probenriegel wurden in streichholzgroße Stifte zerkleinert, über 24 Stunden (bzw. mehr als 48 Stunden für ungetrocknete Proben) gefriergetrocknet und gemahlen (Schneidmahlkopf, 3 mm Sieb, IKA). Um einen Vergleich mit den Emissionsmessungen zu ermöglichen, wurde, sortiert nach Trocknungsprogramm, eine Mischung zu gleichen Teilen aus dem Holzmehl der Probenbretter von Stamm 4, 5 und 6 (Kiefer) bzw. von Stamm 1, 2, und 3 (Fichte) hergestellt. In einer späteren Versuchsreihe wurden von den verbliebenen Probenriegeln aus Kiefer die Oberflächen in einer Stärke von 3 mm abgetrennt, in streichholzgroße Stifte zerkleinert, gefriergetrocknet und gemahlen. Das Holzmehl von den Probenbrettern aus Stamm 4, 5 und 6 (getrennt nach Trocknungsprogramm sowie Kern und Splint) wurde zu gleichen Teilen vermischt, vergleichbar der Probenzusammenstellung der Emissionsprüfungen.

Die Extraktion des Holzmehls erfolgte mit Petrolether (Petroleumbenzin, Merck, zur Analyse, Siedebereich 40 °C bis 60 °C) per Accelerated Solvent Extraction (ACE 200, Dionex). Dazu wurde ca. 1 g je Mischung in eine Extraktionszelle eingewogen und mit Diatomeenerde (Dionex) vermengt. Folgende Extraktionsbedingungen kamen zum Einsatz:

- Vorheizphase: 5 Minuten
- Heizphase: 5 Minuten
- Statische Phase: 7 Minuten
- Nachspülen mit Lösungsmittel: 80 %
- Spülen mit Stickstoff: 120 Sekunden
- Anzahl der Zyklen: 2
- Druck: 100 bar
- Temperatur: 70 °C

Die Extrakte wurden mit Petrolether auf 25 ml aufgefüllt und bis zur Analyse bei -20 °C gelagert. Das Holzmehl wurde bis zu den Extraktionen ebenfalls bei -20 °C aufbewahrt. An allen Holzmehlmischungen wurde die Feuchte bestimmt. Alle Extraktionen erfolgten als Doppelbestimmungen.

4.4.3 Methoden

Die Bestimmung der freien Fettsäuren und der Triglyceride sowie weiterer lipophiler Inhaltsstoffe erfolgte nach dem Verfahren von Winter (2008) in Anlehnung an Örså und Holmbom (1994), Holmbom (1999) und Willför *et al.* (2003b). Dabei handelt es sich um die gaschromatographische Bestimmung lipophiler Substanzklassen, wobei die zu untersuchenden Extrakte derivatisiert (silyliert) werden, um sie für die GC-Analytik aufzubereiten.

Um die unterschiedlichen Stoffgruppen quantitativ bestimmen zu können, kamen vier verschiedene interne Standards zur Anwendung. Folgende Standardsubstanzen wurden eingesetzt:

- Heneicosanic acid (≈ 99 % Reinheit, Sigma, Artikelnr. H5149): freie Fettsäuren
- Cholesteryl-Heptadecanoat (mind. 99 % Reinheit, Sigma, Artikelnr. C5384): Sterylester
- 1,3-Dipalmitoyl-2-Oleocyl-Glycerol (≈ 99 % Reinheit, Sigma, Artikelnr. D2157): Triglyceride

Der Ansatz der internen Standards erfolgte in *tert*-Butylmethylether (MTBE, Merck, zur Analyse) mit einer Endkonzentration von $\approx 0,02$ mg ml⁻¹ je Einzelsubstanz. Ein aliquoter Teil des Extrakts wurde in ein verschraubbares Reagenzglas überführt und mit 1 ml Lösung der internen Standards versetzt.

Unter Stickstoffstrom und einer Temperatur von weniger als 40 °C verdampfte das Lösungsmittel. Reste des Lösungsmittels sowie Feuchtigkeit wurden im Vakuumofen bei 35 °C und etwa 30 mbar über 30 min entfernt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe folgender Silylierungs- bzw. Lösungsmittel:

1. 80 µl Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA, für die Gaschromatographie, Merck, Artikelnr. 1.11025)
2. 20 µl Trimethylchlorosilan (TMCS, puriss., Fluka, Artikelnr. 92360)
3. 20 µl Pyridin (destilliert und wasserfrei)

Die Derivatisierung wurde mit dicht verschlossenen Deckeln bei 70 °C über 45 min im Trockenofen durchgeführt. Bei jedem Probenansatz wurde auch eine Probe, die zwar internen Standard, aber keinen Extrakt enthielt, sowie reines Silylierungsmittel mitgeführt. Die silylierten Extrakte wurden in GC-Probenfläschchen überführt und innerhalb von 24 h analysiert.

Die Analyse erfolgte in einem Gaschromatographen 6890N (Agilent) mit on-column-Aufgabe, d. h. das Einspritzen der Probe erfolgte direkt auf die Säule (Zebron ZB1, 7,5 m $\times$ 0,53 mm, 0,15 µm Filmdicke, Phenomenex). Die Säule wurde in ein Kaltaufgabesystem (KAS 4, Gerstel) eingeführt. Für die on-column-Injektion war eine Mikroliterspritze mit feiner Kanüle notwendig (10 µl Volumen, Nadeldimensionen 0,47 $\times$ 51,5 mm, Gerstel). Das Injektionsvolumen betrug 1 µl. Durch das KAS konnte die Temperatur des Säuleneingangs gesteuert werden, so dass die Injektion unter definierten Bedingungen möglich war.

Folgende KAS-Parameter kamen zur Anwendung:

- 80 °C Starttemperatur, nach der Injektion für 0,1 min gehalten
- Aufheizen mit 0,8 °C s⁻¹ auf 110 °C
- Aufheizen mit 0,5 °C s⁻¹ auf 340 °C, Halten für 5 min

Das Temperaturprogramm des GC-Säulenofens verlief parallel zum KAS-Programm mit folgenden Parametern:

- 100 °C Starttemperatur, nach der Injektion für 0,5 min gehalten
- Aufheizen mit 12 °C min⁻¹ auf 340 °C, Halten für 5 min

Die Substanzen wurden mit einem FID bei einer konstanten Temperatur von 340 °C detektiert. Als Trägergas kam Helium 5.0 mit einem Fluss von 6 ml min⁻¹ zum Einsatz. Zur Auswertung der Chromatogramme wurde die Software Chemstation (Agilent) verwendet.

Die Identifizierung der Stoffgruppen erfolgte nach Winter (2008), wobei die Quantifizierung auf nachstehender Formel basierte:

$$\text{Gehalt} = K \times \frac{A_{\text{Substanz}}}{A_{\text{interner Standard}}} \times \frac{m_{\text{interner Standard}}}{m_{\text{Holzeinwaage}}} \times \frac{V_{\text{gesamt}}}{V_{\text{aliquot}}} \quad (8)$$

K = relativer Responsefaktor (hier = 1)

A = Peakfläche

m = Masse

V = Volumen

Die Masse des jeweiligen internen Standards wurde in mg, die Holzeinwaage (atro) in g angegeben. Daraus folgt die Angabe des Gehalts der Stoffgruppen in mg g⁻¹. Bei den Werten handelt es sich um Mittelwerte aus den je Probe doppelt erzeugten Extrakten, wobei die Abweichung untereinander weniger als 10 % betrug. Aus den analytisch bestimmten Gehalten der freien Fettsäuren, Triglyceride und (bei Fichte) Sterylester in mg g⁻¹ wurden rechnerisch die molaren Konzentrationen in µmol g⁻¹ ermittelt (Piispanen und Saranpää 2002). Dazu wurde vereinfachend von der molaren Masse für Linolsäure von 280,45 g mol⁻¹ bzw. für Sitosterol von 414,71 g mol⁻¹ ausgegangen, da es sich hierbei für Kiefer und Fichte um die häufigsten Vertreter der entsprechenden Stoffgruppen bzw. der darin vorkommenden Substanzen handelt (Kimland und Norin 1972, Wroblewska *et al.* 1978, Saranpää und Nyberg 1987a, Fischer und Höll 1992, Sjöström 1993, Piispanen und Saranpää 2002, Willför *et al.* 2003a, Willför *et al.* 2003b). Mit 92,1 g mol⁻¹ für Glycerin ergeben sich molare Massen von 933,45 g mol⁻¹ für Triglyceride und 695,16 g mol⁻¹ für Sterylester.

4.4.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die ermittelten Mengen von freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern vorgestellt und diskutiert. Die Angaben der eigenen Werte wie auch der Literaturwerte beziehen sich durchgängig auf die Einwaage des absolut trockenen Holzes.

4.4.4.1 Kiefer

Die folgenden Abbildungen zeigen die Gehalte an freien Fettsäuren und Triglyceriden der Kern- und -splintproben von Kiefer, ermittelt für den Brettquerschnitt (Abbildung 31) bzw. die Brettoberflächen (Abbildung 32). In fällfrischem Kernholz sind deutlich größere Mengen an freien Fettsäuren als an Triglyceriden enthalten (Saranpää und Nyberg 1987a, Saranpää und Nyberg 1987b, Lange *et al.* 1989, Fischer und Höll 1992, Ekman und Holmbom 2000, Piispanen und Saranpää 2002).

Diesem Muster entsprachen die ungetrockneten Kernholzproben mit Gehalten freier Fettsäuren von 13,5 mg g⁻¹ (Querschnitt) bzw. 20,5 mg g⁻¹ (Oberfläche) und Gehalten an Triglyceriden von 0,3 mg g⁻¹ bzw. 0,6 mg g⁻¹. Saranpää und Piispanen (1987b) ermittelten für Kernholz rund 10 mg g⁻¹ freie Fettsäuren, während Fischer und Höll (1992) 14 mg g⁻¹ freie Fettsäuren und weniger als 2 mg g⁻¹ Triglyceride feststellten. Saranpää und Piispanen (2002) detektierten freie Fettsäuren in Mengen von 18 mg g⁻¹ (äußeres Kernholz) bis 12 mg g⁻¹ (inneres Kernholz) und Triglyceride in Höhe von 2,5 mg g⁻¹ (äußeres Kernholz) bis 1 mg g⁻¹ (inneres Kernholz). Willför *et al.* (2003b) fanden Mengen von 4,5 bis 13,2 mg g⁻¹ freie Fettsäuren und 0,14 bis 0,39 mg g⁻¹ Triglyceride im Kern. Bei dem Vergleich mit den Literaturwerten muss beachtet werden, dass das ungetrocknete Probenmaterial der vorliegenden Untersuchung bereits ca. 6 Wochen als Rundholz sowie 5 Tage aufgeschnitten als Bretter bis zur Einbringung in das Kühlhaus gelagert worden war. Demgegenüber wurde das in den zitierten Studien verwendete Holz unmittelbar nach Einschlag des Stamms durch Tiefkühlen konserviert. Die ermittelten Mengen an Triglyceriden und freien Fettsäuren in ungetrocknetem Kernholz liegen dennoch im Rahmen der Literaturwerte, was auf einen geringen Abbau der verschiedenen Substanzgruppen durch hydrolytische und oxidative Prozesse hindeutet. Wie bereits unter 2.2.2 und 4.1.4.3 diskutiert, kann dies vermutlich auf fehlende Enzyme und die geringe Permeabilität des Kernholzes zurückgeführt werden.

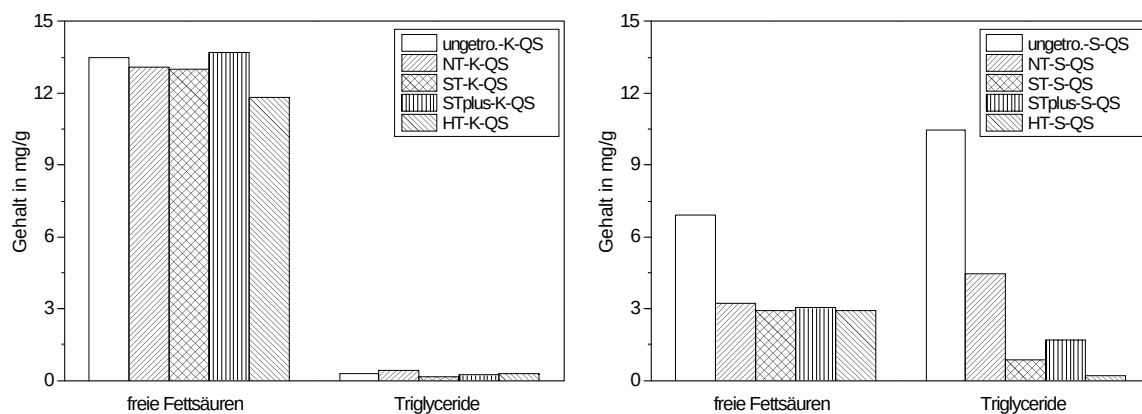


Abbildung 31: Gehalt an freien Fettsäuren und Triglyceriden in mg g^{-1} Holz_{atro} im Brettquerschnitt von Kiefern Kernholz (links) und Kiefern Splintholz (rechts) aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Material

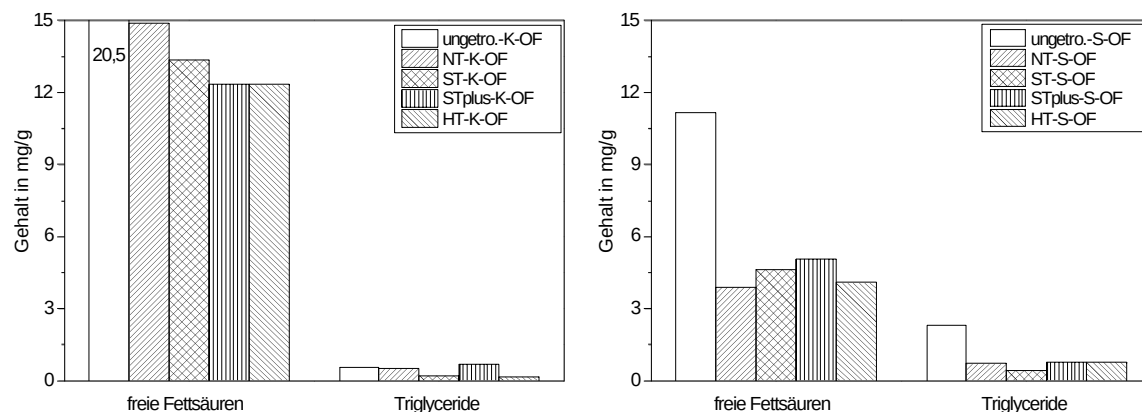


Abbildung 32: Gehalt an freien Fettsäuren und Triglyceriden mg g^{-1} Holz_{atro} an der Brettoberfläche (3 mm) von Kiefern Kernholz (links) und Kiefern Splintholz (rechts) aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Material

Generell liegen in Splintholz die Fettsäuren überwiegend als Triglyceride vor und sind nur zu einem sehr geringen Teil in freier Form vorhanden (Saranpää und Nyberg 1987a, Saranpää und Nyberg 1987b, Lange *et al.* 1989, Fischer und Höll 1992, Saranpää und Piispanen 1994, Ekman und Holmbom 2000, Piispanen und Saranpää 2002). In der Literatur werden für fällfrisches Splintholz Triglyceridgehalte von im Mittel 25 mg g^{-1} (minimal $16,6$ und maximal $35,6 \text{ mg g}^{-1}$) (Saranpää und Piispanen 1994) bzw. 26 mg g^{-1} (minimal $15,9$ und maximal $50,6 \text{ mg g}^{-1}$) (Piispanen und Saranpää 2002) angegeben. Saranpää und Nyberg (1987b) ermittelten einen Gehalt von freien Fettsäuren in frischem Kiefern Splint von rund $0,2 \text{ mg g}^{-1}$ bis maximal $0,9 \text{ mg g}^{-1}$, wobei ebenfalls auf eine hohe Variation zwischen den untersuchten Stämmen hingewiesen wird. Eine Konzentration an freien Fettsäuren von rund $0,7 \text{ mg g}^{-1}$ wurde von Piispanen und Saranpää (2002) festgestellt.

Willför *et al.* (2003b) bestimmten in frischem Kiefern Splint freie Fettsäuren in Mengen von 0,74 bis 0,08 mg g⁻¹ und Triglyceridgehalte von 23 bis 7,8 mg g⁻¹. Dagegen ermittelten Gutiérrez (1998) mit 4,0 mg g⁻¹ freien Fettsäuren und 7,3 mg g⁻¹ Triglyceriden deutlich geringere Werte. Die Autoren machten keine Angaben zum Probenalter. Lambertz (2009) bestimmte an Splintholz aus mehrere Wochen gelagerten Stämmen einen Gehalt an freien Fettsäuren von 6,5 mg g⁻¹ (Probenoberfläche) bzw. 5 mg g⁻¹ (Probeninneres) und einen Triglyceridgehalt von 2,5 mg g⁻¹ (Probenoberfläche) bzw. 5,5 mg g⁻¹ (Probeninneres), wobei die Proben zum Teil Bläuepilzbefall zeigten. In den eigenen Untersuchungen wurden für ungetrocknetes Splintholz im gesamten Brettquerschnitt Gehalte von 6,9 mg g⁻¹ freien Fettsäuren und 10,5 mg g⁻¹ Triglyceriden ermittelt. Die Brettoberfläche enthielt dagegen einen höheren Anteil an freien Fettsäuren (11,2 mg g⁻¹) als an Triglyceriden (2,3 mg g⁻¹). Diese gegenüber Saranpää und Nyberg (1987b), Saranpää und Piispanen (1994), Piispanen und Saranpää (2002) und Willför *et al.* (2003b) abweichenden Werte sind wahrscheinlich durch das höhere Probenalter zu erklären. Nach dem Fällen setzt in Splintholz eine hydrolytische Spaltung der Triglyceride ein, wodurch sich der Anteil der freien Fettsäuren zu Lasten der Triglyceride verschiebt (siehe 2.2.2 und 4.1.4.3).

Sterylester wurden bei allen Proben in Konzentrationen von 0,36 bis 1,42 mg g⁻¹ detektiert. Die Kernproben enthielten geringfügig mehr Sterylester als die entsprechenden Splintproben, ebenso wie ungetrocknete Proben gegenüber getrockneten. Damit entsprachen die ermittelten Mengen den Literaturwerten für fällfrisches Splintholz von 0,46 bis 1,41 mg g⁻¹ (Saranpää und Piispanen 1994) bzw. 1,2 mg g⁻¹ (Gutiérrez *et al.* 1998). Saranpää und Nyberg (1987a) stellten ebenfalls für frisches Kernholz geringfügig höhere Sterylesterkonzentrationen als für Splintholz fest. Nach Ekman (2000) werden Sterylester deutlich langsamer als Triglyceride hydrolysiert. Auch Lambertz (2009) stellte für gelagertes Kiefern Splintholz Sterylestergehalte fest, die mit 0,8 bis 0,9 mg g⁻¹ im Bereich von fällfrischem Holz lagen. Daraus kann geschlossen werden, dass keine nennenswerte Hydrolyse der Sterylester stattgefunden hat, und zwar weder zwischen Fällen und Tiefkühlen noch während der unterschiedlichen Trocknungen. Aus diesem Grund wird von einer weiteren Diskussion der Sterylester abgesehen.

Inhaltsstoffe, darunter Fett- und Harzsäuren und deren Ester, wandern unter Umgebungsbedingungen an die Holzoberfläche und reichern sich dort an (Nussbaum 1999, Back *et al.* 2000), wobei eine Temperaturerhöhung beschleunigend wirkt (Nuopponen *et al.* 2003, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008). Diese Migration erklärt vermutlich den sehr hohen Wert an freien Fettsäuren an der Probenoberfläche gegenüber dem Probenquerschnitt bei den ungetrockneten Kernproben. Die ungetrockneten Splintholzproben weisen ebenfalls einen höheren Gehalt freier Fettsäuren an der Probenoberfläche als im Probenquerschnitt auf, aber umgekehrt einen höheren Triglyceridgehalt im Probenquerschnitt als an der Oberfläche. Dies könnte darauf hindeuten, dass die größeren Triglyceride weniger mobil sind als die kleineren freien Fettsäuren. Die hydrolytische Freisetzung von Fettsäuren aus den Triglyceriden könnte im Splint zudem den Effekt der Migration überlagert haben.

Im Querschnitt der Kernholzproben konnten keine Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an freien Fettsäuren und der Trocknungstemperatur beobachtet werden. Mit Ausnahme

der HT-getrockneten Probe, die mit $11,8 \text{ mg g}^{-1}$ weniger freie Fettsäuren als die übrigen Proben enthielt, unterschied sich der Gehalt an freien Fettsäuren weder für die getrockneten Proben untereinander noch gegenüber der ungetrockneten Probe. Für die Kernproben konnten zudem weder im Querschnitt noch an der Oberfläche Änderungen des Triglyceridgehalts in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm ermittelt werden. Der Triglyceridgehalt der getrockneten Kernproben lag bei maximal $0,7 \text{ mg g}^{-1}$. Für die Kernholzproben der Brettoberfläche jedoch wurde die höchste Konzentration an freien Fettsäuren in der NT-getrockneten Probe ($14,9 \text{ mg g}^{-1}$) und die niedrigste in der HT-getrockneten Probe ($12,3 \text{ mg g}^{-1}$) gefunden. Dies ist möglicherweise auf zwei verschiedene Effekte zurückzuführen. Durch höhere Temperaturen können zum einen mehr Fettsäuren in Aldehyde umgesetzt wurden, zum anderen können mehr freie Fettsäuren verflüchtigt werden als bei niedrigeren Temperaturen. In der Abluft von Schnittholztrockenkammern wurden bei der Trocknung von Nadelholz freie Fettsäuren gefunden (Cronn *et al.* 1983, Ingram *et al.* 1995b, McDonald und Wastney 1995). Da diese Substanzen bei Raumtemperatur nicht flüchtig sind, wird von einer Volatilisierung durch hohe Prozesstemperaturen ausgegangen (Ingram *et al.* 1995b, Back *et al.* 2000) bzw. von einem Transport mittels Dampfdestillation (McDonald und Wastney 1995). Für die STplus- und die HT-getrockneten Kernholzproben unterschied sich die Konzentration freier Fettsäuren an der Probenoberfläche nur unwesentlich. Möglicherweise waren die Unterschiede im Trocknungsprogramm zu gering, um einen deutlichen Einfluss auf den Gehalt an freien Fettsäuren zu erzielen. Der Gehalt an freien Fettsäuren der ST-getrockneten Oberflächenprobe lag bei $13,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Für alle Typen von Splintholzproben wurden deutlich niedrigere Gehalte an freien Fettsäuren und Triglyceriden in den getrockneten Proben als in den entsprechenden ungetrockneten Proben gefunden. Ein möglicher Einfluss der Trocknungstemperatur konnte bedingt für die Triglyceridkonzentration im Brettquerschnitt festgestellt werden. Mit Ausnahme des STplus-getrockneten Holzes ($1,7 \text{ mg g}^{-1}$) sank hier die Menge der Triglyceride mit zunehmender Temperatur (NT-Probe: $4,4 \text{ mg g}^{-1}$ > ST-Probe: $0,9 \text{ mg g}^{-1}$ > HT-Probe: $0,2 \text{ mg g}^{-1}$). Die Gehalte an freien Fettsäuren in den Brettoberflächen lagen hingegen für die ST- und STplus-getrockneten Splintproben höher ($4,6 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $5,1 \text{ mg g}^{-1}$) als für die NT- und HT-getrockneten Splintproben ($3,9 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $4,1 \text{ mg g}^{-1}$). Unabhängig vom Trocknungsprogramm wiesen die verschiedenen Splintproben der Brettoberflächen bzw. der Brettquerschnitte untereinander ähnliche Triglyceridgehalte ($0,4 \text{ mg g}^{-1}$ bis $0,8 \text{ mg g}^{-1}$) bzw. Gehalte an freien Fettsäuren auf ($2,9 \text{ mg g}^{-1}$ bis $3,2 \text{ mg g}^{-1}$).

Die unterschiedlichen Ergebnisse für Kern und Splint und insbesondere die uneinheitlichen Resultate für die unterschiedlich getrockneten Splintproben ergeben sich mutmaßlich daraus, dass im Splint die Menge der freien Fettsäuren und Triglyceride von mehreren, sich z. T. überlagernden Reaktionen und Prozessen abhängt. Demgegenüber liegen im Kern deutlich stabilere Bedingungen vor.

Vermutlich wird, in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur, die Menge der freien Fettsäuren reduziert durch die direkte Volatilisierung der Fettsäuren bzw. durch eine Umsetzung zu Aldehyden und deren anschließender Freisetzung aus dem Holz. Wie bereits dargestellt, tritt hingegen im Splint nach dem Einschlag die Hydrolyse der überwiegend vorkommenden Triglyceride ein (Assarsson 1966a, Assarsson und Åkerlund 1967, Ekman

2000). Die dadurch zunehmenden freien Fettsäuren können bei Vorhandensein von Luft-sauerstoff und beschleunigt durch Katalysatoren, wie den im Splint vorhandenen Übergangsmetallionen, zu Aldehyden und anderen flüchtigen Verbindungen abgebaut werden (Sjöström 1993, Back *et al.* 2000, Belitz *et al.* 2001). Damit verringert sich sowohl die Menge der im Splint enthaltenen Triglyceride als auch, zeitlich versetzt, die der freien Fettsäuren. Abhängig von Temperatur, Holzfeuchte und Sauerstoffzutritt bei der Lagerung oder im Herstellungsprozess beschleunigen oder verlangsamen sich die Vorgänge bzw. kommen zum Erliegen. Einerseits ist bei Trocknungstemperaturen über 60 °C aufgrund von Denaturierung keine Enzymtätigkeit mehr zu erwarten (Belitz *et al.* 2001, Svedberg *et al.* 2004), andererseits werden bei erhöhten Temperaturen beschleunigt Fettsäuren autoxidativ abgebaut (Grosch 1987, Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008). Ferner autoxidieren auch in Triglyceriden gebundene Fettsäuren, jedoch langsamer als freie (Pokorný 1987).

Zur Einschätzung der absoluten Veränderungen der Fettgehalte (ohne Zwischenschritte wie die Hydrolyse von Triglyceriden zu Fettsäuren oder die potentielle Migration von Fettsäuren aus dem Brettinneren zur Oberfläche) und für einen Abgleich mit den entsprechenden Aldehydemissionen wurde der Gesamtfettsäuregehalt der Proben berechnet. Dazu wurden unter vereinfachenden Annahmen die experimentell ermittelten Gehalte an freien und gebundenen Fettsäuren (in mg g⁻¹) in molare Mengen (in µmol g⁻¹) umgerechnet und daraus der Gesamtgehalt an Fettsäuren errechnet.

Tabelle 13 zeigt die molaren Mengen an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Fettsäuren gesamt für den Brettquerschnitt, Tabelle 14 für die Brettoberfläche.

Tabelle 13: Errechnete molare Konzentrationen der freien Fettsäuren, Triglyceride und des gesamten Fettsäuregehalts im Brettquerschnitt von Kiefern Kern- und Kiefern Splintholz aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Holz

molare Konz. in $\mu\text{mol/g}_{\text{Holz atro}}$	ungetro. QS	NT QS	ST QS	STplus QS	HT QS
freie FS in Kern	48,5	50,9	46,9	49,4	42,5
freie FS in Splint	24,8	11,6	10,6	10,9	10,5
Triglyceride in Kern	0,3	0,5	0,2	0,3	0,3
Triglyceride in Splint	11,5	4,9	1,0	1,9	0,2
FS gesamt in Kern	49,4	52,4	47,5	50,1	43,4
FS gesamt in Splint	59,4	26,3	13,5	16,6	11,1

Tabelle 14: Errechnete molare Konzentrationen der freien Fettsäuren, Triglyceride und des gesamten Fettsäuregehalts der Brettoberfläche (3 mm) von Kiefern Kern- und Kiefern Splintholz aus vier verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Holz

molare Konz. in $\mu\text{mol/g}_{\text{Holz atro}}$	ungetro. OF	NT OF	ST OF	STplus OF	HT OF
freie FS in Kern	73,7	53,6	48,1	44,5	44,4
freie FS in Splint	40,2	14,0	16,6	18,3	14,7
Triglyceride in Kern	0,6	0,5	0,2	0,8	0,2
Triglyceride in Splint	2,5	0,8	0,5	0,8	0,8
FS gesamt in Kern	75,5	55,3	48,8	46,8	45,0
FS gesamt in Splint	47,9	16,4	18,1	20,8	17,2

Im Brettquerschnitt von getrocknetem Splintholz, d. h. in der gesamten Probe, lagen die errechneten Gesamtfettsäuregehalte bei maximal der Hälfte bis minimal einem Fünftel des Werts für ungetrockneten Splint, wobei tendenziell nach höheren Trocknungstemperaturen ein geringerer Gesamtfettsäuregehalt zu beobachten war. Daraus folgt, dass in den Trocknungen entsprechend viele Fettsäuren freigesetzt wurden, entweder durch direkte Volatilisierung oder durch Abbau in flüchtige Verbindungen. Im Vergleich dazu unterschieden sich die Gesamtfettsäuregehalte der getrockneten Kernproben im Brettquerschnitt nur wenig von der ungetrockneten Probe. Die Gesamtfettsäuregehalte der nicht getrockneten Proben lagen mit rund $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Kern) bzw. $60 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Splint) in ähnlichen Bereichen wie die von Fischer und Höll (1992) bestimmten (rund $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ in Kern u. $65 \mu\text{mol g}^{-1}$ in Splint). Damit wird die unter 4.1.4.3 diskutierte Annahme bestätigt, dass die höheren Aldehydemissionen von Kiefern Splint im Vergleich zu Kiefern Kern vorrangig aus der größeren Umsetzung der Fettsäuren im Splint resultieren. Wie bereits dargestellt werden die in Kernholz überwiegend vorkommenden freien Fettsäuren vermutlich aufgrund des Fehlens von Übergangsmetallionen und Enzymen sowie durch verminderten Luftzutritt nur in sehr geringem Maße zu flüchtigen Aldehyden abgebaut.

Im Vergleich der Gesamtfettsäuregehalte des getrockneten Splintholzes fällt auf, dass die ST-, STplus- und HT-Proben der Brettoberfläche höhere Mengen aufwiesen als die

entsprechenden Proben des Brettquerschnitts. Dagegen lag der Gesamtfettsäuregehalt der NT-getrockneten Probe an der Oberfläche geringfügig unter den Werten der anderen Oberflächenproben, aber im Querschnitt deutlich über den Gehalten der restlichen Querschnittsproben. Dabei ergab sich der erhöhte Gesamtfettsäuregehalt aus einem erhöhten Triglyceridgehalt im Querschnitt. Möglicherweise wurden durch die geringen Trocknungstemperaturen des NT-Programms (45 °C bis Fasersättigung, dann Temperaturanstieg auf einen Endwert von 65 °C) weniger Triglyceride hydrolysiert (vgl. Ekman (2000)) und entsprechend weniger freie Fettsäuren migrierten (vgl. Nuopponen *et al.* (2003), Arshadi und Gref (2005), Nielsen *et al.* (2008)) an die Probenoberfläche als bei den anderen Trocknungsprogrammen.

Der Gesamtfettsäuregehalt der Oberfläche der unterschiedlichen Kernproben korrespondierte mit den zu Prüfbeginn abgegebenen Aldehydemissionen (siehe Abbildung 11, rechts), wobei Proben, die bei geringerer Temperatur getrocknet worden waren, sowohl höhere Gesamtfettsäuregehalte als auch höhere Aldehydemissionen aufwiesen als Proben, die bei höheren Temperaturen getrocknet worden waren. Vermutlich resultierte ein hoher Gesamtfettsäuregehalt aus einer langsamen Umsetzung der Fettsäuren in Aldehyde, bedingt durch niedrige Trocknungstemperatur. Ein langsamer Fettsäureabbau bedeutet, dass das Maximum der Aldehydkonzentration später erreicht wird als bei einem schnellen Abbau durch höhere Temperatur. Da diese Vorgänge während der Trocknung stattfanden, wurden in der Prüfkammer ausschließlich abklingende Aldehydemissionen detektiert. Die Höhe der abklingenden Aldehydemissionen ist dabei abhängig vom zeitlichen Verlauf und der absoluten Höhe des Maximums, d. h. die Aldehydkonzentration ist umso größer, je kürzer die Zeitspanne ist, die seit Durchlaufen des Aldehydmaximums vergangen ist und je höher das Maximum war. Die niedrigeren Gesamtfettsäuregehalte von Probenoberflächen nach Trocknung bei höheren Temperaturen weisen darauf hin, dass hier ein größerer Fettsäureabbau stattgefunden haben muss als bei niedrigeren Trocknungstemperaturen. Dass dennoch während der Emissionsprüfung niedrige Aldehydemissionen detektiert wurden, lässt darauf schließen, dass das Maximum der Aldehydbildung frühzeitig während des Trocknungsprozesses durchlaufen wurde, und dass die höheren Temperaturen die Aldehyde effektiv aus dem Holz verflüchtigt haben. Durch die kurzen Diffusionswege nahe der Probenoberfläche können gebildete Aldehyde ohne deutliche Verzögerung freigesetzt werden. Darüber hinaus werden durch höhere Trocknungstemperaturen freie Fettsäuren in höherem Maße verflüchtigt als bei niedrigeren Temperaturen (Ingram *et al.* 1995b, Back *et al.* 2000), d. h. es stehen weniger Fettsäuren bereit, die zu Aldehyden umgesetzt werden können.

Zwischen den Gesamtfettsäuregehalten des Querschnitts der Kernproben und der Höhe der Aldehydemissionen der entsprechenden Probe konnten keine Analogien festgestellt werden. Vielmehr unterschied sich die Höhe der Gesamtfettsäuregehalte nur unwesentlich innerhalb der getrockneten Proben als auch im Vergleich zur ungetrockneten Probe, lediglich für die HT-getrocknete Probe wurde ein geringerer Gesamtfettsäuregehalt bestimmt. Vermutlich verhindert die geringe Permeabilität von Kernholz (Polaczek 1980, Siau 1984, Gjerdrum 2003) auch bei normalen bzw. erhöhten Trocknungstemperaturen einen bis in den Querschnitt reichenden Fettsäureabbau.

Für die Splintproben konnten bezogen auf den Querschnitt nur bedingt Zusammenhänge zwischen Gesamtfettsäuregehalt und Aldehydemissionen bzw. Trocknungstemperatur festgestellt werden. Die Proben aus der NT- und ST-Trocknung emittierten mehr als doppelt so hohe Aldehydkonzentrationen wie die Proben aus der STplus- und HT-Trocknung. Im Querschnitt der NT-getrockneten Probe wurde der höchste Gesamtfettsäuregehalt gefunden, und im Querschnitt der HT-getrockneten Probe der niedrigste. Jedoch wurde für die STplus-getrocknete Probe ein höherer Gesamtfettsäuregehalt bei gleichzeitig geringeren Aldehydemissionen festgestellt als bei der ST-getrockneten Probe. Möglicherweise kann daraus geschlossen werden, dass der Prozess der Aldehydbildung bei der HT-Trocknung schneller einsetzte, und die entstehenden flüchtigen Verbindungen effektiver verflüchtigt wurden als bei der NT-Trocknung. Entsprechend sind die verbleibenden Gesamtfettsäuregehalte unterschiedlich hoch.

Neben den Trocknungsbedingungen hat auch die Vorgeschichte der Proben, wie z. B. Lagerdauer und -bedingungen, einen Einfluss darauf, wann und in welchem Ausmaß Aldehydemissionen bei Holzprodukten auftreten (Back *et al.* 2000). In der vorliegenden Untersuchung konnte das ungetrocknete Probenmaterial nicht im fällfrischen Zustand untersucht werden, da das Rundholz aus dem die Bretter gefertigt wurden, mehrere Wochen gelagert worden war. Trotzdem ergab ein Vergleich der Gesamtfettsäuregehalte der ungetrockneten Proben mit Literaturwerten von fällfrischem Material eine gute Übereinstimmung. Jedoch muss beachtet werden, dass die Mengen von Stamm zu Stamm stark schwanken können (Saranpää und Nyberg 1987b, Fischer und Höll 1992, Saranpää und Piispanen 1994, Piispanen und Saranpää 2002). Somit ist es möglich, dass der tatsächliche Fettsäuregehalt des untersuchten Holzes direkt nach dem Fällen über dem später ermittelten Wert lag. In diesem Fall hätte ein Fettsäureabbau stattgefunden, so dass wie von Back *et al.* (2000) und Grosch (1987) formuliert bereits Hydroperoxide im Holz vorlagen. Hydroperoxide werden als nichtflüchtige Zwischenprodukte der Autoxidation gebildet. Sie sind bis 40 °C relativ stabil, werden aber durch Temperaturanstieg leicht zu flüchtigen Verbindungen abgebaut (Grosch 1987).

Falls am untersuchten Material noch kein nennenswerter Abbau der Fettsäuren stattgefunden hatte, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Hydroperoxiden, die Umsetzung zu Aldehyden und deren Verflüchtigung aus dem Holz überwiegend während des Trocknungsprozesses bzw. danach stattfand. Dann ist davon auszugehen, dass die höchsten Aldehydkonzentrationen bereits im Trockner auftraten. Ein derartiger Verlauf ist plausibel, da auf die eigentliche Trocknungsphase eine lange Klimatisierungsphase folgte, so dass das Holz eine Woche lang in der Trockenkammer verblieb. Die Zusammensetzung der Abluft aus den unterschiedlichen Kieferntrocknungen (siehe Abbildung 30) zeigte für alle Trocknungen einen Anstieg des Aldehydanteils an den Gesamt-VOC-Emissionen in fortgeschrittenen Trocknungsphasen. Diese Beobachtung unterstützt die Überlegung, dass während der Trocknung die Bildung von Aldehyden stattfindet. Die Zwischenlagerung des ungetrockneten als auch des getrockneten Materials bei Temperaturen von minus 20 °C ist gängige Praxis zur Konservierung von Probenmaterial und hat vermutlich keinen weiteren Einfluss auf den Fettsäureabbau bzw. die Bildung von Aldehyden.

Aehlig und Broege (2005) untersuchten die Fettsäuregehalte von Kiefernrundholz in Abhängigkeit von der Stammhöhe und der Lagerzeit. Die Ergebnisse weichen deutlich von den in der Literatur genannten Werten und den Resultaten der vorliegenden Untersuchung ab. Für frisches Kernholz ergaben sich höhere Gesamtfettsäuregehalte als für den zugehörigen Splint, die zudem deutlich niedriger lagen als vergleichbare Literaturwerte. Möglicherweise deuten diese Abweichungen auf methodische Nachteile hin. Zur Ermittlung der Gesamtfettsäuregehalte erfolgte die Extraktion der lipophilen Inhaltsstoffe und deren Verseifung in einem Schritt. Ferner wurden große Unterschiede des Gesamtfettsäuregehalts in Abhängigkeit von der Stammhöhe ermittelt, die von Piispanen und Saranpää (2002) nicht gefunden wurden. Die per Headspace-GC-MS ermittelte Aldehydabgabe lag am höchsten bei der Kernprobe mit dem größten Gesamtfettsäuregehalt und sank für nahezu alle Proben nach achtmonatiger Lagerung. Ein Vergleich der Aldehydabgabe mit den Aldehydemissionen der eigenen Proben ist aufgrund der unterschiedlichen Methodik nicht möglich.

In weiterführenden Untersuchungen sollte für Kiefernspiltholz die Höhe der Aldehydemissionen nach Standardtrocknung in Abhängigkeit von Lagerdauer und -bedingungen ermittelt werden. Ergänzend wäre der Gehalt an Fettsäuren, Triglyceriden und, soweit möglich, an Hydroperoxiden zu bestimmen, und zwar jeweils nach verschiedenen Lagerzeiten und -bedingungen sowie nach der Trocknung des entsprechenden Materials. Dabei sollte zwischen Oberfläche und Querschnitt unterschieden werden.

4.4.4.2 Fichte

Abbildung 33 zeigt für die Fichtenprobe A (links) und die Fichtenprobe B (rechts) die Gehalte an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern des ungetrockneten Holzes sowie nach NT- bzw. ST-Trocknung. Aufgrund der sehr niedrigen Emissionen wurde ausschließlich der gesamte Brettquerschnitt extrahiert.

Im Vergleich zu den Kiefernproben ergaben sich in Übereinstimmung mit der Literatur rund zehnfach geringere Gehalte an Fetten (Piispanen und Saranpää 2002). Die Unterschiede zwischen Probe A und Probe B waren vermutlich durch mehrere Faktoren bedingt. Zum einen wurde das Material für die beiden Proben aus unterschiedlichen Stämmen zusammengestellt. Da die Menge der lipophilen Extrakte zwischen verschiedenen Stämmen erheblich variieren kann (Dahm 1970), können sich daraus deutliche Unterschiede im Gehalt der untersuchten Stoffgruppen ergeben. Zum anderen enthalten die Proben eine Mischung aus Kern- und Splintholz. Mit dem gewählten Einschnittmuster (siehe Abbildung 25) sollte sichergestellt werden, dass jedes Probenbrett sowohl aus Kern- als auch aus Splintholz besteht, jedoch waren die tatsächlichen Kern- bzw. Splintanteile unbekannt und unterschieden sich möglicherweise zwischen Probe A und Probe B.

Ferner wurde das Holz nicht im fällfrischen Zustand untersucht, sondern die Stämme lagerten bis zum Einschnitt rund zwei Monate trocken auf einem Sägewerksholzplatz. Die Zeitspanne zwischen dem Auftrennen der Stämme in Bretter und der Probenahme des ungetrockneten Materials betrug aufgrund des Transports 5 Tage. Zudem herrschten während des Einschnitts Ende April bereits relativ hohe Tagestemperaturen. Die Holzfeuchten der eingeschnittenen Bretter von im Mittel 68 % für Probe A und 54 % für Probe B wiesen auf

eine Vortrocknung hin. Aufgrund der genannten Faktoren ist von einer Hydrolyse der Triglyceride und von einem oxidativen Abbau der freien Fettsäuren auszugehen (Assarsson *et al.* 1963, Assarsson 1966a, Dahm 1970, Ekman und Hafizoğlu 1993). Die Hydrolyse der veresterten Fettsäuren wird durch Wärme beschleunigt, ferner läuft sie aufgrund von Enzymtätigkeit schneller im Splint als im Kern ab (Ekman und Hafizoğlu 1993, Ekman 2000), wobei die Hydrolyse der Sterylester langsamer verläuft als die der Triglyceride (Ekman 2000).

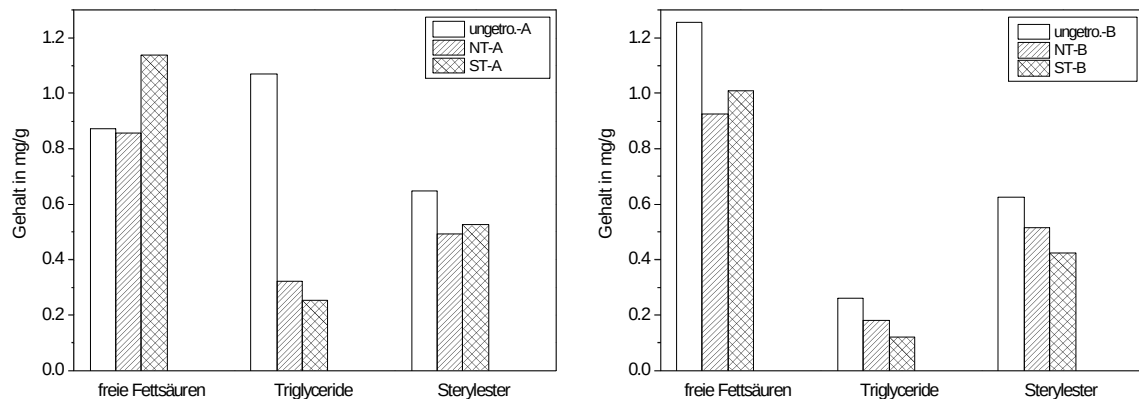


Abbildung 33: Gehalt an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern im mg g⁻¹ Holzatro im Probenquerschnitt von Fichte Probe A (links) und Fichte Probe B (rechts) aus zwei verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Material

Während die ungetrocknete A-Probe etwas weniger freie Fettsäuren (0,9 mg g⁻¹) als Triglyceride (1,1 mg g⁻¹) enthielt, war der Abbau der Triglyceride bei der ungetrockneten B-Probe mit 1,3 mg g⁻¹ freien Fettsäuren und 0,3 mg g⁻¹ Triglyceriden deutlich weiter fortgeschritten. Der Gehalt an Sterylestern unterschied sich nur geringfügig mit 0,65 mg g⁻¹ (A-Probe) bzw. 0,6 mg g⁻¹ (B-Probe). Willför *et al.* (2003a) untersuchten fällfrisches Fichtenholz und stellten für Splint im Mittel 0,1 mg g⁻¹ freie Fettsäuren, 7,4 mg g⁻¹ Triglyceride und 1,1 mg g⁻¹ Sterylester fest. Für Kern wurden 1,5 mg g⁻¹ freie Fettsäuren, 1,7 mg g⁻¹ Triglyceride und 0,9 mg g⁻¹ Sterylester detektiert. Demgegenüber wiesen die ungetrockneten Proben A und B durchgängig niedrigere Werte auf. Eine Ausnahme war Probe B, deren Gehalt an freien Fettsäuren über dem von Willför *et al.* (2003a) ermittelten Wert lag, wenn von einer Mischung aus Kern- und Splintholz ausgegangen wird.

Die relativ große Menge freier Fettsäuren in Kombination mit einem sehr geringen Gehalt an Triglyceriden in Probe B bestätigt, dass eine Hydrolyse der Triglyceride stattgefunden hat. Mischungen aus fällfrischem Kern- und Splintholz wurden von Ekman und Hafizoğlu (1993) und Assarsson und Åkerlund (1966b) untersucht. Es wurden ca. 0,35 mg g⁻¹ freie Fettsäuren, 2,2 mg g⁻¹ Triglyceride und 1,4 mg g⁻¹ Sterylester (Ekman und Hafizoğlu 1993) bzw. rund 0,9 mg g⁻¹ freie Fettsäuren und 2 mg g⁻¹ veresterte Fettsäuren (Assarsson und Åkerlund 1966b) detektiert. Die gegenüber den eigenen Ergebnissen deutlich höheren Triglyceridwerte und höheren Mengen an Sterylestern bei gleichzeitig niedrigeren Gehalten an freien Fettsäuren lassen für die eigenen Proben ebenfalls auf eine Hydrolyse der

veresterten Fettsäuren schließen. Eine Mischung aus Kern- und Splintholz, die nach ungefähr dreiwöchiger Lagerung in Form von Rundholz beprobt wurde, enthielt mit $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ freien Fettsäuren und 1 mg g^{-1} Triglyceriden (Assarsson *et al.* 1963) vergleichbare Mengen wie Probe A.

Winter (2008) ermittelte für Fichtenkern und -splint im Mittel $0,45 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ freie Fettsäuren, $0,25 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $0,15 \text{ mg g}^{-1}$ Triglyceride und $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $0,35 \text{ mg g}^{-1}$ Sterylester. Diese Werte liegen in ähnlichen Bereichen wie die der vorliegenden Studie. Dies stimmt mit dem Werdegang der Proben überein, da das Material von Winter (2008) nach einer gewissen Verzögerung bei der Holzernte in Form von Stammscheiben bei sommerlichen Temperaturen transportiert wurde, wodurch sich die relativ weit fortgeschrittene Hydrolyse der Triglyceride erklärt.

Nach den Trocknungen verringerten sich die Gehalte an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern gegenüber der entsprechenden ungetrockneten Probe. Eine Ausnahme bildeten die freien Fettsäuren der ST-getrockneten A-Probe, deren Gehalt auf $1,1 \text{ mg g}^{-1}$ anstieg, vermutlich aufgrund des erheblichen Triglyceridabbaus. Ein Einfluss der verschiedenen Trocknungstemperaturen war für die A-Proben nicht erkennbar, die Triglyceridgehalte betrugen sowohl für die NT- als auch die ST-getrockneten Proben rund $0,3 \text{ mg g}^{-1}$, die Sterylestergehalte lagen sowohl für die NT- als auch die ST-getrockneten Proben bei rund $0,5 \text{ mg g}^{-1}$. Für die B-Proben betrug der Gehalt an freien Fettsäuren nach der NT-Trocknung $0,9 \text{ mg g}^{-1}$ und nach der ST-Trocknung 1 mg g^{-1} . Die Menge der Triglyceride und der Sterylester waren bei den B-Proben nach der ST-Trocknung ($0,1 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $0,4 \text{ mg g}^{-1}$) niedriger als nach der NT-Trocknung ($0,2 \text{ mg g}^{-1}$ bzw. $0,5 \text{ mg g}^{-1}$), was möglicherweise auf eine stärkere Hydrolyse aufgrund der höheren Trocknungstemperatur hindeutet.

Um die absolute Abnahme der Fettsäuren abzuschätzen und vergleichen zu können, wurden wie für die Kiefernproben die experimentell ermittelten Gehalte (in mg g^{-1}) freier und veresterter Fettsäuren in molare Mengen (in $\mu\text{mol g}^{-1}$) umgerechnet und daraus der Gesamtgehalt an Fettsäuren errechnet (vgl. 4.4.3). Tabelle 15 zeigt die rechnerisch bestimmten molaren Konzentrationen der Stoffgruppen und des Gesamtfettsäuregehalts der Fichtenproben.

Tabelle 15: Errechnete molare Konzentrationen der freien Fettsäuren, Triglyceride und des gesamten Fettsäuregehalts im Brettquerschnitt von Fichtenholz aus zwei verschiedenen Trocknungen und von ungetrocknetem Holz

molare Konz. in $\mu\text{mol/g}_{\text{Holz atro}}$	ungetro. A	ungetro. B	NT-A	NT-B	ST-A	ST-B
freie FS	3,1	4,5	3,1	3,3	4,1	3,6
Triglyceride	1,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,1
Sterylester	0,9	0,9	0,7	0,7	0,8	0,6
FS gesamt	7,6	6,3	4,9	4,7	5,7	4,6

Sowohl bei Probe A als auch bei Probe B verringerten sich die Gesamtfettsäuregehalte nach den Trocknungen, wobei von einer Freisetzung durch die erhöhten Temperaturen in

der Trockenkammer (Cronn *et al.* 1983, Ingram *et al.* 1995b, McDonald und Wastney 1995, Back *et al.* 2000) sowie einem oxidativen Abbau zu Aldehyden und anderen flüchtigen Verbindungen (Grosch 1987, Back *et al.* 2000, Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008) ausgegangen werden kann. Jedoch wurde eine verhältnismäßig weniger starke Abnahme als für KiefernSplint beobachtet. Der Grund hierfür liegt vermutlich an der wesentlich geringeren Permeabilität von Fichte gegenüber KiefernSplint (Polaczek 1980). Gestützt wird diese Überlegung dadurch, dass im fast impermeablen KiefernKern (Polaczek 1980) die Gesamtfettsäuregehalte von der technischen Trocknung nahezu unbeeinflusst waren.

Bei den ST-getrockneten Proben konnte eine stärkere Hydrolyse der Triglyceride mit einem entsprechenden Anstieg der molaren Konzentration der freien Fettsäuren im Vergleich zu den NT-getrockneten Proben beobachtet werden, was auf die höhere Trocknungstemperatur zurückzuführen ist (Ekman 2000). Weitere Effekte der verschiedenen Trocknungstemperaturen konnten nicht ermittelt werden. Die für Kiefer diskutierten Abläufe des Fettsäureabbaus sowie der Migration und Verflüchtigung von Fettsäuren sind prinzipiell auf Fichte übertragbar. Die sehr geringen Aldehydemissionen sind neben dem geringen Fettgehalt mutmaßlich auch durch die geringe Permeabilität des Fichtensplints (Siau 1984) bedingt, die den Fettsäureabbau verzögert bzw. hemmt.

4.4.5 Zusammenfassung

Kiefer

Für ungetrocknetes Kernholz wurden deutlich größere Mengen an freien Fettsäuren (Querschnitt: 13,5 mg g⁻¹, Probenoberfläche: 20,5 mg g⁻¹) als an Triglyceriden (Querschnitt: 0,3 mg g⁻¹, Probenoberfläche: 0,6 mg g⁻¹) ermittelt. Für ungetrocknetes Splintholz lagen im Brettquerschnitt mehr Triglyceride (10,5 mg g⁻¹) als freie Fettsäuren (6,9 mg g⁻¹) vor, während für die Brettoberfläche das Verhältnis (11,2 mg g⁻¹ freie Fettsäuren und 2,3 mg g⁻¹ Triglyceride) umgekehrt war.

Für die Kernproben konnten weder im Querschnitt noch an der Oberfläche Änderungen des Triglyceridgehalts in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm ermittelt werden. Der Triglyceridgehalt lag bei maximal 0,7 mg g⁻¹. Für die freien Fettsäuren in den Oberflächenproben des Kernholzes wurden deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur gefunden. Die NT-getrocknete Probe wies mit 14,9 mg g⁻¹ den höchsten Gehalt an freien Fettsäuren auf und die HT-getrocknete Probe mit 12,3 mg g⁻¹ den geringsten.

Für die Splintproben konnte kein Effekt der Trocknungstemperatur auf den Gehalt an freien Fettsäuren im Probenquerschnitt (2,9 mg g⁻¹ bis 3,2 mg g⁻¹) oder an der Probenoberfläche (3,9 mg g⁻¹ bis 5,8 mg g⁻¹) festgestellt werden. Auch der Triglyceridgehalt der Probenoberfläche (0,4 mg g⁻¹ bis 0,8 mg g⁻¹) unterschied sich nicht in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm. Den höchsten Triglyceridgehalt im gesamten Querschnitt wies die NT-getrockneten Probe mit 4,4 mg g⁻¹ auf, den niedrigsten Wert die HT-Probe mit 0,2 mg g⁻¹.

Sterylester konnten in Konzentrationen von maximal $1,42 \text{ mg g}^{-1}$ detektiert werden. Dabei wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen Kern und Splint oder getrockneten und ungetrockneten Proben festgestellt.

Die experimentell ermittelten Gehalte an freien und gebundenen Fettsäuren wurden in molare Konzentrationen umgerechnet und daraus die Gesamtfettsäuregehalte der Proben berechnet. Für die ungetrockneten Proben lagen die Gesamtfettsäuregehalte bei rund $50 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (Kern) bzw. $60 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (Splint).

Für Splintholz waren im gesamten Probenquerschnitt die Gesamtfettsäuregehalte nach den Trocknungen auf weniger als die Hälfte (NT-Trocknung) bis auf minimal ein Fünftel (HT-Trocknung) der in ungetrocknetem Holz enthaltenen Mengen gesunken, wobei tendenziell nach höheren Trocknungstemperaturen ein geringerer Gesamtfettsäuregehalt zu beobachten war. Für die Probenoberfläche betrug der minimale Gesamtfettsäuregehalt nach Trocknung (NT) nur noch ein Drittel des Gehalts vom ungetrocknetem Holz.

Bei Kernholz unterschieden sich die Gesamtfettsäuregehalte der getrockneten Proben im Brettquerschnitt nicht von der ungetrockneten Probe. Der Gesamtfettsäuregehalt der Oberfläche sank um maximal 40 % (nach HT-Trocknung) bezogen auf das ungetrocknete Holz.

Parallelen zwischen Gesamtfettsäuregehalt und Höhe der zu Prüfbeginn abgegebenen Aldehydemissionen konnten in erster Linie für die Oberflächenproben des Kernholzes und bedingt für die Querschnittsproben des Splintholzes beobachtet werden. Dabei wiesen Proben, die bei geringerer Temperatur getrocknet worden waren, sowohl höhere Gesamtfettsäuregehalte als auch höhere Aldehydemissionen auf als Proben, die bei höheren Temperaturen getrocknet worden waren.

Fichte

Die Gehalte an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern wurden an ungetrocknetem Fichtenholz sowie an Fichtenproben aus der NT- und der ST-Trocknung ermittelt. Aufgrund der sehr niedrigen Emissionen wurde ausschließlich der gesamte Brettquerschnitt extrahiert, wobei es sich um eine Mischung aus Kern- und Splintholz handelte.

Die ungetrocknete A-Probe enthielt $0,9 \text{ mg g}^{-1}$ freie Fettsäuren und $1,1 \text{ mg g}^{-1}$ Triglyceride. Für die ungetrocknete B-Probe lag der Gehalt an freien Fettsäuren bei $1,3 \text{ mg g}^{-1}$ und an Triglyceriden von $0,3 \text{ mg g}^{-1}$. Sterylester waren in beiden ungetrockneten Proben in einer Höhe von gut $0,6 \text{ mg g}^{-1}$ enthalten.

Nach den Trocknungen verringerten sich in der Regel die Gehalte an freien Fettsäuren, Triglyceriden und Sterylestern gegenüber den ungetrockneten Proben, jedoch stieg der Gehalt an freien Fettsäuren in der ST-getrockneten A-Probe ($1,1 \text{ mg g}^{-1}$). Die Gehalte an freien Fettsäuren der weiteren Proben betrugen $0,9 \text{ mg g}^{-1}$ bis $1,0 \text{ mg g}^{-1}$. Die Triglyceridgehalte lagen bei $0,3 \text{ mg g}^{-1}$ (A-Proben aus NT- und ST-Trocknung) bzw. bei $0,1 \text{ mg g}^{-1}$ (ST-B-Probe) und $0,2 \text{ mg g}^{-1}$ (NT-B-Probe). Der Sterylestergehalt lag für alle getrockneten Proben bei rund $0,5 \text{ mg g}^{-1}$.

Die rechnerisch ermittelten Gesamtfettsäuregehalte zeigten eine Reduzierung des Gesamtfettsäuregehalts sowohl nach der ST- als auch der NT-Trocknung gegenüber dem ungetrockneten Material. Dabei ergaben sich keine Unterschiede durch die verschiedenen Trocknungsprogramme. Nach den Trocknungen betrug der Gesamtfettsäuregehalt der Proben noch zwei Drittel bis drei Viertel des Werts der ungetrockneten Proben, damit lag die relative Abnahme des Gesamtfettsäuregehalts durch Trocknung in einem vergleichbaren Bereich wie die der Kiefernkernelproben aus der Brettoberfläche.

Es ergaben sich generell rund zehnfach geringere Gehalte an Fetten im Vergleich zu Kiefer.

4.4.6 Bewertung

In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich durch die technische Trocknung der Gehalt an Triglyceriden und freien Fettsäuren gegenüber ungetrocknetem Holz von Kiefer als auch Fichte verringerte. Eine Ausnahme bildete Kiefernkernelholz im Probenquerschnitt, das keine Abnahme zeigte. Damit findet bereits im Trocknungsprozess der Abbau von Triglyceriden in freie Fettsäuren bzw. von freien Fettsäuren in Aldehyde statt, die verflüchtigt werden. Höhere Trocknungstemperaturen wirken tendenziell beschleunigend.

Zur Beurteilung des Einflusses des Trocknungsprogramms erwies es sich als praktikabel, die gemessenen Gehalte an freien Fettsäuren und Triglyceriden in molare Konzentrationen umzurechnen und daraus den Gesamtfettsäuregehalt zu kalkulieren. Damit konnten die absoluten Veränderungen beurteilt werden, die bei ausschließlicher Betrachtung der freien Fettsäuren und der Triglyceride nicht zu ermitteln sind, da z. B. ein Abbau der Triglyceride gleichzeitig eine Erhöhung des Gehalts an freien Fettsäuren nach sich ziehen kann, sofern nicht unmittelbar ein Abbau in flüchtige Aldehyde erfolgt.

Für die Kiefernkernelholzproben wurde ein Einfluss der Trocknungstemperatur auf den Gesamtfettsäuregehalt der Probenoberflächen gezeigt, der sich möglicherweise ebenfalls in unterschiedlich hohen Aldehydemissionen widerspiegelte. Für Kiefern Splint wurde bedingt ein Zusammenhang zwischen Trocknungstemperatur, Gesamtfettsäuregehalt des Probenquerschnitts und Höhe der Aldehydemissionen beobachtet. Für Fichte ergaben sich keine Unterschiede des Gesamtfettsäuregehalts in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur. Die relative Abnahme des Gesamtfettsäuregehalts durch Trocknung war vergleichbar mit den entsprechenden Werten für die Kiefernkernelproben der Brettoberflächen, was möglicherweise mit der geringen Permeabilität von Fichte und Kiefernkernel zusammenhängt.

Die Gesamtfettsäuregehalte des ungetrockneten Kern- als auch Splintholzes von Kiefer waren, wie in der Literatur angegeben, nahezu gleich hoch. Daraus kann geschlossen werden, dass die unterschiedlich hohen Aldehydemissionen von Kern und Splint nicht durch unterschiedlich hohe Gehalte an lipophilen Extraktstoffen bedingt waren. Ein Einfluss der Permeabilität, die für Kiefern Splint wesentlich höher liegt als für Kiefernkernel wird hingegen durch folgende Beobachtungen gestützt:

- Der Gesamtfettsäuregehalt im Querschnitt und an der Oberfläche der Kiefern-splintproben war nach der Trocknung erheblich gesenkt.
- Der Gesamtfettsäuregehalt im Querschnitt der Kiefern-kernproben verringerte sich nicht durch die technische Trocknung bzw. nur geringfügig (HT-Probe).
- Im Querschnitt der Fichtenproben verringerte sich der Gesamtfettsäuregehalt nur wenig durch technische Trocknung.
- In den Oberflächenproben von Kernholz war der Gesamtfettsäuregehalt durch die Trocknung beeinflusst.

5 Einfluss von Heißdampf-Vakuumtrocknung und Freilufttrocknung auf Produktemissionen von Kiefern-schnittholz

Neben dem in Kapitel 4.1 untersuchten Einfluss von Frischluft-Ablufttrocknungen bei verschiedenen Temperaturen auf die Produktemissionen von Kiefern-schnittholz wurden ergänzend Versuche zu den Auswirkungen anderer Trocknungsverfahren auf die Produktemissionen von Kiefer durchgeführt. Emissionsgeprüft wurde zum einen Kiefern-schnittholz aus einer Heißdampf-Vakuumtrocknung (siehe Kapitel 5.1). Parallel dazu wurde vergleichbares Material einer Frischluft-Ablufttrocknung unterzogen und emissionsgetestet, um Vergleichswerte zu erhalten. Außerdem wurden Emissionstests an Kiefern-schnittholz aus Freilufttrocknung durchgeführt (siehe Kapitel 5.2).

Ferner wurde die Oberfläche der Hälfte aller Proben aus der Heißdampf-Vakuumtrocknung, aus der als Referenz dienenden Frischluft-Ablufttrocknung sowie aus der Freilufttrocknung gehobelt, um den Einfluss der Oberflächenbearbeitung auf die Produktemissionen zu untersuchen.

5.1 Produktemissionen von Kiefern-schnittholz aus Heißdampf-Vakuumtrocknung

Die Produktemissionen von Kiefern-schnittholz nach Heißdampf-Vakuumtrocknung und nach Frischluft-Ablufttrocknung wurden verglichen. Jeweils die Hälfte der Proben aus beiden Trocknungen wurde vor den Emissionsmessungen gehobelt.

5.1.1 Ziel

Untersucht werden sollte der Einfluss der Vakuumtrocknung auf Höhe und Zusammensetzung der Produktemissionen. Da der Zutritt von Sauerstoff in einer Vakuumtrocknung deutlich eingeschränkt ist, wurden insbesondere Änderungen bezüglich der Aldehydemissionen aufgrund verringerten Fettsäureabbaus gegenüber konventionell getrocknetem Kiefern-schnittholz erwartet. Außerdem sollte betrachtet werden, inwieweit das Hobeln der Oberflächen die Produktemissionen beeinflusst bzw. ob deutliche Unterschiede zu ungehobelten Proben auftreten. Daraus sind gegebenenfalls Rückschlüsse möglich, ob Einflüsse des Trocknungsprogramms auf die Probenoberfläche beschränkt sind oder sich auf den Probenquerschnitt erstrecken. Ferner sollten die Ergebnisse der Emissionsmessungen von heißdampf-vakuumgetrocknetem Material mit denen von frischluft-abluftgetrocknetem Material verglichen werden. Um durch unterschiedliche hohe Extraktstoffgehalte bedingte Unterschiede der Produktemissionen auszuschließen, wurde das verfügbare Material derart aufgeteilt, dass jedes Brett in zwei Abschnitte geteilt wurde, von denen einer heißdampf-vakuumgetrocknet wurde, während der andere in die Frischluft-Ablufttrocknung einging.

5.1.2 Material

Ein Paket mit tief gefrorenen Reservebrettern ($2000 \times 95 \times 28 \text{ mm}^3$) aus Versuchsteil 4.1 wurde dem Kühlhaus entnommen und über Nacht im Technikum aufgetaut. Aus dem Material wurden drei Kernbretter (1, 2, 3) und drei Splintbretter (4, 5, 6) ohne erkennbare Harzgallen, Äste und Risse ausgewählt. Durch Verwendung eines Kiefernkerneholzreagenzes (10 % NaNO_2 plus 1 % o-Anisidin in saurer Lösung) auf den angeschnittenen Hirnflächen wurde sichergestellt, dass die gewählten Bretter ausschließlich aus Kern- oder Splintholz bestanden. Um vergleichbares Material für beide Trocknungen herzustellen, wurde jedes Brett in zwei Abschnitte der Länge 1,2 m bzw. 0,5 m unterteilt. Dabei wurden die Hirnenden auf einer Länge von jeweils 0,15 m verworfen.

Zusammen mit Zulagenbrettern aus dem Reservepaket gingen die 1,2 m langen Abschnitte in die Heißdampf-Vakuumtrocknung (HV-Trocknung) ein, während die 0,5 m langen Abschnitte für die Frischluft-Abluft-Trocknung (FA-Trocknung) verwendet wurden. Die Halbmeterabschnitte erhielten vor Einbringen in die Trockenkammer eine Versiegelung aus lösemittelfreiem Silikon an den Hirnenden, um zu verhindern, dass die Abgabe des Wassers vorrangig über die Querschnittsflächen erfolgte.

Verwendet wurde ein Labor-Heißdampf-Vakuumtrockner (Versuchstrockenkammer der Firma Moldrup, Dänemark) mit einem Nettoholzvolumen von rund $0,23 \text{ m}^3$. Die Wärmeübertragung auf das Holz erfolgt bei diesem Verfahren konvektiv über umgewälzten Heißdampf. Es handelt sich um einen kontinuierlichen Prozess, wobei das Trocknungsprogramm nach der relativen Feuchte (herrschender Dampfdruck im Verhältnis zum temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck) in der Trockenkammer gesteuert wird. Zu Trocknungsbeginn wurde die relative Feuchte auf einen Sollwert von 78 % eingestellt, dieser wurde im Verlauf der Trocknung auf 35 % abgesenkt. Die Temperatur lag zu Trocknungsbeginn bei 65°C und wurde im Trocknungsverlauf auf 75°C Endtemperatur erhöht. Das Vakuum betrug zu Beginn rund 150 mbar und zu Ende der Trocknung 200 mbar bis maximal 350 mbar. Die Gasgeschwindigkeit betrug ca. 15 m s^{-1} . An die eigentliche Trocknungsphase schloss sich eine Konditionierung bei 70°C und 90 % relativer Feuchte für ca. 24 Stunden an. Bei der gewählten Trocknungsführung handelt es sich um ein Standardprogramm für die Heißdampf-Vakuumtrocknung. Eine Absenkung der Ausgangstemperatur auf 55°C wie in der parallel durchgeführten Frischluft-Ablufttrocknung war nicht möglich, da in der verwendeten Anlage das Vakuum zur Anpassung des Sättigungsdampfdrucks nicht entsprechend weit abgesenkt werden konnte. Die Holzfeuchte wurde über elektrische Messstellen ermittelt. Für die FA-Trocknung kam eine Labortrockenkammer (Firma Hildebrand, Deutschland) mit einem Nettoholzvolumen von rund $0,03 \text{ m}^3$ zum Einsatz. Das Trocknungsprogramm entsprach im Wesentlichen der im Technikums-Frischluft-Ablufttrockner durchgeführten Standardtrocknung (ST-Trocknung). Die Starttemperatur betrug 55°C und wurde im Trocknungsverlauf auf 65°C erhöht. Die Gleichgewichtsfeuchte lag zu Beginn bei 12 % und wurde im Verlauf der Trocknung auf 5 % abgesenkt (vgl. 4.1.2).

Die Konditionierungsphase bei 65 °C und 12 % Gleichgewichtsfeuchte nach Abschluss des eigentlichen Trocknungsprogramms betrug ca. 36 Stunden. Während der Trocknung wurde die Holzfeuchte elektrisch und durch Wägung ermittelt. Die Zielfeuchte lag für beide Trocknungen bei 12 % und orientierte sich an den in Teil 4.1.2 ermittelten Werten.

Unmittelbar nach dem Entladen der Trockenkammer wurden aus den Probenbrettern Probenstücke mit einer Fläche von jeweils 200 x 60,2 mm² geschnitten, wobei die Hirnenenden verworfen wurden. Die Dicke der getrockneten Bretter betrug ca. 26,5 bis 27 mm. Von jedem Probentyp wurde die Hälfte des Materials um 3 mm je Fläche gehobelt. Es sollten ausschließlich die Flächen der Bretter getestet werden, daher erfolgte eine Abdichtung der geglätteten Kanten mit selbstklebender, nicht-emittierender Aluminiumfolie.

Nach der Aufarbeitung wurden die Probenstücke direkt in die Emissionsprüfkammern eingebracht. Für eine Gesamtprobenfläche von 722 cm² (vgl. 4.1.3) wurden je Prüfkammer drei Probenstücke zusammengestellt, dazu ging in jede Emissionsprüfung zu gleichen Teilen Material aus den drei Kernbrettern bzw. den drei Splintbrettern ein. Tabelle 16 zeigt die Probenzusammenstellung in den Prüfkammern.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Prüfkörper für die Emissionstests; in jede Prüfkammer wurden 3 gleichgroße Prüfstücke eingebracht

Prüfkammer	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Probenkörper aus Brett Nr.	1, 2, 3 (Kern)	4, 5, 6 (Splint)	1, 2, 3 (Kern)	4, 5, 6 (Splint)	1, 2, 3 (Kern)	4, 5, 6 (Splint)	1, 2, 3 (Kern)	4, 5, 6 (Splint)
Trocknung	HV	HV	HV	HV	FA	FA	FA	FA
Oberfläche	sägerau	sägerau	gehobelt	gehobelt	sägerau	sägerau	gehobelt	gehobelt

5.1.3 Methoden

Die Prüfkammertests und die Analytik der Luftproben erfolgten nach den in 4.1.3 beschriebenen Methoden. Die Volumina der Luftproben lagen je nach Probenalter und Probentyp bei 0,5 bis 5 Litern. Die Prüfdauer betrug 42 Tage.

5.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17 zeigt die Holzfeuchten des getrockneten Probenmaterials. Je Trocknung wurden für Kern- und Splintholz sehr ähnliche Werte erzielt, während sich zwischen den Trocknungen ein Unterschied von 1,5 % bis 2 % ergab.

Tabelle 17: Holzfeuchte nach HV-Trocknung (Kern n = 7, Splint n = 6) bzw. nach FA-Trocknung (Kern n = 5, Splint n = 6)

	HV-Trocknung		FA-Trocknung	
	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>	<i>Kern</i>	<i>Splint</i>
Mittelwert in %	11,0	10,8	12,5	12,8
Varianzkoeffizient in %	5,5	3,9	6,6	5,5

Die Zusammensetzung der Terpenemissionen war unabhängig von der Art der Trocknung und unterschied sich für die Kern- und die Splintproben. Die Terpenemissionen der Kernholzproben bestanden zu ca. 65 % aus α -Pinen und zu 30 % 3-Caren, b-Pinen wurde mit weniger als 1 % detektiert. Die von den Splintholzproben emittierten Terpene setzten sich zu 55 % bis 60 % aus α -Pinen zusammen, zu 35 % aus 3-Caren und zu 5 % aus β -Pinen.

Die verbleibenden Anteile machten verschiedene, in geringen Mengen auftretende Terpene wie Limonen, Camphen, Phellandren und Terpinen aus. Ferner wurden sehr geringe Mengen von Terpenoiden in den Emissionen der Kernholzproben gefunden. Die Aldehydemissionen bestanden für alle Kernholzproben ausschließlich aus Hexanal und, in geringerer Menge, Pentanal. Für die Aldehydemissionen der Splintholzproben machten Hexanal und Pentanal ebenfalls den Hauptanteil aus mit 60 % bis 65 % bzw. 15 % bis 25 %. Daneben wurden mit Butanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, 2-Heptenal und 2-Octenal zahlreiche weitere aliphatische Aldehyde detektiert. Außerdem wurden in den Splintemissionen Alkohole, Alkane und Ketone gefunden. Sowohl Kern- als auch Splintholzproben gaben in geringen Mengen Toluol und Benzaldehyd ab. Im Unterschied zu McDonald *et al.* (1999), die in den Kondensaten von vakuumgetrockneter Radiata Pine (*Pinus radiata* D. Don) erhebliche Mengen Furfural detektierten, wurde diese Substanz in den eigenen Untersuchungen nicht gefunden. Damit ergab sich für alle getesteten Kern- bzw. Splintholzproben eine vergleichbare Zusammensetzung der Emissionen, die nicht von der Trocknungsart oder der Oberflächenbearbeitung abhing. Die detektierten Substanzen kamen in ähnlichen Anteilen wie in den Emissionen der in Versuchsteil 4.1 untersuchten Proben vor, die ebenfalls aus der Mark Brandenburg stammten.

Abbildung 34 zeigt die Terpenemissionen der unterschiedlich getrockneten und bearbeiteten Kernproben (links) bzw. Splintproben (rechts). Zu Prüfbeginn konnten z. T. keine Messwerte aufgenommen werden aufgrund eines Defekts in der Datenübermittlung zwischen MS und Steuerungsrechner. Die höchsten Terpenemissionen wies die gehobelte Kernprobe aus der FA-Trocknung mit rund $6900 \mu\text{g m}^{-3}$ zu Prüfstart und $2060 \mu\text{g m}^{-3}$ zu Prüfende auf. Die ungehobelte Kernprobe aus der FA-Trocknung setzte demgegenüber mit $2490 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $1320 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 um den Faktor 2,8 (Tag 1) bzw. 1,6 (Tag 42) geringere Emissionen frei.

Diese Ergebnisse unterstützen die in 4.1.4.1 diskutierte Überlegung, dass durch die Trocknung insbesondere die obersten Holzschichten beeinflusst werden, indem aus diesem Bereich in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur mehr oder weniger große

Terpenenmengen freigesetzt werden, während sich der Terpengehalt im Inneren der Probe weniger stark verringert. Entsprechend wird durch Hobeln die Holzschicht mit verminderter Terpenegehalt abgetragen, so dass die Terpenemissionen gegenüber der ungehobelten Probe erhöht sind. Die Beobachtung, dass sich im Prüfungsverlauf der Unterschied zwischen den abgegebenen Terpenkonzentrationen der sägerauen und der gehobelten FA-Kernprobe verringert, ist durch Diffusion von Terpenen aus dem Probeninneren der sägerauen Probe erklärbar.

Die HV-getrocknete, sägeraue Kernprobe setzte mit rund $2140 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 1) bzw. $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 42) um den Faktor 1,2 bzw. 1,3 weniger Terpene frei als die FA-getrocknete, sägeraue Kernprobe. Möglicherweise sind die unterschiedlich hohen Terpenemissionen auf Inhomogenitäten des Materials, d. h. unterschiedlich hohe Extraktstoffgehalte der beiden Proben zurückzuführen. Die Probenkörper wurden aus benachbarten Positionen desselben Bretts gefertigt, allerdings können im Inneren des Holzes befindliche Harzgallen oder Äste die Emissionen deutlich beeinflussen (Englund 1999). Wird jedoch von vergleichbarem Probenmaterial ausgegangen, ergeben sich unter Umständen niedrigere Terpenemissionen durch die unterschiedlichen Verfahren.

Bei der Frischluft-Ablufttrocknung (Verdunstungstrocknung) wird dem Holz durch erwärmte, strömende Luft konvektiv Wärme zugeführt, gleichzeitig nimmt die Luft vom Holz abgegebenes Wasser auf. Durch kontrollierten Luftaustausch wird das Wasseraufnahmevermögen der Trockenkammerluft geregelt. Das Wasser wird aus dem Holz durch kapillare Strömung (vor allem über dem Fasersättigungsbereich) bzw. durch Diffusion (vor allem unter Fasersättigung) an die Holzoberfläche transportiert, verdunstet dort und wird von der strömenden Luft abtransportiert (Kübler 1957, Stamm 1967a, Stamm 1967b, Kisseloff 1969). Bei der Heißdampf-Vakuumtrocknung wird ebenfalls konvektiv getrocknet, da dem Holz durch strömenden Heißdampf mittels erzwungener Konvektion Wärme zugeführt wird (Noack 1958). Durch Anlegen eines Unterdrucks verringert sich der Siedepunkt des Wassers bzw. sein Sättigungsdampfdruck steigt. Um unter den veränderten Bedingungen den Gleichgewichtszustand bzw. den Druckausgleich zwischen flüssiger Phase (Wasser im Holz) und dampfförmiger Phase (Wasser in der Kammeratmosphäre) herzustellen, kommt es zu einer Dampfströmung des Wassers aus dem Holz, die deutlich schneller verläuft als Wassertransport durch Diffusion (Noack 1958). Über die relative Feuchte (Ist-Dampfdruck in Relation zum temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck) kann daher entsprechend der relativen Luftfeuchte bei der Frischluft-Ablufttrocknung die Ausgleichsfeuchte für das zu trocknende Holz eingestellt und damit die Trocknung gesteuert werden. Überschüssige Feuchte wird durch die Vakuumpumpe aus der Kammer abgezogen und an einem Kühler kondensiert (Trübswetter 2006).

Da es sich bei den Proben um Kernholz mit einer Feuchte von ca. 35 % handelte, lag das Wasser überwiegend in den Zellwänden gebunden vor. Bei der Frischluft-Ablufttrocknung von Holz mit Feuchten um Fasersättigung bzw. darunter und Temperaturen unter 100°C diffundieren die Terpene überwiegend aus dem Holz (Banerjee *et al.* 1995, Banerjee *et al.* 1998, Banerjee 2001, Bengtsson 2004a, Bengtsson 2004b). Hingegen kommt es bei der Heißdampf-Vakuumtrocknung durch die Dampfströmung im Holz vermutlich zu einer Dampfdestillation der Terpene. Für Trocknungen bei Umgebungsdruck

im Temperaturbereich von über 100 °C wird die Dampfdestillation als wichtiger bzw. zentraler Mechanismus der Freisetzung von Terpenen während der technischen Trocknung bezeichnet (Marutzky 1978, Englund und Kristensson 1995, Englund 1999, Spets und Ahlila 2004). Unter Umständen werden Terpene mittels Dampfdestillation effektiver aus Holz freigesetzt als durch Diffusion. Ferner wurde die HV-Trocknung mit durchgängig 10 °C höheren Temperaturen durchgeführt als die FA-Trocknung. Vermutlich trägt eine höhere Temperatur zu einem verstärkten Terpenaustag beim, jedoch können aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen, mit denen bei den betrachteten Trocknungen das Wasser aus dem Holz entfernt wird, die Trocknungstemperaturen nicht unmittelbar miteinander verglichen werden.

Die HV-getrocknete Kernprobe mit gehobelter Oberfläche gab zu Prüfbeginn mit $3900 \mu\text{g m}^{-3}$ nahezu doppelt so hohe Terpenkonzentrationen ab wie die entsprechende sägeraue Probe. Ab Tag 21 waren jedoch die Terpenemissionen für beide Proben ungefähr gleich groß. An Tag 42 emittierte die gehobelte Probe mit $790 \mu\text{g m}^{-3}$ im Vergleich zu $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ weniger als die sägeraue Probe. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass vermutlich auch bei der HV-Trocknung der Terpengehalt vorwiegend in den obersten Holzschichten abnahm und entsprechend die Emissionen gegenüber gehobeltem Holz schwächer waren. Mit fortschreitender Prüfdauer glichen sich diese Unterschiede jedoch an, vermutlich bedingt durch Diffusion von Terpenen aus dem Reservoir im Inneren der sägerauen Probe. Unklar ist, warum zu Prüfende die Terpenemissionen der gehobelten Probe niedriger waren als die der unbearbeiteten Probe.

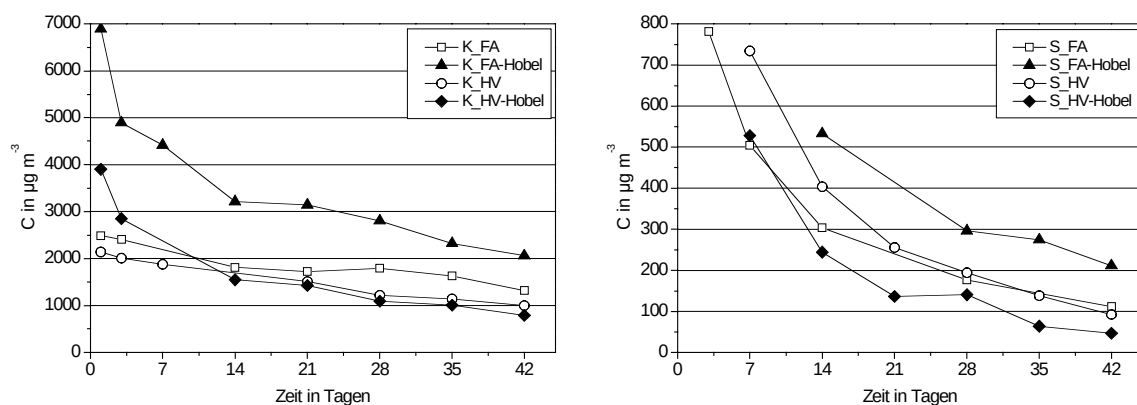


Abbildung 34: Terpenemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FA-Trocknung und HV-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche

Die von den Splintproben emittierten Terpenkonzentrationen (siehe Abbildung 34 rechts) lagen um einen Faktor von rund 10 niedriger als die der Kernproben. Die unbearbeitete Splintprobe aus der HV-Trocknung gab zunächst höhere Terpenmengen ab als die unbearbeitete Splintprobe aus der FA-Trocknung. Spätestens ab Prüftag 28 wurden jedoch ähnlich hohe Werte mit $195 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $180 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt. Entsprechend den FA-getrockneten Kernproben emittierte die gehobelte FA-Splintprobe um im Mittel 1,8-fach höhere Terpenmengen als die sägeraue FA-Splintprobe. Für die gehobelte Splintprobe aus der HV-Trocknung wurden jedoch mit gerundet $530 \mu\text{g m}^{-3}$ im Vergleich zu $730 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 7 und $50 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $90 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 um die Faktoren 1,4 bzw. 1,8 geringere Prüfkammerkonzentrationen als für die unbearbeitete Splintprobe aus der HV-Trocknung detektiert. Die Terpenemissionen der gehobelten, HV-getrockneten Kernprobe sanken im Verlauf der Prüfung unter die Werte, die für die sägeraue Kernprobe ermittelt wurden. Weitere Versuche sind notwendig, um diese Effekte zu erklären. Zu klären wären die Transportmechanismen für Terpene bei Heißdampf-Vakuumtrocknung und entsprechend die Auswirkungen auf den Terpengehalt in unterschiedlichen Probenschichten.

Abbildung 35 zeigt die Aldehydemissionen der Kernproben (links) und der Splintproben (rechts). Die Aldehydemissionen der Kernproben waren mit maximal $22 \mu\text{g m}^{-3}$ sehr gering. Während für die gehobelten Proben aus beiden Trocknungen Konzentrationen von maximal $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ermittelt wurden, setzten die ungehobelten Kernproben insbesondere zu Prüfbeginn etwas höhere Aldehydmengen frei. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus der Bestimmung der lipophilen Extraktstoffe (siehe 4.4.4.1), die gezeigt haben, dass für Kernholz nur der Gesamtfettsäuregehalt der Oberflächen durch Frischluft-Ablufttrocknung gesenkt wird, nicht aber der Gehalt im Probenquerschnitt. Hinsichtlich der HV-getrockneten Kernproben wurden möglicherweise bereits an den Oberflächen der Kernproben vorhandene Hydroperoxide (vgl. Back *et al.* 2000) durch die Wärmezufuhr während der Trocknung vollständig zu Aldehyden umgesetzt.

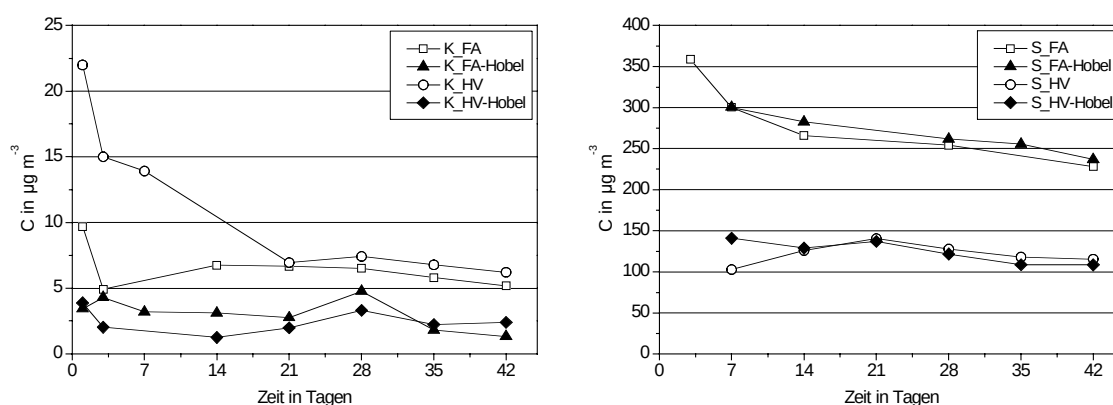


Abbildung 35: Aldehydemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FA-Trocknung und HV-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche

Im Vergleich zu den Kernproben emittierten die Splintproben um ein Vielfaches höhere Aldehydmengen. Es wurden im Wesentlichen gleiche Prüfkammerkonzentrationen für die gehobelte wie für die entsprechende sägeraue Probe ermittelt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die in den Proben enthaltenen Aldehyde nicht wie bei den Kernproben vorwiegend an den Oberflächen vorliegen, sondern bis in eine Tiefe von mindestens 3 mm im Probenquerschnitt in homogenen Mengen vorliegen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der hohen Permeabilität des Splintholzes (Polaczek 1980), durch die auch im Probeninneren vorliegende Fettsäuren mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen und dadurch zu Aldehyden abgebaut werden (vgl. 4.1.4.3). Die FA-getrockneten Splintproben gaben mit gemittelt $270 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 14 und $230 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 rund doppelt so hohe Aldehydkonzentrationen ab wie die HV-getrockneten Splintproben. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich durch den verringerten Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre der Vakuumtrockenkammer bedingt, durch den die Autoxidation der Fettsäuren zu Aldehyden gebremst wird. Die HV-Trocknung wurde mit durchgängig 10°C höheren Temperaturen durchgeführt als die FA-Trocknung.

In Anlehnung an die Ergebnisse der Frischluft-Ablufttrocknungen mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen (4.1) kann davon ausgegangen werden, dass zwar die Verflüchtigung der Aldehyde durch eine höhere Temperatur beschleunigt wird, aber die beobachtete Reduzierung der Aldehydproduktemissionen um über die Hälfte durch eine Temperaturdifferenz von lediglich 10°C nicht zu erzielen ist. Somit ist vermutlich durch Heißdampf-Vakuumtrocknung eine Reduktion der Aldehydemissionen von Kiefern Schnittholz möglich, eine Beeinflussung der Terpenemissionen wurde jedoch nicht beobachtet.

Die Gesamt-VOC-Emissionen der Kern- bzw. Splintproben sind in Abbildung 36 dargestellt. Unabhängig von der Art der Trocknung, der Oberflächenbearbeitung und dem Prüfzeitpunkt setzten sich die Gesamt-VOC-Emissionen der Kernproben zu 99 % aus Terpenen zusammen. Der Rest bestand aus Terpenoiden, Aldehyden, Alkoholen und Alkanen. Demgegenüber setzten die Splintholzproben maximal 84 % Terpene frei. Dieser Wert sank im Prüfungsverlauf auf 25 % bis 40 % an Tag 42, während der Aldehydanteil von minimal 12 % zu Prüfbeginn auf 50 % bis 60 % anstieg. Grund ist das schnellere Abklingen der Terpenemissionen gegenüber den Aldehydemissionen. Der Siedepunkt von Hexanal, dem mengenmäßig vorherrschenden Aldehyd, liegt mit 129°C jedoch deutlich niedriger als die Siedepunkte der Monoterpene mit 155°C bis 175°C (Römpp online 2010c), daher ist das langsame Abklingen der Aldehydemissionen vermutlich darauf zurückzuführen, dass nach wie vor Fettsäuren in geringen Mengen zu Aldehyden umgesetzt wurden.

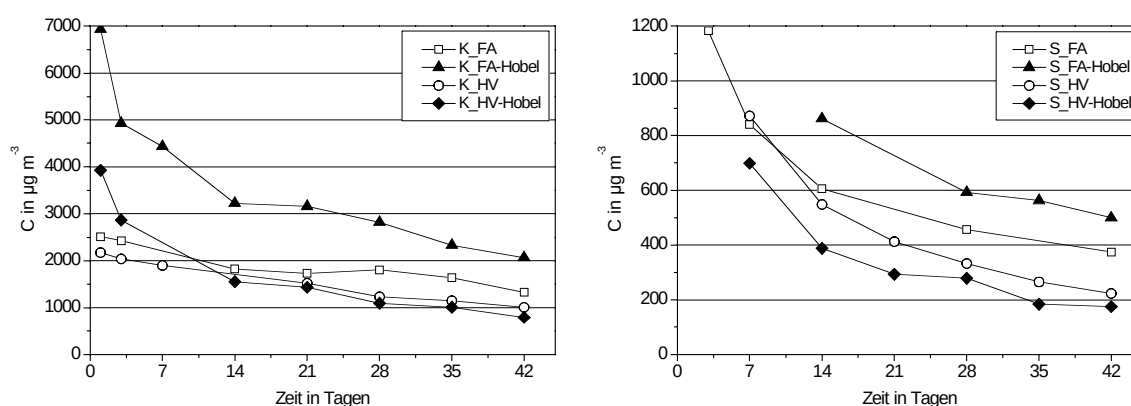


Abbildung 36: Gesamt-VOC-Emissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FA-Trocknung und HV-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche

Alkohole, Ketone und Alkane machten minimal 4 % und maximal 12 % der Gesamt-VOC-Emissionen des Splintholzes aus. Vergleichbar den Aldehyden stieg ihr Anteil im Prüfungsverlauf an, was folgerichtig ist, da auch diese Substanzen zum größten Teil aus dem Abbau der Fettsäuren stammen (Frankel 1984, Belitz *et al.* 2001).

Die untersuchten Proben wurden aus Brettern hergestellt, die aus der gleichen Region und dem gleichen Einschnitt stammten wie das Material, das für Versuchsteil 4.1 verwendet wurde. Die Terpenemissionen der FA-getrockneten, sägerauen Probe aus der vorliegenden Versuchsreihe lagen mit $2490 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $1790 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 deutlich niedriger als die Terpenemissionen der standardgetrockneten Kernholzproben mit $6150 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $8640 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $2720 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $3730 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Auch die Aldehydemissionen der FA-getrockneten, sägerauen Kernprobe lagen mit $10 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $7 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 um das 2 bis 4-fache unter den Werten der standardgetrockneten Kernholzproben aus Versuchsteil 4.1 (siehe 4.1.4.1). Für die FA-getrocknete, ungehobelte Splintholzprobe wurden hingegen vergleichbar hohe Terpen- als auch Aldehydemissionen beobachtet wie für die standardgetrockneten Splintproben aus Teil 4.1 (siehe 4.1.4.2).

Abweichungen in der Höhe der Terpen- und Aldehydemissionen von standardgetrockneten Kernholzproben aus den Versuchen in 4.1 und der vorliegenden Versuchsreihe können zum einen durch unterschiedliche Extraktstoffgehalte zwischen Bäumen des gleichen Standorts bedingt sein, die in unterschiedlich hohen Emissionen resultieren. Der Harzgehalt und damit die enthaltene Menge an Monoterpenen kann zwischen verschiedenen Kiefernstämmen vom gleichen Standort und gleicher genetischer Ausstattung erhebliche Unterschiede aufweisen (Hiltunen *et al.* 1975, Lange und Weißmann 1988, Thompson *et al.* 2006). Nach Piispanen und Saranpää (2002) kann auch der Fettsäuregehalt zwischen Bäumen gleicher Herkunft deutlich schwanken. Zum anderen wurden die Trocknungen zwar nach dem gleichen Trocknungsprogramm durchgeführt, für das Material in Versuchsteil 4.1 wurde jedoch eine Trockenkammer mit einem 33-fach größeren Nettowaldvolumen als für das Material der Vergleichstrocknung (FA-Trocknung) verwendet. Dabei betrug die Länge der in die kleinere Kammer eingebrachten Bretter 0,5 m. Um ein vorrangiges Entweichen

des Wassers in longitudinaler Richtung zu verhindern, wurden die Hirnenden der Bretter mit lösemittelfreiem Silikon versiegelt. Möglicherweise konnten jedoch über Undichtigkeiten in der Versiegelung verhältnismäßig hohe Mengen an Verbindungen entweichen, da die Permeabilität von Kiefernholz in longitudinaler Richtung am höchsten ist (Polaczek 1980).

5.1.5 Zusammenfassung

Die untersuchten Proben wurden aus Brettern hergestellt, die aus der gleichen Region stammten und am gleichen Tag eingeschnitten wurden wie das Material, das für Versuchsteil 4.1 verwendet wurde.

Die Emissionen von Proben aus FA- und HV-Trocknung setzten sich ähnlich zusammen wie die Emissionen der Kern- bzw. Splintproben aus den unter 4.1.4.1 und 4.1.4.2 diskutierten Versuchreihen. Weder ein Einfluss der Trocknungsmethode noch der Oberflächenbearbeitung konnte auf die Zusammensetzung der Emissionen von Kern- oder Splintholz festgestellt werden.

Die gehobelte Kernprobe aus der FA-Trocknung wies mit rund $6900 \mu\text{g m}^{-3}$ zu Prüfstart und $2100 \mu\text{g m}^{-3}$ zu Prüfende die insgesamt höchsten Terpenemissionen auf. Die sägeraue Kernprobe aus der FA-Trocknung setzte mit ca. $2500 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $1300 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 deutlich geringere Terpenmengen frei.

Die HV-getrocknete Kernprobe mit gehobelter Oberfläche emittierte zu Prüfbeginn $3900 \mu\text{g m}^{-3}$, während die sägeraue HV-Kernprobe $2100 \mu\text{g m}^{-3}$ abgab. Ab Tag 21 jedoch waren die Terpenemissionen für beide HV-getrockneten Proben ungefähr gleich groß (im Mittel $1500 \mu\text{g m}^{-3}$), und an Tag 42 setzte die gehobelte Probe mit $790 \mu\text{g m}^{-3}$ weniger Terpene frei als die sägeraue Probe mit $1000 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die gehobelte, FA-getrocknete Splintprobe emittierte ab Tag 14 mit $530 \mu\text{g m}^{-3}$ bis zum Prüfende mit $210 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 höhere Terpenemissionen als alle weiteren getesteten Splintproben. Die sägeraue, FA-getrocknete Splintprobe setzte demgegenüber $300 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 14 und $110 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 frei. Die Terpenemissionen der sägerauen Splintprobe aus HV-Trocknung lagen mit $400 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 14 zunächst höher als die der entsprechenden Proben aus der FA-Trocknung, im Verlauf der Prüfung glichen sich die Werte jedoch an. Die niedrigsten Werte wurden für die gehobelte Splintprobe aus HV-Trocknung ermittelt mit $240 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 14) bzw. $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 42).

Die Aldehydemissionen aller Kernproben betrugen maximal $22 \mu\text{g m}^{-3}$. Die beiden sägerauen Proben setzten geringfügig höhere Mengen frei als die beiden gehobelten Proben. Die HV-getrockneten Splintproben gaben mit höchstens $140 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 4) und im Mittel $110 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 deutlich geringere Aldehydmengen ab als die FA-getrockneten Splintproben mit $360 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tag 3) und gemittelt $230 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42. Es bestanden keine Unterschiede aufgrund der Oberflächenbearbeitung.

Im Vergleich zu den Proben aus der ST-Trocknung im Rahmen der Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen lagen die Terpen- und Aldehydemissionen der FA-getrockneten, sägerauen Kernprobe deutlich niedriger als die

Emissionen der ST-getrockneten Kernholzproben. Für die FA-getrocknete, sägeraue Splintholzprobe wurden vergleichbar hohe Terpen- und Aldehydemissionen beobachtet wie für die ST-getrockneten Splintproben.

5.1.6 Bewertung

Wahrscheinlich aufgrund des verminderten Zutritts von Luftsauerstoff emittierte HV-getrocknetes Splintholz weniger als halb so große Aldehydmengen wie FA-getrocknetes Splintholz. Damit kann durch HV-Trocknung die Höhe der Aldehydemissionen gesenkt werden. Die Aldehydemissionen des Kernholzes waren ebenfalls verringert, jedoch setzten auch FA-Proben nur sehr geringe Konzentrationen frei. Die Terpenemissionen waren sowohl für Kern- als auch Splintproben aus beiden Trocknungen vergleichbar hoch, d. h. die HV-Trocknung ist in dieser Hinsicht nicht vorteilhafter gegenüber der FA-Trocknung.

Zu beachten ist bei der Bewertung der Ergebnisse, dass die HV-Trocknung bei 10 °C höheren Temperaturen durchgeführt werden musste als die FA-Trocknung. Diese Temperaturdifferenz hat vermutlich zur stärkeren Verflüchtigung von Terpenen und Aldehyden während der Trocknung beigetragen. Im Hinblick auf die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Trocknungstemperatur (4.1) erscheint es jedoch unwahrscheinlich, dass eine Temperaturdifferenz von 10 °C eine Halbierung der Aldehydemissionen bedingt.

Das Hobeln der Probenoberflächen beeinflusste die Terpenemissionen der unterschiedlich getrockneten Proben. Dabei wurden zunächst für alle gehobelten Proben höhere Terpenemissionen als für die entsprechenden sägerauen Proben detektiert. Unklar ist, warum die Emissionen der gehobelten Proben aus den verschiedenen Trocknungen unterschiedlich schnell abklangen. Vermutlich besteht ein Zusammenhang mit den Mechanismen des Terpenausstrags während der Trocknung und der resultierenden Terpenverteilung im Holz.

5.2 Produktmissionen von Kiefern Schnittholz aus Freilufttrocknung

Bretter aus Kiefern kern- und Kiefern splintholz wurden nach dem Einschnitt rund 30 Monate unter Dach im Freien getrocknet. An dem getrockneten Material wurden Emissionsprüfungen vorgenommen, wobei die Hälfte aller Proben vor den Tests gehobelt wurde.

5.2.1 Ziel

Bei der konventionellen technischen Trocknung werden kurze Trocknungszeiten durch Einstellen geringer Ausgleichsfeuchten, Anheben der Temperatur zur schnelleren Verdunstung und Diffusion des Wassers aus dem Holz sowie hohe Luftgeschwindigkeiten zum Abtransport des abgegebenen Wassers realisiert. Die Freilufttrocknung findet dagegen unter den außen herrschenden Umgebungsbedingungen statt, wobei mittels einer Überdachung die Wiederbefeuchtung durch Niederschläge und eine direkte Sonneneinstrahlung verhindert wird (Trübswetter 2006). Das Holz ist daher in mitteleuropäischem Klima Temperaturen von maximal 35 °C und relativen Luftfeuchten von im Mittel 65 % bis 90 % ausgesetzt (Lohmann 2003) und kann nach mehrmonatiger Trocknungsdauer Holzfeuchten von unter 15 % erreichen (Trübswetter 2006). Durch Emissionsmessungen an freiluft-

getrocknetem Kiefern Schnittholz und den Vergleich mit Prüfungen von technisch getrocknetem Kiefern Schnittholz (siehe 4.1) sollte untersucht werden, inwieweit die unterschiedlichen Trocknungsbedingungen die Produktemissionen beeinflussen. Insbesondere die Auswirkungen des fehlenden Temperatureintrags bei der Freilufttrocknung auf die Aldehydemissionen sollte betrachtet werden. Ferner wurde die Hälfte des freiluftgetrockneten Materials beidseitig gehobelt, um zu untersuchen, ob ein Einfluss auf die Emissionen besteht.

5.2.2 Material

Brettware ($5000 \times 95 \times 28 \text{ mm}^3$) aus brandenburgischer Kiefer wurde innerhalb einer Woche nach Auftrennen auf dem Hof des Technikums unter Dach aufgestapelt. Das Material stammte aus der gleichen Region und dem gleichen Einschnitt wie die Bretter für Versuchsteil 4.1. Durch eine Nord-Süd-Ausrichtung des Stapels wurde ermöglicht, dass die Luft gemäß der vorherrschenden Windrichtung aus Westen entgegen der Faserrichtung durch den Stapel strömte. Die Lagerdauer betrug ca. 30 Monate.

Die Probenbretter wurden aus der Stapelmitte entnommen, mithilfe eines Kiefern Kernholzreagenzes (10 % NaNO_2 plus 1 % o-Anisidin in saurer Lösung) erfolgte die Auswahl von drei Splintbrettern (1, 2, 3) und drei Kernbrettern (4, 5, 6). Dabei wurde darauf geachtet, dass das Material soweit wie möglich weder Harzgallen, Äste noch Risse aufwies. Zur Bestimmung der Holzfeuchte wurden Darrproben entnommen. Aus den Probenbrettern wurden Probenkörper mit einer Fläche von jeweils $200 \times 60,2 \text{ mm}^2$ geschnitten. Aus demselben Brett gefertigte Probenkörper wurden aus unmittelbar angrenzenden Bereichen herausgetrennt, um möglichst vergleichbares Material zu erhalten. Die Probenkörper wurden aus der Mitte der Bretter hergestellt, d. h. das Material ausgehend von den Hirnenden wurde verworfen. Die Dicke der getrockneten Bretter betrug ca. 26,5 bis 27 mm. Bei der Hälfte des Materials wurden die Flächen um je 3 mm abgehobelt. Da ausschließlich die Brettflächen emissionsgetestet werden sollten, erfolgte eine Abdichtung der Kanten mit selbstklebender, nicht-emittierender Aluminiumfolie. Nach der Aufarbeitung wurden die Probenstücke in die Emissionsprüfkammern eingebracht. Für eine Gesamtprobenfläche von 722 cm^2 (vgl. 4.1.3) wurden je Prüfkammer drei gleichgroße Probenkörper zusammengestellt, die jeweils aus den drei Kern- bzw. Splintbrettern stammten. In Tabelle 18 ist die Probenzusammenstellung je Prüfkammer, d. h. je Emissionstest dargestellt.

Tabelle 18: Zusammenstellung der Probenstücke für die Emissionstests; in jede Prüfkammer wurden 3 gleichgroße Probenstücke eingebracht

Prüfkammer	1	2	3	4
Probenkörper aus Brett Nr.	1, 2, 3 (Kern)	4, 5, 6 (Splint)	1, 2, 3 (Kern)	4, 5, 6 (Splint)
Oberfläche	sägerau	sägerau	gehobelt	gehobelt

5.2.3 Methoden

Die Prüfkammertests und die Analytik der Luftproben erfolgten wie in 4.1.3 beschrieben. Die Volumina der Luftproben betrugen je nach Probenalter und Probentyp 0,5 bis 7 Liter. Die Proben wurden zunächst bis 35 Tage und erneut von 196 bis 251 Tagen geprüft. Zwischen den Prüfzeiträumen erfolgte eine Lagerung unter kontrollierten Bedingungen von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte. Luftwechsel und Luftgeschwindigkeit konnten nicht den Prüfbedingungen angepasst werden, ferner wurden weitere Holzprodukte in derselben Lagerkammer aufbewahrt. Die Wiedereinbringung der Proben in die Prüfkammern erfolgte rund 2 Wochen vor der ersten Luftprobennahme, um gegebenenfalls an der Probenoberfläche angelagerte Verbindungen zu entfernen.

5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Holzfeuchte der Kern- bzw. Splintbretter aus Freilufttrocknung (FL-Trocknung) betrug einheitlich rund 14 % (siehe Tabelle 19). Die Darrproben wurden für Kern- und Splintmaterial jeweils zur Hälfte aus den Brettoberflächen und zur Hälfte aus dem Brettinneren hergestellt, wobei keine unterschiedlichen Feuchten festgestellt wurden.

Tabelle 19: Holzfeuchte nach FL-Trocknung, n = 6

	Kern	Splint
Mittelwert in %	14,1	14,4
Varianzkoeffizient in %	1,8	3,1

Vergleichbar den Ergebnissen aus 4.1.4.1 bzw. 4.1.4.2 und 5.1 setzten sich die Terpenemissionen der Kernholzproben zu rund 65 % aus α -Pinen, zu 30 % aus 3-Caren und zu weniger als 1 % aus β -Pinen zusammen, während die von den Splintholzproben emittierten Terpene zu ca. 55% aus α -Pinen, zu 35 % aus 3-Caren und zu 5 % aus β -Pinen bestanden. Im Prüfungsverlauf sank der α -Pinenanteil, während die Anteile von 3-Caren und β -Pinen stiegen. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Flüchtigkeit der Verbindungen zurückzuführen (Englund 1999). In geringen Mengen wurden weitere Monoterpene und in den Kernholzemissionen darüber hinaus Terpenoide gefunden. Sowohl die Aldehydemissionen der Kern- als auch der Splintproben bestanden aus Hexanal und Benzaldehyd, für Splintholz wurde ausserdem Pentanal detektiert. Damit unterschied sich die Zusammensetzung der Aldehydemissionen des luftgetrockneten Splintholzes erheblich von der des technisch getrockneten Splintholzes. Neben den genannten Substanzen setzte technisch getrocknetes Splintholz zahlreiche gesättigte und ungesättigte aliphatische Aldehyde frei (siehe 4.1.4.2 und 5.1). Ferner wurden in den Emissionen der Kernholzproben neben Terpenen und Aldehyden Octan, Toluol und 2-Pentylfuran gefunden, in den Emissionen der Splintholzproben traten 1-Butanol, Toluol und Heptan auf.

Abbildung 37 zeigt die Terpenemissionen der FL-getrockneten Kern- (links) und Splintproben (rechts). Mit Werten von rund $6740 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 lagen die Terpenemissionen der sägerauen Kernholzprobe in einer vergleichbaren Größenordnung wie die unter verschiedenen Bedingungen technisch getrockneten Kernproben aus 4.1.4.1. Ein Vergleich der Langzeitemissionen zeigt jedoch, dass die Terpenemissionen der FL-getrockneten Kernprobe deutlich langsamer abklangen als die der technisch getrockneten Kernproben. Während nach 133 Tagen Prüfdauer alle getesteten Kernproben aus technischen Trocknungen Terpenemissionen von weniger als $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ aufwiesen (siehe Abbildung 19), setzte die FL-getrocknete Kernprobe nach 196 Tagen $1480 \mu\text{g m}^{-3}$, und nach 251 Tagen noch $1200 \mu\text{g m}^{-3}$ frei.

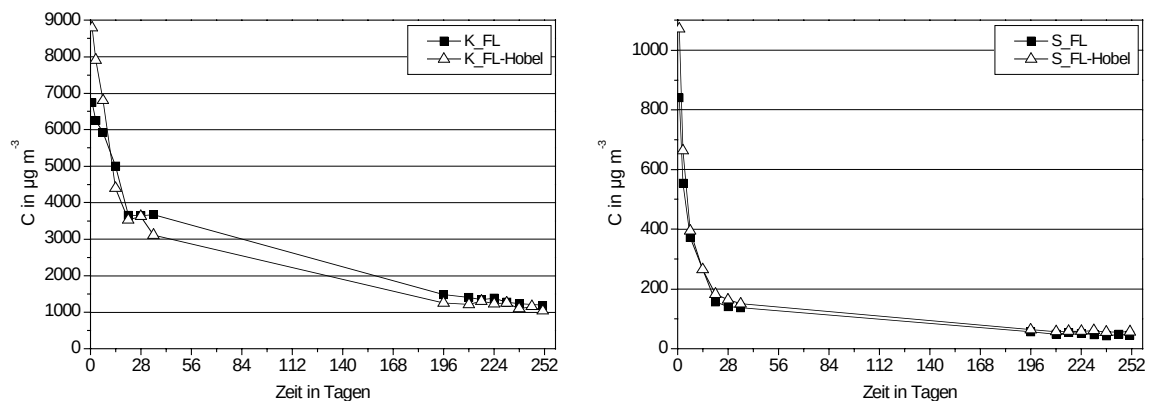


Abbildung 37: Terpenemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FL-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche

Die gehobelte FL-getrocknete Kernprobe emittierte am ersten Tag der Prüfung 1,3-fach höhere Terpenemissionen, an Tag 28 ca. gleich große und an Tag 251 um den Faktor 1,2 niedrigere Terpenemissionen als die sägeraue Probe. Ein ähnlicher Effekt zeigte sich für die Terpenemissionen der gehobelten und sägerauen Kernproben aus der HV-Trocknung (siehe Abbildung 34). Ein Grund für die zunächst höheren Terpenemissionen nach dem Hobeln ist vermutlich, dass die oberste Probenschicht während der Trocknung, unabhängig ob technisch oder im Freien, deutlich mehr Terpene freisetzt als das Probeninnere und entsprechend einen geringeren Terpengehalt bzw. in der Produktprüfung geringere Terpenemissionen aufweist (vgl. 4.1.4.1). Aus dem Probeninneren diffundierende Terpene müssen diese Schicht passieren, bevor sie an der Probenoberfläche evaporieren können. Wird die oberste Schicht durch Hobeln entfernt, entfällt dieser Weg. Ein zweiter Grund könnte darin bestehen, dass durch das Hobeln die Evaporation der Terpene gefördert wird, möglicherweise durch einen Einfluss auf die Grenzschicht der Luft an der Materialoberfläche. Nach Topp *et al.* (2001) werden im Fall einer dünnen Grenzschicht Verbindungen schneller an die Umgebung abgegeben, da der Weg durch die Grenzschicht, den die Substanzen mittels Diffusion zurücklegen, relativ kurz ist.

Die Terpenemissionen der sägerauen Splintholzprobe (siehe Abbildung 37 rechts) betrugen $840 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1, $140 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 und $44 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 251. Vergleichbar

den Terpenemissionen der Kernprobe lag damit der Wert an Prüfungstag 1 in einem ähnlichen Bereich wie die Terpenkonzentrationen, die für unterschiedlich technisch getrocknete Splintholzproben ermittelt wurden (siehe 4.1.4.2), während das Abklingen deutlich langsamer erfolgte als für die technisch getrockneten Proben. Die FL-getrocknete, sägeraue Splintprobe gab an Tag 196 noch $56 \mu\text{g m}^{-3}$ ab, hingegen setzten die Splintproben aus den verschiedenen technischen Trocknungen bereits nach rund 130 Tagen maximal $65 \mu\text{g m}^{-3}$ und minimal $14 \mu\text{g m}^{-3}$ Terpene frei (siehe Abbildung 20). Ähnliche Beobachtungen wurden für die unbearbeitete, FL-getrocknete Kernholzprobe gemacht.

Das deutlich langsamere Abklingen der Terpenemissionen von den FL-getrockneten gegenüber den technisch getrockneten Proben deutet vermutlich darauf hin, dass bei der technischen Trocknung eine größere Terpenmenge aus dem gesamten Probenquerschnitt freigesetzt wird als bei der FL-Trocknung. Die gehobelte, FL-getrocknete Splintholzprobe setzte während der gesamten Prüfdauer um rund 1,2-fach höhere Terpenemissionen frei als die unbearbeitete Probe und zeigte damit von den Kernholzproben verschiedene Ergebnisse. Jedoch wurden auch für die gehobelte Splintholzprobe aus der FA-Trocknung durchgängig höhere Terpenemissionen festgestellt als für die unbearbeitete Vergleichsprobe (siehe Abbildung 34). Die unterschiedlichen Auswirkungen der Oberflächenbearbeitung bei Kern- und Splintholz sind möglicherweise durch die verschieden hohen Permeabilitäten des Materials begründet.

Die Aldehydemissionen der FL-getrockneten Proben sind in Abbildung 38 dargestellt. Für die gehobelte sowie die sägeraue Kernprobe wurden Konzentrationen von $0 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $10 \mu\text{g m}^{-3}$ beobachtet. Die höchsten Aldehydemissionen wurden an Prüftag 1 mit $26 \mu\text{g m}^{-3}$ für die gehobelte Splintprobe ermittelt. Im weiteren Verlauf setzten die gehobelte und die unbearbeitete Splintprobe ähnlich hohe Aldehydmengen frei: an Tag 28 betrug die Kammerkonzentration unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und für den Prüfzeitraum über 196 Tagen rund $6 \mu\text{g m}^{-3}$. Benzaldehyd hatte an den Aldehydemissionen des Kernholzes einen Anteil von maximal $5 \mu\text{g m}^{-3}$, in der Regel wurde eine geringere Menge detektiert. In den Splintholzemissionen wurden weniger als $5 \mu\text{g m}^{-3}$ Benzaldehyd gefunden, dieser Wert sank jedoch im Verlauf der Prüfung auf Null. Damit lagen die Aldehydemissionen von FL-getrocknetem Kern- und Splintholz, unabhängig von der Oberflächenbearbeitung, um ca. den Faktor 10 niedriger als die Aldehydemissionen von technisch getrocknetem Kern- bzw. Splintholz.

Möglicherweise beeinflusst der Temperatureintrag die Höhe der Aldehydemissionen am stärksten. Auch Back *et al.* (2000), Ekman (2000), Svedberg *et al.* (2004), Arshadi und Gref (2005) und Nielsen *et al.* (2008) betonen, dass die Temperatur eine wichtige Rolle beim Abbau von Fettsäuren zu Aldehyden in Holzprodukten spielt. Jedoch findet ein Fettsäureabbau auch ohne die erhöhten Temperaturen der technischen Trocknung statt. Nach dem Fällen werden zunächst die Triglyceride des Splintholzes enzymatisch abgebaut (Assarsson und Åkerlund 1966b, Ekman und Hafizoğlu 1993, Ekman 2000). Später setzt mit steigendem Luftzutritt durch sinkende Holzfeuchte der oxidative Abbau der freien Fettsäuren ein bzw. schreitet fort, wobei der Abbau durch sommerliche Temperaturen gefördert wird (Assarsson und Åkerlund 1967). Assarsson *et al.* (1963) stellten für trocken gelagertes Fichtenrundholz einen Fettsäureabbau um rund zwei Drittel des ursprünglichen Wertes nach 10 Monaten Lagerdauer fest, wobei eine Mischung von Kern- und Splintholz

untersucht wurde. Bezogen auf die eigenen Untersuchungen war durch die hohe Holzfeuchte von Splint (ca. 120 % für das Versuchsmaterial) die Autoxidation der Fettsäuren wahrscheinlich zunächst gehemmt. Aufgrund der hohen Permabilität und der Lagerung in Form von Brettware kann jedoch von einer relativ raschen Trocknung und entsprechend dem Erreichen der Endfeuchte von 14 % bereits deutlich vor Ablauf von 30 Monaten ausgegangen werden. Durch den Luftzutritt konnte daher über einen mehrmonatigen Zeitraum der Abbau der Fettsäuren und die Freisetzung der entstehenden flüchtigen Verbindungen stattfinden.

In weiterführenden Versuchen sollten sowohl Aldehydemissionen als auch Fettsäuregehalte von freiluftgetrocknetem Splintholz nach unterschiedlich langen Lagerzeiträumen getestet werden, um zu zeigen, inwiefern Lagerdauer, Holzfeuchte und Höhe der Aldehydemissionen bzw. des Fettsäuregehaltes zusammenhängen. Ferner wäre es interessant, freiluftgetrocknetes Splintholz, an dem ein deutlicher Fettsäureabbau nachgewiesen wurde, technisch auf eine Holzfeuchte von 8 %, wie sie für Innenräume erforderlich ist, zu trocknen. Eine anschließende Messung der Aldehydemissionen könnte Hinweise darauf geben, ob die Abbauprodukte der Fettsäuren während der Lagerung im Freien verflüchtigt wurden oder in Form von nichtflüchtigen Hydroperoxiden nach wie vor im Holz vorhanden sind und durch den Temperatureintrag während der technischen Trocknung in Aldehyde umgesetzt werden. Nach Back *et al.* (2000) wäre ein derartiger Vorgang denkbar. Möglicherweise kann durch Freilufttrocknung und hinreichende Lagerdauer Schnittholz aus Kiefern-splint bereitgestellt werden, das nur äußerst geringe Aldehydemissionen aufweist. Jedoch muss der Nachteil der im Vergleich zu technisch getrocknetem Kiefern-splint deutlich langsamer abklingenden Terpenemissionen beachtet werden.

Im Unterschied zu Splintproben aus technischer Trocknung wurden in den Aldehydemissionen von FL-getrocknetem Splintholz außer Hexanal und Pentanal keine weiteren aliphatischen Aldehyde gefunden. Dies hängt wahrscheinlich mit der sehr geringen Höhe der Aldehydemissionen zusammen. Hexanal und Pentanal gehören zu den Hauptsubstanzen der flüchtigen Fettsäureabbauprodukte, demgegenüber treten andere Aldehyde anteilig in weitaus geringeren und daher nicht mehr detektierbaren Mengen auf.

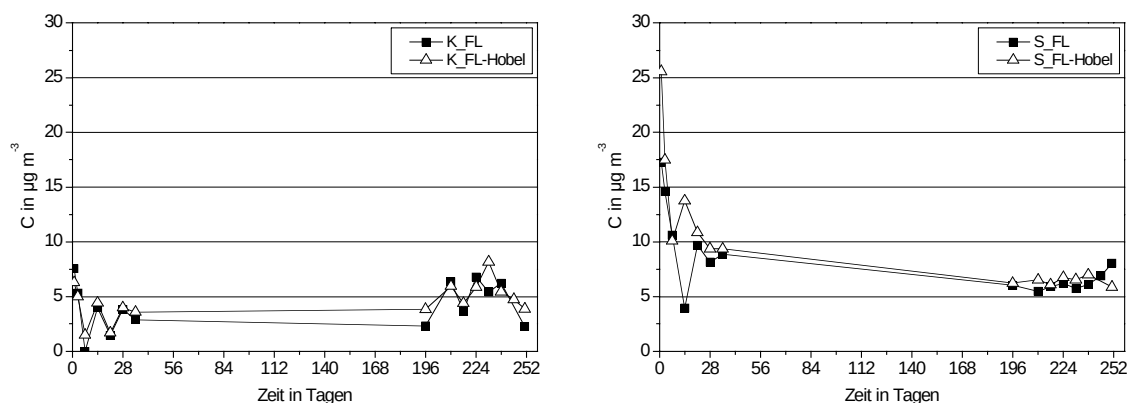


Abbildung 38: Aldehydemissionen von Kern- (links) und Splintholzproben (rechts) aus FL-Trocknung mit sägerauer und gehobelter Oberfläche

Die Terpenemissionen nahmen sowohl für Kern- als auch für Splintholz bei weitem den größten Anteil ein. Für die gehobelte wie für die sägeraue Kernholzprobe lag der Terpenanteil bei 98 % bis 99 %, und zwar über die gesamte Prüfdauer. Die Gesamt-VOC-Emissionen der beiden Splintproben bestanden zu Prüfstart aus 97 % Terpenen, wobei dieser Wert auf rund 86 % zu Prüfende sank. Entsprechend stieg der Aldehydanteil von 2 % zu Beginn auf gemittelt 12 % zum Ende.

Der Aldehydanteil der Kernemissionen betrug 0,1 % zu Beginn und maximal 0,6 % zum Ende der Tests. Wie bereits unter 5.1.4 diskutiert, ist als Grund für den relativ höheren Aldehydanteil zum Ende der Emissionstests vermutlich das verhältnismäßig schnellere Abklingen der Terpenemissionen anzusehen, da, wenn auch auf sehr niedrigem Niveau, weiterhin Aldehyde gebildet werden. Die Emissionen von Octan, Toluol und 2-Pentylfuran machten zusammen rund 0,3 % der Gesamt-VOC-Emissionen der Kernholzproben aus. Etwa 1 % zu Prüfstart und rund 3 % zu Prüfende betrugen die Emissionen von 1-Butanol, Toluol und Heptan bezogen auf die Gesamt-VOC-Emissionen der Splintholzproben. Die Gesamt-VOC-Emissionen des Kernholzes wiesen zudem einen Anteil von rund 1 % Terpenoiden auf.

5.2.5 Zusammenfassung

Die Holzfeuchte der Bretter aus FL-Trocknung betrug für Kern und Splint 14 % im gesamten Brettquerschnitt. Die Zusammensetzung der Terpenemissionen war vergleichbar mit derjenigen, die in den unter 4.1.4.1, 4.1.4.2 und 5.1.4 dargestellten Versuchsreihen an Kiefernkernholz und -splintholz ermittelt wurden, wobei das verwendete Material aus der gleichen Region und dem gleichen Einschnitt stammte. Im Unterschied zu der in 4.1.4.2 und 5.1.4 detektierten Zusammensetzung wurden in den sehr niedrigen Aldehydemissionen des Splintholzes neben Hexanal, Pentanal und Benzaldehyd keine weiteren gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Aldehyde gefunden.

Die Gesamt-VOC-Emissionen der Kernholzproben bestanden über die gesamte Prüfdauer zu 98 % bis 99 % aus Terpenen, zu rund 1 % aus Terpenoiden und weniger als 1 % Aldehyden. Für die Splintholzproben wurden zu Prüfstart 97 % und zu Prüfende 86 % Terpene in den Gesamt-VOC-Emissionen festgestellt. Der Aldehydanteil stieg von 2 % zu Prüfbeginn auf rund 12 % zum Prüfende an 251 Tagen.

Die Terpenemissionen der FL-getrockneten Kernholzproben betrugen $6740 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 (sägerau) bzw. $8790 \mu\text{g m}^{-3}$ (gehobelt) und $3630 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 (beide). Nach 196 Tagen wurden $1480 \mu\text{g m}^{-3}$ (sägerau) bzw. $1260 \mu\text{g m}^{-3}$ (gehobelt) Terpene freigesetzt. Die Terpenemissionen der Splintproben aus FL-Trocknung lagen bei $840 \mu\text{g m}^{-3}$ (sägerau) bzw. $1070 \mu\text{g m}^{-3}$ (gehobelt) an Tag 1 und $140 \mu\text{g m}^{-3}$ (sägerau) bzw. $165 \mu\text{g m}^{-3}$ (gehobelt) an Tag 28. An Tag 196 wurden im Mittel $60 \mu\text{g m}^{-3}$ freigesetzt. Die Aldehydemissionen betrugen weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ für die Kernproben und maximal $25 \mu\text{g m}^{-3}$ für Splintproben.

Die gehobelte FL-getrocknete Kernprobe emittierte zunächst höhere, später niedrigere Terpenmengen als die sägeraue Kernprobe, während die gehobelte FL-getrocknete

Splintholzprobe durchgängig höhere Terpenemissionen aufwies als die nicht bearbeitete Splintprobe.

5.2.6 Bewertung

Die Aldehydemissionen der Splint- als auch Kernproben aus FL-Trocknung lagen um den Faktor 10 unter den Werten, die für Kiefern Schnittholz gleicher Herkunft aus Frischluft-Abluft- als auch HV-Trocknung ermittelt wurden. Der Grund ist vermutlich in erster Linie in der langen Lagerungsdauer von 30 Monaten zu sehen, innerhalb derer die Fettsäuren vermutlich zum größten Teil zu Aldehyden und anderen flüchtigen Verbindungen abgebaut wurden, die vom Holz abgegeben wurden.

Die FL-getrockneten Kern- und Splintproben emittierten zunächst vergleichbar hohe Terpenmengen wie technisch getrocknete Kern- bzw. Splintproben, jedoch ergab sich bereits im Prüfungszeitraum von 28 Tagen ein erheblich langsames Abklingen der Terpenemissionen, so dass der Vorteil der äußerst geringen Aldehydfreisetzung durch langanhaltend hohe Terpenemissionen aufgehoben wurde.

6 Einfluss von Prüfparametern auf die Emissionen flüchtiger Verbindungen aus Kiefern Schnittholz

Untersuchungsgegenstand war der Einfluss verschiedener Prüfparameter auf die Höhe und Zusammensetzung der VOC-Emissionen von technisch getrocknetem Kiefern Schnittholz. Im ersten Teil (siehe 6.1) wurden dazu die Parameter Temperatur, relative Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit einzeln bzw. in bestimmten Kombinationen variiert. Im zweiten Teil (siehe 6.2) wurden die Parameter Luftwechselrate und Beladungsgrad der Prüfkammer sowohl einzeln als auch in Kombination verändert. Als Referenz wurden Proben unter Standardbedingungen geprüft.

6.1 Produktemissionen bei Variation von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit

Nach DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) muss bei einer Temperatur von 23 °C, einer relativen Luftfeuchte von 50 % und einer Luftgeschwindigkeit von 0,1 m s⁻² bis 0,3 m s⁻² geprüft werden. Abweichend von diesen Werten wurden Emissionsprüfungen bei Temperaturen von 15 °C bzw. 30 °C, bei relativen Luftfeuchten von 25 % bzw. 75 %, bei einer Luftgeschwindigkeit von 0,05 m s⁻² sowie bei verschiedenen Kombinationen dieser Parameter durchgeführt. Als Bezugspunkt dienten Emissionsmessungen, die unter Standardbedingungen an vergleichbarem Material durchgeführt wurden. Das Kiefern Schnittholz wurde nach Kern- und Splint getrennt getestet.

6.1.1 Ziel

Umgebungsbedingungen wie Temperatur, relative Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit haben einen relevanten Einfluss auf die Emissionscharakteristika von Produkten bzw. Materialien (Salthammer 2009), daher kann von normgerecht, z. B. nach DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) durchgeführten, Emissionsmessungen nicht unmittelbar auf die Höhe und Zusammensetzung der Produktemissionen bei veränderten Umgebungsparametern geschlossen werden (Jann *et al.* 1999). Um die Wirkung von klimatischen Parametern, wie sie in realen Innenräumen auftreten können, auf die Produktemissionen von Kiefern Schnittholz zu untersuchen bzw. zu quantifizieren, wurden Emissionsprüfungen bei variierten Temperaturen und relativen Luftfeuchten durchgeführt. Dabei handelte es sich mit 15 °C bzw. 30 °C und 25 % bzw. 75 % relativer Luftfeuchte um Grenzbereiche der in Innenräumen auftretenden Bedingungen (Salthammer *et al.* 1995), es sollte jedoch sichergestellt sein, dass deutliche Effekte erzielt werden. Die Luftgeschwindigkeit wurde mit 0,05 m s⁻² gegenüber 0,1 m s⁻² bis 0,3 m s⁻² nach DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) an Verhältnisse in realen Räumen angepasst (Zhang und Haghighat 1997).

6.1.2 Material

Fünf Kiefernstämmen aus dem Kreisforst Herzogtum Lauenburg, Schleswig-Holstein, wurden zum Jahreswechsel eingeschlagen und Ende März in Bretter mit einer Stärke von 27 bis 28 mm eingeschnitten. Die Länge der Stämme betrug 4,2 bis 4,6 m und die Mittendurchmesser 43 bis 50 cm. Der Einschnitt erfolgte an einer Gattersäge, dabei wurden Bretter mit liegenden Jahrringen erzeugt, die so weit wie möglich aus reinem Splint- oder reinem Kernholz bestanden. Die Bretter wurden auf eine Breite von 10 cm besäumt. Bis zum Transport zwei Tage nach Einschnitt lagerte das Material gestapelt (ohne Leisten) und von Zulagenbrettern geschützt im Schatten unter Dach.

Unmittelbar nach Anlieferung erfolgte die Aufarbeitung, wobei die Hirnenden gekappt und die Bretter in der Mitte geteilt wurden, so dass Abschnitte von 2 m Länge entstanden. Alle Bretter wurden gekennzeichnet, dabei wurde vermerkt, zu welchem Stamm sie gehörten und ob sie aus dem oberen oder unteren Teil des Stammes geschnitten worden waren. Die Brettenden wurden entsprechend ihrer Orientierung (oberes bzw. unteres Stammende) markiert. Neben der visuellen Prüfung wurde ein Kiefernkernholzreagenz (10 % NaNO_2 plus 1 % o-Anisidin in saurer Lösung) auf die angeschnittenen Hirnflächen aufgetragen, um sicherzustellen, dass die Probenbretter ausschließlich aus Kern- oder Splintholz bestanden.

Sowohl beim Einschnitt der Stämme als auch bei der Aufarbeitung der Bretter wurden Proben zur Holzfeuchtebestimmung nach DIN EN 13183-1 (2002) entnommen. Dabei ergab sich für die im Sägewerk entnommenen Proben eine durchschnittliche Feuchte von 31 % (Kern) bzw. von 126 % (Splint). Für die im Institut entnommenen Proben wurden durchschnittliche Holzfeuchten von 30 % (Kern) bzw. 125 % (Splint) ermittelt.

Die Trocknung der Bretter erfolgte in einer institutseigenen Frischluft-Abluft-Trockenkammer (vgl. 4.1.2) unter Verwendung eines Standardprogramms. Das Nettoholzvolumen des Stapels betrug 1 m^3 . Die Probenbretter waren von Zulagenbrettern aus demselben Einschnitt umgeben, um eine ungleichmäßige Trocknung zu vermeiden, da kein Reversierbetrieb möglich war. Die Starttemperatur betrug 55°C und wurde im Trocknungsverlauf auf 65°C angehoben. Die Gleichgewichtsfeuchte lag zu Trocknungsbeginn bei 12 % und wurde auf 5 % abgesenkt. An die Trocknung schloss sich eine dreistündige Konditionierphase bei einer Ausgleichsfeuchte von 12 % an, gefolgt von einer mehrtägigen Klimatisierungsphase bei langsam laufenden Ventilatoren und abgekühlter Kammer, um die Holzfeuchten der einzelnen Bretter soweit wie möglich anzugleichen. Die Holzfeuchte des getrockneten Materials lag im Mittel bei 11,7 % (Variationskoeffizient 12,7 %) für Kernholz und bei 9,7 % (Variationskoeffizient 4,9 %) für Splintholz. Der Probenumfang betrug für Kern- bzw. Splintholz je 16 Bretter aus 2 verschiedenen Probestämmen.

Bis zur Aufarbeitung wurden die getrockneten Probenbretter mehrlagig in Aluminiumfolie verpackt bei -20°C gelagert. Für die Fertigung der Probenkörper wurden die Probenbretter von jeder Seite um rund 1 mm gehobelt, so dass sich glatte Oberflächen ergaben. Die Stärke der Bretter betrug nach dem Hobeln 25,4 mm (Kern) bzw. 25,1 mm (Splint). Um eine emittierende Probenfläche von insgesamt 722 cm^2 zu erhalten und gleichzeitig

eine Homogenisierung des Materials zu erzielen, wurden die Bretter in Stücke von 2 cm Breite und 10 cm Länge geschnitten und je Emissionsprüfung 18 dieser Abschnitte zusammengestellt. Ziel war es, für jede Prüfung vergleichbares Material, d. h. mit mutmaßlich ähnlichen Extraktstoffgehalten, bereit zu stellen. Deshalb wurden je Probe so weit wie möglich gleiche Anteile von Abschnitten aus den verschiedenen Stammbereichen kombiniert und für alle Prüfungen der Versuchsreihe ausschließlich Material von einem Stamm verarbeitet. Abbildung 39 zeigt die Einzelstücke. In Anhang V ist die Aufteilung der Probenbretter für die Untersuchungen bei variierten klimatischen Bedingungen aufgeführt.



Abbildung 39: Einzelstücke aus einem Stamm zur Herstellung homogener Proben

Brettabschnitte mit Ästen, Harzgallen, Rissen, eingewachsener Rinde bzw. Baumkante wurden verworfen, um einen Einfluss auf die Emissionen auszuschließen. Anhang VI zeigt die Zusammenstellung der Proben aus den einzelnen Abschnitten. Die Kanten aller Abschnitte wurden mit selbstklebender Aluminiumfolie abgedichtet, um ausschließlich die Emissionen aus den Brettflächen zu testen. Die Abschnitte wurden mit Draht zu größeren Flächen zusammengebunden (siehe Abbildung 40). Bis zum Teststart erfolgte die Lagerung der aufbereiteten Proben, mehrfach verpackt in Aluminiumfolie und Polyethylenbeuteln, bei -20 °C. Vor Einbringen in die Prüfkammern erfolgte eine Vorklimatisierung der Proben, indem diese in der Verpackung mehrere Stunden bei Zimmertemperatur gelagert wurden. Bei vom Standard abweichenden Prüftemperaturen wurden die Proben, ebenfalls in der Verpackung, für mehrere Stunden in die gekühlte bzw. beheizte Einhausung der jeweiligen Prüfkammer gelegt, um eine Anpassung der Temperatur zu erzielen.



Abbildung 40: Probe aus Kiefernkernholz mit abgeklebten Kantenflächen und einer emittierenden Fläche von insgesamt 722 cm²

6.1.3 Methoden

Die Emissionsprüfungen wurden in Prüfkammern aus Glasexsikkatoren mit einem Volumen von 23,5 Litern ermittelt. Die Prüfungen fanden auf Grundlage von DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) (vgl. 4.1.3) statt, wobei jeweils folgende Parameter bzw. Parameterkombinationen abgewandelt wurden:

Temperatur (lt. Norm 23 °C)

- 15 °C
- 30 °C

relative Luftfeuchte (lt. Norm 50 %)

- 25 %
- 75 %

Luftgeschwindigkeit über der Probenoberfläche (lt. Norm 0,1...0,3 m s⁻², in den eigenen Kammern standardmäßig bei ca. 0,2 m s⁻¹)

- 0,05 m s⁻²

Kombinationen

- 15 °C und 0,05 m s⁻²
- 30 °C und 0,05 m s⁻²
- 25 % relative Luftfeuchte und 0,05 m s⁻²
- 75 % relative Luftfeuchte und 0,05 m s⁻²

Alle Emissionstests fanden mit Kern- bzw. Splintholz statt.

Die Temperierung auf 15 °C erfolgte durch Einhausung der Prüfkammer einschließlich der Befeuchtungseinheit in Polystyrolplatten und einer geregelten Kühlung dieser Zelle durch zwei Peltierelemente. Die Temperierung auf 30 °C wurde ebenfalls durch Einhausung der Prüfkammer und der zugehörigen Befeuchtung realisiert, wobei die Kammer mit einem elektronisch geregelten Heizband umwickelt wurde. Die Kontrolle von Temperatur und Feuchte erfolgte bei beiden Kammern mittels Messfühlern am Lufteingang der Prüfkammer. Die Polystyrolplatten wurden vor Verwendung ausgeheizt um eventuell vorhandene flüchtige Verbindungen zu entfernen. Eine Luftgeschwindigkeit von $0,05 \text{ m s}^{-2}$ über der Probenoberfläche wurde durch Ersatz des standardmäßig verwendeten Rührwerks durch ein selbst gefertigtes Rührwerk mit flacherem Anstellwinkel der Flügel erzielt. Die Luftgeschwindigkeit wurde mit einem Hitzdrahtanemometer überprüft und der Anstellwinkel der aus Edelstahlblech gefertigten Flügel soweit angepasst, bis der geforderte Wert erreicht wurde. Die Messungen erfolgten dabei an mehreren Stellen der Probenoberfläche. Der Beladungsfaktor der Prüfkammern betrug $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bei einer flächenspezifischen Luftdurchflussrate von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Die Luftprobennahmen und die Analytik erfolgten nach DIN ISO 16 000 Teil 6 (2004) wie unter 4.1.3 aufgeführt. Die Probennahmевolumina betrugen abweichend zu 4.1.3 maximal 9 und minimal 0,1 Liter. Eine Reduzierung der Volumina auf bis zu 0,1 Liter wurde durch die zum Teil sehr hohen Substanzkonzentrationen in der Prüfkammerluft nötig. Problematisch sind sehr geringe Luftvolumina hinsichtlich der Verbindungen Benzaldehyd und Toluol. Wie bereits unter 4.1.3 geschildert, handelt es sich bei diesen Stoffen um typische Abbauprodukte des zur Probennahme verwendeten Adsorbens Tenax TA (Uhde 2009, Larsen *et al.* 1998), jedoch werden Benzaldehyd und Toluol auch als mögliche Emissionen von Holzprodukten angesehen (Englund und Kristensson 1995, Ingram *et al.* 1995b, Larsen *et al.* 1998, Baumann *et al.* 2000, Arshadi und Gref 2005, Makowski und Ohlmeyer 2006a). Bei der Normierung der Proben von 0,1 auf 1 Liter wird die Menge an detektierten Substanzen mit dem Faktor 10 multipliziert. Damit werden nicht nur die Mengen der aus dem Holz emittierten Verbindungen vervielfacht, sondern auch von Tenax TA stammende Spuren von Benzaldehyd und Toluol. Daher werden im Folgenden die Benzaldehydemissionen getrennt von den Emissionen der aliphatischen Aldehyde betrachtet. Essigsäureemissionen wurden nicht berücksichtigt, da sich die verwendete Analytik nicht für eine zuverlässige und reproduzierbare Bestimmung eignete (Larsen *et al.* 1998).

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software MSD ChemStation (Agilent Technologies, Build 75, 1989-2003). Die Ergebnisse werden als Prüfkammerkonzentration C in $\mu\text{g m}^{-3}$ angegeben. In den Emissionen der Kern- als auch der Splintholzproben wurden unbekannte Peaks gefunden, die mithilfe einer Massenspektrenbibliothek (National Institute of Standards and Technology - NIST, 2002) Substanzklassen (Mono- und Sesquiterpene, Terpenoide) zugeordnet wurden (siehe Anhang VII a). Die Quantifizierung dieser Peaks erfolgte als Einpunktkalibrierung mit Toluol_{d8}. Die Addition aller Einzelkonzentrationen einer Messung ergab als Summenwert den Gesamt-VOC-Wert. Die Standardprüfdauer betrug 28 Tage, wobei einzelne Proben über einen längeren Zeitraum getestet wurden.

Im Fall von Tests bei veränderten Prüfparametern wurden die Messungen kontinuierlich über 28 Tage hinaus verlängert, bei Prüfungen unter Standardbedingungen wurden die Proben aufgrund begrenzter Prüfkammeranzahl nicht durchgängig getestet, sondern in einer Klimakammer zwischengelagert. In der Kammer herrschten Standardparameter hinsichtlich Temperaturen und relativer Luftfeuchte, jedoch eine geringere Luftdurchflussrate und Luftgeschwindigkeit. Es wurden keine weiteren Proben in den Kammern gelagert.

Zum Vergleich des Einflusses der verschiedenen klimatischen Parameter auf die Emissionen wurden neben der graphischen Darstellung der Prüfkammerkonzentrationen über die Prüfdauer auch Konzentrationsänderungsfaktoren nach Jann *et al.* (1999) ermittelt. Die Faktoren bestimmen sich je Prüftag nach folgender Formel:

$$\text{Faktor} = \frac{\text{Prüfkammerkonzentration variiertes Test}}{\text{Prüfkammerkonzentration Standardtest}} \quad (9)$$

Prüfkammerkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$

Im Fall von Doppelbestimmungen wurde mit dem Mittelwert gerechnet. Um die Abweichung zwischen Doppelbestimmungen zu beurteilen wurden auch mit diesen Ergebnissen je Prüftag Faktoren bestimmt. Doppelbestimmungen wurden für alle Standardprüfungen und für Prüfungen mit variiertes Temperatur bzw. relativer Luftfeuchte durchgeführt.

6.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Der für diesen Versuchsteil zu Probenmaterial aufgearbeitete Stamm wies sehr hohe Terpenemissionen sowie über die Zeit ansteigende Emissionen von Aldehyden und anderen sekundär gebildeten Verbindungen auf. Diese Beobachtungen werden unter 6.1.4.1 dargestellt, diskutiert und in den Kontext eigener Ergebnisse sowie der Literatur gestellt.

Der Einfluss der Variation von Temperatur, relativer Luftfeuchte bzw. Luftgeschwindigkeit auf die Terpenemissionen von Kern- bzw. Splintholz wird in Abschnitt 6.1.4.2, der Einfluss der genannten Parameter auf die Aldehydemissionen von Kern- bzw. Splintholz in Abschnitt 6.1.4.3 dargestellt. In einem weiteren Abschnitt (6.1.4.4) werden die Gesamt-VOC-Emissionen behandelt.

6.1.4.1 Probenmaterial

Als Referenz für die Emissionsprüfungen bei variierten Parametern wurden Messungen unter Standardbedingungen durchgeführt. Abbildung 41 zeigt die Terpenemissionen und Abbildung 42 die Aldehydemissionen von jeweils zwei mit Standardparametern getesteten Kern- bzw. Splintproben. Die Kurvenverläufe zeigen relativ geringe Abweichungen, was darauf hindeutet, dass durch die Probenzusammenstellung das Material homogenisiert werden konnte. Die Prüfungen fanden bis zu 28 Tagen statt, darüber hinaus wurden die Kernproben von 155 bis 210 Tagen und die Splintproben von 171 bis 210 Tagen untersucht.

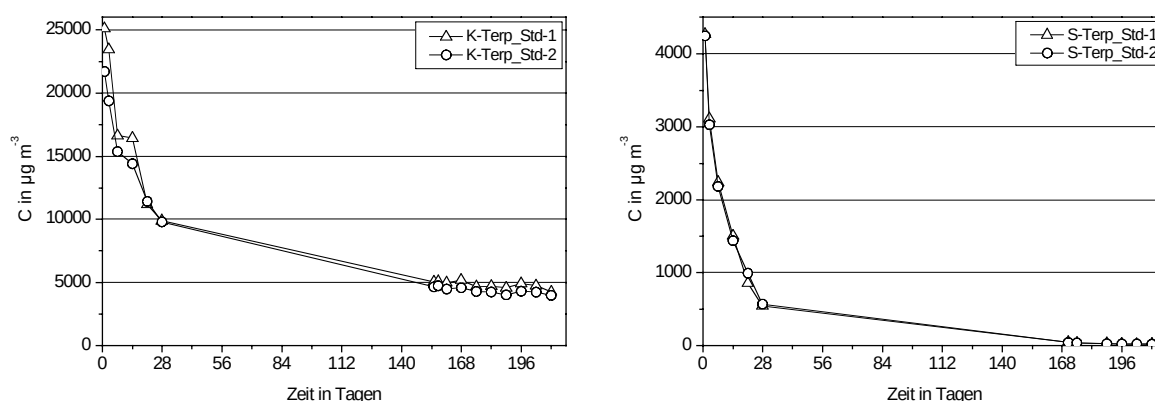


Abbildung 41: Terpenemissionen der Kernholzproben (links) bzw. Splintholzproben (rechts) bei Standardprüfbedingungen

Die Konzentrationen freigesetzter Terpene waren im Vergleich zu den Terpenemissionen des bei unterschiedlichen Temperaturen frischluft-abluftgetrockneten Kiefernholzes (siehe 4.1.4) wesentlich höher. Während die bei Standardbedingungen getesteten Kernproben der vorliegenden Versuchsreihe am ersten Prüftag $25090 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $21710 \mu\text{g m}^{-3}$ Terpene freisetzen, lag der höchste Wert von Kernholz aus den Versuchen mit unterschiedlichen Frischluft-Ablufttrocknungen an Tag 1 bei ca. $8640 \mu\text{g m}^{-3}$ (vgl. 4.1.4.1). Auch für die Splintholzproben ergaben sich mit rund $4270 \mu\text{g m}^{-3}$ Terpenen wesentlich höhere Konzentrationen als mit maximal $2390 \mu\text{g m}^{-3}$ von Splintproben aus den verschiedenen Frischluft-Ablufttrocknungen (beide Prüftag 1, vgl. 4.1.4.2). Wie bereits in den Langzeitversuchen (4.1.4.4) beobachtet, verlangsamte sich die Abklinggeschwindigkeit deutlich im längerfristigen Prüfungsverlauf. Dabei sanken die Terpenemissionen der Kernproben auf im Mittel $4110 \mu\text{g m}^{-3}$ und die der Splintproben auf $20 \mu\text{g m}^{-3}$ an Prüftag 210.

Englund (1999) untersuchte gehobelte Dielenbretter aus südschwedischer Kiefer, die zu 65 % bis 75 % aus Kernholz bestanden. Die Emissionstests erfolgten kurzfristig nach der Produktion, wobei eine genaue Zeitangabe fehlt. Es wurden mittels FLEC an Prüftag 3 Terpenemissionsraten von maximal $12210 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und minimal $3310 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ermittelt. Larsen *et al.* (2000) stellten für eine Kiefernprobe aus Nordfinnland mit einem Kernholzanteil von 84 % Terpenemissionsraten von rund $10000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 4 fest. Eine KiefernSplintprobe aus Südschweden setzte ca. $5000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Terpene an den Prüftagen 4 und 11 frei. Zum Probenalter wurden keine Angaben gemacht. Die eigenen Ergebnisse lagen im Fall der Kernproben über diesen Literaturwerten, es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das eigene Probenmaterial aus reinem Kernholz bestand und die zeitlichen Abstände zwischen Einschlag, Einschnitt und Trocknung kurz waren. Zudem wurde das Material unmittelbar nach der Trocknung bis zur Aufarbeitung und nach der Aufarbeitung bis zur Durchführung der Emissionstests bei -20°C konserviert, um die Freisetzung von Terpenen soweit wie möglich zu unterbinden.

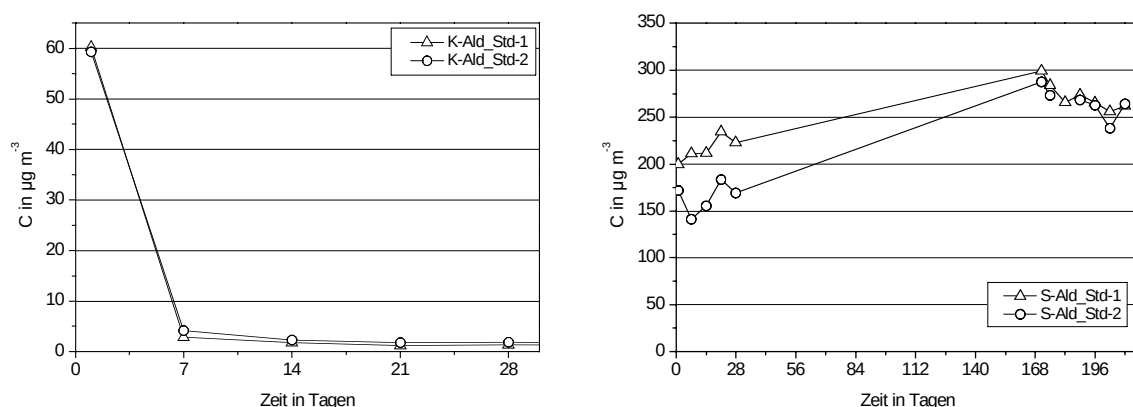


Abbildung 42: Aldehydemissionen der Kernholzproben (links) bzw. Splintholzproben (rechts) bei Standardprüfbedingungen. Im Prüfzeitraum über 28 Tage wurden in den Kernholzemissionen keine Aldehyde detektiert.

Die Aldehydemissionen lagen für die unter Standardbedingungen getesteten Kernholzproben ab Prüftag 7 bis Prüftag 28 unter $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Zu späteren Prüfzeitpunkten konnten keine Aldehyde detektiert werden. Auffällig ist die mit rund $60 \mu\text{g m}^{-3}$ für beide Proben relativ hohe Aldehydkonzentration an Tag 1. Im Unterschied dazu wurden bei Kernproben aus der ST-Trocknung (siehe 4.1.4.1) maximal $40 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 detektiert, im weiteren Prüfungsverlauf klangen die Aldehydemissionen aller standardgetrockneten Kernholzproben auf einen relativ konstanten Wert von rund $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ab, und im Prüfzeitraum über 28 Tage hinaus sank die Aldehydkonzentration auf unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (siehe 4.1.4.4). Die Unterschiede gegenüber der vorliegenden Versuchsreihe sind möglicherweise durch eine unterschiedliche Aufarbeitung des Probenmaterials bedingt. Anders als bei den Untersuchungen zum Einfluss des Trocknungsprogramms auf die Emissionen von Kiefern-schnittholz (4.1.2) wurde in der vorliegenden Versuchsreihe das Material im Rahmen der Aufarbeitung gehobelt und war danach aufgrund von Zuschnitt, Zusammenstellung der Probenabschnitte und Abkleben der Kanten für mehrere Stunden Raumtemperaturen ausgesetzt. Dabei kam es möglicherweise zu einer Migration von lipophilen Substanzen wie Fettsäuren an die Probenoberfläche (Nussbaum 1999, Back *et al.* 2000). Die an der Oberfläche angereicherten Fettsäuren werden, je nach Umgebungsbedingungen, mehr oder weniger schnell in Aldehyde umgesetzt. Ferner können nach Back *et al.* (2000) im Holz z. B. nach Lagerung vorhandene Hydroperoxide (Zwischenprodukte im oxidativen Fettsäureabbau, vgl. Frankel (1987)) unter Temperatureinfluss zu Aldehyden abgebaut werden. Möglicherweise wandern im Holz vorhandene Hydroperoxide ebenfalls an die Oberfläche und können dort, z. B. nach Auftauen und Einbringen in die Prüfkammer, schnell zu Aldehyden abgebaut werden. Aufgrund der geschilderten Mechanismen könnte es zu der beobachteten hohen Aldehydfreisetzung zu Prüfbeginn kommen.

Die Aldehydemissionen der unter Standardbedingungen geprüften Splintholzproben lagen zu Testbeginn bei $210 \mu\text{g m}^{-3}$ (Probe 1) bzw. rund $180 \mu\text{g m}^{-3}$ (Probe 2). Auffällig war der Anstieg der Aldehydemissionen im weiteren Verlauf der Prüfung. Die höchsten Konzentrationen wurden an Tag 171 mit gemittelt $290 \mu\text{g m}^{-3}$ von beiden Proben erreicht,

im weiteren Prüfungsverlauf emittierten die Proben sehr ähnliche Mengen an Aldehyden, wobei die Prüfkammerkonzentrationen auf $260 \mu\text{g m}^{-3}$ (beide) an Tag 210 abklangen. Die Höhe der Aldehydemissionen lag mit höchstens $300 \mu\text{g m}^{-3}$ in ähnlichen Bereichen bzw. um $100 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $200 \mu\text{g m}^{-3}$ niedriger als die maximal (jedoch zu Prüfbeginn) von ST-getrockneten Splintproben abgegebenen Aldehydkonzentrationen (vgl. 4.1.4.2). Im Vergleich mit Angaben aus der Literatur lagen die detektierten Werte im mittleren Bereich, jedoch ist Alter der in den Quellen diskutierten Proben nicht bekannt. Englund (1999) ermittelte für Kiefernproben mit einem Kernanteil von 65 % $182 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehydemissionen an Prüftag 3 und $82 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28. Larsen *et al.* (2000) bestimmten für Kiefernholz aus Südschweden mit 67 % Kernanteil Emissionsraten von ca. $500 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 4 und $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27, während eine Probe aus Nordfinnland mit 84 % Kernanteil $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 4 und unter $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27 freisetzte. Für Splintholz aus Südschweden bzw. Nordfinnland wurden an Tag 4 Raten von rund $1100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. weniger als $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und von $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. unter $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 27 detektiert.

Einige Splintproben wurden sowohl bei Standardbedingungen als auch bei variierten Prüfparametern über einen Zeitraum von 28 Tagen hinaus getestet, um die Entwicklung der Aldehydemissionen zu verfolgen und den Einfluss der Parametervariation zu beobachten (siehe Abbildung 43). Nach Back *et al.* (2000) ist auch bei Holzprodukten davon auszugehen, dass die Aldehydemissionen ein Maximum durchlaufen, da die zugrunde liegende Kettenreaktion (Oxidation der Fettsäuren) zunächst sehr langsam verläuft (vgl. Chan 1987) und daher Aldehyde als Endprodukte erst mit einer gewissen Verzögerung auftreten. Höhe und Zeitpunkt der maximalen Aldehydkonzentration sind dabei u. a. abhängig von Fällzeitpunkt, Lagerdauer und -bedingungen sowie den verschiedenen Bearbeitungsschritten, aber auch von den enthaltenen Fettsäuren (Back *et al.* 2000). Für OSB aus Kiefer konnten Makowski *et al.* (2005a) sowie Makowski und Ohlmeyer (2006a, 2006b) einen Einfluss von Prozessparametern wie Trocknungstemperatur der Strands, Heisspresstemperatur oder Presszeitfaktor auf Höhe und Zeitpunkt des Aldehydmaximums zeigen. Für Vollholzprodukte wurde weder in der Literatur noch in eigenen Versuchen bisher eine derartige Entwicklung der Aldehydemissionen gefunden, wobei die Ursache mutmaßlich darin liegt, dass bei Start der Emissionsprüfungen das Maximum der Aldehydkonzentrationen bereits durchlaufen worden war. Der für die vorliegende Versuchsreihe verwendete Stamm zeichnete sich neben ansteigenden bzw. ein Maximum durchlaufenden Aldehydemissionen auch durch sehr hohe Terpenemissionen aus. Beides weist möglicherweise auf eine sehr kurze Lagerdauer bei geringen Temperaturen hin. Da der Stamm zusammen mit weiteren Stämmen als kommerzielle Ware durch ein Sägewerk erworben wurde, konnten die individuellen Lagerbedingungen vor dem Transport in das Sägewerk nicht mehr zurückverfolgt werden.

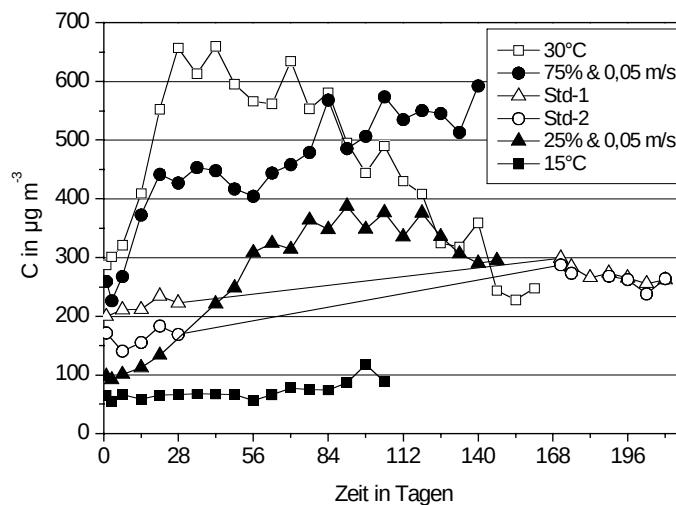


Abbildung 43: Langzeit-Aldehydemissionen von Splintholzproben bei unterschiedlichen Prüfparametern (angegeben sind die jeweils variierten Parameter)

Abbildung 43 zeigt, dass die freigesetzten Aldehydkonzentrationen der bei 30 °C geprüften Probe schneller anstiegen und mit rund $650 \mu\text{g m}^{-3}$ ein höheres Maximum um den Prüftag 35 erreichten als die Aldehydemissionen der anderen Proben. Nach 147 Tagen waren die Emissionen auf $240 \mu\text{g m}^{-3}$ abgeklungen und lagen damit niedriger als die Aldehydemissionen der Standardproben (Std-1 und Std-2) an Tag 171 (ca. $300 \mu\text{g m}^{-3}$). Dieser Verlauf bestätigt, dass durch erhöhte Temperatur der oxidative Abbau der Fettsäuren beschleunigt wird (Belitz *et al.* 2001) und in erhöhten Aldehydemissionen resultiert (Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008). Darüberhinaus kann aufgrund der erhöhten Temperatur von einer erhöhten Flüchtigkeit der vorhandenen Aldehyde ausgegangen werden. Die bei 75 % relativer Luftfeuchte und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ geprüfte Probe zeigte bis 21 Tagen einen ähnlich schnellen Anstieg wie die 30 °C-Probe, jedoch stiegen die Aldehydkonzentrationen danach langsamer und über einen längeren Zeitraum an, ohne im Messzeitraum wieder abzuklingen. Die höchste freigesetzte Aldehydkonzentration betrug dabei ca. $600 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 140. Auch Fechter *et al.* (2006) und Lin *et al.* (2009) beobachteten höhere Emissionen von Aldehyden und anderen polaren Verbindungen bei erhöhter Luftfeuchte. Der Effekt der Luftfeuchte auf die Kammerkonzentration von Aldehyden, Alkoholen, Ketonen und organischen Säuren beruht vermutlich auf deren Polarität und der damit einhergehenden Interaktion mit den ebenfalls polaren Wassermolekülen in der Luft. Für die unpolaren Alkane wurde entsprechend kein Einfluss der Luftfeuchte auf die Prüfkammerkonzentration beobachtet. Huang *et al.* (2006) untersuchten die Adsorption von Methanol, Toluol, Isopropylalkohol, Ethylacetat und Cyclohexan an Dämmplatten aus Cellulose- und Glasfasern bei relativen Luftfeuchten von 0 %, 35 % und 75 %. Außer auf Methanol hatte eine Variation der relativen Luftfeuchte keinen Einfluss auf die Menge der adsorbierten VOCs, während sich die Adsorption von Methanol deutlich mit erhöhter Luftfeuchte verringerte.

Die Autoren vermuten Wechselwirkungen zwischen den stark polaren Methanolmolekülen und den Wassermolekülen, wodurch die Kräfte, mit denen das Methanol auf der Feststoffoberfläche adsorbiert ist, geschwächt werden. Nach Fechter *et al.* (2006) üben die Wassermoleküle Kräfte auf die Aldehydmoleküle aus und bewirkten dadurch deren Übertritt aus dem Holz in die Gasphase. Lin *et al.* (2009) gehen von einer Konkurrenz zwischen den Wassermolekülen und den flüchtigen Verbindungen bei der Adsorption an hydrophilen Plätzen des Holzes aus. Auch nach Meininghaus und Uhde (2002) können Orte im Material, an denen Moleküle sorptiv gebunden werden können, von Wassermolekülen besetzt werden und stehen damit nicht mehr für andere Verbindungen zur Verfügung.

Die beiden Standardproben wiesen einen langsamen Anstieg und Abfall der Aldehydemissionen auf, wobei das Maximum aufgrund der zwischenzeitlichen Auslagerung der Proben aus den Prüfkammern nicht beobachtet wurde. Die höchste ermittelte Konzentration lag bei rund $290 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 171. Unter Prüfbedingungen von 25 % relativer Luftfeuchte in Kombination mit einer Luftgeschwindigkeit von $0,05 \text{ m s}^{-1}$ verlief der Anstieg der Aldehydemissionen schneller als bei den unter Standardbedingungen getesteten Proben, wobei die Ausgangskonzentration mit rund $100 \mu\text{g m}^{-3}$ um die Hälfte niedriger lag als diejenige der Standardproben. Maximal wurden $380 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde an Tag 91 abgegeben, danach sank die Konzentration auf $290 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 147 (letzter Prüftag). Die niedrigsten Aldehydkonzentrationen setzte die bei 15°C geprüfte Probe frei. Beobachtet wurden bis Tag 56 relativ konstante Werte von im Mittel $65 \mu\text{g m}^{-3}$, die im weiteren Verlauf langsam auf $90 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 105 (letzter Prüftag) anstiegen. Im Bereich der Maxima wurden für alle Proben zum Teil deutliche Schwankungen der Aldehydkonzentrationen beobachtet, deren Ursachen nicht klar sind. Der Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte auf die Gesamtaldehydemissionen, die von einer Probe im Lauf der Zeit abgegeben werden, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Dabei sollte ermittelt werden, ob eine erhöhte Temperatur während der Prüfung die Aldehydemissionen insgesamt erhöht oder ausschließlich einen schnelleren Anstieg mit einem hohen, aber kurzfristigen Maximum bedingt. Hinsichtlich der relativen Luftfeuchte sollte betrachtet werden, ob eine begrenzte Einwirkung erhöhter Feuchten zu einer dauerhaften Senkung der langfristigen Aldehydemissionen von Holzprodukten führt.

Hexanal war mit einem Anteil von 75 % bis 85 % der hauptsächlich emittierte Aldehyd, gefolgt von Pentanal mit einem Anteil von rund 20 %. In deutlich niedrigeren Konzentrationen setzte Splintholz die folgenden gesättigten und ungesättigten aliphatischen Aldehyde frei: Butanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, 2-Heptenal, 2-Hexenal, 2-Octenal, 2-Decenal und 2-Undecenal. Ferner wurden Alkohole, Alkane, Ketone und Hexansäure emittiert. Von diesen Stoffen wurden generell höhere Konzentrationen bei einer Temperatur von 30°C oder bei 75 % relativer Luftfeuchte gefunden als bei 15°C oder 25 % relativer Luftfeuchte. Eine Ausnahme bildeten hierbei die unpolaren Alkane, deren Prüfkammerkonzentration vermutlich nicht durch die Luftfeuchte beeinflusst wurde.

Durch eine erhöhte Temperatur beschleunigt sich prinzipiell die oxidative Umsetzung der im Holz enthaltenen Fettsäuren, wobei als hauptsächliche Abbauprodukte Hexanal und Pentanal sowie anteilig, jedoch in weitaus geringeren Mengen, verschiedene gesättigte und ungesättigte Aldehyde, Alkohole, Alkane, Ketone und organische Säuren entstehen

(Schieberle und Grosch 1981, Frankel 1984, Belitz *et al.* 2001). Damit stimmt die Beobachtung überein, dass auch die Prüfkammerkonzentrationen der detektierten Alkohole (1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Octen-3-ol), Ketone (2-Butanon, 2-Heptanon) und der Hexansäure im Prüfungsverlauf anstiegen. Für die detektierten Alkane (Heptan und Octan) wurden hingegen sowohl abklingende Konzentrationen als auch, bei 30 °C Prüftemperatur, das Durchlaufen eines Maximums festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich sowohl um Abbauprodukte als auch um Inhaltsstoffe des Holzes handelt. Nach Assarsson und Åkerlund (1966b) sind n-Alkane als Extraktstoffe in Kiefer und Fichte enthalten. Abbildung 44 zeigt die Summe aus Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen (links) und die Hexansäureemissionen (rechts) der langzeitgetesteten Splintholzproben.

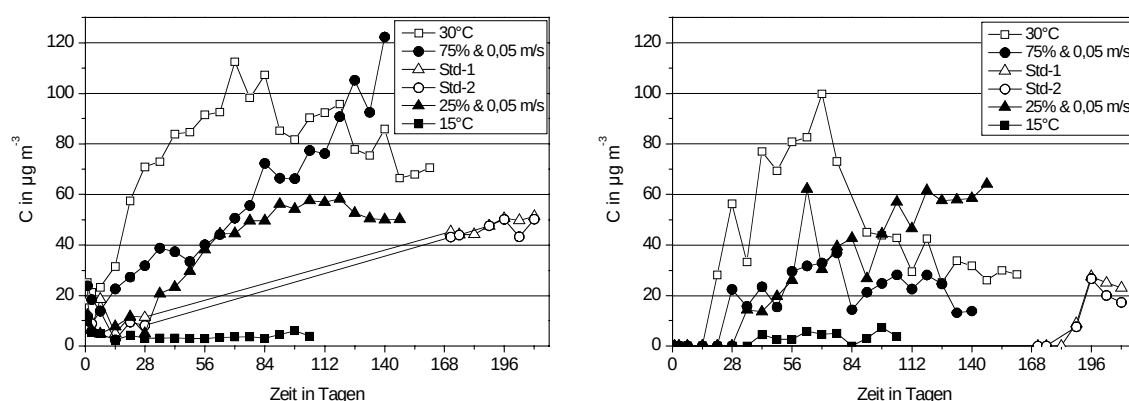


Abbildung 44: Summe der Alkohol-, Keton- und Alkan-Emissionen (links) bzw. der Hexansäureemissionen (rechts) von Langzeitprüfungen an Splintholzproben bei unterschiedlichen Prüfparametern (angegeben sind die jeweils variierten Parameter)

In Tabelle 20 ist der prozentuale Anteil der Summe aus Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen an den Gesamt-VOC-Emissionen aus Splintholz aufgeführt. Erkennbar ist der verstärkende Einfluss von hoher Temperatur bzw. Luftfeuchte und umgekehrt die hemmende Wirkung von niedriger Temperatur bzw. Luftfeuchte.

Tabelle 20: Prozentualer Anteil der Summe der Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen an den Gesamt-VOC-Emissionen der Splintholzproben

Tag	Standard	15 °C	30 °C	0,05 m/s	15 °C & 0,05 m/s	30 °C & 0,05 m/s
1	1	0,5	1	1 (3 d)	1 (3 d)	1 (3 d)
28	2	1	10	3	1	9
Langzeit	20 (210 d)	4 (105 d)	27 (161 d)	-	-	-

Tag	Standard	25 % r. L.	75 % r. L.	0,05 m/s	25 % r.L. & 0,05 m/s	75 % r.L. & 0,05 m/s
1	1	1	1	1 (3 d)	1	1
28	2	3	7	3	2	6
Langzeit	20 (210 d)	-	-	-	26 (147 d)	17 (140 d)

- keine Langzeitmessung

Für alle Proben wurde ein bis zum jeweiligen Prüfungsende steigender Anteil der Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen beobachtet, auch wenn die Emissionen, wie im Fall der 30 °C-Probe, zum Ende der Prüfung bereits wieder sanken (vgl. Abbildung 44). Dies hängt damit zusammen, dass zum einen der Terpenanteil der Gesamt-VOC-Emissionen stetig abnahm und zum anderen die Aldehydemissionen schneller auf ihr Ausgangsniveau abklagen als die Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen. Letzteres ist vermutlich dadurch bedingt, dass die verschiedenen Produkte aus dem Fettsäureabbau unterschiedlich schnell gebildet werden. Gründe sind die unterschiedliche Stabilität der (ungesättigten) Fettsäuren in Abhängigkeit von Anzahl und Lage ihrer Doppelbindungen (Belitz *et al.* 2001) sowie die komplexen Reaktionsabläufe. Nach Frankel (1984) entstehen Sekundär- und Tertiärprodukte wie Alkohole, Alkane, Ketone, Ester, Furane und Säuren zunehmend erst mit fortschreitender Reaktionsdauer.

6.1.4.2 Terpenemissionen

Kernholz

Tabelle 21 zeigt die Faktoren zum Vergleich der unter verschiedenen Prüfbedingungen ermittelten Kernholz-Terpenemissionen. Die Faktoren wurden je Prüftag berechnet und sind die Quotienten aus der Kammerkonzentration der variierten Prüfung und dem Mittelwert der Kammerkonzentrationen der Standardprüfungen (vgl. Gleichung (9), S. 166). Außerdem wurden Quotienten aus den Kammerkonzentrationen der beiden Standardprüfungen berechnet, um ein Maß für die Abweichung der Ergebnisse untereinander zu erhalten. Diese Faktoren lag bei 1,2 bis 1,0. Daraus ergibt sich, dass die von beiden Proben abgegebenen Terpenkonzentrationen vergleichbar groß sind, was durch Abbildung 41 (links) bestätigt wird.

Tabelle 21: Faktoren zum Vergleich der Terpenemissionen aus Kernholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen

Tag	<i>Doppelb. Std.</i>	15 °C	30 °C	0,05 m/s	15 °C & 0,05 m/s	30 °C & 0,05 m/s
1	1,2	0,7	3,0	-	0,7	1,6
3	1,2	0,6	2,6	0,7	0,7	1,4
7	1,1	0,6	2,7	0,7	0,7	1,4
14	1,1	0,6	2,2	0,6	0,6	1,2
21	1,0	0,7	2,4	0,7	0,7	1,5
28	1,0	0,7	2,6	0,8	0,8	1,6

Tag	<i>Doppelb. Std.</i>	25 % r. L.	75 % r. L.	0,05 m/s	25 % r. L. & 0,05 m/s	75 % r. L. & 0,05 m/s
1	1,2	1,9	1,7	-	1,0	0,7
3	1,2	1,6	1,4	0,7	0,8	0,5
7	1,1	1,8	1,3	0,7	1,0	0,6
14	1,1	1,4	0,9	0,6	0,9	0,5
21	1,0	1,7	1,1	0,7	1,1	0,6
28	1,0	1,7	1,2	0,8	1,2	0,6

- keine Messung

Abbildung 45 zeigt die Terpenemissionen der Kernholzproben, die bei erhöhter und gesenkter Temperatur, bei gesenkter Luftgeschwindigkeit bzw. einer Kombination dieser Parameter getestet wurden. In Abbildung 46 sind die Kernholzterpenemissionen dargestellt, die bei erhöhter und gesenkter relativer Luftfeuchte, bei gesenkter Luftgeschwindigkeit sowie unter Kombination dieser Bedingungen geprüft wurden. Die Terpenemissionen der beiden unter Standardbedingungen getesteten Kernproben sind als Mittelwerte zum Vergleich ebenfalls in beiden Abbildungen dargestellt.

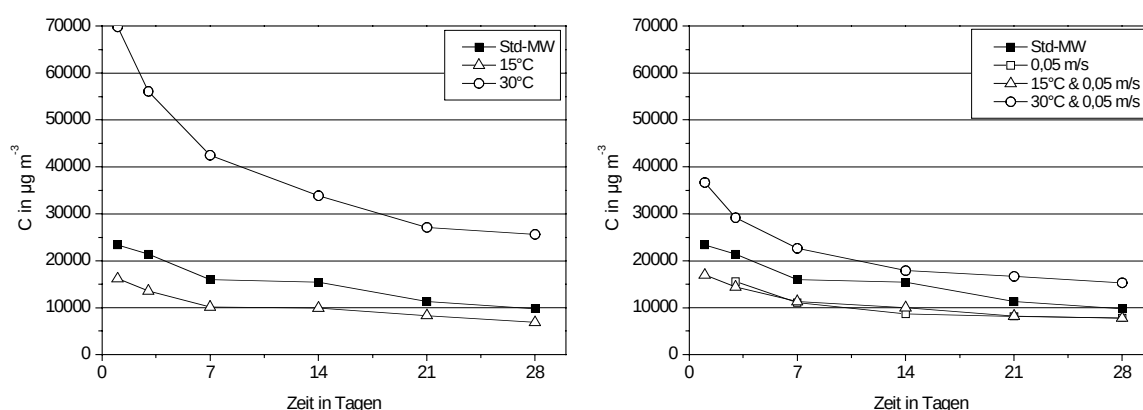


Abbildung 45: Terpenemissionen von Kernholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts)

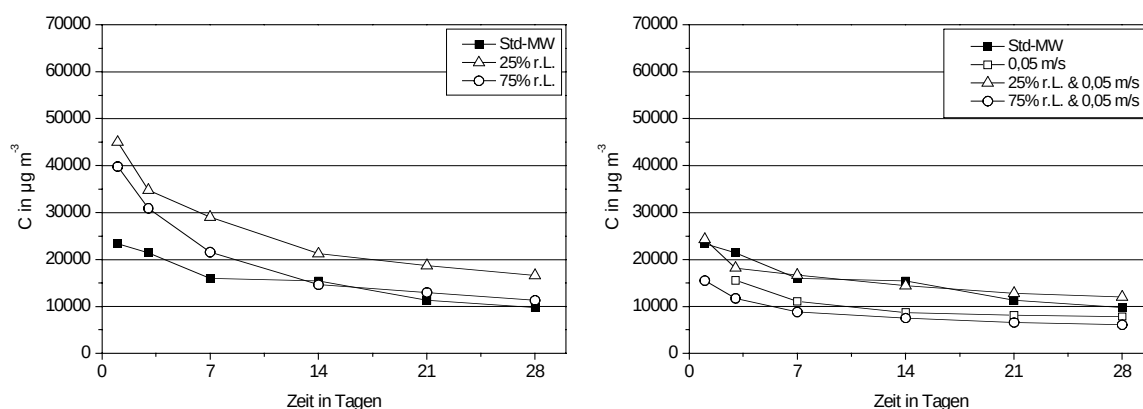


Abbildung 46: Terpenemissionen von Kernholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts)

Im Vergleich zur Prüfung unter Standardbedingungen emittierte die bei 15 °C geprüfte Kernprobe um den Faktor 0,6 bis 0,7 geringere Terpenemissionen, während die bei 30 °C getestete Kernprobe um den Faktor 2,2 bis 3 höhere Terpenemissionen abgab (vgl. Tabelle 21). Bei höheren Temperaturen werden größere Mengen einer Substanz verflüchtigt als bei niedrigeren Temperaturen, da Dampfdruck und Diffusionskoeffizient von der Temperatur der Substanz abhängen (Zellweger *et al.* 1997, ECA 1997a). Jedoch wurden bei 30 °C im Vergleich zu 23 °C deutlich größere Terpenemengen freigesetzt als bei 23 °C im Vergleich zu 15 °C, trotz nahezu gleicher absoluter Temperaturdifferenz. Einen ähnlichen Effekt beobachteten Fechter *et al.* (2006) an Nadelholzmöbeln bei Prüftemperaturen von 17 °C, 23 °C und 28 °C. Die Autoren leiteten daraus einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Temperaturerhöhung und der Freisetzung von Monoterpenen ab.

Die bei einer Luftgeschwindigkeit von $0,05 \text{ m s}^{-1}$ und die bei einer Kombination von 15 °C und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ geprüften Proben zeigten gleich hohe Terpenemissionen, die wie

diejenigen der 15 °C-Probe mit Faktoren von 0,6 bis 0,8 unter den Terpenemissionen der Standardprüfung lagen (Tabelle 21). Damit ergaben sich für Kernholz gleiche Resultate in der Höhe der Terpenemissionen, unabhängig davon, ob bei 15 °C oder 0,05 m s⁻¹ bzw. einer Kombination beider Parameter getestet wurde. Die bei 30 °C und 0,05 m s⁻¹ getestete Kernprobe gab 1,2- bis 1,6-fach höhere Terpenkonzentrationen im Vergleich zur Standardprobe ab. Die absolute Höhe der Emissionen lag um rund die Hälfte niedriger als bei der mit 30 °C geprüften Kernprobe. Es ergab sich ein emissionsenkender Effekt durch geringe Luftgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur: Bei einer Luftgeschwindigkeit von 0,05 m s⁻¹ und 30 °C wurden nur rund halb so hohe Terpenemissionen wie bei 30 °C und Standardluftgeschwindigkeit ermittelt. Bei 23 °C waren die Terpenemissionen um den Faktor 0,7 niedriger, falls mit geringer Luftgeschwindigkeit statt normaler Luftgeschwindigkeit getestet wurde, und bei 15 °C ergaben sich keine Unterschiede.

Nach Wolkoff (1998) wird die Emissionsrate eines Materials durch Evaporation der flüchtigen Verbindungen von der Materialoberfläche, durch Diffusion der flüchtigen Stoffe aus dem Materialinneren bzw. durch eine Kombination dieser Mechanismen, deren Anteile sich im Prüfverlauf ändern können, bestimmt. Während evaporationskontrollierte Emissionen mit steigender Luftgeschwindigkeit zunehmen, sind diffusionskontrollierte Emissionen kaum bzw. nicht durch diese Parameter beeinflusst (Knudsen *et al.* 1999, Topp *et al.* 2001, Woolfenden 2009). Insbesondere für poröse Bauprodukte wird angenommen, dass die Emissionen in erster Linie diffusionskontrolliert sind und damit kein bedeutender Einfluss der Luftgeschwindigkeit auf die Konzentration an freigesetzten Verbindungen besteht (Wolkoff 1998, Topp *et al.* 2001, Lee *et al.* 2005). Beispiele für nahezu ausschließlich evaporationskontrollierte Emissionsquellen sind trocknende Farben oder frisch aufgetragene Holzanstriche. Dabei stellt der Transport durch die Grenzschicht an der Materialoberfläche den begrenzenden Faktor dar; durch hohe Luftgeschwindigkeiten verringert sich die Dicke der Grenzschicht und der Transport wird beschleunigt (Topp *et al.* 2001).

Die eigenen Ergebnisse legen nahe, dass die Freisetzung der Terpenemissionen des hochemittierenden, d. h. stark terpenhaltigen Kernholzes unter Standardbedingungen vorwiegend evaporationskontrolliert war, da ein deutlicher Einfluss der Luftgeschwindigkeit beobachtet wurde. Ferner wirkte eine Verringerung der Luftgeschwindigkeit stärker evaporationssenkend bei höheren Temperaturen als bei niedrigeren Temperaturen. Fechter *et al.* (2006) gehen ebenfalls davon aus, dass die Emissionen von Terpenen aus Nadelhölzern eher evaporations- als diffusionskontrolliert sind, da der Terpengehalt im Vergleich zur Evaporationsrate groß ist und auch im Lauf der Prüfung nicht wesentlich abnimmt.

Eine Veränderung der relativen Luftfeuchte auf 25 % bzw. 75 % (siehe Abbildung 46) ergab in beiden Fällen eine Erhöhung der Terpenkonzentrationen. Bei 25 % relativer Luftfeuchte waren die Emissionen während der gesamten Prüfdauer um einen Faktor von durchschnittlich 1,7 gegenüber dem Mittelwert der Standardprobe erhöht. Die bei 75 % relativer Luftfeuchte getestete Probe gab gegenüber Standardbedingungen am ersten Prüfungstag 1,7 mal mehr Terpene ab, im weiteren Verlauf der Prüfung sank die Höhe der Terpenemissionen jedoch auf das Standardniveau. Diese Ergebnisse lassen keine eindeutigen Aussagen zu und weichen z. T. von denen anderer Untersuchungen ab. Fechter *et al.* (2006) fanden keine Abhängigkeit der Monoterpenkonzentration von der relativen Luft-

feuchte bei Tests an Kindermöbeln, was mit der geringen Polarität dieser Verbindungen begründet wurde. Jann *et al.* (1999) beobachteten für das polare n-Butylacetat aus einer getrockneten Lackoberfläche eine um das 1,6-fach gesteigerte Konzentration bei einer relativen Luftfeuchte von 65 % gegenüber 33 %. Lin *et al.* (2009) hingegen stellten auch für unpolare Aromaten wie Toluol und Xylol aus einem Fussbodenbelag aus gebundenen Holzfasern über den gesamten Prüfungsverlauf erhöhte Emissionen fest, wenn die relative Luftfeuchte von 50 % auf 80 % gesteigert wurde.

Hinsichtlich der relativen Luftfeuchte bei Emissionstests muss berücksichtigt werden, dass Vollholz aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften seine Feuchte der Umgebung anpasst. Dadurch ändert sich während der Prüfung zum einen die Feuchte des Materials, zum anderen wird die Feuchte in der Kammer beeinflusst. Die Holzfeuchte des Probenmaterials betrug nach der technischen Trocknung 12 % (Kern) bzw. 10 % (Splint). Durch Einbringen in eine Umgebung mit 23 °C und 75 % bzw. 25 % relativer Luftfeuchte stellt sich dagegen eine Holzfeuchte von gut 14 % bzw. von knapp 5,5 % ein (Keylwerth und Noack 1964). Für die Emissionsmessungen an Kernholzproben bei 75 % bzw. 25 % relativer Luftfeuchte konnten die Werte der in der Kammer herrschenden Feuchte nicht aufgezeichnet werden. Für die entsprechenden Versuche mit Splintholz ergaben sich jedoch Phasen von 2,3 Tagen bzw. 3,2 Tagen nach Einbringen der Proben, bis die Kammerfeuchte sich auf den Sollwert von 75 % bzw. 25 % relativer Luftfeuchte stabilisiert hatte. Durch die geringere Permeabilität und den höheren Harzgehalt des Kernholzes ist im Vergleich zum Splintholz von einer längeren Feuchtewechselzeit auszugehen, d. h. die Kammerfeuchte wird wahrscheinlich für einen längeren Zeitraum als bei Splintholz nicht den Sollwert erreichen. Außerdem hat die Holzfeuchte einen Einfluss auf die Permeabilität des Materials. Nach Siau (1984) ist Nadelholz im Bereich unter Fasersättigung generell umso durchlässiger, je niedriger die Holzfeuchte liegt. Eine hohe Permeabilität befördert wahrscheinlich die Emissionen flüchtiger Substanzen aus dem Holz. Englund und Kristensson (1995) weisen ferner darauf hin, dass die Oberflächenenergie im Holzinernen abhängig ist von der Holzfeuchte, was wiederum die Adsorption flüchtiger Substanzen an den inneren Holzoberflächen beeinflusst. Die bei den eigenen Untersuchungen beobachtete erhöhte Abgabe von Terpenen aus der Kernholzprobe, die bei 25 % relativer Luftfeuchte geprüft wurde ist möglicherweise mit einem erhöhten Terpenaustrag durch die Trocknung des Materials in der Prüfkammer erklärbar.

Die Emissionsprüfungen bei variierten relativen Luftfeuchten und verringerter Luftgeschwindigkeit (siehe Abbildung 46, rechts) zeigten deutlich niedrigere Terpenemissionen als bei variierten relativen Luftfeuchten und Standardluftgeschwindigkeit. Bei 25 % relativer Luftfeuchte und einer Luftgeschwindigkeit von $0,05 \text{ m s}^{-1}$ wurden vergleichbare Terpenkonzentrationen wie unter Standardbedingungen abgegeben. Hingegen setzte die bei 75 % relativer Luftfeuchte und einer Luftgeschwindigkeit von $0,05 \text{ m s}^{-1}$ getestete Probe um den Faktor 0,5 bis 0,7 (siehe Tabelle 21) geringere Terpenemissionen frei. Die Senkung der Emissionen bei verminderter Luftgeschwindigkeit und 75 % relativer Luftfeuchte bestätigt die oben diskutierte Vermutung, dass Terpenemissionen von Kernholz eher evaporationskontrolliert als diffusionskontrolliert ablaufen. Für eine relative Luftfeuchte von 25 % wurde hingegen kein Einfluss der Luftgeschwindigkeit beobachtet.

Splintholz

Tabelle 22 zeigt die Faktoren für den Vergleich der unter verschiedenen Prüfbedingungen ermittelten Terpenemissionen aus Splintholz. Handelte es sich bei der variierten Emissionsprüfung um eine Doppelbestimmung, wurde der Mittelwert der Prüfkammerkonzentration zur Berechnung der Faktoren verwendet. Als Maß für die Abweichung der Ergebnisse untereinander wurden ausserdem Faktoren aus allen Doppelbestimmungen berechnet.

Für die Splintproben lag der Faktor der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen bei 1,0 und 0,9, d. h. die abgegebenen Terpenkonzentrationen der beiden Proben waren nahezu gleich groß (vgl. Abbildung 41, rechts). Weitere Doppelbestimmungen, die bei Temperaturen oder relativen Luftfeuchten durchgeführt wurden, die vom Standard abwichen, zeigten untereinander etwas größere Abweichungen mit einem Faktor von maximal 1,4 (Doppelbestimmung bei 15 °C).

Tabelle 22: Faktoren zum Vergleich der Terpenemissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen

Tag	Doppelb. Std.	15 °C (Doppelb.)	30 °C (Doppelb.)	0,05 m/s	15 °C & 0,05 m/s	30 °C & 0,05 m/s
1	1,0	0,8 (1,2)	1,9 (1,1)	-	-	-
3	1,0	0,9 (1,3)	1,8 (1,3)	1,4	0,7	1,6
7	1,0	0,9 (1,4)	1,4 (1,1)	1,2	0,6	1,4
14	1,0	0,9 (*)	0,9 (1,1)	0,9	0,7	1,0
21	0,9	1,0 (1,2)	0,8 (1,2)	1,0	0,8	0,7
28	1,0	1,2 (1,3)	0,8 (1,2)	1,1	1,2	1,0

Tag	Doppelb. Std.	25 % r. L. (Doppelb.)	75 % r. L. (Doppelb.)	0,05 m/s	25 % r. L. & 0,05 m/s	75 % r. L. & 0,05 m/s
1	1,0	1,1 (*)	1,0 (*)	-	1,5	1,2
3	1,0	1,1 (1,2)	1,0 (1,1)	1,4	1,5	1,1
7	1,0	0,9 (1,1)	0,9 (1,2)	1,2	1,4	0,9
14	1,0	0,8 (1,1)	0,8 (1,1)	0,9	1,1	0,9
21	0,9	0,8 (0,9)	0,9 (1,0)	1,0	1,2	1,0
28	1,0	0,9 (1,1)	1,1 (1,0)	1,1	1,2	1,1

- keine Messung * nur ein Wert vorhanden

Die Terpenemissionen von Splintholzproben bei variierten Temperaturen und in Kombination mit gesenkter Luftgeschwindigkeit sowie bei variierten Luftfeuchten und in Kombination mit gesenkter Luftgeschwindigkeit sind in Abbildung 47 bzw. Abbildung 48 dargestellt. Die Konzentration der freigesetzten Terpene aller Splintproben lag ca. das 10-fache unter derjenigen der Kernproben, ferner klangen die Terpenemissionen des Splintholzes deutlich schneller ab als die des Kernholzes.

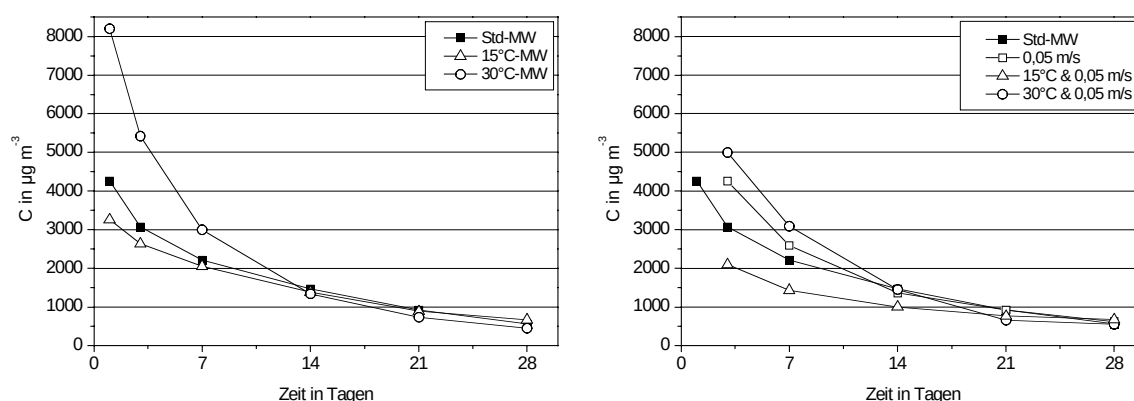


Abbildung 47: Terpenemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts)

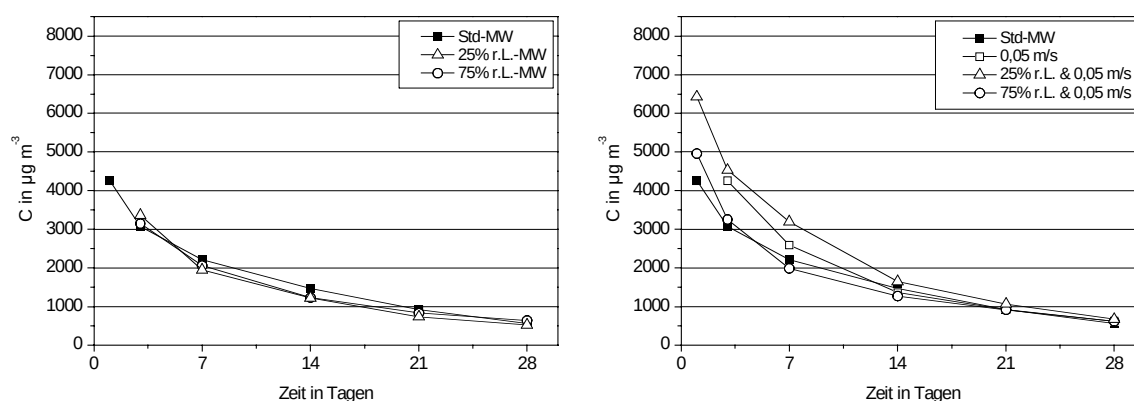


Abbildung 48: Terpenemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts)

Zu Prüfbeginn setzten die bei 30 °C getesteten Splintproben 1,9-fach höhere Terpenkonzentrationen frei als die Standardproben, während die bei 15 °C getesteten Splintproben nur um den Faktor 0,8 geringere Terpenkonzentrationen abgaben (siehe Tabelle 22). Damit hatte die Variation der Temperatur auf Splintproben zu Prüfbeginn den gleichen Effekt wie auf Kernproben, jedoch glich sich im Prüfungsverlauf die Höhe der Terpenemissionen von allen Proben an, so dass ab Tag 14 vergleichbare Konzentrationen freigesetzt wurden. Möglicherweise spielt die höhere Permeabilität des Splints (Polaczek 1980) eine Rolle.

Die bei hoher Temperatur und geringer Luftgeschwindigkeit getesteten Proben setzten zu Prüfbeginn 1,6-fach höhere Terpenkonzentrationen frei als die Standardproben, während die bei niedriger Temperatur und geringer Luftgeschwindigkeit geprüften Proben um den Faktor 0,7 niedrigere Terpenemissionen abgaben (siehe Tabelle 22). Damit lagen die absoluten Konzentrationen zu Prüfbeginn geringfügig unter denen der bei 30 °C bzw. 15 °C und Standardluftgeschwindigkeit getesteten Proben.

Wie bei diesen glich sich im Prüfungsverlauf die Höhe der Terpenemissionen an, ab Tag 21 wurden, unabhängig von den Prüfbedingungen, vergleichbare Konzentrationen

freigesetzt, und zwar in nahezu gleicher Höhe wie von den unter 30 °C bzw. 15 °C und Standardluftgeschwindigkeit getesteten Proben. Damit wurde im Gegensatz zu den Kernholzproben auch bei 30 °C kein deutlicher Effekt der verminderten Luftgeschwindigkeit auf Höhe und Verlauf der Terpenemissionen ermittelt. Ein Grund könnte der geringere Terpengehalt von Splint- gegenüber Kernholz sein, der bewirkt, dass die Diffusion der Terpene aus dem Material auch bei hoher Temperatur die Freisetzung limitiert und daher wie von (Wolkoff 1998, Knudsen *et al.* 1999, Topp *et al.* 2001, Lee *et al.* 2005) beschrieben die Luftgeschwindigkeit keinen deutlichen Einfluss auf die Höhe der Emissionen zeigt. Die bei geringer Luftgeschwindigkeit und Standardtemperatur geprüfte Splintprobe setzte zu Prüfbeginn eine 1,4-fach höhere Terpenkonzentration frei als die Standardproben. Im weiteren Verlauf fand eine Angleichung statt. Unklar blieb, wodurch dieser Effekt bewirkt wurde. Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass trotz der Homogenisierung des Probenmaterials Unterschiede im Terpengehalt, z. B. durch nicht sichtbare Harzgallen, zwischen verschiedenen Proben vorlagen und dadurch unterschiedlich hohe Terpenemissionen auftraten.

Abbildung 48 (links) stellt die Ergebnisse für Terpenemissionen von Splintholzproben aus Prüfungen bei 25 % und 75 % relativer Luftfeuchte dar. Sowohl die Prüfung bei 25 % als auch bei 75 % relativer Luftfeuchte wurde wiederholt, die aus diesen Doppelbestimmungen errechneten Faktoren betrugen 0,9 bis 1,2 bzw. 1,0 bis 1,2. Damit ergeben sich jeweils vergleichbare Werte, deren Abweichung untereinander nur geringfügig höher liegt als die der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen.

Es wurden weder für die bei 25 % noch für die bei 75 % relativer Luftfeuchte getesteten Proben Unterschiede in der Höhe der Terpenkonzentrationen im Vergleich zur Standardprüfung ermittelt. Demgegenüber ergaben sich für die Prüfungen in Kombination von variiert relativer Luftfeuchte und verringerter Luftgeschwindigkeit um den Faktor 1,5 höhere Terpenemissionen aus der Prüfung bei 25 % relativer Luftfeuchte und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ gegenüber Standardbedingungen. Für den Test bei 75 % relativer Luftfeuchte und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ wurden an Tag 1 der Prüfung um den Faktor 1,2 erhöhte Terpenkonzentrationen im Vergleich zur Standardmessung ermittelt. Nach 21 Tagen hatte sich die Höhe der Emissionen aller getesteten Proben angeglichen. Diese Ergebnisse sind unerwartet, da eine verringerte Luftgeschwindigkeit im Fall von diffusionskontrollierten Emissionen keinen Einfluss und im Fall von evaporationskontrollierten Emissionen einen dämpfenden Einfluss auf die Emissionshöhe hat (Knudsen *et al.* 1999, Topp *et al.* 2001).

Hinsichtlich der uneinheitlichen Ergebnisse der Prüfungen bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten und in Kombination mit langsamer Luftgeschwindigkeit sollte der Einfluss unterschiedlicher Luftfeuchten auf die Terpenemissionen mit Holzproben getestet werden, deren Ausgangsfeuchte der Ausgleichsfeuchte im Testklima entspricht. Dazu sollten die Proben bereits während der technischen Trocknung auf die geforderte Feuchte getrocknet werden, da eine nachträgliche Klimatisierung mehrere Tage benötigt und damit das Probenalter beeinflusst. Ferner sollte durch weitere Tests bei verschiedenen, auch extrem hohen, Luftgeschwindigkeiten untersucht werden, in welchem Maß die Terpenemissionen von Kern- und Splintholz evaporations- bzw. diffusionskontrolliert sind und, soweit

durchführbar, mögliche Einflussfaktoren wie Permeabilität und Terpengehalt des Materials ermittelt und charakterisiert werden.

6.1.4.3 Aldehydemissionen

Kernholz

Tabelle 23 zeigt die Faktoren zum Vergleich der bei variierten Prüfbedingungen ermittelten Kernholz-Aldehydemissionen. Als Maß der Abweichung zwischen den beiden bei Standardbedingungen durchgeführten Emissionsprüfungen wurden Faktoren von 1,0 bis 0,7 ermittelt. Damit liegt die Abweichung etwas höher als bei den Terpenemissionen aus den Standarddoppelbestimmungen an Kern- und Splintholz. Bei den Versuchen mit verringerter Luftgeschwindigkeit wurden keine Aldehyde detektiert.

Tabelle 23: Faktoren zum Vergleich der Aldehydemissionen aus Kernholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur und relativer Luftfeuchte sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen

Tag	<i>Doppelb. Std.</i>	15 °C	30 °C
1	1,0	0,7	0,3
7	0,7	0,8	1,3
14	0,8	0,5	1,8
21	0,7	...	2,4
28	0,7	...	...

Tag	<i>Doppelb. Std.</i>	25 % r. L.	75 % r. L.
1	1,0	0,1	0,1
7	0,7	2,0	12,0
14	0,8	4,1	7,2
21	0,7	5,3	6,3
28	0,7	...	...

Fehlmessung an Tag 3 bei Standardproben

... keine Aldehyde detektiert

Abbildung 49 zeigt die Aldehydemissionen von Kernholzproben, die bei erhöhter bzw. gesenkter Temperatur (links) und bei erhöhter bzw. gesenkter relativer Luftfeuchte (rechts) ermittelt wurden. Zum Vergleich sind ebenfalls die Mittelwerte der Aldehydemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Proben dargestellt.

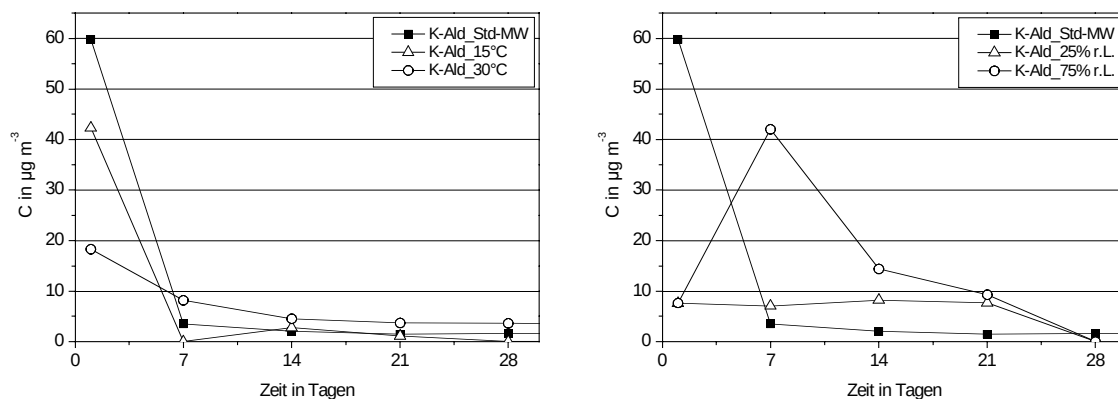


Abbildung 49: Aldehydemissionen von Kernholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. unterschiedlicher relativer Luftfeuchte (rechts)

Die von Kernholzproben abgegebenen Aldehydemissionen betrugen nach spätestens 7 Prüftagen weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$, unabhängig von den Testbedingungen. Eine Ausnahme bildete die unter 75 % relativer Luftfeuchte getestete Probe mit maximal $40 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 7. Die relativ hohen Aldehydkonzentrationen, die zu Prüfbeginn von den unter Standardbedingungen getesteten Proben und der 15 °C-Probe abgegeben wurden, sind möglicherweise auf eine Anreicherung und Zersetzung lipophiler Substanzen während der Probenaufarbeitung zurückzuführen, wie bereits oben diskutiert. Unklar bleibt, warum dieser Effekt nicht bei allen Proben beobachtet wurde.

Die bei 30 °C geprüfte Probe gab im Prüfungsverlauf um 1,3- bis 2,4-fach höhere Aldehydkonzentrationen ab als die Standardproben (siehe Tabelle 23), was auf eine Erhöhung von Dampfdruck und Diffusionskoeffizient durch Temperaturerhöhung zurückzuführen ist (ECA 1997a). Entsprechend dazu gab die bei 15 °C getestete Probe geringfügig niedrigere Aldehydemissionen im Vergleich zur Standardprüfung ab. Die tendenziell höhere Aldehydabgabe der bei 75 % relativer Luftfeuchte geprüften Kernprobe stimmt mit den Ergebnissen von Fechter *et al.* (2006) überein. Jedoch wurden ebenfalls, wenn auch in geringerem Ausmaß, erhöhte Aldehydkonzentrationen bei einer relativen Luftfeuchte von 25 % festgestellt. Zu beachten ist dabei, dass die in Kernholzemissionen detektierten Aldehydkonzentrationen sehr gering sind und daher mit relativ großen Schwankungen behaftet sein können. Unklar ist, warum der 1-Tages-Wert der bei 75 % relativer Luftfeuchte getesteten Probe äußerst gering war. Bei verringerter Luftgeschwindigkeit wurden im überwiegenden Teil der Luftproben keine Aldehyde gefunden. Möglicherweise wurde durch die geringe Luftgeschwindigkeit die Verfügbarkeit von Luftsauerstoff durch eine dicke Grenzfläche an der Materialoberfläche gemindert und dadurch der oxidative Abbau der Fettsäuren zu Aldehyden gehemmt (vgl. Wolkoff (1998) und Knudsen *et al.* (1999)).

Splintholz

Die Faktoren für den Vergleich der bei variiertem Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit ermittelten Aldehydemissionen aus Splintholz sind in Tabelle 24 aufgeführt. Der Quotient aus den Kammerkonzentrationen der beiden Standardprüfungen zeigte mit Faktoren von 1,2 bis 1,5 im Vergleich zu den Doppelbestimmungen für Terpe-
nemissionen unter Standardbedingungen relativ hohe Abweichungen. Die für die Doppelbestimmungen bei 15 °C und 30 °C ermittelten Faktoren lagen bei 1,2 bis 0,9 bzw. 1,0 bis 1,3. Hierbei war zu beobachten, dass sich die Aldehydkonzentrationen der beiden 15 °C-Proben im Prüfungsverlauf etwas annähernten, während sie für die 30 °C-Proben auseinanderstrebten. Die Faktoren der Doppelbestimmungen bei 25 % und 75 % relativer Luftfeuchte zeigten keine derartigen Trends und wiesen mit Werten von 1,1 bis 1,5 auf vergleichbare Abweichungen hin, wie sie für die Doppelbestimmung unter Standardbedingungen zu beobachten waren.

Die tendenziell höhere Abweichung zwischen Doppelbestimmungen von Aldehydemissionen im Vergleich zu Terpendoppelbestimmungen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich bei Terpenen um primäre, bei Aldehyden dagegen um sekundäre Emissionen handelt. Während Terpene inherent in Kiefernholz als Inhaltsstoffe vorkommen, werden Aldehyde über mehrere Reaktionsschritte aus Fettsäuren gebildet, so dass es hierbei vermutlich eher zu Abweichungen in der Menge der entstehenden Aldehyde kommen kann.

Tabelle 24: Faktoren zum Vergleich der Aldehydemissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen

Tag	Doppelb. Std.	15 °C (Doppelb.)	30 °C (Doppelb.)	0,05 m/s	15 °C & 0,05 m/s	30 °C & 0,05 m/s
1	1,2	0,3 (1,2)	1,5 (1,0)	-	-	-
7	1,5	0,4 (1,1)	1,7 (1,1)	0,8	0,3	1,4
14	1,4	0,3 (*)	2,1 (1,1)	0,7	0,3	2,3
21	1,3	0,3 (0,9)	2,4 (1,3)	0,8	0,3	1,6
28	1,3	0,3 (0,9)	3,0 (1,3)	0,9	0,4	3,0

Tag	Doppelb. Std.	25 % r. L. (Doppelb.)	75 % r. L. (Doppelb.)	0,05 m/s	25 % r. L. & 0,05 m/s	75 % r. L. & 0,05 m/s
1	1,2	0,5 (*)	1,3 (*)	-	0,5	1,4
7	1,5	0,5 (1,4)	1,9 (1,2)	0,8	0,6	1,5
14	1,4	0,7 (1,1)	2,4 (1,1)	0,7	0,6	2,0
21	1,3	0,7 (1,3)	2,3 (1,5)	0,8	0,6	2,1
28	1,3	1,0 (1,1)	2,6 (1,4)	0,9	#	2,2

Fehlmessung an Tag 3 bei Standardproben - keine Messung

* nur ein Wert vorhanden

Fehlmessung

In Abbildung 50 sind die Aldehydemissionen von Splintholzproben dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen (links) bzw. bei einer Kombination von variierten Temperaturen und verringerter Luftgeschwindigkeit (rechts) detektiert wurden. Abbildung 51 zeigt die Splintholzaldehydemissionen aus Tests unter verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. einer Kombination von unterschiedlichen Luftfeuchten und verringerter Luftgeschwindigkeit (rechts). Zum Vergleich sind die bei Standardbedingungen ermittelten Aldehydemissionen ebenfalls dargestellt.

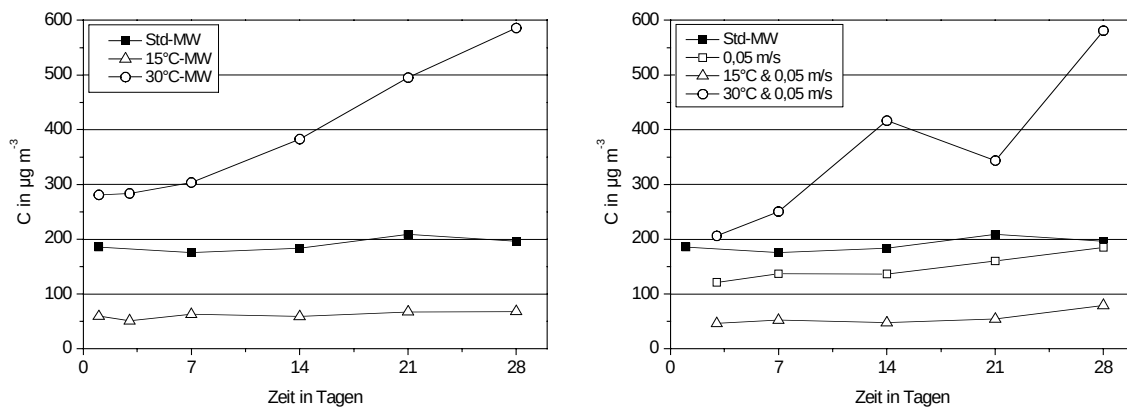


Abbildung 50: Aldehydemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts)

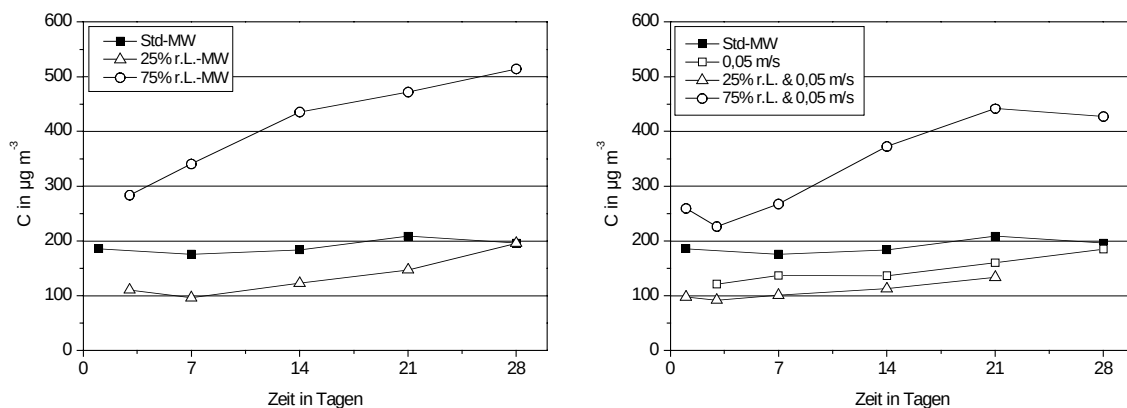


Abbildung 51: Aldehydemissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts)

Die bei Standardbedingungen getesteten Proben setzten über den gesamten dargestellten Prüfzeitraum relativ konstante Aldehydemissionen von gemittelt rund $200 \mu\text{g m}^{-3}$ frei. Im Vergleich dazu wurden bei 30 °C um den Faktor 1,5 (zu Prüfbeginn) bzw. 3,0 (Tag 28) erhöhte Aldehydemissionen detektiert. Neben einer größeren Freisetzung vorhandener Aldehyde aufgrund höherer Dampfdrücke und Diffusionskoeffizienten bei 30 °C gegenüber 23 °C ist zudem vermutlich von einer beschleunigten Aldehydbildung durch die erhöhte

Temperatur auszugehen (Frankel 1984, Belitz *et al.* 2001, Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008). Laut Wolkoff (1998) hat eine Temperaturerhöhung generell eine Steigerung von sekundären Emissionen zur Folge. Demgegenüber waren die Aldehydemissionen der bei 15 °C geprüften Proben um rund zwei Drittel niedriger als die der Standardproben und zeigten keinen Anstieg über den dargestellten Prüfungszeitraum. Daraus kann geschlossen werden, dass niedrige Temperaturen sowohl die Abgabe im Material vorhandener Aldehyde verringern als auch deren Neubildung verlangsamen. Im Langzeitversuch wurden jedoch auch für die bei 15 °C getesteten Proben sehr langsam steigende Aldehydemissionen ermittelt (siehe Abbildung 43). Um eine Aussage über die absolute Verringerung der Aldehydabgabe durch unterschiedliche Prüftemperaturen treffen zu können, muss in sehr langfristigen Versuchen, in denen das Maximum der Aldehydbildung vollständig durchlaufen wird, die absolute Menge der abgegebenen Aldehyde bestimmt und verglichen werden.

Eine Verringerung der Luftgeschwindigkeit (siehe Abbildung 50, rechts) äußerte sich in zunächst geringeren Aldehydekonzentrationen als unter Standardbedingungen. Jedoch näherte sich bis Prüftag 28 die Emissionenhöhe derjenigen bei Standardluftgeschwindigkeit an. Die bei 15 °C und verringerter Luftgeschwindigkeit abgegebenen Aldehydmengen lagen um den Faktor 0,3 unter dem Mittelwert der Standardproben und unterschieden sich damit nicht von denen bei 15 °C und Standardluftgeschwindigkeit freigesetzten Mengen. Bei einer Prüftemperatur von 30 °C und verminderter Luftgeschwindigkeit wurden zu Beginn der Prüfung nur geringfügig höhere Aldehydemissionen, an Prüftag 28 jedoch dreifach höhere Aldehydkonzentrationen als bei Standardbedingungen detektiert, d. h. eine vergleichbare Menge wie für die Prüfung bei 30 °C und Standardluftgeschwindigkeit. Wolkoff (1998) beobachtete bei Prüfung eines PVC-Fussbodenbelags, dass die Emissionen von oxidativ gebildeten Abbauprodukten des im Fussbodenbelag enthaltenen Weichmachers (sekundäre Emissionen) mit zunehmender Luftgeschwindigkeit stiegen. Die Autoren führten diesen Effekt darauf zurück, dass durch eine höhere Luftgeschwindigkeit die Dicke der Grenzschicht an der Probenoberfläche verringert wird und der dadurch erhöhte Frischluftzutritt den oxidativen Abbau des Weichmachers beschleunigt. Knudsen *et al.* (1999) beobachteten ebenfalls für oxidativ entstandene Abbauprodukte aus PVC eine Erhöhung der Emissionen bei erhöhter Luftgeschwindigkeit. Für die eigenen Untersuchungen wurde nur bei Standardtemperatur eine Senkung der Aldehydemissionen durch verminderte Luftgeschwindigkeit beobachtet. Für die Prüfung bei 30 °C ist denkbar, dass der emissionsverstärkende Effekt einer hohen Temperatur, den Wolkoff (1998) insbesondere für sekundäre Emissionen herausstellt, die emissionsdämpfende Wirkung der verringerten Luftgeschwindigkeit überlagert.

Bei einer relativen Luftfeuchte von 75 % wurden 1,3-fach höhere (Prüfbeginn) bzw. 2,6-fach höhere (Tag 28) Aldehydemissionen festgestellt als unter Standardbedingungen. Umgekehrt gaben die bei 25 % relativer Luftfeuchte geprüften Proben zu Beginn des Tests nur die Hälfte der von den Standardproben freigesetzten Aldehydemenge ab. Nach 28 Tagen wurden jedoch gleich hohe Aldehydkonzentrationen freigesetzt. Der Effekt der Luftfeuchte wurde bereits für die Langzeitprüfungen von Aldehydemissionen aus Splintholz (s. o.) diskutiert und beruht mutmaßlich auf einer Wechselwirkung der polaren Wasser-

moleküle in der Prüfkammerluft mit den ebenfalls polaren Aldehydmolekülen im Holz. Nach Huang *et al.* (2006) und Fechter *et al.* (2006) werden die Kräfte, mit denen die polaren flüchtigen Substanzen auf den Oberflächen der Probe adsorbiert sind, durch die Krafteinwirkung der Wassermoleküle geschwächt, wodurch eine größere Menge dieser Substanzen freigesetzt wird. Meininghaus und Uhde (2002) und Lin *et al.* (2009) vermuten eine Konkurrenz der Wassermoleküle mit den polaren flüchtigen Stoffen um Adsorptionsplätze im Holz.

Bei Tests mit 25 % bzw. 75 % relativer Luftfeuchte in Kombination mit verringerter Luftgeschwindigkeit wurden prinzipiell gleiche Effekte und ähnliche Konzentrationen wie bei den Tests mit 25 % bzw. 75 % relativer Luftfeuchte und Standardluftgeschwindigkeit beobachtet, wobei die bei 75 % relativer Luftfeuchte und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ getestete Probe etwas geringere Aldehydemissionen abgab als die bei 75 % relativer Luftfeuchte und Standardluftgeschwindigkeit getesteten Proben. Wie bereits oben beschrieben, wirkt sich nach Wolkoff (1998) und Knudsen *et al.* (1999) eine Verringerung der Luftgeschwindigkeit dämpfend auf sekundäre Emissionen aus, da durch Ausbildung einer starken Grenzschicht der Kontakt der Probenoberfläche mit Luftsauerstoff vermindert ist und daher der oxidative Abbau gehemmt wird. Vergleichbar den Prüfungen bei variierten Temperaturen konnte auch bei variierten relativen Luftfeuchten kein deutlicher Einfluss der verminderten Luftgeschwindigkeit festgestellt werden. Möglicherweise dominiert die Wirkung der relativen Luftfeuchte auf die Aldehydemissionen über den Effekt der verringerten Luftgeschwindigkeit.

6.1.4.4 Gesamt-VOC-Emissionen

Abbildung 52 zeigt die Gesamt-VOC-Emissionen von Kernholz- (links) bzw. Splintholzproben (rechts), die unter Standardbedingungen getestet wurden.

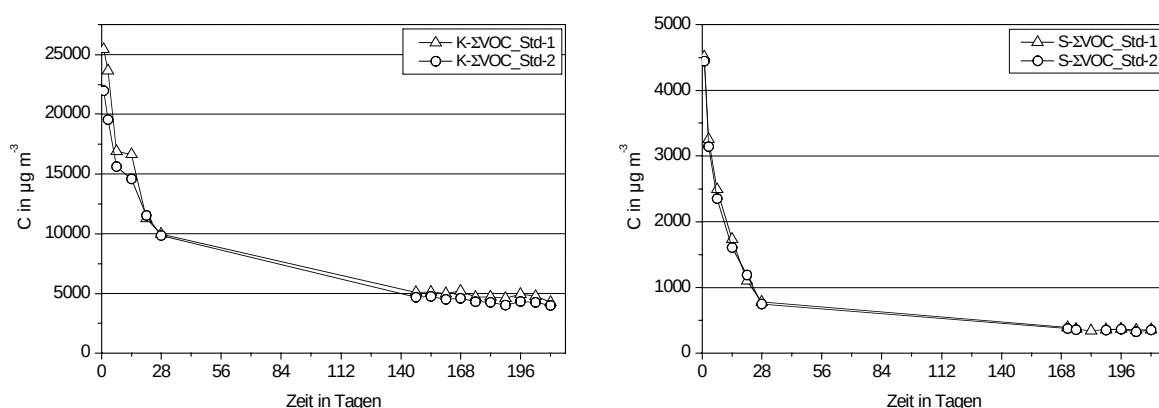


Abbildung 52: Gesamt-VOC-Emissionen der Kernholzproben (links) bzw. Splintholzproben (rechts) bei Standardprüfbedingungen.

Die Zusammensetzung sowohl der Kern- als auch der Splintholzemissionen entsprach im Wesentlichen den Verbindungen, die von Englund (1999) und Larsen *et al.* (2000) in den Emissionen von Kiefernproben detektiert wurden. In den Terpenemissionen von Kern- als auch Splintholz nahmen α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen die größten Anteile ein. Dabei machte α -Pinen rund 40 % der Gesamtterpenemissionen (je Prüftag) aus, während 3-Caren bei ungefähr 35 % lag und β -Pinen bei ca. 20 %. Auch für einige der Proben aus den Versuchen zum Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Produktemissionen (siehe 4.1) wurden ähnliche Anteile ermittelt (vermutlich durch Material von Stamm 2), hingegen emittierte der Großteil jener Proben überwiegend α -Pinen und 3-Caren im Verhältnis von rund 2: 1, während der Anteil des β -Pinen bei unter 1 % bis maximal 2 % lag. Es ist bekannt, dass die Schwankungen in den Monoterpenanteilen zwischen Kiefernindividuen erheblich sein können und unter Umständen größer sind als die Schwankungen aufgrund unterschiedlicher geographischer Herkunft (Lange und Weißmann 1988).

Die Emissionen nahezu aller in der vorliegenden Versuchsreihe getesteten Kernholzproben bestanden zu 99 % aus Terpenen, unabhängig von den Prüfbedingungen. Während des Prüfverlaufs änderte sich dieser Anteil nicht. Daraus ergab sich ein nahezu gleicher Konzentrationsverlauf für die Summe der detektierten Terpene und für die Gesamt-VOC-Emissionen. Neben zahlreichen Monoterpenen wurden in den Kernemissionen Sesquiterpene und Terpenoide gefunden. Bezogen auf Prüftag 1 wurden Sesquiterpen- bzw. Terpenoidkonzentrationen von maximal $150 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $1250 \mu\text{g m}^{-3}$ und minimal $20 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $110 \mu\text{g m}^{-3}$ detektiert.

Sesquiterpene und Terpenoide kommen gegenüber Monoterpenen in deutlich geringeren Anteilen vor, nach Fengel und Wegener (1989) beträgt der Anteil der Sesquiterpene nur ca. ein bis fünf Prozent des gesamten Monoterpenanteils von Kiefer oder Fichte, daher sind die Emissionen entsprechend gering (Strömvall und Petersson 2000). Sowohl Sesquiterpen- als auch Terpenoidemissionen sanken im Prüfungsverlauf kontinuierlich. Vergleichbar den Terpenemissionen wurden tendenziell höhere Sesquiterpen- und Terpenoidkonzentrationen bei Prüfungen mit hoher Temperatur als bei Prüfungen mit niedriger Temperatur emittiert. Neben verschiedenen Terpenen, Terpenoiden und Aldehyden (in der Regel ausschließlich Hexanal) wurden Spuren von Alkoholen, Ketonen und Alkanen gefunden.

Die Splintholzemissionen aller geprüften Proben setzten sich zu Prüfbeginn aus 94 % bis 98 % Terpenen zusammen. Neben α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen traten weitere Monoterpene in geringeren Mengen auf. Im Vergleich zu den Kernholzproben war die absolute Höhe der Terpenemissionen aus Splintholz um einen Faktor von rund 10 geringer, daher wurden Sesquiterpene und Terpenoide in entsprechend geringeren Mengen abgegeben. Im Unterschied zu den Kernholzproben sank der Terpenanteil der Splintholzemissionen im Verlauf aller Prüfungen und betrug nach 28 Tagen noch 38 % bis 88 %. Demgegenüber stieg der Aldehydanteil von 2 % bis maximal 10 % an Prüftag 1 auf 10 % bis 51 % an Prüftag 28. Dieser Effekt war vor allem auf die im Prüfungsverlauf steigenden Konzentrationen der abgegebenen Aldehyde zurückzuführen.

Für alle Splintproben war Hexanal mit einem Anteil an den gesamten Aldehydemissionen (je Prüftag) von rund 75 % bis 85 % der hauptsächlich emittierte Aldehyd. Der Anteil von Pentanal lag bei rund 20 %. In deutlich niedrigeren Konzentrationen wurden die folgenden gesättigten und ungesättigten aliphatischen Aldehyde freigesetzt: Butanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, 2-Heptenal, 2-Hexenal, 2-Octenal, 2-Decenal und 2-Undecenal. Ferner emittierten die Splintproben Alkohole, Alkane, Ketone und Hexansäure.

Da sich für die Splintholzemissionen sowohl die Terpen- als auch die Aldehydanteile im Prüfungsverlauf deutlich veränderten, werden im Folgenden näher auf die Gesamt-VOC-Emissionen der Splintholzproben eingegangen. Die Gesamt-VOC-Emissionen der Kernholzproben entsprachen hingegen weitgehend den Terpenemissionen, da der Terpenanteil 99 % der Gesamt-VOC-Emissionen ausmachte und sich im Verlauf der Prüfungen nicht änderte. Tabelle 25 zeigt die Faktoren für den Vergleich der Gesamt-VOC-Emissionen aus Splintholz bei unterschiedlichen Testbedingungen.

Tabelle 25: Faktoren zum Vergleich der Gesamt-VOC-Emissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Temperatur / relativer Luftfeuchte / Luftgeschwindigkeit sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen

Tag	Doppelb. Std.	15 °C (Doppelb.)	30 °C (Doppelb.)	0,05 m/s	15 °C & 0,05 m/s	30 °C & 0,05 m/s
1	1,0	0,7 (1,2)	1,9 (1,1)	-	-	-
3	1,0	0,8 (1,3)	1,8 (1,2)	1,4	0,7	1,6
7	1,1	0,9 (1,4)	1,4 (1,1)	1,1	0,6	1,4
14	1,1	0,9 (*)	1,1 (1,1)	0,9	0,6	1,1
21	0,9	0,8 (1,2)	1,1 (1,3)	1,0	0,7	0,9
28	1,0	1,0 (1,3)	1,5 (1,3)	1,1	1,0	1,6

Tag	Doppelb. Std.	25 % r. L. (Doppelb.)	75 % r. L. (Doppelb.)	0,05 m/s	25 % r. L. & 0,05 m/s	75 % r. L. & 0,05 m/s
1	1,0	1,1 (*)	1,0 (*)		1,5	1,2
3	1,0	1,1 (1,2)	1,1 (1,1)	1,4	1,5	1,1
7	1,1	0,9 (1,0)	1,0 (1,1)	1,1	1,4	0,9
14	1,1	0,8 (1,1)	1,0 (1,1)	0,9	1,1	1,0
21	0,9	0,8 (0,9)	1,2 (0,9)	1,0	1,1	1,2
28	1,0	1,0 (1,0)	1,6 (0,8)	1,1	1,0	1,4

- keine Messung

* nur ein Wert vorhanden

Wie bereits dargestellt setzten sich die Gesamt-VOC-Emissionen der Splintproben hauptsächlich aus den Terpen- und den Aldehydemissionen zusammen. Da die absolute Höhe der emittierten Terpene jedoch die der freigesetzten Aldehyde übersteigt, ergeben sich in der Summe abklingende Gesamt-VOC-Emissionen und Faktoren, die nur geringfügig von denen der Terpenemissionen abweichen.

In Abbildung 53 und Abbildung 54 sind die Gesamt-VOC-Emissionen aus den Tests bei variiertem Temperatur, Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit dargestellt. Die Kurven verlaufen vergleichbar denen der Terpenemissionen aus Splint, durch die ansteigenden Aldehydemissionen ergeben sich jedoch höhere absolute Gesamt-VOC-Konzentrationen zum Prüfungssende.

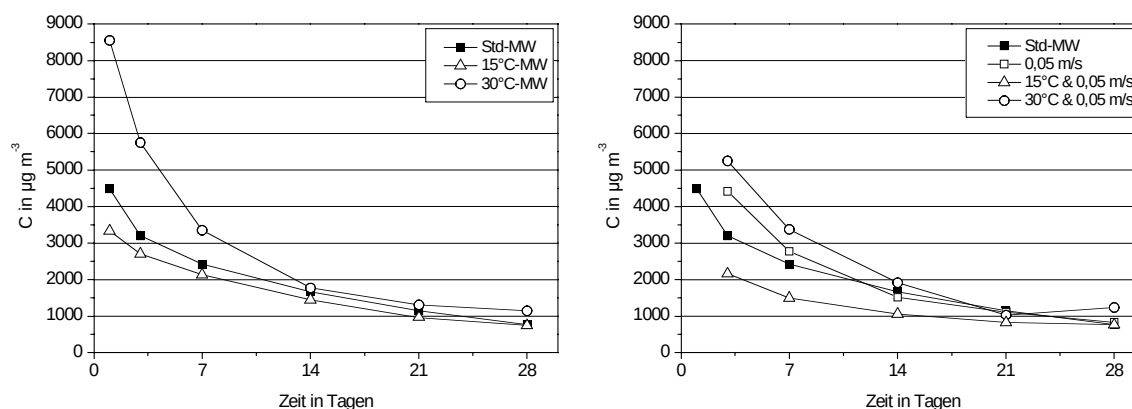


Abbildung 53: Gesamt-VOC-Emissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen Temperaturen (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen (rechts)

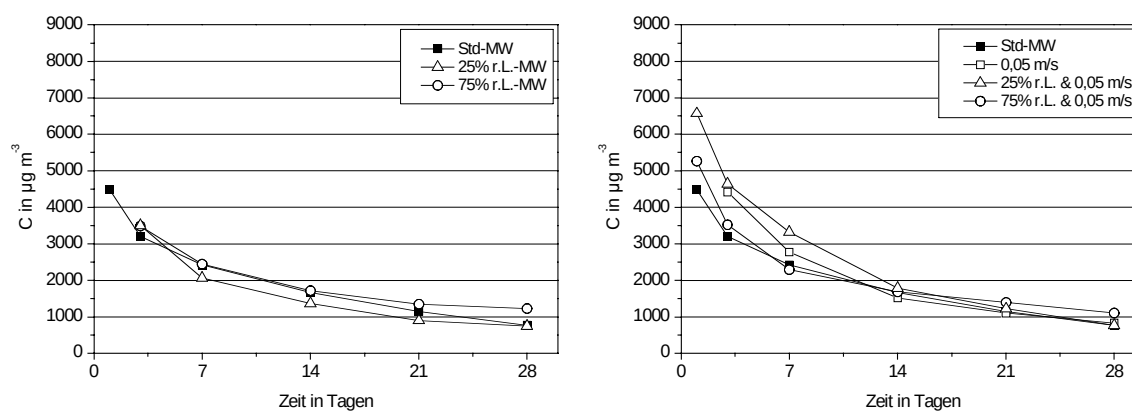


Abbildung 54: Gesamt-VOC-Emissionen von Splintholz, getestet unter Standardbedingungen sowie verschiedenen relativen Luftfeuchten (links) bzw. verringerter Luftgeschwindigkeit und verschiedenen relativen Luftfeuchten (rechts)

6.1.5 Zusammenfassung

Sowohl bei Standardprüfbedingungen als auch bei variierten Prüfbedingungen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Um ein Maß für die Abweichung zu erhalten, wurden Faktoren berechnet (siehe Gleichung (9) S. 166, Ermittlung je Prüftag).

Im Folgenden werden jeweils der höchste und der niedrigste ermittelte Faktor der Doppelbestimmungen genannt:

Doppelbestimmungen bei Standardbedingungen:

- Kernholz: 1,0 – 1,2 / Splintholz: 0,9 – 1,0 (Terpenemissionen)
- Kernholz: 0,7 – 1,0 / Splintholz: 1,2 – 1,5 (Aldehydemissionen)

Doppelbestimmungen bei variierten Bedingungen:

- 15 °C: 1,2 - 1,4 / 30 °C: 1,1 - 1,3 (Terpenemissionen)
- 15 °C: 0,9 - 1,2 / 30 °C: 1,0 - 1,3 (Aldehydemissionen)
- 25 % r. L.: 0,9 - 1,1 / 75 % r. L.: 1,0 - 1,2 (Terpenemissionen)
- 25 % r. L.: 1,1 - 1,4 / 75 % r. L.: 1,1 - 1,5 (Aldehydemissionen)

Kernholz

Die Terpenemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Kernholzproben lagen an Prüftag 1 im Mittel bei $23400 \mu\text{g m}^{-3}$. Über die gesamte Prüfdauer bestanden die von den Kernproben freigesetzten Gesamt-VOC-Emissionen zu rund 99 % aus Terpenen, wobei α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen die größten Anteile ausmachten.

Die Aldehydemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Kernproben betrugen zu Prüfbeginn maximal $60 \mu\text{g m}^{-3}$, dieser Wert sank auf unter $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Hexanal war generell die einzige Komponente der Aldehydemissionen.

Bei einer Prüftemperatur von 30 °C waren die Terpenemissionen um das 2,2- bis 3-fache erhöht gegenüber Standardbedingungen. Bei einer Prüftemperatur von 15 °C wurden mit dem Faktor 0,6 bis 0,7 geringere Terpenkonzentrationen freigesetzt im Vergleich zu Standardbedingungen.

Eine gegenüber Standardbedingungen verringerte Luftgeschwindigkeit von $0,05 \text{ m s}^{-1}$ zog generell verringerte Terpenemissionen nach sich, wobei eine Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet wurde:

- Bei einer Temperatur von 30 °C und gleichzeitig verringerter Luftgeschwindigkeit wurden rund halb so hohe Terpenemissionen wie bei 30 °C und Standardluftgeschwindigkeit ermittelt.
- Bei einer Temperatur von 23 °C und gleichzeitig verringerter Luftgeschwindigkeit waren die Terpenemissionen um den Faktor 0,7 niedriger als bei 23 °C und Standardluftgeschwindigkeit.
- Bei einer Temperatur von 15 °C ergaben sich keine Unterschiede in der Höhe der Terpenemissionen in Abhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit.

Sowohl bei 25 % als auch bei 75 % relativer Luftfeuchte wurden gegenüber Standardbedingungen um den Faktor 1,7 erhöhte Terpenemissionen ermittelt. Bei 25 % relativer Luftfeuchte blieb dieser Unterschied im Vergleich zu den Standardproben im Prüfungsverlauf bestehen. Für die 75 %-Prüfung glichen sich die Terpenemissionen im Prüfungsverlauf denjenigen der Standardproben an.

Wurden die Parameter relative Luftfeuchte und verringerte Luftgeschwindigkeit kombiniert, setzte die bei 25 % und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ getestete Probe gleiche Terpenemissionen frei wie die Standardprobe, während die bei 75 % und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ geprüfte Probe um mindestens die Hälfte niedrigere Terpenemissionen als die Standardprobe abgab.

Die Aldehydemissionen betrugen nach dem Prüftag 1 generell weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Für Prüfungen mit verringerter Luftgeschwindigkeit wurden für den überwiegenden Teil der Prüftage keine Aldehyde in den Emissionen detektiert.

Splintholz

Die Terpenemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Splintproben lagen bei rund $4270 \mu\text{g m}^{-3}$ an Prüftag 1. Auf alle Prüfungen bezogen bestanden die Splintholzemissionen zu Prüfbeginn aus 94 % bis 98 % Terpenen. Die in den größten Mengen emittierten Terpene waren α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen.

Die Aldehydemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Splintholzproben betrugen maximal zwischen $350 \mu\text{g m}^{-3}$ und $400 \mu\text{g m}^{-3}$ an Prüftag 100. Für *alle* getesteten Splintproben wurden im Prüfungsverlauf ansteigende bzw. ein Maximum durchlaufende Aldehydemissionen beobachtet. Hauptbestandteil waren Hexanal und Pentanal in einem Verhältnis von rund 4:1. Andere gesättigte und ungesättigte Aldehyde wurden in deutlich geringeren Mengen gefunden. Der Aldehydanteil betrug zu Prüfstart 2 % bis 10 % der Gesamt-VOC-Emissionen und wuchs bis Prüftag 28 auf 10 % bis 50 %. In den Emissionen der aller Splintholzproben wurden in niedrigen Mengen Alkohole, Alkane, Ketone und Hexansäure detektiert, die als Fettsäureabbauprodukte analog zu den Aldehydemissionen ansteigende bzw. ein Maximum durchlaufende Konzentrationen aufwiesen.

Die Geschwindigkeit des Anstiegs wie auch die Höhe des Maximums der Aldehydemissionen wurde durch die Prüfbedingungen beeinflusst. Dabei wiesen die bei 30 °C bzw. 75 % relativer Luftfeuchte in Kombination mit verringerter Luftgeschwindigkeit getesteten Proben deutlich höhere Maximalwerte auf als die bei 23 °C oder 15 °C bzw. relativen Luftfeuchten von 50 % bzw. 25 % geprüften Proben.

Bei 30 °C Prüftemperatur wurden an Tag 1 das 1,9-fach höhere Terpenemissionen festgestellt als unter Standardbedingungen. Bei 15 °C Prüftemperatur lagen die Terpenemissionen an Tag 1 mit dem Faktor 0,8 unter denen der Standardproben. Wurde neben der Prüftemperatur gleichzeitig die Luftgeschwindigkeit verringert zeigten sich keine weiteren Effekte.

Eine Veränderung der relativen Luftfeuchte hatte keinen Effekt auf die Höhe der Terpenemissionen. Wurde gleichzeitig die Luftgeschwindigkeit verringert, ergaben sich zu

Prüfbeginn sowohl bei 25 % als auch 75 % relativer Luftfeuchte um einen Faktor von maximal 1,5 bzw. 1,2 höhere Terpenemissionen im Vergleich zu den Standardproben.

Wurde ausschließlich die Luftgeschwindigkeit verringert, erhöhten sich die Terpenemissionen zu Prüfbeginn um das 1,4-fache gegenüber den Standardproben.

Unabhängig von den Prüfbedingungen glich sich die Höhe aller Terpenemissionen aus Prüfungen mit variierten Parametern nach rund 14 Tagen Prüfdauer an die der Standardproben an.

Eine Prüftemperatur von 30 °C hatte eine Erhöhung der Aldehydemissionen im Vergleich zu Standardbedingungen um das 1,5-fache an Prüftag 1 und um das 3-fache an Prüftag 28 zur Folge. Bei einer Prüftemperatur von 15 °C lagen die Aldehydemissionen konstant um zwei Drittel niedriger als bei Standardbedingungen.

Bei einer relativen Luftfeuchte von 75 % wurden am ersten Prüftag 1,3-fach und am 28. Prüftag 2,6-fach höhere Aldehydemissionen im Vergleich zu Tests unter Standardbedingungen ermittelt. Bei einer relativen Luftfeuchte von 25 % wurden zu Prüfbeginn halb so hohe Aldehydemissionen detektiert wie unter Standardbedingungen und nach 28 Tagen gleiche Werte wie für Standardproben.

Bei verringerter Luftgeschwindigkeit waren die Aldehydemissionen um den Faktor 0,8 vermindert gegenüber Standardprüfbedingungen, wobei nach 28 Tagen die gleiche Konzentration wie von den Standardproben abgegeben wurde. In Kombination mit einer Temperatur von 15 °C bzw. 30 °C oder einer relativen Luftfeuchte von 25 % bzw. 75 % wurde kein Einfluss der verringerten Luftgeschwindigkeit beobachtet.

6.1.6 Bewertung

Die bei Standardparametern und variierten Bedingungen durchgeführten Doppelbestimmungen zeigten nur geringe Abweichungen in der Höhe der Terpen- und Aldehydemissionen. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die Probenzusammenstellung eine hinreichende Homogenisierung des Materials erzielt wurde.

Die sehr hohen Terpenemissionen der Kernproben und der Anstieg bzw. das Durchlaufen eines Maximums der Aldehydemissionen der Splintproben waren unerwartet, unterstreichen jedoch die große Variationsbreite in der Höhe der Extraktstoffgehalte von Kiefer.

Von allen getesteten Parametern beeinflusste die Temperatur die Terpenemissionen sowohl von Kern als auch Splint am stärksten, wobei für Kernholz vermutlich ein überproportionaler Zusammenhang besteht.

Die relative Luftfeuchte hatte keinen Einfluss auf die Terpenemissionen des Splintholzes. Für die Terpenemissionen des Kernholzes blieb der Einfluss der relativen Luftfeuchte unklar.

Die Freisetzung von Terpenemissionen aus Kernholz verlief wahrscheinlich überwiegend evaporationsdominiert, da die Luftgeschwindigkeit (in Abhängigkeit von der Temperatur) die Höhe der Prüfkammerkonzentration stark beeinflusste.

Die Aldehydemissionen der getesteten Splintholzproben wurden sehr stark und jeweils in ähnlichem Umfang durch Temperatur und relative Luftfeuchte beeinflusst. Bei hoher Temperatur oder Luftfeuchte wurden erheblich größere Mengen an Aldehyden freigesetzt als bei niedriger Temperatur bzw. relativer Luftfeuchte. Der Effekt der Temperatur beruht neben der Erhöhung von Dampfdruck und Diffusionskoeffizient vermutlich auch auf der beschleunigten Bildung von Aldehyden.

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte ist auf Wechselwirkungen zwischen den Wasser- und den Aldehydmolekülen zurückzuführen.

Eine Verringerung der Luftgeschwindigkeit führte zu niedrigeren Aldehydemissionen des Splints im Vergleich zu Standardmessungen. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit der Zufuhr von Luftsauerstoff auf die Bildung der Aldehyde.

6.2 Produktemissionen bei Variation von Beladungsgrad und Luftwechselrate

Durch unterschiedliche Beladungsgrade (L , emittierende Fläche zu Prüfkammervolumen) in Kombination mit unterschiedlichen Luftwechselraten (n , Luftwechsel in der Prüfkammer pro Stunde) wurden Emissionsprüfungen mit flächenspezifischen Luftdurchflussraten (q , Quotient Luftwechselrate zu Beladungsfaktor) von 0,15 / 1 / 1,5 und 10 durchgeführt. Außerdem wurde ein q von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ durch unterschiedliche Anordnungen, z. B. hohen Beladungsgrad bei hohem Luftwechsel, realisiert. Das Probenmaterial bestand entweder aus reinem Splint- oder reinem Kernholz.

6.2.1 Ziel

Die Prüfbedingungen haben unmittelbaren Einfluss auf die Höhe und Zusammensetzung von Produktemissionen (Jann *et al.* 1999). Neben klimatischen Parametern wie Temperatur und relativer Luftfeuchte (vgl. 6.1.1) werden die Emissionen auch von der Luftwechselrate beeinflusst (Wolkoff 1998). In modernen Gebäuden beträgt aufgrund von Energieeinsparmaßnahmen der Luftwechsel üblicherweise unter 1 h^{-1} , während die Raumbeladungen oft über $1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ liegen (Jann *et al.* 1999). Für Emissionsmessungen in Prüfkammern müssen diese Parameter festgelegt werden und gehen als flächenspezifische Luftdurchflussrate q (in $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) in die Berechnung der flächenspezifischen Emissionsrate ein. In der Regel wird davon ausgegangen, dass bei gleichzeitiger Änderung von Beladung und Luftwechsel keine Änderungen in der Prüfkammerkonzentration der abgegebenen Substanzen auftreten, sofern das Verhältnis (q) konstant bleibt (ECA 1997a). Abweichungen können jedoch eintreten, wenn Emissionen weniger durch interne Diffusion als durch Evaporation bestimmt sind (Woolfenden 2009).

Neben der Ermittlung des Einflusses verschiedener Luftdurchflussraten und Beladungsgrade (unterschiedliche q) auf die Höhe und Zusammensetzung der Produktemissionen sollte auch untersucht werden, ob die Produktemissionen gleich bleiben, wenn q konstant $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ beträgt, jedoch durch unterschiedliche Kombinationen von Beladungsgrad und Luftwechselrate realisiert wird. Daraus sollten Rückschlüsse gezogen werden, inwiefern die beobachteten Emissionen diffusions- oder evaporationkontrolliert aus Kiefern schnittholz freigesetzt werden.

6.2.2 Material

Zu Herkunft, Einschnitt und Trocknung des Materials siehe 6.1.2. Die getrockneten Probenbretter wurden bis zur Aufarbeitung in Aluminiumfolie verpackt bei -20°C gelagert. Zur Fertigung der Prüfkörper wurden die Bretter um ca. 1 mm je Seite auf eine Stärke von 24,2 mm gehobelt. Um für jede Prüfung möglichst vergleichbares Material zur Verfügung stellen zu können, wurden ausschließlich Bretter vom selben Stamm verwendet und jede Probe zu ähnlichen Anteilen aus verschiedenen Bereichen des Stammes (oben, unten, Mitte) zusammengestellt. Dazu wurden die Probenbretter wie in 6.1.2 beschrieben in Stücke von 2 cm Breite und 10 cm Länge geschnitten und diese Abschnitte zu Prüfkörpern kombiniert. Da bei der vorliegenden Versuchserie der Beladungsgrad variierte, wurden die Abschnitte in unterschiedlicher Anzahl kombiniert:

- Standardbeladungsgrad: Probe aus Kombination von 18 Abschnitten
- hoher Beladungsgrad: Probe aus Kombination von 30 Abschnitten
- niedriger Beladungsgrad: Probe aus Kombination von 3 Abschnitten.

Brettabschnitte mit Holzfehlern wie Ästen, Harzgallen, Rissen, eingewachsener Rinde bzw. Baumkante wurden ausgesondert. Die Kanten aller Abschnitte wurden mit selbstklebender Aluminiumfolie abgedichtet, um ausschließlich die Abgabe von Verbindungen aus den Brettflächen zu ermitteln. Die einzelnen Abschnitte einer Probe wurden zur besseren Handhabung und Positionierung in der Prüfkammer mit Draht zu größeren Flächen zusammengebunden.

6.2.3 Methoden

Die Emissionsprüfungen wurden nach DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) (vgl. 4.1.3) durchgeführt. Als Prüfkammern kamen Glasexsikkatoren mit einem Volumen von 23,5 Litern zur Verwendung. Variiert wurden der Beladungsgrad und der Luftwechsel in den Kammern. Als Beladungsgrade wurden der Standardbeladungsgrad von $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (L-Std), ein hoher Beladungsgrad von $4,6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (L-hoch) sowie ein niedriger Beladungsgrad von $0,46 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (L-niedrig) verwendet. Die erforderliche Größe der emittierenden Oberfläche wurde im Fall des hohen und des niedrigen Beladungsgrads durch teilweises Abkleben der Probenoberfläche mit selbstklebendem Aluminiumband erzielt. Die Luftwechselrate wurde gegenüber dem als Standard verwendeten Wert von $3,1 \text{ h}^{-1}$ (n-Std) auf $4,6 \text{ h}^{-1}$ erhöht (n-hoch) bzw. auf $0,46 \text{ h}^{-1}$ gesenkt (n-niedrig).

Daraus resultierten Abstufungen zwischen den unterschiedlichen Luftwechselraten um den Faktor 6,7 ($0,46 \text{ h}^{-1}$ zu $3,1 \text{ h}^{-1}$), den Faktor 1,5 ($3,1 \text{ h}^{-1}$ zu $4,6 \text{ h}^{-1}$) bzw. den Faktor 10 ($0,46 \text{ h}^{-1}$ zu $4,6 \text{ h}^{-1}$). Diese Werte ergaben sich einerseits aus der Forderung, vom Standardwert deutlich verschiedene Luftwechselraten zu realisieren, andererseits bestanden Beschränkungen durch die zur Verfügung stehende Ausstattung.

Folgende Variationen wurden mit Kern- bzw. Splintholzproben getestet:

Flächenspezifische Luftwechselrate $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit

- L-Std ($3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), n-Std $3,1 \text{ h}^{-1}$
- L-hoch ($4,6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$)
- L-niedrig ($0,46 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$)

Niedrige Luftwechselrate n-niedrig = $0,46 \text{ h}^{-1}$

- L-Std ($3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), resultierendes $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Hohe Luftwechselrate n-hoch = $4,6 \text{ h}^{-1}$

- L-Std ($3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), resultierendes $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
- L-niedrig ($0,46 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$), resultierendes $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

Die Kombination von geringem Luftwechsel mit $0,46 \text{ h}^{-1}$ bei hohem Beladungsgrad mit $4,6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ wurde nicht getestet, da voraussichtlich sehr hohe Kammerkonzentrationen aus diesen Parametern resultieren und entsprechend geringe Luftprobennahmeholumina erforderlich werden. Neben einer möglichen Überladung der Trennsäule des GC-MS ergeben sich daraus, wie unter 6.1.3 beschrieben, insbesondere Probleme mit der Quantifizierung von Substanzen, die z. B. als Abbauprodukte des Tenax TA nicht aus der Prüfkammerluft stammen. Die Luftprobennahme, Analytik und Auswertung wurden wie in 6.1.3 beschrieben vorgenommen. Die Darstellung der Summe der Aldehydemissionen erfolgt ohne Benzaldehyd. Unbekannte Peaks in den Chromatogrammen der Kern- und Splintholzproben wurden nach Substanzklassen (Monoterpene und Terpenoide) mittels Massenspektrenbibliothek (National Institute of Standards and Technology - NIST, 2002) identifiziert, siehe Anhang VII b). Eine Quantifizierung dieser Substanzen wurde mittels Einpunktkalibrierung mit Toluol_{d8} vorgenommen. Die Addition aller Einzelkonzentrationen einer Messung ergab als Summenwert den Gesamt-VOC-Wert. Die Prüfdauer betrug 28 Tage. Aufgrund der geringen Materialausbeute konnte nur eine Doppelbestimmung für die Emissionsprüfung unter Standardbedingungen an Splintholz durchgeführt werden.

Um den Einfluss verschiedener Luftwechselraten und Beladungsgrade auf die Emissionen zu bewerten, wurden wie für die Versuche in 6.1 neben der Darstellung der Prüfkammerkonzentrationen über die Prüfdauer auch Konzentrationsänderungsfaktoren nach Jann *et al.* (1999) ermittelt. Die Faktoren bestimmen sich je Prüftag als Quotient aus der Prüfkammerkonzentration des variierten Tests zur Prüfkammerkonzentration aus dem Standardtest (vgl. Gleichung (9) S. 166).

Im Fall der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen an Splintholz wurde für die Berechnung der Faktoren der Mittelwert verwendet. Für die Doppelbestimmung wurde ebenfalls der Faktor zwischen den beiden Einzelwerten ermittelt, um die Abweichung zu beurteilen.

6.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die unter Standardbedingungen ermittelten Prüfkammerkonzentrationen der von Kernholz bzw. Splintholz emittierten Terpene sind in Abbildung 55 dargestellt. Im Vergleich zu den unter Standardbedingungen getesteten Kern- bzw. Splintholzproben aus der Versuchsreihe mit veränderten klimatischen Parametern (siehe 6.1.4) fallen die erheblich geringeren Terpenemissionen auf. Während die Standardproben aus den vorliegenden Versuchen rund $9020 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern) bzw. im Mittel $820 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint) Terpene an Prüftag 1 freisetzen, lagen die entsprechenden Werte aus der Versuchsreihe mit veränderten Klimabedingungen bei rund $23400 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern, siehe Abbildung 41, links) bzw. über $4270 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint, siehe Abbildung 41, rechts). Für beide Versuchsserien wurde Material von jeweils ausschließlich einem Stamm verwendet, um je Serie homogenes, d. h. vergleichbares Probenmaterial erzeugen zu können. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen weisen auf deutlich verschiedene Harzgehalte der beiden verwendeten Stämme hin und bestätigen somit, dass der Harzgehalt von Kiefernindividuen vom gleichen Standort und mutmaßlich der gleichen geographischen Herkunft erheblich schwanken kann, vgl. Hiltunen *et al.* (1975), Lange und Weißmann (1988) und Thompson *et al.* (2006).

Die standardgetesteten Splintproben emittierten gerundet $510 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $440 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde zu Prüfbeginn (siehe Abbildung 56, rechts). Die etwas höher emittierende Probe wurde bis 77 Tage weiter getestet und setzte dann $295 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde frei (nicht graphisch dargestellt). Diese Beobachtung legt nahe, dass das Maximum der Aldehydbildung bereits vor Testbeginn durchlaufen wurde, d. h. der Fettsäureabbau war zu Prüfbeginn bereits stärker fortgeschritten als bei dem Stamm, der für die klimavariierten Versuche verwendet wurde und dessen Splintholzproben steigende Aldehydmengen abgaben (vgl. 6.1.4). Lagerdauer und -bedingungen haben einen großen Einfluss auf den Fettsäureabbau (Assarsson 1966a, Sjöström 1993, Svedberg *et al.* 2004, Arshadi und Gref 2005, Nielsen *et al.* 2008), konnten jedoch für die beiden Stämme für den Zeitraum vor dem Transport in das Sägewerk nicht zurückverfolgt werden. Unterschiede in der absoluten Höhe der Aldehydemissionen können ferner bedingt sein durch unterschiedliche Fettsäuregehalte der verwendeten Stämme; nach Piispanen und Saranpää (2002) kann der Gehalt an Fettsäuren zwischen Bäumen gleicher Herkunft erheblich schwanken. Die Aldehydemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Kernholzproben (siehe Abbildung 56, links) betrugen um $10 \mu\text{g m}^{-3}$ und lagen damit auf einem ähnlichen Niveau wie die Werte aus den Prüfungen mit variierten klimatischen Parametern (vgl. Abbildung 42). Abbildung 57 zeigt die Gesamt-VOC-Emissionen aus Kern- und Splintholz unter Standardtestbedingungen.

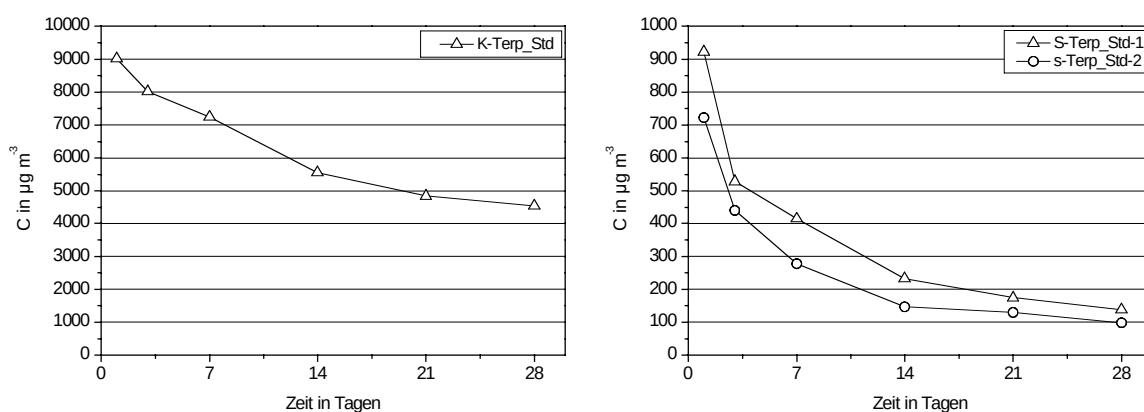


Abbildung 55: Terpenemissionen von Kernholzproben (links) und Splintholzproben (rechts, Doppelbestimmung) unter Standardprüfbedingungen

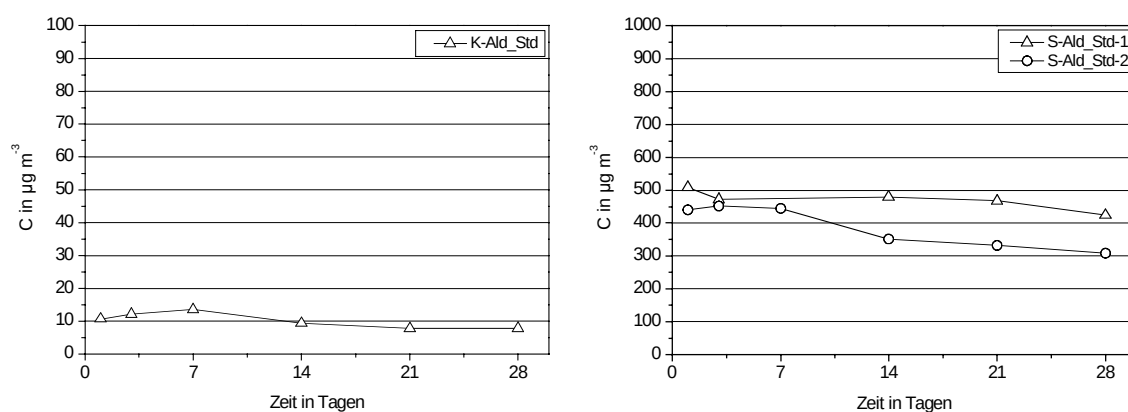


Abbildung 56: Aldehydemissionen von Kernholzproben (links) und Splintholzproben (rechts, Doppelbestimmung) unter Standardprüfbedingungen

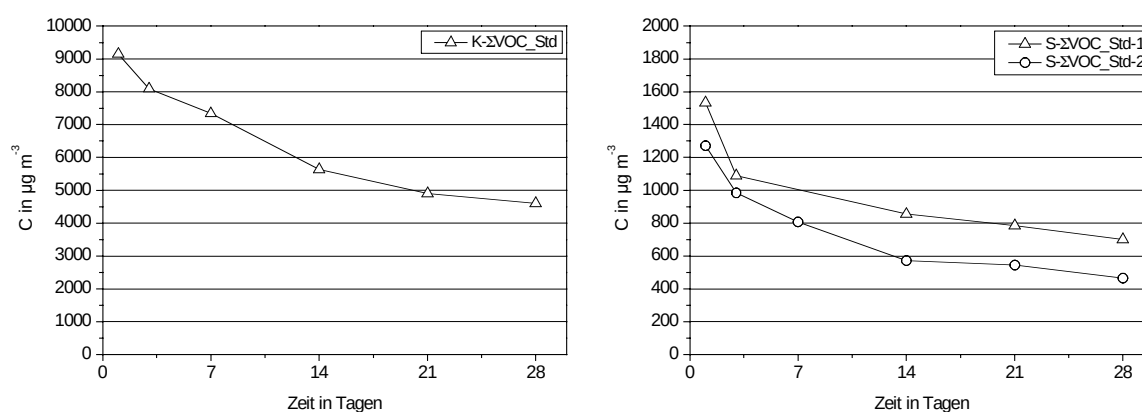


Abbildung 57: Gesamt-VOC-Emissionen von Kernholzproben (links) und Splintholzproben (rechts, Doppelbestimmung) unter Standardprüfbedingungen

Die von den Kern- und Splintproben emittierten Verbindungen umfassten die für Kiefer typischen Substanzen. Die Terpenemissionen bestanden hauptsächlich aus α -Pinen und 3-Caren in einem Verhältnis von ca. 2:1 sowie β -Pinen mit einem Anteil von 1-2 % an der Summe der Terpenemissionen. Verschiedene weitere Terpene machten einen Anteil von zusammen unter 10 % aus, bezogen auf die Summe der Terpenemissionen. Damit ergaben sich ähnliche Anteile wie für den überwiegenden Teil der Proben aus den Trocknungsversuchen (siehe 4.1). Hexanal war der in den höchsten Konzentrationen auftretende Aldehyd bzw. in Kernholzemissionen der einzige detektierte Aldehyd. In Splintholzemissionen wurden ferner Pentanal und, in deutlich geringeren Mengen, weitere gesättigte und zum Teil ungesättigte aliphatische Aldehyde gefunden. Hexanal und Pentanal traten in einem Verhältnis von ca. 3:1 auf.

Die Terpenemissionen der getesteten Kernholzproben machten mit 98 % bis 99 % den weitaus größten Anteil der Gesamt-VOC-Emissionen aus. Der Terpenoidanteil betrug 1 % oder weniger. Aldehyde wurden in etwas geringeren Mengen abgegeben als Terpenoide, während Verbindungen anderer Substanzklassen in der Regel nicht auftraten. Die Zusammensetzung der Kernholzemissionen blieb im Prüfungsverlauf konstant, hingegen änderte sich die Zusammensetzung der Splintholzemissionen deutlich während der Prüfung. Dabei betrug der Terpenanteil zu Prüfbeginn im Mittel 56 % und sank nach 28 Tagen auf 19 %. Der Aldehydanteil stieg dagegen von rund 36 % an Tag 1 auf 66 % an Tag 28. Terpenoide machten relativ konstant maximal 1 % der Gesamt-VOC-Emissionen aus. Der Anteil der detektierten Alkohole, Ketone, Alkane sowie der Hexansäure betrug zusammen 7 % zu Prüfstart und 10 % zu Prüfende. Für die unter Standardbedingungen bis Tag 77 geprüfte Splintholzprobe ergaben sich an Prüftag 77 (nicht dargestellt) folgende Anteile: Terpene 12 %, Aldehyde 69 %, Terpenoide 1 %, Verbindungen anderer Substanzklassen 13 %. Weder für die Kernholz- noch für die Splintholzproben konnten Veränderungen in der Zusammensetzung der Emissionen in Abhängigkeit von den variierten Prüfparametern festgestellt werden.

6.2.4.1 Kernholzemissionen

Tabelle 26 führt die Faktoren zum Vergleich der unter verschiedenen Beladungsgraden und Luftwechselraten ermittelten Kernholzemissionen von Terpenen und Aldehyden auf. Für Emissionsprüfungen mit $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, die unter verschiedenen Kombinationen von Beladungsgrad und Luftwechsel durchgeführt wurden, ergaben sich unterschiedliche Faktoren im Vergleich zur ebenfalls bei $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ geprüften Standardprobe. Dabei emittierten die bei niedrigem Beladungsgrad und niedrigem Luftwechsel getesteten Proben um den Faktor 0,2 bis 0,3 und die bei hohem Beladungsgrad und hohem Luftwechsel geprüften Proben um den Faktor 0,5 bis 0,7 geringere Terpenemissionen als die Standardproben. Die Aldehydemissionen lagen mit mittleren Faktoren von 0,3 bzw. 0,5 für niedrigen Beladungsgrad gekoppelt mit niedrigem Luftwechsel bzw. hohem Beladungsgrad gekoppelt mit hohem Luftwechsel ebenfalls niedriger als unter Standardbedingungen. Im Verlauf der Prüfungen blieben die Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben weitgehend konstant (vgl. Abbildung 58).

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch dazu, dass sich bei gleichem q die Kammerkonzentration nicht ändert, da diese proportional ist zur emittierenden Probenoberfläche und umgekehrt proportional zur Luftwechselrate (ECA 1997a, Jann *et al.* 1999). Nach ECA Report Nr. 18 (1997a) müssen bei Veränderung des Beladungsgrads Kanteneffekte beachtet werden. Bei allen verwendeten Proben wurden die Kanten mit selbstklebender Aluminiumfolie versiegelt, um ausschließlich die Emissionen aus den Brettflächen zu messen. Durch das Einschnittmuster wiesen zudem alle Brettflächen eine tangentielle Orientierung auf, somit waren zwischen verschiedenen Prüfkörpern keine Unterschiede in der Permeabilität mit möglichen Effekten auf die Emissionen zu erwarten. Ferner können unterschiedlich hohe Prüfkammerkonzentrationen unabhängig von den Prüfbedingungen durch Abweichungen in den Extraktstoffgehalten der verschiedenen Proben bedingt sein. Trotz der Homogenisierung durch die Probenzusammenstellung kann der Gehalt an Inhaltstoffen z. B. durch verdeckte Harzeinschlüsse zwischen verschiedenen Proben schwanken. Werden diese Möglichkeiten verworfen, können die Ergebnisse ein Hinweis darauf sein, dass Terpene von Kiefern Kernholz vorrangig evaporations- statt diffusionskontrolliert freigesetzt werden. Nach Knudsen *et al.* (1999), Topp *et al.* (2001) und Woolfenden (2009) sind evaporationsdominiert freigesetzte Emissionen insbesondere durch unterschiedliche Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche beeinflusst. Woolfenden (2009) weist darauf hin, dass in kleinen Prüfkammern häufig Bereiche unterschiedlicher Luftgeschwindigkeiten auftreten. Daraus resultieren stark schwankende und entsprechend schlecht reproduzierbare Prüfkammerkonzentrationen der fraglichen Verbindungen. Für die eigenen Versuche wurde die Luftgeschwindigkeit an den Probenoberflächen bei unterschiedlichen Beladungsgraden an verschiedenen Stellen kontrolliert, jedoch waren nicht alle Bereiche der Proben, gerade bei hohen Beladungsgraden, für eine Messung zugänglich. Daher ist es möglich, dass Abweichungen der Luftgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Kammerbeladung bestanden. Die Ergebnisse einer Studie von Fechter *et al.* (2006) und eigene Untersuchungen zu Terpenemissionen von Kernholz, das bei unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten getestet wurde (siehe 6.1.4.2) deuten ebenfalls auf eine vorwiegend evaporationskontrollierte Terpenefreisetzung bei Kernholz hin.

Tabelle 26: Faktoren zum Vergleich der Terpen- und Aldehydemissionen aus Kernholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Beladungsgrad und Luftwechselrate (q in $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

TERPENE

Tag	L-niedrig & n-niedrig ($q = 1$)	L-hoch & n-hoch ($q = 1$)	L-Std & n-niedrig ($q = 0,15$)	L-Std & n-hoch ($q = 1,5$)	L-niedrig & n-hoch ($q = 10$)
1	0,2	0,5	3,2	0,5	0,03
3	0,2	0,6	3,2	0,5	0,03
7	0,2	0,6	3,2	0,5	0,03
14	0,3	0,6	3,2	0,5	0,03
21	0,3	0,7	3,5	0,5	0,03
28	0,3	0,7	3,7	0,5	0,03

ALDEHYDE

Tag	L-niedrig & n-niedrig ($q = 1$)	L-hoch & n-hoch ($q = 1$)	L-Std & n-niedrig ($q = 0,15$)	L-Std & n-hoch ($q = 1,5$)	L-niedrig & n-hoch ($q = 10$)
1	0,6	#	3,7	0,9	#
3	0,4	#	2,7	0,8	0,5
7	0,1	0,5	2,1	0,6	0,5
14	0,3	0,6	2,5	0,7	0,6
21	0,3	0,5	2,5	0,7	0,6
28	0,2	0,5	2,1	0,6	0,6

Fehlmessung

Bei der Variation von q durch Senkung der Luftwechselrate steigt nach Jann *et al.* (1999) die Prüfkammerkonzentration umgekehrt und direkt proportional. Nach ECA Report Nr. 18 (1997a) ist die Kammerkonzentration umgekehrt proportional zur Luftwechselrate. Demnach war für die Emissionsprüfungen bei $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Standardbeladungsgrad und niedriger Luftwechselrate) bzw. $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Standardbeladungsgrad mit hoher Luftwechselrate) mit Kammerkonzentrationen zu rechnen, die mit einem Faktor von 6,7 über bzw. 0,67 unter den Konzentrationen liegen, die bei Standardbedingungen ($q = 1 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad und Standardluftwechselrate) ermittelt wurden. Ermittelt wurden jedoch bei $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nur maximal halb so große Faktoren von rund 3,3 für die Terpenemissionen und 2,6 für die Aldehydemissionen. Für die Versuche bei $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ lagen die Faktoren bei 0,5 (Terpene) bzw. rund 0,7 (Aldehyde) und wichen somit im Fall der Terpene ebenfalls vom erwarteten Wert ab. Abbildung 59 zeigt, dass die Unterschiede in den Prüfkammerkonzentrationen insbesondere für Terpene im Prüfungsverlauf relativ konstant blieben.

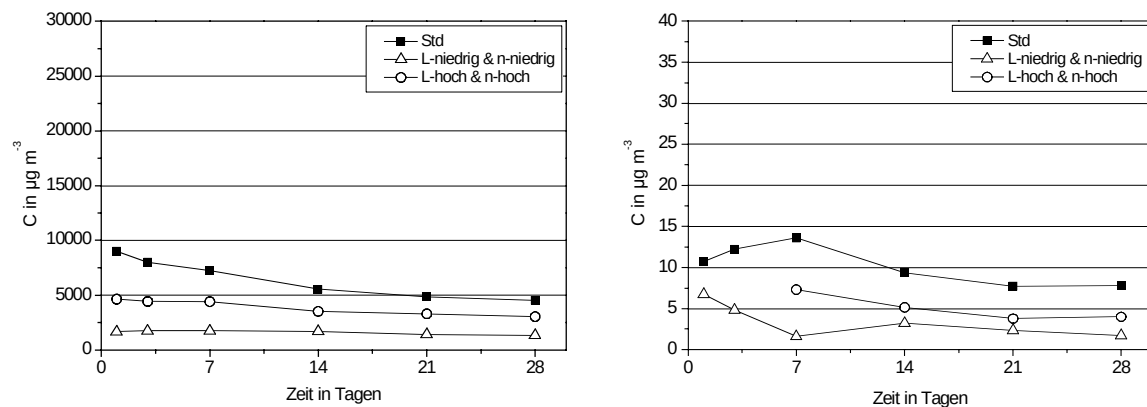


Abbildung 58: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Kernholz, getestet bei Standardbedingungen sowie bei Kombination von niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate bzw. hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate; $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für alle drei Prüfungen

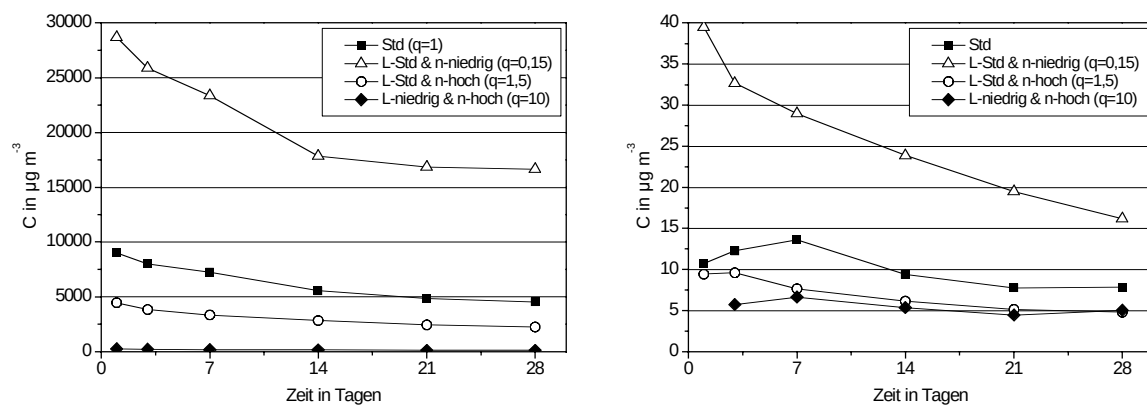


Abbildung 59: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Kernholz, getestet bei Standardbedingungen ($q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) sowie bei Kombination von Standardbeladung und niedriger Luftwechselrate ($q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), bei Kombination von Standardbeladung und hoher Luftwechselrate ($q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und bei niedrigem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate ($q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

Wird von jeweils proportionalen Beziehungen zwischen Beladungsgrad bzw. Luftwechselrate und der Prüfkammerkonzentration ausgegangen, ist für die Versuche mit $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ durch die hohe Luftwechselrate ein Faktor von 0,67 und durch den geringen Beladungsgrad ein Faktor von 0,15 zu erwarten, um die die Kammerkonzentration gegenüber Standardbedingungen abnimmt. Einen multiplikativen Effekt vorausgesetzt, ergibt sich ein Gesamtfaktor von 0,1. Jedoch waren gemessenen Terpenemissionen in deutlich stärkerem Maße (Faktor 0,03) und die Aldehydemissionen in wesentlich geringerem Maße (Faktor 0,5 bis 0,6) reduziert.

Wie bereits für die Versuche mit verschiedenen Beladungsgraden und Luftwechselraten bei konstantem $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ diskutiert wurde, deuten auch diese Ergebnisse darauf hin,

dass die Emissionen des Kernholzes nicht vorwiegend diffusionskontrolliert abgegeben werden, wie allgemein für poröse Bauprodukte angenommen (ECA 1997a, Wolkoff 1998, Jann *et al.* 1999, Topp *et al.* 2001, Lee *et al.* 2005), sondern überwiegend eine evaporationskontrollierte Freisetzung stattfindet.

Unklar ist, warum auch die sehr niedrigen Aldehydemissionen zumindest teilweise von den proportionalen Zusammenhängen abweichen. Da beim hochgradig impermeablen Kernholz vermutlich hauptsächlich auf der dem Luftsauerstoff ausgesetzten Probenoberfläche die Bildung von Aldehyden stattfindet, kann unter Umständen auch für diese Verbindungen eine evaporativ dominierten Freisetzung angenommen werden, da fast keine Diffusion aus dem Probeninneren erfolgt. Ferner können prüfparameterunabhängig durch Unterschiede der Extraktstoffkonzentrationen zwischen verschiedenen Proben unterschiedlich hohe Produktemissionen hervorgerufen werden.

In weiteren Versuchen sollten Langzeittests bei unterschiedlichen q , erzielt durch variierte Luftwechselraten bei ansonsten konstanten Prüfparametern, untersucht werden. Dabei sind möglichst homogene Werte für die Luftgeschwindigkeit an allen Punkten der Probenoberfläche sicherzustellen. Soweit für Vollholz möglich, sollten an vergleichbarem Material Mehrfachbestimmungen für alle Parameterkombinationen durchgeführt werden. Aus den Abweichungen zwischen den Wiederholungsmessungen und den Ergebnissen der Langzeitmessungen sollten Rückschlüsse möglich sein, ob die Freisetzung von Terpenen eher evaporations- oder diffusionskontrolliert abläuft bzw. welche Änderungen sich mit zunehmendem Probenalter und entsprechend abnehmendem Terpengehalt ergeben.

6.2.4.2 Splintholzemissionen

Tabelle 27 zeigt die Faktoren für den Vergleich der von Splintholz freigesetzten Terpen- und Aldehydemissionen bei Tests mit verschiedenen Beladungsgraden und Luftwechselraten. Die unter Standardbedingungen durchgeführte Doppelbestimmung ergab Faktoren von gemittelt 1,4 als Maß für die Abweichung zwischen sowohl den Terpen- als auch den Aldehydemissionen der beiden geprüften Splintproben.

Tabelle 27: Faktoren zum Vergleich der Terpen- und Aldehydemissionen aus Splintholz bei Standardbedingungen und bei Variation von Beladungsgrad und Luftwechselrate sowie Faktoren der Doppelbestimmung unter Standardbedingungen (q in $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

TERPENE

Tag	Doppelb. Std.	L-niedrig & n- niedrig ($q = 1$)	L-hoch & n- hoch ($q = 1$)	L-Std & n- niedrig ($q = 0,15$)	L-Std & n- hoch ($q = 1,5$)	L-niedrig & n- hoch ($q = 10$)
1	1,3	1,3	1,0	5,9	0,6	0,1
3	1,2	1,0	1,0	7,6	0,7	0,1
7	1,5	0,8	0,8	7,0	0,6	0,1
14	1,6	0,9	1,0	6,9	0,6	0,1
21	1,3	0,8	0,9	6,6	0,5	0,1
28	1,4	1,0	0,9	7,0	0,5	0,1

ALDEHYDE

Tag	Doppelb. Std.	L-niedrig & n- niedrig ($q = 1$)	L-hoch & n- hoch ($q = 1$)	L-Std & n- niedrig ($q = 0,15$)	L-Std & n- hoch ($q = 1,5$)	L-niedrig & n- hoch ($q = 10$)
1	1,2	1,4	1,0	6,4	0,7	0,1
3	1,0	1,3	1,0	6,6	0,7	0,1
7	*	1,3	#	6,6	0,8	0,1
14	1,4	1,2	1,1	7,1	0,7	0,1
21	1,4	1,1	1,1	#	0,6	0,1
28	1,4	1,3	1,1	#	0,6	0,1

* nur ein Wert vorhanden

Fehlmessung

Für Emissionstests bei $q = 1 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ unter Kombination von niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate bzw. hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate ergaben sich Faktoren von rund 1 für die Terpen- als auch die Aldehydemissionen. Dabei wichen die Faktoren der Aldehydemissionen bei niedrigem Beladungsgrad und niedrigem Luftwechsel mit rund 1,3 am stärksten vom erwarteten Faktor 1 ab, lagen aber innerhalb der aus der Doppelbestimmung ermittelten Abweichung von 1,4. Somit veränderten sich bei den Splintholzproben die Prüfkammerkonzentrationen sowohl der Terpene als auch der Aldehyde proportional zur emittierenden Probenoberfläche und umgekehrt proportional zur Luftwechselrate. In Abbildung 60 sind die Terpen- (links) und die Aldehydemissionen (rechts) im Prüfungszeitraum dargestellt.

Für die Emissionsprüfungen bei $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Standardbeladungsgrad und niedriger Luftwechselrate) bzw. $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Standardbeladungsgrad mit hoher Luftwechselrate) war nach Jann *et al.* (1999) und ECA Report Nr. 18 (1997a) mit Kammerkonzentrationen zu rechnen, die mit einem Faktor von 6,7 über bzw. 0,67 unter den Konzentrationen liegen, die bei Standardbedingungen auftraten. Für die Prüfungen bei $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ wurden gemittelte Faktoren von 6,8 bzw. 6,7 für die Terpen- bzw. die Aldehydemissionen ermittelt; für die Prüfungen bei $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ lagen die Faktoren im Mittel bei 0,6 bzw. 0,7 für die Terpen- bzw. Aldehydemissionen. Damit bestätigen auch diese Ergebnisse direkt-proportionale Zusammenhänge zwischen Beladungsgrad bzw. Luftwechselrate einerseits und der Prüfkammerkonzentration andererseits.

Für die Tests bei $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit hohem Luftwechsel und geringem Beladungsgrad wurde sowohl für die Terpen- als auch die Aldehydemissionen ein Faktor von 0,1 ermittelt. Demnach ist von einer Senkung der Prüfkammerkonzentrationen gegenüber Standardbedingungen um den Faktor 0,67 durch die hohe Luftwechselrate und um den Faktor 0,15 durch die geringe Beladung auszugehen. Wird von einem multiplikativen Effekt der Prüfparameter ausgegangen, ergibt sich der in den Untersuchungen gefundene Faktor von insgesamt 0,1. Dieses Ergebnis deutet möglicherweise darauf hin, dass direkt proportional auf die Prüfkammerkonzentration wirkende Parameter bei gleichzeitiger Veränderung ihre Wirkung multiplikativ verstärken. Es müssen jedoch weitere Tests erfolgen, um diesen Effekt zu bestätigen. Abbildung 61 zeigt die Emissionsverläufe bei variiertem q .

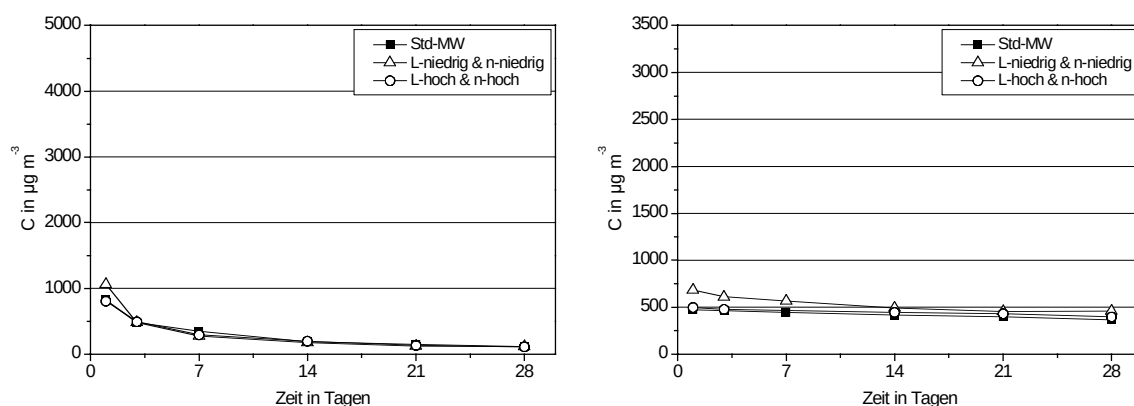


Abbildung 60: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Splintholz, getestet bei Standardbedingungen sowie bei Kombination von niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate bzw. hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate; $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für alle drei Prüfungen

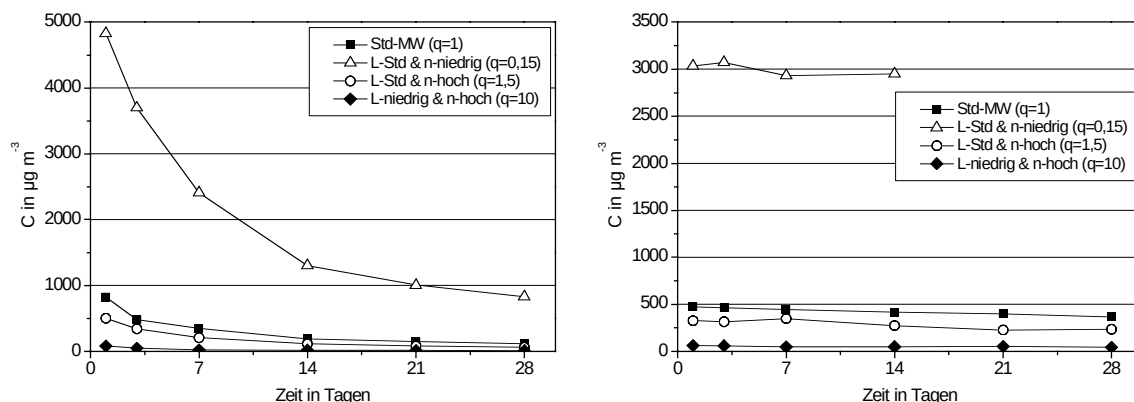


Abbildung 61: Terpen- (links) und Aldehydemissionen (rechts) von Splintholz, getestet bei Standardbedingungen ($q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) sowie bei Kombination von Standardbeladung und niedriger Luftwechselrate ($q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), bei Kombination von Standardbeladung und hoher Luftwechselrate ($q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) und bei niedrigem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate ($q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

Die Ergebnisse der Splintproben unterschieden sich deutlich von denen der Kernproben. Veränderungen von Beladungsgrad und Luftwechselrate wirkten sich direkt (umgekehrt) proportional auf die Emissionen von Terpenen und Aldehyden aus, die ermittelten Prüfkammerkonzentrationen folgten sehr genau den erwarteten Werten (ECA 1997a, Jann *et al.* 1999). Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Freisetzung von Terpenen und Aldehyden aus Splintholz eindeutig diffusionskontrolliert verläuft.

Für Proben von einer industriell hergestellten OSB ermittelten Makowski und Ohlmeyer (2006c) nahezu gleiche Prüfkammerkonzentrationen an Terpenen und Aldehyden in Emissionstests mit $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, die in einer 23,5-Liter-Kammer mit einem Beladungsgrad von $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und einer Luftwechselrate von $3,1 \text{ h}^{-1}$ sowie in einer 1-Kubikmeterkammer mit einem Beladungsgrad von $1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ und einer Luftwechselrate von 1 h^{-1} durchgeführt wurden. Dieses Ergebnis deutet auf überwiegend diffusionskontrollierte Emissionen hin. Neben einem hohen Splintanteil könnte ein Grund hierfür in der Reduktion des Terpengehalts des Holzes durch Zerkleinerung und anschließende Trocknung während der OSB-Herstellung (Salthammer *et al.* 2003, Makowski und Ohlmeyer 2006b) liegen. Möglicherweise werden Terpene auch aus Kernholz vorwiegend diffusionskontrolliert freigesetzt, wenn der Terpengehalt ein bestimmtes Maß unterschreitet, z. B. durch bestimmte Prozessschritte oder Probenalterung. Wie bereits unter 6.2.4.1 diskutiert sollten diese Überlegungen anhand von Langzeitversuchen überprüft werden.

6.2.5 Zusammenfassung

Unter Standardbedingungen wurden rund $9020 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern) bzw. gemittelt $820 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint) Terpene an Prüftag 1 freigesetzt. Diese Konzentrationen sanken nach 28 Tagen auf $4550 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern) bzw. $120 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint). Die Aldehydemissionen der bei Standardbedingungen getesteten Kernholzprobe betrugen ca. $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, die der entsprechenden Splintholzproben gemittelt $475 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (Prüfbeginn) bzw. $370 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (Prüfende). Neben den relativ konstanten und sehr niedrigen Aldehydemissionen der Kernholzproben wurden für alle Splintholzproben im Prüfungsverlauf sinkende Aldehydkonzentrationen beobachtet.

Die Kernholzemissionen bestanden zum größten Teil aus Terpenen mit 98 % bis 99 % der Gesamt-VOC-Emissionen. Der Anteil der Terpenoide und Aldehyde betrug jeweils rund 1 % bzw. weniger als 1 %. Die Zusammensetzung der Kernholzemissionen blieb im Prüfungsverlauf konstant. Die Zusammensetzung der Splintholzemissionen änderte sich deutlich: der Terpenanteil betrug zu Prüfbeginn im Mittel 56 % und sank nach 28 Tagen auf 19 %; der Aldehydanteil stieg von rund 36 % an Tag 1 auf 66 % an Tag 28. Der Anteil der detektierten Alkohole, Ketone, Alkane sowie der Hexansäure betrug zusammen 7 % zu Prüfstart und 10 % zu Prüfende. Terpenoide machten maximal 1 % der Gesamt-VOC-Emissionen von Splint aus. Die Zusammensetzung der Kern- und Splintholzemissionen änderte sich nicht in Abhängigkeit von den veränderten Prüfparametern.

Die freigesetzten Terpene bestanden in erster Linie aus α -Pinen, 3-Caren sowie β -Pinen. Hexanal war der in den höchsten Konzentrationen auftretende Aldehyd und der einzige

detektierte Aldehyd in Kernholzemissionen. Splintholzproben setzten ferner Pentanal und, in deutlich geringeren Mengen, weitere Aldehyde frei.

Zum Vergleich der Ergebnisse mit variiertem Beladungsgrad und Luftwechselrate wurden Faktoren berechnet. Dazu wurde je Prüftag die Prüfkammerkonzentration des Emissionstests bei veränderten Parametern durch die Prüfkammerkonzentration des Emissionstests bei Standardbedingungen geteilt. Die Prüfung von Splintholz unter Standardbedingungen wurde wiederholt, dabei unterschieden sich die Prüfergebnisse der Terpen- und Aldehydemissionen voneinander um den Faktor 1,0 bis 1,6 und im Mittel um 1,4.

Wird davon ausgegangen, dass die Prüfkammerkonzentration proportional ist zur emittierenden Probenoberfläche und umgekehrt proportional zur Luftwechselrate, bleibt bei konstantem Verhältnis dieser beiden Größen, d. h. wenn q konstant bleibt, auch die Konzentrationen in der Prüfkammer konstant.

Für die Prüfungen mit konstantem $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ergaben sich folgende Faktoren:

Terpenemissionen der Kernproben:

- mit niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate: 0,3
- mit hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate: 0,6

Aldehydemissionen der Kernproben:

- mit niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate: 0,3
- mit hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate: 0,5

Terpenemissionen der Splintproben:

- mit niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate: 1,0
- mit hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate: 0,9

Aldehydemissionen der Splintproben:

- mit niedrigem Beladungsgrad und niedriger Luftwechselrate: 1,3
- mit hohem Beladungsgrad und hoher Luftwechselrate: 1,1

Für die Emissionstests bei variiertem q ergeben sich rechnerisch aus den verwendeten Beladungsgraden und Luftwechselraten Faktoren von 6,7 für $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und 0,67 für $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Wird ein multiplikativer Effekt der Prüfparameter vorausgesetzt, ergibt sich ein Faktor von 0,1 für $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Für die Emissionstests bei unterschiedlichen q wurden folgende Faktoren ermittelt:

Terpenemissionen der Kernholzproben:

- $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. niedriger Luftwechselrate: 3,3
- $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,5
- $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit niedrigem Beladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,03

Aldehydemissionen der Kernholzproben:

- $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. niedriger Luftwechselrate: 2,6
- $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,7
- $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit niedrigem Beladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,6

Terpenemissionen der Splintholzproben:

- $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. niedriger Luftwechselrate: 6,8
- $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,6
- $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit niedrigem Beladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,1

Aldehydemissionen der Splintholzproben:

- $q = 0,15 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. niedriger Luftwechselrate: 6,7
- $q = 1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit Standardbeladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,7
- $q = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ mit niedrigem Beladungsgrad u. hoher Luftwechselrate: 0,1

6.2.6 Bewertung

Sowohl die Höhe der Terpen- als auch der Aldehydemissionen der Splintholzproben entsprach unter variierten Prüfbedingungen sehr genau den erwarteten Werten. Für die Emissionen der Kernholzproben hingegen traf dies überwiegend nicht zu.

Bei Annahme von proportionalen Zusammenhängen wird von überwiegend diffusionskontrolliert freigesetzten Emissionen im Gegensatz zu evaporationskontrollierten Emissionen ausgegangen (Woelfenden 2009). Daraus kann geschlossen werden, dass die Terpenemissionen und auch die (sehr geringen) Aldehydemissionen der Kernholzproben hauptsächlich evaporationskontrolliert waren. Die Freisetzung der Terpene und Aldehyde aus den Splintholzproben erfolgte hingegen eindeutig diffusionskontrolliert.

Somit konnten durch die Versuche Kenntnisse über die Freisetzungsmechanismen flüchtiger Verbindungen aus Kern- und Splintholz von Kiefer gewonnen werden.

7 **Potenzielle Schnelltestmethoden zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Kiefern Schnittholz**

Thermoextraktion sowie Gasanalyse nach EN 717 Teil 2 (1995) in modifizierter Form wurden als mögliche Schnelltestmethoden für die Bestimmung der VOC-Emissionen von Schnittholz aus Kiefer untersucht. Als Probenmaterial wurde reines Kernholz bzw. eine Mischung aus Kern- und Splintholz verwendet.

7.1 **Ziel**

Schnelltestmethoden werden als Ergänzung zu teuren und zeitaufwändigen Kammerprüfungen benötigt, um zeitnah und einfach z. B. im Rahmen von Produktentwicklung und Produktionskontrolle Emissionen bestimmen zu können. Um aussagekräftige Werte zu erhalten, muss eine Korrelation zu Ergebnissen aus Kammerprüfungen gegeben sein. Während für Kunststoffe insbesondere aus der Automobilherstellung verschiedene Schnelltestmethoden bestehen, ist dies für Bauprodukte nur bedingt der Fall. Ziel der eigenen Versuche war es, die Methoden Thermoextraktion und Gasanalyse auf ihre Eignung für Emissionsschnelltests an Kiefern Schnittholz zu untersuchen. Thermoextraktion wird in unterschiedlichen Varianten bereits vielfach für Schnelltests eingesetzt, während Gasanalyse nach EN 717 Teil 2 (1995) als Schnelltestmethode für Formaldehydemissionen von Holzwerkstoffen entwickelt wurde. Die Gasanalyse wurde in erster Linie deshalb gewählt, weil die einzubringende Probenoberfläche relativ groß ist und damit für das sehr inhomogene Material Kiefernholz vermutlich besser reproduzierbare Ergebnisse liefern kann als Methoden mit kleineren Probengrößen. Einfache Modifikationen wurden am Gasanalysegerät vorgenommen, um die Probennahme auf adsorbentiengefüllte Röhrchen zu ermöglichen. Neben der nach EN 717 Teil 2 (1995) vorgegebenen Temperatur von 60 °C wurde die Gasanalyse in einer zweiten Versuchsreihe auch mit 30 °C betrieben, da die bei 60 °C ermittelten Werte deutlich über den Ergebnissen aus der Kammerprüfung lagen. Die Gasanalysetests bei 30 °C wurden an vergleichbarem Material zu Beginn und mit dem Referenzmaterial aus der Kammerprüfung am Ende der vierwöchigen Kammerprüfdauer durchgeführt. Damit sollte der Einfluss des Probenalters untersucht bzw. Anhaltspunkte gewonnen werden, welcher Zeitpunkt der Kammerprüfung durch den Schnelltest abgebildet wird.

7.1.1 **Material**

Kiefern Kernholz von Teil 4.1, aus Standardtrocknung, Probe B, oberer Stammbereich (siehe 4.1.4.1), das nicht für Emissionsprüfungen zur Verwendung kam, wurde unmittelbar nach der Aufarbeitung in Aluminiumfolie und PE-Beutel verpackt tiefgefroren. Dieses Holz wurde für die Thermoextraktionen bei 25 °C und 60 °C und die Gasanalyse bei 60 °C eingesetzt.

Als Referenz dienten entsprechend die Werte aus der Kammerprüfung an dem gleichem Material, siehe Abbildung 9 (rechts) bzw. Abbildung 11 (rechts). Die Probenkörper für die Prüfkammerversuche wurden aus drei Brettern (4, 5, 6), die von drei verschiedenen Bäumen stammten, zusammengestellt, daher wurden die Probenkörper für die Gasanalyse zu jeweils gleichen Teilen ebenfalls aus diesen Brettern hergestellt. Für die Thermoextraktionen wurden Probenkörper aus Brett 5 geschnitten.

Für die Gasanalyse bei 30 °C und die als Referenz dienenden Kammerprüfungen kam ebenfalls Material aus der Standardtrocknung (vgl. 4.1.2) zum Einsatz. Die Bretter dienten als Zulagenmaterial in der Standardtrocknung, stammten aus der gleichen Region wie die Probenbretter der in 4.1 dargestellten Versuchsreihe und wurden zum gleichen Zeitpunkt eingeschnitten. Nach der Trocknung wurden die Bretter im institutseigenen Holzlager im Stapel, jedoch ohne Stapelleisten gelagert. Die Lagerdauer betrug ca. 24 Monate. Es wurden drei Bretter mit einer jeweils konstanten Mischung aus Kern- und Splintholz, ohne Risse und Harzgallen und mit einem geringen Astanteil, ausgewählt. Brett 1 bestand überwiegend aus Kern und zu 10 % aus Splint, Brett 2 wies einen minimalen Splintanteil und Brett 3 einen minimalen Kernanteil auf. Die Bretter wurden je Seite um 1 mm auf eine Dicke von 24,5 mm bis 25 mm gehobelt. Für die Prüfkammeruntersuchungen als auch die Gasanalyseversuche wurden je Test Probenkörper zu gleichen Teilen aus allen drei Brettern zusammengestellt, wobei weder Material mit Ästen noch von den Brettenden zur Verwendung kam und darauf geachtet wurde, Probenstücke aus benachbarten Bereichen zu schneiden. Ziel war die Herstellung möglichst vergleichbaren Materials.

Kanten und gegebenenfalls Rückseiten der Proben wurden mit Aluminiumklebeband abgedichtet, um Emissionen ausschließlich über definierte Flächen zuzulassen. Die für die unterschiedlichen Testmethoden benötigten Probengrößen werden im Rahmen der Erläuterung der Methoden genannt.

7.1.2 Methoden

Für die Referenzwerte wurden Prüfkammertests nach DIN EN ISO 16 000 Teil 9 (2008) durchgeführt. Für die Spezifikationen zu Prüfparametern als auch zur Durchführung der Luftprobennahmen siehe 4.1.3. Unabhängig von der verwendeten Testmethode, d. h. Kammerprüfung, Thermoextraktion oder Gasanalyse, wurde die Probenluft bzw. das Probengas durch Tenax TA-befüllte Röhrchen geleitet, um die enthaltenen flüchtigen Verbindungen zu sammeln. Die Spezifikation zu Röhrchen, Analytik und Auswertung sind unter 4.1.3 dargestellt. Um ausschließlich Emissionen aus den Flächen der Probenkörper zu erhalten, wurden Hirn- und Seitenkanten mit selbstklebendem Aluminiumband abgedichtet.

Die Thermoextraktionen erfolgten mit einem Thermoextraktor TE 2 der Firma Gerstel (Abb. siehe Anhang XIIa). Die Abmessungen einer Probe betrugen 95 x 8 x 8 mm³, wobei die Fläche der emittierenden Oberfläche bei 7,6 cm² lag. Die weiteren Probenoberflächen wurden mit Aluminiumklebeband abgedichtet. Die Probe wurde in einer Edelstahlhalterung in einem Glasrohr platziert, das in das beheizte Innere des Thermoextraktor geschoben wurde.

Das Prinzip des Thermoextraktors besteht darin, dass bei definierter Temperatur gereinigter Stickstoff mit konstantem Fluss durch das Glasrohr strömt und die emittierten Substanzen zum Adsorbensröhrchen trägt, das am Ausgang des Thermoextraktors befestigt ist. Das Glasrohr hat ein Volumen von $2,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3$. Die Luftwechselrate beträgt 232 h^{-1} und die flächenspezifische Luftwechselrate q $7,89 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ein Versuch bestand aus dem Einbringen der Probe in das auf die Zieltemperatur beheizte Gerät, wobei nach 10 Minuten die erste von vier Probenahmen gestartet wurde. Um einen konstanten Probenahmefluss zu gewährleisten, erfolgte die Verwendung einer Pumpe (SCP GmbH) mit elektronischer Flusskontrolle und einer Flussrate von $100 \pm 0,8 \text{ ml min}^{-1}$. Weitere Probennahmen erfolgten nach 30, 60 und 90 Minuten. Das Probennahmenvolumen betrug jeweils 0,5 bis 1 Liter. Die Versuche wurden bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, damit sollte bei der gleichen Temperatur wie bei der Gasanalyse nach EN 717 Teil 2 (1995) und zum Vergleich bei einer niedrigeren Temperatur getestet werden. Für jede der gewählten Temperaturen wurde der Versuch wiederholt.

Für die Gasanalyseuntersuchungen wurde ein Gerät der Firma TimberTest (Neuseeland) verwendet (Abb. siehe Anhang XIIb). Das Gerät wird zur Ermittlung von Formaldehyd-emissionen nach EN 717 Teil 2 (1995) eingesetzt, dabei erfolgt die Anreicherung des Formaldehyds in Waschflaschen, die mit Wasser befüllt sind. Das Prinzip der Gasanalyse ist vergleichbar mit der des Thermoextraktors, allerdings wird mit wesentlich größeren Probenabmessungen von 400 cm^2 (emittierende Fläche) gearbeitet. Die Probe wird in einen auf konstante Temperatur ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) beheizten Edelstahlzylinder mit einem Volumen von $0,004 \text{ m}^3$ eingebracht. Gereinigte Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 2 % durchströmt den Zylinder. Die Luftwechselrate beträgt 15 h^{-1} , es ergibt sich ein flächenspezifischer Luftdurchfluss q von $1,52 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Luft kann ausschließlich über gesteuerte Ventile aus dem Zylinder austreten und strömt dann durch je eins von vier Gasflaschen-Paaren. Während eines Prüfdurchgangs wird die Luft aus dem Prüfzylinder nacheinander für jeweils eine Stunde durch die vier Waschflaschenpaare geleitet, damit ergibt sich eine Gesamtprüfdauer von 240 Minuten.

Um eine Probennahme auf Tenax TA-befüllte Röhrchen zu ermöglichen, wurde das Gasanalysegerät geringfügig modifiziert, d. h. es wurden in die Schläuche, die zu den Waschflaschenpaaren führen, T-Stücke eingesetzt. Für die Luftprobennahme wurde an das freie Ende des T-Stücks ein Tenax-Röhrchen angekoppelt und mit einer Pumpe bei einer Flussrate von 100 ml min^{-1} (s. o.) Probenluft durch das Sammelröhrchen gezogen, während die übrige Probenluft durch die Waschflaschen strömte. In der Zeit, in der keine Probenahme stattfand, wurde das freie Ende des T-Stücks verschlossen. Die Probennahme erfolgte regelmäßig in der Mitte der einstündigen Durchflusszeit je Waschflaschenpaar. Das Probennahmenvolumen betrug 0,5 bis 1 Liter. Für die Versuche bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Wiederholungsmessung durchgeführt.

Für die Gasanalyseuntersuchungen bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde in Vorversuchen ermittelt, dass trotz der gegenüber Normbedingungen halbierten Temperatur Gerätedruck und -fluss konstant in den geforderten Bereichen lagen. Die Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ebenfalls konstant gehalten.

Während bei den Gasanalyseuntersuchungen bei 60 °C insgesamt 4 Luftprobennahmen je Messung erfolgten, wurden bei den Tests bei 30 °C je Messung 12 Luftproben entnommen. Dazu wurden in der einstündigen Durchflusszeit je Waschflaschenpaar drei Proben mit den Volumina 0,5 Liter, 1 Liter und 2 Liter (in zufälliger Reihenfolge) gezogen. 10 Minuten nach Einsetzen des Luftflusses durch ein Waschflaschenpaar wurde mit der ersten Probennahme begonnen, zwischen den einzelnen Probennahmen lagen ca. 5 Minuten, so dass rund 5 Minuten vor Ende der Durchflusszeit je Waschflaschenpaar die drei Probenahmen beendet waren. An Tag 1 der als Referenzmessung dienenden Prüfkammeruntersuchungen wurden zwei Proben mittels Gasanalyse bei 30 °C getestet. Eine dritte Probe wurde am Folgetag ebenfalls per Gasanalyse bei 30 °C geprüft. Die Prüfkammermessungen wurden bis einschließlich 28 Tagen Prüfdauer durchgeführt. An Tag 29 wurden die Proben den Kammern entnommen. Die Probenkörper (3 Brettabschnitte je Kammer) wurden anteilig in longitudinaler Richtung gekürzt, um eine emittierende Fläche von 400 cm² je Probe zu erhalten und den Kern- bzw. Splintanteil nicht zu verändern. Anschließend erfolgte die Prüfung per Gasanalyse.

Vor Einbringen des Probenmaterials in die Prüfkammern, den Thermoextraktor bzw. das Gasanalysegerät wurden Luftproben als Blindproben entnommen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Apparate die jeweilige Solltemperatur bereits erreicht hatten.

Als direkte Ergebnisse aus den Experimenten wurden die Konzentrationen der Verbindungen in Prüfkammerluft, Stickstoff (Thermoextraktor) bzw. Gasanalyseluft in µg m⁻³ ermittelt. Um diese Ergebnisse unmittelbar vergleichen zu können, hätte bei den Versuchen eine einheitliche flächenspezifische Luftdurchflussrate q verwendet werden müssen, realisiert über Anpassung der Probengröße bzw. des Beladungsgrades und der Luftwechselrate (Schrupp *et al.* 2007). Dies wäre mit den verwendeten Geräten nicht praktikabel gewesen, daher wurde bei unterschiedlichen q gemessen und mit den ermittelten Konzentrationen die flächenspezifische Emissionsrate SE_{Ra} berechnet (area-specific emission rate SE_{Ra} in µg m⁻² h⁻¹), vgl. Scherer *et al.* (2006) und Schrupp *et al.* (2007). Die Umrechnung erfolgte nach Gleichung (1), siehe S. 30.

Da sich die Emissionsraten bei den vorliegenden Untersuchungen ausschließlich auf die Probenfläche (und nicht die Masse oder das Volumen) beziehen, wird im Folgenden vereinfachend „Emissionsrate“ oder „SER“ verwendet.

7.1.3 Ergebnisse und Diskussion

In den Blindmessungen wurden für Gasanalyse und Thermoextraktion bei 60 °C Konzentrationen von höchstens je 20 µg m⁻³ α-Pinen und 3-Caren sowie 5 µg m⁻³ Hexanal festgestellt. Die Blindmessungen von Gasanalyse und Thermoextraktion bei 30 °C bzw. 25 °C wiesen maximal halb so hohe Konzentrationen der genannten Substanzen auf. Diese Werte wurden nicht von den Ergebnissen abgezogen, da die Verbindungen nicht konstant in diesen Konzentrationen auftraten.

Ferner wurden in geringen Mengen zahlreiche weitere Stoffe gefunden, die jedoch nicht näher betrachtet wurden, da sie nicht zu den für Kiefer typischen Zielsubstanzen zählten.

In Luftproben aus den Prüfkammern vor deren Befüllung wurden in der Summe weniger als $10 \mu\text{g m}^{-3}$ flüchtige Verbindungen gefunden. Abbildung 62 zeigt die Terpen- bzw. Aldehydemissionsraten der Kammerprüfung von standardgetrocknetem Kiefernkernholz als Referenz zu Thermoextraktionsmessungen bei 25 °C und 60 °C sowie Gasanalysemessungen bei 60 °C.

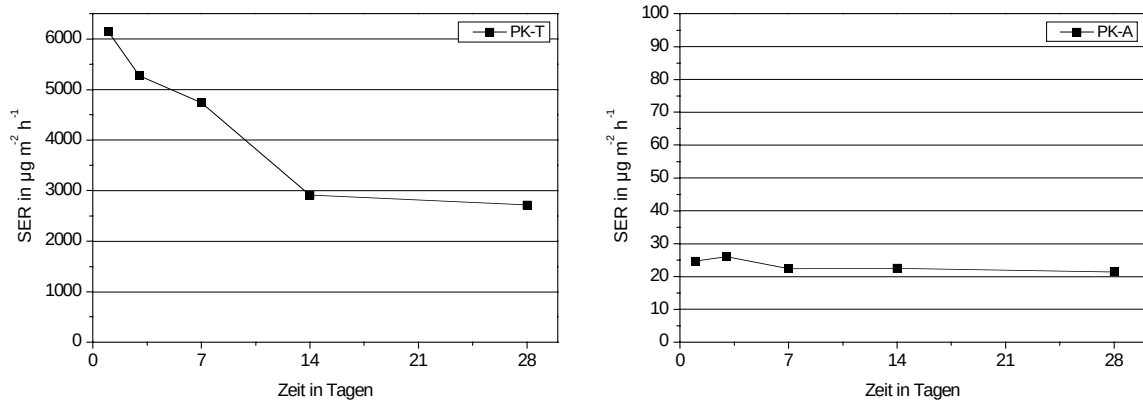


Abbildung 62: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von Kiefernkernholz, ermittelt durch Untersuchung in der Prüfkammer (PK) als Referenzmessung zu Thermoextraktion und Gasanalyse bei 25 °C bzw. 60 °C

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 63 die durch Thermoextraktion bei 25 °C bzw. 60 °C ermittelten Terpen- bzw. Aldehydemissionen abgebildet. Tabelle 28 zeigt die Mittelwerte der Emissionsraten aus den Wiederholungsmessungen je Probenahmezeitpunkt, die Abweichungen der beiden Einzelwerte vom Mittelwert in Prozent sowie den Gesamtmitelwert über alle Probennahmen.

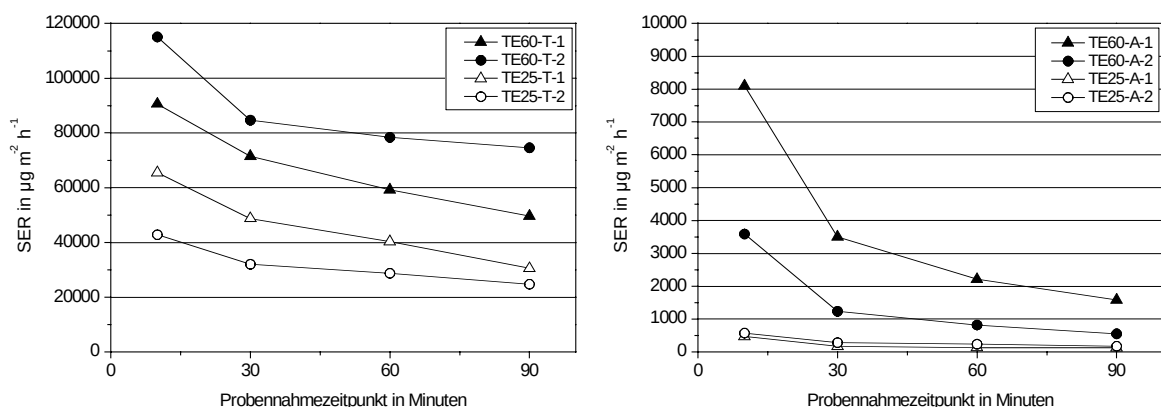


Abbildung 63: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von Kiefernkernholz, ermittelt an je zwei Proben durch Thermoextraktion bei 25 °C (TE25) bzw. bei 60 °C (TE60)

Auffällig waren die extrem hohen Emissionsraten, die für beide Substanzklassen um das 10-fache bis 100-fache über den im Kammerversuch ermittelten Werten lagen. Die bei 60 °C gemessenen Terpenemissionsraten waren gemittelt doppelt so hoch wie die bei 25 °C gemessenen Raten, was ungefähr dem Temperaturunterschied um den Faktor 2,4 entspricht. Hingegen führte die gleiche Temperaturdifferenz bei den Aldehydemissionen zu im Mittel zehnfach höheren Emissionsraten.

Tabelle 28: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus den Wiederholungsmessungen mittels Thermoextraktion bei 25 °C bzw. 60 °C; Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert in % sowie Gesamtmittelwert

<i>Terpene - TE 25 °C</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	10	30	60	90	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	54143	40421	34570	27673	39202
Abweichung vom MW in %	21	21	17	10	
<i>Aldehyde - TE 25 °C</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	10	30	60	90	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	517	223	181	147	267
Abweichung vom MW in %	10	26	28	17	
<i>Terpene - TE 60 °C</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	10	30	60	90	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	102861	78055	68795	62112	77955
Abweichung vom MW in %	12	8	14	20	
<i>Aldehyde - TE 60 °C</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	10	30	60	90	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	5849	2374	1516	1067	2701
Abweichung vom MW in %	39	48	46	49	

Ferner wichen die Ergebnisse der beiden Proben, die jeweils bei 25 °C bzw. 60 °C thermoextrahiert wurden, zum Teil erheblich voneinander ab. Für die Terpenemissionsraten wurden, unabhängig von der Extraktionstemperatur, Abweichungen vom Mittelwert von rund 10 % bis 20 % ermittelt. Für die Aldehydemissionen waren die Abweichungen mit 10 % bis 30 % bei 25 °C und 40 % bis 50 % bei 60 °C weitaus höher und offenbar von der Temperatur beeinflusst. Die große Streuung ist vermutlich durch die geringe Probengröße in Verbindung mit der hohen Inhomogenität des Materials bedingt.

In Abbildung 64 sind die Terpen- und Aldehydemissionsraten von zwei Kiefernkerneln dargestellt, die durch Gasanalyse bei 60 °C bestimmt wurden. Die Mittelwerte der Emissionsraten aus der Wiederholungsmessung je Probenahmezeitpunkt zeigt Tabelle 29 außerdem die Abweichungen der beiden Einzelwerte vom Mittelwert in Prozent sowie den Gesamtmittelwert über alle Probennahmen.

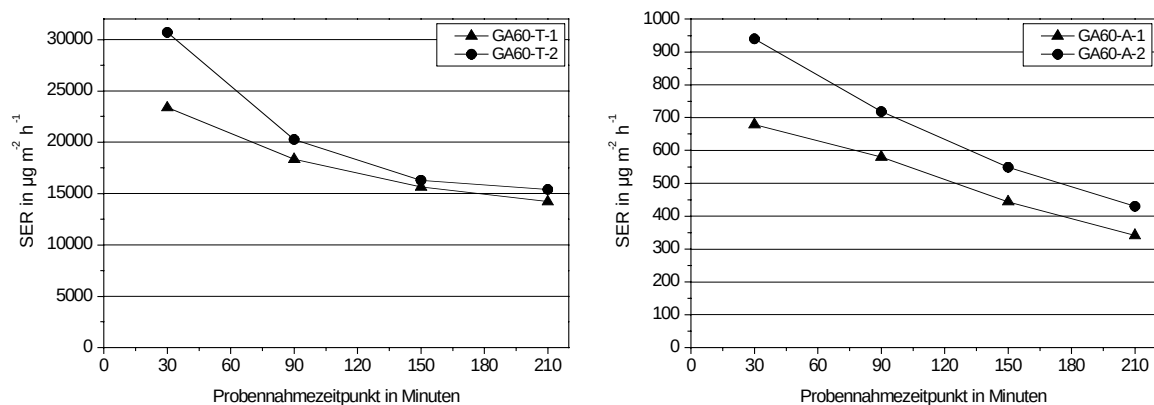


Abbildung 64: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von Kiefern kernholz, ermittelt an zwei Proben durch Gasanalyse bei 60 °C (GA60)

Die Emissionsraten der Terpene und Aldehyde waren um rund das 10-fache höher als die jeweiligen Emissionsraten, die in der Prüfkammer ermittelt wurden. Die Emissionsraten der Terpene lagen jedoch niedriger als alle mittels Thermoextraktion bestimmten Terpenemissionsraten. Die Abweichung vom Mittelwert betrug für die erste Probenahme 14 % und sank im weiteren Prüfverlauf auf 2 % bis 4 %. Die Aldehydemissionsraten lagen bei gemittelt $810 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (erste Probenahme) und rund $390 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (letzte Probenahme) und somit niedriger als die mit Thermoextraktion bei 25 °C und höher als die mit Thermoextraktion bei 60 °C ermittelten Emissionsraten. Die Aldehydemissionsraten wichen um 16 % bis 11 % vom Mittelwert ab.

Tabelle 29: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus den Wiederholungsmessungen mittels Gasanalyse bei 60 °C; Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert in % sowie Gesamtmittelwert

<i>Terpene - GA 60 °C</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	30	90	150	210	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	27043	19304	15978	14816	19285
Abweichung vom MW in %	14	5	2	4	
<i>Aldehyde - GA 60 °C</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	30	90	150	210	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	809	649	497	386	585
Abweichung vom MW in %	16	11	11	11	

Die deutlich geringere Streuung der Emissionsraten, die durch Gasanalyse im Vergleich zu Thermoextraktion ermittelt wurden, beruht wahrscheinlich auf der erheblich größeren Probenfläche, die bei der Gasanalyse eingesetzt wird. Daher wurde es als sinnvoll erachtet, weitere Untersuchungen auf die Gasanalyse zu beschränken. Ferner sollte die Prüftemperatur gesenkt werden, um die Emissionsraten weiter den Werten anzunähern, die mittels Kammer bestimmt wurden.

Zentral bei der Entwicklung von Schnelltestmethoden ist die Erstellung einer Korrelation zwischen den Ergebnissen des Schnelltests und denen der Prüfkammer, dazu ist wünschenswert, dass beide Ergebnisse in derselben Größenordnung liegen (Schripp *et al.* 2007, Woolfenden 2009). Woolfenden (2009) weist ausserdem darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen ermittelte Schnelltestergebnisse häufig besser vergleichbar sind mit Werten aus Kammertests als bei hohen Temperaturen gemessene. Es wurde eine Temperatur von 30 °C gewählt, um die Höhe der Emissionsraten gegenüber den Ergebnissen bei 60 °C deutlich zu senken. Gleichzeitig sollte durch die im Vergleich zur Kammerprüfung leicht erhöhte Temperatur die Freisetzung flüchtiger Verbindungen beschleunigt werden um möglicherweise eine Materialalterung simulieren zu können.

Ein weiterer Grund für die Wahl einer relativ niedrigen Temperatur war der starke Einfluss der Temperatur auf die Menge der abgegebenen Aldehyde. Die Gesamt-VOC-Emissionen der kammergeprüften Kernholzprobe setzten sich zu 99 % aus Terpenen zusammen, Aldehyde bildeten einen Anteil von 0,4 % bis 0,8 %, während Terpenoide und andere Substanzen wie Alkohole und Alkane jeweils höchstens 0,3 % bzw. 0,2 % ausmachten. Die durch Thermoextraktion bei 25 °C bestimmten Emissionen setzten sich mit 98 % Terpenen, 0,3 % bis 1,3 % Aldehyden, 0,2 % bis 0,6 % Terpenoiden und 0,3 % bis 1,1 % anderen Substanzen sehr ähnlich zusammen. Bei höherer Prüftemperatur verringerte sich jedoch der Anteil der Terpene zugunsten der Aldehyde und der anderen Substanzen. Für die bei 60 °C thermoextrahierten Proben lag der Terpenanteil im Minimum bei 88 %, in der Regel zwischen 93 % und 98 %, für die Gasanalyse bei 60 °C ergaben sich Terpenanteile von 96 % bis 97 %. Demgegenüber lag der Aldehydanteil bei 1 % bis 8 % (Thermoextraktion 60 °C) bzw. 2 % bis 3 % (Gasanalyse 60 °). Andere Substanzen machten 0,4 % bis 1 % aus und Terpenoide 0,2 % bis maximal 3 %. Vermutlich hängt die starke Zunahme der abgegebenen Aldehydmenge bei höherer Temperatur mit der reaktiven Bildung dieser Substanzen zusammen, die insbesondere durch Temperatureintrag beschleunigt wird (Back *et al.* 2000, Belitz *et al.* 2001). Für die weiteren Versuche mit Gasanalyse bei niedriger Temperatur, d. h. 30 °C, wurden Proben verwendet, die sowohl Kern- als auch Splintanteile aufwiesen. Durch einen höheren Splintanteil steigen in der Regel die Aldehydemissionen, so dass gegebenenfalls vorhandene Einflüsse der Prüfmethode unter Umständen deutlicher sichtbar werden.

Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse der Kammerprüfungen, die als Referenzmessungen für die Gasanalysetests bei 30 °C durchgeführt wurden. Es wurden zwei Proben getestet, die jeweils zu rund 60 % aus Kern- und zu 40 % aus Splintholz bestanden. Die Aldehydemissionen an Prüftag 1 lagen für beide Proben einheitlich bei ca. $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die Skalierung wurde dennoch mit einem Maximalwert von $60 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ gewählt, um einen einheitlichen Wert für alle Darstellungen der Aldehydemissionsraten zu ermöglichen. Tabelle 30 zeigt die Mittelwerte und die prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert, jeweils auf einen Prüftag bezogen.

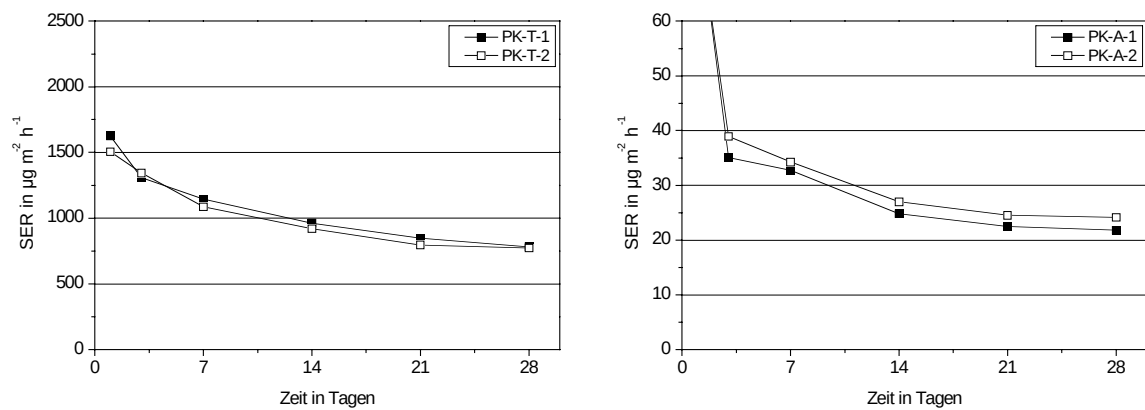


Abbildung 65: Terpen- (links) und Aldehydemissionsraten (rechts) von zwei Proben aus einer Mischung von Kern- und Splintholz, ermittelt in Prüfkammern (PK) als Referenz für Gasanalysetests bei 30 °C; die Maximalwerte der abgegebenen Aldehyde liegen für beide Proben an Prüfungstag 1 bei rund $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$

Die Terpenemissionsraten beider Proben betrugen im Mittel rund $1570 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 1 und klangen ab auf $780 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28. Die Emissionsraten der Aldehyde lagen bei rund $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 1 und gut $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28. Damit wurden deutlich niedrigere Terpen- und zunächst höhere Aldehydmengen abgegeben als von der kammergeprüften Probe aus reinem Kernholz, die als Referenz für die Thermoextraktionen und die Gasanalyse bei 25 °C bzw. 60 °C diente. Dies ist zum einen durch die unterschiedliche Probenzusammensetzung hinsichtlich Kern- und Splintholzanteilen begründet, außerdem wurde das Probenmaterial für die Untersuchungen zur Gasanalyse bei 30 °C für mehr als zwei Jahre in einem Schuppen gelagert und nicht unmittelbar nach der Trocknung verwendet, wie es für Proben des ersten Versuchsteils der Fall war. Da während der Lagerdauer flüchtige Verbindungen aus den Brettern entweichen konnten, ist von geringeren Emissionsraten als bei jüngerem Probenmaterial auszugehen. Jedoch können erhebliche Unterschiede in der Höhe der Extraktstoffgehalte von Material verschiedener Bäume des gleichen Standorts bestehen (Hiltunen *et al.* 1975, Lange und Weißmann 1988, Piispanen und Saranpää 2002, Thompson *et al.* 2006), so dass unabhängig von der Lagerdauer die Höhe der abgegebenen Emissionen sich stark unterscheiden kann. Ein weiterer Unterschied bestand darin, dass die Oberflächen aller Proben für die Untersuchungen bei 30 °C im Rahmen der Probenaufarbeitung gehobelt wurden.

Tabelle 30: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus der Wiederholungsmessung mittels Prüfkammern (PK) sowie Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert in Prozent

<i>Terpene - PK</i>						
Probenahmezeitpunkt in Tagen	1	3	7	14	21	28
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	1565	1326	1116	942	823	778
Abweichung vom MW in %	4	1	3	2	3	1
<i>Aldehyde - PK</i>						
Probenahmezeitpunkt in Tagen	1	3	7	14	21	28
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	79	37	33	26	24	23
Abweichung vom MW in %	1	5	2	4	4	5

Die Abweichungen der Emissionsraten der beiden kammergetesteten Proben lagen bei 1 % bis 4 % bzw. 5 % für die Terpen- bzw. die Aldehydemissionen (Tabelle 30). Ferner wurden (nicht in der Tabelle dargestellt) an jedem Prüftag je Prüfkammer zwei Luftprobenahmen entnommen und die Abweichung der darin detektierten Substanzkonzentrationen, zusammengefasst nach Substanzklassen, bestimmt. Maximal wurde für Aldehyde bzw. Terpene eine Abweichung von 10 % festgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Zusammenstellung des Materials vergleichbare Proben hergestellt werden konnten. Die in Abbildung 66 dargestellten Emissionsraten von Einzelsubstanzen (α -Pinen, 3-Caren und Hexanal) bestätigen dies.

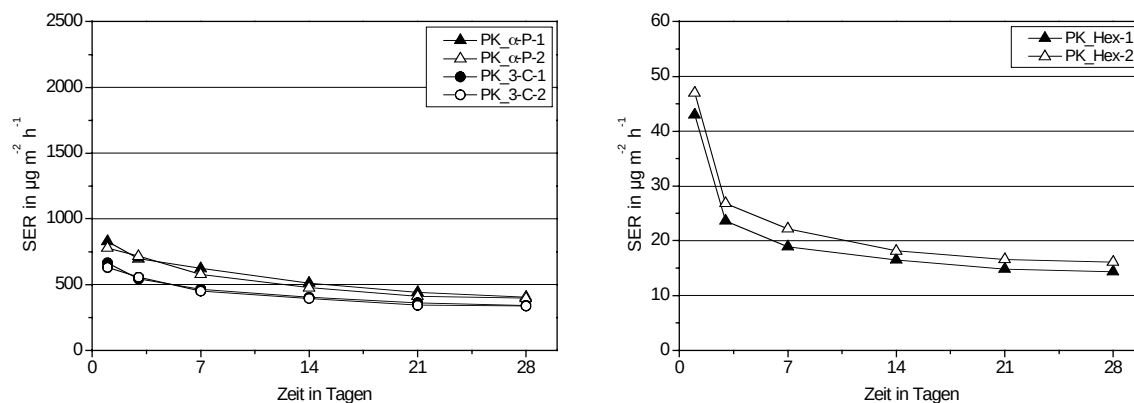


Abbildung 66: Emissionsraten von α -Pinen und 3-Caren (links) bzw. Hexanal (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Untersuchungen in Prüfkammern (PK) als Referenz für Gasanalysemessungen bei 30 °C

Abbildung 67 zeigt die Emissionsraten von Terpenen (links) und Aldehyden aus drei Proben, die mittels Gasanalyse bei 30 °C an Tag 1 (Probe 1 und 2) bzw. an Tag 2 (Probe 3) der Kammerprüfungen getestet wurden. Die Kern- bzw. Splintanteile lagen für Probe 2 und 3 bei 60 % bzw. 40 %, während Probe 1 einen etwas geringeren Kernanteil von rund 55 % aufwies.

Mit der Bereitstellung von vergleichbarem Material und definierten Prüfzeitpunkten sollten Anhaltspunkte gewonnen werden, mit welchen Werten aus den vierwöchigen Kammertests die Ergebnisse der Schnelltests am besten verglichen werden können. Aufgrund der Dauer eines Gasanalysetests konnte Probe 3 erst vormittags an Tag 2 der Kammerprüfung getestet werden. Da keine deutlichen Unterschiede zwischen den Emissionsraten der drei Gasanalyseproben festgestellt werden konnten, sowie zur besseren Übersicht, wurde in den Abbildungen für alle drei Proben die Codierung „1 d“ verwendet. Die Terpen- als auch die Aldehydemissionsrate von Probe 1 lagen zum ersten Probenahmezeitpunkt deutlich niedriger als die Werte der beiden anderen Proben. Dies ist ein bekanntes Phänomen, das auf eine mangelnde Durchwärmung der Probe zurückgeführt wird. In EN 717 Teil 2 (1995) wird in diesem Fall der erste Wert verworfen. Für die in Tabelle 31 gezeigten Berechnungen von Mittelwert und Variationskoeffizient wurde der 30-Minuten-Wert von Probe 1 entsprechend nicht mit einbezogen.

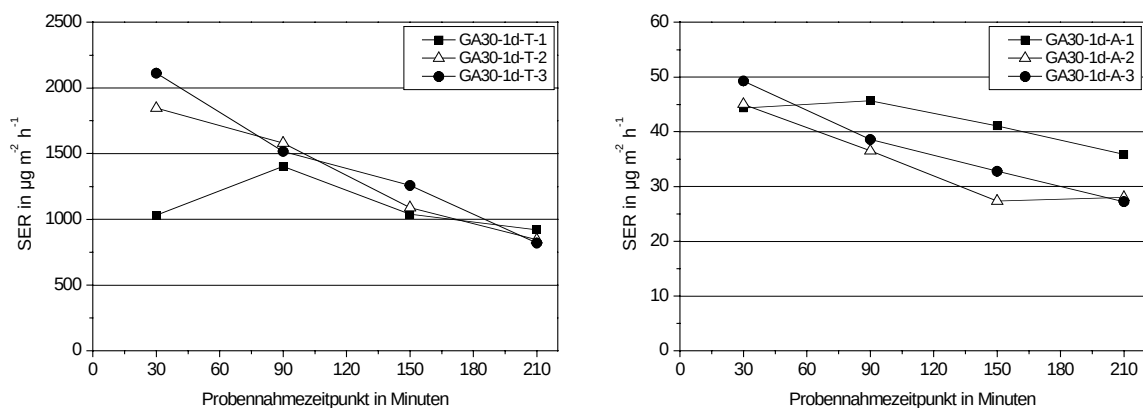


Abbildung 67: Emissionsraten von Terpenen (links) bzw. Aldehyden (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfbeginn (1 d) der Kammertests

Die Terpenemissionsrate betrug zum Probenahmezeitpunkt 30 Minuten nach Messtart gemittelt $1980 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und lag damit in der gleichen Größenordnung wie die per Kammertestung an Tag 1 ermittelte Terpenemissionsrate mit rund $1570 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Zum Probenahmezeitpunkt nach 210 Minuten wurde eine Emissionsrate von $860 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (gemittelt) gemessen. Dieser Wert lag auf einem vergleichbaren Niveau wie die Emissionsrate von im Mittel $780 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, die nach 28 Tagen in den Prüfkammern ermittelt wurde. Die Aldehydemissionsraten betrugen gemittelt rund $50 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nach 30 Minuten und $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nach 210 Minuten. Die Werte aus der Kammerprüfung lagen hingegen im Mittel bei $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 1 bzw. $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28.

Wird für die Gasanalyse bei 30 °C der Gesamtmittelwert aus allen Einzelmessungen zu den verschiedenen Probenahmezeitpunkten betrachtet, ergibt sich eine Emissionsrate von ca. $1370 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Terpene und $40 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Aldehyde. Damit liegt der Gesamtmittelwert der Terpenemissionsrate in einem ähnlichen Bereich wie das Prüfkammer-

ergebnis an Tag 1, während der Gesamtmittelwert der Aldehydemissionsrate nicht unmittelbar zugeordnet werden kann.

Tabelle 31: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus der Dreifachmessung mittels Gasanalyse bei 30 °C und Variationskoeffizient; die Werte von Probe 1 für den Probenahmezeitpunkt 30 Minuten wurden verworfen

<i>Terpene - GA 30 °C, 1 d</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	30	90	150	210	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	1980	1500	1129	863	1368
Variationskoeffizient in %	10	6	10	6	
<i>Aldehyde - GA 30 °C, 1 d</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	30	90	150	210	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	47	40	34	30	38
Variationskoeffizient in %	6	12	20	16	

Der Variationskoeffizient der Terpenemissionsraten aus der Gasanalyse bei 30 °C (Tag 1) lag mit 6 % bis 10 % sehr niedrig, d. h. die Reproduzierbarkeit der Versuche war hoch. Für die Aldehydemissionsraten wurden höhere Variationskoeffizienten von 6 % bis 20 % ermittelt. Auffallend ist, dass Probe 1 durchweg höhere Raten aufwies als die Proben 2 und 3. Möglicherweise ist die etwas höhere Aldehydabgabe durch den höheren Splintgehalt zu erklären, der abweichend von den anderen Proben rund 45 % statt 40 % betrug.

Die Emissionsraten von α -Pinen, 3-Caren und Hexanal Abbildung 68 zeigten eine ähnliche Streuung wie die Werte für Terpene bzw. Aldehyde insgesamt. Somit wurden für die wichtigsten Einzelsubstanzen ebenfalls reproduzierbare Werte ermittelt.

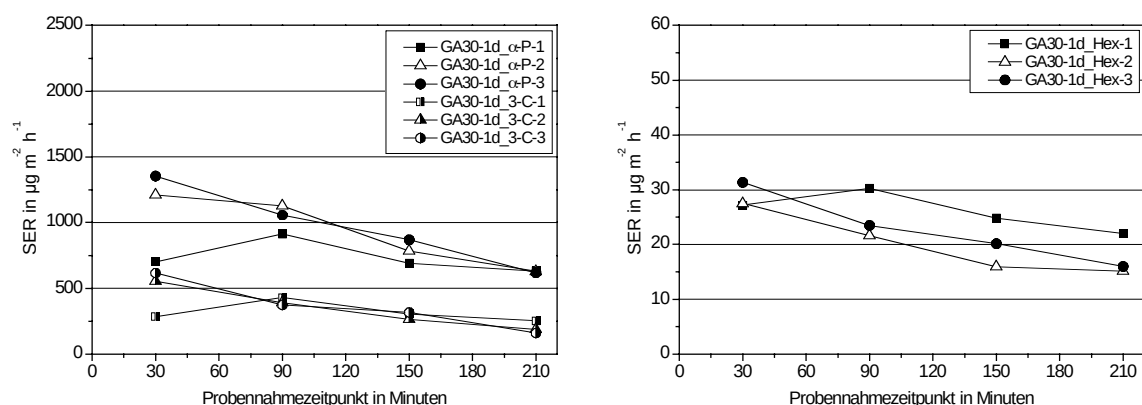


Abbildung 68: Emissionsraten von α -Pinen und 3-Caren (links) bzw. Hexanal (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfbeginn der Kammertests

Abbildung 69 stellt die Emissionsraten dar, die durch Gasanalyse der kammergeprüften Proben einen Tag nach Abschluss der Prüfkammertests (Tag 29), ermittelt wurden. Die Terpenemissionsrate betrug zum ersten Probennahmezeitpunkt 30 Minuten nach Start der Gasanalyse gemittelt $690 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, und lag damit in einem ähnlichen Bereich wie die Terpenemissionsrate von $780 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, die nach 28 Tagen in der Prüfkammer ermittelt wurde. Die Probennahme nach 210 Minuten ergab eine Emissionsrate von $400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (gemittelt). Die Emissionsraten der Aldehyde blieben über die vier Probennahmezeitpunkte nahezu konstant mit Werten zwischen $14 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und $17 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

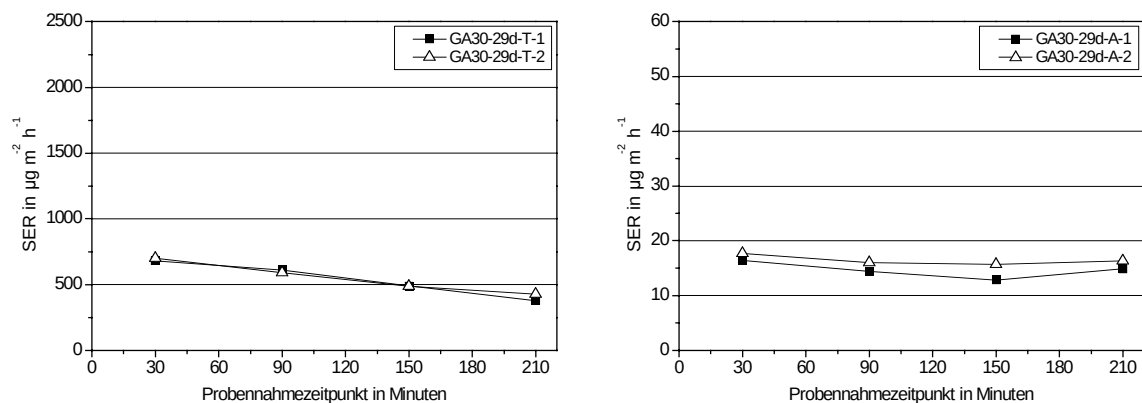


Abbildung 69: Emissionsraten von Terpenen (links) bzw. Aldehyden (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30°C ; Messung zu Prüfende (28 d) der Kammertests

Tabelle 32 zeigt die Mittelwerte und die prozentuale Abweichung der Einzelwerte der Emissionsraten von Proben, die nach der Kammerprüfung an Tag 29 in der Gasanalyse bei 30°C getestet wurden. Ebenfalls aufgeführt sind die Gesamtmittelwerte über die vier Probennahmezeitpunkte. Der Gesamtmittelwert für die Terpenemissionsraten war dabei mit rund $550 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ deutlich niedriger als der Prüfkammerwert von $780 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ an Tag 28. Der Gesamtmittelwert der Aldehydemissionsrate lag mit $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nur geringfügig niedriger als der Prüfkammerwert nach 28 Tagen mit $23 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert waren mit weniger als 1 % und höchstens 6 % bezüglich der Terpenemissionsraten und mit 4 % bis 10 % für die Aldehydemissionsraten insgesamt sehr niedrig und deutlich geringer als bei den Messungen an Prüftag 1.

Tabelle 32: Mittelwerte der Emissionsraten für Terpene und Aldehyde aus der Dreifachmessung mittels Gasanalyse bei 30 °C und prozentuale Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert

<i>Terpene - GA 30 °C, 29 d</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	30	90	150	210	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	690	601	488	402	545
Abweichung vom MW in %	1	2	0	6	
<i>Aldehyde - GA 30 °C, 29 d</i>					
Probenahmezeitpunkt in Minuten	30	90	150	210	MW gesamt
MW SER in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	17	15	14	16	16
Abweichung vom MW in %	4	5	10	5	

Eine sehr geringe Streuung der gemessenen Emissionsraten zeigten nicht nur die Werte der nach Substanzklassen zusammengefassten Ergebnisse, sondern auch die Messungen der Emissionsraten der Einzelsubstanzen (siehe Abbildung 70).

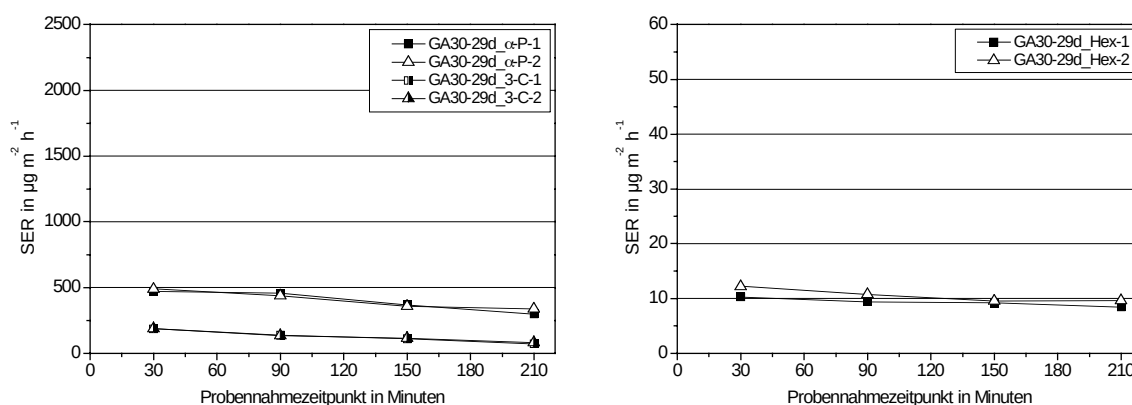


Abbildung 70: Emissionsraten von α -Pinen und 3-Caren (links) bzw. Hexanal (rechts) aus einer Mischung aus Kern- und Splintholz, ermittelt durch Gasanalyse bei 30 °C; Messung zu Prüfende (28 d) der Kammertests

Im Folgenden soll ein Gesamtvergleich der Prüfkammerergebnisse von Tag 1 und 28 mit den Resultaten der Gasanalyse bei 30 °C an den entsprechenden bzw. unmittelbar darauffolgenden Tagen gezogen werden. Der Gesamtmittelwert der nach Gasanalyse bestimmten Emissionsraten an Tag 1 betrug $1370 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Summe aller Terpene, $880 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für α -Pinen und $345 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für 3-Caren. Demgegenüber lag die Emissionsrate aus der Prüfkammermessung an Tag 1 bei $1565 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Summe aller Terpene und betrug $800 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für α -Pinen bzw. $650 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für 3-Caren. Somit lieferte die Gasanalyse für die Terpene insgesamt als auch für α -Pinen relativ vergleichbare Werte. Der Grund für die stark abweichenden Emissionsraten des 3-Caren ist unklar.

Beim Vergleich der Resultate der Kammerprüfungen von Tag 28 mit den Gasanalyseergebnissen von Tag 29 zeigten sich die größten Ähnlichkeiten mit den Werten aus der

ersten Probennahme bei der Gasanalyse, d. h. für den Probennahmezeitpunkt 30 Minuten nach Teststart. Die Gesamtterpenemissionsrate betrug dabei $690 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$, die von α -Pinen $480 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und die von 3-Caren $187 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Demgegenüber wurden in der Kammerprüfung Emissionsraten von $780 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Terpene gesamt), $400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (α -Pinen) bzw. $340 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 3-Caren bestimmt. Wie für Tag 1 beobachtet, wichen die 3-Caren-Emissionsraten stark voneinander ab. Zum Vergleich: Schripp *et al.* (2007) ermittelten an Prüftag 3 für zwei verschiedene Wandbeläge Prüfkammerwerte für 2-Ethylhexansäure (2-EHA) von $49 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $200 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Parallele Messungen des gleichen Materials mit einer auf Thermoextraktion beruhenden Mikro-Prüfkammer (μ -CTE, Markes) bei 23°C ergaben Werte von $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bzw. $170 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die Autoren beurteilten das Ergebnis als eine gute quantitative Korrelation.

Die Aldehydemissionen ließen sich durch Gasanalyse an Tag 1 weder durch den Gesamtmittelwert noch durch den Wert der ersten oder der letzten Probennahme gut abbilden. Während die Kammeruntersuchungen Emissionsraten von $79 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Aldehyde insgesamt und $45 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Hexanal ergaben, betrug der Gesamtmittelwert für die Summe der Aldehyde $38 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und für Hexanal $23 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die Ergebnisse nach 28 Tagen zeigten Prüfkammerwerte von $23 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Aldehyde gesamt) bzw. $15 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Hexanal). Im Vergleich dazu betrugen die Gesamtmittelwerte aus den Gasanalysen nach 29 Tagen $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Aldehyde gesamt bzw. $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für Hexanal und lagen damit auf einem vergleichbaren Niveau wie die Emissionsraten aus den Kammerprüfungen. Bei den Gasanalyseuntersuchungen nach 29 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Tagen fiel hinsichtlich der Aldehydemissionen auf, dass sich die Werte über die vier Probennahmen hinweg nicht wesentlich veränderten, dagegen waren bei allen übrigen Gasanalysen bei 30°C fallende Emissionsraten beobachtet worden. Vermutlich können Aldehydemissionen nur bedingt mit Schnelltestmethoden abgebildet werden, da sie auch während der Prüfung reaktiv entstehen, was Zeit in Anspruch nimmt (Back *et al.* 2000, Makowski *et al.* 2005a, Makowski und Ohlmeyer 2006a, Makowski und Ohlmeyer 2006b) bzw. weil die entsprechenden Reaktionen durch die Prüfbedingungen beeinflusst werden (vgl. Zellweger *et al.* (1997), Wolkoff (1998) und Kapitel 6.1.4), worauf auch der überproportionale Anstieg der Aldehydemissionsraten bei Thermoextraktion mit einer Temperatur von 60°C im Vergleich zu 25°C hindeutet.

Die Zusammensetzung der Emissionen, die in Kammerprüfungen als Referenz zu den Gasanalysen bei 30°C ermittelt wurden, ergab sich wie folgt:

- 96 % Terpene
- 3 % Aldehyde
- 0,5 % bis 1 % andere Substanzen (Alkohole, Alkane, Ketone)
- unter 0,5 % Terpenoide

An Prüftag 1 war dieses Verhältnis etwas verschoben mit einem höheren Aldehydanteil von knapp 5 % und einem niedrigeren Terpenanteil von 92 %. Fast alle durch Gasanalyse bei 30°C ermittelten Emissionen setzten sich aus ähnlichen Anteilen zusammen, wenn von den Abweichungen an Tag 1 abgesehen wird. Die Ausnahme bildete Probe 1 mit geringfügig höherem Aldehydanteil von rund 4 % und entsprechend reduziertem Terpenanteil von

94 % bis 95 %. Dies ist vermutlich auf den um 5 % höheren Splintanteil der Probe gegenüber den anderen Proben zurückzuführen. Somit blieb bei einer Prüftemperatur von 30 °C die typische Zusammensetzung der Emissionen im Wesentlichen erhalten, was zu der Aussagekraft dieses Schnelltests beiträgt.

Weitere Tests mit Kiefern Schnittholz sind notwendig, um zu prüfen, inwieweit Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Gasanalyse bei geringen Temperaturen und Kammerprüfungen nach Norm bestehen. Insbesondere sollte untersucht werden, ob eine weitere Absenkung der Gasanalysetemperatur auf 23 °C verbesserte Ergebnisse liefert.

Es wurden relativ gute Übereinstimmungen zwischen den Gesamtterpenemissionsraten sowie den Emissionsraten für α -Pinen aus Gasanalysetest und Kammerprüfung ermittelt, jedoch starke Abweichungen zwischen den für 3-Caren beobachteten Werten. In weiteren Versuchen sollten daher mögliche Einflüsse auf die Terpenemissionen untersucht werden, um zu ermitteln, ob durch Gasanalyse die Emissionsraten einzelner Terpene verlässlich dargestellt werden können, oder ob nur der Summenwert bestimmbar ist.

Für Aldehydemissionen lagen die mit Gasanalyse bei 30 °C ermittelten Emissionsraten lediglich in der gleichen Größenordnung wie die durch Kammerprüfung bestimmten Raten. Wichtige Einflussfaktoren auf Höhe und Reproduzierbarkeit sowohl der Aldehyd- als auch der Terpenemissionen sind neben der Prüftemperatur das Probenalter, gegebenenfalls Lagerbedingungen, eine Vorkonditionierung (z. B. die Lagerung der Probe bei definierter Temperatur und Luftfeuchte über einen bestimmten Zeitraum), die Holzfeuchte sowie die Höhe der Kern- bzw. Splintholzanteile.

Neben der bereits erwähnten Problematik, die reaktiv gebildeten Aldehydemissionen zufrieden stellend durch Schnelltestmethoden abzubilden, ist es voraussichtlich ebenfalls schwierig, von Material mit (sehr) hohen Terpenemissionen reproduzierbare Schnelltestwerte zu ermitteln, die mit Werten aus Kammerprüfungen korrelieren. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Freisetzung von Terpenen bei hochemittierendem Kiefernholz, d. h. insbesondere Kernholz und frisch produziertem Material, vermutlich eher evaporations- als diffusionsdominiert verläuft (vgl. Fechter (2006) sowie Kapitel 6.1.4.2 und 6.2.4.1).

Da die Höhe von evaporationsdominierten Emissionen stark von der Luftgeschwindigkeit an der Probenoberfläche, der Luftdurchflussrate sowie Temperatur und relativer Luftfeuchte abhängt, sind verlässliche bzw. mit anderen Laboratorien vergleichbare Werte schwierig zu erzeugen, da relativ geringe Schwankungen der genannten Parameter große Auswirkungen haben (Woelfenden 2009).

Möglicherweise können durch Vorkonditionierung die Schnelltestergebnisse hinsichtlich der Korrelation mit Kammerergebnissen und der Reproduzierbarkeit verbessert werden. Dabei sollte beachtet werden, dass sich der Zeitraum von Prüfstart bis zum Resultat durch Konditionierungsphasen verlängert. Ein wichtiger Einsatzbereich von Schnelltests besteht jedoch darin, in der laufenden Produktionskontrolle schnell Ergebnisse zu liefern, um bei unerwünschten Entwicklungen zügig in den Produktionsprozess eingreifen zu können. Unter Umständen muss für die praktische Anwendung abgewogen werden zwischen

der Schnelligkeit, mit der ein Ergebnis verfügbar ist und der Genauigkeit bzw. Aussagekraft dieses Ergebnis’.

7.1.4 Zusammenfassung

Mittels Thermoextraktion (TE 2, Gerstel, Deutschland) und Gasanalyse (TimberTest, Neuseeland) wurden Proben von technisch getrocknetem Kiefernkernelholz getestet. Die Thermoextraktion erfolgte bei 25 °C bzw. 60 °C unter Stickstoffstrom, während die Gasanalyse nach EN 717-2 (1995) bei 60 °C und aufgereinigter Luft durchgeführt wurde. Geringfügige Modifikationen ermöglichten die Verwendung von Tenax TA-gefüllten Röhrchen zur Probennahme bei der Gasanalyse. Als Referenzmessung diente eine Kammerprüfung nach ISO 16000 Teil 9 (2008). Die Ergebnisse in Form von Konzentrationen flüchtiger Verbindungen normiert auf ein Luft- bzw. Gasvolumen von 1 m³ wurden unter Verwendung der flächenspezifischen Luftwechselraten in flächenspezifische Emissionsraten umgerechnet.

Die Emissionsraten für die Summe der freigesetzten Terpene bzw. Aldehyde der Thermoextraktionen bei 25 °C und 60 °C lagen um das 10-fache bis 100-fache über denen aus Prüfkammeruntersuchungen. Während sich mit der Temperaturerhöhung die Terpenemissionen verdoppelten, stiegen die Aldehydemissionen um das 10-fache. Die Doppelbestimmungen der Thermoextraktionen wiesen Abweichungen von 10 % bis 20 % für die Terpenemissionen auf und 10 % bis 50 % für die Aldehydemissionen, wobei die Aldehydemissionen bei höherer Testtemperatur eine höhere Streuung aufwiesen als bei niedrigerer Testtemperatur. Die Ergebnisse aus der Gasanalyse bei 60 °C lagen um ca. das 10-fache über denen der Referenzmessung. Die aus einer Doppelbestimmung ermittelten Abweichungen lagen bei maximal 16 % für die Aldehydemissionsraten und maximal 14 % für die Terpenemissionsraten. Die Zusammensetzung der Emissionen änderte sich für Thermoextraktion als auch Gasanalyseprüfung bei 60 °C gegenüber der Referenzmessung, in dem sich der prozentuale Anteil der Aldehyde zu Lasten des Terpenanteils erhöhte.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde die Gasanalyse bei 30 °C als Schnelltestmethode geprüft. Als Probenmaterial diente Kiefernholz, das nach der technischen Trocknung ca. 24 Monate gelagert worden war und aus einer Mischung von 60 % Kern- und 40 % Splintholz bestand. Es wurden zwei Kammerprüfungen als Referenzmessungen durchgeführt. An Tag 1 bzw. 2 wurden mit gleichalten Proben drei Gasanalysen durchgeführt. Am Tag nach der letzten Probennahme aus den Kammern (Tag 29) wurden mit den kammergeprüften Proben zwei Gasanalysen durchgeführt.

Zwischen den Wiederholungsmessungen mit verschiedenen Proben lagen die Abweichungen in Prozent vom Mittelwert (für Prüfkammertests) bzw. als Variationskoeffizient (für Gasanalyse) bei höchstens 10 %. Verglichen wurden die nach Substanzklassen zusammengefassten Werte. Eine Ausnahme bildeten die per Gasanalyse bei 30 °C ermittelten Aldehydemissionen an Prüftag 1 mit Abweichungen von bis zu 20 %. Die Zusammensetzung der Emissionen, die durch Gasanalyse bei 30 °C bestimmt wurden, stimmte im Wesentlichen mit den Prozentanteilen überein, die für die unterschiedlichen Substanzklassen in den Emissionen aus den Prüfkammertests ermittelt wurden.

Die nach Gasanalyse als Gesamtmittelwert bestimmten Emissionsraten an Tag 1 bzw. 2 betrugen rund $1370 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Summe aller Terpene, $880 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für α -Pinen und $350 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für 3-Caren. Für die Summe der Aldehyde wurden $40 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und für Hexanal bei $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ bestimmt. Die Emissionsraten aus der Prüfkammermessung an Tag 1 lagen bei rund $1570 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für die Summe aller Terpene und bei $800 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für α -Pinen bzw. $650 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für 3-Caren. Es wurden rund $80 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Aldehyde insgesamt, davon $45 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ Hexanal detektiert.

Die Werte der Gasanalysen von Tag 29 (Gesamtmittelwerte außer Terpene) betrugen $690 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Terpene gesamt), $480 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (α -Pinen) und $187 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (3-Caren). Für Aldehyde gesamt wurden ca. $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und für Hexanal $10 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ermittelt. Mittels Kammerprüfung an Tag 28 wurden Emissionsraten von $780 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Terpene gesamt), $400 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (α -Pinen), $340 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (3-Caren) bzw. $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Aldehyde gesamt) und $15 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (Hexanal) bestimmt. Für die Terpenemissionen aus der Gasanalyse wurden statt des Gesamtmittelwerts nur die Werte vom ersten Probennahmezeitpunkt 30 Minuten nach Teststart dargestellt, weil sich damit eine höhere Übereinstimmung mit den Prüfkammerwerten ergab.

7.1.5 Bewertung

Beim Vergleich von Thermoextraktion und Gasanalyse (nach EN 717-2 (1995), mit geringfügigen Modifizierungen) als potentiellen Schnelltestmethoden zeigte die Gasanalyse bessere Ergebnisse, d. h. die Abweichungen gegenüber den Referenzwerten aus der Kammerprüfung waren geringer als für die Thermoextraktion. Der Grund lag vermutlich in den erheblich größeren Proben.

Durch Senkung der Prüftemperatur von 60°C auf 30°C konnten die Ergebnisse von Gasanalysetests den Ergebnissen aus Kammermessungen bis auf die gleiche Größenordnung angenähert werden.

Während die Terpenemissionen an Prüftag 1, bezogen auf eine 28-Tages-Messung in der Kammer, gut mittels Gasanalyse abgebildet werden konnten, war dies für Aldehydemissionen nicht der Fall. Hingegen wurde eine hohe Übereinstimmung von Aldehydemissionen aus Gasanalyse und Prüfkammer am Ende der Prüfdauer nach 28 bzw. 29 Tagen beobachtet.

Einzelsubstanzen (α -Pinen, 3-Caren, Hexanal) wurden im Fall von α -Pinen und Hexanal ähnlich gut von der Gasanalyse abgebildet wie die Summe der Terpen- bzw. Aldehydemissionen. Dagegen ergaben sich für 3-Caren deutliche Abweichungen zwischen Gasanalyse und Prüfkammerwerten, der Grund hierfür ist unklar.

Neben der Methodik möglicher Schnelltests muss auch der Einfluss von Materialeigenschaften auf die Güte der Ergebnisse beachtet werden. Gasanalysetests an frisch produzierten, hohe Terpen- oder Aldehydmengen freisetzenden Proben werden mutmasslich weniger gute Übereinstimmungen mit Kammerprüfungen ergeben als Tests an niedriger emittierenden bzw. älteren Proben. Gründe hierfür sind schlechtere Reproduzierbarkeit von Emissionsprüfungen an evaporationsdominierten Quellen (Terpene aus Kernholz) bzw. die zeit-

abhängige, reaktive Bildung insb. von Aldehyden (aus Splintholz). Möglicherweise kann durch Vorkonditionierung Abhilfe geschaffen werden.

Insgesamt ist die Gasanalyse bei niedriger Temperatur als eine aussichtsreiche Methode für Schnelltests von VOC-Emissionen aus Schnittholz und möglicherweise anderen Holzprodukten zu werten. Weitere Tests sind jedoch notwendig, um die erforderlichen Korrelationen mit Kammermessungen zu erstellen.

8 Fehlerbetrachtung

Produktemissionsprüfungen sind komplexe Untersuchungen, die zahlreiche Arbeitsschritte umfassen und dementsprechend fehlerbehaftet sind. In Anlehnung an Zellweger *et al.* (1997) und Woolfenden (2009) sollen im Folgenden wichtige Faktoren beschrieben werden, die Schwankungen der Testergebnisse bedingen können.

Material und Probenvorbereitung

Während Transport und Lagerung können Proben einerseits Verbindungen emittieren, andererseits durch Fremdstoffe verunreinigt werden. Daher müssen Lagerbedingungen und Probenalter bei der Beurteilung von Ergebnissen aus Emissionsmessungen berücksichtigt werden (Makowski 2007). Zur Konservierung von Proben ist es daher notwendig, die Probenkörper möglichst luft- bzw. diffusionsdicht zu verpacken und tiefgekühlt zu lagern. Durch tiefe Temperaturen wird zum einen die Freisetzung flüchtiger Substanzen unterbunden und zum anderen werden oxidative Prozesse wie der Abbau von Fettsäuren zu Aldehyden stark verlangsamt.

Bei Versuchen mit verschiedenen Trocknungsbedingungen, die in derselben Trockenkammer durchgeführt werden sollen, ist es gängige Praxis, die frisch eingesägten Bretter zu Trocknungschargen zusammenzustellen, in Kunststoffolie zu verpacken und bis zur Trocknung, auch über mehrere Monate, tiefgekühlt zu lagern. Ca. einen Tag vor Trocknungsstart wird die betreffende Charge zum Auftauen dem Kühlraum entnommen, wobei das Auftauen in der Verpackung stattfindet, um ein Entweichen von flüchtigen Verbindungen bzw. Wasser zu unterbinden (Wu und Milota 1999, Englund und Nussbaum 2000, Shmulsky 2000b, Lavery und Milota 2001, Milota und Lavery 2003).

Für die eigenen Untersuchungen zum Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Produktemissionen von Kiefer und Fichte (siehe 4.1 bzw. 4.2) wurde entsprechend vorgegangen. Dabei wurde beobachtet, dass zum einen eine erhebliche Menge Wasser durch den Einfriervorgang aus dem Holz ausfriert, die beim Auftauen erneut vom Holz aufgenommen werden muss, zum anderen wurde festgestellt, dass auch das gebildete Eis einen deutlichen Terpengeruch aufweist, was möglicherweise bedeutet, dass mit dem Wasser auch Terpene aus dem Holz transportiert werden. Somit kann von einem gewissen Verlust von Terpenen und Holzfeuchte durch die Tiefkühlagerung ausgegangen werden. Dieser Verlust sollte minimiert werden durch eine sorgfältige, wasser- und gasdichte Verpackung des Holzes. Besteht der Engpass nicht in der Trockenkammer, sondern in der Kapazität zur Durchführung von Emissionsprüfungen, ist es wahrscheinlich sinnvoller, das benötigte Material ohne Zwischenlagerung zu trocknen, unmittelbar nach der Trocknung zu Proben aufzuarbeiten und diese mehrlagig in Aluminiumfolie und PE-Folie verpackt tiefgekühlt bis zur Prüfung zu lagern. Der Vorteil besteht darin, dass durch die geringe Holzfeuchte kein Ausfrieren von Wasser und ggf. Terpenen auftritt. Für die eigenen Versuche zum Einfluss der Prüfparameter auf die Produktemissionen wurde diese Vorgehensweise gewählt.

Insbesondere Kiefernvollholz ist in hohem Maße inhomogen, d. h. die Höhe und unter Umständen auch die Zusammensetzung der Emissionen kann in Abhängigkeit vom geprüften Materialabschnitt deutlich variieren (Uhde und Schulz 2008). Um den Einfluss der Inhomogenität auszugleichen bzw. zu mindern, sollten relativ große Prüfkammern verwendet werden, um größere Probenflächen testen zu können (Wensing 1999, Salthammer 2009), bzw. die Materialzusammenstellung sollte angepasst werden. Für die eigenen Untersuchungen standen Prüfkammern mit einem Volumen von 23,5 Litern zur Verfügung. Die Emissionstests wurden daher mit einem relativ hohen Beladungsgrad von $3,1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ durchgeführt, um eine möglichst große Probenfläche zu erhalten. Außerdem wurden für die Zusammenstellung des zu prüfenden Materials verbesserte Strategien zur Homogenisierung entwickelt, um je Versuchsreihe so weit wie möglich vergleichbare Proben bereitzustellen. Der unten dargestellte Vergleich (siehe Tabelle 34) zeigt exemplarisch die Abweichungen an einer Doppelbestimmung.

Ferner sind Emissionen von vorwiegend evaporationskontrolliert emittierenden Materialien bzw. Produkten in hohem Maße von den Prüfparametern beeinflusst (Woelfenden 2009). Dies bedeutet, dass bereits geringfügige Abweichungen oder Schwankungen der Prüfparameter (z. B. Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftwechselrate oder Luftgeschwindigkeit) zu veränderten Ergebnissen führen, so dass die Reproduzierbarkeit von Wiederholungsprüfungen bzw. die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Labors beeinträchtigt ist. Für die im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher klimatischer Parameter auf die Produktemissionen durchgeführten Doppelbestimmungen ergaben sich geringfügig höhere Abweichungen zwischen den Kernproben verglichen mit dem Splintprobenpaar (Referenztests unter Standardbedingungen).

Strukturunterschiede der Materialoberflächen, bei Vollholz bedingt durch unterschiedliche Schnittrichtungen, können möglicherweise die Emissionen dadurch beeinflussen, dass sich die Permeabilität senkrecht zur Probenoberfläche mit der Schnittrichtung ändert (Polaczek 1980). Durch die gewählten Einschnittmuster wurde die Schnittrichtung der emittierenden Flächen aller Proben einer Versuchsserie konstant gehalten.

Einflüsse der Probenkanten auf die Emissionen (edge effects) durch die von den Probenflächen abweichende Struktur wurden mittels Maskierung der Kanten mit selbstklebendem Aluminiumband vermieden. Die Emissionen des verwendeten Aluminiumklebebands waren äußerst niedrig und überschnitten sich nicht mit den Substanzen, die vom Probenmaterial abgegeben wurden.

Prüfkammeruntersuchung

Wie die Untersuchungen u. a. von Jann *et al.* (1999) und Fechter *et al.* (2006) sowie eigene Messreihen (siehe 6) gezeigt haben, beeinflussen die Prüfparameter die Emissionen von Bauprodukten und Möbeln in Höhe und Zusammensetzung stark. Daraus folgt, dass die gewählten Parameter über den Prüfzeitraum konstant gehalten werden müssen. In ISO 16000 Teil 9 (2008) sind dazu Grenzen vorgegeben, innerhalb derer Schwankungen tolerierbar sind.

Mit „Senkeneffekt“ wird die Adsorption von emittierten Substanzen im Prüfkammerinneren, beispielsweise an den Kammerwänden, bezeichnet. Dadurch wird die Kammerkonzentration von gebundenen Verbindungen zunächst unterschätzt, im weiteren Verlauf der Prüfung sind die Stoffe durch die zeitverzögerte Abgabe jedoch länger in der Kammerluft nachweisbar als sie tatsächlich von der Probe abgegeben werden (Meininghaus *et al.* 2000). Insbesondere relativ schwerflüchtige oder polare Verbindungen neigen zu Adsorption (Salthammer 2009). Der Einfluss von Senkeneffekten in der Prüfkammer wird für die eigenen Versuche als vernachlässigbar eingeschätzt, da die Innenräume der eingesetzten Prüfkammern ausschließlich aus inerten Materialien, d. h. Glas und Edelstahl bestehen. Ferner sind die von Kiefernvollholz abgegebenen Substanzen nur zu einem sehr geringen Anteil den schwererflüchtigen SVOCs mit Siedebereichen von 240-260 °C bis 380-400 °C (Anonymus 1989) zuzurechnen. Es handelt sich dabei um Sesquiterpene wie z. B. Longifolen mit einem Siedepunkt von 254 °C oder α -Muurolen mit einem Siedepunkt von 271 °C (Römpf online 2010b). Die Substanzen sind dennoch aufgrund des auch bei Umgebungstemperatur vorhandenen Dampfdruckes flüchtig (Back *et al.* 2000) und wenig polar. Nach Salthammer (2009) findet jedoch bei vielen Materialien, insbesondere porösen Stoffen wie z. B. Bauprodukten, eine Adsorption von emittierten Substanzen an den Probenkörpern selbst statt. Dieser Effekt führt ebenfalls zu einer verzögerten Abgabe, ist aber unvermeidbar.

Luftprobennahme

Die Probennahme erfolgt als Entnahme eines definierten Luftvolumens aus der Prüfkammer mittels einer Pumpe, dabei wird die entnommene Luft über ein Adsorbens (Tenax TA) geleitet, auf dem die flüchtigen Verbindungen festgehalten werden. Da das Luftvolumen zur Berechnung der Prüfkammerkonzentration benötigt wird, ist eine genaue Einhaltung des Zielvolumens notwendig. Dazu werden Pumpen mit elektronischer Flusskontrolle verwendet. Fehler bei der Luftprobennahme können ferner durch Undichtigkeiten im Probennahmesystem, insbesondere den Schlauchanschlüssen, entstehen, durch die Fremdluft angesaugt werden kann.

Eine weitere Quelle für Ungenauigkeiten liegt in der begrenzten Aufnahmekapazität des Adsorbens. Wird diese durch hohe Kammerkonzentrationen in Verbindung mit hohen Probenvolumina überschritten, wird nicht die vollständige Substanzmenge aus der Prüfkammerluft adsorbiert und entsprechend eine zu geringe Menge detektiert (Uhde 2009). Die Lagerung der beprobten Adsorbensröhrchen bis zur Analyse sollte nicht mehr als wenige Tage betragen, dabei muss das Entweichen von Substanzen durch diffusionsdichte Kappen verhindert werden (Uhde 2009).

Analytik

Fehler bei der Kalibrierung wirken sich auf alle nachfolgenden Messungen als systematische Fehler aus. Da die Kalibrierlösungen aus flüchtigen Substanzen hergestellt werden, muss insbesondere darauf geachtet werden, dass keine Verluste während des Auswiegens bzw. bei der Aufgabe auf die Adsorptionsröhrchen auftreten. Außerdem ist die Haltbarkeit der Kalibrieransätze begrenzt, wenn eine Mischung verschiedener Substanzen verwendet wird. Bei einer derartigen Vorgehensweise sollte sich die Kalibrierung nicht über einen

Zeitraum von mehreren Tagen erstrecken, da es zu Reaktionen zwischen den Substanzen kommen kann. Für die eigenen Versuche wurden jeweils am selben Tag die Kalibrierstandards hergestellt und auf die Probennahmeröhrchen aufgebracht. Die GC-MS-Messungen wurden unmittelbar im Anschluss gestartet. Um die Drift des analytischen Systems auszugleichen, wurde ein interner Standard verwendet.

Zufällige Fehlerquellen ergeben sich durch Undichtigkeiten des analytischen Systems, die insbesondere an den Übergängen von der Thermodesorptionseinheit zur Kühlfalle und von der Kühlfalle zur Säule des GC auftreten können. Hier ist eine regelmäßige Wartung des Systems unerlässlich, um das Entweichen von Substanzen zu verhindern. Außerdem können Fehler durch ungenaue Integration der Peakflächen entstehen.

Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit von Probennahme, TD-GC-MS-Analytik und Auswertung wurde je Versuchsreihe mindestens an Prüftag 3 und Prüftag 28 eine Doppelbestimmung vorgenommen, d. h. es wurden an diesen Tagen jeweils zwei Luftproben aus der Prüfkammer entnommen und analysiert. Aus den detektierten Prüfkammerkonzentrationen der Doppelbestimmung wurde je Einzelsubstanz der Mittelwert gebildet und die prozentuale Abweichung vom Mittelwert (einseitig) bestimmt. Die Abbildungen 71 bis 73 zeigen, wie die Abweichungen verteilt waren, wobei die Versuchsreihen zusammengefasst wurden. Als Darstellung wurden Box-Whisker-Plots gewählt, wobei der obere bzw. untere Whisker das 95. bzw. 5. Perzentil anzeigt und die Höhe der Box das obere bzw. untere Quartil (75. bzw. 25. Perzentil) darstellt. Der Medianwert (50. Perzentil, 50/50-Grenze) wird durch die horizontale Linie durch die Box markiert. Der quadratische Datenpunkt gibt den Mittelwert an und die Kreuze das 99. bzw. 1. Perzentil.

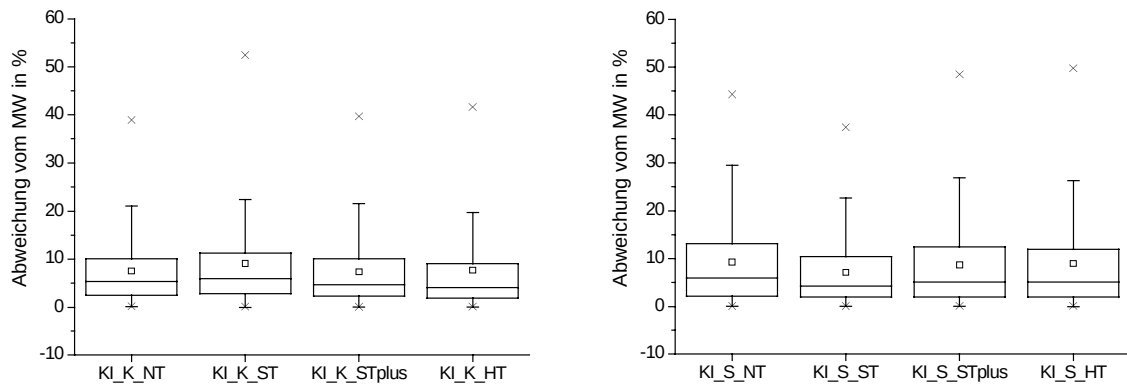


Abbildung 71: Verteilung der Mittelwertsabweichungen für Kiefer-Kern (links) und Kiefer-Splint (rechts) aus vier Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen

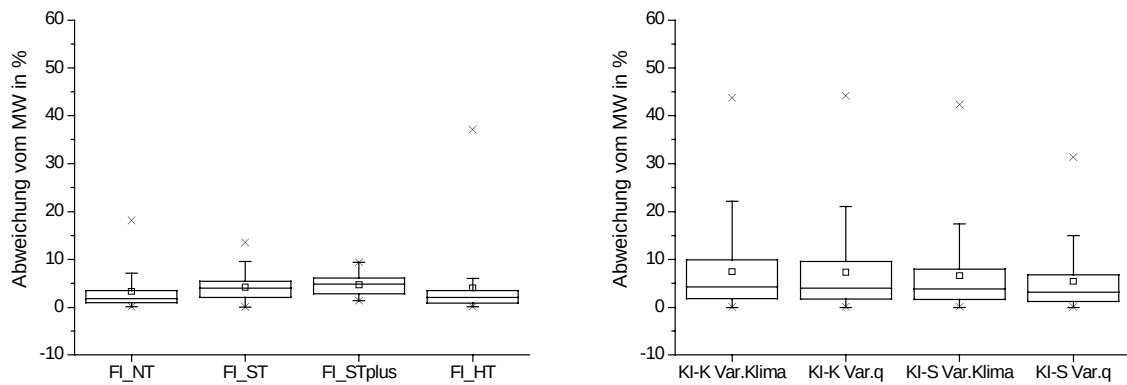


Abbildung 72: Verteilung der Mittelwertsabweichungen für Fichte aus vier Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen (links) und Kiefer-Kern bzw. Kiefer-Splint aus Tests bei variierten klimatischen Prüfparametern (Var. Klima) bzw. variiertem Beladungsgrad und Luftwechsel (Var. q) (rechts)

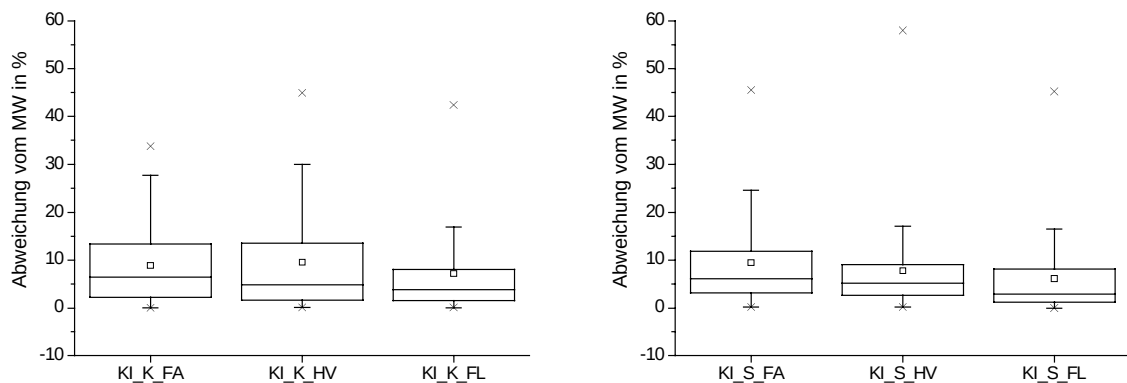


Abbildung 73: Verteilung der Mittelwertsabweichungen für Kiefer-Kern (links) und Kiefer-Splint (rechts) aus FA-, HV- und FL-Trocknung

Die Anzahl der zugrunde liegenden Datenpunkte war unterschiedlich, da die Versuchsdauer variierte und in Abhängigkeit von der verfügbaren Messkapazität des TD-GC-MS je Versuchsreihe unterschiedlich oft Doppelbestimmungen durchgeführt wurden. Ferner variierte von Probe zu Probe und im Verlauf der Prüfung die Anzahl der detektierten Substanzen. Tabelle 33 gibt die Anzahl an Datenpunkten je Box-Whisker-Plot wieder.

Tabelle 33: Anzahl der Datenpunkte je Box-Whisker-Plot

KI-K_NT	267	KI_K_FA	72
KI_K_ST	273	KI_K_HV	70
KI_K_STplus	299	KI_K_FL	141
KI_K_HT	259	...	...
KI-S_NT	296	KI_S_FA	57
KI_S_ST	357	KI_S_HV	75
KI_S_STplus	253	KI_S_FL	67
KI_S_HT	267	...	...
FI_NT	32	KI_K Var. Klima	3020
FI_ST	26	KI_K Var. Q	1574
FI_STplus	13	KI_S Var. Klima	4095
FI_HT	24	KI_S Var. Q	2225

Die Box-Whisker-Plots zeigen, dass der Median-Wert der Abweichung in der Regel bei 5 % liegt, während der Mittelwert knapp 10 % beträgt. Nach Oppl (2008) ist es bei Prüfmaterial mit homogenen Emissionseigenschaften möglich, eine Wiederholbarkeit der Analytik, d. h. nach Probennahme an der Prüfkammer, von höchstens $\pm 10\%$ zu erzielen. Dieser Wert wird von den meisten der betrachteten Doppelbestimmungen erreicht bzw. unterschritten. Jedoch wurden auch deutlich höhere Abweichungen bis zu $\pm 60\%$ vom Mittelwert beobachtet, und zwar in den sehr niedrigen Konzentrationsbereichen. Eine Verbesserung wäre möglicherweise durch weitere Kalibrierpunkte im unteren Konzentrationsbereich zu erzielen.

Um die Variabilität von Ergebnissen aus Emissionsmessungen an Kiefernvollholz darzustellen, wird im Folgenden exemplarisch eine unter Standardbedingungen durchgeführte Wiederholungsmessung zweier Splintproben (siehe 6.1) betrachtet. Tabelle 34 zeigt je Prüftag die Ergebnisse der vier Einzelmessungen (je Probe zwei Luftprobenahmen als Doppelbestimmung) sowie die daraus errechneten Mittelwerte (MW) und Varianzkoeffizienten (VK). Die Ergebnisse sind in Form von Prüfkammerkonzentrationen und zusammengefasst als Summe der Terpene, Aldehyde (ohne Benzaldehyd), Alkohole, Ketone und Alkane dargestellt.

Tabelle 34: Ergebnisse als Prüfkammerkonzentrationen der Wiederholungsmessung an zwei Kiefernplintproben (1 bzw. 2), getestet unter Standardbedingungen; je Probe und dargestelltem Prüftag wurden zwei Luftproben aus der Prüfkammer entnommen und analysiert (A bzw. B).

Summe Terpene						
Tag	1-A ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1-B ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2-A ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2-B ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MW ($\mu\text{g m}^{-3}$)	VK (%)
3	3152	3070	2881	3177	3070	4
14	1503	-	1455	1419	1459	2
28	559	530	559	577	556	4
171	45	46	43	44	44	2
189	28	27	26	26	27	3
210	23	21	21	20	21	5
Summe Aldehyde						
Tag	1-A ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1-B ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2-A ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2-B ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MW ($\mu\text{g m}^{-3}$)	VK (%)
3	#	#	#	#	#	#
14	212	-	151	161	174	4
28	225	221	164	174	196	16
171	294	305	292	283	293	3
189	268	279	269	267	271	2
210	274	250	261	267	263	4
Summe Alkohole, Ketone, Alkane						
Tag	1-A ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1-B ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2-A ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2-B ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MW ($\mu\text{g m}^{-3}$)	VK (%)
3	21	19	21	22	21	7
14	13	-	8	7	9	10
28	15	15	11	12	13	15
171	42	48	42	44	44	6
189	45	50	47	48	48	4
210	53	50	49	52	51	4

- keine Doppelbestimmung von Probe 1 an Tag 14

Fehlmessung

Während der Varianzkoeffizient der Terpenemissionen maximal 5 % beträgt, wurden für die Aldehydemissionen bzw. die Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen bis zu 16 % bzw. 15 % berechnet. Der Unterschied ist mutmaßlich auf die unterschiedliche Entstehung von Terpenemissionen einerseits und Aldehyd-, Alkohol-, Keton- und Alkanemissionen andererseits zurückzuführen. Während Terpene als Inhaltsstoffe in Kiefernholz vorliegen, werden Aldehyde und Vertreter der übrigen genannten Stoffgruppen in deutlichen Mengen erst nach dem Fällen und beeinflusst durch Prozess- und Prüfparameter aus Fettsäuren des Holzes gebildet, wobei der Reaktionsmechanismus aus verschiedenen Schritten besteht.

9 Übergreifende Diskussion und Schlussfolgerungen

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die Frage, inwiefern durch das Trocknungsprogramm die Produktmissionen von Kiefern- und Fichtenschnittholz beeinflusst bzw. gesenkt werden können. Dazu wurden **vier Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen** durchgeführt. In Kammertests wurden die Emissionen des getrockneten Holzes ermittelt. Dabei zeigte sich, dass Kiefernkerneproben aus STplus- bzw. HT-Trocknung (85 °C bzw. 115 °C) zunächst deutlich geringere Terpenmengen freisetzen als Kiefernkerneproben aus NT- bzw. ST-Trocknung (45 °C bzw. 65 °C). Jedoch waren die Terpenemissionen, absolut betrachtet, für alle Kernproben hoch im Hinblick auf die Grenzwerte des „Schema zur gesundheitlichen Bewertung von VOC- und SVOC-Emissionen aus Bauprodukten“ („AgBB-Schema“, Umweltbundesamt (2010)). Ein Kriterium des Schemas besagt, dass der Summenwert aller Einzelstoffe nach einer Prüfdauer von 28 Tagen nicht höher als 1,0 mg pro m³ Raumluft sein darf. Aus den Angaben zum Modellraum des AgBB-Schemas ergibt sich bei Annahme eines Fußbodens aus Kiefer ein q von 1,25 m³ m⁻² h⁻¹. Gemäß dem in Gleichung (1) dargestellten Zusammenhang wird die Raumluftkonzentration berechnet, indem die gemessene Prüfkammerkonzentration, ausgedrückt als flächenspezifische Emissionsrate, durch $q = 1,25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ dividiert wird. Die folgende Auflistung zeigt die aus den Prüfkammerwerten entsprechend berechneten, gerundeten Raumluftkonzentrationen in µg m⁻³, die an Prüftag 28 von den Kern- bzw. Splintproben abgegeben wurden:

- Gesamt-VOC-Emissionen: 1040 ... 3040 Kern, 90 ... 530 Splint
- Terpene: 1040 ... 2960 Kern, 32 ... 360 Splint
- Aldehyde: 4 ... 20 Kern, 50 ... 200 Splint

Die Gesamt-VOC-Emissionen der Kernholzproben bestanden zu 98 % bis 99 % aus Terpenen, die der Splintproben setzten sich neben Terpenen und Aldehyde aus einem Anteil von ca. 5 % anderer Substanzen zusammen, die hauptsächlich aus Alkoholen, Ketonen und Alkanen bestanden. Da sich Emissionen im Lauf der Zeit verändern, muss jedoch bei der Bewertung auch das Probenalter bzw. der Startzeitpunkt der Untersuchungen Berücksichtigung finden. Wahrscheinlich unterschätzen die ermittelten Werte aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen von Kiefer und Fichte die Höhe der Emissionen realer Kiefernvollholzprodukte, da bei der Probenaufarbeitung grundsätzlich Äste, Harzgallen und verkiente Bereiche ausgeschlossen wurden, um die Vergleichbarkeit des Probenmaterials zu verbessern.

Nach Englund (1999) emittiert Kiefer über lange Zeiträume Terpene. Auch in den eigenen Untersuchungen zeigte sich für Terpenemissionen aus Kernholz bereits über eine Prüfdauer von 28 Tagen eine deutliche Verlangsamung der Abklinggeschwindigkeit. Proben aus dem oberen Stammbereich wurden **Langzeitemissionsprüfungen** bis mindestens 133 Tagen unterzogen, um die Abklinggeschwindigkeit und die absolute Höhe der Emissionen weiterzuverfolgen.

Die anhand angepasster Kurven ermittelte Abklinggeschwindigkeit der Terpenemissionen lag bei den Splintproben deutlich höher als bei den Kernproben. Ferner nahmen auch langfristig die Terpenemissionen der höher emittierenden Kernproben (aus Trocknungen mit niedrigeren Temperaturen) stärker ab als die der niedriger emittierenden Probe aus Hochtemperaturtrocknung, so dass sich Unterschiede aufgrund des Trocknungsprogramms verringerten.

Die beobachteten Unterschiede in Höhe und Abklinggeschwindigkeit der Terpenemissionen zwischen Kern- und Splintholz wurden auch in anderen Versuchsreihen beobachtet. Gründe hierfür sind neben den unterschiedlichen Terpengehalten vermutlich die großen Unterschiede in der Permeabilität und, bezogen auf das ungetrocknete Material, in der Holzfeuchte. Während frischer Kiefern Splint Holzfeuchten von deutlich über 100 % aufweist, liegt die Feuchte für frisches Kernholz im Bereich der Fasersättigung. Daraus ergibt sich während der Trocknung für den Splint vermutlich ein erheblicher Austrag von Terpenen aus dem Probeninneren, da Terpene gelöst in Wasser und bei Temperaturen nahe 100 °C mittels Dampfdestillation mit dem Wasser aus dem Holz transportiert werden können. Außerdem findet nach Englund und Kristensson (1995) auch bei niedrigeren Temperaturen eine gemeinsame Evaporation von Wasser und Terpenen statt. Für Kernholz ist aufgrund der geringen Feuchte hauptsächlich von einem Transport durch Diffusion auszugehen, der darüber hinaus durch die geringe Durchlässigkeit erschwert ist. Daraus resultiert für Kernholz möglicherweise ein nennenswerter Terpenaustrag vorwiegend aus den obersten Holzschichten, wobei die freigesetzten Mengen von der Trocknungstemperatur abhängen. Damit könnten die für Kernholzproben aus Trocknungen mit verschiedenen Temperaturen beobachteten Unterschiede der Emissionshöhe zu Prüfbeginn und die zunehmende Angleichung der Emissionshöhe im Prüfungsverlauf erklärt werden. Wird die oberste Holzschicht entfernt, werden entsprechend zunächst größere Terpenmengen freigesetzt als von sägerauen Proben. Dies wurde für Proben aus Frischluft-Ablufttrocknung sowie aus Heißdampf-Vakuumtrocknung und Freilufttrocknung beobachtet. Um diese Überlegungen zu überprüfen, sollte der Terpengehalt in verschiedenen Schichten von Kern- bzw. Splintholz aus Frischluft-Abluft-Trocknungen bei verschiedenen Temperaturen unmittelbar nach der Trocknung sowie nach mehreren Monaten bestimmt werden. Ferner sollte in Langzeitprüfungen der Einfluss des Hobelns auf die Emissionen systematisch ermittelt werden.

Die Prüfkammerkonzentrationen von Terpenen an Prüftag 133 lagen für die Kernproben im Mittel bei $760 \mu\text{g m}^{-3}$ und für die Splintproben bei $40 \mu\text{g m}^{-3}$. Ein Vergleich mit dem oben angegebenen Grenzwert zeigt, dass Prüfungen mit vierwöchiger Dauer, wie sie von Bewertungsschemata (Umweltbundesamt 2010, natureplus 2008) in der Regel vorgesehen werden, nicht zwangsläufig geeignet sind, die langfristigen Emissionen insbesondere von Terpenen aus Kiefernholz darzustellen. Die Verlängerung der Prüfdauer würde jedoch zu einem erheblichen Mehraufwand führen. Eine Alternative wäre eventuell die Prüfung älterer Produkte. Allerdings haben die Lagerungsbedingungen einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der Emissionen, so dass hier einheitliche Parameter eingehalten werden müssten. Ferner ist eine eindeutige Definition des Probenalters gerade bei weiter verarbeiteten Produkten schwierig. Möglicherweise könnten mittels Kurvenanpassung die langfristigen Emissionen abgeschätzt werden. Dabei ist zu beachten, dass zum einen ein passendes

Modell gefunden werden muss, zum anderen ist eine Mindestanzahl von Messpunkten (in der vorliegenden Arbeit zehn) zur Kurvenanpassung nötig. Für die Terpenemissionen der Splintproben ergab eine vollständige Potenzfunktion nach Colombo *et al.* (1994) eine gute Passung und Vorhersage. Hingegen konnten die Terpenemissionen der verschiedenen Kernholzproben nicht einheitlich mit diesem Modell angepasst werden, es wurde daher auch ein doppelt-exponentielles Modell verwendet. Die vorhergesagten Ergebnisse wichen stärker von den gemessenen ab als bei Splint.

Im Unterschied zu den Terpenemissionen sanken die **Aldehydemissionen** nicht bei allen Proben kontinuierlich ab. Insbesondere die Aldehydemissionen der HT-getrockneten Kern- und Splintproben zeigten nur zu Prüfbeginn eine deutliche Abnahme und schwankten dann um Werte von $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint) bzw. $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern). Der Grund liegt vermutlich in der fortgesetzten Neubildung von Aldehyden. Ähnlich wie bei den Terpenemissionen wurde auch für die Aldehyde ein Einfluss der Trocknungstemperatur festgestellt. Während nach STplus- bzw. HT-Trocknung geringere Aldehydemissionen festgestellt wurden, setzten Proben, die aus ST- bzw. NT-Trocknung stammten, zu Prüfbeginn höhere Aldehydmengen frei. Jedoch konnte im weiteren Prüfungsverlauf über 28 Tage hinaus eine Angleichung beobachtet werden. Höhere Trocknungstemperaturen (maximal 85°C bzw. 115°C) bewirkten während des Trocknungsprozesses vermutlich zum einen eine schnellere Umsetzung von Fettsäuren in Aldehyde und eine beschleunigte Freisetzung der Aldehyde aus dem Holz als niedrigere Trocknungstemperaturen (45°C bis 65°C). Die für die Prozessemissionen beobachtete Zunahme des Aldehydanteils zum Ende der Trocknungen unterstützt diese Überlegungen.

An Kern- und Splintproben von Kiefer aus den Frischluft-Ablufttrocknungen bei verschiedenen Temperaturen (Zusammenstellung B, oberer Stammbereich), Fichtenproben aus der ST- und der NT-Trocknung sowie ungetrocknetem Material von Kiefer bzw. Fichte wurden die **Gehalte lipophiler Extraktstoffe** bestimmt. Ziel war es, den Einfluss des Trocknungsprogramms bzw. der Trocknungstemperatur auf die Höhe der im gesamten Querschnitt und an der Brettoberfläche (3 mm) enthaltenen **freien Fettsäuren und Triglyceride** zu ermitteln. Der Vergleich der an ungetrockneten Proben ermittelten Werte mit Literaturangaben ließ darauf schließen, dass bereits ein Abbau insbesondere der Triglyceride stattgefunden hatte. Dies war aufgrund der Lagerdauer von mehreren Wochen zu erwarten. Bereits nach dem Fällen setzt in Splintholz durch Enzyme der Parenchymzellen die Hydrolyse der Triglyceride ein (Sjöström 1993). Durch die technische Trocknung verringerte sich gegenüber ungetrocknetem Holz sowohl der Gehalt an freien Fettsäuren als auch an Triglyceriden. Dies war für Kiefer und Fichte der Fall, wobei als Ausnahme keine Abnahme im Probenquerschnitt von Kiefernkernholz beobachtet wurde.

Die gemessenen Gehalte an freien Fettsäuren und Triglyceriden wurden in molare Konzentrationen umgerechnet und daraus der Gesamtfettsäuregehalt kalkuliert. Damit konnten die absoluten Veränderungen beurteilt werden, die bei ausschließlicher Betrachtung der freien Fettsäuren und Triglyceride nicht ermittelbar waren, da z. B. ein Abbau der Triglyceride gleichzeitig eine Erhöhung des Gehalts an freien Fettsäuren nach sich zieht, sofern nicht unmittelbar ein Abbau in flüchtige Aldehyde erfolgt. Für die Kiefernkernholzproben zog eine höhere Trocknungstemperatur im Vergleich zu ungetrocknetem Material bzw.

niedrigeren Trocknungstemperaturen eine Senkung des Gesamtfettsäuregehalts der Probenoberflächen nach sich. Dies spiegelte sich möglicherweise in den geringeren Aldehydemissionen der Proben aus Trocknungen mit höherer Temperatur gegenüber den höheren Emissionen nach niedrigeren Trocknungstemperaturen wider. Für Kiefern Splint wurden für die Proben aus der NT-Trocknung höhere Gesamtfettsäuregehalte im Probenquerschnitt gefunden als für die Proben aus der HT-Trocknung. Auch die Aldehydemissionen der NT-Probe lagen höher als die der HT-Probe. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Fettsäureabbau im Trocknungsprozess beginnt und bei höherer Temperatur schneller fortschreitet als bei niedrigerer Temperatur.

Es wurde außerdem der Frage nachgegangen, warum die Aldehydemissionen von Splintholz in der Regel erheblich höher sind als die des Kernholzes. Die Gesamtfettsäuregehalte im Probenquerschnitt der ungetrockneten Kern- und Splintholzproben lagen mit $49 \mu\text{mol g}^{-1}$ bzw. $59 \mu\text{mol g}^{-1}$ bei ähnlichen Werten wie in der Literatur angegeben (Fischer und Höll 1992) und unterschieden sich nicht gleichermaßen in der Höhe wie die beobachteten Aldehydemissionen. Im Vergleich zu den Gehalten der ungetrockneten Proben verringerte sich durch die technische Trocknung für Splintholz der Gesamtfettsäuregehalt im Probenquerschnitt bis auf minimal ein Fünftel (nach HT-Trocknung), und an der Probenoberfläche bis auf minimal ein Drittel (nach NT-Trocknung). Demgegenüber wurde für Kernholz im Querschnitt keine Senkung beobachtet; der Gesamtfettsäuregehalt der Oberfläche reduzierte sich um höchstens die Hälfte (nach HT-Trocknung) gegenüber dem ungetrockneten Holz. Nach Saranpää und Piispanen (1987a) und Piispanen und Saranpää (2002) bestehen kaum Unterschiede im Sättigungsgrad und damit in der Stabilität der Fettsäuren von Kern und Splint. Vermutlich liegt der Grund für den stärkeren Fettsäureabbau in Splintholz daher in der weitaus höheren Permeabilität von Splint gegenüber Kern (Polaczek 1980) bzw. der damit gegebenen Zugänglichkeit von Sauerstoff, sowie dem Vorhandensein von Übergangsmetallionen in den Parenchymzellen, in denen auch die Fettsäuren des Splints vorliegen (Back *et al.* 2000). Sowohl Sauerstoff als auch Übergangsmetallionen beschleunigen den Fettsäureabbau (Belitz *et al.* 2001). Ein Einfluss der Permeabilität wird ferner durch die Beobachtung gestützt, dass die Oberfläche der Kernholzproben von der Trocknungstemperatur hinsichtlich des Gesamtfettsäuregehalts durchaus beeinflusst war. Ferner änderte sich die Höhe der Aldehydemissionen von Kiefern Splintproben aus Frischluft-Ablufttrocknung bei Standardtemperatur nicht durch Hobeln der Oberflächen, was darauf hindeutet, dass auch tiefer im Probenquerschnitt Aldehyde gebildet werden, und zwar in vergleichbarer Menge wie an der Probenoberfläche.

Der Gesamtfettsäuregehalt der ungetrockneten Fichtenproben lag im Mittel bei $7 \mu\text{mol g}^{-1}$ und damit wie von Piispanen und Saranpää (2002) beschrieben um einen Faktor von rund 10 unter den Werten für Kiefernholz. Nach NT- und ST-Trocknung sank der Gesamtfettsäuregehalt im Probenquerschnitt auf rund $5 \mu\text{mol g}^{-1}$, unabhängig vom Trocknungsprogramm. Wie Kiefern kern ist auch Fichte nur wenig permeabel (Polaczek 1980), damit unterstützen auch diese Ergebnisse die Überlegung, dass die Durchlässigkeit einen entscheidenden Einfluss auf den Grad des Fettsäureabbaus und damit die Menge der entstehenden Aldehyde hat.

Neben Terpenen und Aldehyden wurden von Kiefern- und Fichtenschnittholz in geringen Mengen weitere Substanzen abgegeben, und zwar hauptsächlich **Alkohole, Ketone und Alkane**. Zum überwiegenden Teil stammen diese Verbindungen wie die Aldehyde aus dem Fettsäureabbau und traten entsprechend in höherem Maße in den Emissionen von Kiefersplint als von Kiefernkern auf.

Für Kiefer und Fichte aus allen im Rahmen der Arbeit durchgeführten Trocknungen konnte keine Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der Emissionen nach Anteilen der wichtigsten Substanzklassen und dem Trocknungsprogramm oder der Trocknungsmethode festgestellt werden. Die Gesamt-VOC-Emissionen von Kernholz setzten sich sehr konstant aus einem Anteil von mindestens 98 % Terpenen zusammen. Für Splintholz ergaben sich relativ variable Terpen- und Aldehydanteile, wobei die Unterschiede hauptsächlich durch das Probenalter bedingt waren, d. h. der Aldehydanteil stieg mit zunehmendem Probenalter. Die Ausnahme bildete die Freilufttrocknung, hier bestanden auch die Gesamt-VOC-Emissionen des Splintholzes zum Prüfstart zu 97 % aus Terpenen, dieser Wert sank nach 9 Monaten nur um rund 10 %. Sofern größere Mengen von Verbindungen einer Substanzklasse freigesetzt wurden, erweiterte sich die Anzahl der verschiedenen Einzelverbindungen, die für diese Substanzklasse nachgewiesen werden konnten. Es wurden keine Verbindungen mit krebserzeugender Wirkung oder Verdacht auf krebserzeugende Wirkung detektiert.

Für **Fichtenschnittholz** wurden im Wesentlichen ähnliche Beobachtungen hinsichtlich Einfluss der Trocknungstemperatur und Zusammensetzung der Emissionen wie für Kiefer gemacht, jedoch setzte Fichte mit Gesamt-VOC-Emissionen von höchstens $270 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $60 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 erheblich geringere Mengen flüchtiger Verbindungen frei als Kiefer. Da auch nach Hochtemperaturtrocknung keine unerwünschten Substanzen in den Emissionen auftraten, wurde der Fokus der weiteren Untersuchungen auf Kiefer gelegt.

Neben den Frischluft-Ablufttrocknungen bei unterschiedlichen Temperaturen wurden exemplarisch Emissionstests an Kieferschnittholz aus **Heißdampf-Vakuumtrocknung** und **Freilufttrocknung** durchgeführt. Für die Splintproben aus der Heißdampf-Vakuumtrocknung ergaben sich um mehr als die Hälfte reduzierte Aldehydemissionen gegenüber Zwillingproben aus denselben Brettern, die zum Vergleich im Frischluft-Abluft-Verfahren getrocknet wurden. Ursache ist wahrscheinlich der verminderte Luftzutritt gegenüber konventioneller Trocknung.

Die Splintproben aus Heißdampf-Vakuumtrocknung emittierten höchstens $140 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde an Tag 4 und im Mittel $110 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde an Tag 42. Die Aldehydemissionen aller Kernholzproben betrugen maximal rund $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Höhe der Terpenemissionen unterschied sich weder für Kern- noch für Splintholz in Abhängigkeit von der Trocknungsmethode.

Nach Freilufttrocknung wurden an Kern- und Splintholz um ca. den Faktor 10 niedrigere Aldehydemissionen als in den Produktemissionen von Kiefer aus den vier mit unterschiedlichen Temperaturen ausgeführten Frischluft-Ablufttrocknungen detektiert, d. h. maximal $8 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern) bzw. $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint). Die freiluftgetrockneten Bretter stamm-

ten aus der gleichen Region und wurden am selben Tag wie die als Referenz dienenden Proben eingeschnitten. Die Höhe der Terpenemissionen der freiluftgetrockneten Proben war im Vergleich mit den Referenzproben zu Prüfstart ähnlich, jedoch klangen die Werte erheblich langsamer ab. Während die Frischluft-Abluft-getrockneten Kernproben nach 133 Tagen weniger als $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern) bzw. $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint) Terpene abgaben, setzten die freiluftgetrockneten Proben nach 196 Tagen noch $1480 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kern) bzw. $60 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splint) frei. Gründe für die geringen Aldehydemissionen sind vermutlich der geringer Temperatureintrag im Vergleich zur technischen Trocknung und der lange Trocknungs- bzw. Lagerzeitraum von 30 Monaten, da Fettsäuren bei Luftzutritt auch ohne Einwirkung von erhöhten Temperaturen langsam in flüchtige Verbindungen zersetzt werden, die aus dem Holz austreten.

Somit bieten die Heißdampf-Vakuumtrocknung und die Freilufttrocknung gegenüber der Frischluft-Ablufttrocknung Möglichkeiten zur Reduktion der Aldehydemissionen von Kiefernspiltholz. Bei der Heißdampf-Vakuumtrocknung bzw. Vakuumtrocknung generell handelt es sich um ein Verfahren, das in in bezug auf Nadelschnittholz bevorzugt für große Dimensionen verwendet wird, die damit erheblich schneller getrocknet werden können als in Frischluft-Abluft-Anlagen. Wird jedoch vorwiegend Brettware getrocknet, ist aufgrund der nur geringfügig verkürzten Trocknungszeiten und den höheren Investitionskosten gegenüber Frischluft-Abluft-Kammern ein wirtschaftlicher Betrieb in der Regel nicht gegeben (Trübswetter 2006). Die Freilufttrocknung erscheint aufgrund des großen Platzbedarfs, der hohen Kapitalbindung durch die langen Trocknungszeiten und der Gefahr von Bläuepilzbefall ungeeignet für die industrielle Schnittholzproduktion. Ferner können mit den genannten Verfahren ausschließlich die Emissionen von Aldehyden und anderen reaktiv gebildeten Verbindungen gesenkt werden, während die Terpenemissionen im wesentlichen unbeeinflusst bleiben (Heißdampf-Vakuumtrocknung) bzw. sogar erheblich langsamer abklingen als nach Trocknungen mit Temperatureintrag (Freilufttrocknung).

Damit sind die Möglichkeiten, die Produktemissionen über die Holztrocknung zu beeinflussen, sehr begrenzt. Höhere Trocknungstemperaturen bei der Frischluft-Ablufttrocknung könnten eingesetzt werden, um die hohen Anfangsemissionen von Terpenen und Aldehyden unmittelbar nach der Trocknung zu vermeiden, z. B. wenn keine längeren Lagerzeiten zu erwarten sind.

Den eigenen Ergebnissen zufolge ist auch bei einer Trocknungstemperatur von 115°C nicht mit der Bildung unerwünschter Abbauprodukte wie Furfural zu rechnen. Ferner sind HT-Trocknung bzw. Trocknungen bei erhöhten Temperaturen durch die stark verkürzten Trockenzeiten wirtschaftlicher als Trocknungen bei Standardtemperaturen (Salin 2001). Jedoch sind hohe Trocknungstemperaturen offenbar nicht geeignet, die Terpenemissionen von Kiefernkernholz erheblich zu reduzieren. Vermutlich hemmt die geringe Permeabilität des Kerns die Austragung von Terpenen während der Trocknung, so dass die Produktemissionen in der Regel hoch sind und lange anhalten. Englund und Nussbaum (2000) stellten fest, dass während der Frischluft-Ablufttrocknung bei 110°C maximal 50 % des Terpengehalts aus Kiefernkernproben entwichen. Es wurden keine Produktemissionsmessungen durchgeführt, und aus dem Gehalt einer Verbindung kann nicht auf die Höhe ihrer Emissionen geschlossen werden (Englund 1999), daher sind die Terpenemissionen des

getrockneten Holzes aus diesem Wert nicht ableitbar. Im Vergleich gaben die bei maximal 115 °C (HT-Trocknung) getrockneten Proben aus den eigenen Versuchen Terpenemissionen von gemittelt 3100 µg m⁻³ an Prüftag 1 und 2000 µg m⁻³ an Prüftag 28 ab. Daraus kann unter Umständen abgeschätzt werden, dass zur Erzeugung emissionsarmer Kernproben weitaus mehr als 50 % des Terpengehalts entfernt werden müssten. Hierbei ist jedoch unbedingt zu beachten, dass von ähnlich hohen Terpengehalten der ungetrockneten Proben aus den eigenen Versuchen und denen von Englund und Nussbaum (2000) ausgegangen wird. Da die Terpengehalte erheblich zwischen verschiedenen Bäumen und verschiedenen Bereichen im Stamm schwanken können (s. u.), ist diese Annahme unter Umständen falsch.

Aufgrund der Undurchlässigkeit des Kernholzes ergeben sich somit keine Erfolg versprechenden Ansätze zur schnellen und deutlichen Reduktion der Terpenemissionen durch Verringerung des Terpengehalts. Insgesamt bieten sich für Nadel schnittholz wenig verfahrenstechnische Ansätze zur Emissionsminderung der Produkte. Möglicherweise könnte durch die **Lagerung** Einfluss auf die Aldehydemissionen genommen werden. In Forschungsarbeiten zu Rohstoffen für die Zellstoffproduktion wurde für Fichtenrundholz gezeigt, dass nach zehnmonatiger, trockener Lagerung der Fettsäuregehalt, wahrscheinlich durch oxidativen Abbau, auf ein Drittel der ursprünglichen Menge sank (Assarsson *et al.* 1963). Dabei ist Sauerstoffzutritt durch Abtrocknung des Materials für die Oxidation erforderlich, während sommerliche Temperaturen beschleunigend wirken (Assarsson und Åkerlund 1967). Übertragen auf die Produktion von Kiefern schnittholz ergibt sich daraus jedoch eine lange Zeitspanne, in der die Holzfeuchte des Splints im Stamm zwischen 20 % und 120 % beträgt, so dass ein Befall mit Bläuepilzen wahrscheinlich ist, sofern die Temperaturen nicht unter -3 °C liegen (Schmidt 2006). Da Bläuebefall in der Regel für Schnittholz unerwünscht ist, ist ein derartiges Vorgehen nicht praktikabel, zumal keine Einflussmöglichkeiten auf den Terpengehalt bestehen.

Einen anderen Ansatz bietet möglicherweise die **Sortierung**, bei der das Material durch Trennung in Kern- und Splintholz vereinheitlicht werden kann und durch Erfassung von Ästen, Harzgallen und verkienten Bereichen Bretter mit mutmaßlich hohen Terpenemissionen ausgeschleust werden können. Zu diesem Zweck sind optische Scanner oder Röntgenscanner geeignet. Jedoch kann Schnittholz auch ohne sichtbare bzw. strukturelle Abweichungen hohe Terpenemissionen aufweisen, daher wäre es von Vorteil, eine Methode zur Abschätzung des Harzgehaltes zur Verfügung zu haben. Da Monoterpene in einem festen Anteil von ca. 25 % bis 30 % zu den nichtflüchtigen Harzbestandteilen auftreten (Strömvall und Petersson 2000), könnte vermutlich eine Korrelation zwischen beiden Größen etabliert werden. Zwar ist aus dem Harz- bzw. Monoterpengehalt nicht die tatsächliche Höhe von Terpenemissionen bestimmbar, allerdings kann von einem hohen Gehalt prinzipiell auf hohe Emissionen geschlossen werden.

Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie wird in der Holzbearbeitung zur Qualitätskontrolle, z. B. zur Vorhersage mechanischer Festigkeiten genutzt. Nach So *et al.* (2004) sind auch Kalibrierungen des NIR-Systems auf den Extraktstoffgehalt von Holz möglich. Jedoch ist zu bedenken, dass NIR-Spektroskopie ausschließlich Informationen über die Materialoberfläche liefert. Da der Extraktstoffgehalt insbesondere von Kiefer bereits in kleinen

Regionen sehr variabel sein kann und zudem Diffusion für die Emissionen eine zentrale Rolle spielt, ist NIR-Spektroskopie vermutlich weniger gut zur Erkennung hochemittierenden Schnittholzes geeignet. Tomppo *et al.* (2010) untersuchten Impedanzspektroskopie als potentielle Methode zur Qualitätskontrolle von Kiefernholz. Dabei konnten für Kernholz Korrelationen zum Gehalt an Harzsäuren aufgestellt werden. Über eine weitere Korrelation könnte möglicherweise von Ergebnissen aus Impedanzmessungen auf die Menge an Monoterpenen im Holz geschlossen werden. Im Unterschied zu NIR-Messungen wird durch Impedanzspektroskopie nicht nur die Probenoberfläche, sondern der gesamte Probenquerschnitt erfasst. Bisher wird das Verfahren jedoch ausschließlich im Labor an kleinen Proben angewendet.

Für die vier mit unterschiedlichen Temperaturen ausgeführten Frischluft-Ablufttrocknungen von Kiefern Schnittholz sollte **vergleichbares Probenmaterial** erzeugt werden. Jedoch zeigte sich für die Terpenemissionen durch Abweichungen in der Emissionshöhe und im Abklingverhalten von Kern- als auch Splintproben, dass diese Anforderung nicht durchgängig erfüllt wurde. Beispielsweise wurde beobachtet, dass die Terpenemissionen von HT-getrockneten Proben zwar typischerweise sehr langsam abklingen (flacher Kurvenverlauf), jedoch deutlich höhere absolute Werte aufwiesen als die Vergleichsmessungen, was auf unterschiedlich hohe Ausgangsterpengehalte hindeutet. Als Grund sind im Holzinneren verborgene Harztaschen, Äste, verkiente Bereiche bzw. Bereiche mit höherem Harzgehalt zu sehen, so dass sich bereits für verschiedene Abschnitte eines zwei Meter langen Bretts unterschiedlich hohe Terpenemissionen ergeben können.

Für die Aldehydemissionen wurden keine derartigen Abweichungen beobachtet. Nach Piispanen und Saranpää (2002) konnten keine signifikanten Unterschiede in den Fettgehalten in Abhängigkeit von der Stammhöhe festgestellt werden. Freie Fettsäuren und Triglyceride liegen im Splint in den Parenchymzellen und im Kern im Gewebe verteilt vor. Damit ist ihre Verteilung im Holz deutlich homogener als die der Monoterpene.

Neben zufälligen bestehen auch „regelmäßige“ Abweichungen des Harzgehalts in Abhängigkeit von der Lage im Stamm (Back und Ekman 2000b). Unterschiedliche Harz- bzw. Monoterpengehalte sind für Kern- und Splintholz zu beobachten sowie längs der Stammachse (Sjöström 1993). Entsprechend wurden für Kernholzproben aus den unteren Stammabschnitten höhere Terpenemissionen ermittelt als für Kernproben aus den oberen Stammabschnitten, und generell für Kernholzproben höhere Terpenemissionen als für Splintholzproben.

Darüber hinaus können zwischen den Extraktstoffgehalten verschiedener Kiefernindividuen erhebliche Unterschiede bestehen, und zwar durch genetische Unterschiede als auch Standortbedingungen (Tobolski und Hanover 1971, Hiltunen *et al.* 1975, Saranpää und Nyberg 1987b). Für Kern- und Splintproben ergaben sich insbesondere unterschiedlich hohe Aldehydemissionen zwischen den A- und den B-Proben, die jeweils aus Holz von verschiedenen Stämmen zusammengesetzt waren. In den Versuchsreihen zum Einfluss von Prüfbedingungen auf die Produktemissionen wurden 2- bis 3-fach höhere Terpenemissionen (Kern) bei gleichzeitig halb so großen Aldehydemissionen (Splint) für Proben aus zwei verschiedenen Kiefernstämmen festgestellt. Beide Stämme hatten ein ähnliches Alter,

kamen aus dem gleichen Kreisforst (Herzogtum Lauenburg, Schleswig-Holstein), wurden in einem Abstand von weniger als acht Wochen im Winter eingeschlagen und zusammen eingeschnitten, getrocknet und zu Proben aufgearbeitet.

Aus den Beobachtungen kann geschlossen werden, dass bei Emissionsprüfungen von Kiefernvollholzprodukten große Sorgfalt auf Auswahl und Zusammenstellung der Proben gelegt werden muss, um repräsentative Ergebnisse z. B. für eine Charge zu erhalten. Auch Uhde und Schulz (2008) weisen darauf hin, dass aufgrund der großen natürlichen Schwankungen die Qualitätskontrolle von Kiefernvollholzprodukten im Rahmen der Einhaltung von Emissionsgrenzwerten schwierig ist und weiterer Diskussionsbedarf besteht.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit bestand aus der Untersuchung des **Einflusses von Prüfparametern auf die Produktemissionen** von Kiefern Schnittholz. Dazu wurden in einer Frischluft-Abluftkammer mit einem Standardprogramm getrocknete Kiefern Bretter zu homogenisierten Proben (s. u.) aus reinem Kern- bzw. Splintholz mit gehobelter Oberfläche verarbeitet. Eine Probenserie wurde bei **variieren klimatischen Parametern (Temperatur, relative Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit)** getestet, die andere Serie untereinander vergleichbarer Proben wurde mit **verschiedenen Kammerbeladungsgraden und Luftwechselraten** geprüft.

Für die Versuchsreihen zu Einflüssen von Prüfbedingungen auf die Produktemissionen von Kiefer sollte die **Vergleichbarkeit der Proben** verbessert werden. Dies erfolgte, indem je Versuchsreihe ausschließlich Material von einem Stamm verwendet wurde, das ferner in zahlreiche kleine Prüfkörper geschnitten wurde. Jede Probe bestand aus einer Kombination von Prüfkörpern, die anteilig aus allen Bereichen und allen Brettern des Stamms hervorgegangen waren. Doppelbestimmungen der Summe der Terpen- bzw. Aldehydemissionen an diesen Proben zeigten eine Abweichung um das maximal 1,5-fache, in der Regel waren die Abweichungen jedoch deutlich niedriger. Die beobachtete höhere Abweichung zwischen Aldehydemissionen im Vergleich zu Terpenemissionen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich bei Terpenen um primäre, bei Aldehyden dagegen um sekundäre Emissionen handelt, die in mehreren Reaktionsschritten gebildet werden.

Von den getesteten klimatischen Parametern hatte die **Temperatur** die stärksten Einfluss auf die Terpenemissionen für Kern und Splint. Für Kernholz bestehen möglicherweise überproportionale Zusammenhänge; bei hoher Temperatur wurde ferner ein Einfluss der **Luftgeschwindigkeit** beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Terpenfreisetzung überwiegend evaporationskontrolliert stattfindet (s. u.). Die Terpenemissionen der Splintproben klangen regelmäßig schneller ab als die von Kernproben, die unter gleichen Bedingungen getestet wurden. Temperatur und **relative Luftfeuchte** beeinflussten die Aldehydemissionen von Splintproben erheblich und in jeweils ähnlichem Umfang, wobei höhere Werte höhere Aldehydemissionen nach sich zogen. Der Effekt der Temperatur beruht neben dem Einfluss auf Dampfdruck und Diffusionskoeffizient vermutlich auch auf der beschleunigten bzw. gehemmten reaktiven Bildung der Aldehyde. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte ist mutmaßlich auf Wechselwirkungen zwischen den Wasser- und den Aldehydmolekülen zurückzuführen. Eine verringerte Luftgeschwindigkeit führte zu niedrigeren Aldehydemissionen des Splints im Vergleich zu den Standardmessungen, möglicherweise

wegen geringerer Sauerstoffzufuhr. In Kombination mit variierter Temperatur oder variierter relativer Luftfeuchte ergaben sich keine Veränderungen gegenüber entsprechenden Messungen bei Standardluftgeschwindigkeit. Die Aldehydemissionen der Kernproben waren zu gering, um deutliche Einflüsse der variierten Prüfparameter zu erkennen.

Für alle Splintproben dieser Versuchsreihe wurden im Prüfungsverlauf ansteigende bzw. ein **Maximum durchlaufende Aldehydemissionen** ermittelt, wobei höhere Temperaturen oder relative Luftfeuchten ein höheres Maximum und einen schnelleren Anstieg der Aldehydemissionen nach sich zogen als niedrigere Temperaturen bzw. relative Luftfeuchten. Eine derartige Emissionscharakteristik wurde im Rahmen dieser Arbeit bei keiner der anderen Proben beobachtet. Hingegen detektierten Makowski *et al.* (2005a) sowie Makowski und Ohlmeyer (2006a, 2006b) regelmäßig Aldehydmaxima in den Emissionen von OSB aus Kiefer, die unmittelbar nach dem Heißpressen getestet wurden. Die eigenen Emissionsmessungen an Kiefern schnittholz aus Frischluft-Ablufttrocknungen und Untersuchungen der Zusammensetzung der dabei auftretenden Prozessemissionen legten nahe, dass bereits bei der technischen Trocknung die Aldehydbildung einsetzt und ihr Maximum durchläuft, so dass während der Kammerprüfung ausschließlich sinkende Aldehydkonzentrationen detektiert werden.

Die Proben mit steigenden Aldehydemissionen stammten von einem einzigen Baum und wurden einer Frischluft-Ablufttrocknung bei Standardbedingungen (65 °C) unterzogen. Möglicherweise bedingten Lagerdauer und -bedingungen des Stamms den Verlauf der Aldehydemissionen. Daher sollte, auch im Hinblick auf die Lagerung als möglichem Ansatzpunkt zur Senkung der Aldehydemissionen, in weiteren Untersuchungen der Einfluss der Lagerbedingungen auf die Aldehydemissionen ermittelt werden. Ergänzend sollte auch der Gesamtfettsäuregehalt nach verschiedenen Lagerungsarten und -zeiträumen, die für Kiefern schnittholz relevant sind bzw. keinen Bläuepilzbefall fördern, ermittelt werden, und zwar unmittelbar vor und nach der technischen Trocknung und in verschiedenen Schichten der Proben. Unmittelbar nach der Trocknung sollten längerfristige Emissionstests am Holz erfolgen.

Für Tests mit Holzprodukten muss beachtet werden, dass Holz hygroskopisch ist, d. h. seine Feuchte ändert sich in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur der Umgebung, bis ein Gleichgewichtszustand (**Gleichgewichtsfeuchte**) erreicht ist. Gleichzeitig wird dadurch bei Verwendung kleiner Prüfkammern bzw. hoher Beladungsgrade das Klima in der Prüfkammer beeinflusst, da die vom Holz sorbierte Feuchte nicht schnell genug nachgeliefert werden kann bzw. die vom Holz abgegebene Feuchte nicht rasch genug aus der Kammer abtransportiert wird. Bei Bedingungen von 23 °C und 75 % bzw. 25 % relativer Luftfeuchte stellt sich eine Gleichgewichtsholzfeuchte von gut 14 % bzw. von knapp 5,5 % ein (Keylwerth und Noack 1964). Die für Splint- bzw. Kernholzproben ermittelten Holzfeuchten lagen bei 10 % bzw. 12 %. Für Splintholz wurden Phasen von rund 2 bzw. 3 Tagen bestimmt, bis sich die Kammerfeuchte nach Einbringen der Proben erneut auf den Sollwert von 25 % bzw. 75 % relativer Luftfeuchte stabilisiert hatte. Für Kernholz ist aufgrund der geringeren Permeabilität und des höheren Harzgehalts vermutlich von längeren Zeiträumen auszugehen, da die Feuchte langsamer abgegeben bzw. aufgenommen wird.

Das Kiefern schnittholz aus den vier verschiedenen Frischluft-Ablufttrocknungen mit unterschiedlicher Temperaturführung wies Holzfeuchten von 10 % bis 14 % auf, während die Gleichgewichtsfeuchte des Holzes bei Standardprüfbedingungen von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte geringfügig über 9 % liegt. Damit kann insbesondere für die relativ feuchten Splintproben aus ST- und STplus-Trocknung von einer mehrtägigen Phase mit leicht erhöhter Kammerfeuchte ausgegangen werden. Eine erhöhte relative Luftfeuchte fördert die Freisetzung von Aldehyden, was sich möglicherweise in den zu Prüfbeginn leicht erhöhten bzw. deutlich abklingenden Aldehydemissionen der ST- und STplus-getrockneten Splintproben zeigt. Ferner hat die Holzfeuchte einen Einfluss auf die Permeabilität des Materials, nach Siau (1984) ist Nadelholz unter Fasersättigung in der Regel umso durchlässiger, je niedriger die Holzfeuchte liegt. Damit können aus trockenerem Holz leichter flüchtige Substanzen entweichen als aus feuchterem Holz. Somit trägt der Einfluss der Holzfeuchte zur Variabilität der Emissionen von Holzprodukten bei, da zum einen die Holzfeuchte für verschiedene Chargen eines Produkts schwanken kann, zum anderen aber auch innerhalb einer Charge, z. B. einer Trockenkammerfüllung, erhebliche Unterschiede in der Holzfeuchte auftreten können.

Durch Variation von **Beladungsgrad** und **Luftwechselrate** wurden Prüfungen mit konstanter flächenspezifischer Luftdurchflussrate von $q = 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ unter verschiedenen Konstellationen durchgeführt, außerdem wurde mit unterschiedlichen flächenspezifischen Luftdurchflussraten geprüft. Nach Wolkoff (1998) wird die Freisetzung flüchtiger Verbindungen von einem Material durch **Evaporation** von der Oberfläche und durch **Diffusion** aus dem Materialinneren bzw. eine Kombination dieser Mechanismen bestimmt, wobei die Anteile sich über die Zeit ändern können. Für poröse, trockene Bauprodukte wird von proportionalen Zusammenhängen zwischen Beladungsgrad, d. h. emittierender Probenoberfläche, Luftwechselrate (umgekehrte Proportionalität) und Prüfkammerkonzentration ausgegangen (ECA 1997a, Jann *et al.* 1999), da es sich in der Regel um Emissionen handelt, die überwiegend diffusionskontrolliert freigesetzt werden (Woolfenden 2009). Mit den proportionalen Beziehungen kann berechnet werden, wie sich die Emissionen bei Variation der genannten Parameter verändern. Beispiele für die evaporationskontrollierte Freisetzung von Emissionen sind trocknende Lacke oder Beizen.

Die Terpen- und Aldehydemissionen der Splintholzproben verhielten sich für alle getesteten Variationen von Beladungsgrad und Luftwechselrate sehr genau wie nach den Berechnungen erwartet. D. h. bei verschiedenen Prüfungen, die mit einer flächenspezifischen Luftdurchflussrate von $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei jeweils unterschiedlichen Beladungsgraden und Luftwechselraten durchgeführt wurden, änderte sich weder die Höhe der Terpen- noch der Aldehydemissionen. Für Standardbeladungsgrad in Kombination mit niedriger bzw. hoher Luftwechselrate ergaben sich proportional erhöhte bzw. gesenkte Terpen- und Aldehydemissionen. Für niedrigen Beladungsgrad mit hoher Luftwechselrate folgten die Terpen- und Aldehydemissionen einem proportionalen und multiplikativen Zusammenhang. Bei Kernproben konnten diese Zusammenhänge hingegen nicht bestätigt werden.

Damit folgten weder die Terpen- noch die Aldehydemissionen der Kernholzproben den erwarteten proportionalen Zusammenhängen, woraus geschlossen werden kann, dass die Freisetzung dieser Verbindungen nicht überwiegend diffusionskontrolliert, sondern in

erster Linie evaporationskontrolliert erfolgte. Diese Rückschlüsse werden unterstützt von den Ergebnissen aus Emissionstests bei 30 °C und gleichzeitig verringerter Luftgeschwindigkeit. Dabei wurden von Kernproben nur halb so große Terpenkonzentrationen abgegeben wie bei der Prüfung mit 30 °C und Standardluftgeschwindigkeit. Eine Abhängigkeit der Emissionshöhe von der Luftgeschwindigkeit ist jedoch ein eindeutiger Hinweis auf evaporationsdominierte Emissionen (Wolkoff 1998, Knudsen *et al.* 1999, Topp *et al.* 2001). Ferner wurde ein Effekt der Temperatur auf die Wirkung der Luftgeschwindigkeit beobachtet, d. h. bei hoher Temperatur hatte eine niedrige Luftgeschwindigkeit einen größeren Einfluss auf die Höhe der Terpenemissionen als bei geringer Temperatur.

Auch nach Fechter *et al.* (2006) sind die Emissionen von Terpenen aus hochemittierendem Kiefernvollholz vorwiegend evaporationskontrolliert. Vermutlich aufgrund des erheblichen Terpenreservoirs im Material erfolgt die Diffusion in der Probe bzw. zur Probenoberfläche schneller als die Freisetzung der Terpenmoleküle an der Probenoberfläche durch Evaporation, so dass ein vergleichbarer Effekt wie bei einer nassen Oberfläche entsteht und die Verdunstung den Engpass darstellt.

Sinkt im Laufe der Zeit der Terpengehalt von Kernholz, ist es vorstellbar, dass die Terpenfreisetzung zunehmend durch die Diffusion im Probeninneren begrenzt wird. Daher sollte in Langzeitversuchen (mit unterschiedlichen flächenspezifischen Luftdurchflussraten, erzielt durch variierte Luftwechselraten bei ansonsten konstanten Prüfparametern, oder bei konstanten flächenspezifischen Luftdurchflussraten und unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten) untersucht werden, ob bzw. gegebenenfalls wann der Übergang von der evaporations- zur diffusionsdominierten Terpenfreisetzung stattfindet. Neben den Terpenemissionen weichen auch die sehr niedrigen Aldehydemissionen des Kernholzes von den proportionalen Zusammenhängen ab. Wie durch Bestimmung des Gesamtfettsäuregehaltes gezeigt werden konnte, findet ein Fettsäureabbau bei Kernholz fast ausschließlich an der Probenoberfläche statt. Daher erfolgt nahezu keine Diffusion von Aldehyden aus dem Probeninneren.

Prüfungen von evaporationsdominiert emittierenden Materialien werden als problematisch eingestuft, da die Evaporation sehr stark von den Prüfparametern beeinflusst wird. Deshalb zeigen bereits kleine Abweichungen von den Sollwerten wie z. B. inhomogene Luftgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche, die für kleine Prüfkammern häufig zu beobachten sind, deutliche Auswirkungen auf die Höhe der Emissionen. Entsprechend verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit und auch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen, die in verschiedenen Labors ermittelt wurden. Es ist daher nicht sinnvoll, Emissionsmessungen an rein evaporationskontrolliert emittierenden Materialien wie trocknenden Anstrichen vorzunehmen (Woolfenden 2009). Für Emissionsmessungen an Kiefern Kernholz, dessen Terpenfreisetzung vermutlich zu einem überwiegenden Teil, aber nicht ausschließlich evaporationskontrolliert ist, ergeben sich wahrscheinlich weniger drastische Folgen. In den eigenen Langzeitversuchen an Kernproben, die mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen getrocknet worden waren, wurde beobachtet, dass die Terpenemissionen weniger gleichmäßig abklingen und die Kurvenanpassung entsprechend schlechtere Ergebnisse lieferte als bei den entsprechenden Splintproben. Die unter Standardbestimmungen durchgeführten Doppelbestimmungen, die als Referenz für die Untersuchungen zum Einfluss

unterschiedlicher klimatischer Parameter dienen, zeigten für das Kernprobenpaar höhere Abweichungen als für das Splintprobenpaar. Möglicherweise können die genannten Effekte auf die überwiegend oder zu einem beträchtlichen Teil evaporationskontrollierte Terpenfreisetzung zurückgeführt werden. Damit kann der Freisetzungsmechanismus flüchtiger Verbindungen aus Kernholz ebenfalls zur Variation der Ergebnisse von Emissionsmessungen an Kiefernvollholz beitragen. Dies ist besonders vor dem Hintergrund einer üblichen Schwankungsbreite von $\pm 50\%$ (Variationskoeffizient) (Oppl 2008) zwischen den Ergebnissen unterschiedlicher Labors kritisch zu sehen.

Schnelltestmethoden werden im Rahmen der laufenden Produktionskontrolle oder der Produktentwicklung zur zeitnahen Ermittlung der VOC-Emissionen eines Materials bzw. Produkts benötigt. Während Kammerprüfungen in der Regel einen Zeitraum von vier Wochen umfassen, sollten Schnelltests idealer Weise innerhalb weniger Stunden Ergebnisse liefern.

In der vorliegenden Arbeit wurden Tests mit Thermoextraktion und Gasanalyse nach EN 717 Teil 2 (1995) in leicht modifizierter Form durchgeführt. Dabei lieferte die Gasanalyse bei 30 °C im Vergleich zu Thermoextraktion bei 25 °C oder 60 °C und Gasanalyse bei 60 °C die beste Reproduzierbarkeit und die besten Übereinstimmungen mit Werten, die in Referenzmessungen in Prüfkammern durchgeführt wurden. Die Gründe hierfür sind zum einen die wesentlich größere und damit repräsentativere Probenoberfläche im Unterschied zur Thermoextraktion und zum anderen die relativ niedrige Temperatur, durch die die Gasanalyseergebnisse in derselben Größenordnung wie die der Kammerprüfungen liegen und keine Überbewertung der Aldehydemissionen erfolgt.

Weitere Tests sind jedoch notwendig, um die erforderlichen Korrelationen mit Kammernmessungen zu erstellen. Bisher ergaben sich für Terpenemissionen bessere Übereinstimmungen der Gasanalysewerte mit Ergebnissen vom Beginn der Kammerprüfungen, während für Aldehydemissionen eine höhere Übereinstimmung mit Ergebnissen vom Ende der Kammerprüfungen beobachtet wurde.

Gasanalysetests an frisch produzierten, hohe Terpen- oder Aldehydmengen freisetzenden Proben ergeben vermutlich weniger gute Übereinstimmungen mit Kammerprüfungen als Tests an niedriger emittierenden bzw. älteren Proben. Gründe hierfür sind die schlechtere Reproduzierbarkeit von Messungen überwiegend evaporationskontrolliert freigesetzter Emissionen (Terpene aus Kernholz) sowie die zeitabhängige, reaktive Bildung der Aldehyde, die unter Umständen in zunächst steigenden Emissionen resultiert.

Hinsichtlich einer möglichen Nutzung im industriellen Produktionsprozess ist positiv zu sehen, dass die benötigte Anlage kommerziell erhältlich, einfach zu bedienen und mit geringem Aufwand für die Luftprobennahme auf Tenax TA-gefüllte Röhrchen umzurüsten ist. Die Probenvorbereitung erfordert ausschließlich den Zuschnitt auf Maß und das Abkleben der Kanten. Ein Nachteil ist jedoch die benötigte Analytik, da GC-MS- bzw. GC-FID-Anlagen neben hohen Anschaffungskosten auch relativ hohe Kosten für Betrieb und Instandhaltung nach sich ziehen und intensiv geschultes Personal erfordern.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit kann als **Fazit** gezogen werden, dass durch technische Trocknungen insbesondere die Terpenemissionen von Kiefern Schnittholz nicht in dem Maße gesenkt werden können, wie es im Hinblick auf Grenzwerte von Bewertungsschemata wünschenswert wäre. Es erscheint daher sinnvoller, durch Sortierung potentiell hochemittierende Bretter oder Kanteln auszuschleusen und Anwendungen im Außenbau zuzuführen. Dieses Vorgehen hätte als weiteren Vorteil eine Vergleichmäßigung des sehr inhomogenen Materials zur Folge, so dass für aussagekräftige Ergebnisse über die Produktemissionen z. B. einer Charge getrockneten Schnittholzes weniger Emissionsmessungen erforderlich wären. Bei der Bewertung der Ergebnisse von Emissionsprüfungen sollte beachtet werden, dass die vorwiegend evaporationskontrollierten Terpenemissionen aus Kernholz möglicherweise mit schlechterer Reproduzierbarkeit zu bestimmen sind als die diffusionskontrolliert freigesetzten Emissionen von Splintholz. Zur schnellen Bestimmung von Produktemissionen wurden mit der Gasanalysemethode bei niedrigen Temperaturen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit Werten aus Kammerprüfungen ermittelt.

10 Zusammenfassung

Kiefer (*Pinus sylvestris*) und Fichte (*Picea abies*) zählen zu den wichtigsten Wirtschaftsbaumarten Deutschlands bzw. Mittel- und Nordosteuropas und werden unter anderem zur Produktion von Möbeln und Bauprodukten eingesetzt. Beide Hölzer enthalten im Vergleich zu anderen einheimischen Arten relativ viele Extraktstoffe, die direkt oder nach Abbaureaktionen als flüchtige Substanzen (volatile organic compounds, VOCs) an die Umgebung abgegeben werden können. Da im Hinblick auf Emissionen zunehmend Anforderungen an Bauprodukte und Produkte für Innenräume gestellt werden (vgl. europäische Bauproduktenrichtlinie oder verschiedene nationale Gütesiegel), sind Kenntnisse über Emissionseigenschaften sowie deren Beeinflussung von großem Interesse, um die breite Verwendung von Kiefern- und Fichtenholz weiterhin zu gewährleisten. Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zum Einfluss der technischen Trocknung auf die Produktemissionen von Kiefern- und Fichtenschnittholz und zum Einfluss der Prüfbedingungen auf die Produktemissionen von Kiefernholz.

Getestet wurde der Einfluss von **vier verschiedenen Frischluft-Ablufttrocknungen mit Temperaturen von 45 °C bis 115 °C** auf die Höhe und Zusammensetzung der Produktemissionen von **Kiefernkern- und Kiefernspiltholzproben**. Die Emissionstests dieser und aller anderen Produktemissionsmessungen in dieser Arbeit fanden in Prüfkammern für eine Dauer von mindestens 28 Tagen statt. Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung wurden die abgegebenen Verbindungen auf Tenax TA adsorbiert und mittels TD-GC-MS analysiert. Die am häufigsten detektierten Verbindungen waren Monoterpene und aliphatische Aldehyde, in deutlich geringeren Mengen wurden Alkohole, Alkane, Ketone, Sesquiterpene sowie Benzaldehyd und Hexansäure gefunden.

Kernholzproben aus Niedrig- und Standardtemperaturtrocknung (NT- bzw. ST-Trocknung) setzten im Verlauf der Emissionsprüfungen zunächst deutlich größere Terpenmengen als Kernproben aus Standardtemperaturtrocknung mit erhöhter Endtemperatur bzw. aus Hochtemperaturtrocknung (STplus- bzw. HT-Trocknung) frei. Die höheren Terpenemissionen klangen jedoch deutlich schneller ab als die niedrigen (Faktor 2,4 im Vergleich zu 1,6 nach 28 Tagen), so dass es zu einer Angleichung der Werte kam. Die Proben aus NT- und ST-Trocknung setzten gemittelt 6860 $\mu\text{g m}^{-3}$ Terpene an Tag 1 und 2920 $\mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 frei. Proben aus STplus- und HT-Trocknung emittierten an Tag 1 im Mittel 3130 $\mu\text{g m}^{-3}$ und 1990 $\mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28. Die Aldehydemissionen aller Kernproben lagen an Tag 1 bei rund 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ bis 70 $\mu\text{g m}^{-3}$ aliphatischen Aldehyden, zu Prüfungsende wurden maximal 30 $\mu\text{g m}^{-3}$ freigesetzt. Proben aus NT- und ST-Trocknung setzten tendenziell höhere Aldehydemissionen frei als durch STplus- und HT-Trocknung getrocknete Proben.

Spiltholzproben aus der NT-Trocknung setzten in der Regel höhere Terpenemissionen (im Mittel 2080 $\mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1) frei als die Splintholzproben aus den übrigen Trocknungen (200 $\mu\text{g m}^{-3}$ bis 1120 $\mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1). An Tag 28 emittierten alle Proben weniger als 500 $\mu\text{g m}^{-3}$ bzw. minimal 40 $\mu\text{g m}^{-3}$. Damit sanken die Terpenemissionen der Splintholzproben

erheblich schneller als die der Kernproben (Abklingfaktor 5,6 nach 28 Tagen). Splintproben aus NT- und ST-Trocknung emittierten in der Regel höhere Aldehydmengen mit $400 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $190 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 als Splintproben aus STplus- und HT-Trocknungen mit $190 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $100 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28.

Unterschiede zwischen oberem und unterem Stammbereich wurden ausschließlich für die Terpenemissionen aus Kernholz beobachtet, dabei setzten Proben aus dem unteren Bereich etwas größere Mengen frei als Proben aus dem oberen Bereich. Die am häufigsten detektierten Substanzen waren α -Pinen, 3-Caren und β -Pinen (**Monoterpene**) sowie Hexanal und Pentanal (**aliphatische Aldehyde**). Bei allen Kernholzproben betrug der Anteil der Terpene an den Gesamt-VOC-Emissionen konstant 98 % bis 99 %. Hingegen sank der Anteil der Terpene an den Splintholzemissionen in der Regel im Verlauf der Prüfung, während der Prozentsatz der Aldehyde stieg. Andere Verbindungen wie Alkohole, Ketone und Alkane machten zum Teil über 10 % der Splintemissionen aus.

Mit Ausnahme der freiluftgetrockneten Kiefernproben (FL-Trocknung, s. u.) war die **Zusammensetzung** nach Einzelsubstanzen und nach den prozentualen Anteilen der Substanzklassen in den Produktemissionen aller getesteten Kiefernproben vergleichbar und damit weitgehend unabhängig von der Trocknungstemperatur und -methode.

An Proben aus dem oberen Stammbereich wurden die Emissionsmessungen bis mindestens 133 Tage fortgeführt. Die **Langzeitemissionen** von Terpenen betrugen für alle Kernproben weniger als $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ und für alle Splintproben weniger als $100 \mu\text{g m}^{-3}$ nach 133 Tagen. Die Aldehydemissionen der Kernholzproben sanken über 28 Tage hinaus wenig, und blieben bei höchstens $20 \mu\text{g m}^{-3}$ relativ konstant. Die Splintholzproben gaben nach rund 130 Tagen maximal $140 \mu\text{g m}^{-3}$ Aldehyde ab, wobei für die HT-getrocknete Probe kein längerfristiges Abklingen festgestellt wurde. Alle Splintproben emittierten ab frühestens dem 28. Prüftag Hexansäure in Mengen unter $20 \mu\text{g m}^{-3}$.

Die Langzeitterpenemissionen der Splintproben konnten gut mit einer vollständigen Potenzfunktion beschrieben werden, bei den Kernproben wurde daneben ein doppelt-exponentielles Modell zur Kurvenanpassung verwendet. Auf Basis der angepassten Funktionen und Messdaten bis Prüftag 56 konnte für Splintholzproben sehr genau die Höhe der auf Prüftag 56 folgenden Terpenemissionen vorhergesagt werden. Für Kernholz lagen die Vorhersagen in der Regel unter den gemessenen Werten. Mit Hilfe der jeweils angepassten Funktion wurde die Abklinggeschwindigkeit ermittelt. Die Terpenemissionen der Kernproben sanken erst nach mehr als 14 Tagen (NT- und ST-Trocknung) bzw. nach mehr als 28 Tagen (HT-Trocknung) auf die Hälfte ihres Ausgangswertes. Nach 133 Tagen wurden noch rund 13 % bzw. 19 % freigesetzt. Hingegen emittierten alle Splintproben bereits nach 3 bis 14 Tagen weniger als 50 % und nach 133 Tagen einheitlich 3 % der Ausgangskonzentration.

Daraus folgt, dass die Terpenemissionen der Splintholzproben deutlich schneller sanken als die der Kernproben. Ferner klangen bei den Kernholzproben die Emissionen der höher emittierenden Proben stärker ab als die der niedriger emittierenden Proben, so dass sich die Unterschiede zwischen den Proben im Prüfungsverlauf verringerten.

Verlauf und Höhe der Terpenemissionen einiger Proben deuteten auf unterschiedliche Ausgangsterpengehalte hin. Somit wurde nur bedingt vergleichbares Probenmaterial hergestellt.

Fichtenholzproben aus vier unterschiedlichen Frischluft-Ablufttrocknungen mit Trocknungstemperaturen von 45 °C bis 115 °C (gleiche Trocknungsprogramme wie für Kiefer) wurden über einen Zeitraum von 28 Tagen emissionsgeprüft. Alle Proben hatten jeweils ähnlich hohe Kern- bzw. Splintholzanteile. Die Gesamt-VOC-Emissionen der Fichtenproben betrugen $100 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $270 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 1 und $10 \mu\text{g m}^{-3}$ bis $60 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 28 und lagen damit um den Faktor 10 bis 100 niedriger als die der Kiefernproben, die mit den gleichen Programmen getrocknet wurden. Die Proben aus der NT-Trocknung setzten um einen Faktor von 2 (3 Tage) bzw. 3 (28 Tage) höhere Konzentrationen frei als die Proben aus der HT-Trocknung. Die Abklinggeschwindigkeit der Fichtenemissionen war höher als diejenige der Terpenemissionen von Kiefern Splint- und Kiefern Kernholz. Rund 90 % der Gesamt-VOC-Emissionen von Fichte bestanden aus Terpenen. 90 % der Terpenemissionen bestanden aus α -Pinen und β -Pinen. Die in den größten Mengen emittierten Aldehyde waren Hexanal und Pentanal. Daneben wurden Toluol, 1-Butanol und Benzaldehyd in sehr geringen Mengen detektiert. Die Zusammensetzung der Emissionen änderte sich nicht in Abhängigkeit vom Trocknungsprogramm. Aufgrund der sehr geringen und rasch sinkenden Produktmissionen wird für Fichte kein dringender Bedarf an Methoden zur Emissionsminderung für notwendig erachtet.

Die **Prozessemissionen** der vier Frischluft-Ablufttrocknungen an Kiefer mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen bestanden in aller Regel zu mindestens 90 % aus Terpenen. Im Verlauf der Trocknungen stieg der Anteil der Aldehyde und der anderen Substanzen, im wesentlichen Alkohole und Alkane, auf maximal 8 % bzw. 5 %.

An einem Teil des Probenmaterials wurde der **Gehalt an freien Fettsäuren und Triglyceriden** bestimmt. Dazu wurden Proben mit Petrolether extrahiert und die Extrakte nach Derivatisierung per GC-FID analysiert. Literaturangaben entsprechend wurden für ungetrocknetes Kernholz überwiegend freie Fettsäuren ($13,5 \text{ mg g}^{-1}$) und sehr geringe Mengen an Triglyceriden ($0,3 \text{ mg g}^{-1}$) ermittelt, während für ungetrocknetes Splintholz die Triglyceride überwogen ($10,5 \text{ mg g}^{-1}$). Der vergleichsweise hohe Anteil freier Fettsäuren an der Probenoberfläche der Splintproben wies auf einen Abbau der Triglyceride hin, die vermutlich durch die mehrwöchige Lagerung des Rundholzes bedingt war.

Ein Einfluss der Trocknungstemperatur wurde für die Oberfläche der Kernproben hinsichtlich der freien Fettsäuren und für den gesamten Probenquerschnitt der Splintproben im Hinblick auf die Triglyceride beobachtet. Dabei hatten höhere Trocknungstemperaturen niedrigere Gehalte zur Folge.

Die mittels molarer Konzentrationen von freien Fettsäuren und Triglyceriden berechneten Gesamtfettsäuregehalte der ungetrockneten Proben lagen bei rund $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Kern) bzw. $60 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Splint), bezogen auf den gesamten Brettquerschnitt. Für getrocknetes Splintholz waren die Gesamtfettsäuregehalte gegenüber ungetrocknetem Splintholz bis auf minimal ein Fünftel (Probenquerschnitt) bzw. ein Drittel (Probenoberfläche) reduziert. Für Kernholz ergab sich ausschließlich nach der Trocknung mit höchster Temperatur und

begrenzt auf die Probenoberfläche eine Halbierung des Gesamtfettsäuregehalts. Tendenziell konnten bei Proben mit höheren Gesamtfettsäuregehalten höhere Aldehydemissionen beobachtet werden als bei niedrigeren Gesamtfettsäuregehalten.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die unterschiedlich hohen Aldehydemissionen von Kiefern-kern- und Kiefern-splintholz wahrscheinlich nicht durch verschiedene Ausgangsgehalte an Fettsäuren bedingt sind, sondern durch unterschiedlich großen Abbau der Fettsäuren in Abhängigkeit von der Zugänglichkeit von Luftsauerstoff, d. h. der Durchlässigkeit des Materials. Ein weiterer Faktor, der vermutlich den Fettsäureabbau in Splintholz beschleunigt, sind katalytisch wirkende Übergangsmetallionen, die wie die Fettsäuren in den Parenchymzellen vorliegen.

Für Fichte ergaben sich rund zehnfach geringere Gehalte an Fetten im Vergleich zu Kiefer, was Angaben aus der Literatur entspricht. Die ungetrockneten Proben enthielten im Mittel $1,1 \text{ mg g}^{-1}$ freie Fettsäuren und $0,7 \text{ mg g}^{-1}$ Triglyceride. Der Vergleich mit Literaturwerten deutet dies darauf hin, dass bereits ein Teil der Fette abgebaut wurde. Die rechnerisch ermittelten Gesamtfettsäuregehalte waren nach Trocknungen mit niedrigeren Temperaturen um ca. 30 % reduziert gegenüber den Werten für ungetrocknetes Material.

Kiefern-splintproben aus **Heißdampf-Vakuumtrocknung** (HV-Trocknung) setzten weniger als halb so hohe Aldehydemissionen frei wie Proben, die aus denselben Brettern stammten und zum Vergleich mit annähernd gleichem Standard-Temperaturschema mittels Frischluft-Abluftverfahren (FA-Trocknung) getrocknet wurden. Ursache ist wahrscheinlich der verminderte Zutritt von Luftsauerstoff. Die Aldehydemissionen der HV-getrockneten Splintproben betrugen gemittelt $140 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 4 und $110 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42. Hingegen setzten die FA-getrockneten Splintproben gemittelt $360 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 3 und $230 \mu\text{g m}^{-3}$ an Tag 42 frei. Die Aldehydemissionen aller Kernproben waren mit weniger als $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ab Tag 21 sehr gering.

Die Gesamt-VOC-Emissionen aller Kiefernproben aus **Freilufttrocknung** (FL-Trocknung) bestanden zu 97 % bis 99 % aus Terpenen. Dieser Wert sank auch für Splintproben zu Prüfende an Tag 251 nur geringfügig auf 86 %. Die Aldehydemissionen betrugen maximal $8 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kernproben) bzw. $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (Splintproben) und lagen damit um rund das Zehnfache unter denen von technisch getrocknetem Material, das aus der gleichen Region und demselben Einschnitt stammte. Ursache ist vermutlich in erster Linie die lange Trocknungs- bzw. Lagerdauer, in der Fettsäuren abgebaut wurden. Die Terpenemissionen der FL-getrockneten Kern- und Splintproben waren zunächst vergleichbar hoch wie die der Kern- bzw. Splintproben aus der ST-Trocknung (s. o.), klangen jedoch bereits im Prüfungszeitraum von 28 Tagen erheblich langsamer ab, so dass Kernproben nach 251 Tagen noch über $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ Terpene abgaben.

Die **Oberflächen** der Hälfte der Proben aus HV-, FA- und FL-Trocknung wurden um jeweils **3 mm abgehobelt**, was verglichen mit den sägerauen Proben zunächst regelmäßig zu höheren Terpenemissionen führte. Unklar blieb, warum die Terpenemissionen von einigen der gehobelten Proben bis zum Prüfungsende konstant größer waren als die der jeweiligen sägerauen Probe, während bei anderen gehobelten Proben ein schnelles Abklingen auf die Werte der entsprechenden sägerauen Probe bzw. darunter beobachtet wurde. Ein

Einfluss der Oberflächenbearbeitung auf die Höhe der Aldehydemissionen konnte nicht festgestellt werden.

Emissionsprüfungen unter Bedingungen, die von den Standardparametern abwichen, wurden mit Kiefern- und Kiefern-Splintproben durchgeführt. Bei der Probenzusammenstellung wurde das Material in hohem Maße homogenisiert, um Proben mit möglichst gleich hohen Gehalten an Terpenen und Fettsäuren bzw. Aldehyden zu erzeugen. Doppelbestimmungen sowohl bei Standardbedingungen als auch bei veränderten Parametern zeigten, dass die Summe der freigesetzten Terpene bzw. Aldehyde sich maximal um das 1,5-fache voneinander unterschied, in der Regel jedoch eine größere Übereinstimmung vorlag. Zur Beurteilung der Ergebnisse aus Emissionsprüfungen bei veränderten Parametern wurden je Prüftag Faktoren gebildet, d. h. die Prüfkammerkonzentration aus der variierten Prüfung wurde durch die Prüfkammerkonzentration der Standardprüfung geteilt.

Bei **Variation von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit** in der Prüfkammer ging der größte Einfluss auf die Materialemissionen von der Temperatur aus. Eine Erhöhung der Prüftemperatur auf 30 °C steigerte die Terpenemissionen des Kernholzes bis zum 3-fachen, und die des Splintholzes bis zum 1,9-fachen des unter Standardbedingungen ermittelten Werts. Jedoch glich sich bei Splintproben die Höhe der Terpenemissionen, unabhängig von den Prüfbedingungen, nach rund 14 Tagen Prüfdauer an die der Standardproben an. Die Aldehydemissionen von Splint lagen bei 30 °C bis zu 1,5-fach (Tag 1) bzw. bis zu 3-fach (Tag 28) höher als die Aldehydemissionen der Standardproben. Bei 15 °C betrugen die Terpenemissionen von Kern- und Splintproben nur rund 0,8 des Werts der Standardproben, während die Aldehydemissionen von Splint nur ein Drittel des unter Standardbedingungen beobachteten Werts betrugen. Der Effekt von erhöhter Temperatur beruht auf einer Erhöhung von Dampfdruck und Diffusionskoeffizient und möglicherweise auf einer beschleunigten reaktiven Bildung von Aldehyden. Für die Terpenemissionen aus Kernproben ergab sich ein senkender Effekt durch geringe Luftgeschwindigkeit ($0,05 \text{ m s}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur: Bei 30 °C und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ wurden rund halb so hohe Terpenemissionen wie bei 30 °C und Standardluftgeschwindigkeit ermittelt. Bei 23 °C und $0,05 \text{ m s}^{-1}$ waren die Terpenemissionen um den Faktor 0,7 niedriger als unter Standardbedingungen, und bei 15 °C ergaben sich keine Unterschiede in Abhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit. Auf Terpen- und Aldehydemissionen aus Splint hatte die Luftgeschwindigkeit, auch in Kombination mit anderen Parametern, keinen deutlichen Einfluss.

Der Effekt von variiert relativer Luftfeuchte auf die Terpenemissionen der Kern- und Splintproben war uneinheitlich bzw. sehr gering, das gleiche traf zu für die Kombination mit verringerter Luftgeschwindigkeit. Die Aldehydemissionen des Splintholzes waren bei einer relativen Luftfeuchte von 75 % um den Faktor 1,3 (Tag 1) bzw. 2,6 (Tag 28) höher als unter Standardbedingungen. Bei einer relativen Luftfeuchte von 25 % wurden zu Prüfbeginn halb so hohe Aldehydemissionen und nach 28 Tagen gleich hohe Werte wie für Standardproben detektiert. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte ist auf Wechselwirkungen zwischen den Wasser- und den Aldehydmolekülen zurückzuführen. Die Aldehydemissionen der Kernproben lagen, unabhängig von den Prüfparametern, nach dem ersten Prüftag in aller Regel unter $10 \mu\text{g m}^{-3}$.

Auffallend waren die sehr hohen Terpenemissionen insbesondere der Kernholzproben von über 2 mg m^{-3} zu Prüfbeginn und die im Prüfungsverlauf ansteigenden bzw. ein Maximum durchlaufenden Aldehydemissionen der Splintholzproben. Proben von einem anderen Stamm aus der gleichen Region, der zur gleichen Zeit eingeschlagen und unter gleichen Bedingungen zu Proben aufgearbeitet wurde, fanden in den **Emissionsprüfungen bei variiertem Luftwechsel und Beladungsgrad** Verwendung. Diese Proben wiesen deutlich niedrigere Terpenemissionen und keine im Prüfungsverlauf ansteigenden Aldehydemissionen auf, was die hohe Variationsbreite hinsichtlich des Extraktstoffgehalts von Kiefer unterstreicht.

Ein Teil der Emissionsprüfungen wurde mit veränderten absoluten Werten von Beladungsgrad und Luftwechsel durchgeführt, wobei aber das Verhältnis der beiden Größen und damit die flächenspezifische Luftwechselrate (q in $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) als resultierende Größe konstant blieb. Für vorwiegend diffusionskontrolliert emittierende Materialien besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Prüfkammerkonzentration und der Probenoberfläche bzw. dem Luftwechsel, so dass bei konstantem q keine Veränderung der Prüfkammerkonzentration zu erwarten ist. Für Terpen- und Aldehydemissionen aus Splintholz wurde dies bestätigt, nicht jedoch für Emissionen aus Kernholz.

Außerdem wurden Emissionsprüfungen mit verändertem q durchgeführt, indem bei Standardbeladungsgrad der Luftwechsel variiert wurde. Entsprechend der proportionalen Zusammenhänge waren die Terpen- und Aldehydemissionen der Splintholzproben erhöht bzw. vermindert im Vergleich zu Tests unter Standardbedingungen. Bei gleichzeitiger Änderung von Beladungsgrad und Luftwechsel ergab sich ein multiplikativer Effekt. Die Emissionen der Kernproben änderten sich hingegen nicht proportional gegenüber denen aus der Standardprüfung. Daraus kann geschlossen werden, dass flüchtige Verbindungen aus (hochemittierendem) Kernholz nicht diffusionskontrolliert, sondern evaporationsdominiert freigesetzt werden. Der im ersten Versuchsteil beobachtete deutliche Einfluss der Luftgeschwindigkeit auf die Höhe der Kernholzemissionen bestätigt diese Schlussfolgerung.

Thermoextraktion (TE 2, Gerstel) und Gasanalyse nach EN 717-2 (1995) wurden als potentielle **Schnelltestmethoden** für VOC-Emissionen aus Kiefern Schnittholz getestet. Die Gasanalyse wurde für die Probennahme auf Tenax TA leicht modifiziert. Als Referenzmessungen wurden Kammerprüfungen durchgeführt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, erfolgte die Umrechnung der ermittelten Konzentrationen in flächenspezifische Emissionsraten. Thermoextraktion bei 25°C und 60°C sowie Gasanalyse bei 60°C lieferten Ergebnisse, die um mindestens den Faktor 10 über den Referenzwerten lagen und keine hohe Reproduzierbarkeit aufwiesen. Gasanalysen bei 30°C ergaben für beide Aspekte deutlich verbesserte Resultate.

Auch die Zusammensetzung der Emissionen stimmte im Wesentlichen mit den Prozentanteilen überein, die für die unterschiedlichen Substanzklassen in Prüfkammertests ermittelt wurden. Die mittels Gasanalyse bei 30°C bestimmten Terpenemissionen lagen mit $1370 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ nahe am Referenzwert von $1570 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ aus den Kammerprüfungen an Tag 1. Für die Aldehydemissionen bestand eine bessere Übereinstimmung der Gasanalysewerte bei 30°C mit den am Prüfungsende detektierten Kammerwerten (beide rund

20 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Dies ist vermutlich auf die reaktive Bildung der Aldehyde zurückzuführen, die durch erhöhte Temperatur beschleunigt wird. Für die Einzelsubstanzen α -Pinen und Hexanal wurden vergleichbar gute Übereinstimmungen zwischen Gasanalyse- und Kammerergebnissen gefunden, während sich für 3-Caren größere Abweichungen ergaben. Die Abweichungen zwischen Wiederholungsmessungen mit Gasanalyse bei 30 °C und Prüfkammer lagen für beide Verfahren in der Regel bei maximal 10 %.

Insgesamt zeigte sich, dass die Einflussnahme auf die Produktemissionen von Kiefer durch unterschiedliche Trocknungstemperaturen und -methoden begrenzt ist. Durch höhere Temperaturen konnten die Terpen- und Aldehydemissionen gesenkt werden, jedoch waren die absoluten Unterschiede gering und nivellierten sich im Verlauf der Prüfung. HV- und FL-Trocknung führten zwar zu deutlich geringeren Aldehydemissionen bei Splint als Frischluft-Ablufttrocknungen, beeinflussten aber nicht die Höhe der Terpenemissionen.

Für ein besseres Verständnis des Einflusses der Trocknung auf die Terpenemissionen sollte in weiteren Untersuchungen der Terpengehalt in verschiedenen Schichten von Kiefern kern- und Kiefern splintbrettern ermittelt werden, die mit unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurden. An vergleichbarem Material mit gehobelter sowie unbearbeiteter Oberfläche sollten Langzeitemissionsmessungen durchgeführt werden. Neben dem Einfluss des Hobelns auf die Produktemissionen kann dadurch die Verteilung der Terpene in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Probenalter ermittelt und in Beziehung zur Höhe der Terpenemissionen gesetzt werden. Ferner sollte der Einfluss von Lagerart und -dauer des Rundholzes auf den Gesamtfettsäuregehalt von Kiefern splintbrettern in verschiedenen Schichten vor und nach der Trocknung untersucht werden. In Verbindung mit Emissionsprüfungen des getrockneten Materials können unter Umständen Zusammenhänge mit der Höhe der Aldehydemissionen erkannt werden.

Möglicherweise ist es für Kiefern schnittholz sinnvoll, potentiell hochemittierendes Material auszusortieren und nur im Aussenbereich zu verwenden. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um geeignete Verfahren (z. B. Scanner, NIR-Spektroskopie, Impedanzmessungen) und die geeignete Platzierung im Prozess (z. B. nach dem Einschnitt oder nach der Trocknung) zu ermitteln.

Die eigenen Versuche bestätigen, dass sich sowohl die Terpen- als auch die Aldehydemissionen zwischen verschiedenen Kiefernstämmen stark voneinander unterscheiden können. Wie erwartet emittierten Proben aus der Nähe des Stammfußes generell höhere Terpenkonzentrationen als Proben aus Zopfnahe. Darüber hinaus legen die Ergebnisse der Emissionsmessungen an Material aus den vier unterschiedlichen Frischluft-Ablufttrocknungen nahe, dass der Terpengehalt und damit die Höhe der Terpenemissionen sowohl in longitudinaler als auch in radialer Richtung (getrennt nach Kern u. Splint) bereits innerhalb kleiner Bereiche erheblich variieren kann.

Daher muss eine Homogenisierung des Materials, z. B. durch Auftrennen in Stücke von wenigen Zentimetern Länge und Breite mit anschließender gemischter Zusammenstellung erfolgen, um vergleichbare Proben zu erhalten. Ferner erhöht sich durch die Inhomogenität der Prüfaufwand, um repräsentative Ergebnisse z. B. für eine Charge Schnittholz zu erhalten.

Emissionsmessungen an Kiefernholz bei unterschiedlichen Prüfbedingungen zeigen, dass eine Variation der Normbedingungen z. T. erhebliche Auswirkungen auf die Prüfkammerkonzentrationen von Terpenen und Aldehyden hat. Nicht-proportionale Änderungen der Prüfkammerkonzentration durch Veränderung von Beladungsgrad bzw. Luftwechselrate bei Emissionstests an Kernholz lassen auf eine evaporationsdominierte Freisetzung der Terpene schließen. Da Evaporation sehr stark von den Prüfparametern beeinflusst wird, können bereits geringfügige Abweichungen von den Sollwerten deutlich die Emissionshöhe beeinflussen. Dies senkt die Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse und sollte insbesondere beim Vergleich von Ergebnissen unterschiedlicher Labors beachtet werden.

Der Einsatz eines Gasanalysegeräts zur schnellen Ermittlung von VOC-Emissionen aus Kiefern schnittholz erbrachte gut reproduzierbare Ergebnisse, die nah an den Referenzwerten aus Kammermessungen lagen. Da Schnelltestmethoden bevorzugt zur Produktionskontrolle und bei der Produktentwicklung eingesetzt werden, sollte bei der Weiterentwicklung der Methode besonderes Augenmerk auf den Einfluss des Probenalters gelegt werden. Die Emissionen frisch produzierter Proben sind vermutlich schwieriger reproduzierbar zu messen als die älterer Proben, da zum einen die Freisetzung der Terpene aus Kernholz durch hohe Terpengehalte evaporationskontrolliert verläuft und zum anderen durch fortgesetzten Fettsäureabbau die Aldehydemissionen frischer Proben zunächst ansteigen können.

11 Literaturverzeichnis

- ASTM E1333 - 96, 2002. Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber
- Aehlig, K. und Broege, M., 2005. Bildung geruchsintensiver Verbindungen in Kiefernholz; Teil 1: Untersuchungen zum Einfluss der Lagerbedingungen auf Holzinhaltsstoffe in Hackschnitzeln. *Holztechnologie*, 3
- Andersson, K., Bakke, J.V., Bjørseth, O., Bornehag, C.-G., Clausen, G., Honglo, J.K., Kjellman, M., Kjærgaard, S., Levy, F., Mølhave, L., Skerfving, S. und Sundell, J., 1997. TVOC and Health in Non-industrial Indoor Environments. *Indoor Air*, 7: 78-91
- Anonymus, 1989. Indoor air quality - Report on an WHO meeting. EURO Reports and Studies. World Health Organization - Regional Office for Europe, Kopenhagen. 70 S.
- Anonymus, 1998. Nordtest Method – Building Materials: Emissions of volatile compounds – On-site measurements with Field and Laboratory Emission Cell (FLEC). 4 S.
- Anonymus, 2002. Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen Kfz-Werkstoffen. Hrsg.: Verband der Automobilindustrie e. V. Frankfurt. 32 S.
- Arshadi, M. und Gref, R., 2005. Emission of volatile organic compounds from softwood pellets during storage. *Forest Products Journal*, 55(12): 132-135
- Assarsson, A., 1966a. Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood, Part 3. The Chemical Reactions of Spruce Wood Resin During Chip Seasoning *Svensk Papperstidning*, 69(9): 291-298
- Assarsson, A. und Åkerlund, G., 1966b. Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood, Part 4. The Composition of the Petroleum Ether Soluble Nonvolatile Extractives from fresh Spruce, Pine, Birch and Aspen Wood *Svensk Papperstidning*, 69(16): 517-525
- Assarsson, A. und Åkerlund, G., 1967. Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood, Part 5. Changes in Composition of Nonvolatile Extractives during Water Seasoning of Unbarked Spruce, Pine, Birch and Aspen Logs *Svensk Papperstidning*, 70(6): 205-212
- Assarsson, A., Croon, I. und Donetzhuber, A., 1963. Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood, Part 2. A comparison of Chip Seasoning of Spruce Wood (*Picea abies* Karst.) with Log Seasoning *Svensk Papperstidning*, 66(22): 940-948
- Ayoko, G.A., 2009. Volatile Organic Ingredients in Household and Consumer Products. In: T. Salthammer and E. Uhde (Hrsg.), *Organic Indoor Air Pollutants*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 349-368.
- Back, E.L., 2000. The locations and morphology of resin components in the wood. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta: TAPPI Press, S. 1-27.
- Back, E.L., 2002. Pattern of parenchyma and canal resin composition in softwoods and hardwoods. *Journal of Wood Science*, 48: 167-170
- Back, E.L. und Ekman, R., 2000a. Preface A - Definitions of Wood Resin and Its Components. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta: TAPPI Press, S. vii-xi.
- Back, E.L. und Ekman, R., 2000b. Preface B - The Variability of Wood Resin. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta: TAPPI Press, S. xii-xiii.

- Back, E.L., Johansson, I., Nussbaum, R. und Östman, B., 2000. Effect of wood resin on timber and building boards. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), Pitch Control, Wood Resin and Deresination. Atlanta: TAPPI Press, S. 363-382.
- BAM (Hrsg.), 2006. Bauprodukte: Schadstoffe und Gerüche bestimmen und vermeiden - Ergebnisse aus einem Forschungsprojekt. Bundesanstalt für Materialforschung, Technische Universität Berlin, Umweltbundesamt, 100 S.
- Banerjee, S., 2001. Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. *Holzforchung*, 55(4): 413-416
- Banerjee, S., Hutten, M., Su, W., Otwell, L. und Newton, L., 1995. Release of Water and Volatile Organics from Wood Drying. *Environmental Science & Technology*, 29(4): 1135-1136
- Banerjee, S., Su, W., Wild, M.P., Otwell, L.P., Hittmeier, M.E. und Nichols, K.M., 1998. Wet line extension reduces VOCs from softwood drying. *Environmental Science & Technology*, 32(9): 1303-1307
- Bauch, J., 1980. Variation of wood structure due to secondary changes. Natural variations of wood properties - Proceedings of IUFRO Working Party S.5.01-02, Oxford, Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Nr. 131, S. 69-97
- Baumann, M.G.D., Lorenz, L.F., Batterman, S.A. und Zhang, G.Z., 2000. Aldehyde emissions from particleboard and medium density fiberboard products. *Forest Products Journal*, 50(9): 75-82
- Belitz, H.-D., Grosch, W. und Schieberle, P., 2001. Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 5. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 1059 S.
- Bengtsson, P., 2004a. The release of hydrocarbons from softwood drying: Measurement and modeling. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 6(2): 109-122
- Bengtsson, P., 2004b. Physical and Chemical Characterization of the Emissions from Softwood Drying. Dissertation, Växjö University, School of Technology and Design, 86 S.
- Bengtsson, P. und Sanati, M., 2004. Evaluation of hydrocarbon emissions from heart- and sapwood of Scots pine using a laboratory-scale wood drier. *Holzforchung*, 58(6): 660-665
- Bergström, B., 2003. Chemical and structural changes during heartwood formation in *Pinus sylvestris*. *Forestry*, 76(1): 45-53
- Bierer, M., 2005. Charakterisierung des Emissionspotenzials von Holzprodukten mit Hilfe der Thermoextraktion. Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 74 S.
- Blanchette, F.A., Farrell, R.L., Burnes, T.A., Wendler, P.A., Zimmermann, W., Brusch, T.S. und Snyder, R.A., 1992. Biological control of pitch in pulp and paper production by *Ophiostoma piliferum*. *TAPPI Journal*, 75: 102-106
- Blondeau, P., Tiffonnet, A.L., Allard, F. und Haghighat, F., 2008. Physically Based Modelling of the Material and Gaseous Contaminant Interactions in Buildings: Models, Experimental Data and Future Developments. *Advances in Building Energy Research*, 2: 57-93
- Blondeau, P., Tiffonnet, A.L., Damian, A., Amiri, O. und Molina, J.L., 2003. Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosimetry tests. *Indoor Air*, 13(3): 302-310
- BMELV, 2010a. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz -Zweite Bundeswaldinventur. <http://www.bundeswaldinventur.de/enid/bdea3adddf9aa40d4efd7d5ebfc15c22,dedd0a305f7472636964092d09323130/4u.html>, besucht am 15. Juli 2010.
- BMELV, 2010b. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz - Holzmarktberichte. <http://www.bmelv-statistik.de/de/fachstatistiken/forst-und-holzwirtschaft/>, besucht am 15. Juli 2010.

- Bodalal, A., Zhang, J.S. und Plett, E.G., 2000. A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials. *Building and Environment*, 35: 101-110
- Boonstra, M.J. und Tjeerdsma, B., 2006. Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 64(3): 204-211
- Broege, M., 2001. Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter praxisbezogener Trocknungsbedingungen auf nachträgliche Emissionen geruchsintensiver Verbindungen. Institut für Holztechnologie (IHD), Dresden. 43 S.
- Brunner, R. (Hrsg.), 1987. *Brunner-Hildebrand - Die Schnittholztrocknung*, Hannover, 322 S.
- Chan, H.W.-S., 1987. The Mechanism of Autoxidation. In: H.W.-S. Chan (Hrsg.), *Autoxidation of Unsaturated Lipids*. London: Academic Press, S. 1-16.
- Colombo, A. und Bortoli, M.D., 1992. Comparison of Models used to Estimate Parameters of Organic Emissions from Materials Tested in Small Environmental Chambers. *Indoor Air*, 2: 49-57
- Colombo, A., Jann, O. und Marutzky, R., 1994. The estimate of the steady state formaldehyde concentration in large chamber tests. *Staub-Reinhaltung der Luft*, 54: 143-146
- Connors, T.E., Yan, H. und Banerjee, S., 2002. Mechanism of VOC release from high-temperature southern pine lumber drying. *Wood and Fiber Science*, 34(4): 666-669
- Cronn, D., Truitt, S. und Campbell, M., 1983. Chemical characterization of plywood veneer dryer emissions. *Atmospheric Environment*, 17(2): 201-211
- Dahm, H.P., 1970. On the Seasonal Variation of the Extractives Content of Spruce. *Svensk Papperstidning - Nordisk Cellulosa*, 73(19): 613-618
- Der Blaue Engel, 2010. Der Blaue Engel - Umweltzeichen mit Markenwirkung. http://www.blauer-engel.de/de/blauer_engel/index.php, besucht am 9. Februar 2010.
- DIN EN 717 - 1, 2005. Holzwerkstoffe - Bestimmung der Formaldehydabgabe - Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode.
- DIN EN 717 - 2, 1995. Holzwerkstoffe - Bestimmung der Formaldehydabgabe - Formaldehydabgabe nach der Gasanalyse-Methode.
- DIN EN ISO 16000 - 9, 2008. Innenraumluftverunreinigungen - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren.
- DIN EN ISO 16000 - 10, 2006. Innenraumluftverunreinigungen - Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfzellen-Verfahren.
- DIN ISO 16000 - 6, 2004. Innenraumluftverunreinigungen - Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probennahme auf Tenax TA, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID.
- ECA, 1997a. Report No. 18 - Evaluation of VOC Emissions from Building Products. Solid Flooring Materials, EUR 17334 EN. European Collaborative Action - Indoor Air Quality & Its Impact On Man (ECA-IAQ), European Commission, Joint Research Centre - Environment Institute. 121 S.
- ECA, 1997b. Report No. 19 - Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations, EUR 17675 EN. European Collaborative Action - Indoor Air Quality & Its Impact On Man (ECA-IAQ), European Commission, Joint Research Centre - Environment Institute. 48 S.
- ECA, 2003. Report No. 23 - Ventilation, Good Indoor Air Quality and Rational Use of Energy, EUR 20741 EN. European Collaborative Action - Urban Air, Indoor Environment And Human Exposure. European Commission, Joint Research Centre - Institute for Health & Consumer Protection, Physical & Chemical Exposure Unit. 106 S.
- ECA, 2005. Report No. 24 - Harmonisation of indoor material emissions labelling systems in the EU - Inventory of existing schemes, EUR 21891 EN. European Collaborative

- Action - Urban Air, Indoor Environment And Human Exposure. European Commission, Directorate Joint Research Centre - Institute for Health & Consumer Protection, Physical & Chemical Exposure Unit. 48 S.
- Ekeberg, D., Flaete, P.O., Eikenes, M., Fongen, M. und Naess-Andresen, C.F., 2006. Qualitative and quantitative determination of extractives in heartwood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1109(2): 267-272
- Ekman, R., 2000. Resin during storage and in biological treatment. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta: TAPPI Press, S. 185-200.
- Ekman, R. und Hafizoğlu, H., 1993. Changes in spruce wood extractives due to log storage in water. 7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (ISWPC), Beijing, Vol. 3, S. 92-96
- Ekman, R. und Holmbom, B., 2000. The chemistry of wood resin. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta: TAPPI Press, S. 37-65.
- Ekman, R., Peltonen, C., Hirvonen, P., Pensar, G. und Weissenberg, K.v., 1979. Distribution and seasonal variation of extractives in Norway spruce. *Acta Academia Aboensis*, Ser. B; Åbo Akademi, Åbo. 26 S.
- EN 13183-1, 2002. Feuchtegehalt eines Stückes Schnittholz.
- Englund, F., 1999. Emissions of volatile organic compounds (VOC) from wood. Trätektek - Swedish Institute for Wood Technology Research Stockholm. 44 S.
- Englund, F. und Kristensson, J., 1995. Emissions of volatiles from Nordic timber species. *Indoor Air Quality in Practice*, Oslo, S. 123-134
- Englund, F. und Nussbaum, R.M., 2000. Monoterpenes in Scots pine and Norway spruce and their emission during kiln drying. *Holzforschung*, 54(5): 449-456
- Europäische Kommission, 2005. Development of horizontal standardised assessment methods for harmonised approaches relating to dangerous substances under the construction products directive (CPD). <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/dokumente/m366en.pdf>, besucht am 10. Februar 2010.
- Europäische Union, 1989. Bauproduktenrichtlinie - 89/106/EWG, Richtlinie des Rates vom 21. Dezember 1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten über Bauprodukte. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31989L0106:EN:HTML>, besucht am 10. Februar 2010.
- Faix, O., 2004. Grundlagen der Holzchemie - Vorlesungsskript Universität Hamburg, Teil II B Akzessorische Bestandteile und Repetitorium, 354 S.
- Fechter, J.-O., Englund, F. und Lundin, A., 2006. Association between temperature, relative humidity and concentration of volatile organic compounds from wooden furniture in a model room *Wood Material Science and Engineering*, 1: 69-75
- Fengel, D. und Wegener, G., 1989. *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 613 S.
- Fischer, C. und Höll, W., 1992. Food reserves of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) II. Seasonal changes and radial distribution of carbohydrate and fat reserves in pine wood. *Trees - Structure and Function*, 6: 147-155
- Frankel, E.N., 1984. Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(12): 1908-1917
- Frankel, E.N., 1987. Secondary products of lipid oxidation. *Chemistry and Physics of Lipids*, 44: 73-85
- Fritz, B., Lamb, B., Westberg, H., Folk, R., Knighton, B. und Grimsrud, E., 2004. Pilot- and full-scale measurements of VOC emissions from lumber drying of Inland Northwest species. *Forest Products Journal*, 54(7-8): 50-56

- Gjerdrum, P., 2003. Heartwood in relation to age and growth rate in *Pinus sylvestris* L. in Scandinavia. *Forestry*, 76(4): 413-424
- Gminski, R., Marutzky, R., Kevekordes, S., Fuhrmann, F., Bürger, W., Hauschke, D., Ebner, W. und Mersch-Sundermann, V., 2010a. Chemosensory irritations and pulmonary effects of acute exposure to emissions from oriented strand boards. *Human & Experimental Toxicology*, Veröffentlichung online am 11.11. 2010: 1-18
- Gminski, R., Tang, T. und Mersch-Sundermann, V., 2010b. Cytotoxicity and genotoxicity in human lung epithelial A549 cells caused by airborne volatile organic compounds emitted from pine wood and oriented strand boards. *Toxicology Letters*, 196: 33-41
- Göttsche-Kühn, H., 1988. Bildung und Eigenschaften des Holzes von Fichten (*Picea abies* (L.) Karst.) aus Waldschadensgebieten. *Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft* Nr. 157, Hamburg. 171 S.
- Grosch, W., 1987. Reactions of Hydroperoxides - Products of Low Molecular Weight. In: H.W.-S. Chan (Hrsg.), *Autoxidation of Unsaturated Lipids*. London: Academic Press, S. 96-140.
- Guo, H. und Murray, F., 2000. Modelling of Emissions of Total Volatile Organic Compounds in an Australian House. *Indoor and Built Environment*, 9: 171-181
- Guo, H., Murray, F. und Lee, S.-C., 2002. Emissions of total volatile organic compounds from pressed wood products in an environmental chamber. *Building and Environment*, 37: 1117-1126
- Guo, Z.H., 2002a. Review of indoor emission source models. Part 1. Overview. *Environmental Pollution*, 120(3): 533-549
- Guo, Z.H., 2002b. Review of indoor emission source models. Part 2. Parameter estimation. *Environmental Pollution*, 120(3): 551-564
- GuT, 1990. Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden e.V. <http://www.prodis.info/gut.html?&L=1>, besucht am 15. Februar 2010.
- Gutiérrez, A., Río, J.C.d., Gonzáles-Vila, F.J. und Martín, F., 1998. Analysis of lipophilic extractives from wood and pitch deposits by solid-phase extraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 823: 449-455
- Haghighat, F. und Zhang, Y., 1999. Modelling of emission of volatile organic compounds from building materials - estimation of gas-phase mass transfer coefficient. *Building and Environment*, 34(4): 377-389
- He, G., Yang, X. und Shaw, C.Y., 2005. Material Emission Parameters Obtained Through Regression. *Indoor and Built Environment*, 14(1): 59-68
- Hiltunen, R., Juvonen, S. und Tigerstedt, P.M.A., 1975. Geographical variation in some monoterpenes in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in Finland. *Farmaseuttinen aikakauslehti*, 84: 73-82
- Holmbom, B., 1999. Extractives. In: E. Sjöström und R. Alén (Hrsg.), *Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking*. Berlin?: Springer, S. 269-285.
- Holmbom, B. und Ekman, 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
- Horn, W., Jann, O., Kasche, J., Bitter, F., Müller, D. und Müller, B., 2007. Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte - Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen - Texte des Umweltbundesamtes Nr. 16. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und Hermann-Rietschel-Institut der Technischen Universität Berlin im Auftrag des Umweltbundesamtes (Hrsg.), Dessau. 394 S.
- Huang, H., Haghighat, F. und Blondeau, P., 2006. Volatile organic compound (VOC) adsorption on material: influence of gas phase concentration, relative humidity and VOC type. *Indoor Air*, 16: 236-247
- Hukka, A., 2001. Drying cost and quality with different types of drying kilns. European COST Action E15 Conference, 11.-13. Juni, Helsinki

- Ingram, L.L., Shmulsky, R., Dalton, A.T., Taylor, F.W. und Templeton, M.C., 2000a. The measurement of volatile organic emissions from drying southern pine lumber in a laboratory-scale kiln. *Forest Products Journal*, 50(4): 91-94
- Ingram, L.L., Taylor, F.W., Punsavon, N. und Templeton, M.C., 1995b. Identification of volatile organic compounds emitted during the drying of southern pine in pilot and laboratory experiments. *Measuring and Controlling Volatile Organic Compound and Particulate Emissions from Wood Processing Operations and Wood-Based Products*, Portland, Forest Products Society, Proceedings No. 7301
- Ingram, L.L., Taylor, F.W. und Templeton, M.C., 1995a. Volatile Organic Compounds from southern pine kilns. *Drying Pacific Northwest Species for Quality Markets*, Washington, Forest Products Society, Proceedings No. 7292, S. 41-45
- Ingram, L.L., Templeton, M.C., McGraw, G.W. und Hemingway, R.W., 2000b. Knot, heartwood, and sapwood extractives related to VOCs from drying southern pine lumber. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20(4): 415-439
- Ivaska, A. und Harju, L., 1998. Analysis of Inorganic Constituents. In: E. Sjöström und R. Alén (Hrsg.), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Berlin: Springer, S. 287-304.
- Jann, O., Wilke, O. und Brödner, D., 1999. Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln - Texte des Umweltbundesamtes Nr. 74. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Auftrag des Umweltbundesamtes (Hrsg.), Berlin. 159 S.
- Jensen, L.K., Larsen, A., Mølhav, L., Hansen, M.K. und Knudsen, B., 2001. Health evaluation of volatile organic compound (VOC) emissions from wood and wood-based materials. *Archives of Environmental Health*, 56(5): 419-432
- Jia, C., Batterman, S. und Godwin, C., 2008. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods - Part 2: Factors affecting indoor and outdoor concentrations. *Atmospheric Environment*, 42: 2101-2116
- Jiang, T., Gardner, D.J. und Baumann, M.G.D., 2002. Volatile organic compound emissions arising from the hot-pressing of mixed-hardwood particleboard. *Forest Products Journal*, 52(11/12): 66-77
- Johansson, A. und Rasmuson, A., 1998. The release of monoterpenes during convective drying of wood chips. *Drying Technology*, 16(7): 1395-1428
- Kansal, A., 2009. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 166: 17-26
- Keylwerth, R. und Noack, D., 1964. Die Kammertrocknung von Schnittholz - Betriebsblatt 1. Holz als Roh- und Werkstoff, 22(1): 29-36
- Kieliba, T., Woidasky, J., Wensing, M., Mäurer, A., Schlummer, M., Schmohl, A. und Scherer, C., 2007. Entwicklung einer vereinfachten Methode zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Werkstoffen und Bauteilen. 9. Workshop Geruch und Emissionen bei Kunststoffen, Kassel, 12.-13. März 2007
- Kimland, B. und Norin, T., 1972. Wood extractives of Common Spruce, *Picea abies* (L.) Karst. *Svensk Papperstidning* 10: 403-409
- Kisseloff, P., 1969. Feuchtigkeitsbewegung und Wärmeleitung in Holz. Holz als Roh- und Werkstoff, 27(7): 245-253
- Knudsen, H.N., Kjaer, U.D., Nielsen, P.A. und 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
- Knudsen, H.N., Nielsen, P.A., Clausen, P.A., Wilkins, C.K. und Wolkoff, P., 2003. Sensory evaluation of emissions from selected building products exposed to ozone. *Indoor Air*, 13(3): 223-231
- Kollmann, F. und Fengel, D., 1965. Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff, 23(12): 461-468

- Koppmann, R., 2004. Emission und chemische Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen - Untersuchungen in und über einem Mischwald (ECHO). Forschungszentrum Jülich GmbH - Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre. 85 S.
- Kübler, H., 1957. Studien über Holzfeuchtebewegung. Holz als Roh- und Werkstoff, 15(11): 453-468
- Lambertz, G., 2009. Temporäre Inhibierung mikrobieller Verfärbungen an saftfrischem, hitzebehandeltem Kiefern-Schnittholz (*Pinus sylvestris* L.) vor der Trocknung. Dissertation, Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaft, 181 S.
- Lange, W., Kubel, H. und Weißmann, G., 1989. Die Verteilung der Extraktstoffe im Stammholz von *Pinus sylvestris* L. Holz als Roh- und Werkstoff, 47: 487-489
- Lange, W. und Weißmann, G., 1988. Die Zusammensetzung der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte. Holz als Roh- und Werkstoff, 46: 157-161
- Larsen, A., Englund, F., Kristensen, T., Opdal, T., Saarela, K., Suomi-Lindberg, L., Tirkkonen, T. und Winther-Funch, L., 1998. Emission from Wood-Based Products - Declaration Model/Appendices - Nordic Wood-Wood and Environment. Danish Technological Institute, Kopenhagen.
- Larsen, A., Frost, L. und Funch, L.W., 2000. Emission of Volatile Organic Compounds from Wood and Wood-based Materials - Working Report No. 15. Danish Technological Institute - Wood Technology. 77 S.
- Lavery, M.R. und Milota, M.R., 2000. VOC emissions from Douglas-fir: Comparing a commercial and a laboratory kiln. Forest Products Journal, 50(7/8): 39-47
- Lavery, M.R. und Milota, M.R., 2001. Measurement of VOC emissions from Ponderosa Pine lumber using commercial and laboratory kilns. Drying Technology, 19(9): 2151-2173
- Lee, C.-S., Haghighat, F. und Ghaly, W.S., 2005. A study on VOC source and sink behavior in porous building materials - analytical model development and assessment. Indoor Air, 15: 183-196
- Lin, C.-C., Yu, K.-P., Zhao, P. und Lee, G.W.-M., 2009. Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests. Building and Environment, 44: 525-533
- Lohmann, U., 2003. Holzlexikon, Band 1 (A-K). Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag Weinbrenner 734 S.
- Magel, E., Einig, W. und Hampp, R., 2000. Carbohydrates in trees. In: A.K. Gupta and N. Knauer (Hrsg.), Carbohydrate reserves in plants - Synthesis and regulation; Development in Crop Science 26. Amsterdam: Elsevier, S. 317-336.
- Makowski, M., 2007. Untersuchungen über die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen von OSB aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris* L.). Dissertation, Universität Hamburg, Department Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, 97 S.
- Makowski, M. und Ohlmeyer, M., 2006a. Influences of hot pressing temperature and surface structure on VOC emissions from OSB made of Scots pine. Holzforschung, 60(5): 533-538
- Makowski, M. und Ohlmeyer, M., 2006b. Impact of drying temperature and pressing time factor on VOC emissions from OSB made of Scots pine. Holzforschung, 60(4): 417-422
- Makowski, M. und Ohlmeyer, M., 2006c. Comparison of small and large environmental test chambers for measuring VOC emissions from OSB made of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). Holz als Roh- und Werkstoff, 64: 469-472
- Makowski, M., Ohlmeyer, M. und Meier, D., 2005a. Long-term development of VOC emissions from OSB after hot-pressing. Holzforschung, 59(4): 519-523
- Manninen, A.-M., Tarhanen, S., Vuorinen, M. und Kainulainen, P., 2002b. Comparing the variation of needle and wood terpenoids in Scots Pine Provenances. Journal of Chemical Ecology, 28(1): 211-228

- Manninen, A.M., Pasanen, P. und Holopainen, J.K., 2002a. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmospheric Environment*, 36(11): 1763-1768
- Marutzky, R., 1978. Untersuchung zum Terpenegehalt der Trocknungsgase von Holzspanetrocknern. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 36: 407-411
- Mayer, F., Breuer, K. und Sedlbauer, K., 2009. Material and Indoor Odors and Odorants. In: T. Salthammer and E. Uhde (Hrsg.), *Organic Indoor Air Pollutants*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 165-184.
- McDonald, A.G., Dare, P.H., Gifford, J.S., Steward, D. und Riley, S., 2002. Assessment of air emissions from industrial kiln-drying of *Pinus radiata* wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60: 181-190
- McDonald, A.G., Gifford, J.S., Dare, P.H. und Steward, D., 1999. Characterisation of the condensate generated from vacuum-drying of radiata pine wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57: 251-258
- McDonald, A.G. und Wastney, S., 1995. Analysis of volatile emissions from kiln drying of radiata pine. 8th International Symposium On Wood And Pulping Chemistry, Helsinki, S. 431-436
- McGraw, G.W., Hemingway, R.W., Ingram, L.L., Canady, C.S. und McGraw, W.B., 1999. Thermal Degradation of Terpenes: Camphene, Δ^3 -Carene, Limonene and α -Terpinene. *Environmental Science and Technology*, 33: 4029-4033
- Mehringer, H.E., 1988. Eigenschaften des Holzes von Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) und Buchen (*Fagus sylvatica* L.) aus Waldschadensgebieten. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 213 S.
- Meininghaus, R., 1999. Experimental Studies on Transport and Uptake/Release of Volatile Organic Compounds in and by Indoor Materials. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät, 134 S.
- Meininghaus, R., Gunnarsen, L. und Knudsen, H.N., 2000. Diffusion and Sorption of Volatile Organic Compounds in Building Materials - Impact on Indoor Air Quality. *Environmental Science and Technology*, 34: 3101-3108
- Meininghaus, R. und Uhde, E., 2002. Diffusion studies of VOC mixtures in a building material. *Indoor Air*, 12: 215-222
- Mersch-Sundermann, V.H., 2006. Toxikologische und gesundheitliche Bewertung der inhalativen Exposition gegenüber α -Pinen in der Innenraumluft. Projektbericht, Justus-Liebig-Universität, Institut für Innenraum- und Umwelttoxikologie, Fachbereich Medizin, Giessen. 64 S.
- Milota, M.R., 2000. Emissions from Wood Drying - The Science and the Issues. *Forest Products Journal*, 50(6): 10-20
- Milota, M.R., 2006. Hazardous air pollutant emissions from lumber drying. *Forest Products Journal*, 56(7/8): 79-84
- Milota, M.R. und Lavery, M., 1999. Effect of moisture on the reading of a total hydrocarbon analyzer. *Forest Products Journal*, 49(5): 47-48
- Milota, M.R. und Lavery, M.R., 2003. Temperature and Humidity Effects on Emissions of Volatile Organic Compounds from Ponderosa Pine Lumber. *Drying Technology*, 21(1): 165-174
- Milota, M.R. und Mosher, P., 2006. Emissions from western hemlock lumber during drying. *Forest Products Journal*, 56(5): 66-70
- Milota, M.R. und Mosher, P., 2008a. A comparison of methods for measuring hazardous air pollutants from lumber dry kilns. *Forest Products Journal*, 58(7/8): 46-49
- Milota, M.R. und Mosher, P., 2008b. Emissions of hazardous air pollutants from lumber drying. *Forest Products Journal*, 58(7/8): 50-55
- Moriske, H.-J. und Turowski, E. (Hrsg.), 2002. *Handbuch für Bioklima und Lufthygiene - Band 2*. ecomed, Landsberg am Lech.

- Mörsel, J.-T., 1990. Fortschrittsbericht Lipidperoxidation. 1. Mitteilung: Primärreaktionen. *Die Nahrung*, 34(1): 3-12
- Mutton, D.B., 1962. Wood Resin. In: W.E. Hillis (Hrsg.), *Wood Extractives and Their Significance to the Pulp and Paper Industries* New York and London: Academic Press, S. 331-361.
- Nagda, N.L. (Hrsg.), 1993. Modeling of Indoor Air Quality and Exposure, ASTM Publikation STP 1205. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 295 S.
- natureplus, 2006. Internationaler Verein für zukunftsfähiges Bauen und Wohnen - natureplus e.V. <http://www.natureplus.org/natureplus/>, besucht am 25. Februar 2010.
- natureplus, 2008. Vergaberichtlinie 0210 - Naturbelassenes Vollholz. http://www.natureplus.org/uploads/tx_usernatureplus/RL0210_Vollholz_03.pdf, besucht am 25. Februar 2010.
- Nielsen, N.P.K., Nørgaard, L., Strobel, B.W. und Felby, C., 2008. Effect of storage on extractives from particle surfaces of softwood and hardwood raw materials for wood pellets. *European Journal of Wood and Wood Products (Holz als Roh- und Werkstoff)*, 67: 19-26
- Noack, D., 1958. Untersuchungen über die Trocknung empfindlicher Laubhölzer (Buche, Eiche) in reinem Heissdampf bei Unterdruck. . Dissertation, Universität Hamburg, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 110 S.
- Noordermeer, M.A., Veldink, G.A. und Vliegthart, J.F.G., 2001. Fatty acid hydroperoxide lyase: A plant cytochrome P450 enzyme involved in wound healing and pest resistance. *ChemBioChem*, 2: 494-504
- Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S. und Viitaniemi, P., 2003. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Science and Technology*, 37(2): 109-115
- Nuopponen, M., Willför, S., Jääskeläinen, A.-S., Sundberg, A. und Vuorinen, T., 2004. A UV resonance Raman (UVR) spectroscopic study on the extractable compounds of Scots pine (*Pinus sylvestris*) wood. Part I: Lipophilic compounds *Spectrochimica Acta Part A*, 60: 2953-2961
- Nussbaum, R.M., 1999. Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57: 419-424
- Ohlmeyer, M., Makowski, M., Fried, H., Hasch, J. und Schöler, M., 2008. Influence of panel thickness on the release of volatile organic compounds from OSB made of *Pinus sylvestris* L. *Forest Products Journal*, 58(1/2): 65-70
- Oppl, R., 2008. Reliability of VOC emission chamber testing - progress and remaining challenges. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 68(3): 83-86
- Örså, F. und Holmbom, B., 1994. A Convenient Method for the Determination of Wood Extractives in Papermaking Process Waters and Effluents. *Journal of Pulp and Paper Science*, 20(12): 361-366
- Pardos, J.A., Lange, W. und Weißmann, G., 1990. Morphological and Chemical Aspects of *Pinus sylvestris* L. from Spain. *Holzforschung*, 44(2): 143-146
- Piispanen, R. und Saranpää, P., 2002. Neutral lipids and phospholipids in Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood and heartwood. *Tree Physiology*, 22: 661-666
- Plath, E. und Plath, L., 1955. Papierchromatographische Untersuchungen an Dämpfkondensaten von Rotbuche. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 13(6): 226-237
- Pokorný, J., 1987. Major Factors Affecting the Autoxidation of Lipids. In: H.W.-S. Chan (Hrsg.), *Autoxidation of Unsaturated Lipids*. London: Academic Press, S. 141-206.
- Polaczek, P., 1980. Untersuchungen über die Luftdurchlässigkeit von Holz. Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 85 S.
- Rademacher, P., 2005. Schwermetallgehalte in den Kompartimenten wichtiger Wirtschaftsbaumarten und deren Bedeutung für die Reststoffverwertung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63: 220-230
- Richter, G., 2004. Vorlesung "Nutzhölzer" im Studiengang Holzwirtschaft, Universität Hamburg.

- Risholm-Sundman, M., Lundgren, M., Vestin, E. und Herder, P., 1998. Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 125–129
- Roffael, E., Dix, B., Bär, G. und Bayer, R., 1994. Über die Eignung von thermomechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF). *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52: 239–246
- Römpf online, 2010b. <http://www.roempf.com/prod/index1.html> (Sesquiterpene), besucht am 15. Juli 2010.
- Römpf online, 2010c. <http://www.roempf.com/prod/index1.html> (Hexanal), besucht am 15. Juli 2010.
- Römpf online, 2010d. <http://www.roempf.com/prod/> (Azeotropdestillation & Wasserdampfdestillation), besucht am 2. November 2010.
- Römpf online, 2010e. <http://www.roempf.com/prod/> (Dampfdruck), besucht am 2. November 2010.
- Rose, B., 1999. Entwicklung einer Steuerung zur Wechselklimatrocknung. Diplomarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Biologie, 115 S.
- Sagunski, H. und Heinzow, B., 2003. Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen). *Bundesgesundheitsblatt*, 46: 346–352
- Salin, J.-G., 2001. Determination of the most economical drying schedule and air velocity in softwood drying. European COST Action E15 Conference, 11.–13. Juni, Helsinki
- Salin, J.-G., 2004. Methods to minimise the spread in final MC caused by the natural variation in wood properties. European COST Action E15 Conference, 22.–24. April, Athen
- Salthammer, T., 2009. Environmental Test Chambers and Cells. In: T. Salthammer and E. Uhde (Hrsg.), *Organic Indoor Air Pollutants*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 101–113.
- Salthammer, T. und Bahadir, M., 2009. Occurrence, Dynamics and Reactions of Organic Pollutants in the Indoor Environment. *Clean - Soil, Air, Water*, 37(6): 417–435
- Salthammer, T., Boehme, C., Meyer, B. und Siwinski, N., 2003. Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). *Healthy Buildings*, Singapur, S. 160–165
- Salthammer, T. und Fuhrmann, F., 1996. Emission of monoterpenes from wood furniture. *Indoor Air*, Nagoya, International Conference on Indoor Air Quality and Climate, S. 607–612
- Salthammer, T., Fuhrmann, F., Kaufhold, S., Meyer, B. und Schwarz, A., 1995. Effects of Climatic Parameters on Formaldehyde Concentrations in Indoor Air. *Indoor Air*, 5: 120–128
- Sander mann, W., 1960. *Naturharze, Terpentinöl, Tallöl*. Berlin: Springer, 483 S.
- Saranpää, P. und Nyberg, H., 1987a. Lipids and sterols of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood Trees - Structure and Function, 1(2): 82–87
- Saranpää, P. und Nyberg, H., 1987b. Seasonal variation of neutral lipids in *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood Trees - Structure and Function, 1(3): 139–144
- Saranpää, P. und Piispanen, R., 1994. Variation in the amount of triacylglycerols and sterol esters in the outer sapwood of *Pinus sylvestris* L. *Trees - Structure and Function*, 8(5): 228–231
- Scherer, C., Schmohl, A., Breuer, K., Sedlbauer, K., Salthammer, T., Schripp, T., Uhde, E. und Wensing, M., 2006. Praktische Erfahrungen mit Thermoextraktion als Schnelltestmethode für die Emissionsuntersuchung von Bauprodukten und Kunststoffmaterialien. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 66(3): 87–93
- Schieberle, P. und Grosch, W., 1981. Model experiments about the formation of volatile carbonyl compounds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(5): 602–607
- Schmidt, O., 2006. *Wood and Tree Fungi - Biology, Damage, Protection, and Use*. Berlin, Heidelberg: Springer, 334 S.

- Schmohl, A., Scherer, C. und Breuer, K., 2006. Thermoextraktion-eine Ergänzung zum Prüfkammervorgehen. 8. Workshop Geruch und Emissionen bei Kunststoffen, Kassel, 27.-28. März 2006
- Schripp, T., Nachtwey, B., Toelke, J., Salthammer, T., Uhde, E., Wensing, M. und Bahadir, M., 2007. A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387: 1907-1919
- Schunn, C.D. und Wallach, D., 2005. Evaluating goodness-of-fit in comparison of models to data. In: W. Tack (Hrsg.), *Psychologie der Kognition: Reden und Vorträge anlässlich der Emeritierung von Werner Tack*. Saarbrücken: University of Saarland Press, S. 115-154.
- Schwedt, G., 2008. *Betörende Düfte, sinnliche Aromen*. Weinheim: Wiley-VCH, 219 S.
- Seigler, D.S., 1998. *Plant Secondary Metabolism*. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, 759 S.
- Sherman, M.H. und Hodgson, A.T., 2004. Formaldehyde as a basis for residential ventilation rates. *Indoor Air*, 14: 2-8
- Shmulsky, R., 2000b. Influence of drying schedule on VOC emissions from kiln-drying loblolly pine lumber. *Forest Products Journal*, 50(4): 45-48
- Siau, J.F., 1984. *Transport Processes in Wood*. Springer Series in Wood Science. Berlin: Springer, 245 S.
- Sitte, P., Ziegler, H., Ehrendorfer, F. und Bresinsky, A., 1998. *Strasburger - Lehrbuch der Botanik*, 34. Auflage. Stuttgart: Gustav Fischer, 1007 S.
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. New York: Academic Press, 277 S.
- So, C.-L., Via, B.K., Groom, L.H., Schimleck, L.R., Shupe, T.F., Kelley, S.S. und Rials, T.G., 2004. Near Infrared Spectroscopy In The Forest Products Industry. *Forest Products Journal*, 54(3): 6-16
- Spets, J.-P. und Ahtila, P., 2004. Reduction of Organic Emissions by Using a Multistage Drying System for Wood-Based Biomasses. *Drying Technology*, 22(3): 541-561
- Stamm, A.J., 1967a. Movement of Fluids in Wood - Part I: Flow of Fluids in Wood. *Wood Science and Technology*, 1: 122-141
- Stamm, A.J., 1967b. Movement of Fluids in Wood - Part II: Diffusion. *Wood Science and Technology*, 1: 205-230
- Strömvall, A.-M. und Petersson, G., 1993. Photooxidant-forming monoterpenes in air plumes from Kraft pulp industries. *Environmental Pollution*, 79: 219-223
- Strömvall, A.-M. und Petersson, G., 2000. Volatile terpenes emitted to air. In: E.L. Back and L.H. Allen (Hrsg.), *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Atlanta: TAPPI Press, S. 77-93.
- Svedberg, U.R.A., Högberg, H.-E., Högberg, J. und Galle, B., 2004. Emission of Hexanal and Carbon Monoxid from Storage of Wood Pellets, a Potential Occupational and Domestic Health Hazard. *The Annals of Occupational Hygiene*, 48(4): 339-349
- TA Luft, 2002. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft). Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. 239 S.
- Thompson, A., Cooper, J. und Ingram, L.L., 2006. Distribution of terpenes in heartwood and sapwood of loblolly pine. *Forest Products Journal*, 56(7/8): 46-48
- Tichenor, B.A., 1996. *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects - Special Technical Publication No. 1287*. West Conshohocken: ASTM Committee D22.
- Tichenor, B.A., Guo, Z. und Sparks, L.E., 1993. Fundamental Mass Transfer Model for Indoor Air Emissions from Surface Coatings. *Indoor Air*, 3: 263-268
- Tichenor, B.A. und Guo, Z.S., 1991. The Effect of Ventilation on Emission Rates of Wood Finishing Materials. *Environment International*, 17(4): 317-323

- Tigerstedt, P.M.A., Hiltunen, R., Chung, M.S. und Morén, E., 1979. Inheritance and genetic variation of monoterpenes in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). Conference on biochemical genetics of forest trees, Umeå, S. 29-38
- Timell, T.E., 1967. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, 1(1): 45-70
- Tjeerdsma, B.F. und Militz, H., 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63: 102-111
- Tobolski, J.J. und Hanover, J.W., 1971. Genetic Variation in the Monoterpenes of Scotch Pine. *Forest Science*, 17(3): 293-299
- Tomppo, L., Tiitta, M. und Lappalainen, R., 2010. Electrical impedance measurement of green Scots pine. "The Future of Quality Control for Wood & Wood Products" Final Conference of COST Action E53, 4-7th May 2010, Edinburgh
- Topp, C., Nielsen, P.V. und Heisenberg, P., 2001. Influence of Local Airflow on the Pollutant Emission from Indoor Building Surfaces. *Indoor Air*, 11: 162-170
- Tronstad, S., Sandland, K.M. und Toverød, H., 2001. Drying quality of softwood based on 140 industrial tests in Norwegian sawmills and actions to improve the quality European COST Action E15 Conference, 11.-13. Juni, Helsinki
- Trübswetter, T., 2006. *Holztrocknung*. München: Carl Hanser Verlag, 204 S.
- Uhde, E., 2009. Application of Solid Sorbents for the Sampling of Volatile Organic Compounds in Indoor Air. In: T. Salthammer and E. Uhde (Hrsg.), *Organic Indoor Air Pollutants*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 3-16.
- Uhde, E. und Salthammer, T., 2007. Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor quality - A review of recent advances in indoor chemistry. *Atmospheric Environment*, 41: 3111-3128
- Uhde, E. und Schulz, N., 2008. Terpene emissions from pinewood furniture boards - Implications on indoor air quality. *Indoor Air*, Kopenhagen, Paper ID: 331
- Umweltbundesamt, 2007. Die EG-Bauprodukten-Richtlinie - auch in Instrument des Umwelt- und Gesundheitsschutzes? <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/eg-bauproduktenrichtlinie.htm>, besucht am 10. Februar 2010.
- Umweltbundesamt, 2009. Von der Bauproduktenrichtlinie zur Bauproduktenverordnung. <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/von-rl-zu-vo.htm>, besucht am 10. Februar 2010.
- Umweltbundesamt, 2010. Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten. <http://www.umweltbundesamt.de/bauprodukte/agbb.htm>, besucht am 14. Juli 2010.
- UNECE, 2010a. United Nations Economic Commission for Europe - Forest Products, Production and Trade (current data for 2005-2009). <http://timber.unece.org/index.php?id=312>, besucht am 15. November 2010.
- UNECE, 2010b. United Nations Economic Commission for Europe - Trade of roundwood and sawnwood by species (data for 2000-2004). <http://www.unece.org/timber/database/species2000-2004.pdf>, besucht am 15. November 2010.
- Uprichard, J.M. und Lloyd, J.A., 1980. Influence of Tree Age on the Chemical-Composition of Radiata Pine. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 10(3): 551-557
- VDI Richtlinie Nr. 4300, 1995. Verein deutscher Ingenieure: Messen von Innenluftverunreinigungen - Allgemeine Aspekte der Meßstrategie. *VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft*, Band 5.
- VDI-Richtlinie 3481 - Teil 4, 2007. Messen gasförmiger Emissionen - Messen der Konzentration von Gesamt-C und Methan-C mit dem Flammenionisationsdetektor (FID).

- VDI-Richtlinie 3481 Teil 3, 1995. Messen gasförmiger Emissionen. Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere von Lösungsmitteln mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) - VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5.
- Viiri, H., Annala, E., Kitunen, V. und Niemelä, P., 2001. Induced responses in stilbenes and terpenes in fertilized Norway spruce after inoculation with blue-stain fungus, *Ceratocystis polonica*. *Trees - Structure and Function*, 15(2): 112-122
- Wang, W. und 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
- Wensing, M., 1999. Environmental Test Chambers In: T. Salthammer (Hrsg.), *Organic Indoor Air Pollutants - Occurrence, Measurement, Evaluation*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 129-1141.
- Wensing, M., 2006. Thermoextraktion als Emissions-Schnelltestmethode für die Untersuchung von Bauprodukten und Polymermaterialien. 8. Workshop Geruch und Emissionen bei Kunststoffen, Kassel, 27.-28. März 2006
- Weschler, C.J., 2009. Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment*, 43: 153-169
- Weschler, C.J. und Shields, H.C., 1999. Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmospheric Environment*, 33: 2301-2312
- Weschler, C.J. und Shields, H.C., 2000. The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants: Modeling and Experimental Observations. *Indoor Air*, 10,: 92-100
- Willför, S., Hemming, J., Reunanen, M., Eckerman, C. und Holmbom, B., 2003a. Lignans and Lipophilic Extractives in Norway Spruce Knots and Stemwood. *Holzforschung*, 57: 27-36
- Willför, S., Hemming, J., Reunanen, M. und Holmbom, B., 2003b. Phenolic and Lipophilic Extractives in Scots Pine Knots and Stemwood. *Holzforschung*, 57: 359-372
- Winter, H., 2008. Auswirkungen verschiedener Lagerungsbedingungen auf die Qualität von Fichtenschleifholz. Dissertation, Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaft, 153 S.
- Wolkoff, P., 1998. Impact of air velocity, temperature, humidity, and air on long-term VOC emissions from building products *Atmospheric Environment*, 32(14/15): 2659-2668
- Wolkoff, P., 2003. Trends in Europe to reduce the indoor air pollution of VOCs. *Indoor Air*, 13(Supplement 6): 5-11
- Wolkoff, P., 2005. Indoor Air Chemistry - Olfaction and Sensory Irritation - An Overview. *Geophysical Research Abstracts*, 7 S.
- Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, G.D. und Gunnarsen, L., 1993. Documentation of Field and Laboratory Emission Cell "FLEC": Identification of Emission Processes from Carpet, Linoleum, Paint, and Sealant by Modeling. *Indoor Air*, 3: 291-297
- Wolkoff, P. und Nielsen, G.D., 2001. Organic compounds in indoor air - their relevance for perceived indoor air quality? *Atmospheric Environment*, 35(26): 4407-4417
- Wolkoff, P., Wilkins, C.K., Clausen, P.A. und 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
- Woelfenden, E., 2009. Standardized Methods for Testing Emissions of Organic Vapors from Building Products to Indoor Air. In: T. Salthammer and E. Uhde (Hrsg.), *Organic Indoor Air Pollutants*. Weinheim: Wiley-VCH, S. 119-144.
- Wroblewska, H., Conner, A.H., Rowe, J.W., Peters, W.J. und Roberts, D.R., 1978. Paraquat-Induced Lightwood in Two European Conifers - Scotch Pine and Norway Spruce. *Wood Science*, 10(4): 181-186
- Wu, J. und Milota, M.R., 1999. Effect of temperature and humidity on total hydrocarbon emissions from Douglas-fir lumber. *Forest Products Journal*, 49(6): 52-60

- Xu, Y. und Zhang, Y., 2004. A general model for analyzing single surface VOC emission characteristics from building materials and its application. *Atmospheric Environment*, 38: 113-119
- Yamada, T., 2001. Defense Mechanisms in the Sapwood of Living Trees against Microbial Infection. *Journal of Forest Research*, 6: 127-137
- Zanuttini, M., Marzocchi, V., Mocchiutti, P. und Inalbon, M., 2005. Deacetylation consequences in pulping processes. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63: 149-153
- Zellweger, C., Hill, M., Gehrig, R. und Hofer, P., 1997. Schadstoffemissionsverhalten von Baustoffen - Methodik und Resultate. EMPA Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik. 202 S.
- Zhang, Y. und Haghighat, F., 1997. The impact of surface air movement on material emissions. *Building and Environment*, 32(6): 551-556
- Zhu, J.P., Magee, R.J., Zhang, J.S., Lusztyk, E. und Shaw, C.Y., 1999b. Characterization of Emissions of Aliphatic Aldehydes and Monoterpenes from Wood-Based Building Materials Using Small Dynamic Environmental Test Chamber Air and Waste Management Association's 92nd Annual Meeting and Exhibition, St. Louis, S. 1-13
- Zhu, J.P., Zhang, J.S. und Shaw, C.Y., 2001. Comparison of models for describing measured VOC emissions from wood-based panels under dynamic chamber test condition. *Chemosphere*, 44(5): 1253-1257

12 Anhang

I Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer STplus-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), oben Kern, unten Splint; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischlufte-Ablufte-Trocknungen)

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	305 d	308 d	315 d	322 d	329 d	336 d	343 d	350 d	357 d
Pentanal	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	5	2	3	3	4	2	2	2	2	1	1	2	1	1	2
Hexanal	6	4	4	3	3	2	3	2	2	2	3	3	3	3	2
Tricyclen	5	4	4	3	3	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	1481	1170	1109	859	891	717	286	215	250	198	206	216	164	187	172
Camphen	13	9	9	6	7	6	3	2	2	2	2	2	1	2	1
β -Pinen	9	7	7	5	5	4	2	2	2	1	1	2	1	1	1
o-Cymol	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	...	...
Myrcen	14	11	11	8	9	7	3	2	3	2	3	3	2	3	2
3-Caren	935	820	826	660	649	549	281	221	228	208	214	212	172	190	193
Limonen	19	16	15	11	11	9	5	4	4	4	5	4	4	4	4
Phellandren	2	2	2	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	8	7	7	5	7	6	5	4	5	4	4	4	3	4	4
Benzaldehyde	5	5	4	4	7	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3
Terpinen	6	5	5	4	4	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Terpinolen	26	20	18	11	10	7	12	4	4	4	8	8	4	3	2
Terpineol	3	2	2	1	1	1	1	...	...	...	1	1	1	1	...
Longifolen	1	1	1	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 1	2	...	2	1	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 2	3	3	2	2	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 3	...	1	...	...	1	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 4	...	1	...	...	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	305 d	308 d	315 d	322 d	329 d	336 d	343 d	350 d	357 d
Butanal	5	4	5	4	3	3	1	1	...	1	1	1	...	...	...
2-Butanon	1	2	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Heptan	1	2	1	1	1	1	...	...	...	2	1	...	...	...	...
1-Butanol	5	4	4	2	2	2	3	2	2	3	6	6	4	4	4
Pentanal	54	38	35	29	30	36	24	17	14	15	20	17	14	15	13
Octan	3	3	2	2	2	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	13	11	8	7	5	4	2	2	1	3	4	2	1	4	2
1-Pentanol	22	13	12	8	6	4	24	14	14	20	47	41	25	26	29
Hexanal	165	110	100	79	80	71	70	50	45	51	62	53	49	49	45
α -Pinen	226	152	136	83	76	63	12	9	7	7	9	9	6	7	7
Camphen	2	2	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptanon	3	2	2	1	2	2	3	2	2	2	4	4	4	4	3
Heptanal	4	3	3	2	2	3	4	2	3	3	4	3	3	3	3
β -Pinen	6	3	3	2	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
o-Cymol	3	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Myrcen	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
3-Caren	145	95	84	58	54	41	10	7	6	5	6	6	5	5	6
2-Pentylfuran	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Limonen	4	2	2	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptenal	6	4	3	1	2	4	3	1	1	2	3	3	3	3	2
p-Cymol	9	6	5	4	5	4	2	1	1	1	...	...	...	...	...
Benzaldehyde	3	5	3	2	4	3	1	...	...	1	1	1	...	...	1
Octanal	2	2	2	2	2	2	7	4	4	3	5	4	4	4	4
Terpinolen	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Hexansäure	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	3	3	...
2-Octenal	2	1	1	...	...	...	4	2	2	3	4	4	4	4	3
Nonanal	2	1	1	1	1	1	5	3	3	3	4	4	3	3	3
Terpineol	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Longifolen	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 1	1	1	1	1	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

...nicht detektiert

II a) Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer ST-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), Kern; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischluft-Abluft-Trocknung)

	1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	35 d	42 d	49 d	56 d	63 d	71 d	77 d	84 d	91 d	98 d	105 d	112 d	119 d	126 d	133 d	147 d	154 d	161 d	168 d	174 d	182 d
Butanal	0	2	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1-Butanol	5	3	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Pentanal	3	4	2	3	3	2	2	2	2	2	...	...	...	1	...	1	1	3	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	4	4	3	3	2	1	2	2	2	2	2	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	4	4	2	2	2
1-Pentanol	...	1	...	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Hexanal	11	12	14	14	10	9	8	8	7	6	5	5	5	4	5	5	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4
Tricyclen	14	11	11	6	5	4	4	3	3	2	2	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Thujen	3	3	3	1	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	3848	3288	3096	1719	1565	1341	1304	1187	1013	871	779	771	741	482	451	419	384	382	275	333	287	286	254	218	245	233
Camphen	32	25	27	15	13	11	11	10	8	7	7	7	7	4	4	3	3	3	2	3	3	3	2	2	3	2
β -Pinen	29	22	20	12	12	11	10	10	9	8	7	7	7	5	5	4	4	4	3	4	3	3	3	3	4	4
o-Cymol	10	8	10	7	4	3	3	4	3	2	2	2	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2
Myrcen	34	23	22	13	11	11	10	10	10	9	8	9	8	7	7	6	7	6	6	5	6	5	5	5	6	6
3-Caren	2058	1801	1455	1089	1055	948	886	896	778	770	700	702	653	625	583	517	501	472	431	420	370	366	352	311	307	329
2-Pentylfuran	3	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Limonen	39	25	25	15	14	13	12	12	11	10	10	10	9	9	9	8	8	8	7	7	7	7	6	8	8	8
Phellandren	6	4	4	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
m-Cymol	2	1	1	2	1	1	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	17	12	12	10	9	9	8	10	8	7	8	8	7	7	7	6	6	6	6	6	6	6	5	6	7	7
Benzaldehyde	11	8	6	5	8	4	4	4	3	3	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3
Terpinen	11	8	7	4	5	5	5	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	3
Terpinolen	41	39	44	15	16	28	21	20	28	26	21	22	13	11	9	9	11	8	8	7	10	6	10	8	7	12
Terpineol	5	4	2	3	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2	1	1	1	1	1	1	2	3
Longifolen	4	3	3	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
Terpenoid 1	3	4	6	3	2	4	3	3	4	3	3	3	1	1	1	1	...	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Terpenoid 2	...	...	...	...	2	2	2	...	1	1	...	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 3	2	1	3	3	...	...	...	2	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

II b) Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer ST-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), Splint; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischlufte-Ablufte-Trocknung)

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	49 d	56 d	63 d	71 d	77 d	84 d	91 d	98 d	105 d	112 d	119 d	126 d	133 d	154 d	161 d	168 d	174 d	182 d
Butanal	6	5	5	5	5	4	5	4	5	5	4	3	3	3	3	2	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1
2-Butanon	...	2	1	2	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Heptan	...	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1-Butanol	13	9	7	7	7	6	7	4	5	6	6	5	5	5	6	6	6	5	6	5	4	4	4	4	4	5
Pentanal	108	73	58	70	59	54	56	48	49	49	51	43	44	41	39	38	38	33	32	30	26	23	23	24	21	22
Octan	1	2	2	2	3	2	2	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	17	10	6	4	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	3	3	2	1
1-Pentanol	68	38	30	31	26	29	30	19	22	26	30	27	28	27	33	37	36	38	38	35	34	29	24	34	34	34
Hexanal	375	224	166	189	164	156	156	142	146	140	143	127	127	125	115	118	114	106	100	95	85	82	81	78	70	73
Tricyclen	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	329	181	109	63	42	33	32	23	22	20	24	15	15	13	13	12	11	8	12	8	7	9	7	8	8	9
Camphen	4	2	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Pentylloxiran	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptanon	4	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	3	3	4	3	3
Heptanal	1	3	3	5	6	5	5	5	6	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
β -Pinen	11	6	3	2	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
o-Cymol	6	4	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Myrcen	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
3-Caren	170	101	63	45	29	20	19	14	14	13	14	10	10	10	8	8	7	6	7	6	5	6	5	5	6	6
2-Pentylfuran	1	2	3	1	3	1	2	...	...	2	3	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Limonen	4	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptenal	4	6	4	5	4	5	5	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	3	3	2	4	4	5
p-Cymol	16	9	6	8	5	4	4	3	3	3	3	2	2	2	2	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
1-Octen-3-ol	...	...	...	...	...	1	2	...	...	...	...	...	...	...	...	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...
Benzaldehyde	6	4	2	3	2	2	3	1	1	...	1	...	...	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Octanal	1	3	2	5	4	5	5	5	5	6	6	5	6	5	6	7	6	6	6	6	5	5	5	6	6	6
Hexansäure	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	3	4	3	6	10	9	13	9	11	9	13	10	9	16	13
2-Octenal	1	1	...	5	5	6	5	3	4	4	4	3	3	...	5	...	6	6	7	5	6	4	5	7	...	7
Nonanal	...	2	2	8	7	9	9	7	8	8	9	8	8	8	9	11	9	9	9	9	8	8	8	4	4	5
Longifolen	2	2	1	1	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

III a) Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer HT-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), Kern; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischlufte-Ablufte-Trocknung)

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	49 d	56 d	63 d	70 d	77 d	84 d	91 d	98 d	105 d	112 d	119 d	126 d	133 d	140 d
Butanal	3	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1-Butanol	4	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Pentanal	3	4	2	2	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	4	6	5	3	4	2	1	...	1	...	...	...	...	...	1	...	...	3	3	1	1	1
Hexanal	3	8	5	4	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tricyclen	7	7	6	6	4	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	...	...	1	...	...	...	...
Thujen	1	2	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	1962	2020	1798	1616	1251	1091	1021	807	648	592	427	416	471	431	375	393	364	356	311	290	230	255
Camphen	19	20	18	16	12	12	11	7	6	6	4	4	4	4	4	3	4	5	3	3	3	3
β -Pinen	13	13	12	11	9	8	7	6	6	6	4	4	5	4	4	3	4	4	3	4	3	3
o-Cymol	4	5	4	2	3	3	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Myrcen	11	11	11	10	7	7	7	5	6	6	6	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4
3-Caren	1118	1066	990	927	823	739	659	625	611	589	487	442	495	428	390	431	354	356	342	294	266	284
Limonen	19	19	17	16	13	13	11	10	11	10	9	9	9	8	8	7	8	7	7	8	8	9
Phellandren	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
m-Cymol	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	11	12	11	9	8	8	7	6	7	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6
Benzaldehyde	5	7	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Terpinen	6	6	6	6	4	4	4	3	4	4	3	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2	3
Terpinolen	14	17	25	32	12	15	19	9	11	12	13	12	12	8	9	9	11	7	9	6	8	10
Terpineol	4	3	3	2	2	2	2	1	2	3	2	2	3	2	2	1	1	2	1	2	3	3
Longifolen	2	2	2	2	1	2	2	1	2	2	1	1	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1
Terpenoid 1	2	3	3	4	2	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	...	...	1
Terpenoid 2	4	...	4	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	...	1	1	...	...	...
Terpenoid 3	...	4	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

III b) Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer HT-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), Splint; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischluft-Abluft-Trocknung)

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	49 d	56 d	63 d	70 d	77 d	84 d	91 d	98 d	105 d	112 d	119 d	126 d	133 d	140 d
Butanal	3	3	3	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1
2-Butanon	1	2	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Heptan	2	2	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1-Butanol	3	3	3	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Pentanal	23	26	22	21	22	22	21	21	23	24	24	24	21	23	23	23	23	23	25	26	23	24
Octan	1	3	2	1	2	1	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	9	8	5	6	5	3	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	3	4	2	1	1
1-Pentanol	2	4	3	3	3	3	3	5	6	7	7	8	9	8	7	7	6	6	5	7	8	8
Hexanal	104	94	81	77	76	72	70	78	77	79	80	81	82	76	76	66	81	77	80	81	68	75
Tricyclen	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Thujen	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	461	389	282	173	118	81	59	47	43	40	25	23	22	20	18	18	16	15	16	15	15	14
Camphen	4	4	3	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptanon	1	1	1	1	...	...	...	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	2	2	2
Heptanal	1	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
β -Pinen	14	10	7	4	3	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
o-Cymol	6	6	4	3	3	2	2	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Myrcen	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
3-Caren	307	263	191	129	92	66	52	36	34	31	24	22	20	17	16	15	14	12	12	12	12	12
Limonen	6	4	3	2	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Phellandren	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptenal	...	...	...	...	...	...	1	2	3	3	2	3	3	3	3	2	2	2	2	3	3	3
p-Cymol	14	12	9	8	6	5	4	4	4	4	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1-Octen-3-ol	...	...	...	...	...	...	...	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Benzaldehyde	6	4	2	2	3	1	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Octanal	2	2	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
Hexansäure	...	...	...	...	...	1	...	1	2	5	4	6	3	4	4	2	6	5	5	3	6	4
2-Octenal	...	...	...	...	...	1	1	3	3	4	4	4	4	3	4	3	3	3	3	0	0	4
Nonanal	2	2	3	2	2	3	3	3	4	5	4	5	5	4	5	5	5	6	6	3	3	3
Terpineol	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Decenal	...	...	...	...	...	...	1	3	5	8	6	6	7	4	5	3	4	4	4	1	1	1
Longifolen	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

... nicht detektiert

IV a) Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer NT-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), Kern; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischlufte-Ablufte-Trocknung)

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	49 d	56 d	70 d	77 d	84 d	91 d	98 d	105 d	112 d	119 d	126 d	133 d	238 d	245 d	280 d	287 d	303 d
Pentanal	9	8	5	4	4	3	2	2	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	2	1	2	1	2	2	1
Toluol	8	6	4	5	3	7	3	3	2	3	3	2	3	2	2	3	2	1	1	2	2	2	2	2	2
Hexanal	54	49	38	23	21	15	11	10	5	6	10	9	10	9	10	7	8	7	7	7	6	5	5	6	5
Tricyclen	16	14	11	7	6	5	4	4	...	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	...	...	...	...	...
Thujen	4	3	4	2	2	2	1	1	...	1	1	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α-Pinen	3922	3099	2416	1784	1634	1354	1121	1084	317	771	563	565	563	565	543	391	467	416	394	388	287	325	269	269	233
Camphen	41	36	30	20	18	15	13	12	3	9	7	7	7	7	7	5	5	4	5	5	3	3	3	3	2
β-Pinen	32	28	24	16	15	14	11	11	2	8	7	6	7	6	7	8	5	5	5	5	3	2	3	3	2
o-Cymol	12	12	10	8	6	7	10	4	2	7	6	3	6	3	3	2	5	3	3	3	3	2	2	3	2
Myrcen	37	35	28	19	20	18	16	17	4	12	12	11	12	11	12	9	11	10	11	12	5	4	5	5	5
3-Caren	2710	2233	1878	1484	1430	1242	1078	1137	364	831	649	586	649	586	565	464	566	525	499	498	343	377	339	330	297
Limonen	41	37	33	23	22	21	19	20	7	15	15	13	15	13	14	11	13	12	13	13	8	7	7	7	7
Phellandren	9	8	8	5	5	5	5	5	1	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	1	1	1
m-Cymol	3	3	2	2	2	2	2	1	...	2	1	...	1	...	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	31	27	23	17	15	15	14	14	6	13	10	9	10	9	9	8	10	10	10	10	8	6	7	8	7
Benzaldehyde	13	10	8	6	6	6	3	2	2	3	4	3	4	3	3	3	4	3	3	4	4	2	3	4	3
Terpinen	13	13	11	8	8	7	6	7	2	5	5	4	5	4	5	3	4	4	4	5	2	2	2	2	2
Octanal	1	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpinolen	46	46	28	19	34	21	27	36	10	15	30	25	30	25	20	12	15	14	17	24	4	10	13	5	5
Nonanal	6	4	2	2	1	1	...	...	...	...	1	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpineol	6	5	5	3	3	6	2	2	...	2	3	2	3	2	3	2	2	1	3	4	2	...	2	2	2
Longifolen	4	3	3	2	2	2	2	2	...	2	2	1	2	1	2	1	2	2	2	2	1	...	1	1	1
Terpenoid 1	5	5	3	2	3	2	2	2	...	...	...	1	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 2	6	5	5	3	...	...	3	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

IV b) Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ aus Langzeitversuch Kiefer NT-Trocknung (Probe B, oberer Stammteil), Splint; Versuchsteil Einfluss verschiedener Trocknungstemperaturen (Frischlufte-Ablufte-Trocknung)

	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d	49 d	56 d	70 d	77 d	84 d	91 d	98 d	105 d	112 d	119 d	126 d	133 d	238 d	245 d	280 d	287 d	303 d
Butanal	5	3	3	3	5	4	3	3	2	3	5	5	5	4	4	4	4	3	3	3	2	2	1	1	...
2-Butanon	3	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Heptan	2	2	2	1	2	...	1	1	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1-Butanol	4	3	4	3	5	3	2	2	6	1	6	5	4	3	4	5	7	6	6	6	5	6	4	6	5
Pentanal	68	60	54	45	55	48	47	47	28	40	61	58	60	52	52	45	57	49	47	47	30	28	20	22	18
Octan	2	2	2	2	2	2	1	1	...	1	1	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Toluol	18	11	9	7	6	9	4	4	...	3	4	3	3	4	2	3	2	2	2	2	...	...	...	1	...
1-Pentanol	17	13	13	9	15	13	8	11	43	5	37	37	27	24	29	29	49	45	41	41	48	43	29	45	42
Hexanal	341	276	224	164	164	145	133	136	76	99	153	145	156	132	126	113	153	131	131	131	87	76	60	70	58
Tricyclen	3	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Thujen	4	3	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	1177	838	523	323	269	197	135	111	15	72	63	54	47	38	44	37	40	35	32	32	15	15	14	17	13
Camphen	9	7	4	3	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptanon	...	1	1	...	1	...	1	1	3	1	3	3	4	3	3	3	4	4	4	4	4	3	3	4	3
Heptanal	5	4	4	3	4	3	2	3	4	2	5	5	5	5	5	4	6	5	10	10	4	4	4	5	4
β -Pinen	24	18	11	7	5	4	3	2	...	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
o-Cymol	11	9	7	4	4	3	2	2	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Myrcen	17	13	9	5	5	3	2	2	...	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
3-Caren	1082	797	525	323	242	181	126	103	15	65	60	48	46	39	38	33	38	33	31	31	17	15	14	15	12
2-Pentylfuran	0	2	...	1	2	...	...	...	...	...	1	1	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Limonen	9	7	5	3	3	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Phellandren	9	7	5	3	2	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Heptenal	4	5	4	1	5	3	1	1	3	...	3	3	4	3	3	3	4	3	3	3	3	3	2	4	3
m-Cymol	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	22	17	13	9	9	7	5	5	...	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	...	...	...	...	...
Benzaldehyde	3	2	2	2	2	2	...	...	...	...	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpinen	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Octanal	6	7	8	6	8	7	5	5	4	4	8	7	8	7	7	6	8	8	8	8	5	4	5	7	5
Terpinolen	3	5	2	2	2	1	1	1	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Hexansäure	...	...	...	...	...	3	...	...	3	...	...	...	10	13	1	3	2	7	13	13	...	3	...	12	13
2-Octenal	11	9	8	3	5	5	2	2	...	...	4	4	6	5	4	4	6	5	5	5	...	...	...	...	...
Nonanal	16	10	11	6	8	7	5	5	3	4	6	6	6	6	6	5	6	6	6	6	3	3	4	5	4
Longifolen	3	3	2	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

V a) Aufteilung eines Stamms zur Herstellung homogener Proben, Versuchsteil Einfluss Prüfparameter, exemplarisch für Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit (K: Kernholz, S: Splintholz, a: unterer Stammteil, b: oberer Stammteil)

← Stammmitte

Brett 1	1-5aK-A	1-5aK-B	1-5aK-C	1-5aK-D	1-5aK-E	1-5aK-F	1-5aK-G	1-5aK-H	1-5aK-I
	1-5aK-A	1-5aK-B	1-5aK-C	1-5aK-D	1-5aK-E	1-5aK-F	1-5aK-G	1-5aK-H	1-5aK-I
	1-5aK-A	1-5aK-B	1-5aK-C	1-5aK-D	1-5aK-E	1-5aK-F	1-5aK-G	1-5aK-H	1-5aK-I
	1-5aK-A	1-5aK-B	1-5aK-C	1-5aK-D	1-5aK-E	1-5aK-F	1-5aK-G	1-5aK-H	1-5aK-I
Brett 2	2-5aK-A	2-5aK-B	2-5aK-C	2-5aK-D	2-5aK-E	2-5aK-F	2-5aK-G	2-5aK-H	2-5aK-I
	2-5aK-A	2-5aK-B	2-5aK-C	2-5aK-D	2-5aK-E	2-5aK-F	2-5aK-G	2-5aK-H	2-5aK-I
	2-5aK-A	2-5aK-B	2-5aK-C	2-5aK-D	2-5aK-E	2-5aK-F	2-5aK-G	2-5aK-H	2-5aK-I
	2-5aK-A	2-5aK-B	2-5aK-C	2-5aK-D	2-5aK-E	2-5aK-F	2-5aK-G	2-5aK-H	2-5aK-I
Brett 3	3-5aK-A	3-5aK-B	3-5aK-C	3-5aK-D	3-5aK-E	3-5aK-F	3-5aK-G	3-5aK-H	3-5aK-I
	3-5aK-A	3-5aK-B	3-5aK-C	3-5aK-D	3-5aK-E	3-5aK-F	3-5aK-G	3-5aK-H	3-5aK-I
	3-5aK-A	3-5aK-B	3-5aK-C	3-5aK-D	3-5aK-E	3-5aK-F	3-5aK-G	3-5aK-H	3-5aK-I
	3-5aK-A	3-5aK-B	3-5aK-C	3-5aK-D	3-5aK-E	3-5aK-F	3-5aK-G	3-5aK-H	3-5aK-I
Brett 4	4-5aK-A	4-5aK-B	4-5aK-C	4-5aK-D	4-5aK-E	4-5aK-F	4-5aK-G	4-5aK-H	4-5aK-I
	4-5aK-A	4-5aK-B	4-5aK-C	4-5aK-D	4-5aK-E	4-5aK-F	4-5aK-G	4-5aK-H	4-5aK-I
	4-5aK-A	4-5aK-B	4-5aK-C	4-5aK-D	4-5aK-E	4-5aK-F	4-5aK-G	4-5aK-H	4-5aK-I
	4-5aK-A	4-5aK-B	4-5aK-C	4-5aK-D	4-5aK-E	4-5aK-F	4-5aK-G	4-5aK-H	4-5aK-I

← Stammmitte

Brett 1	1-5bK-A	1-5bK-B	1-5bK-C	1-5bK-D	1-5bK-E	1-5bK-F	1-5bK-G	1-5bK-H	1-5bK-I	
	1-5bK-A	1-5bK-B	1-5bK-C	1-5bK-D	1-5bK-E	1-5bK-F	1-5bK-G	1-5bK-H	1-5bK-I	
	1-5bK-A	1-5bK-B	1-5bK-C	1-5bK-D	1-5bK-E	1-5bK-F	1-5bK-G	1-5bK-H	1-5bK-I	
	1-5bK-A	1-5bK-B	1-5bK-C	1-5bK-D	1-5bK-E	1-5bK-F	1-5bK-G	1-5bK-H	1-5bK-I	
Brett 2	2-5bK-A	2-5bK-B	2-5bK-C	2-5bK-D	2-5bK-E	2-5bK-F	2-5bK-G	2-5bK-H	2-5bK-I	2-5bK-J
	2-5bK-A	2-5bK-B	2-5bK-C	2-5bK-D	2-5bK-E	2-5bK-F	2-5bK-G	2-5bK-H	2-5bK-I	2-5bK-J
	2-5bK-A	2-5bK-B	2-5bK-C	2-5bK-D	2-5bK-E	2-5bK-F	2-5bK-G	2-5bK-H	2-5bK-I	2-5bK-J
	2-5bK-A	2-5bK-B	2-5bK-C	2-5bK-D	2-5bK-E	2-5bK-F	2-5bK-G	2-5bK-H	2-5bK-I	2-5bK-J
Brett 3	3-5bK-A	3-5bK-B	3-5bK-C	3-5bK-D	3-5bK-E	3-5bK-F	3-5bK-G	3-5bK-H	3-5bK-I	
	3-5bK-A	3-5bK-B	3-5bK-C	3-5bK-D	3-5bK-E	3-5bK-F	3-5bK-G	3-5bK-H	3-5bK-I	
	3-5bK-A	3-5bK-B	3-5bK-C	3-5bK-D	3-5bK-E	3-5bK-F	3-5bK-G	3-5bK-H	3-5bK-I	
	3-5bK-A	3-5bK-B	3-5bK-C	3-5bK-D	3-5bK-E	3-5bK-F	3-5bK-G	3-5bK-H	3-5bK-I	
Brett 4	4-5bK-A	4-5bK-B	4-5bK-C	4-5bK-D	4-5bK-E	4-5bK-F	4-5bK-G	4-5bK-H	4-5bK-I	4-5bK-J
	4-5bK-A	4-5bK-B	4-5bK-C	4-5bK-D	4-5bK-E	4-5bK-F	4-5bK-G	4-5bK-H	4-5bK-I	4-5bK-J
	4-5bK-A	4-5bK-B	4-5bK-C	4-5bK-D	4-5bK-E	4-5bK-F	4-5bK-G	4-5bK-H	4-5bK-I	4-5bK-J
	4-5bK-A	4-5bK-B	4-5bK-C	4-5bK-D	4-5bK-E	4-5bK-F	4-5bK-G	4-5bK-H	4-5bK-I	4-5bK-J
Brett 5	5-5bK-A	5-5bK-B	5-5bK-C	5-5bK-D	5-5bK-E	5-5bK-F	5-5bK-G	5-5bK-H	5-5bK-I	5-5bK-J
	5-5bK-A	5-5bK-B	5-5bK-C	5-5bK-D	5-5bK-E	5-5bK-F	5-5bK-G	5-5bK-H	5-5bK-I	5-5bK-J
	5-5bK-A	5-5bK-B	5-5bK-C	5-5bK-D	5-5bK-E	5-5bK-F	5-5bK-G	5-5bK-H	5-5bK-I	5-5bK-J
	5-5bK-A	5-5bK-B	5-5bK-C	5-5bK-D	5-5bK-E	5-5bK-F	5-5bK-G	5-5bK-H	5-5bK-I	5-5bK-J

VI Probenzusammenstellung aus aufgeteiltem Stamm in V a), K: Kernholz, S: Splintholz, a: unterer Stammteil, b: oberer Stammteil

Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10	Probe 11
1-5aK-A	2-5aK-A	3-5aK-A	4-5aK-A	1-5aK-A	2-5aK-A	3-5aK-A	4-5aK-A	1-5aK-A	2-5aK-A	3-5aK-A
2-5aK-B	3-5aK-B	4-5aK-B	1-5aK-B	2-5aK-B	3-5aK-B	4-5aK-B	1-5aK-B	2-5aK-B	3-5aK-B	4-5aK-B
3-5aK-C	4-5aK-C	1-5aK-C	2-5aK-C	3-5aK-C	4-5aK-C	1-5aK-C	2-5aK-C	3-5aK-C	4-5aK-C	1-5aK-D
4-5aK-D	1-5aK-D	2-5aK-D	3-5aK-D	4-5aK-D	1-5aK-D	2-5aK-D	3-5aK-D	4-5aK-D	1-5aK-D	2-5aK-D
1-5aK-E	2-5aK-E	3-5aK-E	4-5aK-E	1-5aK-E	2-5aK-E	3-5aK-E	4-5aK-E	1-5aK-E	2-5aK-E	3-5aK-E
2-5aK-F	3-5aK-F	4-5aK-F	1-5aK-F	2-5aK-F	3-5aK-F	4-5aK-F	1-5aK-F	2-5aK-F	3-5aK-F	4-5aK-F
3-5aK-G	4-5aK-G	1-5aK-G	2-5aK-G	3-5aK-G	4-5aK-G	1-5aK-G	2-5aK-G	3-5aK-G	4-5aK-G	1-5aK-H
4-5aK-H	1-5aK-H	2-5aK-H	3-5aK-H	4-5aK-H	1-5aK-H	2-5aK-H	3-5aK-H	4-5aK-H	1-5aK-H	2-5aK-H
	2-5aK-I		4-5aK-I			3-5aK-I		1-5aK-I		
1-5bK-A	2-5bK-A	3-5bK-A	4-5bK-A	5-5bK-A	1-5bK-A	2-5bK-A	3-5bK-A	4-5bK-A	5-5bK-A	1-5bK-A
2-5bK-B	3-5bK-B	4-5bK-B	5-5bK-B	1-5bK-B	2-5bK-B	3-5bK-B	4-5bK-B	5-5bK-B	1-5bK-B	2-5bK-B
3-5bK-C	4-5bK-C	5-5bK-C	1-5bK-C	2-5bK-C	3-5bK-C	4-5bK-C	5-5bK-C	1-5bK-C	2-5bK-C	3-5bK-C
4-5bK-D	5-5bK-D	1-5bK-D	2-5bK-D	3-5bK-D	4-5bK-D	5-5bK-D	1-5bK-D	2-5bK-D	3-5bK-D	4-5bK-D
5-5bK-E	1-5bK-E	2-5bK-E	3-5bK-E	4-5bK-E	5-5bK-E	1-5bK-E	2-5bK-E	3-5bK-E	4-5bK-E	5-5bK-E
1-5bK-F	2-5bK-F	3-5bK-F	4-5bK-F	5-5bK-F	1-5bK-F	2-5bK-F	3-5bK-F	4-5bK-F	5-5bK-F	1-5bK-F
2-5bK-G	3-5bK-G	4-5bK-G	5-5bK-G	1-5bK-G	2-5bK-G	3-5bK-G	4-5bK-G	5-5bK-G	1-5bK-G	2-5bK-G
3-5bK-H	4-5bK-H	5-5bK-H	1-5bK-H	2-5bK-H	3-5bK-H	4-5bK-H	5-5bK-H	1-5bK-H	2-5bK-H	3-5bK-H
4-5bK-I	5-5bK-I	1-5bK-I	2-5bK-I	3-5bK-I	4-5bK-I	5-5bK-I	1-5bK-I	2-5bK-I	3-5bK-I	4-5bK-I
5-5bK-J		2-5bK-J		4-5bK-J	5-5bK-J		2-5bK-J		4-5bK-J	5-5bK-J

Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13	Probe 14	Probe 15
1-5aS-A	2-5aS-A	3-5aS-A	4-5aS-A	5-5aS-A	6-5aS-A	1-5aS-A	2-5aS-A	3-5aS-A	4-5aS-A	5-5aS-A	6-5aS-A	1-5aS-A	2-5aS-A	3-5aS-A
2-5aS-B	3-5aS-B	4-5aS-B	5-5aS-B	6-5aS-B	1-5aS-B	2-5aS-B	3-5aS-B	4-5aS-B	5-5aS-B	6-5aS-B	1-5aS-B	2-5aS-B	3-5aS-B	4-5aS-B
3-5aS-C	4-5aS-C	5-5aS-C	6-5aS-C	1-5aS-C	2-5aS-C	3-5aS-C	4-5aS-C	5-5aS-C	6-5aS-C	1-5aS-C	2-5aS-C	3-5aS-C	4-5aS-C	5-5aS-C
4-5aS-D	5-5aS-D	6-5aS-D	1-5aS-D	2-5aS-D	3-5aS-D	4-5aS-D	5-5aS-D	6-5aS-D	1-5aS-D	2-5aS-D	3-5aS-D	4-5aS-D	5-5aS-D	6-5aS-D
5-5aS-E	6-5aS-E	1-5aS-E	2-5aS-E	3-5aS-E	4-5aS-E	5-5aS-E	6-5aS-E	1-5aS-E	2-5aS-E	3-5aS-E	4-5aS-E	5-5aS-E	6-5aS-E	1-5aS-E
6-5aS-F	1-5aS-F	2-5aS-F	3-5aS-F	4-5aS-F	5-5aS-F	6-5aS-F	1-5aS-F	2-5aS-F	3-5aS-F	4-5aS-F	5-5aS-F	6-5aS-F	1-5aS-F	2-5aS-F
1-5aS-G	2-5aS-G	3-5aS-G	4-5aS-G	5-5aS-G	6-5aS-G	1-5aS-G	2-5aS-G	3-5aS-G	4-5aS-G	5-5aS-G	6-5aS-G	1-5aS-G	2-5aS-G	3-5aS-G
2-5aS-H	3-5aS-H	4-5aS-H	5-5aS-H	6-5aS-H	1-5aS-H	2-5aS-H	3-5aS-H	4-5aS-H	5-5aS-H	6-5aS-H	1-5aS-H	2-5aS-H	3-5aS-H	4-5aS-H
3-5aS-I	4-5aS-I	5-5aS-I	6-5aS-I	1-5aS-I	2-5aS-I	3-5aS-I	4-5aS-I	5-5aS-I	6-5aS-I	1-5aS-I	2-5aS-I	3-5aS-I	4-5aS-I	5-5aS-I
4-5aS-J	5-5aS-J	6-5aS-J	1-5aS-J	2-5aS-J	3-5aS-J	4-5aS-J	5-5aS-J	6-5aS-J	1-5aS-J	2-5aS-J	3-5aS-J	4-5aS-J	5-5aS-J	6-5aS-J
5-5aS-K	6-5aS-K	1-5aS-K	2-5aS-K	3-5aS-K	4-5aS-K	5-5aS-K	6-5aS-K	1-5aS-K	2-5aS-K	3-5aS-K	4-5aS-K	5-5aS-K	6-5aS-K	1-5aS-K
6-5aS-L	1-5aS-L	2-5aS-L	3-5aS-L	4-5aS-L	5-5aS-L	6-5aS-L	1-5aS-L	2-5aS-L	3-5aS-L	4-5aS-L	5-5aS-L	6-5aS-L	1-5aS-L	2-5aS-L
1-5aS-M	2-5aS-M	3-5aS-M	4-5aS-M	5-5aS-M	6-5aS-M	1-5aS-M	2-5aS-M	3-5aS-M	4-5aS-M	5-5aS-M	6-5aS-M	1-5aS-M	2-5aS-M	3-5aS-M
1-5bS-A	2-5bS-A	3-5bS-A	1-5bS-B	2-5bS-B	3-5bS-B	1-5bS-A	2-5bS-A	3-5bS-A	1-5bS-B	2-5bS-B	3-5bS-B	1-5bS-A	2-5bS-A	3-5bS-A
2-5bS-C	3-5bS-C	1-5bS-C	2-5bS-D	3-5bS-D	1-5bS-D	2-5bS-C	3-5bS-C	1-5bS-C	2-5bS-D	3-5bS-D	1-5bS-D	2-5bS-C	3-5bS-C	1-5bS-C
3-5bS-E	1-5bS-E	2-5bS-E	3-5bS-F	1-5bS-F	2-5bS-F	3-5bS-E	1-5bS-E	2-5bS-E	3-5bS-F	1-5bS-F	2-5bS-F	3-5bS-E	1-5bS-E	2-5bS-E
1-5bS-G	2-5bS-G	3-5bS-G	1-5bS-H	2-5bS-H	3-5bS-H	1-5bS-G	2-5bS-G	3-5bS-G	1-5bS-H	2-5bS-H	3-5bS-H	1-5bS-G	2-5bS-G	3-5bS-G
2-5bS-I	3-5bS-I	1-5bS-I	2-5bS-J	3-5bS-J	1-5bS-J	2-5bS-I	3-5bS-I	1-5bS-I	2-5bS-J	3-5bS-J	1-5bS-J	2-5bS-I	3-5bS-I	1-5bS-I

VII Zuordnung unbekannter Peaks zu Substanzklassen nach NIST-Massenspektrenbibliothek (National Institute of Standards and Technology, 2002)

a) Versuchsserie Einfluss von Temperatur, relativer Luftfeuchte u. Luftgeschwindigkeit

	Name	Substanzklasse	Summenformel	MS-Fragmente
KERN				
1	Bicyclo[2.2.1]heptane, 7,7-dimethyl-2-methylene-	Monoterpen	C10H16	93, 79, 121
2	trans-Verbenol	Terpenoid	C10H16O	91, 92, 119
3	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-	Monoterpen	C10H16	121, 93, 136
4	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-	Monoterpen	C10H16	93, 92, 68
5	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,3,3-trimethyl-	Terpenoid	C10H18O	81, 80, 69
6	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	Terpenoid	C10H18O	71, 93, 111
7	2(10)-Pinen-3-one, (.+/-.)-	Terpenoid	C10H14O	81, 53, 108
8	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, (1S-endo)-	Terpenoid	C10H18O	95, 110, 41
9	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde, 6,6-dimethyl-	Terpenoid	C10H14O	79, 107, 77
10	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-	Terpenoid	C10H14O	135, 43, 91
11	2,4-Cycloheptadien-1-one, 2,6,6-trimethyl-	Terpenoid	C10H14O	107, 91, 150
12	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1S)-	Terpenoid	C10H14O	107, 135, 91
13	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene, 2,6,6,9-tetramethyl-	Sesquiterpen	C15H24	161, 91, 105
14	alpha-Cubebene	Sesquiterpen	C15H24	191, 105, 161
15	4-Carene, (1S,3S,6R)-(-)-	Monoterpen	C10H16	93, 121, 43
16	Cyclohexene, 1-methyl-3-(1-methylethenyl)-, (.+/-.)-	Monoterpen	C10H16	93, 121, 79
17	a	Sesquiterpen	C15H24	161, 105, 91
18	b	Sesquiterpen	C15H24	105, 161, 204
19	c	Sesquiterpen	C15H24	204, 161, 105

SPLINT				
1	beta-Phellandrene	Monoterpen	C10H16	93, 91, 77
2	Bicyclo[2.2.1]heptan-3-one, 6,6-dimethyl-2-methylene-	Terpenoid	C10H14O	81, 108, 53
3	(1R)-(-)-Myrtenal	Terpenoid	C10H14O	107, 79, 91
4	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-	Terpenoid	C10H14O	135, 91, 43
5	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-one, 2,7,7-trimethyl-	Terpenoid	C10H14O	107, 91, 150
6	d	Sesquiterpen	C15H24	105, 161, 119

a: Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-

b: Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-

c: Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-

d: Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)-

b) Versuchsserie Einfluss Beladungsgrad und Luftwechselrate

	Name	Substanzklasse	Summenformel	MS-Fragmente
KERN				
1	(+)-Camphene	Monoterpen	C10H16	93, 79, 91
2	p-Mentha-1,3-diene	Monoterpen	C10H16	121, 93, 136
3	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-	Monoterpen	C10H16	93, 68, 67
4	p-Menth-1-en-4-ol	Terpenoid	C10H18O	71, 93, 111
5	p-Menth-1-en-8-ol	Terpenoid	C10H18O	59, 93, 121
6	Eucarvone	Terpenoid	C10H14O	107, 91, 79
7	(-)-Verbenone	Terpenoid	C10H14O	107, 135, 91

SPLINT				
1	4(10)-Thujen	Monoterpen	C10H16	93, 41, 77
2	Limonen oxide, cis-	Terpenoid	C10H16O	93, 41, 71
3	6-Camphenol	Terpenoid	C10H18O	108, 93, 43
4	Eucarvone	Terpenoid	C10H14O	107, 91, 79
5	(-)-Verbenone	Terpenoid	C10H14O	107, 79, 91

VIII Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ von Kiefer Kern, Versuchsserie Einfluss von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit; Prüfung unter Standardbedingungen (Std-2)

	1d	3d	7d	14d	21d	28d	155d	157d	161d	168d	175d	182d	189d	196d	203d	210d
Toluol	7	13	6	9	5	5	...	2	2	2	2	4	2	2	2	3
1-Pentanol	3	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Hexanal	59	...	4	2	2	2	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Tricyclen	29	27	21	19	15	13	0	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Thujen	29	27	27	21	18	14	0	7	6	6	6	6	5	6	6	6
α -Pinen	8762	8015	6079	6013	4588	4012	1740	1688	1529	1673	1502	1532	1443	1564	1531	1436
Camphen	128	100	89	65	56	46	17	16	15	16	16	13	13	15	16	15
2-Heptanon	3	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
β -Pinen	3341	2634	2343	1902	1619	1414	642	655	623	644	599	602	571	610	602	568
o-Cymol	19	19	23	29	12	12	...	5	5	3	6	4	5	6	6	5
Myrcen	327	223	235	166	158	118	51	56	53	52	49	43	40	47	45	42
3-Caren	7498	7411	5563	5556	4300	3722	1971	2024	1979	1936	1848	1846	1757	1832	1825	1705
Limonen	245	189	192	156	135	111	44	46	45	43	42	38	37	40	40	39
Phellandren	243	176	168	124	111	93	43	45	45	43	41	38	37	40	39	37
m-Cymol	5	6	6	8	4	3	...	2	1	1	2	2	1	2	2	2
p-Cymol	73	58	58	50	36	33	15	15	15	14	15	15	14	15	16	14
Benzaldehyde	8	9	9	10	3	3	...	2	2	2	1	3	1	2	2	1
Terpinen	104	71	78	53	51	40	18	19	18	18	17	15	14	15	15	14
Terpinolen	752	355	405	209	286	117	89	127	119	100	116	67	58	86	71	73
Terpineol	111	57	71	38	33	26	13	15	15	13	12	10	9	11	11	10
Longifolen	18	10	12	8	6	5	...	3	3	3	2	3	2	3	2	2
Monoterpen 15	5	2	5	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Monoterpen 16	5	2	5	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
Monoterpen 1	26	21	18	14	11	9	3	3	3	3	3	2	2	2	3	3
Monoterpen 3	58	26	27	14	20	7	4	6	5	4	5	3	2	4	3	3
Monoterpen 4	7	4	5	...	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Terpenoid 2	4	4	7	7	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Terpenoid 5	21	12	17	12	8	7	5	5	5	5	4	4	3	3	4	3
Terpenoid 6	23	11	15	8	7	5	3	4	3	3	3	3	3	3	3	3
Terpenoid 7	5	11	31	26	10	7	7	3	4	2	5	3	4	6	5	4
Terpenoid 8	11	4	6	0	3	2	2	2	2	2	2	1	1	2	1	1
Terpenoid 9	3	6	20	17	6	5	4	2	3	1	3	2	2	3	3	2
Terpenoid 10	10	12	14	12	7	9	5	4	5	4	4	5	5	5	4	4
Terpenoid 11	8	11	25	19	8	6	6	2	4	2	5	2	4	7	6	5
Terpenoid 12	2	3	12	10	3	2	2	1	1	1	2	1	1	2	2	1
Sesquiterpen 13	2	1	3	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Sesquiterpen 14	4	1	3	...	...	1	1	1	1	1	1	...	...	1	1	1
Sesquiterpen 17	5	2	3	...	1	1	1	1	...	1	...	...	...	...	...	...
Sesquiterpen 18	17	6	9	6	4	3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
Sesquiterpen 19	5	1	2	...	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

IX Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ von Kiefer Splint, Versuchsserie Einfluss von Temperatur, relativer Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit; Prüfung unter Standardbedingungen (Std-2)

	1d	3d	7d	14d	21d	28d	171d	175d	189d	196d	203d	210d
Butanal	...	...	...	...	...	...	5	5	3	3	3	3
2-Butanon	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Heptan	3	7	2	...	...	2	2	1	1	1	...	1
1-Butanol	...	...	2	...	...	...	4	5	5	6	6	5
Pentanal	21	11	21	20	27	29	65	62	61	60	54	59
Octan	3	2	2	...	1	1	1	1	1	1	1	1
Toluol	7	12	4	5	4	3	...	...	...	...	...	...
1-Pentanol	4	...	4	...	3	2	30	30	34	35	31	37
Hexanal	144	75	110	129	147	133	185	172	167	163	145	161
Tricyclen	4	3	3	1	1	...	...	...	...	...	...	...
Thujen	6	4	3	2	1	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	1522	1065	736	465	312	161	17	15	10	9	9	8
Camphen	13	10	9	5	3	2	...	...	...	...	...	...
2-Pentylloxiran	2	...	3	2	3	2	2	2	1	1	1	1
2-Heptanon	...	...	...	...	1	1	5	4	5	5	5	5
Heptanal	...	...	...	...	...	...	5	5	6	6	6	7
β -Pinen	969	713	537	364	250	148	8	7	5	5	5	4
o-Cymol	10	7	7	5	3	3	...	...	...	...	...	...
Myrcen	40	25	21	12	10	5	...	...	...	...	...	...
3-Caren	1502	1092	784	524	365	228	18	14	10	9	8	8
2-Pentylfuran	1	...	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...
Limonen	21	13	11	8	6	3	...	...	...	...	...	...
Phellandren	52	34	26	16	12	7	...	...	...	...	...	...
2-Heptenal	1	...	3	1	2	1	2	2	2	3	2	2
m-Cymol	1	1	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	26	17	15	12	9	6	1	1	...	...	...	...
Benzaldehyde	6	3	6	3	1	1	...	...	...	...	...	...
Terpinen	4	3	2	1	1	...	...	...	...	...	...	...
Octanal	...	...	...	2	3	2	11	11	11	11	11	13
Terpinolen	46	23	19	8	11	2	...	...	...	...	...	...
Hexansäure	...	...	...	...	...	...	...	...	8	27	20	17
2-Octenal	5	...	6	3	3	3	4	4	5	5	4	5
Nonanal	1	...	1	1	2	1	9	9	10	9	9	10
2-Decenal	...	...	...	...	...	...	2	2	2	2	2	2
Longifolen	2	...	...	1	...	...	...	...	...	...	...	...
2-Undecenal	...	...	...	...	...	...	...	...	1	1	1	1
Monoterpen1	24	18	13	10	6	4	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 2	1	1	1	2	1	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 3	1	1	1	2	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 4	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...	...
Terpenoid 5	2	1	1	1	1	...	...	...	...	...	...	...
Sesquiterpen 6	1	...	...	2	...	...	...	...	...	...	...	...

... nicht detektiert

X Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ von Kiefer Kern, Versuchsserie Einfluss von Beladungsgrad und Luftwechselrate; Prüfung unter Standardbedingungen

	1d	3d	7d	14d	21d	28d	35d	42d	49d	56d	63d	70d
Toluol	8	7	6	5	4	5	4	4	4	3	3	3
Hexanal	11	12	14	9	8	8	6	6	6	6	5	6
Tricyclen	17	16	14	12	11	9	8	7	7	6	5	6
Thujen	8	7	7	5	10	4	3	3	3	3	3	3
α -Pinen	4818	4287	3817	3015	2542	2428	2195	1959	1901	1688	1472	1766
Camphen	62	59	55	44	40	36	31	28	26	24	21	25
β -Pinen	86	67	67	51	45	42	37	32	33	30	27	32
o-Cymol	12	9	9	9	7	7	6	8	6	5	5	8
Myrcen	78	75	73	53	51	43	32	29	32	27	23	32
3-Caren	3408	2890	2662	2022	1725	1668	1511	1376	1364	1221	1076	1052
Limonen	104	91	84	67	58	54	46	38	38	39	33	42
Phellandren	112	89	84	66	58	52	43	37	35	32	28	35
m-Cymol	4	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	1
p-Cymol	56	45	41	36	29	29	26	25	23	21	19	24
Benzaldehyde	10	6	7	11	4	5	12	11	5	6	4	4
Terpinen	35	31	31	22	21	18	14	12	13	10	9	11
Terpinolen	98	225	187	67	165	81	40	40	86	46	40	99
Hexansäure	...	...	...	...	...	...	...	...	30	...	...	...
Terpineol	52	26	31	23	19	17	12	11	10	10	7	9
Longifolen	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Monoterpen 1	73	69	66	55	46	44	36	33	31	28	25	25
Monoterpen 2	6	16	13	5	13	6	3	3	6	3	3	1
Monoterpen 3	40	38	36	30	27	24	21	19	18	16	14	16
Terpenoid 4	35	20	23	16	13	12	9	9	8	6	5	5
Terpenoid 5	13	7	7	4	4	4	3	3	3	2	1	...
Terpenoid 6	5	3	...	...	2	...	2	4	3	2	2	1
Terpenoid 7	2	1	3	3	2	2	1	2	1	1	...	1

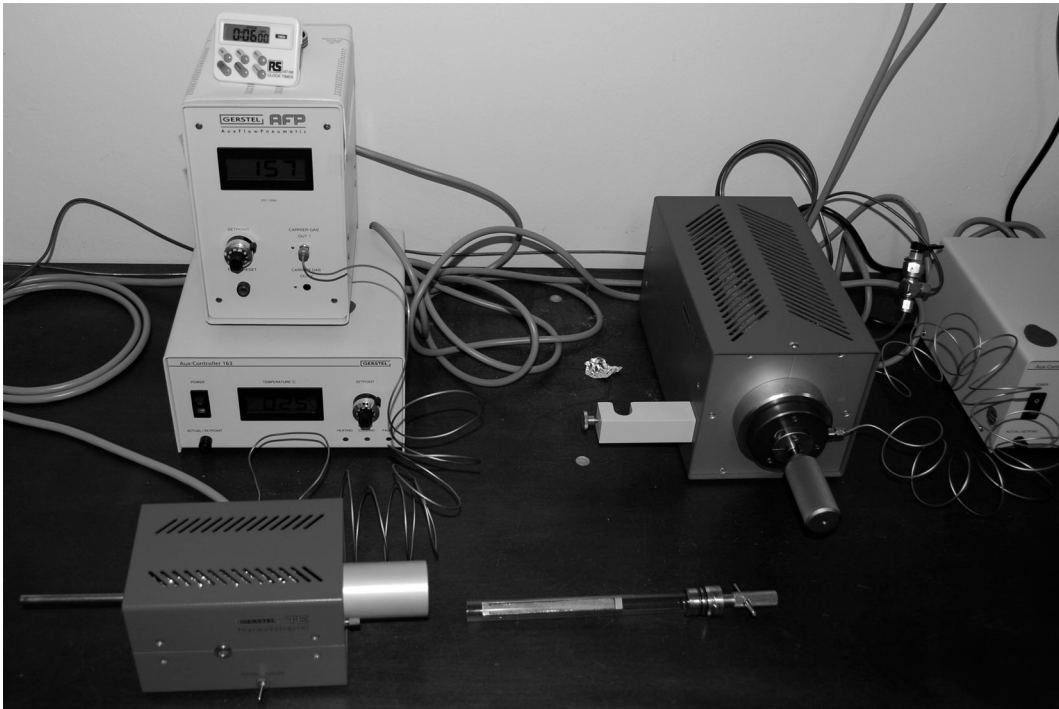
... nicht detektiert

XI Prüfkammerkonzentrationen in $\mu\text{g m}^{-3}$ von Kiefer Splint, Versuchsserie Einfluss von Beladungsgrad und Luftwechselrate; Prüfung unter Standardbedingungen (Std-1)

	1d	3d	7d	14d	21d	28d	35d	42d	49d	56d	63d	70d
Butanal	14	10	11	9	10	8	...	6	6	6	5	5
2-Butanon	...	...	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...
Heptan	9	6	5	4	3	2	1	1	2	1	1	1
1-Butanol	9	7	10	8	8	9	8	8	8	10	8	8
Pentanal	124	111	130	103	102	91	75	72	73	77	64	66
Octan	9	6	5	4	5	3	4	2	2	2	2	1
Toluol	8	7	7	5	4	3	2	2	2	2	2	2
1-Pentanol	36	34	47	44	45	43	39	38	39	43	37	39
Hexanal	309	305	378	298	291	259	227	199	192	202	177	176
Tricyclen	2	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
Thujen	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
α -Pinen	561	301	223	120	88	70	31	48	46	42	31	31
2-Hexenal	...	1	5	4	3	3	3	2	2	2	2	2
Camphen	6	3	3	1	...	1	...	...	...	...	...	...
2-Pentyloxiran	7	7	8	5	4	3	3	2	2	2	2	2
2-Heptanon	8	7	10	8	8	8	7	6	6	7	6	6
Heptanal	9	6	9	9	10	9	8	8	8	9	8	8
β -Pinen	23	12	9	5	3	3	1	2	2	1	1	1
o-Cymol	5	4	3	2	2	1	...	...	...	...	...	...
Myrcen	3	3	2	1	1	1	...	...	...	...	...	...
3-Caren	286	179	150	87	68	54	39	37	34	29	23	23
2-Pentylfuran	2	2	...	...	1	...	...	...	...	...	...	1
Limonen	10	7	6	3	3	2	2	1	1	1	...	...
Phellandren	6	4	4	3	2	2	1	1	1	...	...	...
2-Heptenal	8	6	11	9	9	9	7	6	6	6	5	5
m-Cymol	1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
p-Cymol	12	9	9	6	5	4	3	3	2	2	2	2
1-Octen-3-ol	0	...	2	0	2	1	2	1	1	1	1	...
Benzaldehyde	3	1	2	5	...	1	1	...	...	...	...	...
Octanal	16	12	15	14	15	14	13	11	13	13	12	12
Terpinolen	2	2	1	...	1	...	...	...	...	...	...	...
Hexansäure	...	...	30	50	54	58	44	41	51	49	39	29
2-Octenal	18	14	21	16	15	14	11	10	10	11	9	8
Nonanal	8	7	9	9	9	10	8	7	8	9	8	8
2-Decenal	2	2	5	5	5	4	4	2	2	3	2	2
2-Undecenal	...	...	3	3	...	3	2	2	2	2	1	1
Monoterpen 1	4	4	4	2	2	2	...	1	1	1	1	1
Terpenoid 2	6	5	6	5	4	3	3	2	1	1	1	1
Terpenoid 3	2	2	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1
Terpenoid 4	2	1	...	...	...	...	...	...	1	...	...	...
Terpenoid 5	3	2	3	2	2	2	2	2	2	1	2	2

... nicht detektiert

XIIa Schnelltestmethoden – Thermoextraktor (TE 2, Gerstel, Deutschland)



XIIb Schnelltestmethoden – Gasanalyse, modifiziert (TimberTest, Neuseeland)

