

Ameisen- und Essigsäure in der Raumluft von Fertighäusern in Holzständer-Bauweise

Verfasser: Dr. Wigbert Maraun, Peter Unger und Stephan Sänger; im November 2016

ARGUK-Umweltlabor GmbH, Oberursel

Korrespondenzautor: Dr. Wigbert Maraun, Krebsmühle 1, 61440 Oberursel, 06171 / 71817, www.arguk.de

Veröffentlicht in:

Umwelt, Gebäude & Gesundheit: Schadstoffe, Gerüche und Sanierung, Ergebnisse des 11. AGÖF-Fachkongresses in Hallstadt bei Bamberg, November 2016, Herausgeber: Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute e.V., ISBN 978-3-930576-10-4, S. 206 – 231

1. Einleitung

Beginnend in den 1960er Jahren hat sich die Fertigung von Wohngebäuden in Fertigbauweise zu einer etablierten Gebäudetechnik entwickelt. Hierbei werden einzelne Bauteile des Hauses werkseitig vorgefertigt und anschließend zur Endmontage transportiert. Diese Definition gilt unabhängig von den verwendeten Baumaterialien. Neben Beton- und Ziegelbauweisen sind vor allem auch Konstruktionen mit Bauteilen aus Holzwerkstoffen üblich. Als gemeinsame Vorteile aller Konstruktionsweisen sind die schnelle Montage vor Ort, die Termintreue sowie die witterungsunabhängige Herstellung der Fertigelemente zu nennen. Die Holzständer-Bauweise ist eine Form des modernen Fachwerkbaus, bei der Ständer aus einer Unterkonstruktion aus Massivholz durchgehend von der Schwelle bis zum Dach das tragende System eines Gebäudes bilden und gleichzeitig die Seitenwände darstellen. Die einzelnen Fertigelemente mit einer Unterkonstruktion aus Massivholz werden von beiden Seiten mit unterschiedlichen Baustoffen beplankt (Grütze 2007).

Für den Zeitraum der 1960 bis Mitte der 1980er Jahre dürften weit über 100.000 Fertighäuser errichtet worden sein, wirbt doch die Fa. Okal auf ihrer Internetseite mit einem „Erfahrungsschatz von weit über 85.000 gebauten Fertighäusern“ (OKAL 2016). Häuser in Fertigbauweise sind nach wie vor beliebt. So entstanden in den Jahren von 2000 bis 2010 über 180.000 Eigenheime in Fertigbauweise (Stache 2012). Nach dem Bundesverband Deutscher Fertighaus entsprach der Fertighausanteil, der eher geringen Schwankungen ausgesetzt ist, im Jahre 2013 15,7% an der Gesamtgebäudeherstellung (BDF 2013).

Ältere Fertighäuser aus den 1960er bis Anfang der 1980er Jahre weisen zum Teil erhöhte Schadstoffgehalte auf. Der Einsatz bestimmter Holzschutzmittel (PCP und Lindan), asbesthaltiger Baumaterialien und die Verwendung formaldehydhaltiger Pressspanplatten prägt das Schadstoffbild der älteren Fertighäuser. Während von den in der Matrix gebundenen Asbestfasern ohne mechanische Einwirkung in der Regel keine Gefahr ausgeht, können Formaldehyd und die verwendeten Holzschutzmittel zu erhöhten Raumluftkonzentrationen führen. Der durch das Wirtschaftswachstum ausgelöste Bauboom der 1960er Jahre hatte zur Folge, dass viele Fertighäuser mit genanntem Schadstoffaufkommen entstanden sind (Stache 2012).

Die Schadstoffproblematik von Asbest, Formaldehyd und Holzschutzmitteln der älteren Fertighäuser (Baujahre 1960 – 1983) ist in nach 1983 gebauten Fertighäusern weitgehend reduziert. Durch die Regelung der Gefahrstoffverordnung dürfen seit dem 01.10.1986 jedoch nur noch Spanplatten vertrieben werden, die den

Emissionsgrenzwert E1 von 0,1 ppm (=0,12 mg/m³) Formaldehyd einhalten. Zum Schutz des Holzständerwerkes wird vermehrt konstruktiver statt chemischer Holzschutz eingesetzt (BDF 2013).

2. Stoffeigenschaften

2.1 Ameisensäure

Die Ameisensäure (Methansäure) ist eine farblose, klare, flüchtige und stechend riechende Flüssigkeit. Sie ist die stärkste der unsubstituierten Carbonsäuren und wirkt beim Verschlucken oder Einatmen ätzend sowie gesundheitsschädlich. Der analytische Nachweis verläuft über kolorimetrische, flüssigkeitschromatographische, ionen-chromatographische und gas-chromatographische Verfahren. In der Lebensmittelchemie ist eine empfindliche enzymatische Bestimmung üblich. Da sie nicht nur als Säure, sondern durch die CHO-Gruppe ebenfalls als Aldehyd reagieren kann, nimmt die Ameisensäure unter den Carbonsäuren eine Sonderstellung ein (RÖMPP 2016).

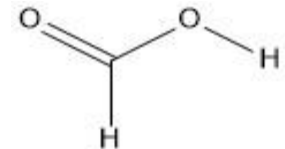


Abb. 1: Ameisensäure

Die Empfindungsschwelle liegt bei 1,9 mg/m³. Die Empfindungsschwelle stellt dabei die Konzentration dar, bei der die Hälfte der Probanden eine Geruchsempfindung angibt (Reichl 2000). Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) der Gefahrstoffverordnung liegt bei 9,5 mg/m³ bzw. 5 ppm (TRGS 900).

2.2 Essigsäure

Essigsäure (Ethansäure), die bekannteste der Carbonsäuren, hat einen durchdringenden Geruch. Sie ist unter anderem in Speiseessig enthalten, findet sich jedoch auch in freier Form in der Natur z.B. in ätherischen Ölen, der Melasse, Pflanzen- und Fruchtsäften und tierischen Sekreten. In textilen Bodenbelägen dient die Essigsäure bei der Farbgebung als pH-Regulanz (Zwiener und Mötzl 2006).

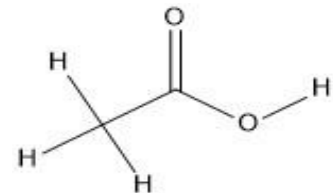


Abb. 2: Essigsäure

In Dampf- und Aerosolform wirkt Essigsäure reizend auf Augen, Haut und Schleimhäute (RÖMPP, Essigsäure 2006). Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (MAK-Kommission) schlägt eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 25 mg/m³ bzw. 10 ppm vor, räumt jedoch ein, dass bereits bei Konzentrationen unter 10 ppm vereinzelt Reizerscheinungen aufgetreten sind (DFG 2015). Der MAK-Wert von 10 ppm wurde mit der Neuauflage der Gefahrstoffverordnung als Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) beibehalten (TRGS 900).

Die Empfindungsschwelle ist mit 2,5 mg/m³ anzugeben (Reichl 2000).

Die ehemalige Ad-hoc-Arbeitsgruppe für Innenraumluft (jetzt: Ausschuss für Innenraumschadstoffe) hält in dem Ergebnisprotokoll der 43. Sitzung einen Richtwert II (Gefahrenwert) von 400 µg/m³ fest. Bisher kam es jedoch nicht zu einer offiziellen Veröffentlichung des Richtwertes. Zur Ableitung des Richtwertes wurde eine Humanstudie mit einer Kurzzeitexposition gegenüber Essigsäure (Ethansäure) von bis zu 4 Stunden herangezogen. Die Irritation der Atemwege wurde dabei als Endpunkt der Exposition angesehen. Zur Unterstützung des abgeleiteten Gefahrenwertes können Tierdaten aus einer subakuten Inhalationsstudie herangezogen werden (IRK 2011).

Der Richtwert II (RW II) der Ad-hoc-Arbeitsgruppe für Innenraumlufte fußt auf gegenwärtigen toxikologischen und epidemiologischen Kenntnissen zur Wirkungsschwelle (NOAEL oder LOAEL) eines Stoffes unter Berücksichtigung von Unsicherheitsfaktoren. Beim Erreichen des RW II sind unverzüglich expositionsmindernde Maßnahmen einzuleiten. Bei einer ganztägigen und kontinuierlichen Nutzung sind negative Auswirkungen auf die Gesundheit insbesondere bei empfindlichen Personen (u.a. Kinder) nicht mehr mit hinreichender Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

3. Ameisen- und Essigsäure aus Holz und Holzwerkstoffen

3.1 Massivholz als Werkstoff

Sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch betrachtet handelt es sich bei Holz um einen Verbundwerkstoff. Einzelne Komponenten sind dabei so angeordnet, dass der Verbund bessere Eigenschaften als die Einzelkomponenten aufweist. In der verholzten Zellwand sind Cellulosen und Hemicellulosen in Lignin eingebettet. Chemisch gesehen sind Lignine, Cellulose und Hemicellulosen Polymere und bilden im Verbund die für Holz typische anisotrope Faserstruktur (Wagenführ und Scholz 2012).

Eine besondere Bedeutung kommt in dieser Arbeit den Hemicellulosen zu, da sie für die Freisetzung von Ameisen- und Essigsäure aus Holzwerkstoffen verantwortlich zu machen sind. Die Hemicellulosen, auch Polyosen genannt, stellen Polymere verschiedener Zuckermoleküle (u.a. Pentosen, Xylosen) dar. Im Holz sind sie in einem Anteil von 27 bis 37 Gew.-% enthalten. Bei der Verholzung lagert sich in die Hemicellulose-Strukturen Cellulose ein. Cellulose besteht ausschließlich aus β -D-Glucose-Molekülen. Der dritte wesentliche Strukturbestandteil von Holz stellt Lignin dar. Hierbei handelt es sich um Polymere aus phenolischen Monomeren wie Cumarylalkohol, Coniferylalkohol oder Sinapylalkohol.

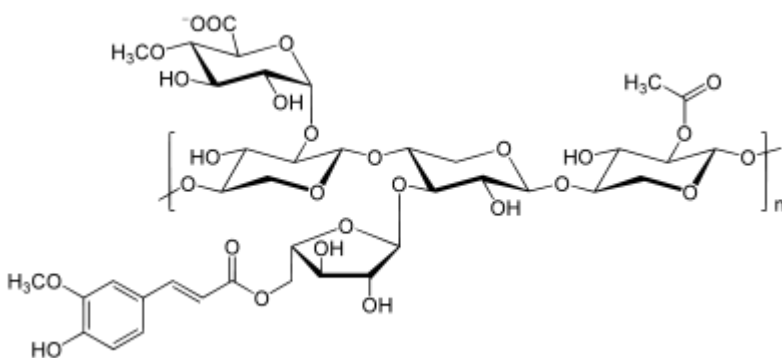


Abb. 3: Xylane (Hemicellulose) (zit. nach <https://de.wikipedia.org/wiki/Xylane>, 29.05.2016).

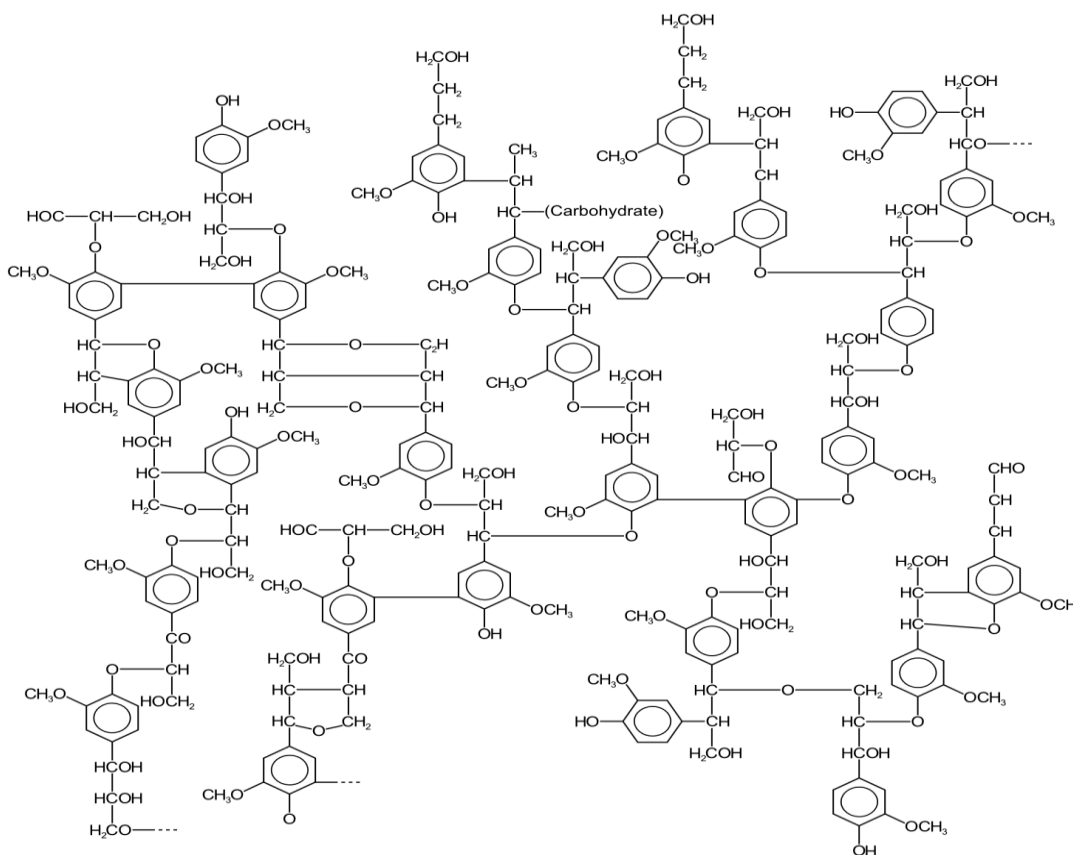


Abb. 4: Lignin (Glazer und Nikaido, 1995, S. 340).

Als primäre Inhaltsstoffe von Holz sind neben Kohlenhydraten und Eiweißen enthält Holz auch Fette und Wachse. Fette basieren wiederum auf gesättigten und ungesättigten Fettsäuren. Zu den sekundären Inhaltsstoffen zählen insbesondere Terpene und Harze, aber auch Gerbstoffe und Isopren-Abkömmlinge.

3.2 Abgabe von organischen Säuren aus Holzwerkstoffen

Volatile Organic Compounds (VOC) oder Flüchtige Organische Verbindungen sind Stoffe mit einem hohen Dampfdruck bzw. niedrigen Siedepunkt und werden nach der Weltgesundheitsorganisation WHO wie folgt unterteilt:

- Very Volatile Organic Compounds (VVOC = sehr leicht flüchtige organische Verbindungen)
- Siedebereich: < 0 bis 50 - 100°C
- Volatile Organic Compounds (VOC = flüchtige organische Verbindungen)
- Siedebereich: 50 - 100°C bis 240 - 260°C
- Semi Volatile Organic Compounds (SVOC = schwer flüchtige organische Verbindungen)
- Siedebereich: 240 - 260 C bis 380 - 400 C

Da jedoch teilweise auch Definitionen über den Dampfdruck geläufig sind, sind Angaben zur allgemeinen Emission von VOC eigentlich nur dann bewertbar, wenn zusätzlich zu der Angabe auch die verwendete Definition genannt wird (Prieto und Kiene 2007).

Behandelte bzw. beschichtete Hölzer und Holzwerkstoffe verursachen nach der Trocknung und Härtung sogenannte Restemissionen von VOC. Aber auch unbehandelte Hölzer können durch enthaltene flüchtige

Holzbestandteile oder reaktiv freigesetzte flüchtige organische Verbindungen zu Restemissionen beitragen. In Tab 1 sind beispielhaft flüchtige Komponenten von Holz und Holzwerkstoffen aufgeführt:

Tab 1: Flüchtige Organische Komponenten in Holzwerkstoffen

Flüchtige Holzinhaltstoffe		Reaktiv freigesetzte VOC	
Monoterpene	<ul style="list-style-type: none"> - α-Pinen - β-Pinen - 3-Caren - Limonen - β-Phellandren - γ-Terpinen - p-Cymen - β-Myrcen 	Aldehyde	<ul style="list-style-type: none"> - Formaldehyd - Acetaldehyd - Propanal - Pentanal - Hexanal - Heptanal - Octanal - Nonanal - Furfural
		Säuren	<ul style="list-style-type: none"> - Ameisensäure - Essigsäure - Hexansäure

Monoterpene, Essigsäure und höhere Aldehyde weisen eine relativ geringe akute Toxizität auf. Der Wunsch zur Verminderung der Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen ist daher nicht durch eine akute Gesundheitsgefährdung begründen, wohl aber durch die allgemeine Forderung der Wohnraumhygiene nach reiner, unbelasteter und geruchlich unauffälliger Innenraumluft. Die reaktiv gebildeten VOC, zu denen auch die Ameisen- und Essigsäure zählen, werden vor allem durch eine thermische und hydrolytische Bearbeitung von Holzprodukten (z.B. „Thermoholz“) nach Abspaltungsreaktionen emittiert. Dies trifft vor allem für Laubhölzer zu, die sonst durch den niedrigen Gehalt an Terpenen ein geringeres Maß an VOC-Emissionen verursachen. Vor allem die Essigsäure ist als typischer Emittent der Laubhölzer zu nennen (Prieto und Kiene 2007).

Die Ameisen- und Essigsäuren, auch Holzsäuren genannt, zählen mit den Aldehyden zu den Sekundäremittenten aus Holzwerkstoffen. Während die Aldehyde autoxidativ aus im Holz enthaltenen Fettsäuren gebildet werden, resultiert die Emission von Essigsäure aus dem Abbau der Hemicellulosen, bzw. der Abspaltung von Acetylgruppen der Hemicellulosen. Nach Zwiener und Mötzl werden für diesen Vorgang Temperaturen von mehr als 150°C benötigt. Auch in einem alkalischen Milieu werden die Acetylgruppen abgespalten (Wagenführ und Scholz 2012).

Zu den Primäremittenten zählen vor allem Monoterpene, die zu den akzessorischen Bestandteilen des Nadelholzes zählen. Im Allgemeinen enthalten die Hemicellulosen von Laubhölzern mehr Acetylgruppen als die der Nadelhölzer. Nach Fengel und Wegener (1989) ist dafür der höhere Anteil an Xylan (s. Abb. 3) in der Hemicellulose des Laubholzes verantwortlich (Ohlmeyer et al. 2008).

Die Acidität von Holz nimmt in vielerlei Hinsicht Einfluss auf das Verhalten des Holzes bei chemisch-technologischen Prozessen (z.B. Korrosionswirkung, Verleimung). Als Maß für die Acidität dienen je nach Literaturquelle der pH-Wert des Holzsaftes oder der Kalt- und Heißwasserauszüge. Da Holz neben den wasserlöslichen Säuren auch wasserunlösliche Säuren enthält, lässt sich die Acidität mit diesen Verfahren jedoch nur bedingt beschreiben. Die Abgabe von Ameisen- und Essigsäure aus Holzwerkstoffen ist durch die Abspaltung der Acetylgruppen der Hemicellulose bedingt und steht in Abhängigkeit zur Acidität des Holzes. Es besteht jedoch kein direkter Zusammenhang zur Anzahl der Acetylgruppen der jeweiligen Holzsorte (Roffael 1989).

In Anlehnung an die WKI-Flaschenmethode (DIN EN 717-3) für die Bestimmung von Formaldehyd-Emissionen hat der Autor Messungen zur Ermittlung von Emissionen von Ameisen- und Essigsäure aus Holzspänen bei 40°C durchgeführt. Junge Eichenholzspäne (30 Jahre) mit einem Acetylgruppengehalt von 3,8% emittieren innerhalb von 24 Stunden 0,5 mg Ameisensäure und 22,1 mg Essigsäure pro 100 g Holzspäne. Nach 48 Stunden sind Emissionen von 0,7 mg Ameisensäure und 37,3 mg Essigsäure zu verzeichnen. Die Emissionen aus Buchenholzspänen mit einer Acidität von 4,2% liegen dagegen nur bei 0,7 mg Essigsäure pro 100 g Holzspäne innerhalb von 24 Stunden. Binnen 48 h weisen sie Essigsäureemissionen von 1,5 mg / 100 g Holzspäne auf. Die Emissionen von Ameisensäure erreichen keine nachweisbaren Konzentrationen. Bei Kiefernholz zeigen sich dagegen mit 3,5 (24 h) und 6,2 mg (48 h) auffällig hohe Emissionen von Ameisensäure (Roffael 1989).

Der Ursprung der Essigsäure liegt in der Hydrolyse von Acetylgruppen der Hemicellulosen, die ca. ein Drittel der Kohlenhydrate im Holz ausmachen. In Hartholz/Laubholz machen die Hemicellulosen ca. 4 bis 6% des Holzgewichtes aus, in Weichholz und Nadelholz sind es dagegen nur 1 bis 2%. Die Herkunft der Ameisensäure ist wesentlich weniger erforscht. Eine Hypothese beschreibt die Spaltung von Benztraubensäure durch metabolisierende Prozesse im Holz als eine mögliche Quelle zur Bildung von Ameisensäure (Gibson und Watt 2009).

Im Vergleich zu Vollholzwerkstoffen oder deren Späne geben fertige Holzspanplatten eine höhere Menge an flüchtigen organischen Säuren wie Ameisen- und Essigsäure ab. Dies ist bedingt durch die Herstellungsverfahren von Holzspanplatten durch die Holzspäne physikalisch-chemische Veränderungen erfahren, die sich auf die Acidität der Holzspanplatten auswirken. Neben den Herstellungsbedingungen nehmen die verwendeten Bindemittel sowie deren Molverhältnisse Einfluss auf die Bildung organischer Säuren. Zum Beispiel ist die Emission organischer Säuren bei Harnstoff-Formaldehyd (UF)-Spanplatten im Vergleich zu Phenol-Formaldehyd (PF)-Spanplatten gering. Das durch den Einsatz von Phenolharz als Bindemittel verursachte alkalische Milieu in Pressspanplatten bedingt eine erhöhte Emission von Essigsäure (Roffael 1989).

Die Zugabe von Ammoniumchlorid als Härtungsbeschleuniger führt bei Reaktion mit Formaldehyd zur Bildung von Salzsäure. Durch den dadurch bedingten niedrigen pH-Wert in UF-Spanplatten wird die Hydrolyse der Hemicellulose gefördert. Darüber hinaus spielt das Molverhältnis zwischen Harnstoff und Formaldehyd in UF-Harzen eine große Rolle. Ein höherer Anteil an Formaldehyd führt dabei zu einer stärkeren Abgabe von organischen Säuren (Roffael 1989).

Neben den Pressspanwerkstoffen sorgen auch weitere Holzwerkstoffe für hohe Raumluftgehalte an organischen Säuren (Hennecke et al. 2005, Roffael et al. 2010). Daher haben Roffael et al. die Emissionen von Ameisen- und Essigsäure von aus CTMP hergestellten mitteldichten Faserplatten (MDF) ebenfalls in Anlehnung an die WKI-Flaschenmethode ermittelt. CTMP steht für chemo-thermo-mechanischen Aufschluss (engl. **chemo-thermo-mechanical pulps**). Dieser chemo-thermo-mechanische Aufschluss verursacht im Gegensatz zum thermo-mechanischen Aufschluss (engl. **thermo-mechanical pulps**, TMP) einen starken Abbau der Acetylgruppen im Holz und damit eine starke Bildung von Essigsäure. Bei Formaldehyd-haltigen Bindemitteln führen die bei dem CTMP-Verfahren verwendeten Chemikalien (NaOH, Na₂SO₃) darüber hinaus zur Bildung von Ameisensäure durch Reaktion mit dem im Bindemittel enthaltenen Formaldehyd. Da es sich bei Ameisen- und Essigsäure um wasserdampf-flüchtige Substanzen handelt, wollten Roffael et al. die Frage klären, ob diese Substanzen während des Pressvorgangs mit dem in die Plattenmitte strömenden Dampf transportiert werden. Die CTMP der 18mm dicken Faserplatten wurden aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) gewonnen. Zur Herstellung der MDF wurde ein Harnstoff-Formaldehydharz als Bindemittel eingesetzt.

Anschließend wurde die MDF in eine Mittelschicht mit einer Schichtdicke von 10 mm und zwei Deckschichten mit Schichtdicken von jeweils 4 mm aufgetrennt. Der anfängliche Verdacht des Transportes der Amei-

sen- und Essigsäure zur Mittelschicht hat sich bestätigt. Mit einer Säureabgabe von 10,5 mg Ameisensäure pro 100 g MDF-Platte und 25,0 mg Essigsäure pro 100 g MDF-Platte liegen die Gehalte in der Mittelschicht wesentlich höher. In der Deckschicht wurden dagegen nur 5,7 mg Ameisensäure pro 100 g MDF-Platte und 16,0 mg Essigsäure pro 100 g MDF-Platte erhalten. Diese hohe Konzentration an flüchtigen Säuren in der Mittelschicht könnte sich negativ auf die Alterungsbeständigkeit der Bindung (Querzugfestigkeit) in mit Harnstoff-Formaldehydharz gebundenen MDF auswirken (Roffael et al. 2010).

Tab. 2: Ameisen- und Essigsäureemissionen aus Holzwerkstoffen und Ausgangsmaterialien

Material	Holzart	Methode	Quelle	Ameisensäure [µg/100g atro]		Essigsäure [µg/100g atro]	
				24h	48h	24h	48h
Holzspäne	Eiche (30 Jahre)	EN 717-3	(Roffael, 1989)	0,5	0,7	22,1	37,1
Holzspäne	Buche	EN 717-3	(Roffael, 1989)	nn	nn	0,7	1,5
Holzspäne	Fichte	EN 717-3	(Roffael, 1989)	0,4	0,5	nn	nn
Holzspäne	Kiefer	EN 717-3	(Roffael, 1989)	3,5	6,2	1,9	2,4
MDF – CTMP Deckschicht	Kiefer	EN 717-3	(Roffael, Behn & Dix, 2010)	5,7	-	16,0	-
MDF – CTMP Mittelschicht	Kiefer	EN 717-3	(Roffael, Behn & Dix, 2010)	10,5	-	25,0	-
MDF – CTMP Fasern	Kiefer	EN 717-3	(Hennecke, Roffael, Schneider & Dix, 2005)	2,8	-	49,7	-

nn: nicht nachweisbar

atro: absolut trocken

Allgemein ist die Abgabe von Essigsäure aus Holzwerkstoffen höher als dem Anteil in kaltwässrigen Extrakten entsprechen würde. Nach Hennecke et al. hängt dies damit zusammen, dass die stärkere Ameisensäure (pK_s 3,77) die Dissoziation der schwächeren Essigsäure (pK_s 4,76) zurückdrängt und dadurch mehr undissoziierte Essigsäure als Ameisensäure in die Dampfphase übergeht, da nur die undissoziierte Säure wasserdampflich ist. Der höhere Dissoziationsgrad der Ameisensäure hat eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts in Richtung der Bildung von Formiat zur Folge (Hennecke et al., 2005).

In Museen kommt erhöhten Luftkonzentrationen von Ameisen- und Essigsäure eine besondere Bedeutung zu: Die Emission von Ameisen- und/oder Essigsäure verursachen auf anfälligen Materialien leicht Korrosionserscheinungen oder Ausblühungen. Beim Bau von Vitrinen oder Schaukästen kommen oft Holzwerkstoffe zum Einsatz, die jedoch durch Emissionen von Ameisen- und Essigsäure das zu schützende Kulturgut gefährden können (Schwieweck und Salthammer 2013).

Die Ausstellungsstücke befinden sich in den Vitrinen und Schaukästen meist hinter Glasscheiben. Dies hat zur Folge, dass sich im Gasraum der Vitrine bzw. des Schaukastens eine Ausgleichskonzentration von im Holz vorhandenen VOC einstellen kann. Vor allem Calcium-haltige Ausstellungsstücke (zum Beispiel Muscheln, Keramiken, Töpferwaren, Fossilien und Limestone) werden durch Emissionen organischer Säuren angegriffen, es wird jedoch auch von Korrosionserscheinungen an metallischen Werkstoffen berichtet. Kunstgegenstände aus Blei korrodieren beispielsweise unter Bildung von Bleicarbonaten (Gibson und Watt 2009).

Um abschätzen zu können, welche Holzarten sich aufgrund einer geringen Emission am besten für Schaukästen und Vitrinen eignen, haben Gibson und Watt (2009) einige frische Proben verschiedener Holzarten auf ihre Emission von organischen Säuren untersucht. Dazu wurden jeweils 6 kleine Blöcke der Holzproben

mit einem Passivsammler in einem Exsikkator platziert. Der Zeitraum, bis sich eine Ausgleichskonzentration eingestellt hat, wurde bei einer Teak-Holzprobe zu 7 Tage ermittelt. Der Gehalt an Ameisen- und Essigsäure wurde durch Ionenchromatographie ermittelt. Für weitere Holzarten sind die Ergebnisse dieser Studie in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tab. 3: Emissionen von Ameisen- und Essigsäure aus Massivholz bei 20°C und 54% rel. Luftfeuchte nach 7 Tagen, sortiert nach Essigsäure-Emission (Gibson und Watt 2009)

Holzart	Laub- / Nadelholz	Ameisensäure [µg/m ³]	Essigsäure [µg/m ³]
Afromosia	Laubholz	162 ± 16	2480 ± 175
Lärche	Nadelholz	101 ± 18	1890 ± 297
Eiche	Laubholz	60 ± 10	1740 ± 15
Abachi	Laubholz	168 ± 23	1570 ± 58
Buche	Laubholz	133 ± 17	1500 ± 27
Röt-Kiefer	Nadelholz	18 ± 6	1460 ± 26
Mahagony	Laubholz	171 ± 19	1250 ± 102
Kirsche	Laubholz	46 ± 28	952 ± 48
Esche	Laubholz	161 ± 49	883 ± 37
Birke	Laubholz	116 ± 3	698 ± 38
Teak	Laubholz	89 ± 17	509 ± 58
Oregon Kiefer	Nadelholz	153 ± 65	495 ± 32
Weisse Kiefer	Nadelholz	68 ± 12	447 ± 90
Eibe	Nadelholz	187 ± 66	132 ± 139

Demnach weisen die einheimischen Hauptholzarten Lärche, Eiche und Buche mit die höchsten Emissionen an Essigsäure auf.

3.3 Bisherige analytische Erfassung von Ameisen- und Essigsäure

Analytische Methoden zum Nachweis und zur Quantifizierung von Substanzen aus der Raumluft lassen sich prinzipiell in den Verfahrensabschnitt der Abscheidung aus dem Gasstrom und den der nachfolgenden analytischen Auftrennung, Identifizierung und der Quantifizierung trennen. Schon beim ersten Schritt können ungeeignete Medien nur einen Teil der Zielsubstanz erfassen wie auch beim zweiten Schritt die gerätetechnischen Konfiguration den Analyten nicht erkennen lassen. Im Endeffekt kommt es entweder zum vollständigen Nicht-Nachweis oder zu irregulären Minderbefunden.

3.3.1 Adsorption organischer Säuren an TENAX

Ameisen- und Essigsäure gehören zu den flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC). Die aktuell übliche Standardmethode zur Untersuchung der Innenraumluft auf VOC erfolgt nach DIN ISO 16000-6 über das Adsorbens Tenax® mit nachfolgender Thermodesorption und Gaschromatographie (GC) mit Massenspektrometrie. Tenax® basiert auf einem Polymer aus 2,6-diphenyl-p-phenylenoxid und dient im Wesentlichen zur Adsorption von VOC mit Retentionszeiten zwischen n-Hexan (C₆) bis n-Docosan (C₂₂) mit nachfolgender analytischer Trennung auf einer unpolaren GC-Säule. Bei sehr flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VVOC) ist die Adsorptionskapazität reduziert. Nach Wiegner et al. (Wiegner 2016) können Ameisen- und Essigsäuren mit dieser Methode jedoch nicht ausreichend genau detektiert werden. Durch die standardmäßig verwendete unpolare GC-Säule kommt es häufig zu schlecht reproduzierbaren Peakformen und dadurch bedingter fehlerbehafteter Auswertung. Darüber hinaus besteht für Essigsäure bei Adsorption

auf Tenax ein nur geringes sicheres Sammelvolumen (DIN 16000 Blatt 6), da ansonsten wegen Durchbruches Minderbefunde auftreten. Für Ameisensäure wird nach DIN 16000 Blatt 6 kein sicheres Sammelvolumen angegeben, sodass Tenax für diese Carbonsäure kein geeignetes Sammelmedium darstellt. Eine gleiche Aussage treffen Körner und Walker (Körner und Walker 2016). Bisher ermittelte Untersuchungsbefunde zur Ameisen- und Essigsäure nach einer Adsorption auf Tenax müssen daher zwingend kritisch hinterfragt werden.

3.3.2 Adsorption organischer Säuren an Silicagel

Silicagel weist eine spezifische Oberfläche von 300 bis 800 m²/g auf. Bei der Adsorption an Silicagel gehen die organischen Säuren (Adsorbate) keine chemische Bindung mit der Oberfläche ein, sondern es erfolgt Adhäsion aufgrund der schwächeren anziehenden Van-der-Waals-Kräfte (London-Kräfte). Dabei spricht man von der sogenannten physikalischen Adsorption oder Physisorption, bei der im Gegensatz zur Chemisorption keine chemischen Bindungen auftreten. Silicagel ist durch freie OH-Gruppen an der Oberfläche polar und bindet daher polare Moleküle wie die Ameisen- und Essigsäuren mittels Wasserstoffbrücken. Die chemischen Verbindungen innerhalb des Adsorbaten bleiben daher bestehen, werden jedoch polarisiert und lassen sich infolge nur wieder mit einem polaren Lösemittel desorbieren.

Eine VDI-Richtlinie zum Messen der niederen Carbonsäuren (C₁- bis C₈-Monocarbonsäuren) ist bereits angekündigt (Körner und Walker 2016). Die Richtlinie VDI 4301 Blatt 7 wird voraussichtlich im September 2016 im Entwurf erscheinen und wird für die Analyse der Monocarbonsäuren zwei GC-MS-Verfahren mit unterschiedlichen Probenahmetechniken vorsehen. Die VDI 4301 Blatt 7 sieht für die Analytik mittels GC-MS-System eine polare stationäre Phase der Kapillarsäule vor. Die Probenahme erfolgt, je nachdem welche Analyten nachgewiesen werden sollen, nach unterschiedlichen Verfahren. Durch eine Probenahme auf einem Thermodesorptionsröhrchen mit einem graphitisierten Sorbens und anschließender TDS-GC-MS Analyse auf polarer Kapillarsäule können die C₂-C₈-Carbonsäuren bei Bestimmungsgrenzen von ca. 1 bis 10 µg/m³ pro Einzelsubstanz analysiert werden. Mit einer Probenahme auf Silicagel-Sammler lassen sich durch Lösemittelextraktion und Flüssiginjektion die C₃- bis C₈-Carbonsäuren bei Bestimmungsgrenzen von ca. 1 bis 2 µg/m³ pro Einzelsubstanz gut bestimmen. Die Ameisensäure lässt sich nach Körner & Walker jedoch nicht zuverlässig mit einem gaschromatographischen Verfahren nach der vorgesehenen Verfahrensweise erfassen. Die VDI 4301 Blatt 7 wird für die Ameisensäure daher ein ionenchromatographisches Verfahren vorsehen. Durch die Anreicherung auf Silicagel nach wässriger Extraktion lassen sich Ameisen- und Essigsäure bei Bestimmungsgrenzen von 5 bis 10 µg/m³ bestimmen (Körner und Walker 2016).

3.3.3 Dampfraumanalyse

Die Dampfraumanalyse ist ein Verfahren zur Bestimmung von geringen Konzentrationen leichtflüchtiger Stoffe. Es wird nicht die Probe selbst sondern der Dampfraum analysiert, der sich über einer flüssigen oder festen Phase in einem geschlossenen Gefäß über dem Sammelmedium ausbildet. Dabei entsteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der Konzentration in der Probe und der im Dampfraum. Durch geeignete Kalibrierverfahren und/oder Auswertungsmethoden lässt sich aus der Zusammensetzung des Dampfraumes auf die Zusammensetzung der Probe schließen.

Das Verhältnis zwischen der Konzentration einer bestimmten Komponente *i* im Dampfraum und der Konzentration in der festen oder flüssigen Phase ist nach Gleichung 1 vom Verteilungskoeffizienten abhängig, während die Konzentration einer bestimmten Komponente *i* im Dampfraum nach Gleichung 2 im direktproportionalen Zusammenhang zur Peakfläche des GC-Signales steht.

$$C_i^L = k \cdot C_i^G \quad \text{Gl. 1}$$

$$C_i^G \cong A_i \quad \text{Gl. 2}$$

mit: C_i^G = Konzentration der Komponente i in der Gasphase
 C_i^L = Konzentration der Komponente i in der flüssigen Phase
 A_i = Peakfläche der Komponente i
k = Konstante

Durch die Dampfraumanalyse können neben leichtflüchtigen Substanzen wie LHKW, Vinylchlorid, BTEX und organischen Lösungsmittel durch eine geeignete Derivatisierung auch schwerverdampfbare und polare chemische Verbindungen bestimmt werden (Hein und Kunze 1994). Die Derivatisierung eröffnet dadurch einen vielfältigen Weg, auch schwer analysierbare Substanzen einer analytischen Bestimmung zuzuführen.

4. Material und Methode

4.1 Auswahl der Objekte

Die zur Bestimmung der Raumluftgehalte an Ameisen- und Essigsäuren ausgewählten Gebäude in Holzständerbauweise („Fertighäuser“) stammten ganz überwiegend aus der Beauftragung von Privatkunden entweder zum Zwecke des Gebäudes-Verkaufs oder bei Kaufinteresse. Es handelt sich dabei ganz überwiegend um „ältere“ Fertighäuser aus der Bauzeit zwischen Mitte der 1960er Jahre bis Mitte der 1980er. Die Gebäude waren überwiegend zum Zeitpunkt der Probenahme bewohnt und damit auch möbliert. In ausgewählten Räumen wurde die Raumluft neben Ameisen- und Essigsäure auch auf Formaldehyd und Acetaldehyd untersucht.

4.2 Analyse

Die zur Ermittlung des Raumluftgehaltes an organischen Säuren durchgeführte Probenahme erfolgte in Anlehnung an die VDI 4300 - Blatt 1 „Messen von Innenraumluftverunreinigungen“ und wurde nicht unter Nutzungsbedingungen durchgeführt. Besonders bei Kurzzeitprobenahmen (Probenahmedauer < 1h) hat der aktuelle Lüftungsstatus einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis. Bei kontinuierlich emittierenden Stoffen ist nach einem Lüftungsvorgang mit einer mehrstündigen Gleichgewichtseinstellung zu rechnen. Bei Kurzzeitmessungen sollte daher prinzipiell nach einer intensiven Lüftung über einen Zeitraum von mehreren Stunden nicht gelüftet werden (DIN ISO 4300, Blatt 1)

Nach der DIN ISO 16000-6 wurde dieser ‚worst case‘-Zustand wie folgt herbeigeführt: Nach einer intensiven Lüftung über 10-15 min wurde der zu beprobenden Räumlichkeit für einen Zeitraum von mindestens 8 Stunden keine Außenluft zugeführt. Die Fenster und die Innentüren waren bis zum Beginn der Probenahme geschlossen zu halten. Es waren möglichst nutzungsübliche raumklimatische Bedingungen zu schaffen. Bei Richtwert-Überschreitungen sind nach den Vorgaben der Innenraumkommission erneute Probeentnahmen unter „nutzungsüblichen Bedingungen“ durchzuführen. Hierbei wird dann „nutzungsüblich“ definiert als eine Querlüftung über 10 Minuten mit nachfolgender Verweilzeit von einer Stunde bei geschlossenen Fenstern und Türen und anschließender Probenahme (IRK 2014).

Die Probenahme erfolgte mit einem konstanten Volumenstrom von 1,4 L/min über Silicagel (Fa. DRÄGER, Lübeck) für einen Zeitraum von ca. 70 Minuten, so dass in der Regel ein Sammelvolumen von 100 Liter erreicht wurde. Als Pumpe wurde der BiVOC2 (Umweltanalytik Holbach, Wadern) eingesetzt. Die zweikanalige Probenahmepumpe ermöglichte die simultane Entnahme zweier Luftproben. Der Volumenstrom kann für

jeden Kanal im Bereich zwischen 0,1 und 1,9 l/min individuell eingestellt werden, da jeder Kanal mit einem Massenströmsensor und einer Volumenstromregelbarkeit ausgestattet ist. Die Konstruktion der Pumpe erlaubt daher auch die parallel geführte Probenahme von Raumluft zur Bestimmung des Gehaltes an den Carbonsäuren wie auch von Formaldehyd/Aldehyde über DNPH-Kartusche (Fa. Supelco).



Abb. 5: Probenahmepumpe BIVOC2

Der Silicagel-Sammler wurde im Labor nach Konditionierung mit n-Hexan in ein 10 ml-Vial übergeführt und anschließend mit Ethanol überschichtet. Die interessierenden Analyten Ameisen- und Essigsäure wurden über Dampfdruckanalyse quantitativ gegen internen und externen Standard im SIM-Modus bestimmt. Wenngleich dieses Verfahren die gleichzeitige Erfassung der kalibrierten C₁-C₆-Carbonsäuren erlaubt, so wurden die über die Ameisen- und Essigsäure hinausgehenden Carbonsäuren nicht oder nur vereinzelt in den Realproben angetroffen. Ein systematischer Zusammenhang mit Quellen des Holzständerbauwerkes wurde dabei nicht beobachtet. Die C₃-bis C₆-Carbonsäuren werden daher in dieser Arbeit nicht weiter vorgestellt.

Für die Dampfdruckanalyse wurde ein Headspace-Sampler HSS 86.50 (DANI Instruments S.p.A.; Cologno Monzese) eingesetzt. Das Probenvial wurde bei 90°C für 40 min äquilibriert und ein Aliquot von 1 ml aus der Gasphase der gaschromatographischen Analyse zugeführt.

Die gaschromatographische Analyse erfolgte mit einem GC-System 7820A mit Massenspektrometer 5977E MSD (beides Agilent Technology; Waldbronn).

Zur analytischen Trennung wurde eine (polare) DB 624-Kapillarsäule, 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke 1,4 µm, (Agilent J&W) mit Helium als Trägergas (1,33 ml/min) verwendet. Das Temperaturprogramm verlief von 40°C/5 min mit 10°/min bis 260°, dann 5 min haltend. Als Bestimmungsgrenze wird für Ameisensäure ein Gehalt von 3 µg/m³ und für Essigsäure ein Gehalt von 1 µg/m³ bei einem Sammelvolumen von 100 L ermittelt. Der Messbereich reicht von 1 bis 1000 µg/m³ (für Essigsäure, Sammelvolumen 100 L). Als interner Standard wird Toluol-d8 eingesetzt.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : D:\MassHunter\GCMS\1\data\JWHSANI\
 Data File : SC1-C6100µgm3b.D
 Acq On : 05 Oct 2015 13:06
 Operator :
 Sample : SC1-C6100µgm3b
 Misc :
 ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Aug 01 11:30:04 2016
 Quant Method : D:\MassHunter\GCMS\1\methods\JWHeadSpaceDaniLUSäurenSIM1015.M
 Quant Title : Niedere Organische Säuren
 QLast Update : Thu Oct 08 10:33:34 2015
 Response via : Initial Calibration

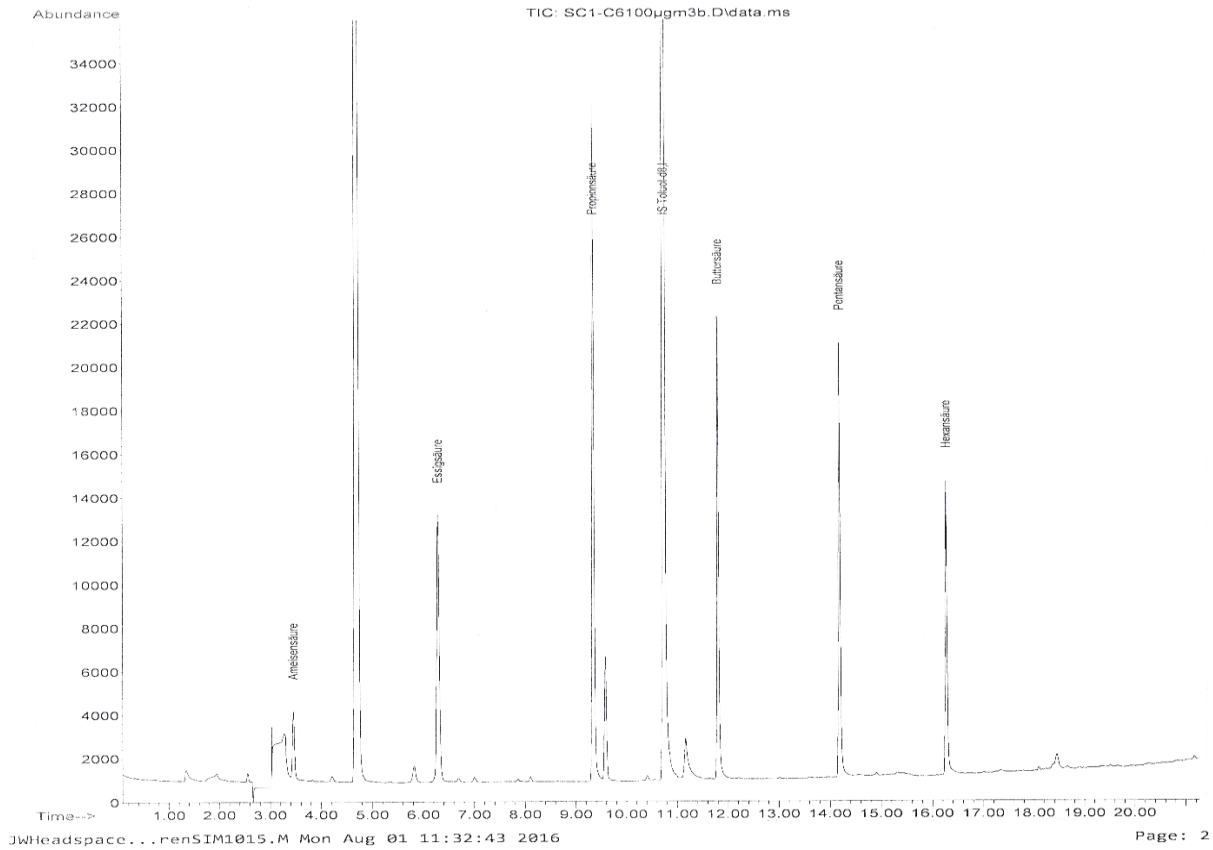


Abb. 6: Chromatogramm der C₁-C₆-Carbonsäuren

Formaldehyd und Acetaldehyd wurden nach Desorption der Hydrazone von dem DNPH-Sammler mittels HPLC und UV-Detektion bestimmt. Dazu wurde eine 250 mm RP18-Säule (ZORBAS ODS, Fa. Agilent) bei Temperaturkonstanz von 35°C und Gradientenlauf mit Acetonitril/Methanol als Eluent verwendet. Die Detektion erfolgte bei 360 nm (UV-Spektrometer, Fa. Knauer, Berlin).

5. Ergebnisse

Bei dem der Untersuchung zu Grunde liegenden Datensatz handelt es sich um ein Kollektiv von insgesamt 79 älteren Fertighäusern aus der Bauzeit von 1963 bis 2003. Aus dem Zeitabschnitt 1963 bis 1969 stammen 12 Objekte, aus der Abschnitt 1970 bis 1974 sind es 26 Objekte, aus der Zeit von 1975 bis 1979 sind es 22, aus 1980 bis 1984 sind es 15 und aus der Bauzeit 1985 und jünger sind es 5 Objekte. Insgesamt wurden 98

Raumluftproben entnommen und auf den Gehalt an Ameisen- und Essigsäure analysiert. Aus diesem Grundkollektiv wurden diejenigen Proben herausgenommen, bei denen die Raumtemperatur weniger als 16°C oder mehr als 26°C betragen hat (ein thermisches Gleichgewicht zwischen Luft- und Materialtemperatur vorausgesetzt). Es resultieren dann gültige 84 Proben. Die Messwerte sind in den Graphiken Abb. 6 und 7 der Größe nach sortiert.

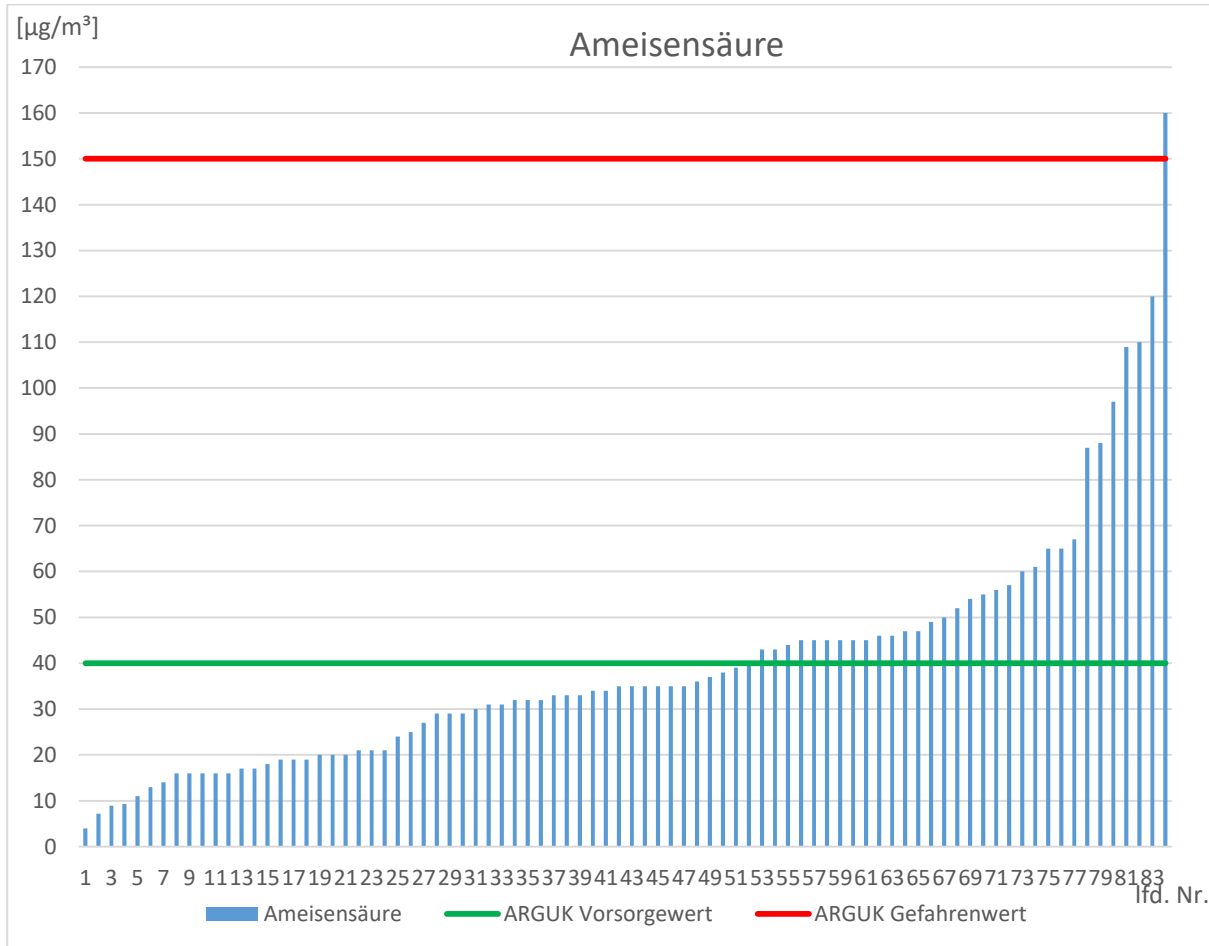


Abb. 7: Messwerte Ameisensäure in der Raumluft

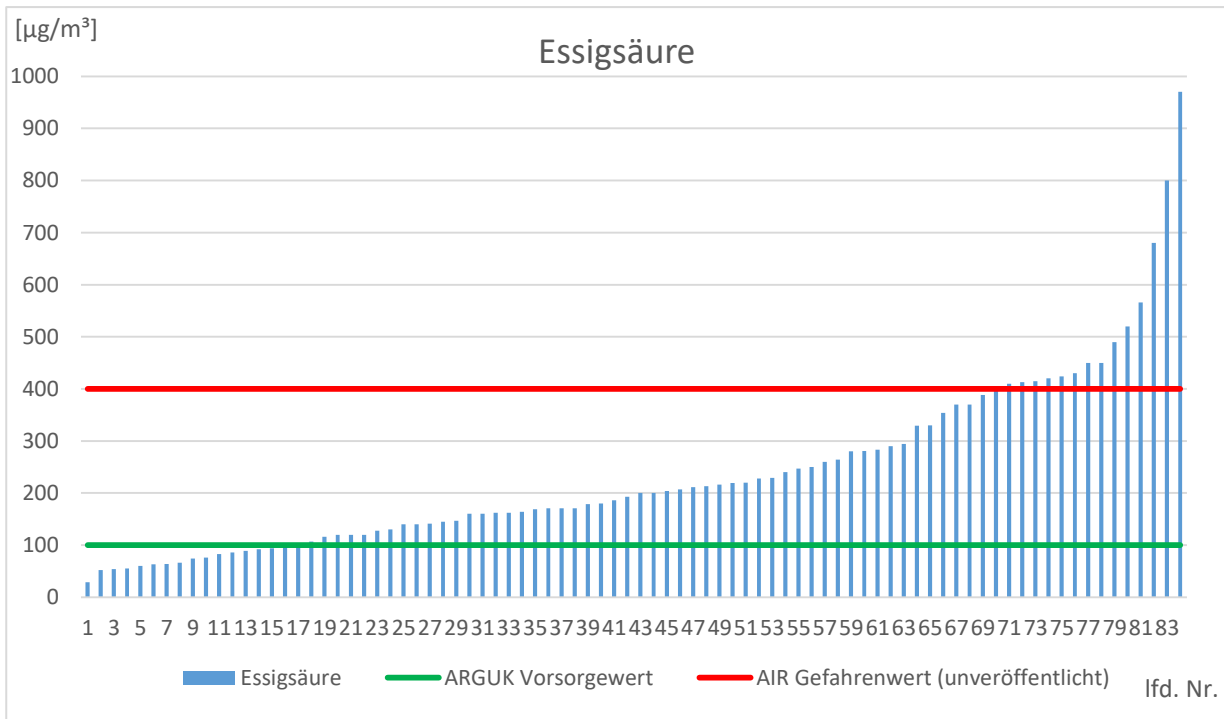


Abb. 8: Messwerte Essigsäure in der Raumluft

5.1 Deskriptive Statistik

Die erhobenen Messergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle deskriptiv dargestellt nach Perzentilwerten, Spannweiten und Lagemaßen. Hierbei wurden nur die Proben berücksichtigt, die bei Raumlufttemperaturen zwischen 16 und 26°C entnommen wurden, unabhängig vom Möblierungszustand. Für eine Raumluftprobe lagen nicht alle interessierenden Parameter gleichzeitig vor, sodass diese ebenfalls für die Statistik unberücksichtigt blieb.

Tab. 4: Deskriptive Statistik über alle Messwerte

	Ameisensäure [µg/m ³]	Essigsäure [µg/m ³]	Formaldehyd [µg/m ³]	Acetaldehyd [µg/m ³]
Probenanzahl (n)	83	83	83	83
25. Perzentil	21	120	53	13
50. Perzentil (=Median)	35	200	85	19
90. Perzentil	75	450	231	43
Mittelwert	42	243	112	24
Minimalwert	4	29	15	1
Maximalwert	197	970	450	122

Die statistische Auswertung (Tab. 4) zeigt für die Ameisensäure einen 50. Perzentil-Wert von 35 µg/m³ und ein 90. Perzentilwert von 75 µg/m³. Bei der Essigsäure liegt das 50. Perzentil bei 200 µg/m³ und das 90. Perzentil bei 450 µg/m³. Für die Gehalte der parallel gezogenen Raumluftproben zur Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd weisen die Formaldehyd-Konzentrationen ein 50. Perzentil von 85 µg/m³ und ein 90. Perzentil von 231 µg/m³ auf. Für Acetaldehyd liegt das 50. Perzentil bei 19 µg/m³ und das 90. Perzentil bei 43 µg/m³.

Hinsichtlich der Spannweite der Werte lässt sich erkennen, dass sie in allen Fällen sehr weit streuen (z.B. Essigsäure: Min=29, Max: 970). Diesbezüglich ist zu beachten, dass vereinzelt, besonders hohe Ausreisserwerte die Mittelwerte verzerren (vgl. z.B. Formaldehyd: Median = 85, Mittelwert = 112).

Tab. 5: Deskriptive Statistik über Messwerte aus unmöblierten Räumen

	Ameisensäure [µg/m ³]	Essigsäure [µg/m ³]
Probenanzahl (n)	17	17
25. Perzentil	16	64
50. Perzentil (=Median)	33	178
90. Perzentil	50	460
Mittelwert	38	239
Minimalwert	7	52
Maximalwert	160	800

Das Kollektiv der Raumluftproben aus unmöblierten Räumen, bei denen also die Immission durch die Gebäudematerialien bestimmt wird, weist bei n=17 Proben ähnliche statistische Werte auf wie das Gesamtkollektiv. So wird für die Ameisensäure ein 50. Perzentil von 33 µg/m³ erhalten und für die Essigsäure entsprechend 178 µg/m³. Der 90. Perzentilwert für Ameisensäure liegt bei 50 µg/m³ und der für die Essigsäure bei 460 µg/m³. Für die Ameisensäure wird ein Maximalwert von 160 µg/m³ gemessen und für Essigsäure sind es 800 µg/m³ (in der gleichen Probe).

5.2 Korrelationen

Um zu prüfen, ob sowohl die organischen Säuren als auch Form- und Acetaldehyd aus der gleichen Quelle stammen, wurden Korrelationsanalysen zwischen diesen Parametern durchgeführt. Bei der Prüfung von Zusammenhangshypothesen wird untersucht, inwieweit zwischen zwei metrisch skalierten Variablen ein Zusammenhang besteht (Krüger et al. 2012).

Neben der gleichen Quelle kann jedoch auch ein Bildungsmechanismus zu statistisch belegten Abhängigkeiten führen. Eine Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure bzw. von Acetaldehyd zu Essigsäure sind daher auch mögliche Ursachen für signifikante Korrelationen.

Tab. 6: Korrelationen der organischen Säuren

		Ameisensäure	Essigsäure	Formaldehyd
Essigsäure	Korrelation nach Pearson	,758**		
	Signifikanz (2-seitig)	,000		
	N	84		
Formaldehyd	Korrelation nach Pearson	,368**	,496**	
	Signifikanz (2-seitig)	,001	,000	
	N	83	83	
Acetaldehyd	Korrelation nach Pearson	,018	,107	,141
	Signifikanz (2-seitig)	,874	,334	,205
	N	83	83	83

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

Zwischen den Konzentrationen der Ameisen- und Essigsäure zeigt sich ein hoch signifikanter und stark positiver Zusammenhang von $r = ,758$. Die Ameisen- und Essigsäure korrelieren signifikant, jedoch nur in mittlerem Maße mit Formaldehyd (Ameisensäure: $r = ,368$; Essigsäure: $r = ,496$). Ein nicht signifikanter, nur schwach positiver Zusammenhang ist bei allen drei Korrelationen mit Acetaldehyd zu finden, der als nicht relevant betrachtet werden kann.

In Abbildung 9 ist die Korrelation zwischen den Raumlufthgehalten von Ameisen- und Essigsäure dargestellt. Der Korrelationskoeffizient r sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 sind dabei von der Streuung der Punktwolke um die eingezeichnete Regressionsgerade abhängig.

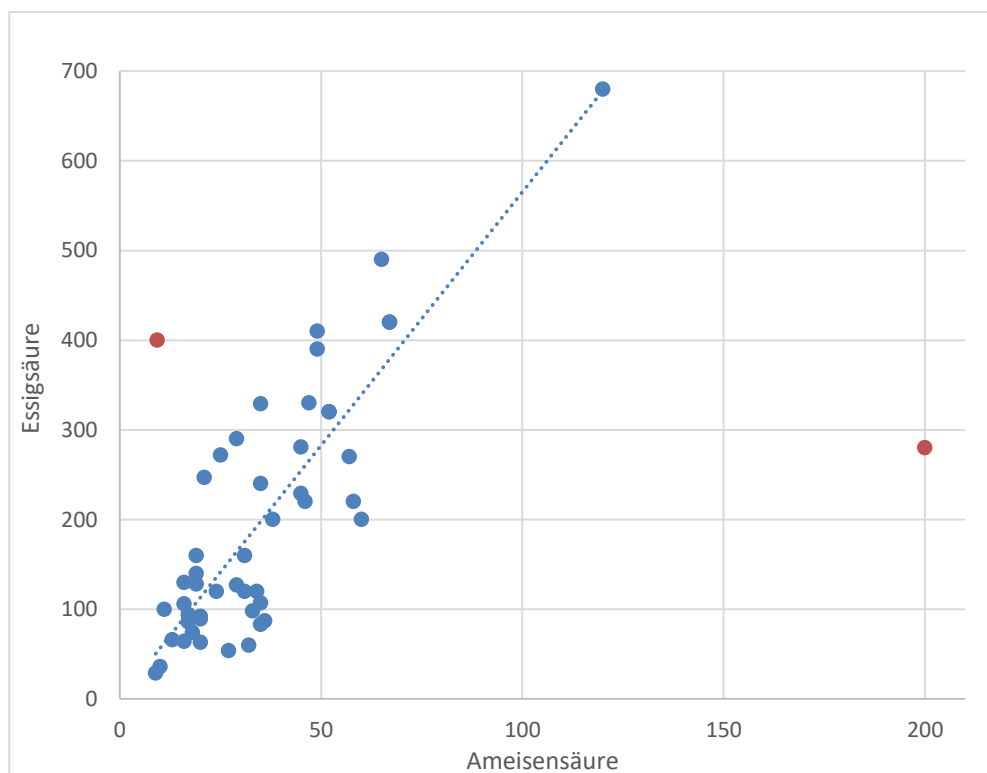


Abb. 9: Korrelation zwischen Ameisen- und Essigsäure

In der Abbildung zeigt sich deutlich eine enge und relativ einheitliche Streuung um die Regressionsgerade. Auffällig sind hier jedoch die beiden roten Punkte, die den Ausreisserwerten zugeordnet sind. Dies gilt es im Einzelfall weitergehend zu prüfen.

5.3 t-Test

Zur weiteren Überprüfung des statistischen Zusammenhangs der Raumlufthkonzentration von Ameisen- und Essigsäure wurden die Werte mittels t-Test überprüft. Dieser Test liefert eine Entscheidungshilfe dafür, ob ein gefundener Mittelwertsunterschied rein zufällig entstanden ist, oder ob es wirklich bedeutsame Unterschiede zwischen den zwei untersuchten Gruppen gibt. Es untersucht auf Basis der Differenz der Gruppenmittelwerte, ob sich zwei untersuchte Gruppen systematisch in ihren Mittelwerten unterscheiden (Rasch et al. 2010). Da die erhobenen Messwerte jeweils aus denselben Quellen stammen, wurde ein t-Test für abhängige Stichproben angewendet.

Bei allen Mittelwertsvergleichen zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Paaren. Die Messdaten für Ameisen- und Essigsäure sowie für Form- und Acetaldehyd unterscheiden sich also signifikant voneinander hinsichtlich ihrer Mittelwerte.

Tab. 7: t-Test bei gepaarten Stichproben

		Gepaarte Differenzen					T	df	Sig. (2-seitig)
		Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler des Mittelwertes	95% Konfidenzintervall der Differenz				
					Untere	Obere			
Paar 1	Ameisensäure - Essigsäure	-205,007	162,343	17,609	-240,024	-169,990	-11,642	84	,000
Paar 2	Ameisensäure - Formaldehyd	-70,453	76,810	8,431	-87,225	-53,681	-8,356	82	,000
Paar 3	Ameisensäure - Acetaldehyd	18,014	35,987	3,950	10,156	25,872	4,561	82	,000
Paar 4	Essigsäure - Formaldehyd	131,482	161,762	17,756	96,160	166,804	7,405	82	,000
Paar 5	Essigsäure - Acetaldehyd	219,949	184,946	20,300	179,565	260,334	10,835	82	,000
Paar 6	Formaldehyd - Acetaldehyd	88,467	81,974	8,998	70,568	106,367	9,832	82	,000

Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

5.4 Konzentrationsverhältnis Essigsäure zu Ameisensäure

Wenngleich Ameisen- und Essigsäure vorwiegend aus der gleichen Quelle stammen können, so gibt es insbesondere für Essigsäure auch noch potenziell andere typischen Anwendungen. So kann es vor der Raumluftbeprobung zu einer haushaltsüblichen Reinigung unter Einsatz eines Essigreinigers oder auch zu Reparaturmaßnahmen durch Anbringen einer neuen Essigsäure-abspaltenden Silikonabdichtung gekommen sein. Hier kann ggfs. aus dem Konzentrations-Verhältnis von Essigsäure zu Ameisensäure ein Hinweis auf eine zusätzliche, eher gebäudematerial-unabhängige Quelle erhalten werden.

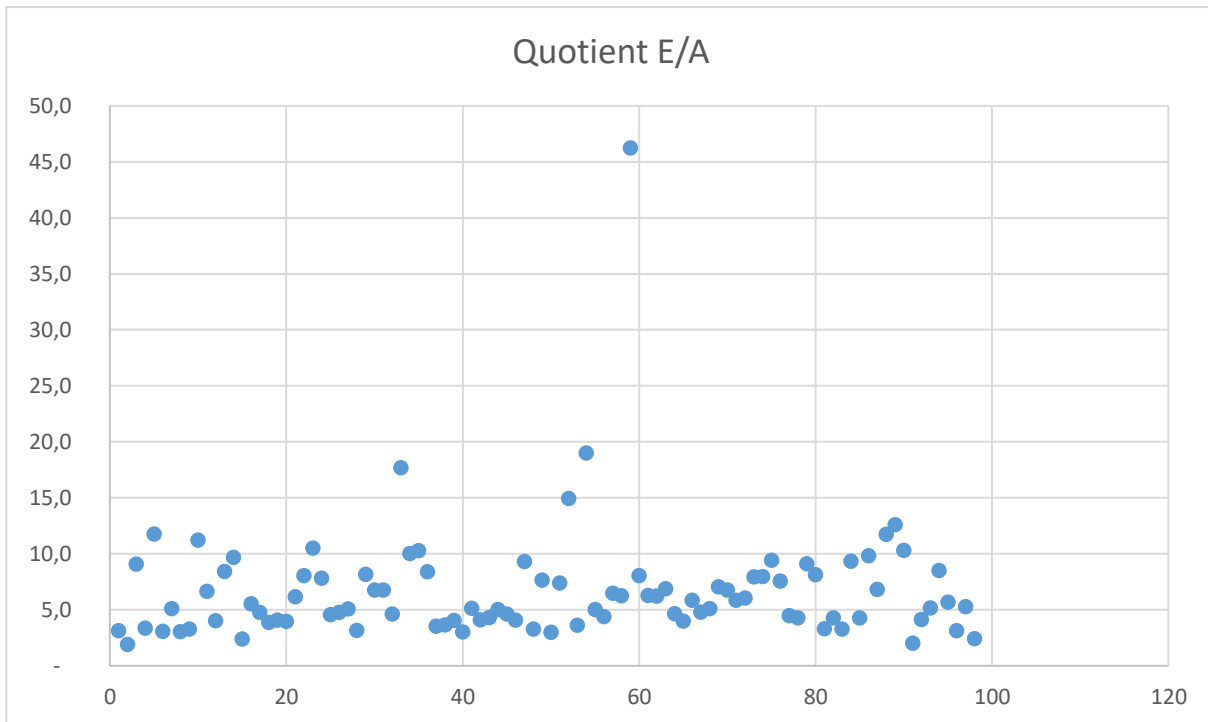


Abb. 10: Konzentrationsverhältnis Essigsäure zu Ameisensäure

Aus der Häufung der Punktwolke bei Quotienten kleiner 15 (Abb. 10) lässt sich eine Grenze zu einer auffälligen Abweichung ziehen. Hier wäre insbesondere die Raumluftprobe mit dem Quotienten von 46 bei einer Ameisen-Konzentration von $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einem Essigsäuregehalt von $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf ein besonderes Vorkommen an Essigsäure zu prüfen.

5.5 Herstellungs-zeitlicher Verlauf der Raumluftkonzentrationen an Ameisen- und Essigsäure

Es stellt sich die Frage, ob sich im Laufe der betrachteten Zeitspanne der Gebäudeherstellung eine wesentliche Veränderung der Ameisen- und Essigsäure-Raumluftkonzentrationen eingestellt hat.

Die Sortierung der Ameisen- und Essigsäurekonzentrationen über den beprobten Zeitraum der Gebäudeherstellung von 1963 bis 2003 zeigen die Abb. 11 und 12. Berücksichtigt sind nur Messwerte, die bei einer Raumtemperatur zwischen 16 und 26°C ermittelt wurden.

Die Abb. 11 für Ameisensäure und Abb. 12 für Essigsäure lassen bezüglich der Altersabhängigkeit jedoch keine Veränderung erkennen. Es kann in erster Näherung aus der Trendlinie abgeleitet werden, dass neuere Gebäude einer Herstellung ab 1980 keine erkennbar geringere Ameisen- und Essigsäure-Gehalte aufweisen wie solche aus den 1960er und 1970er Jahren. Auch eine vielleicht produktionstechnische Veränderung des Baumaterials „Holz“ oder eine „Erschöpfung“ des Holzwerkstoffes lassen sich nicht erkennen. Eine weitergehende Detailinterpretation erscheint auf Grund der vielfältigen Randbedingungen (u.a. Temperatur, Möblierung, Hersteller) bei der vorliegenden Stichprobengröße nicht angezeigt. Insbesondere muss dabei das Fehlen einer ausreichenden Fallzahl für Gebäude nach 2000 beachtet werden.

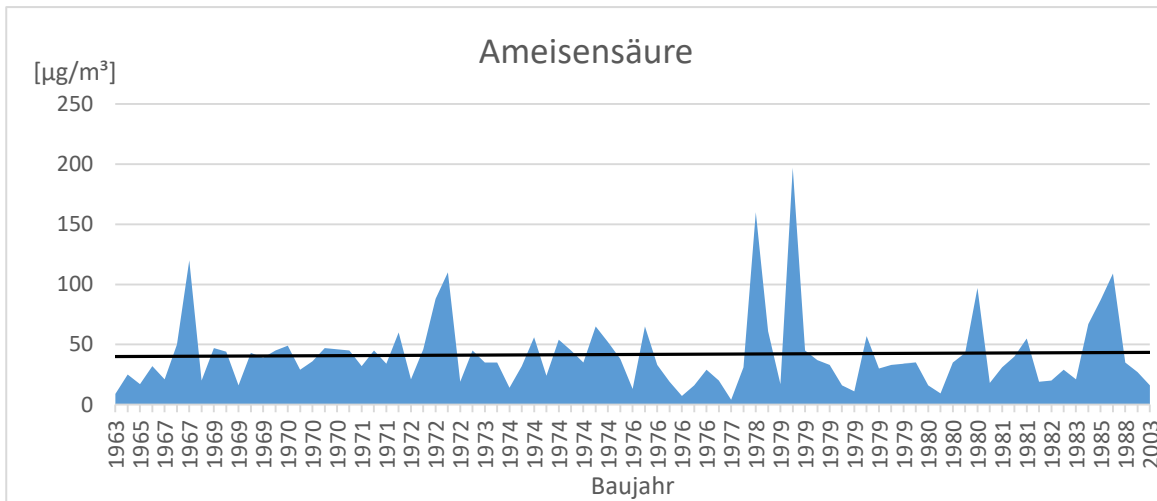


Abb. 11: Raumluftkonzentrationen an Ameisensäure, sortiert nach Herstellungsjahr des Gebäudes mit Trendlinie

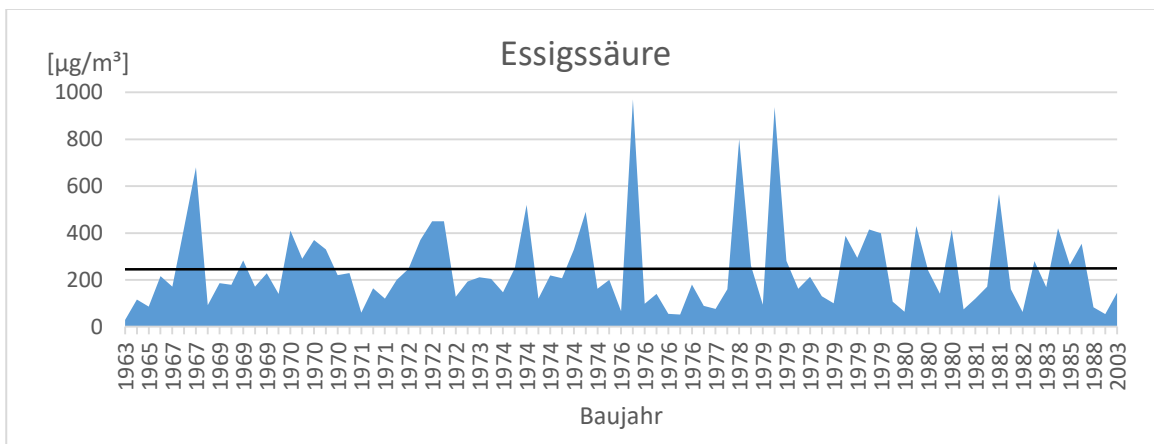


Abb. 12: Raumluftkonzentrationen an Essigsäure, sortiert nach Herstellungsjahr des Gebäudes mit Trendlinie

5.6 Herstellungs-zeitlicher Verlauf der Raumluftkonzentrationen an Formaldehyd

Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Immissionskonzentrationen von Ameisen- und Essigsäure auf der einen Seite und denen an Formaldehyd auf der anderen. In der nachstehenden Darstellung (Abb. 13) sind die nach Herstellungsjahr sortierten Formaldehyd-Konzentrationen der gleichen Raumluftproben wie die der Carbonsäuren-Bestimmung aufgeführt.

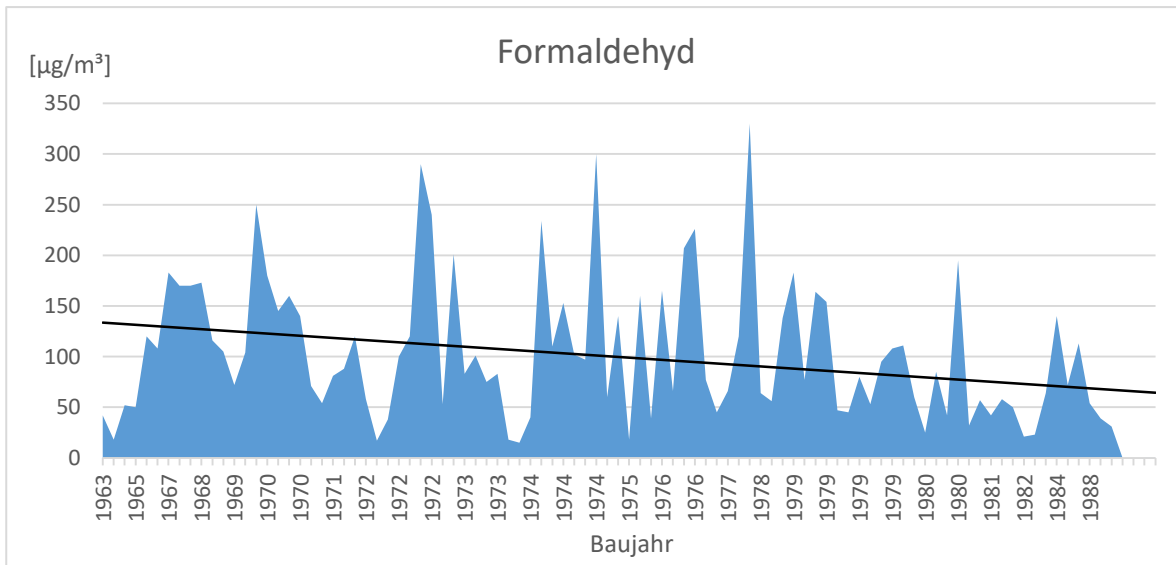


Abb. 13: Raumluftkonzentrationen an Formaldehyd, sortiert nach Herstellungsjahr des Gebäudes mit Trendlinie

Im Gegensatz zur Entwicklung der Raumluftkonzentrationen an Ameisen- und Essigsäure über die Zeitspanne von 1963 bis 1988 mit praktisch horizontaler Trendlinie zeigt sich für die raumluftkorrespondierenden Formaldehyd-Konzentrationen eine deutliche Verringerung. Der Trend geht über die Herstellungsjahre hinweg von ca. 140 µg/m³ (als Trendlinienbeginn) zu ca. 70 µg/m³ (am Trendlinienende) zu deutlich verringerten Raumluft-Konzentrationen an Formaldehyd.

6. Diskussion

6.1 Ableitung von Beurteilungswerten

Für die Raumluftkonzentrationen an Ameisen- und Essigsäure im Innenraum existieren keine rechtsverbindlichen Grenz- oder Richtwerte. In einer Protokollnotiz der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte wird für die Essigsäure (Ethansäure) ein Gefahrenwert von 400 µg/m³ genannt (IRK 2011).

Der Richtwert I (Vorsorgerichtwert der ehemaligen Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte) leitet sich unter Zufügung von Schätzfaktoren meist um den Faktor 1/10 unter dem Richtwert II (IRK 2012) ab. Da es sich beim Ameisen- und Essigsäure jedoch nicht um kanzerogene oder akut toxische Substanzen handelt, wird von uns für die Ableitung eines Vorsorgewertes nur der Divisor 4 zugrunde gelegt.

Ameisensäure stellt mit einem pKs-Wert von 3,77 eine zehnmal so starke Säure wie Essigsäure mit einem pKs-Wert von 4,76 dar. Nach der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe geht von der Ameisensäure ein mehr als zweimal so großes Gefährdungspotential aus. Während die Essigsäure mit einem AGW (Arbeitsplatzgrenzwert) von 10 ppm (25 mg/m³) geführt wird, ist für die Ameisensäure ein AGW von 5 ppm (9,5 mg/m³) festgelegt. Folgt man dieser Gegebenheit so wäre ableitend aus dem Richtwert II für Essigsäure die Ameisensäure mit einem Gefahrenwert nach ARGUK von 152 µg/m³ zu versehen. Aus diesem Gefahrenwert wird unter Anwendung des Faktors ¼ der ARGUK-Vorsorgewert erhalten.

Tab. 8: ARGUK-Beurteilungswerte

	Ameisensäure [µg/m ³]	Essigsäure [µg/m ³]
„ARGUK-Vorsorgewert“	40	100
„ARGUK-Gefahrenwert“	150	
„AIR*-Gefahrenwert“		400

*AIR: Ausschuss für Innenraumrichtwerte (nach Umbenennung)

6.2 Raumlufbelastungen durch Ameisen- und Essigsäure

Für die Raumlufkonzentrationen der Ameisensäure wird für das untersuchte Kollektiv ein 90. Perzentil von 75 µg/m³ erhalten bei einem Medianwert von 35 µg/m³. Der Maximalwert wird zu 197 µg/m³ ermittelt. Deutlich höhere Raumluf-Gehalte zeigt die Essigsäure. Hier beträgt der 90. Perzentilwert 450 µg/m³ bei einem Median von 200 µg/m³. Der Maximalgehalt liegt bei 970 µg/m³.

Im Vergleich zeigen die in parallelen Proben ermittelten Gehalte an Formaldehyd deutlich geringere Werte als für Essigsäure. Bei einem 50. Perzentil für Formaldehyd von 85 µg/m³, einem 90. Perzentil von 231 µg/m³ und einem Maximalwert von 450 µg/m³ kann ein ungefähres Verhältnis von Essigsäure zu Formaldehyd von 2 zu 1 gesehen werden.

Die Raumlufkonzentrationen an Ameisensäure liegen ganz überwiegend weit unter dem abgeleiteten ARGUK-Gefahrenwert von 150 µg/m³. Für eine Raumlufprobe mit dem Maximalwert von 197 µg/m³ wird dieser Gefahrenwert jedoch deutlich überschritten.

Der ARGUK-Vorsorgewert für Ameisensäure von 40 µg/m³ wird durch 37% der Raumlufproben überschritten.

Der ARGUK-Vorsorgewert für Essigsäure von 100 µg/m³ ist nach dem obengenannten Schema der Ableitung aus dem AIR-Gefahrenwert von 400 µg/m³ bei 82% der ermittelten Raumlufgehalte erreicht oder überschritten. Der Gefahrenwert wird von 17% der Raumlufproben überschritten mit einem Maximalwert von 970 µg/m³ (Tab. 9).

Tabelle 9: Überschreitungen von abgeleiteten Richtwerten

		Ameisensäure	Essigsäure
Richtwert II – Gefahrenwert (unveröffentlicht / angenommen)	[µg/m ³]	150	400*
Überschreitungen	[%]	2	17
Richtwert I – Vorsorgewert (angenommen)	[µg/m ³]	40	100
Überschreitungen	[%]	37	82

* Richtwert II aus Protokollnotiz der ehemaligen Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte zum Gefahrenwert von Essigsäure

6.3 Raumlufthalte in unmöblierten Räumen

Die Tabellen 4 und 5 zeigen, dass zwischen den ausgewählten Perzentilwerten für die Ameisen- und Essigsäure-Konzentrationen für das Gesamt-Kollektiv und dem Unter-Kollektiv „unmöblierte Räume“ eine gute Übereinstimmung besteht. Die Ameisensäure weist für das Gesamt-Kollektiv einen 90. Perzentilwert von $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf und für das Unter-Kollektiv „unmöblierte Räume“ einen entsprechenden Wert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Für die Essigsäure stellt sich im Vergleich der 90. Perzentilwert von $450 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gegenüber $460 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als sehr gut übereinstimmend dar. Auch die Maximalwerte des Gesamtkollektivs von $197 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ameisensäure) bzw. $970 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Essigsäure) stimmen gut mit denen des Unter-Kollektivs „unmöblierte Räume“ von $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ameisensäure) bzw. $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Essigsäure) überein. Die Mittelwerte der beiden Kollektive von 42 gegenüber $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Ameisensäuren-Konzentrationen und 243 gegenüber $239 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Essigsäure stimmen sehr gut überein. Demnach kann bezüglich der Möblierung kein wesentliches Zusatzinkrement für die Belastung der Raumlufthalte festgestellt werden.

Dies kann entweder auf eine nur geringe Freisetzung von Ameisen- und Essigsäure aus den Holzwerkstoffen der Möblierung, überwiegend furnierter Pressspan, zurückzuführen sein. Da die Immissionskonzentrationen an Ameisen- und Essigsäure aber auch als Ergebnis einer vorgelagerten chemischen Reaktion verstanden werden können, kann es sich bei der analytisch erfassten Konzentration auch um das Resultat einer (Nahezu-)Gleichgewichtseinstellung zwischen der Raumlufthalte und den vorhandenen Materialien als Quelle handeln. Es wäre von diesem Ansatz her zu prüfen, ob sich in einem gegebenen Raum nach Entfernen der Möblierung eine ähnliche Luftbelastung durch Ameisen- und Essigsäure einstellt wie zuvor in Gegenwart der Einrichtungsteile.

6.4 Korrelationen

Eine direkte Bewertung von Korrelationskoeffizienten ist nicht möglich, da die Art der untersuchten Daten dabei eine große Rolle spielt. Die Ergebnisse der Korrelationsanalysen (Tab. 6) belegen jedoch einen statistischen Zusammenhang der in der Raumlufthalte zeitgleich vorliegenden Raumlufthalte von Ameisen und Essigsäure.

Für das gemeinsame Auftreten von Ameisen- und Essigsäure wird ein Korrelationskoeffizient von 0,758 verzeichnet. Es lässt sich daraus ableiten, dass die Emission der Ameisen- und der Essigsäure durch die gleichen Quellen verursacht wird. Für diese Holzsäuren stellen die Holzwerkstoffe in den beprobten Räumen den Ursprung dar.

Die hohe Korrelation zwischen Ameisen- und Essigsäure in der Raumlufthalte deutet auf eine gleichartige Quelle hin. Wahrscheinlich liegt hier auch ein gleichartiger Bildungsmechanismus vor. Für die Essigsäure kann plausibler Weise die Abspaltung der Acetylgruppen der Hemicellulosen als Entstehungsprozess angenommen werden.

Hingegen deutet die schwächere Korrelation ($r = 0,368$ bzw. $0,496$) der Raumlufthalte von Ameisen- und Essigsäure auf der einen und Formaldehyd auf der anderen Seite auf einen vergleichbaren Ursprung, jedoch unterschiedliche Bildungsprozesse hin. Formaldehyd wird ganz überwiegend hydrolytisch nach der Reaktion mit der Luftfeuchte aus dem Bindemittel des Pressspans freigesetzt. Der unterschiedliche Chemismus der Bildungsreaktionen lässt daher auch ein unterschiedliches Aufkommen in der Raumlufthalte erwarten.

Als gänzlich unabhängig im Auftreten sowohl von den „Holzsäuren“ als auch von Formaldehyd ist Acetaldehyd anzusehen. Es besteht bei Korrelationskoeffizienten zwischen 0,018 und 0,141 praktisch kein Zusammenhang zwischen den Raumluftkonzentrationen von Acetaldehyd auf der einen und den übrigen drei Substanzen auf der anderen Seite.

Es könnte angenommen werden, dass Ameisensäure durch Oxidation von Formaldehyd (Gl. 3) bzw. Essigsäure aus Acetaldehyd (Gl. 4) gebildet wird.



Zwischen dem Aufkommen an Acetaldehyd und dem an Essigsäure besteht jedoch statistisch kein Zusammenhang ($r=0,107$). Demnach kann nahezu ausgeschlossen werden, dass durch das Auftreten an Acetaldehyd ein relevanter Anteil an Essigsäure bedingt ist. Für das Substanzpaar Formaldehyd und Ameisensäure besteht mit einem Korrelationskoeffizienten von $r=0,368$ eine etwas höhere, aber immer noch eine nur schwache Korrelation. Auch hier wäre der aus Formaldehyd oxidativ gebildete Anteil an Ameisensäure eher nur als gering anzusehen.

Darüber hinaus legt der niedrige Korrelationskoeffizient von $r=0,141$ zwischen den Raumluftkonzentrationen an Formaldehyd und Acetaldehyd nahe, dass beide Substanzen unterschiedlichen Bildungsprozessen und wahrscheinlich auch unterschiedlichen Quellen angehören.

6.5 Konzentrationsverhältnis Essigsäure zu Ameisensäure

Die Raumluftkonzentrationen an Ameisen- und Essigsäure weisen einen hohen inneren Zusammenhang auf. Die Darstellung der Konzentrationsquotienten (s. Abb. 10) zeigt dabei eine enge Quotientenspanne zwischen 2 und 13. Dies lässt sich als bildungsgleiche Herkunft der beiden Säuren interpretieren. Im Quotienten-Kollektiv gibt es aber auch auffallende Abweichungen. So wird für eine Raumluftprobe ein hoher Quotient von 46 ermittelt. Dies bedeutet, dass gegenüber der Ameisensäure und der korrespondierenden Bildung der Essigsäure aus Holzwerkstoffen eine weitere Quelle für Essigsäure in der beprobten Raumluft vorgelegen haben sollte. Es kann sich hierbei z.B. um den Einsatz eines Essigreiniger vor der Probenahme oder auch um das Anbringen essigsäure-abspaltender Silikondichtung handeln. Aus der engen Quotientenspanne lässt sich wiederum ableiten, dass hier zwischen dem dominierenden Einfluss eines Holzwerkstoffes auf die Raumluftbelastung und weiteren Quellen für Essigsäure unterschieden werden kann. Umgekehrt wäre bei einer vereinzelt Anwendung von Ameisensäure in technischen oder Haushaltsprodukten ein Quotient deutlich kleiner als 5 bis hin zu kleiner 1 zu erwarten. Dies war bei keiner der entnommenen Raumluftproben der Fall. Um das Vorkommen der Essigsäure in der Raumluft dann auch der Abspaltung aus Holzwerkstoffen zuordnen zu können, erscheint die gleichzeitige analytische Erfassung von Ameisen- und Essigsäure unverzichtbar. Allein die Bestimmung der Essigsäure als dominierende Komponente der „Holzsäuren“ und als „Leitkomponente“ kann bei Unkenntnis weiterer Essigsäure-Quellen im beprobten Raum zu einer Fehlinterpretation des Messwertes führen.

6.6 Herstellungs-zeitlicher Verlauf der Raumlufkonzentrationen

Das Aufkommen von Ameisen- und Essigsäure im Zusammenhang mit Holzwerkstoffen ist schon lange bekannt. Es hat sicher nicht an Versuchen gefehlt, eine Emissionsminderung durch technische oder chemische Eingriffe zu erreichen. Ein Erfolg derartiger Maßnahmen müsste sich auch an der zeitlichen Entwicklung der Raumlufbelastungen dergestalt ablesen lassen, dass es zu einer erkennbaren Verringerung der Raumlufbelastung in Abhängigkeit vom Herstellungsjahr gekommen ist. Auch eine denkbare „Alterung“ der Holzwerkstoffe durch Abspaltung dem chemisch Prozess leicht zugänglicher Molekülteile der Hemicellulose könnte zu einer Verringerung der Raumlufkonzentrationen beitragen.

Die Sortierung der Raumlufgehalte an Ameisen- und Essigsäure nach dem Jahr der Gebäudeerstellung zeigen die Abb. 11 und 12. Dabei ist zu beachten, dass durch die Einführung der Ameisen- und Essigsäure-Analytik in unserem Hause von ca. einem Jahr die Jahresdifferenzen zwischen der Herstellung und der Probenahme (2015/2016) praktisch das Alter des Holzwerkstoffes widerspiegeln.

Aus der Darstellung der Sortierung nach Herstellung, demnach auch praktisch nach Alter des Holzwerkstoffes, zeigt sich, dass hier kein jahresabhängiger Gang besteht. Dies gilt zumindest für den Zeitraum zwischen Mitte der 1960er Jahre bis Mitte der 1980er. Auf Grund unzureichender Datenmenge kann zu den Gebäuden aus den nachfolgenden Jahren und Jahrzehnten noch keine Aussage getroffen werden. Aber die Häufung hoher Raumlufkonzentrationen an Essigsäure in den 1980er Jahre lässt zuerst einmal annehmen, dass zumindest für die Gebäude aus den 1990er Jahren noch keine wesentliche Änderung verzeichnet werden dürfte. Die Trendlinien in der Konzentrationsentwicklung für Ameisen- und Essigsäure lassen keine Abnahme erkennen. Es ist daher vorerst davon auszugehen, dass auch neuere und vielleicht auch neueste Fertighäuser eine anhaltend hohe Raumlufbelastung durch Ameisen- und Essigsäure aufweisen dürften. Hier werden sicherlich die Untersuchungen in den auch heute schon vereinzelt auftretenden Gebäuden der neuen und neuesten Generation verlässliche Aussagen erbringen. Hingegen kann für Formaldehyd diesbezüglich eine deutliche Verringerung und damit der Trend zu einer anhaltenden Unterschreitung des aktuellen Innenraum-Richtwertes von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gesehen werden.

In diesem Zusammenhang ist auf die aktuell große Verbreitung der Holzständerbauweise mit OSB-Platten hinzuweisen. Vereinzelt von uns durchgeführte Untersuchungen zu Raumlufgehalten von Ameisen- und Essigsäure zeigen, dass hier ein erhebliches Belastungsrisiko besteht. Konzentrationen an Essigsäure von über $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einer damit einher gehenden sensorischen und auch irritativen Belastung durch einen „Essiggeruch“ müssen als nicht ungewöhnlich angesehen werden. Die bezüglich des Aufkommens an Ameisen- und Essigsäure unkontrollierte Bauweise kann sich bereits heute als Sanierungsfall von morgen abzeichnen.

7. Fazit und Ausblick

Das Vorkommen von Ameisen- und Essigsäure in der Innenraumluf stellt einen zusätzlichen Bestandteil der typischen Schadstoffproblematik älterer Fertighäuser der siebziger und achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts dar, die bisher durch Emissionen von Formaldehyd, Holzschutzmittel und Chloranisole bekannt ist. Durch die mangelnden Emissionsregularien wie auch einem als ungeeignet zur Emissions- und Immissionskontrolle bisher verwendeten TENAX-Verfahren zuzuschreibenden Missbefund konnte bisher das Belastungsausmaß durch die „Holzsäuren“ Ameisen- und Essigsäure in der Raumluf nicht erkannt werden. Die vorliegende Studie zeigt auf Grundlage einer neu entwickelten Analytik das Ausmaß des Schadstoffaufkommens an diesen niederen Carbonsäuren.

Durch den Mangel an offiziellen Innenraumrichtwerten gestaltet sich die Bewertung von Raumluftkonzentrationen schwierig. Der unveröffentlichte Richtwert II des Ausschusses für Innenraumrichtwerte (AIR, nach Umbenennung) als Gefahrenwert für Essigsäure von $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde aus einer Humanstudie abgeleitet, bei der die Irritation der Atemwege als Endpunkt der Exposition genommen wurde. Für die vorliegende Untersuchung wurde davon ausgehend ein vorläufiger Vorsorgewert für Essigsäure in der Raumluft von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angesetzt. Für die Ameisensäure leiten sich auf Grund der stärkeren Säurewirkung ein vorläufiger Vorsorgewert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ein vorläufiger Gefahrenwert von $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ab.

In 82% der entnommenen Raumluftproben ist der vorläufige Vorsorgewert für Essigsäure überschritten, in 17% wird der AIR-Gefahrenwert überschritten. Damit zählt die Essigsäure zu einem prioritären Schadstoff in älteren Fertighäusern.

Eine Entwicklung zu verringerten Ameisen- und Essigsäure-Raumluftkonzentrationen über die Herstellungsjahre der Gebäude bis in Mitte der 1980er Jahre hinweg lässt sich nicht attestieren. Es muss daher vorerst davon ausgegangen werden, dass auch neue und neueste Gebäude in Holzständerbauweise noch eine erhebliche Belastung der Raumluft durch Ameisen- und Essigsäure aufweisen. Dies gilt, wie vereinzelt vorliegende Befunde zeigen, in besonderem Maße für die breite Verwendung von OSB-Platten in der aktuellen Fertigungsweise. Es besteht der hinreichende Verdacht, dass Emissionsprüfungen am Holzwerkstoff wie auch Immissionsmessungen zur Gebäudeprüfung auf Grund eines bisher verwendeten Analyseverfahrens erhebliche Minderbefunde bis hin zur Unbrauchbarkeit der Messwerte geliefert haben. Die weitere Forschung zum Vorkommen der gesundheitlich relevanten Reizstoffe Ameisen- und Essigsäure in der Raumluft und zu den emissionsbeeinflussenden Parametern sind zur Absenkung des Belastungsniveaus zwingend geboten.

Autoren:

Maraun, Wigbert, Dr., ARGUK-Umweltlabor GmbH, Labor für Innenraum-Diagnostik und Umweltanalytik, Krebsmühle 1, D-61440 Oberursel

Unger, Peter, ARGUK-Umweltlabor GmbH, Labor für Innenraum-Diagnostik und Umweltanalytik, Krebsmühle 1, D-61440 Oberursel

Sänger, Stephan, Dr., ARGUK-Umweltlabor GmbH, Labor für Innenraum-Diagnostik und Umweltanalytik, Krebsmühle 1, D-61440 Oberursel

Literaturverzeichnis

- BDF (2013): *Bundesverband Deutscher Fertigungsbau*. <http://www.fertigungsbau.de/bdf/unsere-branche/daten-fakten/2013.html> (Abruf 29.08.2016)
- Bernstein JA, Alexis N, Bacchus H, Bernstein IL et al. (2008): The health effects of non industrial indoor air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, S. 585 - 591.
- BfR (2006): Krebserzeugende Wirkung von Formaldehyd – Änderung des Richtwertes für die Innenraumluft von 0,1 ppm nicht erforderlich. *Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz*, S. 1169 doi:10.1007/s00103-006-0081-x.
- Brown SK, Sim MR, Abramson MJ, Gray CN (1994): Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air - A review. *Indoor Air*, S. 123-134.
- DFG (2015): *MAK- und BAT-Werte-Liste*. WILEY-VCH, Weinheim.
- DIN ISO 4300, Blatt 1 (1995): Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Allgemeine Aspekte der Meßstrategie, Beuth-Verlag, Berlin
- Gibson L, Watt C (2009): Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in Museum environments. *Corrosion Science*, S. 172-178.
- Grütze D. (2007): *Bau-Lexikon*. Carl Hanser Verlag, München
- Hein H, Kunze W (1994): *Umweltanalytik*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Hennecke U, Roffael E, Schneider T, Dix B (2005): Zur Abgabe von flüchtigen Säuren aus mitteldichten Faserplatten (MDF). *Holz als Roh- und Werkstoff*, S. 189-191.
- IRK (2011): Ergebnisprotokoll der 43. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe Innenraumrichtwerte der IRK und der AOLG am 5. und 6.04.2011
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1/dokumente/43_kurzprotokoll.pdf
(Abruf 23.08.2016)
- IRK (2012): Ad-hoc-Arbeitsgruppe IRK/AGLMB (2012) Richtwerte für die Innenraumluft: erste Fortschreibung des Basisschemas, *Bundesgesundheitsbl* 2012 · 55:279–290
- IRK (2014): Ad-hoc-Arbeitsgruppe IRK/AGLMB: Ermittlung und Beurteilung chemischer Verunreinigungen der Luft von Innenraumarbeitsplätzen (ohne Tätigkeit mit Gefahrstoffen); *Bundesgesundheitsbl* 2014 · 57:1002–1018
- Körner W, Walker G (2016): Vorankündigung: Richtlinie VDI 4301 Blatt 7 - Messen von Carbonsäuren. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, S. 91.
- Ohlmeyer M, Makowski M (2008): Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses : Teilvorhaben 2: Weiterführende Untersuchungen ; Abschlussbericht. Hamburg: vTI, Arbeitsber Inst Holztechnol Holzbiol 2008/01
- Ohlmeyer M, Makowski M, Schöler M, Hasch J, Ulrich C (2006): Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses, Grundlagenuntersuchung. Hamburg: BFH, Arbeitsber Inst Holzphysik Mechan Technol Holzes 2006/1

- Ohlmeyer M, Vagt J., Schöler M, Hasch J (2012): *Untersuchung über den Einfluss des Produktionsprozesses auf die Entstehung von VOC-Emissionen aus Mitteldichten Faserplatten (MDF)*. Arbeitsbericht aus dem Institut für Holztechnologie und Holzbiologie, Johann Heinrich von Thünen - Institut 2012/4
- Okal (2016): <http://www.okal.de/ueber-uns-fertighaus-bauen/unternehmen>, (Abruf 23.08.2016)
- Prieto J, Kiene J (2007): *Holzbeschichtung: Chemie und Praxis*. Vincentz Network, Hannover.
- Reichl F-X (2000): *Taschenatlas der Umweltmedizin*. Thieme, Stuttgart.
- Roffael E (1989): Abgabe von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff*, S. 447 - 452.
- Roffael E, Behn C, Dix B (2010): Über die Abgabe von Ameisen- und Essigsäure aus Deck- und Mittelschichten von aus CTMP hergestellten mitteldichten Faserplatten (MDF). *European Journal of Wood Products*, S. 367–368.
- RÖMPP (2006): *Essigsäure*. Abruf 16.02 2016
- RÖMPP (2016): *Ameisensäure*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-01901> Abruf 16.02 2016
- Sachs L (1999). *Angewandte Statistik*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Schieweck A, Salthammer T (2013): *Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven: Raumluft, Baustoffe, Exponate*. 2. vollständig überarbeitete Auflage, Fraunhofer IRB Verlag, Braunschweig
- Scholz H (2012): Flüchtige organische Verbindungen. In: Zwiener G, Lange F-M, *Handbuch Gebäude-Schadstoffe und Gesunde Innenraumluft* (S. 223 - 269). Erich Schmidt Verlag, Berlin
- Stache A (2012): Schadstoffe in Fertighäusern. In: Zwiener G, Lange F-M, *Handbuch Gebäude-Schadstoffe und Gesunde Innenraumluft* (S. 805-818). Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- TRGS 905 (2014): *Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe*.
- Wagenführ A, Scholz F (2012): *Taschenbuch der Holztechnik*. Carl Hanser Verlag, München.
- WHO (2015): *IARC Monographs evaluate DDT, lindane, and 2,4-D*. WHO.
- Wiegner K, Hahn O, Horn W et al. (2012): Determination of formic and acetic acid emissions in indoor air from building products. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, S. 84-88.
- Zwiener G, Mötzl H (2006): *Ökologisches Baustofflexikon*. Heidelberg: C.F. Müller Verlag, Hüthig, Heidelberg